文章编号：1009－038X(2000)03－0269－04

丙烯酸钠与醋酸乙烯酯共聚生产高强度高吸水性树脂*

陆 敏， 沈澄英， 计建洪
（江南学院江阴校区，江苏江阴 214431）

摘　要：采用反相悬浮聚合法合成交联聚丙烯酸钠与醋酸乙烯酯的共聚高强度高吸水性树脂. 具体研究了丙烯酸浓度、醋酸乙烯酯浓度、中和度、引发剂及交联剂用量对树脂性能的影响，制得的树脂较一般高吸水性树脂强度高，吸水量可达树脂质量的 700～1000 倍.

关键词：高强度高吸水性树脂；丙烯酸钠；醋酸乙烯酯；反相悬浮聚合
中图分类号：O632.51　　**文献标识码**：A

Super-intensive & Super-absorbent Resin Produced by Polymerization of Acrylic Acid Sodium with Vinyl Acetic Ester

LU Min, SHEN Cheng-ying, JI Jian-hong
(Jiangnan College, Jiangyin Banch, Jiangyin 214431)

Abstract: The super-intensive & super-absorbent crosslinking resin was polymerized by means of counter emulsion polymerization of acrylic acid sodium and vinyl acetic ester. The effects of degree of neutralization, concentrations of vinyl acetic ester and acrylic acid, amount of iniator and crosslinking agent on property of the resin were studied in the paper. The absorption water amount for the resin, which is more intensive than usual super-absorbent resin, is 700～1000 times as heavy as the original resin.

Key words: super-intensive & super-absorbent resin, acrylic acid sodium; vinyl acetic ester, counter emulsion polymerization

高吸水性树脂作为一种具有特殊吸水功能的新型高分子材料，近几年来得到了迅速发展. 该树脂吸水倍率高，具有高度保水能力，在纸尿布、生理巾、农用保水剂、增稠剂、污泥凝固剂、混凝土添加剂以及止水材料等方面具有广阔的应用潜力[1]. 我国已于 1988 年开始研究高吸水性树脂[2]，目前已有少量报道，但主要侧重于水溶液聚合法[1]和反相乳液聚合法[3,4]等，有关利用反相悬浮聚合法研究共聚高强度高吸水性树脂的报道还较少.

作者利用反相悬浮聚合方法，以丙烯酸、醋酸乙烯酯为单体，加交联剂合成交联型聚丙烯酸钠与醋酸乙烯酯的共聚高强度高吸水性树脂，并对其工艺条件及树脂的主要性能进行了研究.

1　实验部分

1.1　高强度高吸水性树脂的合成

在装有温度计、回流冷凝器、分水器和恒速搅

* 收稿日期：1999－11－08；修订日期：2000－03－18.
作者简介：陆敏(1962 年 5 月生)，男，江苏江阴人，理学学士，讲师.
万方数据

拌器等的反应瓶中，加入有机相和分散剂，在一定的搅拌转速下，再加入溶有水溶性引发剂（如过硫酸钾）和交联剂（N,N-亚甲基双丙烯酰胺）的部分中和的丙烯酸盐、醋酸乙烯酯以及少量有机溶剂组成的溶液. 通氮驱氧后，在氮气的保护下，于一定温度下搅拌反应 5 h，反应完毕后，冷却过滤，经干燥得到的聚合物为乳白色粉末.

1.2 性能测定

1.2.1 吸水率的测定 称取 0.5 g 树脂，加入去离子水 1 000 mL，静置 1 h 后用 100 目尼龙布袋过滤多余的去离子水.

吸水倍率 =（加入水质量 − 多余水质量）/树脂质量

1.2.2 吸水速率 在数只 1 000 mL 烧杯中，分别加入 0.5 g 树脂，再加 1 000 mL 去离子水，各自静置不同的时间，用 100 目尼龙布袋过滤，求得吸水率与吸水时间的关系.

1.3 保水性能

将充分吸水后的树脂凝胶置于 100 目尼龙布袋中，在一定温度下测定其质量随时间变化的曲线.

1.4 保水率测定[5]

将充分吸水后的凝胶置于离心机中旋转 5 min，转数为 1 000 r/min，测定其质量.

保水率 = 离心后的质量/离心前的质量 × 100%

1.5 压缩强度测定

将充分吸水后的树脂凝胶置于测定装置上，测定其压缩破坏强度.

2 结果与讨论

高吸水性树脂的吸水性能主要决定于共聚单体组成、丙烯酸的中和度、引发剂的用量及交联剂的用量.

2.1 共聚单体组成对树脂吸水率的影响

研究了醋酸乙烯酯与丙烯酸的共聚，观察了共聚单体组成对吸水率的影响，结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出丙烯酸在共聚单体中摩尔分数为 94.4% 时吸水率最大.

