

单一化学交联与物理-化学复合交联高吸油树脂的比较*

单国荣 徐萍英 翁志学 黄志明

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 提出在单一化学交联吸油树脂中引入物理交联的设想, 并采用悬浮聚合法合成了单一化学交联和物理-化学复合交联的聚丙烯酸酯系高吸油树脂. 对两种不同树脂的吸油速率、低亲油性单体树脂的吸油性能、最佳单体配比以及化学交联剂含量的影响进行了比较. 结果表明物理交联的引入加快了树脂的吸油速率, 提高低亲油性单体树脂的吸油能力, 并且还使最佳单体配比中低亲油性单体含量增加. 同时表明部分物理交联吸油树脂有一最佳化学交联剂含量区.

关键词 吸油树脂, 甲基丙烯酸酯, 物理交联

交联聚合物^[1]应用广泛, 在化工领域占有重要地位. 近几年出现的高吸油树脂就是代表, 它的出现为解决油污问题提供了可能性. 有关高吸油树脂的研究, 国内起步较晚, 国外早在 1966 年美国道化学公司^[2]就开始研究, 日本触媒化学工业公司^[3]已于 1992 年实现了工业化, 达到 100 t/a 的规模.

综观国内外文献和专利, 目前吸油树脂主要是单一化学交联型, 其吸油倍率低、吸放油可逆性差, 进一步发展受到了限制. 本文提出用物理交联部分代替化学交联的设想, 并对单一化学交联和含物理交联吸油树脂的吸油速率、低亲油性单体树脂的吸油性能、最佳单体配比以及化学交联剂含量的影响进行了比较.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯 (St)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 经减压精馏精制; 顺丁生胶 (iBR), 北京燕化公司生产; 甲基丙烯酸、辛醇和十二醇为市售分析纯; 分散剂, 羟丙基甲基纤维素; 引发剂, 过氧化二苯甲酰 (BPO); 甲基丙烯酸辛酯 (OMA) 和甲基丙烯酸十二酯 (DMA) 采用直接酯化法合成; 苯, 杭州化学试剂厂分析纯; 三氯乙烯, 上海试剂总厂化学纯.

1.2 高吸油性树脂合成

将按照配方计量的单体混合物、引发剂、交联剂以及水加入到反应釜中, 搅拌、升温, 并加入分

散剂溶液, 升至反应温度. 聚合 8 ~ 10 h 后, 结束反应, 冷却、出料、洗涤、干燥, 得到白色粒状树脂 (表 1).

Table 1 List of polymerization recipe

Materials	Weight (g)
Styrene	22
Octanol methacrylate	8
Polybutadiene	0.3
Ethyleneglycol dimethacrylate	0.12
Benzoyl peroxide	0.25
Hydroxypropyl methcellulose	0.06
Water	100

1.3 吸油倍率测定

采用称重法测定吸油倍率. 称取一定量的干燥树脂装入无纺布小袋, 浸入装有待测油品 (如苯或三氯乙烯) 的烧杯中, 一定时间后取出小袋, 在室温下滴滴 1 min 左右取出吸油树脂, 迅速称量. 吸油倍率 (W) 的计算式为:

$$W = (G_2 - G_1) / G_1$$

其中 G_1 为吸油前树脂的重量, G_2 为吸油后树脂的重量.

1.4 凝胶化率测定

称取一定量已在真空烘箱烘至恒重的树脂, 装入预先称量好的滤纸袋中, 放入索氏提取器, 在下接的蒸馏瓶中加入四氢呋喃溶剂, 在 70℃ 水浴中使四氢呋喃回流洗涤树脂 24 h, 取出滤纸袋, 于 50℃ 真空烘箱中干燥至恒重. 则凝胶化率为:

$$G = \frac{G_s}{G_b} \times 100\%$$

* 2002-02-05 收稿, 2002-11-01 修稿; 国家自然科学基金资助项目 (基金号 20006014)

其中, G_0 为抽提前树脂重量、 G_1 为抽提后树脂重量。

2 结果与讨论

2.1 含部分物理交联吸油树脂设想的提出

高吸油树脂吸油过程是三维分子网的伸展过程,化学交联是共价键,键能较大,分子链受到交联的束缚,因此树脂吸油空间受到限制,致使其吸油倍率不可能象高吸水树脂吸水倍率那样高,并且吸油后的树脂保油性好,是一种单向型或缓释型吸油树脂,吸油后的树脂放油处理困难,造成一种新的污染。

