

分散剂对三元共聚反相悬浮聚合法合成高吸水性树脂的影响*

董 锐

(盐城工学院 材料工程系,江苏 盐城 224003)

摘 要:以丙烯酸、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为原料,过硫酸钾为引发剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,环己烷为连续相,水为分散相,用反相悬浮聚合法合成了一系列高吸水性树脂,考察了分散剂种类、用量、混合分散剂、防粘剂对树脂物理状态和吸水性能的影响。

关键词:高吸水性树脂;反相悬浮聚合;三元共聚;分散剂

中图分类号:TQ322.4

文献标识码:A

文章编号:1671-532X(2003)01-0019-03

高吸水性树脂是一种具有超强吸水能力的功能性高分子材料,受压时保水性能优良,已广泛应用于卫生用品、农林园艺、土木建筑、轻工化工等领域,其中在个人卫生用品中(如婴儿纸尿裤、妇女卫生巾)的耗量最大,占高吸水性树脂总量的95%以上^[1]。目前高吸水性树脂主要有两大类,一类是淀粉或纤维素与乙烯基单体的接枝共聚物,另一类为合成树脂。20世纪70、80年代是接枝型高吸水性树脂发展的高峰期,当前则绝大多数为聚丙烯酸盐类合成树脂。聚丙烯酸盐类吸水性树脂的合成主要采用溶液聚合、反相悬浮及反相乳液聚合。其中反相悬浮聚合法因生产工艺简单,后处理方便,易获得颗粒状树脂而得到研究者的广泛重视。根据文献报道,目前较多采用丙烯酰胺的二元共聚,有关三元共聚的报道较少,且采用的是溶液聚合法^[2]。笔者曾以丙烯酸、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为原料,过硫酸钾为引发剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,环己烷为连续相,水为分散相,用反相悬浮聚合法合成了一系列高吸水性树脂^[3]。由于分散剂的选择对悬浮聚合产物颗粒形态的影响至关重要,本文研究了不同种类分散剂、混合分散剂以及防粘剂对产物性状和吸水性能的影响。有关这方面的研究未见文献报道。

1 实验

1.1 原料

单体:丙烯酸(Ac)(化学纯),丙烯酰胺(Am)(化学纯),2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(Amps)(化学纯);中和剂:氢氧化钠(化学纯);引发剂:过硫酸钾(分析纯);交联剂:N,N-亚甲基双丙烯酰胺(Bis)(分析纯);分散剂:司班-60(Span-60),单甘酯,均为化学纯,十六醇磷酸酯和十八醇磷酸酯自制;防粘剂:聚乙二醇-2000(PEG-2000),聚乙二醇-6000(PEG-6000),均为化学纯。

1.2 合成条件

固定油水体积比3:1,在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中加入溶有分散剂的环己烷溶液,通氮驱氧,加热到60℃,控制搅拌转速200~300 r/min,搅拌30 min使分散剂充分溶解。用一小烧杯称取一定量的丙烯酸,然后用浓度为7.5 mol/L的氢氧化钠水溶液中和至设定中和度(1.0),冷却至室温,加入丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸,使单体配比Ac:Am:Amp(摩尔比)为90:6:4。交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺,用量为0.060%(单体总质量),通氮驱氧,将此混合溶液倒入滴液漏斗中,将滴液漏斗中的混合单体以1~2 dr/s的速度滴入四颈瓶中,滴毕继续在60℃恒温反应2 h,然后将产物从反应瓶中倒出,抽滤,洗涤,60℃真空干燥后得小颗粒聚合物^[3]。

* 收稿日期:2003-01-11

作者简介:董锐(1967-),女,江苏盐城人,盐城工学院讲师,硕士,主要从事应用化学的研究。

1.3 吸水性能测定^[4]

吸水率的测定:称取 1.0 g 干燥的树脂于烧杯中,加入 1000 mL 去离子水,加盖防水蒸发。在室温下让其吸至饱和后,用 500 目滤布过滤剩余的去离子水,再量其体积。以 0.9% NaCl 水溶液代替去离子水,操作同上。

吸水率(mL/g)=(加入水总体积-滤出水总体积)/干燥聚合物质量

为叙述方便,定义:单体配比为总单体中各单体的摩尔数之比,交联剂用量为交联剂占总单体的质量百分数,丙烯酸中和度为丙烯酸中和摩尔分率,引发剂用量为每克单体所用的引发剂克数。分散剂用量为分散剂占总单体的质量百分数。防粘剂用量为防粘剂占总单体的质量百分数。

2 结果与讨论

2.1 不同悬浮分散剂对吸水树脂性状的影响

十六醇磷酸酯和十八醇磷酸酯作为反相悬浮分散剂,一般用量在 6.67% ~ 13.33%(分散剂对单体质量百分比,下同)之间时,可得到吸水率较高的树脂。但由于磷酸酯的 HLB(Hydrophile Lipophile Balance)值较高,产物是高含水的凝胶状并夹杂少量固体粒状物质。树脂吸水率一般不超过 500 mL/g,吸盐水率不超过 85 mL/g。相比而言,十八醇磷酸酯作为分散剂所得树脂吸水率较高(表 1),这与文献报道相一致^[5]。

