

# 聚丙烯酸钠高吸水性树脂的研究

孙伯平<sup>1</sup> 石红锦<sup>2</sup> 赵伟<sup>1</sup> 凌霞<sup>1</sup>

(1. 大庆华科股份有限公司, 大庆 163316; 2. 沈阳化工学院材料科学与工程系, 沈阳 110142)

**摘要** 采用反相悬浮聚合法合成聚丙烯酸钠高吸水性树脂。讨论了水油比、分散剂种类、交联剂用量、引发剂用量、反应温度、中和度及反应时间对树脂吸水率的影响,并研究了其保水率。在最佳条件下合成的聚丙烯酸钠树脂吸水率达606%,在80℃干燥4 h保水率仍达83%,该吸水性树脂还可回收再利用。

**关键词** 高吸水性树脂 反相悬浮聚合 聚丙烯酸钠 吸水率 保水率

高吸水性树脂是一类新型功能高分子材料,具有高吸水性和高保水性,干燥后还可重复使用,同时又具有良好的加工性能和使用性能,可广泛应用于工业、农业、建筑、园艺、卫生等领域。1980年美国首先实现了高吸水性树脂的工业化生产,随后日本、法国、英国、意大利等国都有不同规模的工业化生产。但世界年产量很小,远不能满足市场需要。

我国对高吸水性树脂的研究起步晚,在粒度、吸水速率和吸水率等方面与国外有明显差距,且不能连续化生产,一直停留在实验室阶段。大庆华科股份有限公司引进率先通过部级鉴定的成果,投入大量人力、物力、财力进行生产性开发,顺利通过中试,研制成功“分项控制合成法”新工艺,解决了以上难题,进行了扩大生产,并申报了国家专利,现已达到年产1.5万t的能力。高吸水性树脂的制备方法主要有水溶液聚合法和反相悬浮聚合法。笔者采用反相悬浮聚合法制备了聚丙烯酸钠高吸水性树脂,并研究了影响其吸水率的因素,考察了其保水率。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

丙烯酸:化学纯,吉化公司电石厂;

氢氧化钠:化学纯,大连化学工业公司;

过硫酸钾:分析纯,天津东方化工厂;

*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺:分析纯,大连市轻化工研究所;

Span-60:化学纯,成分为单硬脂酸脱水山梨醇酯,美国ICI公司;

吐温40:化学纯,成分为聚氧乙烯山梨醇酐单棕榈酯,辽宁省化工研究所;

碳酸钙:辽宁海城碳酸钙厂;

环己烷:工业级,辽阳石化化纤公司。

### 1.2 制备方法<sup>[1]</sup>

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计的三口瓶中

加入0.8g分散剂(Span-60或吐温40或碳酸钙)和一定量的环己烷,加热到45℃,搅拌30 min使分散剂充分溶解。称取一定量丙烯酸用浓度为7.5 mol/L的氢氧化钠溶液中和至设定中和度,冷却后依次加入一定量的引发剂过硫酸钾和交联剂*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,搅拌混合,充分溶解后加入三口瓶中升温至70℃搅拌反应1.5 h左右,将反应混合物冷却、抽滤、真空干燥后进行性能测定。

### 1.3 性能测定

#### (1) 吸水率<sup>[2]</sup>

吸水率是指1 g树脂在一定温度、时间下所吸收去离子水的量,可按式(1)计算:

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $Q$ ——吸水率, %;

$m_1$ ——未吸水树脂的质量, g;

$m_2$ ——充分吸水后树脂的质量, g。

#### (2) 保水率<sup>[3]</sup>

称取一定量充分吸水的树脂凝胶,放入恒温烘箱中,测定不同时间时树脂凝胶的质量,保水率可按式(2)计算:

$$B = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $B$ ——保水率, %;

$m_1$ ——定时脱水后树脂凝胶的质量, g;

