

# 光聚合法合成聚丙烯酸-丙烯酸钠高吸水性树脂

林纪辰 黄毓礼\* 熊光超

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 以丙烯酸为原料, N, N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用光聚合的方法合成了聚丙烯酸-丙烯酸钠高吸水性树脂, 并对光引发剂用量、曝光时间、丙烯酸中和度以及交联剂用量等对光聚合反应的影响和对产物吸水性能的影响进行了研究。所制得的吸水性树脂吸水率达 1 550 mL/g, 对 0.9% NaCl 溶液的吸液率为 160 mL/g。

**关键词:** 光聚合; 丙烯酸-丙烯酸钠共聚; 高吸水性树脂

**中图分类号:** TQ 325.7; O 631

## 引言

聚丙烯酸-丙烯酸钠是合成高吸水性树脂中最主要的一种, 它的合成目前主要采用水溶液聚合<sup>[1~5]</sup>和反相悬浮聚合<sup>[6~9]</sup>。本文尝试着用光聚合的方法直接合成聚丙烯酸-丙烯酸钠吸水性树脂, 具有工艺简单、反应时间短、容易操作等特点。用这种方法合成吸水性树脂, 目前尚未见报道。文中还对影响光聚合和产物吸水性能的因素进行了研究, 为选择合成条件提供了依据, 也为合成丙烯酸系吸水性树脂开辟了一条新的途径。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

丙烯酸, 聚合级, 北京东方化工厂; 氢氧化钠, AR 级, 北京化工厂; 2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮, AR 级, Ciba-Geigy 公司; N, N-亚甲基双丙烯酰胺, CP 级, 北京化工厂。

### 1.2 设备

高压汞灯, 700 W, 北京化工大学组装。

### 1.3 聚合方法

将丙烯酸用氢氧化钠水溶液中和至一定中和度, 加入光引发剂、交联剂等, 混合后放在 UV 灯下照射一定时间, 取出, 烘干, 粉碎后备用。

### 1.4 性能测试

吸水率: 采用自然过滤法测定<sup>[10]</sup>。即取一定量

的吸水性树脂, 放入大量水中浸泡, 待溶胀饱和后, 用筛网将剩余的水溶液滤去。吸水率用  $Q$  (mL/g) 表示。

吸水速率: 采用自然过滤法测定。即取一定量的吸水性树脂, 装入 300 目的网袋内再放入水中, 每隔一定的时间, 测被吸收水的质量。吸水速率用  $Q$  (g/g·min) 表示。

交联率: 称取一定量的吸水性树脂, 放入大量水中, 待溶胀饱和后, 用筛网将剩余的水溶液滤去, 取出交联物, 烘干恒重, 计算交联率  $G$  (%) :

$$G = \frac{\text{恒重交联物质量}}{\text{吸水性树脂质量}} \times 100\%$$

双键含量: 按照 GB10533—89《水处理剂聚丙烯酸》标准, 采用碘量法测定吸水性树脂中双键的含量。即称取一定量的吸水性树脂, 放入大量水中, 待溶胀饱和后, 用筛网将交联物滤去, 剩余的水溶液用碘量法测定其双键含量。双键含量以样品中所含的丙烯酸的质量分数  $w$  (AA) 计。

$$w(\text{AA}) = \frac{(V_0 - V) \times c \times M(\text{AA}) / 2}{m} \times 100\%$$

式中,  $V_0$  为空白样所消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  体积 (mL);  $V$  为试样所消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  体积 (mL);  $c$  为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的浓度 (mol/L);  $m$  为试样的质量 (g);  $M(\text{AA})$  为丙烯酸的摩尔质量 (g/mol)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光引发剂浓度的影响

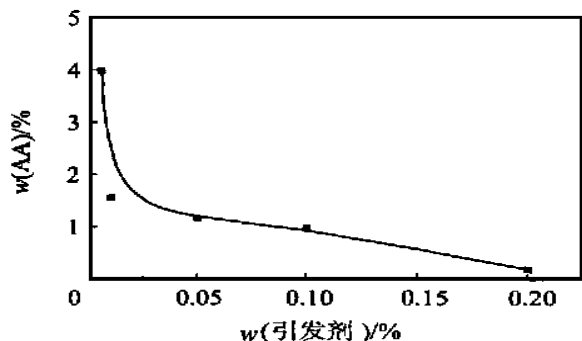
在光聚合中, 光引发剂是影响光聚合最关键的因素, 对于一定的光引发剂而言, 其用量对于聚合过程和聚合物性能有很大的影响, 如图 1、2 所示。从