表 1 十六醇磷酸酯和十八醇磷酸酯作为分散剂对吸水树脂性能的影响

Table 1 The effect of dispersion agent cetyl phosphate and stearic phosphate on the properties of water - absorption resin				
十六醇磷酸酯 /%	十八醇磷酸酯 /%	产物形态	吸水率 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	吸盐水率 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
6.67		凝胶	320	70
13.33		凝胶	400	67
20.00		凝胶	315	60
	6.67	凝胶	450	98
	13.33	凝胶	445	78
	20.00	凝胶	420	80

司班-60 和单甘酯作为反相悬浮分散剂,一般在用量为 3.33% ~ 6.67% 之间时,得到的树脂吸水性能比磷酸酯好。吸水率一般可达到 600 ~ 700 mL/g,吸盐水率在 80 ~ 100 mL/g 左右(表 2)。司班-60($\text{HLB}=4.7$)和单甘酯($\text{HLB}=3.8$)HLB 值比

磷酸酯小,得到的产物是较硬的凝胶,夹杂少量固体粒状物,该凝胶吸水后,保水性能较强,不易挤出水。为调整分散剂的 HLB 值以得到较好的聚合体系,我们将十八醇磷酸酯与司班-60 或单甘酯以不同比例混配作分散剂。从结果可见(表 3),与磷酸酯混配的司班-60 或单甘酯比例提高,有利于提高树脂的吸水率和吸盐水率。得到的产物是凝胶和少量固体粒状、无粘稠产物。这说明司班-60 或单甘酯的存在有利于交联聚合物的形成,粘稠产物可能是线型聚丙烯酸钠和少量交联的聚丙烯酸钠)减少和产率提高也从另一方面说明用 HLB 值较小的司班-60 或单甘酯(尤其是单甘酯)作分散剂,有利于聚合物的分子量和交联度的提高。

表 2 司班-60 和单甘酯作分散剂对吸水树脂性能的影响

Table 2 The effect of dispersion agent Span-60 and glycerol mono - stearate on the properties of water - absorption resin				
司班-60 /%	单甘酯 /%	产物形态	吸水率 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	吸盐水率 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
3.33		颗粒状	550	85
6.67		细粒状	770	95
13.33		粘稠状	280	65
	3.33	硬凝胶	720	88
	6.67	颗粒状	870	110
	13.33	粘稠状	410	70

表 3 十八醇磷酸酯与司班-60 或单甘酯作分散剂对吸水树脂性能的影响

Table 3 The effect of mixed dispersion agents stearic phosphate with Span-60 or glycerol mono-stearate on the properties of water-absorption resin				
磷酸酯:司班-600 /质量比	磷酸酯:单甘酯 质量比	产物形态	吸水率 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	吸盐水率 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
1:1(6.67)		硬凝胶	420	55
2:1(10.00)		硬凝胶	400	80
1:2(10.00)		硬凝胶	660	95
	1:1(6.67)	颗粒状	750	105
	2:1(10.00)	颗粒状	480	80
	1:2(10.00)	颗粒状	720	98

2.2 防粘剂对吸水树脂性状的影响

在 70 ℃ 以下以各种温度使用不同量的交联剂和引发剂进行实验时,均难得到全部颗粒状的产物(得到的往往是吸水的凝胶状固体产物)。这种状态可能并非全由聚合物爆聚所造成,因为高吸水性树脂的反相悬浮聚合与普通的非吸水性树脂的反相悬浮聚合不同,非吸水性树脂的反相悬

浮聚合只需合适的分散剂 ,并控制条件防止爆聚 ,一般均能得到颗粒状产物。但高吸水性树脂在反相悬浮聚合时 ,分散微粒中所形成的交联网状树脂微粒 ,随着微粒生长会不断的吸水成小颗粒的含水凝胶 ,这些 小颗粒的含水凝胶(micro-hydro-gel)随着颗粒变大和搅拌 ,最终会粘结融合成块。为防止树脂微粒的吸水、粘结融合 ,有些文献报道采用防粘剂来阻止这种情况发生 ,如用乙基纤维素、淀粉醋酸酯等^[5~6]。

我们采用 PEG-2000 和 PEG-6000 做防粘剂 ,

表 4 反相悬浮聚合时防粘剂聚乙二醇(PEG)的作用

Table 4 The effect of PEG as antiadhesion agent on inverse suspension

PEG-2000 /%	PEG-6000 /%	PEG-2000: PEG-6000 重量比	产物形态	吸水率 /mL·g ⁻¹	吸盐率 /mL·g ⁻¹
6.67			颗粒状	830	110
3.33			颗粒状	700	85
	6.67		硬凝胶	620	82
	3.33		硬凝胶	585	102
		1:1(6.67)	颗粒状	850	130
		1:2(10.00)	颗粒状	790	108
		2:1(10.00)	颗粒状	810	97

