

文章编号: 1005—0523(2010)01—0082—04

BA/MMA 高吸油树脂的合成与性能研究

杨小敏, 刘建平, 刘 强, 夏 坚

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要:以丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,过氧苯甲酰(BPO)为引发剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用溶液聚合法制得丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸甲酯共聚吸油性树脂。正交实验结果表明最佳合成条件: $m_{BA}:m_{MMA}=3:1$,交联剂 1%,引发剂 1%,温度 85℃。此条件下制得的树脂吸油倍率 $21\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关 键 词:高吸油性树脂;丙烯酸丁酯;甲基丙烯酸甲酯;溶液聚合

中图分类号: O631

文献标识码: A

近年来,油类对环境的污染日趋严重。高吸油性树脂不但可以吸收脂肪烃、芳香烃类油,而且还能吸收卤代烃以及醚类、酮类、胺类等多种物质^[1],无论是粒状固体型、水浆型还是包覆型,都可用来吸收海面浮油和处理工业含油废水^[2]。吸油树脂依单体的不同分丙烯酸酯类和烯烃类,其中丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类是常见的聚合单体,也是国内研究的主要方向。烯烃分子内因不含极性基团,对油品亲合性能更加优越,尤其是长碳链烯烃成为国内外研究的新热点,但因高碳烯烃来源少,还处在研究开发阶段^[3]。本文以丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯为单体,采用溶液聚合法制得了吸油性好的树脂。

1 实验

1.1 试剂与仪器

丙烯酸丁酯:化学纯,中国五联化工厂;甲基丙烯酸甲酯:化学纯,汕头市西陇化工厂;N,N-亚甲基双丙烯酰胺:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;过氧苯甲酰:化学纯,上海中利化工厂;环己烷:分析纯,上海试剂厂;甲苯:分析纯。

傅里叶变换红外光谱仪:型号 Spectrum One,生产厂商 Perkin Elmer。

1.2 吸油性树脂的合成

在装有搅拌器的三口烧瓶中依次加入一定量单体、交联剂和溶剂,加热使交联剂溶解完全,滴加用溶剂溶解好的引发剂,在一定温度下,反应 5~6 h 得无色块状吸油性树脂。抽滤洗去甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和环己烷,140℃干燥至恒重。

1.3 性能测试

(1) 树脂吸油倍率的测定

准确称取一定量树脂放入装有足够甲苯的烧杯中,室温下待树脂达到溶胀平衡后,在 100 目(147 μm)不锈钢网筛上静置 5 min 称量,按下式计算吸油率:

$$Q_{\text{oil}} = (m_2 - m_1) / m_1$$

式中: m_1 为干燥树脂质量; m_2 为吸油达到溶胀平衡的树脂质量。

(2) 红外光谱(KBr 压片)

样品充分干燥,经 KBr 压片后测试其红外光谱图。

收稿日期: 2008—12—01

中国知网 <https://www.cnki.net>

作者简介:杨小敏(1973—),女,硕士,讲师,主要从事功能材料合成研究。

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计

以单体质量比($m_{BA}:m_{MMA}$),交联剂用量(占单体总质量),反应温度,引发剂用量(占单体总质量)为考查对象,以吸油倍率为评价指标进行正交实验设计,结果见表 1~3。

表 1 正交表的因素水平设计

序号	单体质量比	交联剂用量/%	反应温度/℃	引发剂用量/%
1	1:1	1.0	80.0	0.50
2	2:1	1.5	82.5	0.75
3	3:1	2.0	85.0	1.00

表 2 正交实验及实验结果

序号	单体质量比	交联剂用量/%	反应温度/℃	引发剂用量/%	吸油率/(g·g ⁻¹)
1	1:1	1.0	80.0	0.50	9.55
2	1:1	1.5	82.5	0.75	8.45
3	1:1	2.0	85.0	1.00	6.87
4	2:1	1.0	82.5	1.00	13.72
5	2:1	1.5	85.0	0.50	10.03
6	2:1	2.0	80.0	0.75	7.94
7	3:1	1.0	85.0	0.75	15.25
8	3:1	1.5	80.0	1.00	11.62
9	3:1	2.0	82.5	0.50	7.51

表 3 吸油倍率的极差分析结果

各因素	单体质量比	交联剂用量/%	反应温度/℃	引发剂用量/%
T_1	24.87	38.52	29.11	27.09
T_2	31.69	30.10	29.68	31.64
T_3	34.38	22.32	32.15	32.21
K_1	8.29	12.84	9.07	9.03
K_2	10.56	10.33	9.89	10.55
K_3	11.46	7.44	10.72	10.74
[R]	3.17	5.40	1.65	1.71

其中 T_1, T_2, T_3 :某一因素的三个水平吸油率总和。 K_1, K_2, K_3 :某一因素的三个水平吸油率的平均值。[R]:极差。它的大小反应各因素对树脂吸油倍率的影响程度。

