

微乳液聚合制备多孔高吸油甲基丙烯酸酯类树脂的研究*

杨 杰 舒武炳** 秦 卫

(西北工业大学理学院 西安 710072)

摘 要 研究了双连续相微乳液聚合制备多孔高吸油树脂,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)为共聚单体(油相),水(H_2O)/乙醇(EtOH)为混合水相,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用十二烷基硫酸钠(SDS)和复配十二烷基硫酸钠/吐温80(SDS/T80)两种乳化体系,调节油相和水相比比例,配制出双连续相微乳液.聚合在无搅拌下进行.研究了乳化体系、混合水相含量、单体配比、交联剂和引发剂用量等因素对树脂吸油性能的影响.结果表明,多孔高吸油树脂比同系无孔树脂的吸油速率大大提高,最快可以在2 min内达到吸油饱和.树脂对苯,四氢呋喃,四氯化碳的吸油倍率分别达到15.5 g/g,15.5 g/g,31.7 g/g.

关键词 微乳液聚合,双连续相,多孔材料,高吸油树脂

高吸油树脂是一种特殊的功能高分子材料,与传统吸油材料相比,具有吸油种类多,油水选择性好、回收方便等优点,用途十分广泛^[1~4].目前研究工作中多采用悬浮聚合制备无孔颗粒树脂,该类树脂吸油饱和时间较长^[5,6].为进一步提高树脂的吸油速率,本文探索了多孔型树脂的吸油特性.精确的控制多孔材料的结构是多孔材料制备的一大难题.近年来利用反相或者双连续相微乳液的聚合制备多孔材料及功能性材料引起了广泛的注意^[7,8].微乳液是一种热力学稳定的多相体系,具有易转相的特点,改变油相/水相比比例可以方便的配制不同相态的微乳液.聚合过程中,由于产生的大分子与水相的相容性发生变化而出现相分离,导致聚合物中形成不同特性的孔结构.该方法具有非常显著的特点,即孔的尺寸和形态可以精确地通过调节微乳液体系的配方来调控.本研究选取亲油性较好的甲基丙烯酸酯类单体,采用双连续相微乳液聚合方法制备出一系列多孔吸油树脂,测其吸油特性,分析讨论了树脂的孔结构与吸油特性的关系.并讨论了影响树脂孔结构进而影响树脂吸油特性的主要因素.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(BA),聚合前去阻聚剂;十二烷基硫酸钠(SDS),吐温80(T80),正丁醇(BuOH),乙醇(EtOH),2,2'-偶

氮二异丁腈(AIBN),三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),苯,四氢呋喃,四氯化碳等均为化学纯级市售药品;85-2型恒温磁力搅拌器,恒温烘箱,DK-98-1型电热恒温水浴锅(天津泰斯特仪器有限公司),电子天平YP202N(上海天平厂),DDS-307型电导率仪(上海大普仪器公司),JSM-6360LV扫描电镜(日本JEOL)加速电压为15 kV.

1.2 微乳液的制备

按照图1的拟三元相图,固定单体与乳化剂的比例,边搅拌边滴加 H_2O /EtOH混合液,直到体系变透明.通过测定体系电导率判断微乳液所处相态.制备的微乳液清澈透明,室温下静置24 h无分层现象.

1.3 高吸油树脂的合成

表1给出用于制备多孔高吸油树脂的聚合体系各组分比例.

Table 1 Bicontinuous microemulsion compositions used for preparing porous high oil-absorption resin^a

H_2O /EtOH (wt%)	BA/MMA (wt%)	BuOH (wt%)	SDS (wt%)	SDS/T80 (wt%)
30.0	46.1	18.4	5.5	0
40.0	39.5	15.8	4.7	0
43.0	37.5	15.0	4.5	0
50.0	32.9	13.2	3.9	0
38.0	41.6	16.6	0	3.8
43.0	38.2	15.3	0	3.5
48.0	34.9	13.9	0	3.2

^aTPGDA and AIBN were based on the total weight of monomer

* 2009-08-14 收稿,2009-10-12 修稿;西北工业大学研究生创新实验中心资助项目(项目号 09009);** 通讯联系人,E-mail:

wbshu@nwpu.edu.cn

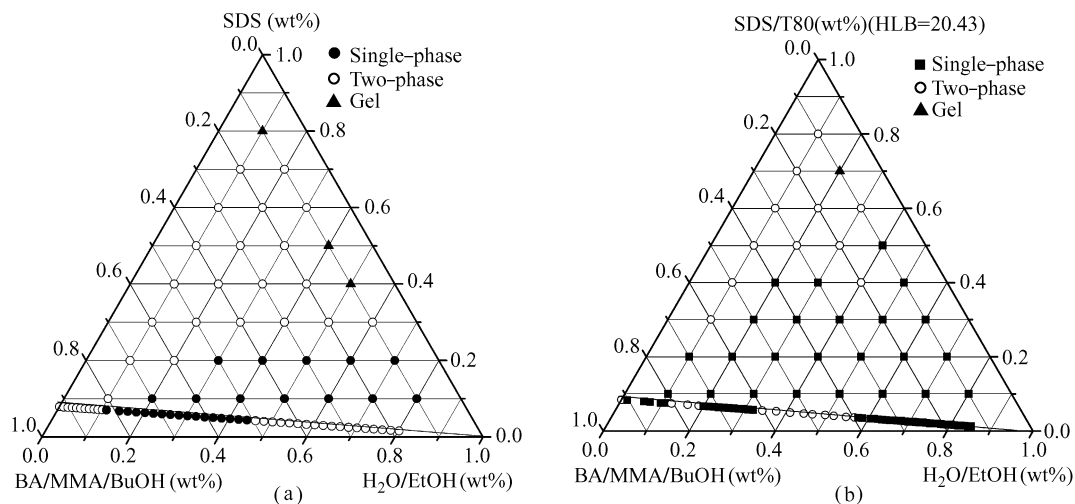


Fig. 1 Ternary phase diagram for system composed of monomer, surfactant, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$

The compositions are on a weight percentage basis and BuOH is 40 wt% of monomer, BA/MMA weight ratio was fixed at 1:1.88, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ weight ratio was fixed at 1:1.337, SDS/T80 weight ratio was fixed at 1:3.6; a) BA/MMA/BuOH- $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -SDS; b) BA/MMA/BuOH- $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -SDS/T80

将配置好的微乳液加入交联剂 TPGDA 和引发剂 AIBN,搅拌均匀,充 N_2 排 O_2 20 min,聚合在 $\Phi 10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的玻璃试管中进行,将已密封的试管放入水浴中加热, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下无搅拌聚合 5 h 得到固体树脂,再将聚合物取出洗净,干燥待测.

1.4 高吸油树脂性能测定

吸油倍率测定,称取一定量干燥树脂浸入油品, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 隔 0.5 h 取出树脂,滴滴约 1 min 后称重,用下式计算吸油倍率:

$$\text{吸油倍率 (g/g)} = (\text{树脂吸油后重} - \text{树脂净重}) / \text{树脂净重}.$$

吸油速率测定,称取一定量干燥树脂浸入油品,在单位时间 1.0 h 内树脂吸油倍率的变化定义为吸油速率.

2 结果与讨论

2.1 乳化体系对树脂吸油性能的影响

微乳液聚合体系中,乳化剂是一个很重要的组分,它对微乳液的稳定性、聚合过程中孔的形成(相分离)以及聚合物的吸油性能有明显影响.目前的研究认为,采用反应型乳化剂有利于聚合中孔的形成和稳定^[8~11].本实验采用 SDS 和 SDS/T80 两种非反应乳化剂制备出多孔高吸油树脂.本节着重讨论两种乳化体系对树脂吸油性能的影响.

图 2 给出了不同乳化体系对吸油倍率的影响.选取 BA/MMA 单体在 SDS 和 SDS/T80 2 种乳

化体系下制备的树脂分别在 3 种油品中测得随时间变化吸油倍率.2 种乳化体系分别占总单体质量的 10 wt%,其中 SDS/T80 复配的 HLB = 20.43.表 2 给出了两种乳化体系制备的树脂在 3 种不同油品中 1.0 h 的吸油速率.

Table 2 Effect of different kinds of emulsifiers on oil absorption rate at $25\text{ }^\circ\text{C}$ ^a

Emulsifier	Benzene (g/g)	Tetrahydrofuran (g/g)	Carbon tetrachloride (g/g)
SDS	6.7	5.9	9.5
SDS/T80	10.1	10.0	17.1

^aBA/MMA weight ratio was fixed at 1.88 with aqueous content at 43 wt%; TPGDA added was 4.0 wt% while AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS was 4.5 wt% and SDS/T80 was 3.5 wt% based on the total weight of system.

