

乳液聚合法合成纳米吸油树脂及其性能

郭三维,姜铁坤,林 希,吴江渝*

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酸丁酯(BMA)为单体,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸钾(KPS)为引发剂,采用乳液聚合法合成高吸油树脂.研究了乳化剂种类,引发剂用量,交联剂用量对产品吸油性能的影响,并对吸油树脂的粒径和表面形貌进行了研究.

关键词:乳液聚合;吸油树脂;丙烯酸酯

中图分类号:TQ325.7

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.020

0 引 言

高吸油树脂是一种溶胀型的功能高分子材料,通过亲油性单体和少量交联剂合成的低交联度聚合物^[1-2]它有良好的耐热性、耐寒性,并且吸油种类多、速度快,吸油时不吸水,回收方便,受压时不易漏油,易储藏,质轻易运输^[3],是一种替代传统吸油材料的高效新型的功能高分子材料,是近年来各国竞相研究开发的新材料.

高吸油树脂可由多种方法合成,其中悬浮聚合法是最常用的方法.但是悬浮聚合法生产吸油树脂粒径较大,颗粒分布不均,吸油速率低,限制了吸油树脂的应用范围,且在与软单体进行共聚时容易发生结块团聚.国内对乳液聚合法合成吸油树脂的研究亦并不多见^[4].基于此,本研究采用乳液聚合法二元共聚合成高吸油树脂,得到粒径小且分布均一的高吸油树脂.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸正丁酯(MBA),CP,国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),CP,国药集团化学试剂有限公司;过氧化二苯甲酰(BPO),CP,国药集团化学试剂有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),CP,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基苯磺酸钠(LAS),CP,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA),CP,国药集团化学试剂有限公司;吐温80(tween80),CP,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),AR,

国药集团化学试剂有限公司,四氯化碳,AR,上海强顺化学试剂有限公司;甲苯,AR,上海强顺化学试剂有限公司.85-2 恒温磁力搅拌器,上海易友仪器有限公司;SHZ-D 循环水真空泵,巩义市予华仪器有限公司;101 型真空烘箱,北京市永光明医疗仪器厂.

1.2 合成

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的250 mL三口瓶中,加入一定量的乳化剂和水(反应体系中控制水油体积比为3:1),开启搅拌,加热至40℃,使其完全溶解;然后向三口瓶中加入溶有引发剂及交联剂的单体混合物(MBA与MMA的摩尔比为1.5:1),提高搅拌速率,使单体混合物均匀的在水相中充分乳化分散,搅拌30 min后将反应体系升温至60,70,85℃进行聚合反应各1 h.

反应结束后,体系自然冷却至室温,使用2%的NaCl溶液对聚合物乳液进行破乳,并用50~60℃的去离子水洗涤三次之后抽滤,置于80℃真空干燥箱中干燥24 h之后得到粒状和粉末状产物聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸正丁酯高吸油树脂P(MBA-MMA).

1.3 性能测试

1.3.1 吸油倍率 称取1 g(1.0~1.1 g)吸油树脂,使用滤纸折叠包装稳妥后,对滤纸进行称重得到 m_1 ,然后将滤纸浸入盛有足量油品的烧杯中浸泡12 h.树脂充分吸油后取出滤纸,使用布氏漏斗对树脂减压抽滤10 min,对滤纸进行称重,并记录质量 m_2 .由式(1)计算树脂的吸油倍率 Q .

收稿日期:2010-07-09

作者简介:郭三维(1985-),男,湖北宜昌人,硕士研究生.研究方向:材料加工工程.

指导老师:吴江渝,博士,硕士生导师.研究方向:生物医用高分子材料.*通信联系人

$$Q = (m_2 - m_1)/m_1 \quad (1)$$

式(1)中: Q —吸油倍率, g/g; m_1 、 m_2 分别为树脂吸油后与滤纸一起的质量, g.

1.3.2 粒度测定 使用 NICOMP ZLS 380 型动态光散射纳米粒度仪对聚合物乳液进行粒度测量.