收稿日期: 2000-05-19

第一作者: 女, 1961 年生, 博士生

\*通讯联系人

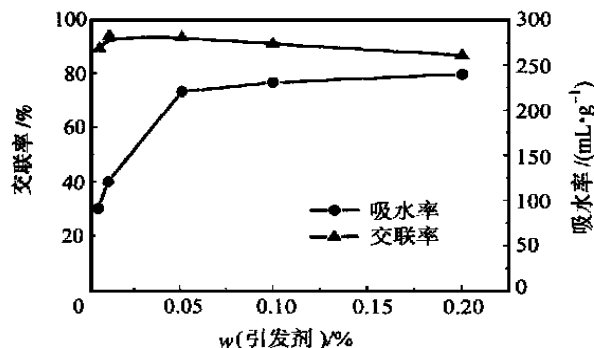
图中可以看出,随着引发剂用量的增加,双键含量降低,吸水率增大。说明在曝光时间一定的情况下,增



曝光时间 = 10 min; 中和度 = 70 %;  $x(\text{交联剂}) = 0.13 \%$

图 1 引发剂用量对双键含量的影响

Fig. 1 Effect of photoinitiators concentration on the content of double bond



曝光时间 = 10 min; 中和度 = 70 %;  $x(\text{交联剂}) = 0.13 \%$

图 2 引发剂用量对交联率和吸水率的影响

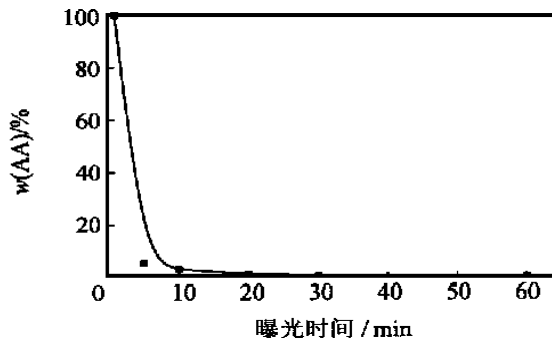
Fig. 2 Effect of photoinitiators concentration on water absorption and cross-linked fraction

加引发剂用量可以使聚合反应更完全,因此,双键含量降低,吸水性能增强。但随着引发剂用量的增加,交联率先是增加,然后逐渐降低,原因可能是:在引发剂用量小于 0.01 % (质量分数) 时,由于引发剂用量很低,活性点太少,很难发生交联,此时,增加引发剂用量,活性点增加,容易发生交联反应,因此,交联率增加;但当引发剂用量大于 0.01 % 时,由于引发剂用量较大,活性点较多,容易生成小分子量线型聚合物,因此,增加引发剂用量,会使交联率降低。实验表明,引发剂用量控制在 0.1 % 左右得到的吸水性树脂性能最好。

## 2.2 曝光时间的影响

在引发剂用量一定的情况下,曝光时间对吸水性树脂性能的影响如图 3、4 所示。从图中看出,在引发剂一定的情况下,随着曝光时间的延长,吸水率

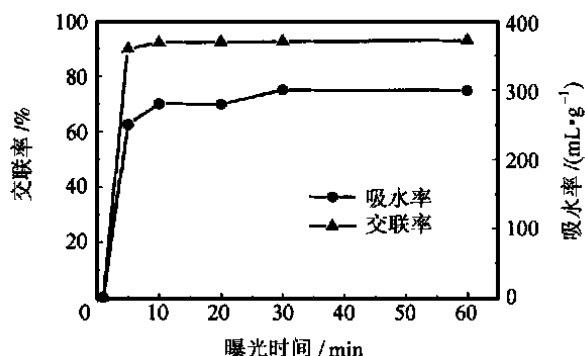
增大,双键含量降低,交联率略有增加。说明延长曝光时间能够使光聚合反应更完全,因此,双键含量降低,吸水性增强。但曝光时间在 10 min 以上时,如果继续延长曝光时间,吸水率和交联率增加缓慢,双键含量略有降低,所以,曝光时间可以控制在 10 min 左右。



