

# 多孔性丙烯酸酯吸油树脂的合成研究

黄军左, 史 博, 高建平, 王有德

(茂名学院化工与环境工程学院, 广东 茂名 525000)



黄军左

**摘 要:** 采用悬浮聚合法合成了多孔性丙烯酸酯吸油树脂。研究表明, 当体系中引入致孔剂时, 溶剂萃取后的吸油树脂有着更好的油品吸收率, 进一步证明了吸油率对树脂内部孔结构的依赖性。当单体用量 27% (质量分数, 下同)、交联剂用量 1.3%, 引发剂用量 0.7%, 分散剂用量 3%, 水油比 4:1, 所得树脂对苯、甲苯、二甲苯的吸油率分别达到 18.082, 9.831, 9.064  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 致孔剂乙酸乙酯的加入不仅使树脂对苯、甲苯、二甲苯的吸油率分别达到了 30.174, 18.233, 16.333  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而且加快了吸油速度。

**关键词:** 吸油性树脂; 丙烯酸酯; 悬浮聚合; 致孔剂; 吸油率

中图分类号: TQ225.13<sup>+</sup>1; TQ423.11<sup>+</sup>6 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)03-0039-05

## Preparation of Porous Oil-Absorption Acrylate Resin

HUANG Junzuo, SHI Bo, GAO Jianping, WANG Youde

(Institute of Chemical & Environment Engineering, Maoming University, Guangdong 525000)

**Abstract:** Porous oil-absorbing resin was prepared by means of suspension polymerization. After melting agent extract absorb the oil resin to have the better oil article absorption rate by using porogenic agent, further certificate absorb the oil rate to the internal bore of resin the dependence of the structure. The results showed when BMA was 27% (wt), MBAM was 1.3% (wt), BPO was 0.7% (wt), PVA was 3% (wt), O/W was 4:1, the absorption of the resins to benzene, toluene and xylene were 18.082, 9.831, 9.064  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; and the absorption of the resins to benzene, toluene and xylene reached 30.174, 18.233 and 16.333  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively by using ethyl acetate as porogenic agent.

**Key words:** oil-absorption resin; acrylate; suspension polymerization; porogenic agent; oil retention

## 1 前 言

人类在开采、运输和利用石油的过程中时有污染发生, 工厂和矿山排水以及城市含油污水的排放都严重危害着人们的健康, 同时也破坏了生态平衡, 而工厂废油及油的运输带来的污染则更为突出<sup>[1~4]</sup>, 因此有效的油品回收技术及含油工业废水净化材料的研究势在必行。吸油树脂是近年来开发成功的用于废水处理的一种新型高分子材料<sup>[5~7]</sup>, 它是一种不同于传统吸油材料的新型吸油材料, 具有吸油种类多、吸油量大、不吸水、受压不漏油等优点, 具有广阔的发展前景。

本研究采用悬浮聚合法合成了多孔性丙烯酸酯吸油

树脂, 并对产品的吸油、保油性能等进行了评价。

## 2 实 验

实验中使用的主要原料和试剂为: 甲基丙烯酸丁酯 (BMA)、聚乙烯醇 (PVA) (AR, 国药集团化学试剂有限公司); N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM) (AR, 天津市光复精细化工研究所); 过氧化苯甲酰 (BPO) (成都市科龙化工试剂厂); 苯、甲苯、二甲苯、异戊醇、乙酸乙酯及丁酮 (AR, 天津市大茂化学试剂厂)。

将分散剂加入盛有定量蒸馏水的四口烧瓶中, 60 °C 下搅拌 50 min 充分溶解后加入单体、引发剂、交联剂和致孔剂的混合液, 反应体系恒温 10 min 后升温至 80 °C 反应数小时。反应完毕后, 将产物冷却、过滤、水洗并干燥, 得到吸油性树脂。

准确称取一定质量的干燥树脂 ( $W_0$ ), 在室温下浸入足量待测油品中, 每隔 0.5 h 取出, 滴滴 5 min 之后

收稿日期: 2009-09-02

通信作者: 黄军左, 女, 1967 年生, 副教授

称取吸油后树脂的质量 ( $W_1$ )。如此连续测定若干小时,测得最终吸油率。

$$\text{吸油率 } G(\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = (W_1 - W_0)/W_0 \times 100\%$$