1.3.3 高吸油树脂的结构表征 ①红外光谱分析. 将制得的高吸油树脂干燥后, 研磨成规定大小的粉末, 用 KBr 压片后使用美国 Nicolet 670 FI—IR 红外光谱仪测定树脂的光谱图. ②扫描电镜分析. 将树脂在 50℃ 烘箱中烘干, 除去水分, 使用日本 JSM—5510LV (JEOL 公司) 型扫描电镜, 观察

表 1 乳化剂种类对吸油树脂表现性能的影响

Table 1 Effects of emulsifier types on the apparent property of the resin

乳化剂种类	乳化剂类型	反应体系性状	产品性状
聚乙烯醇 (PVA)	非离子	体系稳定, 分散均一	圆球颗粒
吐温 80 (tween80)	非离子	体系稳定, 分散均一	棒状, 球状颗粒
曲拉通 (TX-100)	非离子	体系稳定, 乳白	白色粉末
十二烷基苯磺酸钠 (LAS)	阴离子	体系稳定, 乳白泛蓝	白色粉末
十二烷基硫酸钠 (SDS)	阴离子	体系乳白, 部分团聚结块	白色块状

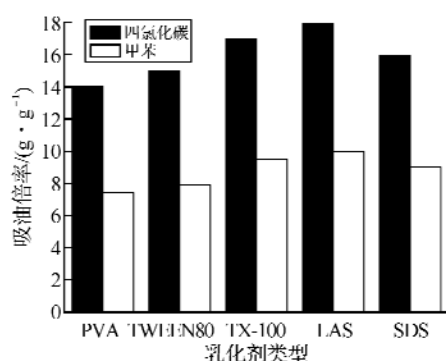


图 1 乳化剂种类对吸油树脂吸油倍率的影响

Fig. 1 Effects of emulsifier types on the oil absorption of oil-absorption resin

而使用阴离子型乳化剂聚合, 单体在水中除了靠乳化剂的空间位阻效应分散均匀以外, 由于离子型乳化剂在水中电离形成阴离子, 阴离子电子层包裹单体之后, 单体与单体之间存在静电排斥, 反应体系稳定性更高, 得到的产品, 粒径小, 且粒径分布窄, 相对应产品的吸油性能更好.

2.2 交联剂用量对吸油树脂吸油倍率的影响

交联剂 MBA 的用量对树脂吸油倍率的影响见图 3. 由图 3 可看出: 随着交联剂用量的增大, 吸油倍率出现先增大后减小的趋势. 当 $w_{(NMBA)} = 0.5\%$ 时, 吸油倍率达到最大值. 这是因为交联剂的用量决定了树脂的交联密度, 而交联密度决定了立体网络的分子链间网格空间的大小, 直接影响树脂的吸油能力^[5]. 当交联剂用量太少时, 聚合物未能形成完整的网络结构, 宏观上表现为油溶性, 因而吸油率降低. 随着交联剂用量的增加, 分

树脂的结构形态.

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的选择对吸油树脂性能的影响

乳化剂的选择对反应体系和吸油树脂的表现性状有明显的影响 (见表 1). 使用不同类型的乳化剂, 对吸油树脂的性状和性能有不同程度的影响 (见图 1). 从图表中可以看到, 使用非离子型乳化剂进行聚合反应, 反应体系的稳定性低, 单体在水中主要靠非离子型乳化剂的空间位阻效应分散均匀, 得到的产品粒径大, 且粒径分布较宽 (见图 2).

子链网络逐步形成, 故吸油率逐渐上升. 到能完全形成三维网络结构时, 吸油率达到最大值. 随着交

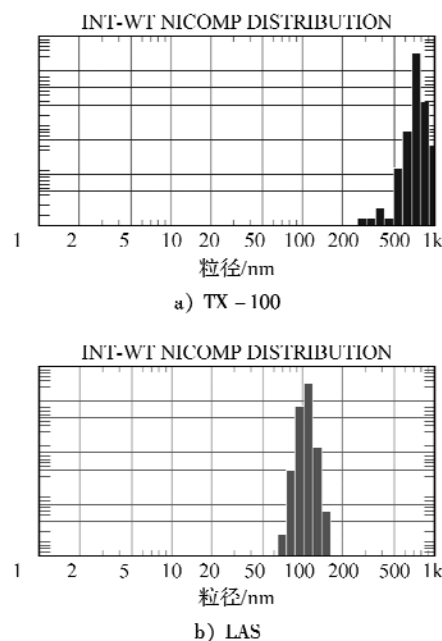


图 2 不同乳化剂形成乳液的粒径分析

Fig. 2 Particle size analysis on emulsion by means of different emulsifier

联剂用量的进一步增加, 即交联密度变大, 交联点之间的网络空间则较小, 从而使树脂吸油倍率较低.

高吸油性树脂属于弱极性、弱给电子聚合物, 含氯油品为弱极性、亲电子溶剂, 因此吸油树脂对它们有很高的吸收率. 相反, 树脂对甲苯的吸油率相对较低. 这与聚合物-油品间的相似相容及溶剂化原则相吻合.