$m_2$ ——充分吸水后树脂凝胶的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响吸水率的因素

#### (1) 水油比

水油比的变化主要影响反应的散热情况和聚合物分子量的大小,也影响生产效率和后干燥处理。

试验中以丙烯酸为水相, 环己烷为油相, 水油比对树脂吸水率的影响见表 1。

表 1 水油比对树脂吸水率的影响

| 水油比      | 吸水率 / % |
|----------|---------|
| 1 / 2. 0 | 414     |
| 1 / 2. 1 | 432     |
| 1 / 2. 2 | 606     |
| 1 / 2. 3 | 408     |
| 1 / 2. 4 | 400     |

由表 1 可知, 水油比为 1 / 2. 2 时吸水率最高。这是由于在聚合过程中, 水油比过大, 聚合反应速率慢, 聚合物分子量小, 甚至溶于水, 故吸水率较低。而且水油比大时生产效率低, 给后面的干燥工序增加负担。水油比过小, 聚合过程中散热困难, 产生副交联, 也使吸水率降低。

(2) 分散剂种类

表 2 示出不同分散剂对树脂吸水率及其它物理性能的影响。

表 2 不同分散剂对树脂性能的影响

| 分散剂       | 体系稳定性 | 树脂状态 | 吸水率 / % |
|-----------|-------|------|---------|
| Span - 60 | 稳定    | 疏松颗粒 | 606     |
| 吐温 - 40   | 爆聚、粘釜 | 粉状   | 427     |
| 碳酸钙       | 粘釜    | 不呈颗粒 | 230     |

由表 2 可知, 以 Span - 60 为分散剂时吸水率最高, 分散效果最好。

(3) 交联剂用量

表 3 示出交联剂用量对树脂吸水率的影响。

表 3 交联剂用量对树脂吸水率的影响

| 交联剂用量 / g | 吸水率 / % |
|-----------|---------|
| 0. 010    | 304     |
| 0. 015    | 376     |
| 0. 020    | 606     |
| 0. 025    | 600     |
| 0. 030    | 400     |

由表 3 可知, 交联剂用量为 0. 02 g 时吸水率最高。这是因为聚丙烯酸钠树脂是三维网络结构, 当交联剂用量太少时, 树脂未能形成网络结构, 宏观上表现为水溶性。随着交联剂用量的增加, 分子链网络逐渐形成, 故吸水率逐渐提高。形成三维网络结构时, 吸水率达到最大值。交联剂用量继续增加, 树脂网络结构中的交联点增多, 交联点之间的网链变短, 网络结构中的微孔变小, 故吸水率逐渐降低。

(4) 引发剂用量

引发剂的用量不仅影响反应速率、转化率、分子量的大小, 而且会影响到反应是否会发生爆聚。表

4 示出引发剂用量对树脂吸水率的影响。

表 4 引发剂用量对树脂吸水率的影响

| 引发剂用量 / g | 吸水率 / % |
|-----------|---------|
| 0. 02     | 296     |
| 0. 03     | 380     |
| 0. 04     | 606     |
| 0. 05     | 422     |
| 0. 06     | 408     |

由表 4 可知, 引发剂用量为 0. 04 g 时吸水率最高。这是由于引发剂用量较少时, 反应活性中心少, 反应速率慢, 甚至不反应, 导致转化率及交联均匀度低, 故吸水率也低。而且引发剂用量较少时引发反应困难, 诱导期相对较长, 造成反应积累到一定程度突然快速反应, 产生爆聚。引发剂用量较多时, 反应活性中心多, 反应速率快, 反应转化率也较高, 但过多的引发剂会增加大分子自由基终止的机会, 使分子量降低, 链端数目增加, 甚至会出现水溶性, 从而使树脂的吸水率降低。且反应速率快时产生大量反应热, 不易及时散失, 也易导致反应产生爆聚。

