

石蜡或聚丁二烯填充型高吸油树脂的合成及其性能比较*

单国荣 赵 霞 黄志明 翁志学

(化学工程联合国家重点实验室聚合反应工程实验室 浙江大学化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

摘 要 以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为化学交联剂、甲基丙烯酸十二酯(DMA)和苯乙烯(St)为单体、石蜡(Paraffin)或聚丁二烯(PB)为填充剂,用悬浮聚合法合成了填充型高吸油树脂.研究了单体配比、填充剂用量以及化学交联度对树脂吸油性能及凝胶分率的影响.对石蜡和PB填充的高吸油树脂进行比较,发现PB填充的高吸油树脂中存在物理交联,而石蜡填充的树脂中不含物理交联;PB填充的高吸油树脂随PB用量的增加,吸油倍率提高,凝胶分率上升,脱油速率增大;而石蜡填充的树脂随石蜡用量的增加,吸油倍率提高,但凝胶分率和脱油速率变化不大.

关键词 石蜡,聚丁二烯,填充剂,高吸油树脂

高吸油树脂是近年来开发研究的新型自溶胀型吸油材料,具有与高吸水性树脂类似的三维立体网状结构.与传统的吸油材料相比,它具有可吸油种类多、吸油不吸水、体积小、回收方便、耐热耐寒性能好等优点,除了用于油品回收、水质净化、海面浮油处理等以外,还多用于芳香剂、杀虫剂、农药、纸张添加剂、橡胶改性剂及其它一些缓释材料^[1]等.日本等对其性能、用途相继已有了较多的研究,并有一定规模的产品问世,但在国内还处于实验室研究阶段^[2,3].

高吸油树脂的合成有多种原料,一般分为聚丙烯酸酯类、聚氨酯泡沫类、聚降冰片烯类、聚丙烯酸酯复合材料类及其它一些烯类.它们的合成方式可以是化学交联、物理交联和离子结合这三种,但目前国内外合成的吸油树脂主要是单一的化学交联,对于化学交联来说,分子间通过交联点形成网络结构,因此束缚力比较强,链段扩张困难,油品分子也不易被吸入,故单一化学交联的树脂吸油倍率低、吸放油可逆性差.加入填充剂来改善树脂的空间网络结构,使其松散而易于膨胀,交联空间网的位阻降低,从而可以提高它的吸油率,改善其再生性能,国内主要是以聚丁二烯作为物理填充交联剂^[4].但是聚丁二烯分子单元中含有双键,在聚合时会参与化学交联.考虑到不引入多余的化学交联,本文以石蜡代替聚丁二烯,讨论并比较了单体配比、交联剂、引发剂对树脂吸油性能的影响,并探讨了两者填充高吸油树脂的动态力

学性能、脱吸油性能以及再生性能.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St)减压精制低温保存;甲基丙烯酸十二酯(DMA)采用直接酯化法合成,并减压精制,低温保存;二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为化学交联剂;固体石蜡(分子量约300)和聚丁二烯(PB)(核磁共振测试1,2-结构为3.13%、顺式和反式1,4-结构分别为93.79%和3.08%;凝胶渗透色谱测定分子量为 24.3×10^4)为填充剂;羟丙基甲基纤维素(90SH100)为分散剂;过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂,经重结晶精制低温保存;三氯乙烯为分析纯.

1.2 高吸油树脂的合成

按一定配方计量的甲基丙烯酸十二酯(如16.7 g)、苯乙烯(33.3 g)、EGDMA(0.2 g)、石蜡(0.5 g)以及引发剂(0.4 g)放于烧杯中混合,在500 mL的玻璃夹套釜中加入一定量的水(实验中水油比为4:1 wt)、分散剂(10 mL 1%的溶液)及上述混合物,通氮气在低温下搅拌混合均匀,然后将釜内温度升至80℃,反应8 h左右后,冷却、出料、洗涤、干燥,得白色粒状树脂,筛分选取0.2~0.4 mm的树脂颗粒备用.

1.3 树脂吸油倍率测定

称取一定量干燥树脂装入无纺布小袋,浸入三氯乙烯中(由于需与文献比较,因此仍选择三氯

* 2003-06-25 收稿,2003-07-30 修改;国家自然科学基金资助项目(基金号 20006014)

乙烯作为油品),隔一定时间后取出小袋,滴滴约 1 min 左右称重,用下式计算吸油倍率:

吸油率(W)(g/g) = (树脂吸油后重 - 树脂净重 - 空袋吸油量)/树脂净重

1.4 树脂凝胶分率的测定

称取一定量的烘干树脂在滤纸中包好放入索式抽提器中,以四氢呋喃为溶剂,在 70℃ 水浴中回流洗涤 24 h,取出滤纸包,在真空烘箱中干燥至衡重,称量.则:

凝胶分率(G) =

(抽提后树脂质量 / 抽提前树脂质量) × 100%

1.5 树脂的脱油性能测定

将吸油后的树脂放入真空烘箱中,设定温度,在不同时间下取出称重.