由表 3 的极差分析得到各因素对树脂吸油倍率的影响程度由强到弱依次为:交联剂用量,单体配比,引发剂用量,温度。

由表 3 得合成树脂的最佳条件:交联剂用量 1%(占单体总质量), $m_{BA}:m_{MMA}=3:1$,引发剂用量 1%(占单体总质量),温度 85℃。在此条件下制得的树脂吸甲苯的倍率为 21 g·g⁻¹。

2.2 交联剂用量对吸油率的影响

交联剂用量对吸油率的影响如图 1 所示。随交联剂用量增加树脂吸油率下降。实验发现:交联剂用量为 1%时树脂吸油后没有溶解,比较容易回收,说明树脂的刚性较好。吸油性树脂具有低交联三维网状的空间结构,交联剂用量影响树脂的交联密度,用量增大,树脂刚性增加,链段变短,网络空间变小。另外,树脂靠范德华力吸油,用量增大,树脂碳链间的伸缩力变大,树脂的有效容积变小,导致吸油倍率降低。

2.3 单体比对吸油率的影响

单体比对吸油率的影响如图 2 所示。随单体配比增加树脂吸油率上升。首先, 单体碳链越长对非极性油的吸收越有利, 故随丙烯酸丁酯用量增加吸油率升高。其次, 支链增加树脂交联度和交联密度, 树脂有效容积减小, 直链单体比支链单体吸油性好。故随丙烯酸丁酯用量加大, 树脂吸油性变强。

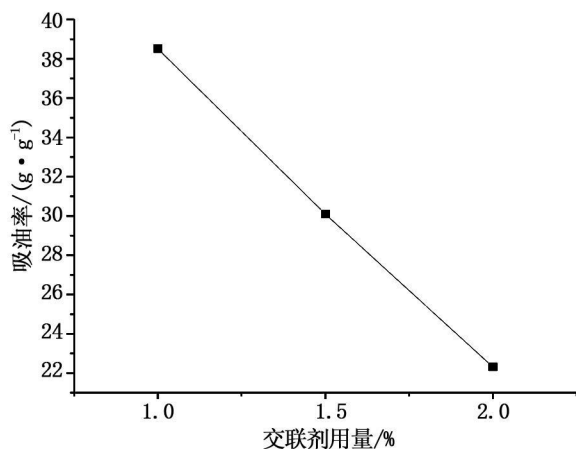


图 1 交联剂用量对吸油率的影响

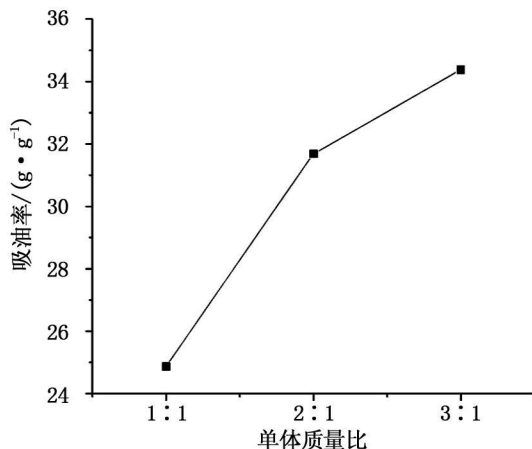


图 2 单体比对吸油率的影响

2.4 引发剂用量对吸油率的影响

引发剂用量对吸油率的影响如图 3 所示。随引发剂用量增加吸油性增大, 引发剂用量影响单体成为自由基的速率进而影响树脂的生成速率。引发剂用量过大, 自由基和单体自由基数目太多, 导致树脂空间结构杂乱无章, 有效容积小, 吸油率低。引发剂用量过小, 自由基和单体自由基数目少, 单体反应不完全, 树脂吸油效果也不会好。

2.5 反应温度对吸油率的影响

反应温度对吸油率的影响如图 4 所示。随温度升高吸油效果增加, 这是由于温度直接影响引发剂活性, 过氧苯甲酰在 60~85 °C 成为自由基, 实验温度 80~85 °C 故引发剂基本完全反应。温度再高, 自由基和单体自由基太多, 容易暴聚。温度过低, 引发剂活性减小, 自由基和单体自由基数目少, 单体反应不完全, 树脂吸油效果差。因此, 反应温度必须适宜才能使聚合速度、分散性与树脂吸油性能均较好^[4]。