$w(\text{引发剂}) = 0.1 \%$ ; 中和度 = 70 %;  $x(\text{交联剂}) = 0.13 \%$

图 3 曝光时间对双键含量的影响

Fig. 3 Effect of exposure time on the content of double bond



$w(\text{引发剂}) = 0.1 \%$ ; 中和度 = 70 %;  $x(\text{交联剂}) = 0.13 \%$

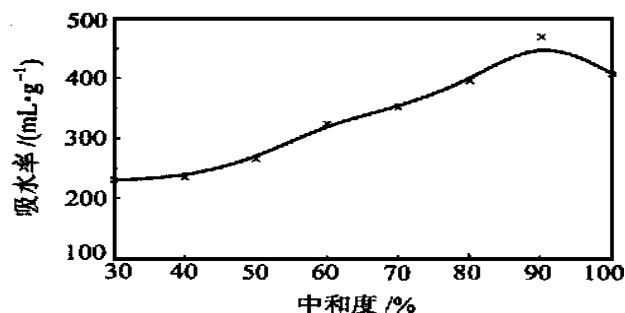
图 4 曝光时间对交联率和吸水率的影响

Fig. 4 Effect of exposure time on water absorption and cross-linked fraction

## 2.3 中和度的影响

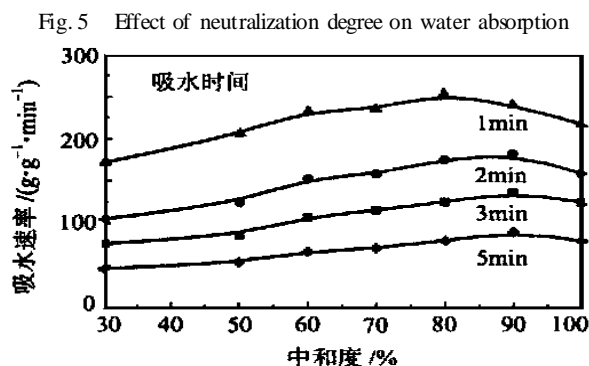
在合成聚丙烯酸-丙烯酸钠吸水性树脂时,丙烯酸的中和度对于聚合物的吸水性能有很大的影响,本文用 18 % NaOH 水溶液进行中和,得到不同中和度的丙烯酸钠,然后进行光聚合,其结果如图 5、6 所示。

从图 5、6 中可见:当中和度小于 90 % 时,随着中和度的增加,吸水率和吸水速率增大。这是因为,随着中和度的增加,吸水性树脂中  $-\text{COOH}$  的含量减小,  $-\text{COONa}$  的含量增大,  $-\text{COONa}$  的亲水性比  $-\text{COOH}$  大,加上  $-\text{COO}^-$  离子间的排斥作用使得交联网扩张以克服网状结构的弹性而引起的阻碍分子扩张的作用,因此,吸水性增强,吸水率和吸水速



$w(\text{引发剂}) = 0.055\%$ ; 曝光时间 = 20 min;  
 $w(\text{NaOH}) = 18\%$ ;  $x(\text{交联剂}) = 0.13\%$

图 5 中和度对吸水率的影响



$w(\text{引发剂}) = 0.055\%$ ; 曝光时间 = 20 min;  
 $w(\text{NaOH}) = 18\%$ ;  $x(\text{交联剂}) = 0.13\%$

图 6 中和度对吸水速率的影响

Fig. 6 Effect of neutralization degree on water absorption rate

率增大。另外,根据 Flory 公式<sup>[10]</sup>

$$Q^{5/3} = \left[ \left( \frac{i}{2V_u S^{1/2}} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{X_1}{V_1} \right] / \frac{V_e}{V_0}$$

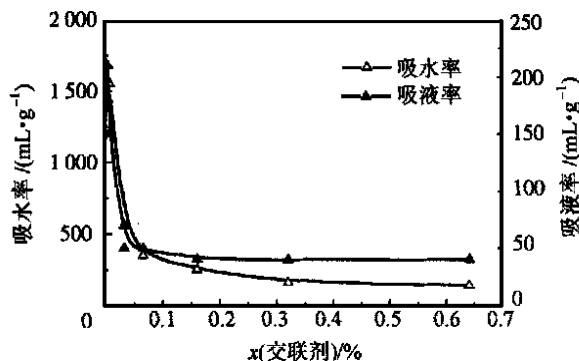
式中:  $Q$  为吸水率,即吸水后的质量/吸水前的质量;  $i/V_u$  为固定在树脂上的电荷密度;  $S$  为外部溶液中电解质的离子浓度;  $(1/2 - X_1)/V_1$  为高分子电解质与水的亲和力;  $V_e/V_0$  为树脂的交联密度。

在聚丙烯酸-丙烯酸钠树脂中,  $-\text{COONa}$  含量越高,电荷密度越高,所以,吸水率越大。当中和度大于 90%,随着中和度在增加,吸水率和吸水速率降低。原因是:随着中和度的增加,丙烯酸钠的溶解性降低,当中和度大于 90% 时,将会有丙烯酸钠固体析出,因此,体系的透明度降低,影响 UV 光的透射,光聚合反应将会受到影响,所以,中和度最好控制在 70%~90%。

## 2.4 交联剂用量的影响

本文以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂,研

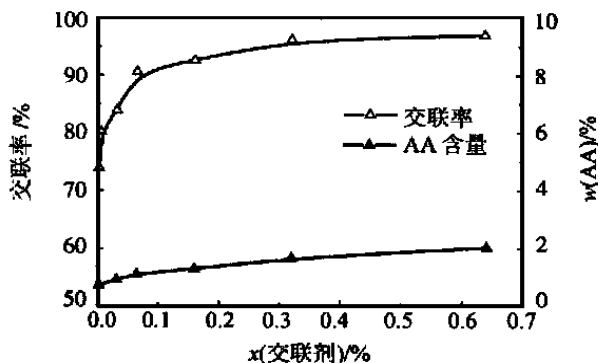
究了交联剂用量对聚合物性能的影响(见图 7、8)。



$w(\text{引发剂}) = 0.1\%$ ; 曝光时间 = 5 min; 中和度 = 80%

图 7 交联剂浓度对吸水率和吸液率的影响

Fig. 7 Effect of concentration of crosslinking agent on water absorption and 0.9% NaCl (aq)



