

文章编号:1674-2869(2015)02-0010-05

# 反向悬浮法制备防潮性高吸水树脂

余训民<sup>1</sup>,王术智<sup>1</sup>,庄 田<sup>1</sup>,余响林<sup>2</sup>,关洪亮<sup>1</sup>

1.武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074;

2.武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**丙烯酸系高吸水树脂防潮性能差,影响树脂的贮存和使用,通过分步合成和复合交联剂两种方法制备出具有防潮性能的树脂,并测定了树脂的吸水倍率和吸湿倍率.实验结果表明:采用分步合成法,当二次合成中引发剂和交联剂的用量(相对于一次粒子质量)分别为 0.6% 和 0.15% 时,树脂的吸水倍率和吸湿倍率分别为 974 g/g 和 14.8 g/g;采用复合交联剂法,当甲基丙烯酸  $\beta$ -羟乙酯的用量为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺用量的 50%~60% 时,树脂的吸水倍率和吸湿倍率分别为 912 g/g 和 14.8 g/g.两种方法制备的树脂均具有一定的防潮性能,较普通丙烯酸系高吸水树脂吸湿倍率下降了 25%.

**关键词:**丙烯酸;复合交联剂;分步合成

中图分类号:TQ324.8

文献标识码:A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.02.003

## 0 引 言

目前我国的吸水树脂产品防潮性较差<sup>[1]</sup>,吸湿后流动性差,在潮湿的环境中很容易吸湿粘结,因此用于制造个人卫生用品等的综合性能要求较高的吸水树脂仍依靠进口.我国针对树脂防潮性的研究较少,马斐<sup>[2]</sup>等人采用硅烷偶联剂对丙烯酸高吸水树脂进行表面处理,但是这种方法会产生大量的有机废液,造成环境污染.通过高吸水树脂的溶胀过程<sup>[3-4]</sup>可知,溶胀初期的吸水速率比较慢,之后溶胀速率会突然加快.因此,通过阻止初期溶胀,可以很大程度上减缓树脂的吸湿速率,从而达到防潮的效果.本论文选取前期实验中吸水倍率最高的一组配方<sup>[5]</sup>,采用分步合成和复合分散剂两种方法制备出外紧内松,具有“核-壳”型结构的树脂颗粒<sup>[6]</sup>,阻碍树脂初期溶胀,实现树脂的防潮.采用复合交联剂,可以减少有机溶剂的使用,为进一步研究树脂的防潮性提供了一个方向.

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

丙烯酸(AA),化学纯;过硫酸钾(KPS),分析纯;丙烯酰胺(AM),化学纯;氢氧化钠(NaOH),分析纯;环己烷(CH),分析纯;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),分析纯;Span80,分析纯;无水乙醇

(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH),分析纯;蒸馏水,二次蒸馏;甲基丙烯酸  $\beta$ -羟乙酯(HEMA),化学纯.

### 1.2 树脂制备及测试方法

**1.2.1 分步合成法** 在冰水浴中,用一定浓度的 NaOH 溶液中和滴定丙烯酸,使其达到一定的中和度,再向该溶液中加入一定量的 AM、KPS 和 MBA 配置成水相溶液备用;将水相溶液逐滴加入油相(环己烷和 Span80)中,匀速搅拌,温度不高于 45 ℃.水相滴加完毕后,将温度升至 75 ℃,氮气保护,反应 1 h.反应完成后,冷却,过滤,得到高吸水树脂(SAP)一次粒子备用.在四口烧瓶中,加入一定量的环己烷和 Span80,匀速搅拌,逐滴加入水相溶液(含有 MBA、KPS 和一定量的 AA),再将制备好的 SAP 一次粒子慢慢加入反应体系中.在氮气保护下,升温至一定温度,反应 2 h.反应结束后,冷却,用无水乙醇洗涤,真空干燥得到白色树脂颗粒.

**1.2.2 采用复合交联剂** 按照 1.2.1 中制备一次离子的方法,将其中的交联剂(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺)替换为亲水性交联剂(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺)和潜交联剂(甲基丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯)组成的复合交联剂,升温至反应温度.反应结束后,冷却、过滤、产品用无水乙醇洗涤,然后 130 ℃真空干燥,得到白色颗粒状树脂.