1.6 树脂动态力学性能的测定

将合成的树脂在压机上热压成形,用 Rheometric Scientific 公司的高级流变扩展系统 ARES(型号为 2ARES-9A)在 130℃ 下进行测定.频率扫描范围为 0.01585 ~ 100 rad/s,测试在线性区域内进行.

2 结果与讨论

2.1 动态力学性能的测定

图 1 分别为石蜡或聚丁二烯填充的高吸油树脂的动态力学谱图比较,发现以聚丁二烯填充的高吸油树脂的动态力学谱图中储能模量(G')和损耗模量(G'')在低频率区有一个交点,而石蜡填充的则没有,说明用聚丁二烯填充的高吸油树脂中存在物理交联^[5],而石蜡填充的则没有物理交联,这是因为聚丁二烯的分子量较大,可以产生缠结等,形成物理交联,而石蜡的分子量较小,尚未达到临界缠结分子量(约 10³ ~ 10⁴).

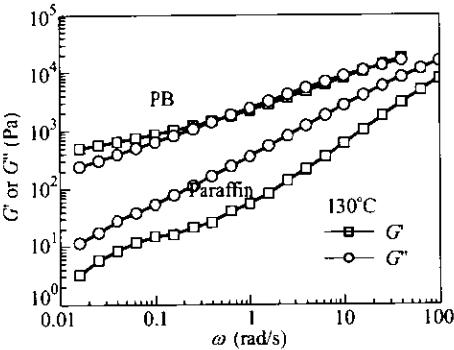


Fig. 1 Effects of frequency (ω) on storage modulus (G') and loss modulus (G'') of high oil absorption resin filled with PB or paraffin
PB = paraffin = 7.5 wt%

2.2 单体比对树脂吸油性能的影响

本文采用 DMA 与 St 共聚,其中 DMA 是软组分,St 是硬组分,因引入的石蜡也是软组分,以其作为填充剂后,DMA 与 St 的最佳使用量也有所不同.DMA 是亲油性较好的单体,一般来说增加其量会提高吸油率,但是发现在引入石蜡填充后它的用量要减少.在石蜡含量一定时,DMA 的量太多,则树脂会发粘,吸油率低;太少则树脂结块,发硬发脆,吸油倍率同样很低.实验发现,若要得到形态、性能较好的粒子,DMA 的含量要降低到一定程度.从表 1 所列的实验数据来看,虽然聚合实验的配方条件有所不同,但是比较合适的苯乙烯用量都在 67 wt% 左右,即当 St:DMA = 2:1 wt 左右时,在其它反应条件同等的情况下粒子的吸油倍率最高.与聚丁二烯填充型的高吸油树脂单体配比(最佳为 75 wt% 左右,即 St:DMA = 3:1 wt)相比^[4],苯乙烯的最佳用量变小了.

Table 1 Effect of monomer concentration on the oil absorbency (W) of the resin

Recipe				W (g/g)
St:DMA (wt)	Paraffin (wt%)	EGDMA (wt%)	BPO (wt%)	
1:1	0.8	0.4	1	12.9
2:1	0.8	0.4	1	28.6
3:1	0.8	0.4	1	23.8
1:1.2	1.8	0.42	3	9.4
2:1	1.8	0.42	3	12.2
3:1	2	0.385	3	7.9

2.3 填充量对树脂性能的影响

引入石蜡填充剂后,分子链间的作用与单一化学交联的大为不同,填充后会使得分子交联点间的距离增大,分子结构变得松弛,故在其它反应原料一定的情况下,在适当的范围内增加石蜡的用量,吸油倍率也相应提高.但是加入石蜡软组分后,树脂会变软发粘,所以应根据反应原料的不同和单体的配比来确定其合适的用量.从图 2 可以看出在苯乙烯与 DMA 为 2:1 wt 时,随着石蜡用量的增加,吸油倍率增大,但当用量超过 1 wt% 后,再增加其用量对吸油倍率没有很大影响;同时因石蜡分子中不含双键,树脂的凝胶分率无变化.这与聚丁二烯作为填充剂的结果有明显不同,用聚丁二烯填充的高吸油树脂的凝胶分率随聚丁二烯用量的增加而增大^[4],这是因为聚丁二烯分子链中有双键,填充时会参加反应,增加交联程度.

