

Study on Synthesis of Super Absorbent Resin

Xuan Wang, Miaofeng Liu, Shibiao Zong, Jun Ma*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong
Email: 34632589@qq.com, 512838788@qq.com, 1725270494@qq.com, *majun716@163.com

Received: Dec. 25th, 2016; accepted: Jan. 9th, 2017; published: Jan. 12th, 2017

Abstract

In this paper, acrylic monomers were used as raw material; water absorbent polyacrylic acid was synthesized by inverse suspension polymerization; and the factors of resin synthesis process and process conditions were studied. The results showed that the factors such as temperature, initiator amount, neutralization degree of polymerization monomer, amount of crosslinking agent and other factors had significant influence on the water absorption performance. On this basis, a silicate of magnesium lithium superabsorbent resin was prepared, and the water absorption properties were studied. The research results of this paper can provide basic data for the preparation of lithium magnesium silicate based inorganic organic composite resin.

Keywords

Super Absorbent Polymer, Acroleic Acid, Inverse Phase Suspension Polymerization, Hectorite

高吸水性树脂可控合成工艺研究

王璇, 刘苗凤, 宗世彪, 马军*

临沂大学化学化工学院, 山东 临沂
Email: 34632589@qq.com, 512838788@qq.com, 1725270494@qq.com, *majun716@163.com

收稿日期: 2016年12月25日; 录用日期: 2017年1月9日; 发布日期: 2017年1月12日

摘要

本文以丙烯酸单体为原料, 采用反相悬浮聚合法合成了聚丙烯酸吸水树脂, 并对树脂合成过程的工艺条件及影响因素进行了研究。结果表明温度、引发剂用量、聚合单体中和度、交联剂用量等因素对吸水性

*通讯作者。

能的影响显著。在此基础上初步开展了硅酸镁锂基高吸水性树脂的制备，并对其吸水性能进行了初步探讨。本文的研究结果可为硅酸镁锂基无机-有机复合树脂的制备提供基础数据。

关键词

高吸水树脂, 丙烯酸, 反相悬浮聚合法, 硅酸镁锂

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

高吸水性树脂(Super Absorbent Polymer, 简称 SAP)是一种经适度交联而具有空间三维网状结构的新功能高分子材料, 分子链上含有大量羧基、羟基等强亲水性基团, 能吸收相当于自身重量几百倍甚至几千倍的水, 是以往材料所不能比拟的。高吸水性树脂不但吸水能力强, 且保水能力非常高, 吸水后无论加多大压力也不脱水, 因此又叫高保水性材料[1]。高吸水性树脂以其优异的吸水性能, 广泛应用于农业[2]、医疗卫生[3]、环保治污[4]、催化载体[5]等领域。

高吸水性树脂的研究最早始于美国农业部北方研究所 C. R. Russell 和 G. F. Fanta 等在 1961 年对淀粉接枝丙烯腈的研究, 其后 G. F. Fanta 等继续进行研究, 并在 1966 年首次制备出淀粉接枝丙烯腈的共聚物[6], 此后高吸水性树脂逐渐成为一个独立、新兴的科研领域。二十世纪六十年代末至七十年代, 美国 Grain Processing、National Starch、General Mills Chemicals, 日本住友公司、三井化学、三洋化成, 德国的 BASF 等公司相继成功开发出高分子吸水树脂, 此后欧洲等世界各国对高分子吸水树脂的品种、性能和应用进行了大量的研究工作。我国对高吸水性树脂的研究始于二十世纪八十年代中期, 1982 年中科院化学所黄美玉[7]等人在国内最先合成出以二氧化硅为载体, 聚-Y-疏丙基硅氧烷为引发剂, 吸水能力为 400 倍的聚丙烯酸钠类高吸水性树脂, 此后高吸水性树脂的研究得到了快速的发展。经过近三十多年的发展, 全国已经有数十家单位在从事高吸水性树脂的研究工作。目前国内外高吸水性树脂的研究工作主要集中在合成和开发应用新产品方面[8] [9] [10] [11]。Christian 等[12]采用柠檬酸做交联剂, 与羟甲基纤维素钠和羟乙基纤维素发生交联反应制备了高吸水性树脂, 其吸水率为 900 g/g。采用该方法制备的吸水性树脂既可以降低成本, 又可以避免产生有毒的中间体。