由图 2、表 2 看出,采用 SDS/T80 复合乳化体系比单独用 SDS 乳化剂的树脂吸油倍率和速率都有提高,原因分析如下,在聚合前,表面活性剂主要分布在油水界面上;聚合中,随着聚合物形成,会有一部分表面活性剂吸附到聚合物表面继续稳定体系,控制聚合中的相分离;聚合后,表面吸附的表面活性剂被一部分解吸于水相中,但仍然还有很多继续吸附在聚合物表面上,这部分在洗涤和干燥中难以除去,残留在聚合物的表面上.而高吸油性树脂对油品的吸收分为 3 个阶段,吸油初期是油分子在聚合物网络结构中的扩散,为分子扩散控制;中期则是足够多的油分子进入树

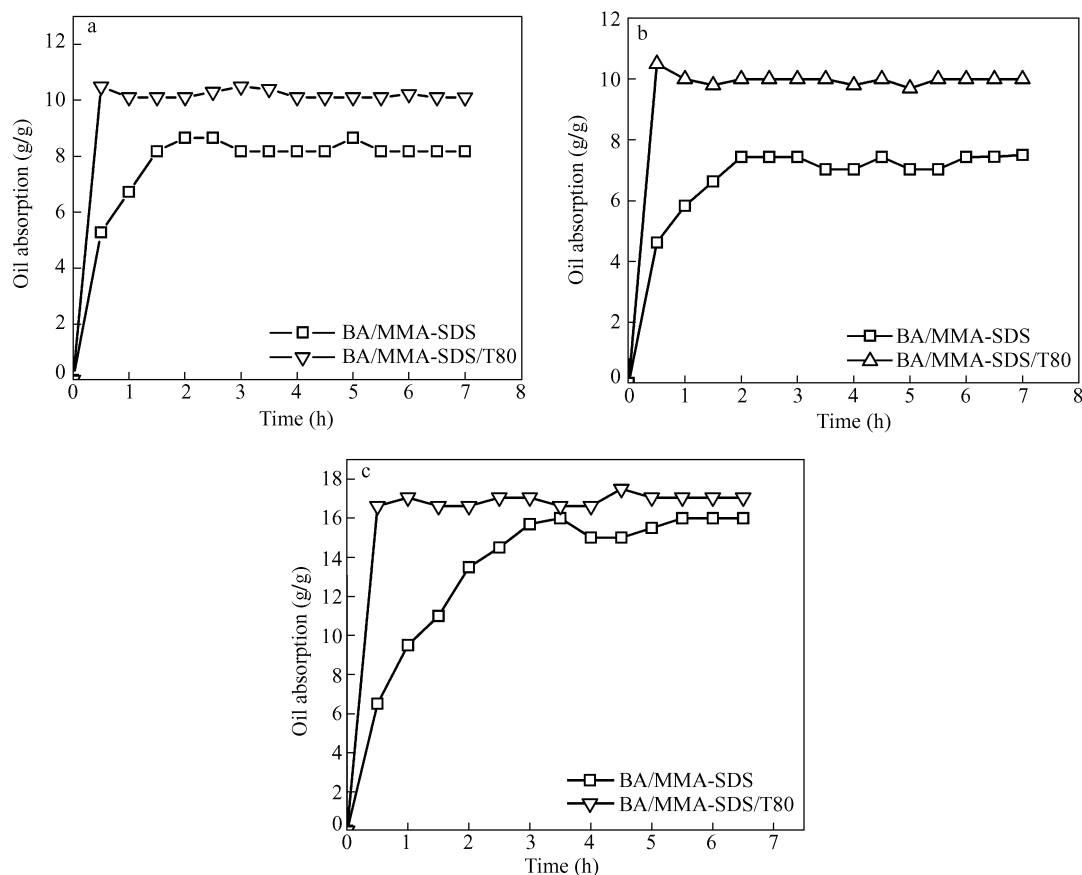


Fig. 2 Effect of different kinds of emulsifiers on the oil absorption of the resin at 25°C

a) In Benzene, b) In Tetrahydrofuran, c) In Carbon tetrachloride; BA/MMA weight ratio was fixed at 1.88 with aqueous content at 43 wt%; TPGDA added was 4.0 wt% while AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS was 4.5 wt% and SDS/T80 was 3.5 wt% based on the total weight of system

脂,大分子链段逐渐伸展,为分子扩散向热力学控制转化;后期为高分子链段收缩即动力学控制^[12].树脂吸油速率由前两阶段控制,即溶剂化作用力和油分子在树脂中的扩散系数决定吸油速率. SDS 作为 HLB 值很大的亲水性阴离子表面活性剂,对苯、四氢呋喃、四氯化碳等这样的被吸油品亲和力很差,在聚合物表面阻碍油分子的接触,表现出来的就是吸油速率的降低和吸油平衡时间的延长.复配 SDS/T80 体系中 SDS 的含量降低了 83.3%,T80 作为非离子型表面活性剂可以和单体相溶同时也可以较好的溶于油品中,因此这样的乳化体系合成的树脂表面相比 SDS 体系与油分子有更好的亲和作用,吸油速率快和平衡时间缩短.此外由于 T80 穿插在聚合物结构中扩展了树脂三维网状结构的尺寸,可以容纳更多的油分子获得较高的吸油倍率.