2.4 化学交联剂对树脂吸油性能的影响

化学交联剂用量决定了树脂的交联度、交联

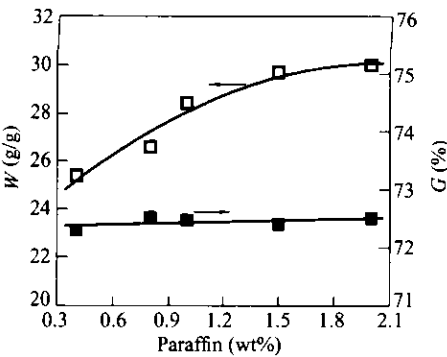


Fig. 2 Effect of paraffin concentration on the oil absorbency (*W*) of high oil absorption resin
EGDMA = 0.3 wt%, St:DMA = 2:1 wt

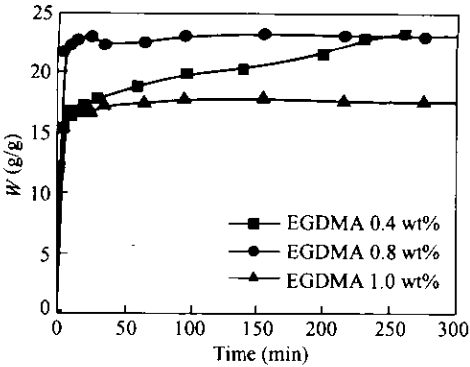


Fig. 4 Effect of EGDMA concentration on the oil absorbency curves
DMA:St = 2:1 wt, paraffin = 0.8 wt%, BPO = 1 wt%

密度以及网络结构的松紧程度,对树脂吸油性能的影响很重要.增加化学交联剂的用量,树脂的交联度上升、交联密度增大,树脂的凝胶分率增加、吸油率下降.这是因为高吸油脂在吸油时,油品分子渗入树脂使其体积增大,依靠其分子三维网结构的伸展来贮油,如果交联点增加,分子的伸展降低了结构熵,驱使分子收缩,因此交联剂的用量不能太多.但是用的太少,粒子难以成形,吸油时会坍塌溶解.从图 3 可以看出随化学交联剂用量的增加,吸油倍率下降、凝胶分率增加,这与聚丁二烯填充结果一致^[4].

从图 4 的吸油过程动力学中还可以看出,化学交联度越高,吸油平衡就到达得越快,在几十分钟内就可达到平衡;反之,则要很长的时间才能达到溶胀平衡.填充石蜡后树脂的吸油速度 (EGDMA = 1wt% 时达饱和和时间约为 80 min) 也明显快于未填充的 (约 120 min),这与聚丁二烯填充 (约 80 min) 结果一致^[6].

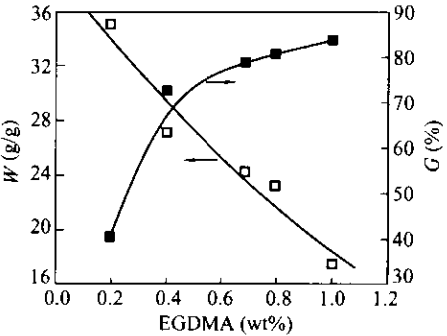


Fig. 3 Effect of EGDMA concentration on the oil absorbency of high oil absorption resin
DMA:St = 2:1 wt, paraffin = 0.8 wt%, BPO = 1 wt%

2.5 树脂的脱吸性能

目前,国内有关高吸油树脂的脱油及再生性能研究较少,这一性能对高吸油树脂的回收利用较为重要.作为空气清新剂、诱鱼剂等的新型缓释材料的载体基材,要控制其释油速率就需研究释放动力学.树脂的脱油过程是油品分子借浓度梯度和交联网络弹性回缩力,克服分子间的范德华力和扩散阻力而扩散出粒子的过程^[7].脱油过程实为吸油的逆过程,它与交联密度、分子间的范德华力以及浓度梯度、扩散等有关.本文测定了石蜡填充型高吸油树脂的脱油曲线,如图 5、6 所示.以石蜡填充的粒子,石蜡用量对脱油达到平衡和脱油速度影响不大 (图 5);而以 PB 填充的粒子,因 PB 分子链中的双键参与了化学交联反应,故其用量的大小对释油平衡时间有影响 (图 6),PB 用量越大,脱油速度越快,这与以石蜡填充的高吸油树脂明显不同.