国内外虽然在高吸水性树脂领域做了大量的研究工作, 但目前该领域依然存在许多不足, 比如对于无机-有机复合类高吸水树脂的研究较少。本文以硅酸镁锂为基体, 合成了复合高吸水性树脂, 测定了树脂的吸水性能, 并研究了温度、中和度、交联剂、引发剂、硅酸镁锂用量等因素对树脂合成过程的影响。

2. 实验方法

2.1. 丙烯酸单体树脂的制备

准确称取一定量的丙烯酸放置于烧杯中, 在冰水浴条件下, 用一定量 7.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节中和度。加入一定质量的过硫酸钾和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺, 搅拌, 使其完全溶解。在三颈烧瓶中加入一定量的环己烷和分散剂, 放置于 45℃ 水浴锅搅拌 30 min, 然后将冰水浴中的溶液缓慢滴加到烧瓶中, 滴加完后继续搅拌 20 min, 然后升至指定温度, 恒温反应 3.5 h。取出产物进行抽滤, 再放入无水乙醇中超声洗涤十分钟, 放入 80℃ 烘箱中 10 h, 烘干。

2.2. 硅酸镁锂复合树脂的制备

准确称取一定量的丙烯酸放置于烧杯中，在冰水浴条件下，用一定量 7.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节中和度。加入一定质量的过硫酸钾和 N,N-亚甲基丙烯酰胺，搅拌，使其完全溶解。将一定质量的硅酸镁锂加入到上述溶液中，搅拌均匀备用。在三颈烧瓶中加入一定量的环己烷和分散剂，放置于 45℃ 水浴锅搅拌 30 min，然后将冰水浴中的溶液缓慢滴加到烧瓶中，滴加完后继续搅拌 20 min，然后升至指定温度，恒温反应 3.5 h。取出产物进行抽滤，再放入无水乙醇中超声洗涤十分钟，放入 80℃ 烘箱中 10 h，烘干。

2.3. 树脂吸水性能的测定

准确称取一定质量的树脂(m_1)，将其放置到盛有蒸馏水的大烧杯中，控制合适的吸水时间，使树脂吸水达到饱和。然后用 200 目的滤网将树脂从水中分离并滤干，用天平准确称取树脂吸水后的质量(m_2)，根据公式(1)计算树脂的吸水量。

$$q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

3. 实验结果与讨论

3.1. 反应温度对可控合成过程的影响

温度对吸水树脂的可控过程产生显著的影响。本实验中选取了 55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃ 等不同的聚合反应温度，研究了不同温度条件下合成的树脂的吸水性能，结果如图 1 所示。研究结果表明，随着反应温度的逐渐增加，制备所得树脂的吸水性能呈现先增大后减小的趋势。当树脂的反应温度为 70℃ 时，复合树脂的吸水性能最佳。因此本实验最终确定的聚合反应温度为 70℃。

温度对聚合过程影响较大，当聚合反应温度较低时，自由基引发反应的诱导期较长，聚合反应速度较慢，单体的聚合转化率较低，导致产物的交联度下降，使得产物中不能较好的形成三维聚合网络结构，产物的水溶性大，吸水性能差。反应温度高对聚合反应的引发有利，但反应温度过高，会使得聚合反应的速度加快，有可能引起爆聚，导致树脂吸水能力下降。