**1.2.3 红外光谱** 样品用 KBr 压片,然后用傅里叶变换红外光谱仪测试红外光谱图.

收稿日期:2014-10-23

基金项目:武汉工程大学创新基金(CX2014112)

作者简介:余训民(1957-),男,湖北监利人,教授,硕士研究生导师.研究方向:功能高分子材料.

1.2.4 TEM 采用日本 JEM-1011 型号的透射电镜来观察样品形貌和估算样品的粒径。

1.2.5 吸水倍率测定 称取 0.1 g 干燥的树脂于烧杯中,加入 500 mL 蒸馏水,室温下静置 24 h,用滤布过滤掉多余的蒸馏水,称重. 吸液倍率计算如式(1)。

$$Q = \frac{M-m-0.1}{0.1} \quad (1)$$

式(1)中:  $Q$  为吸液倍率, g/g;  $m$  为滤布质量, g;  $M$  为吸液后树脂加滤布总质量, g。

1.2.6 吸湿倍率的测定 本实验选定湿度为 70%, 25 °C 室温环境, 将 1 g 树脂颗粒均匀平摊在玻璃板上, 经过一定时间后, 测定树脂颗粒质量, 计算其吸湿倍率, 判定防潮性能. 吸湿倍率计算如式(2)。

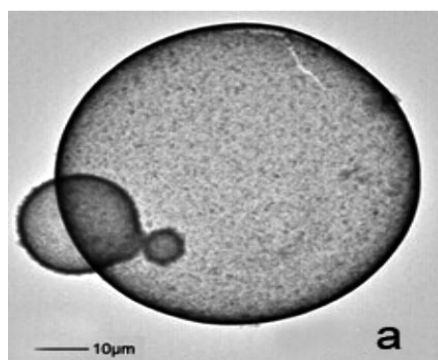
$$Q' = \frac{M'-m'-1}{1} \quad (2)$$

式(2)中:  $Q'$  为吸湿倍率, g/g;  $m'$  为玻璃板质量, g;  $M'$  为吸湿后树脂加玻璃板总质量, g。

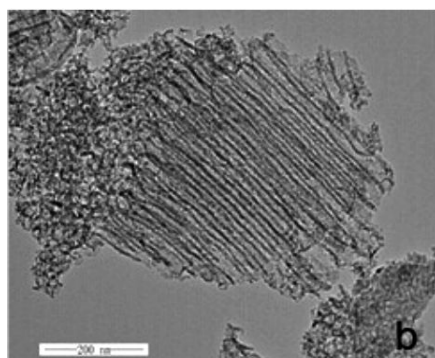
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 核壳型树脂 TEM 照片

核壳型树脂的透射电镜照片见图 1(a), 树脂内部结构见图 1(b)。



(a) 树脂颗粒



(b) 树脂内部

图1 核壳型树脂的透射电镜照片

Fig.1 TEM of core-shell type resin

由图 1(a) 可以看到, 树脂表层的透射率明显低于内部, 这是因为树脂周围形成了一层交联度较高的“壳”, 导致周围的透射率较低. 由图 1(b) 可以看出, 树脂内部呈交联网状结构。

### 2.2 树脂红外光谱图分析

图 2 是采用两种方法合成树脂的红外光谱对比图。

光谱 3 347  $\text{cm}^{-1}$  处是 -OH、-NH 的伸缩振动峰, 1 631  $\text{cm}^{-1}$  和 1 532  $\text{cm}^{-1}$  处出现双峰, 是羧酸的羟基伸缩振动和伯酰胺基上的羟基伸缩振动, 说明树脂中含有酰胺基. C-O-C 伸缩振动峰在 900~1 150  $\text{cm}^{-1}$ , 从图 2 中可以看到, 在 1 020  $\text{cm}^{-1}$  处有一强吸收峰, 可以由此判断聚合物中含有醚键, 而高温后的醚键伸缩振动吸收峰强度更大, 曲线 b 处的强度远大于曲线 a, 说明高温后发生羧基和羟基的结合, 形成了更多的醚键。