2.2 混合水相含量对树脂吸油性能的影响

不断增加体系的混合水相含量会改变初始微

乳液的类型,而聚合产物的微观结构在一定程度上保持了初始微乳液的形态特征,所以混合水相含量对孔结构具有直接影响.根据吸油树脂的吸油原理,如何提高树脂与油品的接触面积对提高树脂的吸油性能非常重要,因此本实验采用微乳液制备多孔材料的方法,以增大树脂内部结构的表面积,提高树脂的吸油性能.图 3 给出 BA/MMA 在 SDS 体系下随着混合水相含量变化聚合物结构的 SEM 照片及其在苯中的吸油倍率变化.

从图 3 可以清楚地看出,随着微乳液中混合水相的含量提高,聚合得到的多孔材料孔径不断增大,孔隙率不断提高,逐渐形成了海绵状结构,并能观察到由于干燥引起其内部微结构坍塌而形成的痕迹.图 4 给出相对应的不同混合水相含量对吸油倍率的影响.

表 3 给出了混合水相含量对吸油倍率和速率的影响.对应的吸油倍率测试表明,树脂的吸油倍率和速率都随着混合水相含量的增加而提高,当

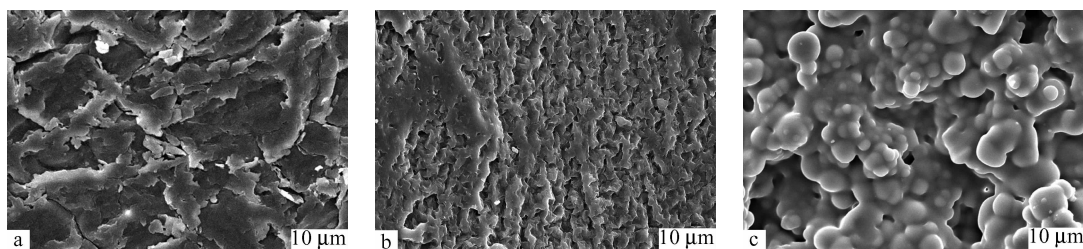


Fig. 3 SEM micrographs of fractured polymeric materials

a) 30 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, b) 40 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, c) 50 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$; BA/MMA weight ratio was fixed at 1.88; TPGDA added was 4.0 wt% while AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer, SDS was (a) 5.7 wt%, (b) 4.7 wt%, (c) 3.9 wt% based on the total weight of system.

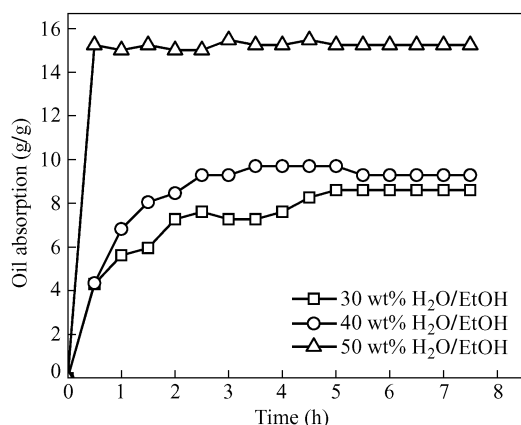


Fig. 4 Oil absorption with varying $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ content in microemulsions oil absorption in benzene at 25°C

BA/MMA weight ratio was fixed at 1.88; TPGDA added was 4.0 wt% while AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS was (30 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) 5.7 wt%, (40 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) 4.7 wt%, (50 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) 3.9 wt% based on the total weight of system.

Table 3 Effect of aqueous content on oil absorption and oil absorption rate in benzene at 25°C ^a

Aqueous phase (wt%)	Oil absorption (g/g)	Oil absorption rate (g/g)	Oil absorption balance time (h)
30	8.6	5.6	4.5
40	9.3	7.3	2.5
50	15.5	15.2	<<0.5

^aTPGDA added was 4.0 wt% while AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS was (30 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) 5.7 wt%, (40 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) 4.7 wt%, (50 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) 3.9 wt% based on the total weight of system.

树脂呈现海绵状结构时,其吸油速率和倍率都达到最大,平衡时间大大缩短。

表4给出了混合水相含量 50 wt% 的试样在 3 种油品中的吸油倍率和速率,其平衡时间很短,可以在 120 s 内达到吸油平衡,吸油倍率吸四氯化碳最大可达 31.7 g/g。对比曹爱丽等的报道^[5],

他们的树脂单体配比与本实验的类似,虽然其饱和吸油率较高,吸苯最高可达 33.06 g/g,但需要 10 h 才能达到吸油平衡,与本实验制备的多孔吸油树脂在吸油平衡时间上有明显的差距。

Table 4 Oil absorption and oil absorption rate with 50 wt% aqueous content at 25°C ^a

Oil	Oil absorption (g/g)	Oil absorption rate (g/g)	Oil absorption balance time (h)
Benzene	15.5	15.2	<<0.5
Tetrahydrofuran	15.5	13.8	<<0.5
Carbon tetrachloride	31.7	28.3	<<0.5

^aTPGDA added was 4.0 wt% while AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS was 3.9 wt% based on the total weight of system.

