

# 微波辐射合成 PE-AA 接枝吸水树脂的研究

秦玉芳, 曾明敏, 赵春宝

(南京信息职业技术学院 微电子学院, 江苏 南京 210046)

**[摘要]** 以废弃聚乙烯(PE)塑料与丙烯酸(AA)及其盐为原料,采用微波加热法接枝共聚合成一种吸水树脂.研究了引发剂用量、交联剂种类、AA中和度对树脂吸水率的影响,发现当引发剂用量为单体的4%、交联剂环氧氯丙烷用量为0.3%,中和度为86%时,吸水率达53.18 g/g.同时研究了树脂的重复吸水率及保水性,发现该树脂的重复吸水效果较好、保水性能良好.通过红外谱图分析,AA与PE成功接枝.

**[关键词]** 吸水树脂,引发剂,吸收,交联剂,保水性

**[中图分类号]** O632.51 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-4292(2012)03-0080-05

## Study on Synthesis of Waste Plastic PE-AA Water-absorbent Resin by Microwave Irradiation

Qin Yufang, Zeng Mingmin, Zhao Chunbao

(Institute of Microelectronics, Nanjing College of Information Technology, Nanjing 210046, China)

**Abstract:** PE-AA Water-absorbent Resin was synthesized with waste plastic PE and acrylic acid(AA) by microwave irradiation. This paper studies on the dosage of initiator, the kind of crosslinker, the effects of AA neutralization degree on water absorption rate. The water absorption rate was 53.18 g/g, when the dosage of initiator of the mass monomers was 4%, and the crosslinker epoxy chloropropane(based on the mass of monomers) 0.3%. Studies on the rate of repetition water absorption and water retention of resin found that the resin repetition absorbing effect and the water retention was good. By infrared spectrum analysis, AA and PE have been grafted.

**Key words:** water absorbent resin, initiator, adsorption, crosslinker, water retention

吸水树脂具有显著的吸水性能,是一种重要的吸水和保水材料,广泛应用于生物医药、农业、生活等各方面<sup>[1-2]</sup>.以价廉易得的材料<sup>[3-4]</sup>作吸水树脂的合成材料是近几年的研究热点.微波辐射促进化学反应技术是一种新兴的高分子合成技术,微波辐射具有加热迅速、均匀、清洁等优点<sup>[5-6]</sup>.徐继红等<sup>[6]</sup>以微波法合成吸水树脂吸蒸馏水的倍率可达690 g/g,来水利等<sup>[7]</sup>成功使用微波法合成丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂.本文使用微波辐射法合成吸水树脂,利用废弃聚乙烯塑料(PE)与具有亲水性基团的丙烯酸(AA)及其盐为材料,以微波法加热接枝共聚合成一种吸水性树脂,合成的吸水树脂可以用于环保、农林保水等方面,实现了废物利用.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及原料

仪器: NEXUS670 红外光谱仪(美国,尼高力公司), 79-1 型温控磁力搅拌器(金坛市杰瑞尔电器有限公司), PJ17F-F(Q) 美的微波炉(微波输出功率 700W, 顺德市美的微波炉制造有限公司), 9036 型恒温鼓风干燥箱(上海圣欣科教仪器公司).

原料: 废旧聚乙烯 PE(用过的惠邻牌保鲜膜), 丙烯酸 AA(CP, 上海凌峰化学试剂有限公司), 氢氧化

收稿日期: 2012-05-24.

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2011838)、南京信息职业技术学院院级横向科研基金(HX20110047).

通讯联系人: 秦玉芳, 讲师, 研究方向: 高分子材料. E-mail: qinyf@njcit.cn

钠 NaOH(AR, 国药集团化学试剂公司), 司班 60(CP, 中国医药集团上海化学试剂公司), 过氧化二苯甲酰 BPO(CP, 上海东懿化学试剂公司), 甲苯(CP, 南京化学试剂厂)。

## 1.2 吸水树脂的制备

将一定质量的 PE 置于甲苯溶剂中溶解, 加入 SP-60 分散剂, 搅拌 10 min 使之均匀分散到体系中; 将该体系温度控制在 80℃, 加入中和度为 80% 以上的丙烯酸, 加入适量引发剂、交联剂; 混合体系搅拌均匀后放入微波炉内加热(功率 750 W)加热 5 min; 反应完毕后去除体系中的绝大部分溶剂, 将产物于 120℃ 下干燥至恒重, 粉碎、过筛, 即得一定粒度的高吸水树脂。