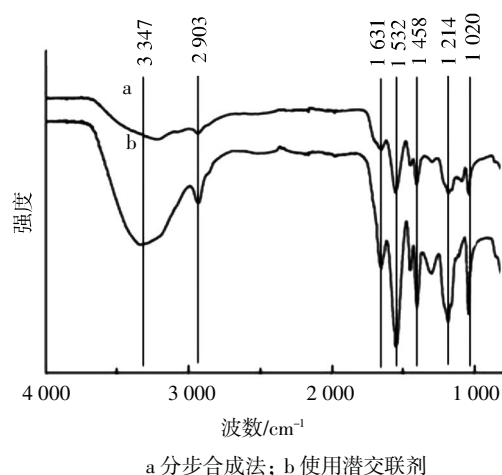


图2 两种方法合成树脂的红外光谱对比图

Fig.2 The IR comparison of the SAP by two synthetic methods

### 2.3 分步合成法中引发剂用量对树脂性能的影响

根据前期实验中吸水倍率最高的一组配方制备了一次粒子, 改变二次合成中引发剂的用量(相对于一次粒子质量)对树脂性能的影响结果见表1。

表1 分步合成法中引发剂用量对树脂性能的影响

Table1 The effect of initiator's dosage in the secondary synthesis on SAP

引发剂用量(二次)	一次粒子	0.4%	0.6%	0.8%	1%
吸水倍率/(g/g)	1 017	1 010	987	986	953
吸湿倍率/(g/g)	21.6	20.4	18.6	17.9	16.3

注: 一次粒子质量为 30 g; 丙烯酸用量为 6 g; 交联剂用量为 0.03 g。

由表 1 可以看出, 树脂吸水倍率较一次粒子均有所下降, 且随着引发剂用量的增加而减小, 但是树脂的防潮性能逐渐增强. 这是由于引发剂的增

加使得反应中自由基的数目增多,反应速率加快,反应热聚集速率加快,导致树脂表面的交联度增加,树脂表面吸水性能减弱,空气中水蒸气进入树脂的速率减慢,使得树脂具有了一定的防潮性能,综合树脂吸水性能,引发剂用量为 0.6%~0.8% 最佳。

#### 2.4 分步合成法中交联剂用量对树脂性能的影响

保持二次合成反应中的引发剂用量(相对一次粒子 0.6%)不变,改变交联剂用量,对树脂性能的影响结果见表 2。

表 2 二次合成中交联剂用量对树脂性能的影响

Table 2 The effect of cross linker's dosage in the secondary synthesis on the SAP

交联剂用量(二次)	一次 粒子	0.05%	0.1%	0.15%	0.2%	0.25%
吸水倍率/(g/g)	1 017	998	987	974	697	658
吸湿倍率/(g/g)	21.6	19.2	18.6	14.8	12.4	9.2

注:一次粒子质量为 30 g;丙烯酸用量为 6 g

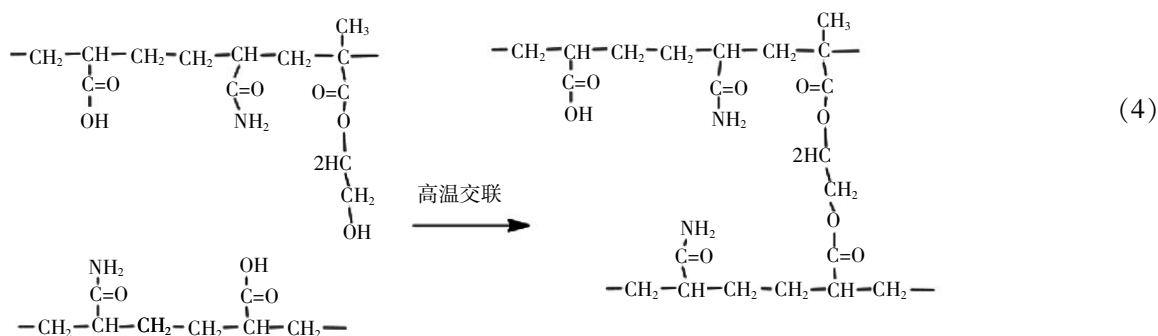
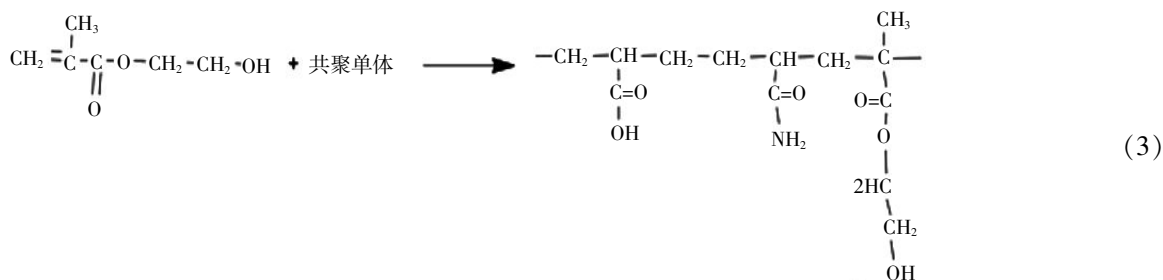
本实验选取了 0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25% 这 5 个投加量(相对于一次粒子质量)。由表 2 可以看出随着交联剂投加量的增加,树脂的交联度越高,树脂的吸水倍率减小,当交联剂用量超过 0.2% 时,树脂的吸水倍率严重下降,这是因为过多