相对吸油速率  $Gr$  = 给定时间的吸油率 ( $G_t$ )/饱和吸油率 ( $G_s$ )

在容器中加入一定量的水和油品,油层厚约 8 mm,再加入 2 g 吸油树脂,浮着回收 4 h 后滴、称重,测出吸油倍率,考察油品的残留情况,评价吸油树脂水面浮油回收能力。或在容器内加入一定量的水、一定量油品和 1 g 树脂,吸收 4 h,观察水面油品的残留情况,研

究吸油性树脂对水面浮油的吸收。

将吸油后的树脂放在电热鼓风干燥箱中,恒温 40 ℃,干燥 0.5 h,得到保油率。

$$\text{保油率}(\%) = \text{干燥后质量} / \text{干燥前质量} \times 100\%$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 正交试验分析

本试验以单体、交联剂、引发剂及分散剂用量、水油比为自变量因素,选用如正交表 1 的结构 ( $L_{16}(5^4)$ ),所得结果如表 2 所示。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

No.	A	B	C	D	E
	Monomer( $w$ )/%	Cross-Linking agent( $w$ )/%	Initiator( $w$ )/%	Dispersing agent( $w$ )/%	$m(\text{water}):m(\text{oil})$
1	20	0.1	0.3	2	4:1
2	27	0.5	0.5	3	6:1
3	34	0.9	0.7	4	8:1
4	41	1.3	0.9	5	10:1

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

No.	A	B	C	D	E	Oil retention / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		
						Benzene	Toluene	Xylene
1	20	0.1	0.3	2	4:1	5.3	5.2	3.8
2	20	0.5	0.5	3	6:1	3.2	2.8	2.4
3	20	0.9	0.7	4	8:1	4.4	3.9	3.3
4	20	1.3	0.9	5	10:1	6.4	5.6	3.9
5	27	0.1	0.5	4	10:1	10.7	8.8	8.6
6	27	0.5	0.3	5	8:1	10.1	9.4	8.3
7	27	0.9	0.9	2	6:1	15.0	9.6	9.3
8	27	1.3	0.7	3	4:1	18.1	9.8	9.1
9	34	0.1	0.7	5	6:1	9.3	8.7	8.4
10	34	0.5	0.9	4	4:1	10.2	9.7	9.1
11	34	0.9	0.3	3	10:1	11.1	9.8	8.9
12	34	1.3	0.5	2	8:1	12.5	9.4	8.7
13	41	0.1	0.9	3	8:1	9.6	9.5	8.9
14	41	0.5	0.7	2	10:1	8.7	8.2	8.0
15	41	0.9	0.5	5	4:1	9.9	9.0	8.5
16	41	1.3	0.3	4	6:1	10.9	10.2	9.9
Benzene	$k_1$	4.8	8.7	9.4	10.4	10.9	$k = 9.625$	
	$k_2$	13.5	8.1	9.1	10.5	9.6		
	$k_3$	10.8	10.1	10.1	8.4	9.1		
	$k_4$	9.8	12.0	10.3	8.9	8.9		

No.		A	B	C	D	E	Oil retention / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		
							Benzene	Toluene	Xylene
	<i>R</i>	8.6	3.9	1.2	2.1	2.0			
Toluene	$k_1$	4.0	8.1	8.7	8.1	8.5			
	$k_2$	9.4	7.5	7.5	8.0	7.8			
	$k_3$	9.4	8.1	7.7	8.1	8.1		$k = 8.125$	
	$k_4$	9.2	8.8	8.6	8.2	8.1			
Xylene	<i>R</i>	5.4	1.2	1.2	0.2	0.6			
	$k_1$	3.3	7.4	6.6	7.5	7.6			
	$k_2$	8.8	7.0	7.1	7.3	7.8			
	$k_3$	8.8	7.5	7.2	7.7	7.3		$k = 7.5$	
	$k_4$	8.8	7.9	7.8	7.3	7.3			
	<i>R</i>	5.5	0.9	1.2	0.5	0.5			
Best level	Benzene	A2	B4	C4	D2	E1			
	Toluene	A2	B4	C1	D4	E1			
	Xylene	A2	B4	C4	D3	E3			
Sequence of primary and secondary	Benzene	A	> B	> D	> E	> C			
	Toluene	A	> B	> C	> E	> D			
	Xylene	A	> C	> B	> E	> D			