## 1.3 吸水性能测试

称取  $m_1$  g 吸水树脂样品于烧杯中, 加入足量的待吸自来水使样品充分吸收, 待吸收完毕后用筛网过滤, 滤至基本无液滴滴下为止。称取吸水后树脂的质量  $m_2$  g, 根据公式(1)进行计算吸水率:

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} (\text{g/g}) \quad (1)$$

## 1.4 保水性的测定

取一定量树脂, 充分吸水后称其吸水后凝胶的重量  $m_0$ , 将凝胶置于小烧杯中放入一定温度下的鼓风干燥箱中, 风机功率 30 W, 进风量固定。每隔一定时间测定其质量  $m_n$ , 计算在某一时间段内的失水率:

$$R_n = \frac{m_0 - m_n}{m_0} \quad (2)$$

# 2 结果与讨论

## 2.1 引发剂用量对吸水率的影响

选择原料质量比 AA: PE = 8: 1, 分散剂用量为总反应物的 3%, 交联剂为总反应物的 0.3%, AA 中和度为 86%, 改变引发剂的用量合成树脂, 结果如图 1 所示。

由图可知, 引发剂用量低于 6.0% 时, 吸水率随引发剂的量的增加而增大; 引发剂用量高于 6.0% 时, 产品吸水率随引发剂用量的增加而降低。这是由于引发剂的用量直接影响到聚合物的相对分子质量和自交联度, 引发剂用量太少, 引发反应的接枝活性点少, 自交联度小, 影响树脂立体三维网络结构的形成, 导致树脂可溶部分增加, 故吸水率低; 引发剂用量较大时, 引发产生自由基多, 接枝聚合点多, 交联密度增加、三维网络孔小, 吸水率也趋于减少。与作者之前研究的通过高速剪切合成高吸水树脂<sup>[8]</sup>相比, 微波合成法所使用的引发剂量较高速剪切法多 2%。高速剪切的过程中 PE 分子长链部分会被剪切断裂, 从而形成新的接枝聚合活性点, 高速剪切过程相当于物理因素引发反应的过程, 因此化学引发试剂使用量少。

## 2.2 交联剂对吸水率的影响

选择引发剂的用量为接枝聚合反应物总质量的 4%, 固定交联剂用量为反应单体总量的 0.3%, 改变交联剂的种类进行实验, 所得树脂的吸水率如表 1 所示。

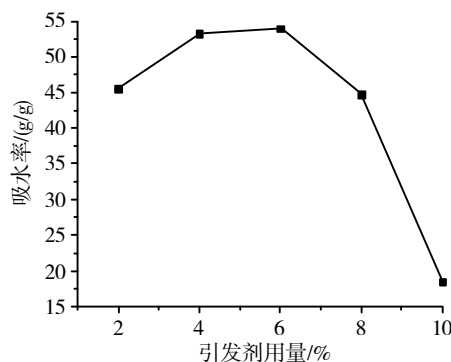


图 1 引发剂用量对吸水率的影响

Fig.1 The dosage of initiator on the effects of water absorption rate

表 1 交联剂对吸水率的影响

Table 1 Crosslinker on the effects of water absorption rate

交联剂	乙二醇	丙三醇	环氧氯丙烷	聚乙二醇 400	N,N-二甲基双丙烯酰胺
吸水率(g/g)	9.34	13.58	53.18	21.67	27.82

从表 1 可以看出, 环氧氯丙烷作为交联剂在试验条件下所得树脂的吸水率最高。在反应温度为 80℃ 时, 环氧氯丙烷中的三元环开环, 氧原子与长链中微波辐射产生的自由基结合形成稳定的醚键, 氯甲基中

的氯原子与线型分子中的一COONa 生成 NaCl, 氯甲基碳原子与羧基单键氧原子结合完成交联反应, 使体系中的线型大分子交联成为立体网状结构具有一定的吸水率, 如图2所示。