当水相用量较少时,树脂内部空间和孔径增加不明显,比表面积增量不足,难以有效提高吸油倍率和速率;而随着水相含量增多,树脂内部空间和孔径都大大增大,油分子与树脂接触的面积增大,吸油速率得到提高,同时微孔结构也有一定包藏作用,进一步提高了吸油倍率;当树脂形成海绵状结构,内部结构显得更为疏松,树脂吸油的时会先进行物理吸附即毛细管吸收,再由树脂分子内的亲油基链段与油分子发生溶剂化作用,使树脂溶胀,油分子被包裹在分子网络结构中,物理吸附相比树脂溶剂化过程要快速的多,当树脂浸入油品中会迅速的有大量油进入树脂内的微孔,大大加速了树脂吸油的进程,同时更大的内部空间具有更好的包藏效果,因此混合水相含量 50 wt% 的试样可以在极短的时间内达到吸油平衡并能达到较高的吸油倍率。

2.3 单体比对树脂吸油性能的影响

单体组成决定了树脂的结构单元,从而影响树脂与油品的亲和力和油分子的扩散状况。

选择长支链的单体可有效地提高树脂内微孔的数量,但由于微乳液聚合易相分离的特性,本实验中虽然尝试了甲基丙烯酸十二酯等长链酯,但聚合过程中极易出现宏观相分离,影响了体系的稳定性,最后本实验选择了 BA 与 MMA 的共聚. 表 5 给出了 2 种单体的不同配比对树脂吸油倍率和速率的影响.

Table 5 Effect of BA/MMA (SDS/T80) weight ratio on oil absorption and oil absorption rate in benzene^a

Weight ratio (BA/MMA)	Oil absorption (g/g)	Oil absorption rate (g/g)	Oil absorption balance time (h)
4:1	7.9	6.9	<<0.5
3:1	9.2	8.1	0.5
2:1	10.4	9.8	1.0
1:1	12.0	10.3	2.5
1:2	17.5	9.4	3.5
1:3	16.0	8.6	4.5

^aThe resin was with aqueous content at 48 wt%; TPGDA added was 4.0 wt% while AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS/T80 was 3.2 wt% based on the total weight of system.

从表 5 中可以明显地看出,在 SDS/T80 乳化体系下,随着 MMA 在共聚中的含量的增大,树脂吸油倍率和速率呈先上升后下降的趋势. 理论上

BA 作为软单体组分,随着含量的增加合成的树脂对油品的亲和力增大,吸油倍率应提高,但可能由于丁酯基较大占据了网络空间,当 BA/MMA 为 1:3 时,过多的 BA 含量导致吸油倍率开始下降. 另一方面随着 BA 含量的增加合成出的树脂较软, T_g 降低链段运动加快,油分子易扩散入网络结构中,平衡吸油时间随着 BA 的增加而减小. 同理作为硬单体的 MMA 随着含量的增加,会降低树脂对油品的亲和力,提高树脂的 T_g ,使链段运动困难,树脂达到吸油平衡所需的时间不断延长. 由于侧链较短, MMA 加入主要使树脂内部可供吸油空间增大,树脂吸油倍率增加,但同时树脂溶度参数上升,树脂吸油倍率应该下降,两者相互作用导致树脂吸油倍率出现极值. 本实验中,在 SDS/T80 乳化体系下质量比 BA/MMA = 1:2 时,树脂对苯的吸油倍率最高,但当质量比 BA/MMA = 1:1 时,树脂对苯的吸油速率达到最大.

