

文章编号: 1673- 0062( 2010) 02- 0084- 05

## 苯乙烯- 甲基丙烯酸酯系二元共聚树脂的吸油性能

吴红枚, 李 竞, 邱长平, 刘传湘, 刘芝芳

(南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘 要:** 采用悬浮聚合法, 以 BPO 为引发剂, DVB 为交联剂, HEC 为分散剂, 甲苯为成孔剂, 合成了苯乙烯分别与甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 酯、甲基丙烯酸十二酯的二元共聚树脂. 研究了反应时间及温度、引发剂、交联剂、分散剂、原料配比、烷基酯的长度对树脂吸油性能的影响. 所制得的树脂对甲苯的吸油率分别可达 9g/g 12g/g 14g/g 对乙酸乙酯的吸油率分别可达 7. 8g/g 8. 4g/g 10. 5g/g 在显微镜下对树脂吸油前后的内部微观结构进行了观察对比.

**关键词:** 高吸油性树脂; 苯乙烯; 甲基丙烯酸酯; 吸油率; 显微镜照相

**中图分类号:** O63      **文献标识码:** A

## Oil- absorption Power of Series of Styrene- methacrylate Copolymers

WU Hong-mei, LI Jing, QIU Chang-ping, LIU Chuan-xiang, LIU Zhi-fang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract** Series of high oil absorbent copolymer resins were synthesized by suspension polymerization, in which styrene was used as the first monomer, methyl methacrylate, butyl methacrylate and dodecyl methacrylate as the second monomer respectively. Polymerization reactions proceeded with dibenzoyl peroxide (BPO) as the initiator, divinyl benzene (DVB) as the cross-linking agent, hydroxyethyl cellulose (HEC) as the dispersing agent, toluene as the pore forming agent. We focus on the effect of the time, different temperatures, the amount of BPO, DVB and HEC, the molar ratio of raw material, different molecular chain length of the second monomers on the oil absorption power of the copolymer resins. It is shown that oil-absorption power of the resins were up to 9g/g, 12g/g, 14g/g while that of ethyl acetate were up to 7. 8g/g, 8. 4g/g, 10. 5g/g respectively. Microscopic structures of the original resins and those after 5 minutes of oil absorption were compared.

**Key words** high oil- absorption resin; styrene; methacrylate; microscopic photo

收稿日期: 2010- 5- 22

作者简介: 吴红枚 (1975- ), 女, 南华大学化工学院副教授, 博士. 主要研究方向: 拉胀高分子材料、高吸油性树脂.

高吸油性树脂是近年来开发成功的一种新型功能高分子材料,可以用来替代传统吸油材料用于废油处理,在环境保护方面作用突出,并且可以作为农药基材、纸张添加剂、橡胶改性剂、油雾过滤器等<sup>[1-3]</sup>。

国外对高吸油树脂的研究起于上世纪 60 年代,主要机构有美国的 Dow Chemical Co、日本三井石油、触媒、三菱油化等<sup>[4-5]</sup>。我国高吸油性树脂的开发起步相对较晚,到目前只有浙江大学、华南理工大学、苏州大学等少数高等院校开展了这方面的研究工作且都尚处于实验研究阶段。

目前,针对高吸油性树脂的研究大都采用聚丙烯酸酯类、聚苯乙烯类等极性或非极性单体<sup>[6]</sup>,本文选用苯乙烯作为第一单体与甲基丙烯酸酯系单体共聚,并对其结构和性能进行了表征和比较。用显微镜照相的手段直接观测原料配比对吸油率的影响,类似方法未见报道。苯乙烯是非极性单体,加入到体系中和极性单体共聚,期望得到对于不同油品吸收能力更好的树脂。实验表明,所制得的树脂吸油能力强,结构均匀,工艺稳定,可用于吸收处理多种油品。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和仪器

苯乙烯 (St), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 甲基丙烯酸丁酯 (MBA), 过氧化二苯甲酰 (BPO), 二乙烯基苯 (DVB), 羟乙基纤维素 (HEC), 甲基丙烯酸 (MAA), 以上均为化学纯级; 十二醇, 工业级。以上试剂均由国药集团化学试剂有限公司提供。

E200 光学显像分析仪, Nikon 公司生产。

### 1.2 甲基丙烯酸十二酯 (MEA) 的制备

在装有搅拌器、温度计、回流装置的三口烧瓶中加入 93.0 g 十二醇, 51.60 g 甲基丙烯酸, 1.76 g 98% 浓硫酸, 0.06 g 硝基苯, 沸石少许, 在 105~115℃, 真空度 0.02~0.06 MPa 下反应 4~5 h 待反应完成后洗涤, 分液, 保存待用。