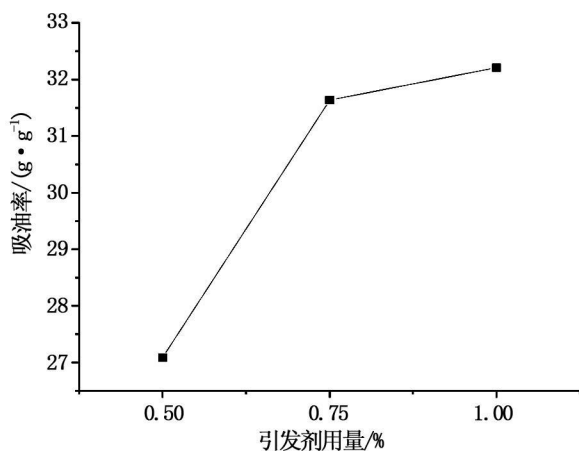


图 3 引发剂用量对吸油率的影响

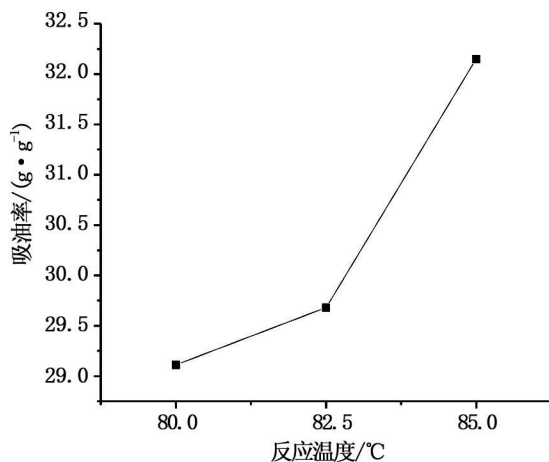


图 4 反应温度对吸油率的影响

2.6 红外光谱

红外光谱如图 5 所示。树脂的谱图中 3 447.44 cm⁻¹ 处出现 —CONH—CONH— 中 NH 伸缩振动吸收峰,

1 638.60 cm^{-1} 处出现 $-\text{CONH}-$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。由此初步推断甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯发生了聚合。

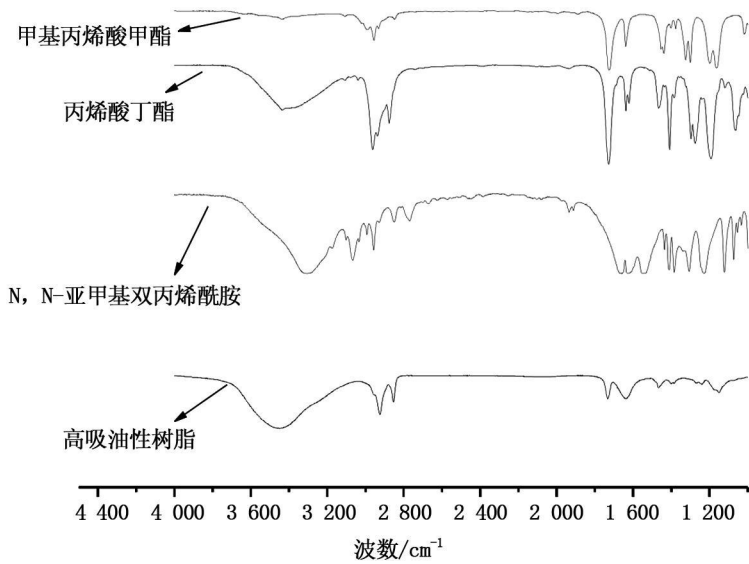


图 5 原料及产物的红外光谱图

3 结论

- (1) 以丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,过氧苯甲酰为引发剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用溶液聚合法制得吸油性树脂。
- (2) 正交实验结果表明最佳合成条件: $m_{\text{BA}}:m_{\text{MMA}}=3:1$,交联剂用量 1%,引发剂用量 1%,反应温度 85℃。

参考文献:

[1] 杨俊华.高吸油性树脂[J].合成树脂及塑料,1991,8(4):41—45.
[2] 吴波,周美华.高吸油性树脂[J].现代塑料加工应用,2006,18(2):62—64.
[3] 费晓峰,张季爽.高吸油性树脂的研究进展[J].现代化工,1998,18(1):13—15.
[4] 尹国强,崔英德,廖列文,等.高吸油性树脂的合成与应用[J].化工生产与技术,2002,9(5):25—28.

A Study on the Synthesis and Properties of Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate High Oil Absorption Copolymers

Yang Xiaomin, Liu Jianping, Liu Qiang, Xia Jian

(School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Solution copolymerization of butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) is studied by using N, N-methylene bisacrylamide as the cross linking agent and benzoyl peroxide (BPO) as the initiator. The optimum conditions from orthogonal experiment are as follows: $m_{\text{BA}}:m_{\text{MMA}}=3:1$, wt (cross linking agent) = 1%, wt (initiator) = 1%, temperature = 85℃. The oil absorption power is 21 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for toluene.

Key words: high oil absorption copolymers; butyl acrylate; methyl methacrylate; solution polymerization

(责任编辑 王全金 吴泽九)