改进上述缺点是重要的研究课题。众所周知,树脂的吸油推动力是单体亲油基团和油分子之间的相互亲合力。单体亲油基团亲油能力越强,树脂吸油能力也就越大。但这并不意味着亲油性好的单体含量越高,树脂吸油能力就越大。如图 1 所示,在单一化学交联吸油树脂中,需在亲油性好的甲基丙烯酸辛酯中配入 20% 的苯乙烯(St)来调整网络结构,才有可能使分子网的空间充分扩展。这是因为纯甲基丙烯酸辛酯的粒子一般比较软,而纯苯乙烯的粒子就硬得多。在甲基丙烯酸辛酯中加入一定的苯乙烯,来调整‘软’组分的网络结构,使它既有一定骨架、又易于伸展,减小了网络空间位障。当然,这种减小作用是有限的。

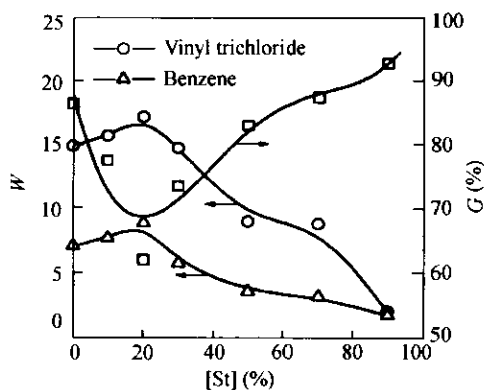


Fig. 1 Effect of styrene concentration on the gel fraction and oil absorbency ($[EGDMA] = 0.4\%$)

借鉴甲基丙烯酸辛酯与苯乙烯‘软、硬’结合的原理,设想在交联过紧的单一化学交联中引入物理交联。物理交联作用大多靠大分子链的缠结或相互作用的微区形成交联区,比化学交联要弱得多。在强化学交联中加入相对弱的物理交联,可以形成一种真正意义上的既有一定骨架、又易于

伸展的松散三维分子网结构,达到减小分子网空间位障目的,以解决树脂吸油倍率低、吸放油可逆性差的问题。加入物理交联后,实验证明吸油倍率最佳时苯乙烯的量由 20% 上升到 73.3% (图 2),可见物理交联对树脂三维分子网结构的影响比较大。

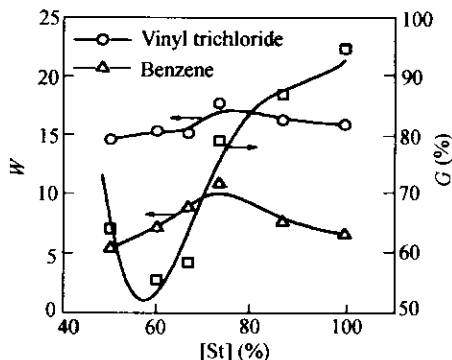


Fig. 2 Effect of styrene concentration on the gel fraction and oil absorbency ($[EGDMA] = 0.4\%$, $[iBR] = 1\%$)

2.2 吸油速率

高吸油树脂吸油主要靠分子间的范德华力^[4],初期由分子扩散来控制,吸油速度很快,后期则是大分子链段伸展的过程。大分子链段的伸展降低了分子网的构象熵,引起分子网的弹性收缩,最后达到热力学平衡态,称为饱和吸油,所需时间为饱和吸油时间。由树脂所需的饱和吸油时间,可知吸油速率。田中等提出以下公式^[5]计算饱和吸油时间 t :

$$t = d^2 / D$$

$$D = K / Fr$$

其中, d 为吸油树脂的粒径, D 为油分子在树脂中的扩散系数, K 为吸油树脂的弹性模量, Fr 为油分子在树脂中扩散的粘度系数。

物理-化学复合交联与单一化学交联吸油树脂相比,由于物理交联的加入,一方面增大了三维分子网的粘性,即增大了油分子在树脂中扩散的粘度系数 Fr ;另一方面,又形成了回弹性更好的三维分子网,因此增大了树脂的弹性模量。总的来说,弹性模量的增大是主要方面,故含物理交联树脂的吸油速率应该快于单一化学交联树脂,这已由实验证实。如图 3、图 4,单一化学交联树脂吸油的饱和时间对三氯乙烯约为 120 min、苯约 150 min,而相等交联量的物理-化学复合交联树脂吸三氯乙烯达饱和和只要 80 min,吸苯只要 40 min。