(5) 反应温度

反应温度主要影响聚合反应速率, 同时也影响聚合物的分子量、交联密度和反应是否出现爆聚。表 5 示出反应温度对树脂吸水率的影响。

表 5 反应温度对树脂吸水率的影响

| 反应温度 / ℃ | 吸水率 / % |
|----------|---------|
| 60       | 250     |
| 65       | 430     |
| 70       | 606     |
| 75       | 500     |
| 80       | 400     |

由表 5 可知, 反应温度为 70℃ 时吸水率最大。这是因为反应温度低时, 反应速率慢, 反应所需的时间长, 生产效率低, 而且因为温度低, 引发剂分解速率慢, 引发诱导期长, 反应积累到一定阶段会突然爆聚, 且交联度低, 不能使树脂形成有效的三维网络结构, 故吸水率较低。随着反应温度升高, 体系粘度下降, 单体易于分散, 而且有利于引发剂的分解, 单体转化率高, 吸水率增加。但温度过高树脂分子量小且分布不均匀, 导致吸水率降低; 且温度过高时反应热难以散去, 造成局部产物自交联, 降低吸水率。温度过高还使引发剂分解速率快, 反应速率较快, 反应热散失困难, 易产生爆聚。

(6) 中和度

从吸水机理可知, 亲水基团是高吸水性树脂能够完成吸水过程的原动力。丙烯酸的中和度直接影

响到树脂分子链上的亲水基团数目的多少,从而影响到树脂的吸水能力。表6示出中和度对树脂吸水率的影响。

表6 中和度对树脂吸水率的影响

| 中和度 / % | 吸水率 / % |
|---------|---------|
| 70      | 162     |
| 75      | 606     |
| 80      | 432     |
| 85      | 200     |
| 90      | 160     |

由表6可知,中和度为75%时吸水率最高。这是因为中和度低时,反应液酸性大,聚合速率快,易引起爆聚,产生酸酐副交联且树脂分子链上的一COOH基团电离程度低,分子链及网络在吸水时呈收缩状态,产生的渗透压及亲和力小,故吸水率低。随着中和度的增加,分子链上电离的一COO<sup>-</sup>基团增加,由于一COO<sup>-</sup>基团的排斥作用,分子链伸直,网络膨胀,同时产生的渗透压及亲和力增大,因而吸水率提高。中和度过高时,网络结构上的离子浓度较大,水分子和离子之间的氢键数量多且作用力强。由于氢键具有方向性,氢键结合的水分子在空间上有一定的取向,相邻的氢键彼此干扰排斥,此外,相邻的一COO<sup>-</sup>基团亦相互排斥,限制分子链的自由运动,使树脂的微孔不能充分发挥其贮水能力,故树脂的吸水率较低。

(7) 反应时间

在上述最佳水油比、分散剂种类、交联剂用量、引发剂用量、反应温度及中和度条件下考察反应时间对树脂吸水率的影响,结果见表7。

表7 反应时间对树脂吸水率的影响

| 反应时间 / h | 吸水率 / % |
|----------|---------|
| 1.00     | 280     |
| 1.25     | 356     |
| 1.50     | 606     |
| 1.75     | 480     |
| 2.00     | 450     |

由表7可知,随反应时间的增加吸水率先提高后降低,反应时间为1.5 h时吸水率达最大值。这符合自由基反应规律,反应开始时随时间增加可以

增加聚合程度;反应到1.5 h后,反应趋于平衡,达到稳态聚合阶段,生成速率与消失速率相等,构成了动态平衡,但反应时间过长,会造成树脂降解,分子量变小,吸水率降低。

2.2 保水率

在上述最佳条件下,考察不同温度下树脂保水率与时间的关系,结果见表8。

表8 不同温度下树脂保水率与时间的关系

| 时间 / h | 保水率 / % |     |     |
|--------|---------|-----|-----|
|        | 40℃     | 60℃ | 80℃ |
| 1      | 96      | 92  | 90  |
| 2      | 93      | 91  | 88  |
| 3      | 89      | 88  | 86  |
| 4      | 88      | 85  | 83  |