### 2.3 AA 中和度的影响

选择引发剂用量为总反应物的4%, 交联剂环氧氯丙烷的用量为0.3%, AA: PE = 8: 1(质量比), 改变AA的中和度进行研究, 所得结果如图3所示。AA的中和度大小影响了树脂的吸水率, 中和度低于86%时, 随着中和度增加吸水率增加; 中和度高于86%时吸水率降低。

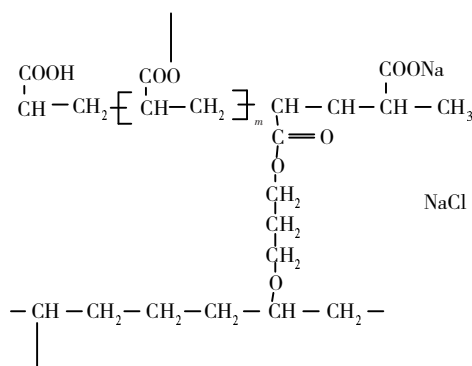


图2 环氧氯丙烷的交联作用

Fig.2 The crosslinking role of epoxy chloropropane

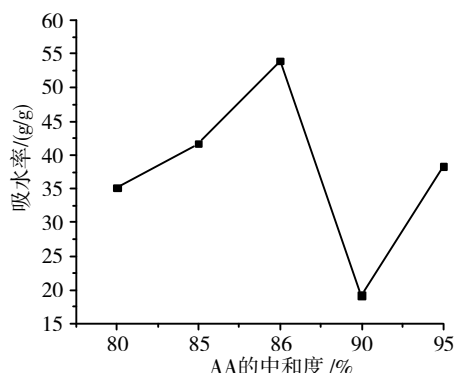


图3 中和度对吸水率的影响

Fig.3 Neutralization degree on the effects of water absorption rate

AA 部分中和后产生的一COONa 比—COOH 易于电离, 部分中和后体系中的一COO<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>增多。中和度低时, 酸性条件有利于引发反应, 单体转化率高, 但中和度太低会导致体系中离子浓度低, 由—COO<sup>-</sup>带来交联网络的静电斥力和渗透压变小, 导致吸水率降低; 中和度太高时, 离子浓度增加, 离子浓度过高会减慢引发反应, 降低转化率。同时, 离子浓度过高会增加树脂的可溶部分, 降低吸水率<sup>[9]</sup>。

### 2.4 重复吸水性能

取一定量树脂, 吸自来水达饱和后形成凝胶, 测定其吸收倍率, 将凝胶烘干后再测定其吸水倍率, 重复烘干测定5次, 结果如图4所示。从图中可以看出, 第二次吸水后吸水率有所增加, 这是因为第一次吸水后水分子将树脂的分子链充分舒展开, 再次吸水时吸水率有所增加; 而第三次至第五次重复吸水时, 吸水率依次下降的主要原因是多次吸水达饱和后部分小分子量的树脂被水溶解, 长链大分子量的树脂经两次吸水膨胀时受到外力作用导致分子链断裂, 也会造成吸水率下降。

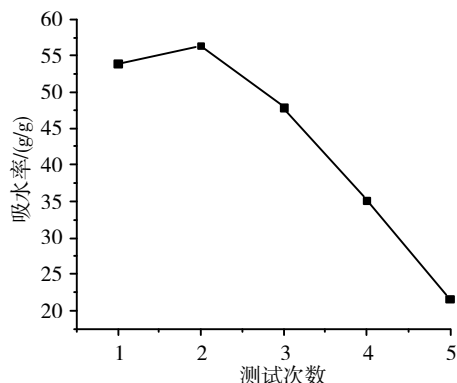


图4 重复吸水率的测试

Fig.4 The experiment results of repetition water absorption rate

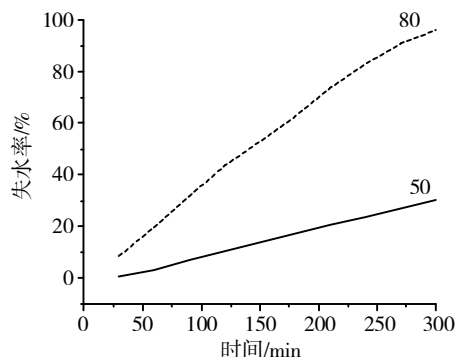


图5 不同温度下(50℃、80℃下)吸水树脂的吸水后的失水率

Fig.5 Water loss rate under different temperature (50°C, 80°C)