的交联剂使一次粒子内部也发生了交联,交联密度增加后,导致树脂溶胀能力减弱,因此,树脂的整体吸水能力下降。

通过增加交联剂的用量,让一次粒子表面形成一层交联密度很高的外壳,阻止空气中水蒸气的进入,达到防潮的目的。由表 2 可以看出,随着交联剂用量的增加,树脂的防潮性能增强,但当交联剂用量超过 0.2% 时,防潮效果就不再明显增加。综合树脂吸水性能,交联剂用量为 0.1%~0.15% 最佳。

#### 2.5 采用复合交联剂对树脂性能的影响

甲基丙烯酸  $\beta$  羟乙酯既可以与水混溶,又溶于有机溶剂,在反相悬浮聚合体系中会有一定的甲基丙烯酸  $\beta$  羟乙酯溶解在环己烷中。由于反相悬浮聚合法是利用环己烷将水相包裹形成一个个小液滴,因此溶解在环己烷中的 HEMA 会与小液滴的表层接触,反应过程中,HEMA 中活性较高的  $\text{C}=\text{C}$  键,会与其他反应单体一起共聚合成高吸水树脂,分子中活性较低的  $\text{—OH}$ ,在树脂合成的反应温度下不会与其他单体发生反应,如式(3);之后经过 130  $^{\circ}\text{C}$  高温,未反应的  $\text{—OH}$  之间发生缩聚形成醚键,或者与丙烯酸中的  $\text{—COOH}$  反应形成酯,如式(4)。从而增加了树脂颗粒表面的交联密度,提高防潮性能。



本实验分别以 40%、50%、60%、70% (以 MBA 质量计) 的甲基丙烯酸  $\beta$ -羟乙酯为潜交联剂,与 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺组成复合交联剂,反相悬浮聚合反应完毕后,将树脂用乙醇清洗,放入 130  $^{\circ}\text{C}$  的恒温真空干燥箱中,烘干后对树脂进行吸水性能

和防潮性能的测试,与前期实验中未添加符合交联剂时,吸水倍率最高的一组配方制备中的一次粒子以及采用符合交联剂后经 80  $^{\circ}\text{C}$  烘干后的树脂做对比。结果见表 3。

表 3 潜交联剂用量对树脂性能的影响

Table 3 The effect of 2-hydroxyethyl methacrylate on SAP

潜交联剂用量	未添加	经 80 ℃烘干	40%	50%	60%	70%
吸水倍率/(g/g)	1 017	1 008	991	973	912	895
吸湿倍率/(g/g)	21.6	21.2	18.4	16.1	14.8	13.9

由表 3 可以看出,经过 80 ℃烘干的树脂吸水倍率和吸湿倍率与未添加潜交联剂的树脂颗粒差别不大,说明该树脂中潜交联剂并未发生反应,而经高温处理的树脂,吸水倍率随着潜交联剂用量的增加而减小,防潮性随之增加。当潜交联剂的用量为 50%~60%时,树脂的吸水倍率有一定量的减小,但是防潮能力有很大程度的提高,此时树脂的吸水倍率和防潮性能达到平衡点。

### 3 结 语

针对高吸水树脂防潮性差这一问题,本论文采用分步合成和复合交联剂这两种方法制备出了防潮性好,吸水倍率高的树脂颗粒,并得到以下结论:

**a.**采用分步法,当引发剂的用量为 0.6%~0.8% (以一次粒子质量计),交联剂投加量为 0.1%~0.15% (以 AA 质量计)时,树脂的吸水倍率为 987~974 g/g,防潮性达到最好。但是这一方法存在一些缺点,如两次合成中都需要消耗大量的有机溶剂,不仅使得生产成本增高,而且会对环境造成污染。

**b.**使用复合交联剂,可以一次性直接合成具有防潮性能高的吸水树脂颗粒,通过调节交联剂的配比,即潜交联剂的用量为 50%~60% (以 MBA 质量计)时,可以使树脂具有较高的吸水倍率,可以达到 973 g/g 的同时还具有良好的防潮性能。

### 致 谢

武汉工程大学测试中心及课题组的老师、同学对本研究给予了配合和支持,在此表示衷心的感谢!

### 参考文献:

- [1] 余响林,曾艳,李兵,等.新型功能化高吸水性树脂的研究进展[J].化学与生物工程,2011,28(3):8-11.  
YU Xiang-lin,ZENG Yan,LI Bin,et al. Research progress on novel functional super-absorbent polymer[J]. Chemistry & Bioengineering,2011,28(3):8-11.(in Chinese)
- [2] 马斐,王颖,杨君,等.丙烯酸高吸水性树脂的防潮性能研究[J].化工新型材料,2014,24(4):95-97.  
MA Fei,WANG Ying,YANG Jun,et al. Study on the moisture-proof property of super-absorbent resin [J]. New Chemical Materials,2014,24(4):95-97. (in Chinese)
- [3] 周建芹,朱忠奎.高吸水树脂的溶胀动力学[J].功能高分子学报,2007,19-20 (1):113-116.  
ZHOU Jian-qin,ZHU Zhong-kui. Swelling kinetics of super-absorbent polymer[J]. Journal of Functional Polymers,2007,19-20 (1):113-116. (in Chinese)
- [4] 梁兴唐,黄祖强,李超柱.高吸水性树脂溶胀理论研究[J].化工新型材料,2011,39(5):11-14.  
LIANG Xiang-tang,HUANG Zu-qiang,LI Chao-zhu. Swelling theory of super absorbent resin[J]. New Chemical Materials,2011,39(5):11-14. (in Chinese)
- [5] 余训民,庄田,吴杰辉,等.复合分散剂在反相悬浮制备高吸水树脂中的应用[J].武汉工程大学学报,2014,36 (1):26-32.  
YU Xun-min,ZHUANG Tian,WU Jie-hui, et al. Application of compound dispersant in preparation of superabsorbent by inverse suspension polymerization [J]. Wuhan Inst Tech, 2014,36(1):26-32.(in Chinese)
- [6] 田建军,马斐,余响林,等.反相悬浮聚合制备高吸水树脂工艺条件[J].武汉工程大学学报,2012,34(11):10-14.  
TIAN Jian-jun,MA Fei,YU Xiang-lin,et al. Technology precess in vestigation of superabsrbent resin by inverse suspension polymerization[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2012,34(11):10-14. (in Chinese)

## Preparation of water-absorption resin with high moisture resistance by reverse suspension

*YU Xun-min<sup>1</sup>, WANG Shu-zhi<sup>1</sup>, ZHUANG Tian<sup>1</sup>, YU Xian-lin<sup>2</sup>, GUAN Hong-liang<sup>1</sup>*

1. School of Chemical and Environment Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The performance of moisture resistance of acrylic acid superabsorbent resin is poor, which influences the storage and use of resins. The water absorption resin with high moisture resistance was prepared by the secondary composition and the composite cross linker, then the moisture absorption rate and the hygroscopic rate of the resin were investigated. The experimental results show that the moisture absorption rate and the hygroscopic rate are 974 g/g and 14.8 g/g by using secondary composition method when the dosage of initiator and crosslinking agent (relative to the quality of a particle) is 0.6% and 0.15%; the moisture absorption rate and hygroscopic rate are 912 g/g and 14.8 g/g by using composite cross linker when the dosage of 2-Hydroxyethyl methacrylate is 50%–60% of the N,N'-methylene double acrylamide; the resin prepared by the two methods has good moisture resistance performance, and the moisture absorption rate of it decreased by 25% compared with the ordinary high absorbent resin.

**Keywords:** acrylic acid; composite cross linker; secondary composition

本文编辑: 龚晓宁