2.4 交联剂用量对树脂吸油性能的影响

交联剂的用量是影响吸油倍率的最主要因素,保持聚合工艺和配方相同,考察不同交联剂用量对树脂吸油性能的影响,如图 5 所示 BA/MMA 在

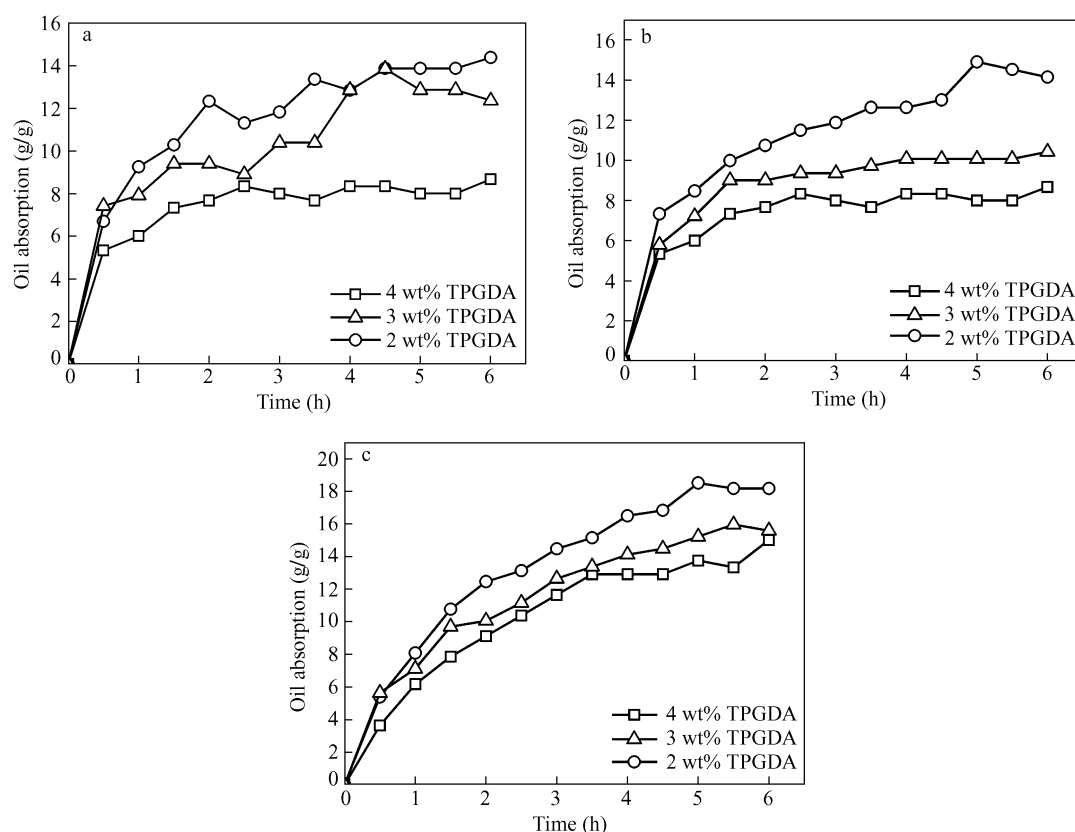


Fig. 5 Effect of crosslinker content on the oil absorption of the resin at 25°C

a) In benzene, b) In tetrahydrofuran, c) In carbon tetrachloride; BA/MMA weight ratio was fixed at 1.88 with aqueous content at 38 wt% while AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS/T80 was 3.8 wt% based on the total weight of system.

SDS/T80 体系下交联剂用量对吸油倍率的影响.

从图 5 中可以明显地看到,吸油倍率随着交联剂用量的减少而增加.表 6 给出了不同交联剂含量的树脂在 3 种不同油品中 1.0 h 的吸油速率,吸油速率也同样随着交联剂用量的减少而增加.

Table 6 Effect of crosslinker content on oil absorption rate at 25℃^a

Oil	4.0 wt%	3.0 wt%	2.0 wt%
	TPGDA (g/g)	TPGDA (g/g)	TPGDA (g/g)
Benzene	5.9	7.9	9.3
Tetrahydrofuran	6.0	7.2	8.5
Carbon tetrachloride	6.2	7.1	8.1

^aBA/MMA weight ratio was fixed at 1.88 with aqueous content at 38 wt% ; AIBN was 1.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS/T80 was 3.8 wt% based on the total weight of system.

交联剂的用量决定着树脂交联度的大小,也就决定了三维交联网状结构的伸展能力;当交联剂用量较大时,交联点间的链段较短,活动范围小,网状结构的空间小,同时树脂链段伸展困难,树脂的溶胀能力差,直接导致吸油倍率和速率的

降低;而当交联剂用量太低时,树脂可能会溶于油中,影响吸油性能且不利于回收利用.因此,在不影响使用的前提下应尽可能降低交联剂的用量.同时由于微乳液聚合易相分离的特性,在交联剂用量的选择上还必须考虑聚合稳定性,过低的交联剂用量会导致树脂结构难以固定,聚合过程中易出现宏观相分离,无法得到多孔吸油树脂,本实验中当交联剂用量低于 1 wt% 就无法得到所需的树脂.结合图 5 和表 6 的数据分析可知,当交联剂用量为单体重量的 2 wt% 左右时,吸油性能达到最好.