### 2.5 合成方法的比较

作者曾在2005年以相同的原料, 用反相乳液聚合方法在高速剪切匀浆的条件下合成吸水树脂, 吸水率可达400 g/g<sup>[8]</sup>。本文中用磁力搅拌器进行分散, 使体系混合均匀后以微波加热合成吸水树脂, 吸水倍率

最高为 53.97 g/g. 高速剪切时,部分 PE 分子链会在高速撞击和剪切力的作用下断裂,形成较多的活性点,从而提高 PE 的接枝聚合率,提高吸水倍率. 因此,微波加热条件下要提高树脂的吸水倍率,有待于进一步研究.

## 2.6 保水性的测定

2011 年 11 月中旬将干树脂吸水饱和后,置于实验室内,平均温度为 14.7℃,3 d 后测树脂的失水率为 18.96%,9 d 后失水 48.96%,17 d 后失水 84.14%,20 d 后树脂还有一定的保水性,可见该树脂的保水性能良好. 在加热条件下的吸水树脂的保水性能如图 5 所示. 在 50℃ 下加热 5 h,吸水树脂仅失去 34.41% 的水分,80℃ 下加热 2.5 h,树脂失水 52.88%. 因温度升高分子热运动增加,水分流失加快,该树脂在 50℃ 下的保水性优于在 80℃ 时的保水性.

## 3 接枝聚合物红外谱图分析

反应物 PE、PE-AA 接枝合成树脂、聚丙烯酸(钠)的红外谱图如图 6 所示.

图 6 中 PE 在  $720\text{ cm}^{-1}$  附近有一分裂吸收峰,这是 PE 分子链中超过 4 个  $-\text{CH}_2-$  基团时 C—H 变形振动吸收峰<sup>[10]</sup>. 在 PE-AA 接枝合成的树脂谱图中,在  $719.33\text{ cm}^{-1}$  处也有此特殊的吸收峰,只是在固体、液体中存在时没有出现峰的分裂,且合成树脂时 PE 用量少,PE:AA=1:8(质量比),因此出现的吸收峰也较弱. 而图中聚丙烯酸(钠)树脂的红外谱图中没有  $720\text{ cm}^{-1}$  处超过 4 个  $-\text{CH}_2-$  基团时 C—H 变形振动吸收峰; PE 和 PE-AA 接枝聚合树脂中的亚甲基( $-\text{CH}_2-$ ) 在  $2925\text{ cm}^{-1}$  附近有对称伸缩振动峰、 $2850\text{ cm}^{-1}$  有反对称伸缩振动峰<sup>[11]</sup>,二者都有明显的对应的吸收峰,而在聚丙烯酸(钠)谱图中  $2850\text{ cm}^{-1}$  左右表现为峰肩. 因此,可以判断 PE 与 AA 已经成功接枝. 另外,PE-AA 接枝合成树脂的谱图中,  $3439.27\text{ cm}^{-1}$  是  $-\text{COOH}$  中 O—H 键的伸缩振动峰,  $1700.94\text{ cm}^{-1}$ 、 $1565.88\text{ cm}^{-1}$  是中和后生成  $-\text{COONa}$  基团的特征吸收峰.

## 4 结论

本文利用微波加热法合成吸水树脂,通过红外测试表明 PE 与 AA 及其钠盐成功接枝. 在引发剂用量为总反应物的 6%、AA 中和度为 86%、交联剂是环氧氯丙烷,用量为总反应物的 0.3% 时,合成吸水树脂吸水率最高为 53.97 g/g. 试验表明,树脂的重复吸水性在 3 次内较好,超过 3 次后吸水率下降迅速;树脂吸水后在常温下及加热条件下的保水性良好.