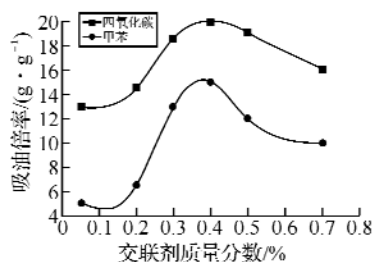


图3 交联剂用量对吸油树脂吸油倍率的影响

Fig. 3 Effects of the amount of cross-linking agent on the oil-absorption of oil-absorption resin

2.3 引发剂用量对吸油树脂吸油倍率的影响

图4为引发剂用量与吸油率之间的关系曲线.由图4可知,随着引发剂用量的增加,吸油倍率出现先增加后减小的趋势,当引发剂用量为0.7%时,产品的吸油倍率最大.引发剂用量既影响聚合反应速率也影响交联反应速率和分子量,因此影响聚合物交联点间相对分子量的大小和高分子的网络容积^[6].引发剂用量过少时,单体交联聚合无法很好的进行,会出现网络结构的不均匀缺陷,无法有效地形成三维大分子网络,吸油率下降.并且单体聚合不完全,残留在树脂内部,同样使树脂吸油性下降.随着引发剂用量的增加,网络结构趋于完善,吸油率有所提高,但当引发剂用量进一步增加时,活性中心增加,反应速度加快,产物自交联度提高和网链相对分子质量减小,网络微孔变小,不利于共聚物溶胀,吸油率下降.

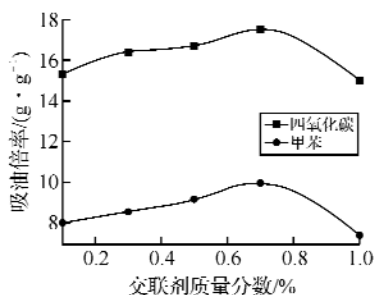


图4 引发剂用量对吸油树脂吸油倍率的影响

Fig. 4 Effects of the amount of initiator on the oil-absorption of oil-absorption resin

2.4 吸油树脂的红外分析

图5为共聚吸油树脂的红外图谱,从图5可以看到在 2958 cm^{-1} 及附近的宽峰是甲基与亚甲基的伸缩振动吸收峰的叠加,在波数为 1731 cm^{-1}

出现了 $\text{C}=\text{O}$ 尖锐的伸缩振动吸收峰,在波数为 1446 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰,在波数为 1238 cm^{-1} , 1142 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰,在波数为 963 cm^{-1} 及附近的宽峰为丁酯的特征吸收峰,在波数为 748 cm^{-1} 出现了亚甲基的摇摆振动吸收峰.可以判断聚合物主链上含有甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯链段.

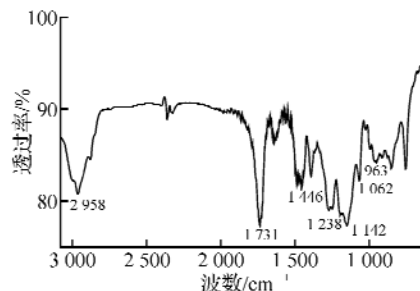


图5 共聚吸油树脂的红外图谱

Fig. 5 FT-IR spectra of copolymer P(MBA-MMA)

2.5 吸油树脂的SEM表征

P(MBA-MMA)吸油树脂的SEM照片见图6,从图6可以看出使用LAS作乳化剂时制备吸油树脂P(MBA-MMA),是一种直径在 $100\sim 200\text{ nm}$ 之间的粉状树脂产品,这与纳米粒度仪测量的结果是相吻合的.从图上能推测网络结构使得大量亲油基团暴露在表面,树脂粒径小,为纳米级,增大了树脂与油相的接触面积,从而树脂具有良好的吸油效果和吸油速率.同样可以看到乳化剂LAS在一定程度上具有致孔效果,能够得到具有致密网孔结构的吸油树脂.

3 结 语

a. 通过控制实验条件,进行单因素变量实验,得出了乳化剂种类、引发剂和交联剂的用量对树脂吸油率影响的一般规律.本实验中,使用十二烷基苯磺酸钠为乳化剂最佳,引发剂的用量最佳为0.7% (对单体重),交联剂用量最佳为0.5% (对单体重),得到粒径在 $100\sim 200\text{ nm}$ 之间的粉体吸油树脂,且吸油倍率高达 20 g/g (四氯化碳).

b. 通过对高吸油树脂分子进行FT-IR表征,结果显示制得产物为P(MBA-MMA)共聚物.