2.3 其它因素对吸水树脂性状的影响

影响树脂颗粒大小和形状的除了分散剂性质和用量这个因素外 ,还与搅拌强度、水与单体比例、聚合温度、引发剂种类和用量、其它添加剂等因素有关。一般搅拌强度愈大 ,树脂颗粒愈细。转速过低 ,粒子将粘结成饼状。水与单体质量比多波动在 1:1 至 3:1 范围内 ,水少容易结饼或粒子变粗 ,水多则粒子变细 ,粒径分布狭窄^[7]。

3 结论

(1)分散剂的种类和用量对产物吸水率和吸

为调整其极性亦采用两者混配作防粘剂。从表 4 可知 ,它们均有一定的防粘效果。单采用 PEG-2000 或 PEG-6000 ,效果均不太理想 ,但可以看出 PEG-2000 的防粘效果优于 PEG-6000。若两者相混 ,以 PEG-2000:PEG-6000 = 1:1(质量比)效果最好 ,可得到颗粒状产物 ,且吸水和吸盐率亦大幅度提高 ,说明防粘剂有效地防止了吸水树脂微粒的吸水融合 ,并使微粒的分子量和交联度有所增加 ,导致了吸水率的提高。

盐水率有很大影响。在相同的温度、引发剂、交联剂条件下 ,采用单甘酯或磷酸与单甘酯 1:1 复配 ,用量在 6.67% 时 ,得到的产品吸水率可达 870 mL/g 左右 ,吸盐率 110 mL/g 左右 ,性能较好。

(2)防粘剂可以有效的防止吸水树脂微粒的吸水融合 ,使吸水和吸盐率大幅度提高。以 PEG-2000:PEG-6000 = 1:1(质量比)效果最好 ,可得到颗粒状产物 ,产品吸水率可达 850 mL/g 左右 ,吸盐率 130 mL/g 左右 ,性能较好。

参考文献 :

[1] 张卫英 ,李晓 ,刘建昌 ,等 .聚丙烯酸钠高吸水性树脂的制备及性能研究 [J].精细化工 ,2000 (9) :531 - 533 .
[2] 王晓东 ,王仁远 .三元共聚合成高吸水性树脂的研究 [J].化学工程师 ,2001 (4) :1 - 3 .
[3] 董锐 ,郑雪琴 .三元共聚反相悬浮聚合合法合成高吸水性树脂的研究 [J].江苏化工 ,2002 (10) :43 - 45 .
[4] 陈时忠 ,徐伟亮 .聚丙烯酸吸水树脂的反相悬浮聚合研究 [J].科技通报 ,2001 ,17 (1) :52 - 55 .
[5] 徐伟亮 .分散剂对反相悬浮聚合吸水树脂性状的影响 [J].浙江大学学报 ,2000 ,26 (2) :184 - 186 .
[6] 田大昕 ,过俊石 ,谢洪泉 .反相悬浮聚合合法合成超强吸水剂 [J].应用化学 ,1997 ,14 (5) :15 .
[7] 潘祖仁 .高分子化学 [M].北京 :化学工业出版社 ,1997 .

夹具设计经过“设计—分析—改进设计”的几轮循环,得到更为优化的结构设计方案,提供了一条新的途径。

(2) 当激励频率接近夹具的固有频率时,振幅急剧增大,若结构阻尼大时,因其吸收的能量随位

移的增大而急剧增大,振动响应的位移也就随之急剧减小,进而使振幅值保持为一有限值。由于在宽带随机振动环境下使夹具在试验频带范围内无谐振峰是不现实的,因此在设计过程中应增大夹具的结构阻尼从而降低共振时的传递率。

参考文献:

- [1] 戴诗亮. 随机振动实验技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 1992.
- [2] Reymond Michael. MSC/NASTRAN User's Manual[M]. The MacNeal-Schwendler Corporation, 1991.
- [3] Blakely Ken. Basic Dynamic Analysis[M]. MSC/NASTRAN User's Guide Version 68, The MacNeal-Schwendler Corporation, 1993.

Random Vibration Response Analysis of the Fixture

ZHOU Lin-zhen, WANG Xin-min

(Institute of Vibration Engineering Research, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Jiangsu Nanjing 210016, China)

Abstract: Based on MSC/NASTRAN and PANTAN, this article establishes a model of FEM in the fixture figuring in random vibration tests and analyzes the forced random vibration response. It provides a new method to improve the fixture designing. A large mass method is applied to excite the based acceleration.

Keywords: the fixture; FEM (finite element method); random vibration

(上接第 21 页)

Effect of dispersion agent on Inverse Suspension Copolymerization of Acrylic Acid and Acrylamide and 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid for High Water Absorbency Resin

DONG Rui

(Department of Material Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: A series of high water absorbency resins was synthesized by means of inverse suspension polymerization with acrylic acid (Ac) and acrylamide (Am) and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (Amps) as raw materials, potassium persulfate as initiator, N,N-methylenbisacrylamide (Bis) as crosslinker, cyclohexane as continuous phase and water as dispersed phase. The effects on the physical properties and water absorption ability were studied with different dispersion agents and amounts, mixed dispersion agents and anti-adhesion agents.

Keywords: high water absorbency resin; inverse suspension polymerization; ternary copolymerization; dispersion agents