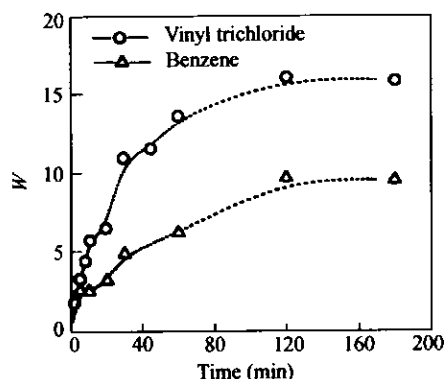


Fig. 3 Oil absorbency curves ($[DMA]:[St] = 1:3$, $[EGDMA] = 1.04\%$)

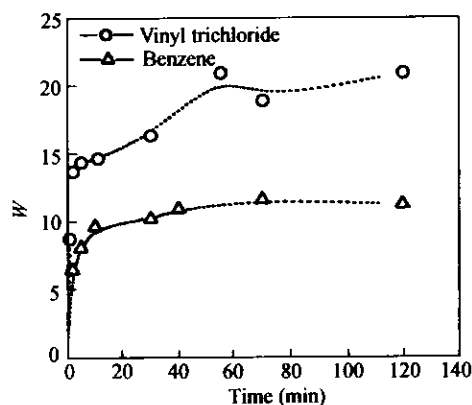


Fig. 4 Oil absorbency curves ($[DMA]:[St] = 1:3$, $[EGDMA] = 0.625\%$, $[iBR] = 0.415\%$)

2.3 低亲油性单体树脂的吸油性能

由图 1 可以看出,苯乙烯含量较大时,单一化学交联树脂吸油率下降很快,当它含量约为 90% 时,树脂已几乎不吸油,这当然是因为吸油推动力小而网络空间位障又大.但当加入物理交联以后,情况就大为改观了,图 2 中苯乙烯含量约 87% 的树脂凝胶含量约 95%,略高于图 1 中苯乙烯含量 90% 的树脂凝胶含量(约 93%),但吸油倍率仍保持很高.

如图 5 所示,与单一化学交联不同,全部采用苯乙烯时,部分物理交联吸油树脂的吸油倍率可达十几,而全部采用苯乙烯的单一化学交联则不吸油,充分说明了物理交联作用对树脂三维分子网络结构的改善作用.因为苯乙烯单体亲油性较小,也就是油分子进入网络的推动力比较小,所以这种改善作用比较明显.

2.4 单体配比

由图 1 可知,单一化学交联最佳单体配比为

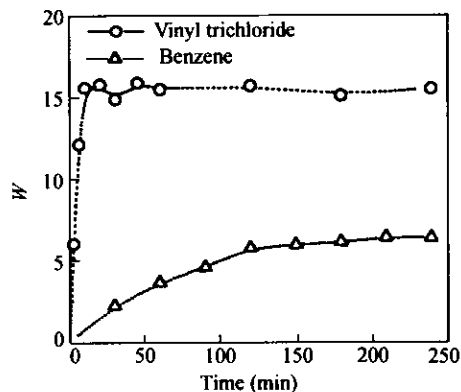


Fig. 5 Oil absorbency curves ($[St] = 100\%$, $[EGDMA] = 0.4\%$, $[iBR] = 4.9\%$)

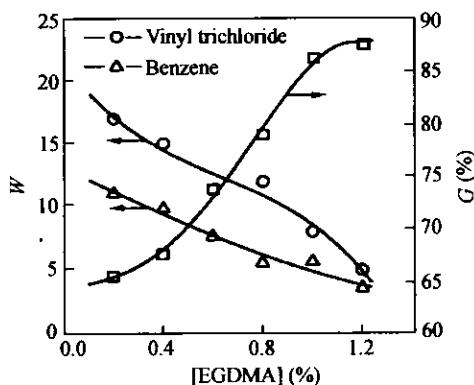


Fig. 6 Effect of chemical crosslinking agent (EGDMA) concentration on the gel fraction and oil absorbency (OMA:St = 3:1)

OMA:St = 4:1.在物理交联存在的情况下,由于物理交联增大了树脂分子网的粘性,属于分子网中的‘软’组分,因此最佳配比中所需‘硬’组分的量应该会增大,实验发现加入物理交联后,最佳配比中苯乙烯的量上升到 73.3% (图 2).