Notes:  $k$  is average, and  $R$  is extreme difference

由表2极差分析可以看出：影响不同油类吸油率的主次因素不同，单体用量(A)影响最显著，吸收苯、甲苯时交联剂用量(B)有显著的影响，而引发剂用量(C)对二甲苯吸油率的影响比对甲苯的大。

### 3.2 致孔剂种类及用量对树脂吸油性能的影响

固定单体 BMA 为 27% (质量分数, 以下同), 交联剂 MBAM 为 1.3%, 引发剂 BPO 为 0.7%, 分散剂 PVA 为 3%, 水油质量比为 4:1。采用表2的第8组(A2B4C3D2E1)为聚合条件进行树脂的悬浮致孔工艺, 实验结果如表3所示。

由表3中1~5, 6~10, 11~15 3组数据可见, 致孔剂用量对树脂吸油率的影响较大, 它的引入改善了树脂的吸油性能。致孔剂的引入使得大分子按一定的空间结构增长, 当达到凝胶点时体型大的分子和致孔剂发生分离, 聚合达到定型阶段, 而后直到固化, 树脂内部形成多孔的结构, 不仅有利于吸油率的提高, 而且能加快树脂的吸油速率。但致孔剂用量应适宜, 过多或过少均会降低树脂的吸油率。这主要是由于致孔剂用量较少时, 填料空间较小, 树脂孔径增加不明显, 比表面积增量不足, 难于有效提高吸油率; 而当致孔剂用量过多时, 大大减小了单体的相对浓度, 反应速度减慢, 影响了大分子链间空间网络结构的形成, 使树脂吸油率降低。

表3 致孔剂试验结果  
Table 3 Results of porogenic agent experiments

No.	Porogenic agent( $w$ ) / %	Benzene	Oil retention Toluene / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Xylene
1	Ethylacetate	45	22.1	12.6
2		50	28.7	15.5
3		55	30.2	18.2
4		60	27.4	16.2
5		65	20.5	10.5
6	Butanone	20	20.0	11.0
7		40	23.9	14.2
8		60	28.8	16.6
9		80	26.3	13.7
10		100	21.5	10.9
11	Isoamyl alcohol	30	19.2	10.8
12		40	22.1	13.1
13		50	21.3	11.0
14		60	18.8	9.8
15		70	10.1	8.0

表3不同致孔剂对苯系的吸油率测试结果表明, 致孔剂种类对树脂的吸油率影响较大。如果比较吸油率变化趋势, 那么乙酸乙酯致孔剂的效果优于丁酮、异戊醇。多孔树脂较常规树脂的吸油率有较大的提高, 并且达到了快速吸油的效果, 一方面是由于致孔剂增大了树

脂的宏观比表面,增加了树脂和油品的接触面积,进而提高了树脂的吸油率和绝对吸油速率;另外,致孔剂改变了树脂内部微观结构,形成相应亲油性更好的分子链段及空间结构,改善了树脂的亲油性能。

### 3.3 树脂对不同油品的吸油率

取正交试验中第8组样品和致孔剂试验中第3,8,12组样品考察吸油树脂对苯系列油品的吸收性能,结果见表4。

表4 吸油树脂对不同油品的吸油率

Table 4 Effect of different oils on saturation oil absorbancy of resin

Porogenic agent	Benzene	Toluene	Xylene
—(1 <sup>#</sup> )	18.1	9.8	9.1
Ethylacetate(2 <sup>#</sup> )	30.2	18.2	16.3
Butanone(3 <sup>#</sup> )	28.8	16.6	13.7
Isoamyl alcohol(4 <sup>#</sup> )	22.1	13.1	10.2

从表5可以看出,使用不同致孔剂的树脂对不同油品的吸油率大小的次序为:苯>甲苯>二甲苯。而不同致孔剂对油品吸油率的影响及原因如3.2节所述。由此可见,吸油树脂可以吸收多种油品,但同种吸油树脂对不同油品的饱和和吸收率又有很大的差异。这主要是由于吸油树脂属酯类聚合物,为弱给电子体,极性弱,对亲电子溶剂有较好的溶胀能力,对油的吸附能力随油品极性的增强而降低。