### 1.3 高吸油性树脂的聚合

在三口烧瓶中, 按水油体积比 5:1 将水和分散剂充分混合后, 在氮气保护下将单体、交联剂、引发剂的混合液加入三口烧瓶中进行悬浮聚合, 预定温度下反应数小时。反应完毕后, 冷却, 洗涤, 真空干燥。

### 1.4 树脂吸油率的测定

树脂吸油率的测定: 称取 1 g 树脂加入被吸液体 (乙酸乙酯、甲苯) 中, 完全溶胀后, 将树脂取

出置于无纺布袋中, 滴淌 5 min 后称量凝胶质量。

吸油率 = (凝胶质量 - 树脂质量 - 空袋重量) / 树脂质量。

### 1.5 吸油树脂的内部结构观测

将制得的共聚树脂粒子进行切片, 切面要求平整光滑。用镊子夹取切好的样品置于载玻片上转移到载物台。对样品树脂吸油前后的内部结构进行观察, 调节焦距, 拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度与时间对树脂吸油率的影响

对于在分散剂作用下的苯乙烯的悬浮聚合而言, 若聚合反应温度过高 (85~90℃), 聚合反应加速, 使分散剂不能很好地覆盖在单体液滴表面, 可能导致在聚合反应中期时聚合物颗粒即发生聚并, 从而影响产物质量; 若聚合反应温度过低 (75~80℃), 虽然可使聚合反应稳定, 但聚合反应速度较慢, 反应时间过长影响生产效率。通常苯乙烯悬浮聚合的最佳聚合温度为 80~85℃。

由引发剂 BPO 的特性参数可知, 温度为 80~85℃时, 引发剂的半衰期为 5~6 h。因此, 在该温度下反应, 既充分利用了引发剂, 也能缩短反应时间。所以本实验所涉及的悬浮聚合反应温度设为 80~85℃, 反应时间控制在 5~6 h。

### 2.2 引发剂用量对树脂吸油率的影响

引发剂对自由基交联共聚的影响很大, 其不但使聚合转化率升高, 而且也会使凝胶化提前到来; 由于体系中凝胶和溶胶比例在不断地变化, 从而影响聚合物的交联度。

从图 1 可以看出, 随着引发剂用量的增大, 共聚树脂的吸油率逐渐减小。这是由于随着引发剂用量的增加, 形成的初始自由基浓度逐渐增大, 聚合物分子链长度减小, 相应地, 形成的高分子凝胶网络的网络结合点间的分子链长度减小, 交联度增大。所制得的共聚树脂的吸油率减小。结合 BPO 的半衰期与用量对树脂吸油率的影响, 其最佳用量为单体质量的 2%。

### 2.3 交联剂对树脂吸油率的影响

交联剂用量直接影响聚合物的交联度, 从而影响高分子的网络容积, 导致吸油倍率改变。由图 2 可见, 共聚树脂的吸油率随着交联剂用量的增大先是逐渐增大, 当交联剂用量为 0.5% 时所合成的共聚树脂吸油率达到最大, 之后共聚树脂的吸油率逐渐减小。这说明就吸油率而言, 要求所合成的共聚树脂的交联度既不能太小也不能太大。

若交联剂用量过少,共聚树脂的交联度太小则不能形成很好的网络结构对树脂的吸油率不利.若交联剂用量过多,共聚树脂的交联度太大,交联点之间的链段长度很小,则所能提供吸附油品的空间减小,导致吸油率迅速下降.