$w(\text{引发剂}) = 0.1\%$ ; 曝光时间 = 5 min; 中和度 = 80%

图 8 交联剂浓度对交联率和双键含量的影响

Fig. 8 Effect of concentration of crosslinking agent on crosslinked fraction and content of double bond

从图 7、8 中看出:随着 N,N-亚甲基双丙烯酰胺交联剂用量的增加,交联率增大,导致吸水率和对 0.9% NaCl 溶液的吸液率急剧下降。说明交联剂的用量对交联物网状结构有很大影响,交联剂用量增加,交联密度增大,因此,交联率增大;同时交联网络强度增强,弹性降低,交联网络弹性降低阻碍了  $-\text{COONa}$  离子间排斥所引起的分子扩张,因此,吸水性和对盐水的吸收率降低;为了增强吸水性,可以适当降低交联剂用量。此外,当交联剂浓度增加时,双键含量增大,这是因为 N,N-亚甲基双丙烯酰胺的聚合活性较低的缘故。实验表明,交联剂用量控制在 0.01% (摩尔分数) 左右可以得到强度较好,吸水率高达 1550 mL/g 的吸水性树脂。

## 3 结 论

(1) 用光聚合的方法成功地合成了聚丙烯酸-

丙烯酸钠吸水性树脂,该树脂的吸水率可以达到 1 500 mL/g 以上。

(2) 用光聚合的方法合成聚丙烯酸-丙烯酸钠吸水性树脂,可以采用 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮作光引发剂,引发剂用量最好控制在 0.1 % (质量分数) 左右;曝光时间最好控制在 10 min 左右。N,N-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂时,其用量控制在 0.01 % (摩尔分数) 左右。单体的中和度控制在 80 % 左右,单体含量控制在 40 % ~ 50 % (质量分数) 之间。

### 参 考 文 献

- [1] 钱 欣,濮阳楠,叶智林. 高吸水性树脂聚丙烯酸钠盐制备工艺研究. 功能高分子学报,1997,10(2):184~188
- [2] 罗 勇. 水溶液聚合法制备聚丙烯酸盐型高吸水聚合物. 合成橡胶工业,1998,21(3):146~149
- [3] 王晓东,王仁远,时 钧. 丙烯酸与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烯酸共聚合成高吸水性树脂的研究. 石油炼制与化工,1998,29(12):13~16
- [4] Mikita M, Tanioku S, Takayasu T. Process for preparing dry solid water absorbing polyacrylate resin. USP 4703067. 1987-10-27
- [5] Aoki S, Yamasaki H. Process for preparation of spontaneously crosslinked alkali metal acrylate polymers. USP 4093776. 1998-06-06
- [6] 田大昕,过俊石,谢淋泉. 反相悬浮聚合法合成超强吸水剂. 应用化学,1997,14(5):15~18
- [7] 林润雄,黄毓礼,牛爱杰. 丙烯酸-丙烯酸钠共聚合成高吸水性树脂的研究. 北京化工大学学报,1998,25(1):35~38
- [8] 路建美,朱秀林,纪顺俊,等. 二元共聚高吸水性树脂的合成及性能. 石油化工,1998,27(5):332~335
- [9] 徐相凌,张志成,费 宾,等. 丙烯酸钠反相乳液聚合. 高分子学报,1998(2):134~38
- [10] 邹新禧. 超强吸水剂. 北京:化学工业出版社,1991. 203~206

## Synthesis of poly(acrylic acid-sodium acrylate) super absorbent resin by photopolymerization

L IN Ji-chen HUANG Yu-li XIONG Guang-chao

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Photopolymerization provides a simple, fast and easy method in the synthesis of super absorbent resin. In this paper, super absorbent resin composed of poly(acrylic acid-sodium acrylate) was synthesized by exposing NaOH neutralized acrylic acid aqueous solution to UV light in the presence of crosslinking agents N,N-methylene bisacrylamide and photoinitiators. The effects of different kinds of photoinitiators and crosslinking agents, polymerization time, concentration of photoinitiators and the degree of neutralization on the properties of the resins were studied. The water absorption rates of the resin for deionized water and 0.9 % NaCl solution are 1 550 mL/g and 160 mL/g, respectively.

**Key words:** photopolymerization; acrylic acid-sodium acrylate; super absorbent resin