单一化学交联树脂的最高吸油倍率与最低凝胶化率相对应,而含物理交联树脂的最低凝胶化率在苯乙烯含量约 57% 处、最高吸油倍率却在苯乙烯含量约 73% 处.这说明在一些单体配比和交联剂用量范围内,含物理交联树脂的吸油倍率可能会随凝胶化率的增加而增加的现象,这是单一化学交联所不能达到的,现已发现这一实验现象^[6].

2.5 化学交联剂用量

化学交联剂用量增加,树脂交联密度增大,交联点间的链段较短,相互作用力增大,致使网络的弹性收缩力增加而使树脂的吸油率下降.如图 6

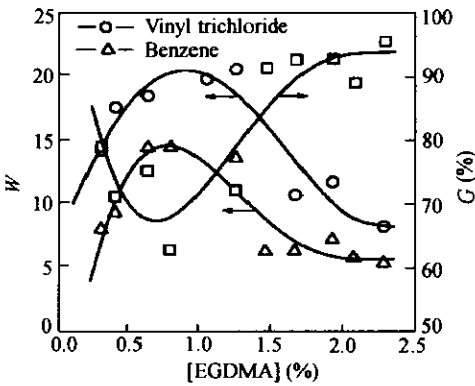


Fig. 7 Effect of chemical crosslinking agent concentration on the gel fraction and oil absorbency ([DMA] : [St] = 1 : 3, [iBR] = 10%)

所示,在单一化学交联吸油树脂中,随着化学交联

剂用量的增加,树脂的凝胶化率增加、吸油倍率几乎呈直线下降.在等量物理交联存在的情况下,随化学交联剂用量的增加,树脂的凝胶化率和吸油率变化如图 7,凝胶化率先降后升、吸油率先升后降,化学交联剂用量有一最佳区.

这是因为在单一化学交联中,化学键本身交联很紧,束缚了网络的扩张,所以从吸油性能的角度看,只要粒子能够成型,化学交联剂量越少越好.而对含物理交联树脂来说,情况大为不同.化学交联剂少时,树脂交联相对过松,物理交联的加入增大了树脂的可溶性,不能改善树脂的吸油性能;化学交联剂多时,树脂又交联太紧,物理交联的加入已无法再改善分子网状结构,也就不能再改善树脂的吸油性能,因此会出现一个最佳化学交联剂用量.

REFERENCES

1 Zhou M H, Ha C S, Cho W J. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1277 ~ 1285
2 Dow Chem Co Ltd. Japan patent 13(7) B 62, 27081. 1970-09-05
3 Nippon Shokubai Co Ltd. Japan patent, C08F 2/20, 32708. 1993-02-09
4 Hu Yushan(胡玉山), Zhang Zhengpu(张政朴), He Binglin(何炳林). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1999, 15(4): 378 ~ 384
5 Toru I, Tomoki G. Chemical Engineering, 1991, 57(2): 144 ~ 145
6 Xu Pingying(徐萍英), Shan Guorong(单国荣), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺), 2002, 18(2): 133 ~ 137

COMPARISON OF TOTALLY CHEMICAL CROSSLINKING AND PARTIALLY PHYSICAL CROSSLINKING OF HIGH OIL ABSORPTION RESINS

SHAN Guorong, XU Pingying, WENG Zhixue, HUANG Zhiming

(*Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The high oil absorption resin can clean up the oil spill which has been noted as a major cause for environment pollution. But the crosslinking network of the high oil absorption resin by chemical crosslinking agent is so tight that there are two problems for the resin to absorb oil, low oil absorbency and low releasing for oil-absorbed resin. The low oil absorbency will cause more resin to be used. The oil absorbed resin which can not be cyclically used will cause a solid pollution again. In order to solve these two problems, the concept of physical crosslinking is introduced into the research field of oil absorption resin which is traditionally crosslinked chemically only to loose the chemical crosslinking network. Acrylic-based high oil absorption resins with both chemical crosslinking and physical crosslinking were prepared in the suspension polymerization. The oil absorption rate and optimized ratio of two monomers in two kinds of different resins are compared. The oil absorption properties of two kinds of different resins produced from monomer with low affinity to oil and effects of the quantity of chemical crosslinking agent on them are compared too. Results indicate that the introduction of physical crosslinking will improve the oil absorption properties, including raising oil absorption rate and increasing oil absorbency of resins produced from monomer with low affinity to oil. In addition, it increases the quantity of monomer with low affinity to oil in optimized ratio of monomer. Results also indicate that partially physical crosslinking resin have a best amount range of chemical crosslinking agent.

Key words Oil absorption resin, Methacrylate, Physical crosslinking