3.2. 中和度对树脂可控合成的影响

丙烯酸中和度对树脂可控合成有一定产生影响。本实验中分别研究了不同中和度 50%、60%、70%、80%、90% 等对树脂合成过程及树脂性能的影响。结果如图 2 所示。图 2 研究表明，随着中和度的不断增加，树脂的吸水性能呈现先增加后降低的趋势，当树脂合成过程中丙烯酸的中和度为 70% 时，树脂的吸水率最大。出现该种现象的主要原因为丙烯酸的活性高，其聚合速度高于丙烯酸钠，若中和度比较低树脂可控合成过程中聚合反应不易控制，容易形成高交联度的聚合物，导致树脂的吸水能力降低。随着中和度的逐渐增加，一方面可以减缓聚合反应速度，并有效降低树脂的交联程度。另一方面增加的羧酸钠基团导致了交联网络内侧渗透压的增高，吸水率提高。若合成过程中丙烯酸的中和度过高，会导致复合树脂水溶性成分增大，使得树脂的吸水率下降。因此通过实验研究，硅酸镁锂复合高吸水性树脂的合成中，丙烯酸的中和度为 70%。

3.3. 交联剂对树脂可控合成过程的影响

本实验采用采用 N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，研究了交联剂使用量对树脂可控合成过程的影响，选取的交联剂的用量分别为 0.01%、0.03%、0.05%、0.10%、0.15%、0.20%。结果如图 3 所示。随着交联剂用量的逐渐增加，吸水树脂的吸水性能呈现先增加后降低的趋势，当交联剂用量为 0.1% 时，此时复

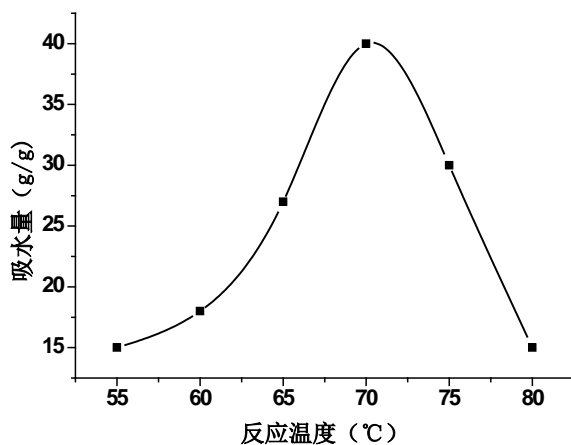


Figure 1. Effect of reaction temperature on water absorption of resin

图 1. 反应温度对树脂吸水性能的影响

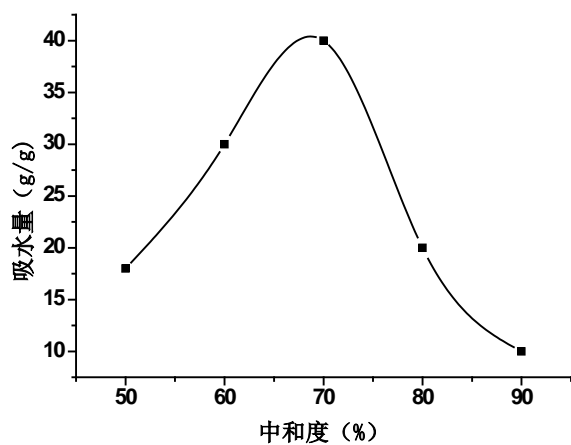


Figure 2. Influence of neutralization degree on water absorption properties of the resin

图 2. 中和度对树脂吸水性能的影响

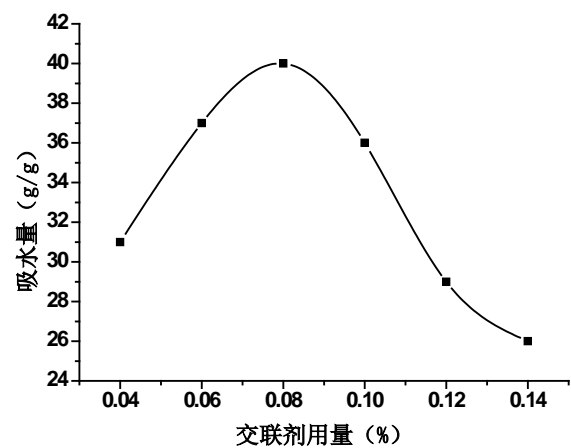


Figure 3. Effect of the amount of crosslinking agent on water absorption of resin