2.5 引发剂用量对树脂吸油性能的影响

引发剂用量既影响聚合反应速率,也影响着树脂的交联反应和分子量.图 6 所示为 BA/MMA 单体组分在 SDS 体系下引发剂用量对树脂吸油倍率的影响.在保持其它条件和基本配方相同的条件下,随着引发剂用量的降低,在吸油平衡时间基本保持在 2.5 h 左右的情况下,树脂的吸油倍率和速率都有明显的提高.

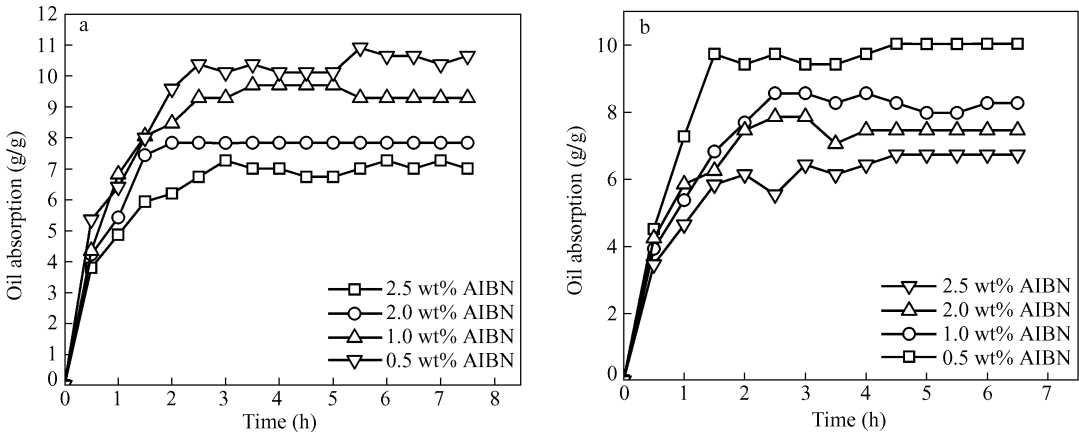


Fig. 6 Effect of initiator content on the oil absorption of the resin at 25℃
a) was in Benzene, b) was in Tetrahydrofuran; BA/MMA weight ratio was fixed at 1.88 with aqueous content at 40 wt% while TPGDA added was 4.0 wt% based on the total weight of monomer; SDS was 4.7 wt% based on the total weight of system.

表 7 给出不同引发剂用量在两种油品中的吸油速率.

Table 7 Effect of initiator content on oil absorption rate at 25℃

Oil	0.5 wt%	1.0 wt%	2.0 wt%	2.5 wt%
	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN
	(g/g)	(g/g)	(g/g)	(g/g)
Benzene	6.8	6.4	5.4	4.9
Tetrahydrofuran	7.3	5.4	5.9	4.7

从图 6 分析发现,当用量从 2.5 wt% 下降到

0.5 wt%,吸油倍率基本提高到 6 ~ 10 倍,而表 7 的数据也表明树脂吸油速率的变化基本随着引发剂用量的增加呈下降趋势.这是因为引发剂用量过大时,体系中初始自由基浓度增大,聚合物基链链长变小,分子量降低,同时交联反应速率增大,减小了网络容积,使得树脂吸油性能下降;而引发剂用量小时,聚合反应速率小,树脂的分子量增加,同时减少了引发的交联反应,相应的增加了树脂网络的有效容积,提高了吸油倍率.但是过低的

引发剂用量会使单体转化率降低,残留在树脂内部,聚合得到的树脂呈无强度的黏稠状甚至部分溶解,同样也不可避免的导致体系宏观相分离,得不到多孔吸油树脂,本实验中当引发剂用量低于 0.025 wt% 就无法得到所需的树脂.这与常见的悬浮聚合和乳液聚合不同,微乳液聚合制备多孔材料的关键是如何控制聚合过程中的相分离,因此对体系的稳定性有更高的要求,对条件的控制必须在满足聚合稳定性的前提下尽量减少引发剂的用量.从图 6 中可以看出,当引发剂量为单体重量的 0.5 wt% 时,树脂吸油倍率最大.

3 结论

(1)采用微乳液聚合法,以 BA 与 MMA 共聚,2 种乳化体系 SDS 和复配 SDS/T80,交联剂 TPGDA,引发剂 AIBN,合成了高吸油树脂.实验表明,由微乳液聚合得到的多孔吸油树脂,微孔分布均匀,通过调节微乳液体系的配方可以调控孔尺寸和形态.多孔结构的引入,大幅提升了树脂的性能,缩短了吸油平衡时间,树脂对苯,四氢呋喃,四