2.2 丙烯酸中和度对树脂吸水性的影响

高吸水性树脂的吸水能力与高分子电解质的电荷密度有关[4]，具体表现在中和度对树脂吸水率有较大的影响（见图 2）. 保持其它组份用量不变，在中和度为 43%～61% 范围内，吸水率随着中和度的增大而提高；当中和度高于 61% 时，由于水相酸度降低，聚合反应速度下降，树脂可溶部分增加，吸水率下降，甚至得不到高吸水性树脂. 中和度低于 61%，聚合反应难以控制，易形成高度交联的聚合物，吸水率急剧下降. 吸水树脂的吸水倍率在中和度为 61% 左右时达到最大.

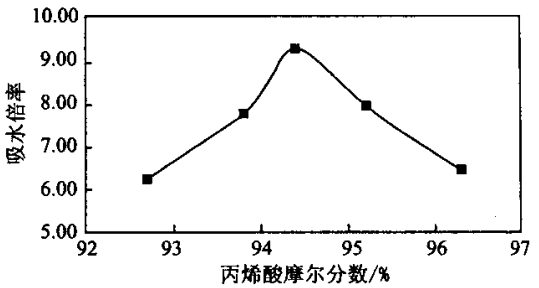


图 1 共聚单体组成对树脂吸水率的影响

Fig.1 The influence of proportion of coploymerization monomers on the water-absorbing rate of the resin

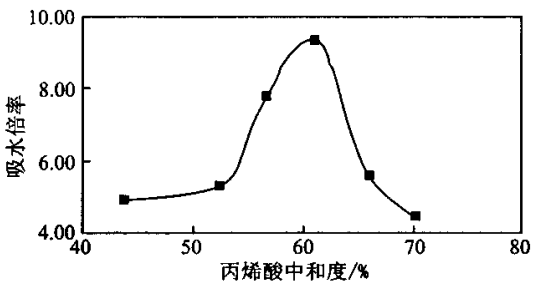


图 2 丙烯酸中和度

Fig. 2 The influence of the neutralization degree of acrylic acid on the water-absorbing rate of the resin

2.3 引发剂用量

如图 3 所示，保持丙烯酸单体组成 94.4%，中和度 61%，当引发剂用量为 0.06% 时，树脂的吸水率最大. 因为引发剂用量影响着聚合物交联点之间相对分子质量的大小，从而影响高分子的网络容积. 引发剂用量过大，导致聚合物交联点之间的相对分子质量过小，聚合物的网络结构改变，吸水率下

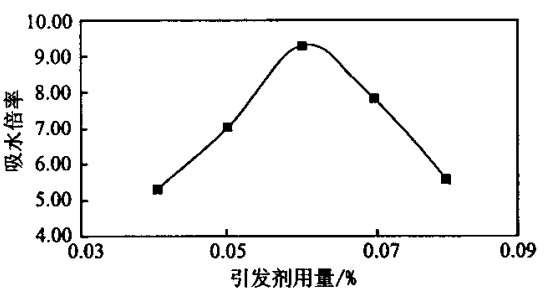


图 3 引发剂用量对树脂吸水率的影响

Fig.3 The influence of the amount of initiator on the water-absorbing rate of the resin

万方数据

降.反之,引发剂用量过小,交联点间相对分子质量过大,吸水率也下降.

2.4　交联剂的用量

图 4 为不同交联剂用量对高吸水性树脂性能的影响,在其它组分用量不变时,当交联剂用量为 0.02% 时树脂吸水率最高,当交联剂用量太小时,将导致树脂的三维网络不完全,其中树脂可溶性部分增加,从而使树脂吸水率下降[6].反之,如果采用过高的交联剂用量,将使树脂交联密度增加,从而抑制三维分子网络的伸展,加强了网络弹性收缩力,因而所能容纳的液体量减少,吸水率也将下降,因此合成高分子吸水性树脂应选择合适的交联剂用量.

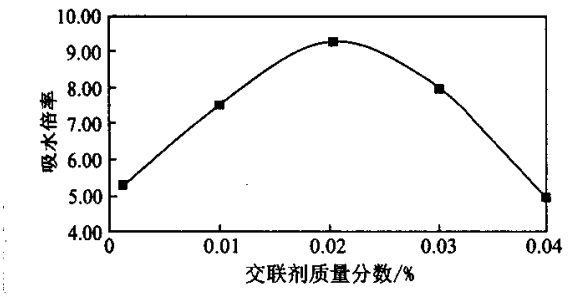


图 4　交联剂用量对吸水率的影响

Fig.4　The influence of the amount of cross-linking agent on the water-absorbing rate of the resin

2.5　树脂的吸水速率

从图 5 可知树脂在 30 min 之内吸水倍率已达 800 倍,在 45 min 内已达最大值,可见树脂的吸水速率较快.