图 3. 交联剂用量对树脂吸水量的影响

合树脂的吸水性能最好，因此本文可控合成复合树脂时交联剂的用量为 0.1%。

交联剂影响树脂可控合成的主要原因为当交联剂用量过大时，树脂的网络结构中交联点增多，交联密度变大，树脂为形成理想的三维网状结构，从而宏观上表现为水溶性较大，导致吸水率下降。

3.4. 引发剂对可控合成过程的影响

丙烯酸复合吸水树脂合成过程中，采用过硫酸钾作为引发剂。引发剂对树脂可控合成过程的影响如图 4 所示。研究结果表明随着过硫酸钾用量的逐渐增加，树脂的吸水性能呈现先增加后降低的趋势，当引发剂用量为 2.0%时(相对于聚合单体丙烯酸的质量)，所合成的树脂吸水性能最佳。因此本文选用的引发剂的用量为 2.0%。

引发剂用量影响树脂可控合成的主要原因，当引发剂的用量较少时，丙烯酸单体之间以及单体与硅酸镁锂之间的交联共聚反应无法进行，且树脂中不能形成三维大分子网络，从而导致吸水性能较差。当引发剂的用量过多，在聚合反应过程中产生的自由基的数目增多，导致反应共聚物增多，树脂的交联密度增大，且在聚合过程中容易引起爆聚，使得树脂的吸水性能下降或无法得到吸水树脂。

3.5. 硅酸镁锂复合树脂可控合成研究

本论文在丙烯酸单体树脂可控合成的基础上，将硅酸镁锂材料添加到反相悬浮聚合法制备树脂的过程中，合成了硅酸镁锂基无机-有机复合树脂，并对硅酸镁锂添加量对树脂吸水性能的影响进行了讨论，结果如图 5 所示。

硅酸镁锂具有亲水性，在交联剂一定的情况下，适量的硅酸镁锂与聚丙烯酸钠在交联剂的作用下形成以硅酸镁锂为主要网络点的交联度适中的高吸水性复合树脂，有利于提高树脂的吸水性能。随着硅酸镁锂含量的逐渐增加，将使复合树脂网格增加显著，交联点之间的网格变短，使复合树脂吸水能力下降。同时研究结果表明，加入硅酸镁锂后，所得到的复合高吸水性树脂在反应过程中不易粘壁，且产物的处理更为容易。

4. 总结

本文开展了丙烯酸单体树脂以及硅酸镁锂基复合树脂可控合成过程的研究工作，对树脂合成过程中的反应温度、中和度、交联剂用量、引发剂用量、分散剂种类、硅酸镁锂用量等因素进行了研究，获得了复合树脂可控合成的最佳工艺条件。