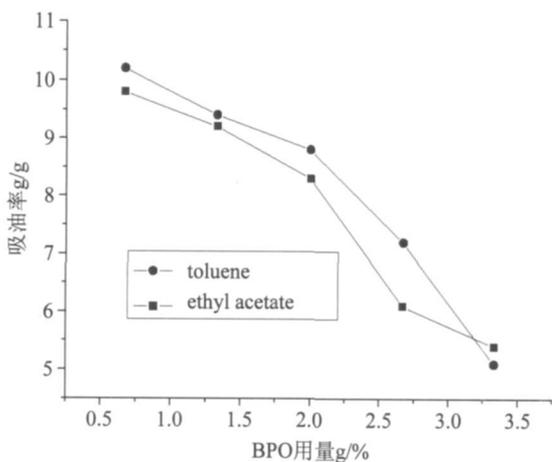


图 1 引发剂用量对吸油率的影响

Fig 1 Effect of the content of BPO on oil absorption rate

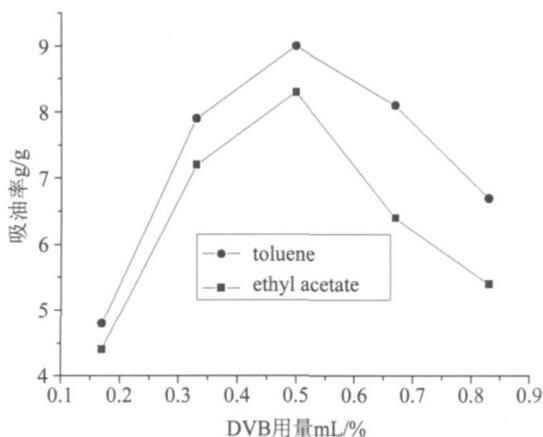


图 2 交联剂用量对吸油率的影响

Fig 2 The effect of the content of DVB on oil absorption rate

## 2.4 分散剂对树脂吸油率的影响

分散剂的用量不仅直接关系到悬浮聚合反应的稳定性,而且直接影响高吸油性树脂的吸油性能.分散剂用量太少反应不稳定,颗粒容易聚并结块;分散剂用量太多,则使得粒径变小.太小虽可以增大吸油容积,但粒子吸油后形成的凝胶没有一定的强度,不成型,不易回收.由图 3 可知当羟乙基纤维素用量为单体质量的 2% 时共聚树脂的吸油率较好,且在此用量时悬浮聚合能够稳定地进行,得到粒径适中的高吸油性粒子.

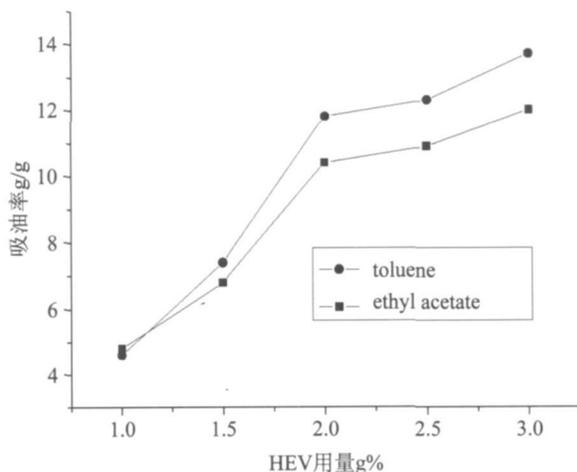


图 3 分散剂用量对吸油率的影响

Fig 3 The effect of the content of HEC on oil absorption rate

## 2.5 单体种类及对比对共聚树脂的吸油率影响及其规律

所制得的苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯-甲基丙烯酸十二酯三个系列共聚树脂的吸油率随单体配比的变化规律分别如图 4~图 6 所示.从图中可以看到,苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚树脂的最高吸油量为: 7.8g/g(对乙酸乙酯的吸收), 9.0g/g(对甲苯的吸收), 最高吸油率所对应的单体配比为: 甲基丙烯酸甲酯: 苯乙烯 = 3: 2(物质的量比,下同); 苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚树脂的最高吸油量为: 8.4g/g(对乙酸乙酯的吸收), 12g/g(对甲苯的吸收), 最高吸油率所对应的单体配比为: 甲基丙烯酸丁酯: 苯乙烯 = 1: 1; 苯乙烯-甲基丙烯酸十二酯共聚树脂的最高吸油量为: 10.5g/g(对乙酸乙酯的吸收), 14g/g(对甲苯的吸收), 最高吸油率所对应的单体配比为: 甲基丙烯酸十二酯: 苯乙烯 = 1: 1.

三个系列共聚树脂的吸油率对于单体的投料比均呈现出峰值,说明极性单体甲基丙烯酸酯类和非极性共聚单体苯乙烯的序列分布对于最终所得到的共聚树脂的吸油性具有类似的影响规律.