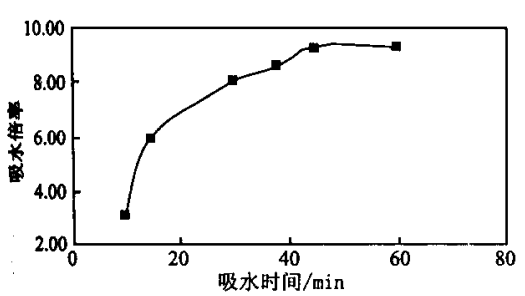


图 5　吸水率与时间的关系

Fig.5　The relation between the water-absorbing rate and the time

2.6　树脂的保水性能

图 6 为 30 ℃时丙烯酸在共聚单体中摩尔分数为 94.4% 的树脂保水情况,11 h 后,树脂的保水性能基本不变,可见树脂的保水性能优异.

2.7　树脂保水率

图 7 是经离心机旋转 5 min 后树脂的质量变化情况,从图可以看出,在实验范围内随着单体醋酸乙烯酯组成的降低,保水率略有下降,但仍保持较高的保水率,说明树脂的保水性能好.这是高吸水性树脂与一般吸水材料最大的不同之处.因为一般的吸水材料,是将水吸附于孔隙间,因此,水的保持力很差.高吸水性树脂是通过亲水基对水的亲合力,将水吸收到树脂内部,树脂发生溶胀,接近于化学变化,因此树脂的保水率很好.相对于丙烯酸钠与丙烯酸羟乙酯共聚高吸水性树脂[7]而言,虽然醋酸乙烯酯是亲油性单体,其共聚树脂的吸水倍率略低于前者,但其保水率却远大于丙烯酸钠与丙烯酸羟乙酯共聚高吸水性树脂.

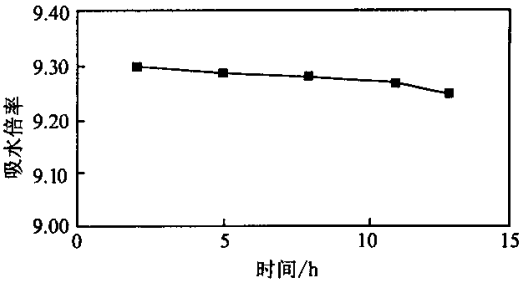
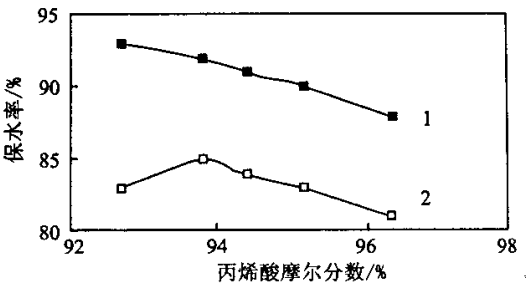


图 6　树脂的保水性

Fig.6　The water-keeping ability of the resin



1、丙烯酸与醋酸乙烯酯 2、丙烯酸与丙烯酸羟乙酯

图 7　树脂保水率与共聚单体组成的关系

Fig.7　The relation between the water-keeping rate of the resin and the proportion of coploymerization monomers

2.8　树脂压缩强度

高吸水性树脂在使用过程中要求有一定强度,其强度包括干凝胶强度和吸水膨胀后凝胶的强度,一般引起注意的是吸水后膨胀凝胶的强度.吸水后凝胶的强度有不同的表示和测试法[8].除上述通过离心分离测定其保水率可间接说明树脂强度(保水率高,强度大)以外,还可测试其压缩强度.经测试,丙烯酸钠与醋酸乙烯酯共聚高吸水性树脂的压缩强度为 130～150 g/cm^2,而丙烯酸钠与丙烯酸羟乙酯共聚高吸水性树脂的压缩强度为 100～110 g/cm^2.上述保水率和压缩强度的测试结果说明前者是一种性能优良的高强度高吸水性树脂.

参考文献

[1] 赵文允,王亦军.功能高分子材料化学[M].北京:化学工业出版社,1996.
[2] 赵兴宝.高吸水树脂的市场现状与预测[J].现代化工,1998,18(4):33~36
[3] 路建美,朱秀林,顾梅.微波法合成聚丙烯酸钠高吸水性树脂[J].高分子材料科学与工程,1996,12(4):55~58
[4] 路建美,朱秀林.高吸水性树脂的合成及性能研究[J].高分子材料科学与工程,1992(1):35~39
[5] 路建美.甲基丙烯酸酯高吸油性树脂的研究[J].石油化工,1995,24(3):161~165
[6] 王丽华,陆敏.膨胀型止水带吸水性能的研究[J].中国建筑防水,1997(5):15~18
[7] 陆敏,沈澄英.丙烯酸钠与丙烯酸羟乙酯共聚高吸水性树脂研究[J].南京理工大学学报,1999,23,(6):554~556
[8] 邹新禧.超强吸水剂[M].北京:化学工业出版社,1991.

(责任编辑:朱 明)

万方数据