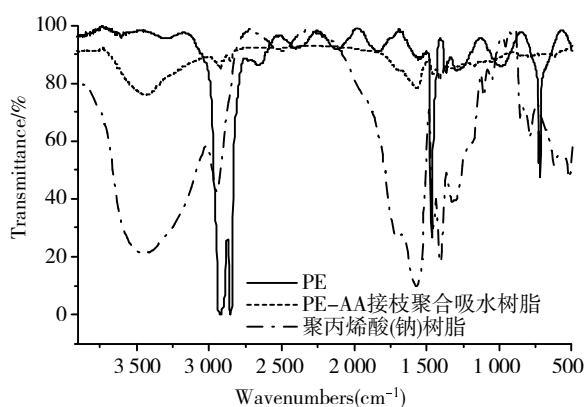


图 6 PE/PE-AA 接枝聚合吸水树脂/聚丙烯酸(钠)树脂红外谱图

Fig.6 The infrared spectrum of PE/PE-AA grafted resin/polyacrylic acid(sodium)

## [参考文献] (References)

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.  
Zou Xinxi. Super Water Absorbent Agent[M]. Beijing: Chemical Industry Press 2002. (in Chinese)
- [2] 田巍, 白福臣, 李天一. 高吸水树脂的发展与应用[J]. 辽宁化工 2009 38(1): 38-42.  
Tian Wei, Bai Fuchen, Li Tianyi. Research progress and application of super absorbent polymer[J]. Liaoning Chemical Industry, 2009 38(1): 38-42. (in Chinese)
- [3] 谭凤芝, 曹亚峰, 李沅. 利用玉米秸秆制备高吸水树脂[J]. 大连工业大学学报 2009 28(5): 362-365.  
Tan Fengzhi, Cao Yafeng, Li Yuan. Preparation of superabsorbent resin from corn straw[J]. Journal of Dalian Polytechnic University 2009 28(5): 362-365. (in Chinese)
- [4] 王艳. 棉花杆废弃物制备高吸水树脂的研究[J]. 应用化工 2011 40(6): 997-998.

- Wang Yan. Study on preparation of superabsorbent resin using cotton straw-discard material [J]. Applied Chemical Industry, 2011 40(6): 997-998. (in Chinese)
- [5] Obert T G, Mercedes M S. Structure and properties of poly( benzyl acrylate) synthesizes under microwave energy [J]. Radiation Physics and Chemistry 2008 77(5): 597-604.
- [6] 徐继红,陶俊,谭德新,等.微波辐射 CMC 接枝 AA/AMPS 高吸水树脂的制备 [J]. 涂料工业 2011, 40(10): 30-33.  
Xu Jihong, Tao Jun, Tan Dexin, et al. Study on synthesis of CMC grafted AA/AMPS super absorbent resin by microwave irradiation [J]. Paint and Coatings Industry, 2011, 40(10): 30-33. (in Chinese)
- [7] 来水利,韩武军,李斌强.微波辐射下聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水性树脂的制备 [J]. 精细石油化工 2005 27(3): 9-12.  
Lai Shuili, Han Wujun, Li Binqiang. Preparation and application of P( AA-AM) super absorbent resin under microwave irradiation [J]. Speciality Petrochemicals, 2005 27(3): 9-12. (in Chinese)
- [8] 秦玉芳,李利,周宁琳.利用聚乙烯废塑料合成吸水树脂的研究 [J]. 南京师大学报: 自然科学版 2005 28(2): 71-74.  
Qin Yufang, Li Li, Zhou Ninglin. Synthesis of water-absorbent resin using PE of waste plastic [J]. Journal of Nanjing Normal University: Natural Science Edition, 2005 28(2): 71-74. (in Chinese)
- [9] 陈日清,蒋煜,储富祥.反相悬浮聚合法制备耐盐高吸水树脂的研究 [J]. 林产化学与工业 2006 26(1): 28-32.  
Chen Riqing, Jiang Yu, Chu Fuxiang. Study on preparation and properties of salt-tolerant superabsorbent resin through inverse-suspension polymerization [J]. Chemistry and Industry of Forest Products 2006 26(1): 28-32. (in Chinese)
- [10] 常建华.波谱原理及解析 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社 2005.  
Chang Jianhua. Principle and Analysis of Spectrum [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press 2005. (in Chinese)
- [11] 谢侃,陈冬梅,蔡霞. PE 微观结构的红外光谱实用表征 [J]. 合成树脂及塑料 2005 22(1): 48-51.  
Xie Kan, Chen Dongmei, Cai Xia. Study on the practical characterization of the microstructure of polyethylene by infrared spectroscopy [J]. China Synthetic Resin and Plastics 2005 22(1): 48-51. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]