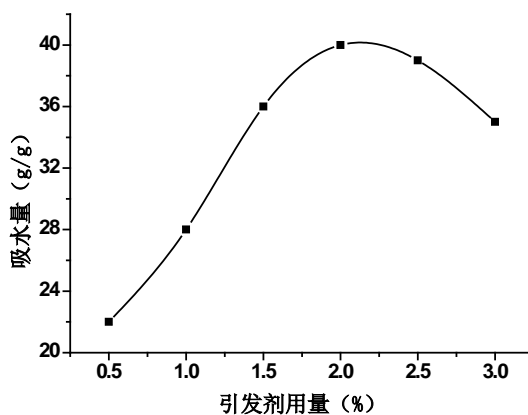


Figure 4. Influence of initiator dosage on the controllable synthesis of resin

图 4. 引发剂用量对树脂可控合成过程的影响

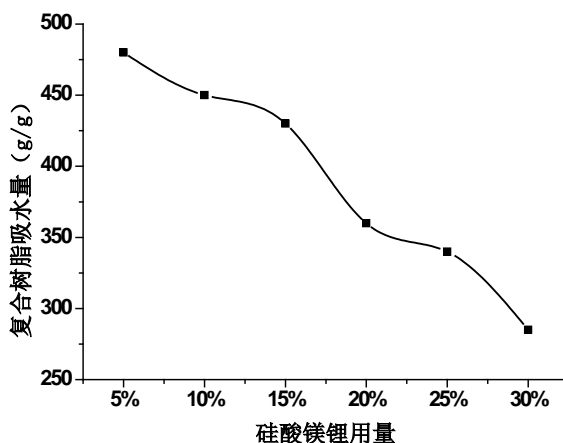


Figure 5. Effect of hectorite content on water absorption of composite resin

图 5. 硅酸镁锂用量对复合树脂吸水性能的影响

1) 丙烯酸单体树脂可控合成的最佳工艺条件

反应温度为 70℃，中和度为 70%，交联剂用量为 0.1% (以聚合单体为参照)，引发剂用量为 2.0%，分散剂选用吐温 80。

2) 硅酸镁锂基无机 - 有机复合树脂合成工艺条件

硅酸镁锂基复合吸水树脂可控合成中，各影响因素对合成过程的作用于丙烯酸单体树脂合成过程一致。但硅酸镁锂的用量对复合树脂吸水性能的影响显著。本论文中，初步考虑复合树脂中硅酸镁锂的添加了为 5% (以聚合单体为参照)。

致 谢

本研究论文由临沂大学 2015 年大学生创新创业训练计划重点项目(项目编号: 201510452009)资助完成，特此感谢。

参考文献 (References)

- [1] 吴季环, 林建明. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] Teodorescu, M., Lungu, A., Stanescu, P.O. and Neamtu, C. (2009) Preparation and Properties of Novel Slow-Release NPK Agrochemical Formulation Based on Poly(Acrylic Acid) Hydrogels and Liquid Fertilizers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **48**, 6527-6534. <https://doi.org/10.1021/ie900254b>
- [3] Kosemund, K., Schlatter, H., Ochsenhirt, J.L., Krause, E.L., Marsman, D.S. and Erasala, G.N. (2008) Safety Evaluation of Superabsorbent Baby Diapers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **53**, 81-89. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2008.10.005>
- [4] Kasgöz, H., Durmus, A. and Kaşgöz, A. (2008) Enhanced Swelling and Adsorption Properties of AAm-AMPSNa/Clay Hydrogel Nanocomposites for Heavy Metal Ion Removal. *Polymers for Advanced Technologies*, **19**, 213-220. <https://doi.org/10.1002/pat.999>
- [5] Tang, Q.W., Lin, J.M., Wu, Z.B. and Wu, J.H. (2007) Preparation and Photocatalytic Degradability of TiO₂/Polyacrylamide Composite. *European Polymer Journal*, **43**, 2214-2220. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.054>
- [6] Fanta, G.F., Burr, R.C. and Russell, C.R. (1966) Graftcopolymers of Starch I Copolymerization of Gelatinized Wheat Starch with Acrylonitrile Formation of Copolymer and Effect of Solvent on Copolymer Composition. *Journal of Applied Polymer Science*, **10**, 929-937. <https://doi.org/10.1002/app.1966.070100610>
- [7] 黄美玉, 蒋利人, 吴如. 超高吸水性聚丙烯酸钠的制备[J]. 化学世界, 1984(2): 129-130.
- [8] Christian, D., Roberta, D.S. and Francesca, S. (2008) Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid. *Journal of Applied Polymer Science*, **110**, 2453-2460. <https://doi.org/10.1002/app.28660>

- [9] 王开明, 黄惠莉, 王忠敏. 壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的制备及抑菌性能[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(11): 52-56.
- [10] Esteves, L.P. (2011) Superabsorbent Polymers: On Their Interaction with Water and Pore Fluid. *Cement and Concrete Composites*, **33**, 717-724. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.04.006>
- [11] Yang, L.L., Ma, X.Y. and Guo, N.N. (2011) Synthesis and Properties of Sodium Alginate/Na⁺ Rectorite Grafted Acrylic Acid Composite Superabsorbent via ⁶⁰Co γ Irradiation. *Carbohydrate Polymers*, **85**, 413-418. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.004>
- [12] Bao, Y., Ma, J.Z. and Li, N. (2011) Synthesis and Swelling Behaviors of Sodium Carboxymethyl Cellulose-g-Poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT Superabsorbent Hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, **84**, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.061>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>期刊邮箱: hjcet@hanspub.org