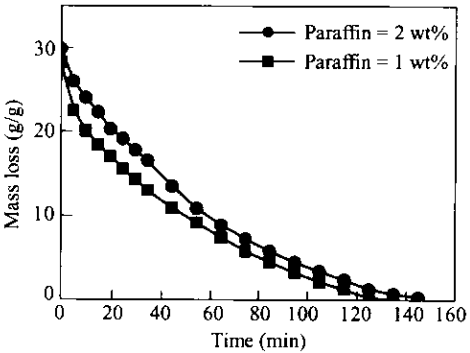


Fig. 5 Effect of paraffin concentration on the oil releasing of high oil absorption resin
DMA:St = 2:1, EGDMA = 0.4 wt%, BPO = 1 wt%

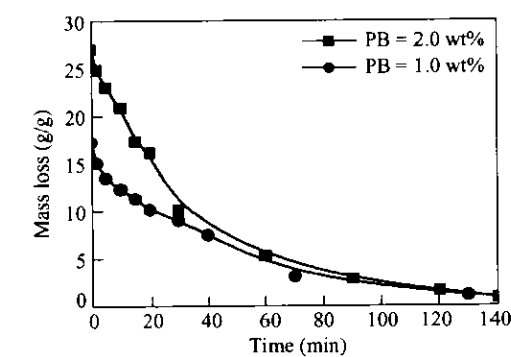


Fig. 6 Effect of PB concentration on the oil releasing of high oil absorption resin
DMA:St = 2:1, EGDME = 0.45 wt%, BPO = 1 wt%

类比高吸水性树脂三维分子网的膨胀动力学^[8]以及脱油为吸油的逆过程,用脱油动力学常数 k 来表征脱油速率,计算公式为: $\ln[Q_0/(Q_0 -$

$Q)] = kt'$, 其中: Q_0 为脱油过程初始吸油量、 Q 为特征吸油量, t' 为达到特征吸油量的时间, 一般取 $Q = 0.5 Q_0$.

Table 2 Effect of filler concentration on the releasing kinetics constant

Filler	Concentration (wt%)	$k(\text{min}^{-1})$
Paraffin	1	0.0246
	2	0.0248
PB	1	0.0327
	2	0.0392

从表 2 中可以看出,脱油过程比吸油要缓慢得多,其 k 值(10^{-2})普遍小于吸油过程的 k 值($10^0 \sim 10^{-1}$)^[9];以 PB 填充的粒子其 k 值比以石蜡填充的粒子要大,说明其脱油速率要高于石蜡填充.

REFERENCES

1 Takakiyo G, Yoshiyuki H. *Function & Materials*, 1990, 10(11): 43 ~ 49
2 Zhang G Q(张高奇), Zhou M H(周美华), Liang B R(梁伯润). *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2002, 30(1): 29 ~ 31
3 Lu J M(路建美), Zhu X L(朱秀林). *Polymeric Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 1995, 11(3): 41 ~ 45
4 Xu P Y(徐萍英), Shan G R(单国荣), Huang Z M(黄志明), Weng Z X(翁志学). *Chemical Reaction Engineering and Technology*(化学反应工程与工艺), 2002, 18(6): 132 ~ 137
5 Ross-Murphy S B. In: Stepto R F T, ed. *Polymer Networks Principles of their Formation Structure and Properties*. New York & London: Blackie Academic and Professional, 1998. 288 ~ 315
6 Shan G R(单国荣), Xu P Y(徐萍英), Weng Z X(翁志学), Huang Z M(黄志明). *Acta Polym Sinica*(高分子学报), 2003, (1): 52 ~ 56
7 Huang Q S(黄歧善), Weng Z X(翁志学), Huang Z M(黄志明), Pan Z R(潘祖仁), Liu Q(刘青). *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 2002, 18(1): 79 ~ 82
8 Zhou M H, Ha C S, Cho W J. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 1277 ~ 1285
9 Shan G R, Xu P Y, Weng Z X, Huang Z M. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 3309 ~ 3314

SYNTHESIS AND PROPERTIES COMPARISON OF HIGH OIL ABSORPTION RESINS FILLED WITH PARAFFIN OR POLYBUTADIENE

SHAN Guorong, ZHAO Xia, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(*State Key Laboratory for Chemical Engineering, Polymer Reaction Engineering Division,*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract It has been reported that flexible polymers, such as polybutadiene (PB), can be introduced as fillers into oil absorbing resins to improve the tight network structure, low oil absorption ratio and irreversible oil-releasing properties of these resins which are prepared usually only by chemical crosslinking. However, the double-bond of PB can react with the monomers to introduce additional chemical crosslinks. In order to compare the synthesis and properties of high oil absorption resins filled with various materials, paraffin, is used as a filler without any double-bond in the suspension copolymerization of dodecyl methacrylate, styrene and ethylene glycol dimethacrylate initiated by benzoyl peroxide. The effects of monomer recipe, concentration of fillers and chemical crosslinks on the oil absorption capacity and gel fraction of copolymers obtained are studied. It is found that the high oil absorption resin filled with PB has physical crosslinks, while the resin filled with paraffin has none. The oil absorption capacity as well as the gel fraction of the former increase with the increasing of PB amount, and its controlled release properties are also affected. Meanwhile, the oil absorption capacity of the latter also increase, but its gel fraction does not change with the increasing of paraffin content.

Key words Paraffin, Polybutadiene, Filler, High oil absorption resin