氯化碳的吸油倍率分别最大达到 15.5 g/g,15.5 g/g,31.7 g/g.其中混合水相含量 50 wt% 的试样可以在 120 s 内达到吸油平衡;(2)微乳液聚合制备多孔材料的关键是如何控制聚合过程中的相分离,因此体系聚合的稳定性对微乳液聚合法制备吸油树脂至关重要,必须在满足聚合稳定性的前提下,尽量减少交联剂和引发剂的用量,降低树脂交联密度,增大树脂网络有效空间,提高吸油性;能;(3)通过使用 SDS 和复配 SDS/T80 两种乳化体系对比发现,离子表面活性剂 SDS 对油品亲和力很差,在聚合物表面阻碍油分子的接触;复配 SDS/T80 体系中 SDS 的含量大大降低,而非离子型表面活性剂 T80 即可以和单体相溶同时也可以较好的溶于油品中,因此这样的乳化体系合成的树脂表面与油分子有更好的亲和作用,相比使用 SDS 体系的树脂吸油倍率和速率都提高.因此用微乳液法合成吸油树脂应该尽量降低表面活性剂用量,并多使用非离子型表面活性剂,改善树脂表面与油品的亲和性,提高吸油性能.

REFERENCES

- 1 Huang Qishan(黄岐善),Hua Weiqi(华卫琦),Pan Zuren(潘祖仁),Liu Qing(刘青). Synthetic Technology and Application(合成技术及应用),2000,(3):9~12
- 2 Zheng Qiuxia(郑秋霞),Huang Junzuo(黄军左),Wang Youde(王有德),Gao Jianping(高建平). Guangdong Chemical Industry(广东化工),2008,(5):3~6
- 3 Ye Xianyou(叶先邨),Zhang Weiying(张卫英),Li Xiao(李晓). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料),2003,(6):66~69
- 4 Shan Guorong(单国荣),Zhao Xia(赵霞),Huang Zhiming(黄志明),Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymerica Sinica,2004,8(4):523~527
- 5 Cao Aili(曹爱丽),Wang Qiang(王强),Huang Jitao(黄积涛),Sun Jiyou(孙继友),Zhang Jiaqi(张嘉琪),Wang Ping(王苹). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),1999,(2):38~40
- 6 Wang Yong(王勇),Zhao Yanzhi(赵彦芝),Wang Tao(万涛). Journal of Functional Materials(功能材料),2004,(5):638~640
- 7 J Liu W K T C. J Appl Polym Sci,2000,77(12):2785~2794
- 8 Challa V,Kuta K,Lopina S,Cheung H M,von Meerwall E. Langmuir,2003,19(10):4154~4161
- 9 Chew C H,Li T D,Gan L H,Quek C H,Gan L M. Langmuir,1998,14(21):6068~6076
- 10 Gan L M,Li T D,Cheung C H,Teo W K,Gan L H. Langmuir,1995,11(9):3316~3320
- 11 Raj W R P,Sasthav M,Cheung H M. Langmuir,1992,8(8):1931~1936
- 12 Feng Yan(封严),Xiao Changfa(肖长发). Journal of Tianjin Polytechnic University(天津工业大学学报),2004,23(2):4~10

PREPARATION OF POROUS HIGH OIL-ABSORPTION METHACRYLATE RESIN WITH MICROEMULSION POLYMERIZATION

YANG Jie, SHU Wubing, QIN Wei

(College of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Porous high oil-absorption resin was successfully prepared *via* bicontinuous microemulsion polymerization. The main aims of this paper are trying to control the pore structure of the polymer. The emulsifier system, including an anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), an anionic-nonionic mixture of sodium dodecyl sulfate (SDS) and Tween 80 (T80), could be used to prepare stable, transparent microemulsion. The microemulsion phase diagrams of the system consisting of surfactants, H₂O/EtOH and MMA/BA are shown. The resulting polymers were studied by SEM. The oil-absorption property of the resin was determined. The effects of emulsion system, the content of aqueous phase, ratio of monomers, the content of crosslinker and initiator on oil absorption capacity of the prepared resin were discussed. The SEM results indicated the formation of a bicontinuous structure in the high oil-absorption resin at mixture aqueous concentrations between 30 wt% and 50 wt%. The pore size or the width of the polymerized bicontinuous microemulsions increased substantially with the increase of the aqueous content (30 wt% ~ 50 wt%) in precursor microemulsions. This total polymerization approach enables one to synthesize various bicontinuous nanostructures polymeric materials by simply adjusting the concentrations of aqueous in precursor bicontinuous microemulsions. The results indicated that the porous high oil-absorption resin could reach oil balance in two minutes with aqueous content 50 wt%. The oil-absorption in benzene, tetrahydrofuran, carbon tetrachloride can reach 15.5 g/g, 15.5 g/g, 31.7 g/g to the most, respectively.

Keywords Microemulsion polymerization, Bicontinuous microemulsion, Porous materials, High oil-absorption resin