### 3.4 树脂的吸油速率

考察了1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>4种吸油性树脂对苯、甲苯和二甲苯的吸油速率,关系曲线见图1~4。

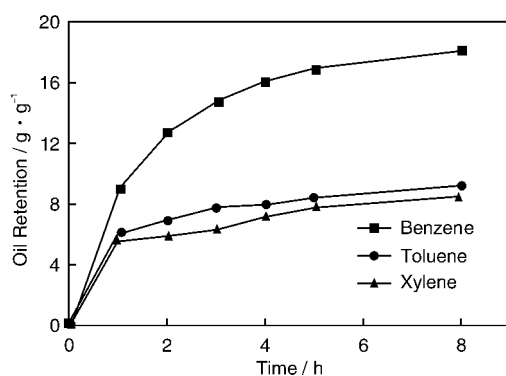


图1 1<sup>#</sup>树脂的吸油速率

Fig. 1 Effect of saturation oil absorbancy of 1<sup>#</sup> resin

从图1~4可以看出:树脂对苯的绝对吸油速率很快,较短时间内就可以达到较高的吸油倍率。这主要是由于树脂的吸油速率取决于油品的种类和粘度以及树脂的交联度、形态、尺度大小、比表面积等因素。苯、甲苯、二甲苯属于低粘油品,且粘度在同一温度下依次增

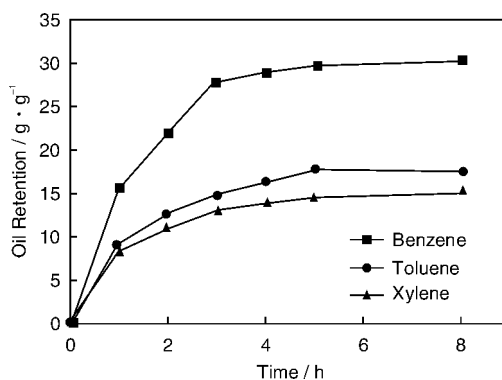


图2 2<sup>#</sup>树脂的吸油速率

Fig. 2 Effect of saturation oil absorbancy of 2<sup>#</sup> resin

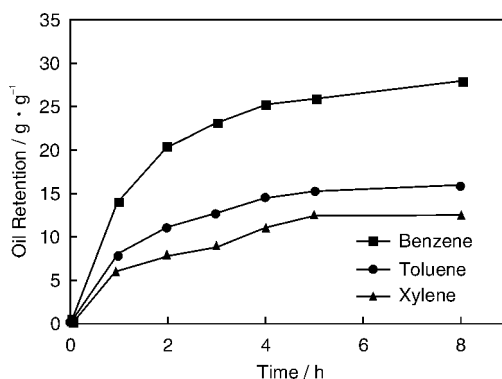


图3 3<sup>#</sup>树脂的吸油速率

Fig. 3 Effect of saturation oil absorbancy of 3<sup>#</sup> resin

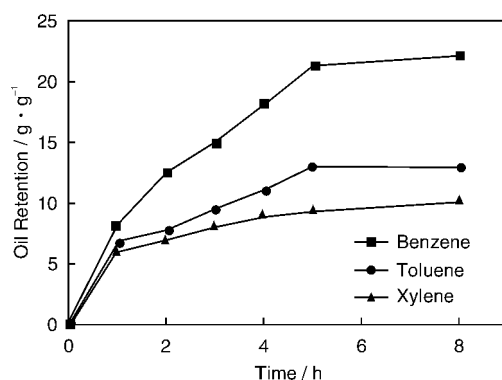


图4 4<sup>#</sup>树脂的吸油速率

Fig. 4 Effect of saturation oil absorbancy of 4<sup>#</sup> resin

加,因此吸油速率较快,并依次减弱。

2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>与1<sup>#</sup>相比,其吸油率有较大的提高,并且达到了快速吸油的效果。原因是:致孔剂增大了树脂的宏观比表面,增加了树脂和油品的接触面积,进而提高了树脂的吸油率和绝对吸油速率;致孔剂改变了树脂内部微观结构,形成相应亲油性更好的分子链段及空间结构,改善了树脂的亲油性能。