由表8可知,聚丙烯酸钠的保水性较好,即使在80℃干燥4 h保水率仍达83%。经相同时间干燥,40℃、60℃、80℃下的保水率呈递减趋势。

2.3 树脂的回收再利用

该聚丙烯酸钠高吸水性树脂可以回收再利用,其第一次吸水的最高吸水率为606%,将吸过水的树脂用烘箱烘干,再次吸水后其吸水率仍达546%。

3 结论

(1) 采用反相悬浮聚合法,以过硫酸钾为引发剂、N,N-亚甲基双丙烯酸酰胺为交联剂、Span-60为分散剂合成了聚丙烯酸钠高吸水性树脂。

(2) 合成聚丙烯酸钠的最佳工艺条件为:单体/引发剂/交联剂=100/0.04/0.02,水油比1/2.2,中和度75%,反应温度70℃,反应时间1.5 h。在该条件下合成的树脂的吸水率达606%。

(3) 聚丙烯酸钠的保水性较好,在80℃干燥4 h保水率仍达83%。

(4) 聚丙烯酸钠吸水后可以干燥再利用。

参考文献

1 郭建维,崔英德,康正,等.静态溶液聚合法合成SA-4P-SPS型高吸水性树脂.精细化工,2001,18(6):348

2 默丽敏,王锡臣,顶爱民.耐盐性高吸水树脂的合成研究.现代塑料加工应用,2000,12(2):21

3 迟克彬.高吸水性树脂的合成性能研究.陕西化工,2000,29(2):36

STUDY ON SODIUM POLYACRYLATE SUPER HYDROSCOPICITY RESIN

Sun Boping<sup>1</sup>, Shi Hongjin<sup>2</sup>, Zhao Wei<sup>1</sup>, Ling Xia<sup>1</sup>

(1. Daqing Huake Co. Ltd., Daqing 163316, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**ABSTRACT** Inverse suspension polymerization was adopted to synthesize sodium polyacrylate super hydroscopicity resin. The

effects of water phase to oil phase ratio, dispersant species, cross-linking agent and initiator dosage, reaction temperature, neutralization degree, and reaction time on the water absorption were discussed; and the water capacity was studied. The water absorption reached 606%, water capacity still kept 83% after 4h baking at 80 °C when sodium polyacrylate was synthesized at the optimal formula. The hydroscopicity resin could be reused.

**KEYWORDS** super hydroscopicity resin, inverse suspension polymerization, sodium polyacrylate, water absorption, water capacity

### 埋地排水用金属增强螺旋波纹管研发成功

成都金石东方工业有限公司研发的埋地排水用金属增强螺旋波纹管为大口径(直径  $\geq 800$  mm)埋地排水管提供了一种经济实用的解决方案。该产品是国内首创,填补了国内高刚度、轻质量塑料复合排水管的空白,已申请了专利。目前该管材已取得国家化学建材测试中心的权威检测报告,它符合 GB/T 19472.2 - 2004《埋地用聚乙烯(PE)结构壁管道系统 第2部分:聚乙烯缠绕结构壁管材》的全部性能指标,同时增强了 PE 与钢板结合强度、钢板质量等几项特殊的要求。

埋地排水用金属增强螺旋波纹管是一种将 PE 与钢熔融复合的结构壁管,管壁结构由三个层次构成:内层是一个连续实壁 PE 管,内层管外为折成倒“U”形的环形波状钢板增强体,在钢板增强体外为与钢板增强体波形相同的外层 PE。

与全塑料双壁波纹管和双重壁缠绕管相比,这种新型管材具有以下优点:

(1) 管材的管壁结构是熔融复合的整体,各层粘合的牢度非常好。而且,为了增加钢板和 PE 之间的熔接强度,还在钢板和 PE 之间设置了过渡层,过渡层材料除了使 PE 和钢板结合能力增强外,还有很强的阻隔氧、水分的作用,避免钢板的腐蚀。