在二元共聚实验中,在第一反应单体苯乙烯不变的条件下,其与具有不同长度侧基的甲基丙烯酸酯类单体共聚得到的树脂的吸油性呈现有规律的变化,第二单体中甲基丙烯酸酯类分子的侧基碳链越长,共聚树脂对于甲苯和醋酸乙酯的吸油性能越好.究其原因,可能与甲基丙烯酸酯类的侧链长度增加导致了共聚树脂分子链间的平均距

离增大,因而为其对油品的吸收提供了更多的自由体积和较多的活动空间所致。

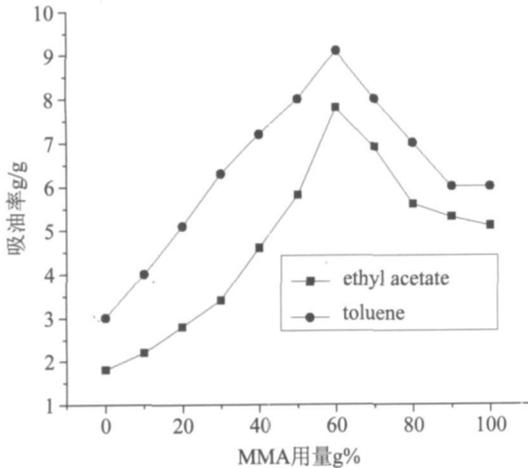


图 4 苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的摩尔比对于树脂吸油率的影响

Fig 4 Effect of molar ratio of St MMA on the absorption power of both toluene and ethyl acetate

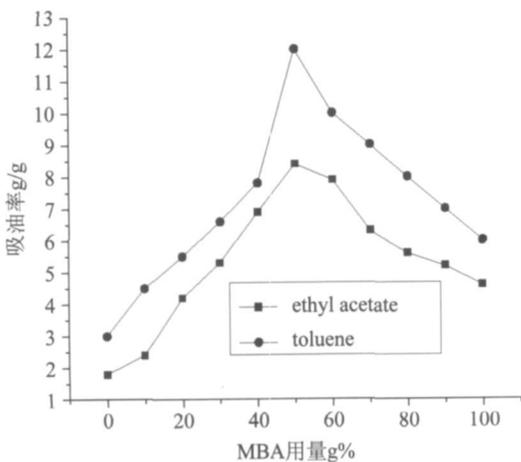


图 5 苯乙烯与甲基丙烯酸丁酯的摩尔比对于树脂吸油率的影响

Fig 5 Effect of molar ratio of St MBA on the absorption power of both toluene and ethyl acetate

## 2.6 共聚树脂的内部结构

为了进一步揭示三种系列共聚树脂的内部结构形态对吸油率的影响,在显微镜下观察了共聚树脂吸油前后的内部结构变化。St-MMA 共聚树脂, St-MBA 共聚树脂和 St-MEA 共聚树脂在吸油前后的结构形貌如图 7~9 所示。可以清晰地看到:图 8(a) St-MBA 和图 9(a) St-MEA 共聚树脂较之图 7(a) St-MMA 共聚树脂的网络结构更均匀、更规则,纹理更清晰。进一步对比观察在吸油时间达到 5 min 时,三种共聚树脂的结构变化,

图 7(b) 显示当吸油时间达 5 min 时, St-MMA 共聚树脂虽然已经吸收了一部分的油品,但是吸收速度较慢,在显微镜的目镜下,依然可以观察到未吸油前的树脂纹理;图 8(b) 显示 St-MBA 共聚树脂在吸油时间达到 5 分钟时,已经吸收了相当多的油品,吸收速度较 St-MMA 共聚树脂明显加快,以至于在显微镜下无法观察到未吸油前的树脂纹理。同样的情形在 St-MEA 共聚树脂中也可以观察到(对比观察图 9(a) 和图 9(b))。

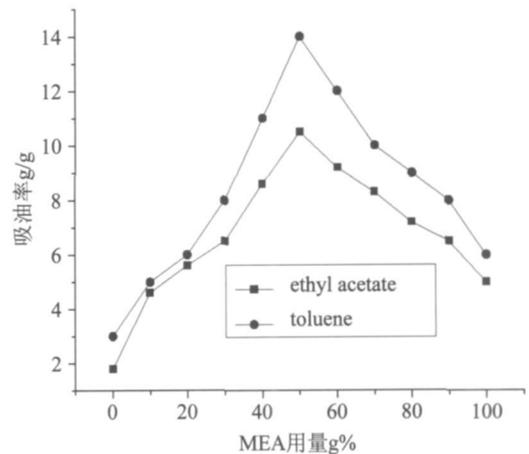


图 6 苯乙烯与甲基丙烯酸十二酯的摩尔比对于树脂吸油率的影响

Fig 6 Effect of molar ratio of St MEA on the absorption power of both toluene and ethyl acetate