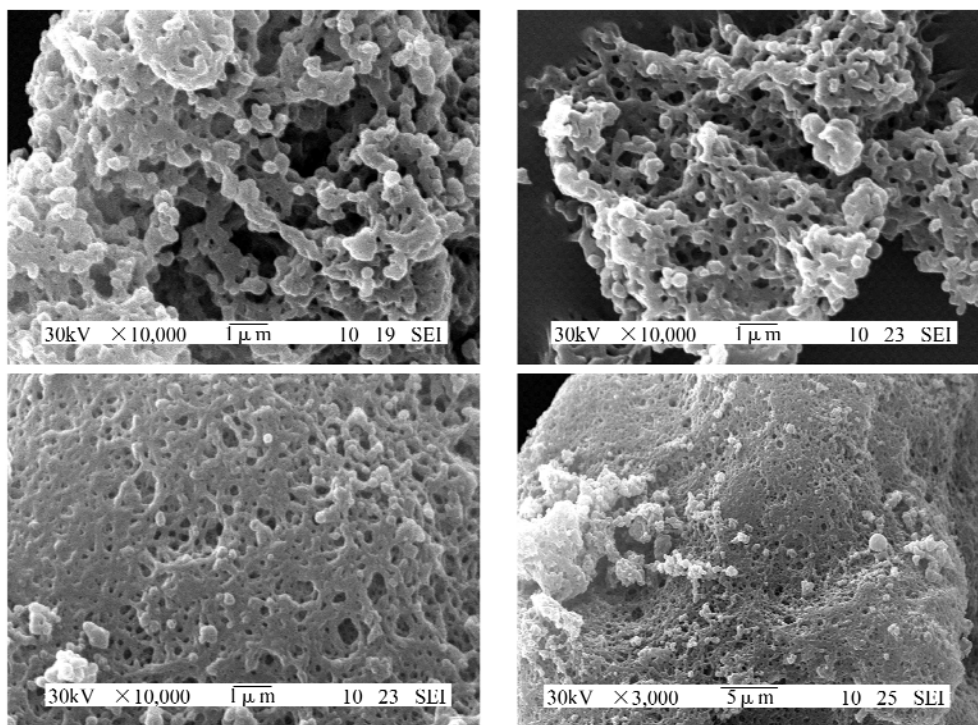


图6 P(MBA-MMA)吸油树脂的SEM照片

Fig. 6 SEM patterns of oil-absorption resin P(MBA-MMA)

c. 通过粒度仪,SEM对聚合物的大小和形貌进行表征,结果表明通过优化实验条件,使用乳液聚合法合成的高吸油树脂P(MBA-MMA)为纳米级,致孔型聚合物,具有较小的粒径,且分布均一。

参考文献:

- [1] 郭英,裴雷.高吸油性树脂的合成及研究[J].科技论坛,2005(22):22.
- [2] 单国荣,徐萍英,翁志学,等.单一化学交联与物理.化学复合交联高吸油树脂的比较[J].高分子学报,

2003(1):52-55.

- [3] 黄岐善,黄志明,方仕江.高吸油树脂结构和特性[J].合成树脂和塑料,1996(13):55-56.
- [4] 韩力宏,马涛.高吸油树脂的研究现状[J].农产品加工学刊,2006(1):22-25.
- [5] 惠贤民.高吸油树脂的合成研究[J].石油化工应用,2008,27(5):15-17.
- [6] 陈晓婷,唐旭东,张明珠,等.丙烯酸酯类吸油树脂的合成与性能研究[J].离子交换与吸附,2005,21(6):536-541.

Synthesis and properties of nano-oil-absorption resin by emulsion polymerization

GUO San-wei, JIANG Tie-kun, LIN Xi, WU Jiang-yu

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Using methyl methacrylates (MMA), butyl methacrylates (BMA) as monomers, N'N methylene bisacrylamide (MBA) as cross-link agent, potassium peroxydisulfate (KPS) as initiator, the high oil-absorption resin was synthesized by emulsion polymerization. The influences of emulsifiers in different types, the amount of cross-link agent, the amount of initiator on the absorption properties of the resin as well as the particle size, surface morphology of the resin were investigated.

Key words: emulsion polymerization; oil-absorption resin; acrylate

本文编辑: 龚晓宁