(2) 管材的刚度高、质量轻、成本低,原材料成本仅是双重壁管的 33% ~41%,每米管材(1200 mm)的原材料价格便宜 700 多元。

管材的生产工艺过程是:在主机上先缠绕一个实壁 PE 内层管,将折成倒“U”形的钢板增强体放置在实壁 PE 内层管的设计位置上,再在其外部挤出复合一层与钢板增强体波形相同的 PE 外层,通过整型、定型、冷却、切割后就可得到成品管材。

管材的连接主要有 3 种:

(1) 焊接连接。用手持挤出机将内层管焊接起来,管材外壁包覆不锈钢卡箍,这种连接方式的管材主要用于生活和工业废水管网及污水处理系统。

(2) 热缩套及热缩带连接。采用交联聚乙烯热缩套,经火焰加热后收缩而成。这种连接方式主要用于雨水管网、道路涵洞、城市生活污水排水网等。

(3) 卡箍连接。在接头相邻的波谷中放置膨胀橡胶条,再包上弹性止水垫,最后用不锈钢卡箍包紧。这种连接方式主要用于雨水管网、道路涵洞及完全无压排水、灌溉、暗渠

等。成都金石东方工业有限公司还将生产的成套设备交付多家用户使用,管材已在四川、云南、浙江、山东等地推广应用,市场反映良好。

(杨超)

### 再生塑料一次成型吹桶机面市

山东省莱州市盛达塑料厂研制的再生塑料一次成型吹桶机日前正式投放市场。

该机采用废旧塑料原料直接生产加工出各种塑料桶,整套机组配套完善,可以自动连续生产。由于该机设置了特殊的排气装置和采用独特的二级塑化工艺,彻底解决了废旧塑料滤除杂质和易产生气泡的技术难题,消除了传统吹桶工艺中多人操作和将原料用辅机加工塑化再入主机的繁琐工序,提高工作效率 2 倍以上,节电降耗在 50% 以上。两人操作 24 h 可产桶 800 ~1000 只,可生产规格在 15 ~30 L 之间各种型号和形状的塑料桶。用该机生产出的塑料桶桶壁均匀、表面光滑、整体强度高、耐腐蚀,是一项收旧利废的新型环保实用机械。

(于明忠)

### 大连齐化公司高品质环氧树脂装置投产

大连齐化化工有限公司是齐化集团下属的六家控股子公司之一,是齐化集团于 2002 年投资 2.3 亿元在大连建设的一家专业生产高品质环氧树脂的企业。公司引进具有国际先进水平的日本技术和设备,前不久建成世界单套生产线生产能力最大的 2 万 t/a 高品质液体、固体和溴化环氧树脂装置。该项目被列为国家重点技术改造“双高一优”导向性计划项目。

公司所生产的高纯、电子级、通用型环氧树脂产品,可用于覆铜板、电子封装、涂料、环氧地坪等领域,可替代进口产品,年销售收入可达 4.5 亿元,成为国内环氧树脂生产领域的佼佼者。

(沈镇平)

### 美国公司推出耐久性强新型片材

美国 Spartech 公司新近推出一组成型片材,专门为提高户外部件的耐久性而设计,可广泛用于卡车、休闲车、温泉、池塘、浴缸、建筑等。

Enviro - Guard 是抗菌片材,由单层 ABS 和共挤出丙烯酸酯/ABS 组成,用于淋浴、温泉和浴缸等设施,可长期抑制细菌的生长;SoundX Plus 是共挤出的聚烯烃,采用矿物质填充,隔音效果好,且表层可阻止湿气的渗透,主要用于汽车、卡车和 RV 板;Solarex SV 是用抗紫外线的聚酯制成,用于建筑材料,单层片材的耐化学药品性和冲击强度超越了通用的丙烯酸酯片材;Millennium V 是基于 PC/ABS 合金的片材,具有优异的线胀系数和尺寸稳定性。

(钟信)