通过对以上三个系列共聚树脂吸油前后的显微镜照片的对比,可以清晰地看出第二单体甲基丙烯酸酯类的碳链长度的不同,其对树脂的结构形态影响不一,最终导致共聚树脂的吸油性能的差异。在第一单体相同的条件下,第二单体中碳链越长,共聚树脂中的分子间平均距离增大,油品分子活动的空间增加,共聚树脂的溶胀能力相应增大,树脂的吸油性能提高。

## 3 结论

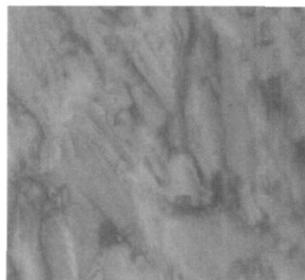
以苯乙烯为第一单体,分别与甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸十二酯共聚制得三个系列高吸油性树脂。表明:

1) 苯乙烯-甲基丙烯酸系高吸油树脂的最佳聚合条件是:在 80~85℃ 下反应 5~6 h 引发剂用量 2%,交联剂为单体体积 0.5%,分散剂用量 2%,水油比为 5:1

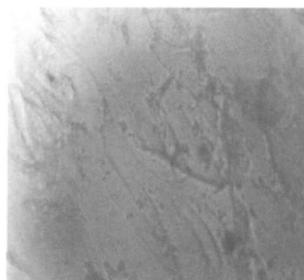
2) 三个系列共聚树脂的吸油率随单体的投料比均呈现峰值。当苯乙烯与第二单体的配比分

别为 2:3 1:1 1:1 时, 共聚树脂的吸油率达到最高, 其对甲苯的吸油率分别可达 9g/g 12g/g

14g/g 对乙酸乙酯的吸油率分别可达 7.8g/g 8.4g/g 10.5g/g



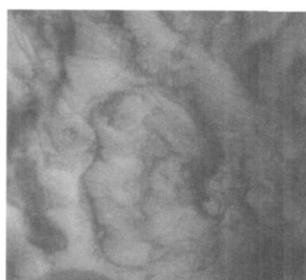
(a)吸油前



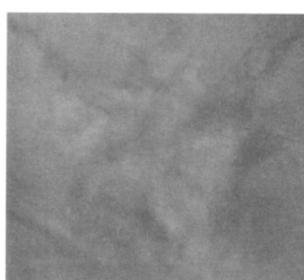
(b)吸油5 min后

图7 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚树脂显微结构

Fig. 7 Microscopic structure of St - MMA copolymer



(a)吸油前



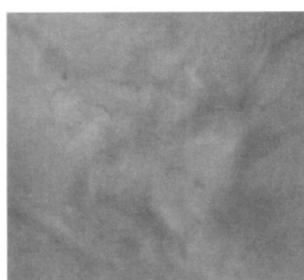
(b)吸油5 min后

图8 苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚树脂显微结构

Fig. 8 Microscopic structure of St - MBA copolymer



(a)吸油前



(b)吸油5 min后

图9 苯乙烯-甲基丙烯酸十二酯共聚树脂显微结构

Fig. 9 Microscopic structure of St - MEA copolymer

3)随着第二单体中烷基酯侧基长度的增大, 高吸油性树脂的吸油能力逐渐增强.

4)通过对吸油前后树脂结构的显微观察, 验证了第二单体中烷基酯侧基长度对于共聚树脂吸油性能的影响规律.

#### 参考文献:

[1] 路建美, 朱秀林, 鲁新宇, 等. 丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的共聚及性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(1): 19-23

[2] 后藤隆清, 穗策羲幸. 高吸油树脂的开发与利用 [J]. 机能材料(日), 1990, 10(11): 43-47.

[3] 后藤隆清. 高吸油性树脂 [J]. 机能材料(日), 1991, 11(9): 42-53.

[4] 李芸芸, 舒武炳, 简富强, 等. 高吸油性树脂的研究及应用现状. 精细与专用化学品, 2007, 20(15): 1-3.

[5] 叶先郎, 张卫英, 李 晓, 等. 高吸油性树脂研究进展 [J]. 合成树脂基塑料, 2003, 20(6): 66-69.

[6] 李培勋, 于 波, 卫秀成, 等. 吸油树脂的研究进展 [J]. 材料工程, 2002(10): 39-42.