### 3.5 树脂对浮油的回收率

考察了1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>树脂对水面浮油(苯、甲苯和二甲苯)的回收性能, 结果见表5~7。

表5 树脂对水面苯的回收

Table 5 Effect of different oils on recovering of benzene

No.	1	2	3	4
Oil retention / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	15.7	22.4	20.1	18.2
Remnants of oil on water surface	a tiny drop of oil	a tiny drop of oil	a tiny drop of oil	a tiny drop of oil

表6 树脂对水面甲苯的回收

Table 6 Effect of different oils on recovering of toluene

No.	1	2	3	4
Oil retention / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	8.7	13.3	12.3	9.2
Remnants of oil on water surface	a little	a tiny drop of oil	a tiny drop of oil	a tiny drop of oil

表7 树脂对水面二甲苯的回收

Table 7 Effect of different oils on recovering of xylene

No.	1	2	3	4
Oil retention / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	7.4	11.2	9.4	8.5
Remnants of oil on water surface	a little	a tiny drop of oil	a tiny drop of oil	a little

树脂对水面浮油(苯、甲苯和二甲苯)的吸收速度很快, 约30min差不多吸完浮油。根据吸收浮油后水面的残油情况可知, 当吸油树脂的总吸收量大于浮油总量时, 基本可以将浮油吸收干净。因此, 吸收浮油所需的树脂量要根据浮油量和树脂的吸油率来确定。浮油回收规律与吸油规律基本一致, 说明吸油性好的树脂对浮油的回收能力也较好。

### 3.6 树脂的保油率

取1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>树脂分别对苯、甲苯和二甲苯进行吸收, 直到吸油饱和, 之后进行保油率测试, 结果见表8。

表8 吸油树脂的保油率(%)

Table 8 Effect of resin oil conservation(%)

No.	1	2	3	4
Benzene	95.21	96.37	97.21	96.46
Toluene	95.16	96.44	96.36	95.72
Xylene	95.34	96.19	95.88	96.07

由表8可见, 4种吸油树脂保油率均达到95%以上, 说明树脂的保油性能好, 这是高吸油性树脂与一般吸油材料最大的不同之处。因为一般的吸油材料是将油吸附于孔隙间, 因此油的保持力差; 高吸油性树脂是通过亲油基对油的亲和力将油吸收到树脂, 保持在其网络结构内部, 树脂发生溶胀, 近似于化学吸附, 因此保油率很高。

## 4 结论

(1)在体系中引入致孔剂, 制备得到多孔快速吸油性树脂, 树脂的吸油率达到: 苯  $30.174 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 甲苯  $18.233 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 二甲苯  $16.333 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2)当致孔剂为乙酸乙酯, 且用量为单体量的55%(质量分数)时, 树脂对苯系的吸油率最高。

(3)多孔性吸油树脂对不同油品的吸油率大小依次为: 苯 > 甲苯 > 二甲苯, 且具有很好的浮油回收能力, 同时具有很好的保油性能。

## 参考文献 References

- [1] Wang Yong(王勇), Zhang Yuying(张玉英). 高吸收树脂的研究进展[J]. *China Plastics*(中国塑料), 2001, 15(10): 14-16.
- [2] Zhang Wenlin(张文林), Tang Jianjun(唐建军), Shao Yongjun(邵拥军), et al. 高吸油树脂的开发与应用前景[J]. *Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology*(天津理工学院学报), 2002, 18(2): 33-36.
- [3] Yu Mengmeng(于萌萌), Chen Hou(陈厚), Cui Hengli(崔亨利), et al. 新型高吸油性树脂材料研究进展[J]. *Ludong University Journal(Natural Science Edition)*(鲁东大学学报(自然科学版)), 2008, 24(4): 340-345.
- [4] Li Peixun(李培勋), Yu Bo(于波), Wei Xiucheng(卫秀成), et al. 吸油树脂的研究进展[J]. *Journal of Materials Engineering*(材料工程), 2002, 10(11): 39-42.
- [5] Feng Yan(封严), Xiao Changfa(肖长发). 甲基丙烯酸酯高吸油性树脂的合成及性能[J]. *Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology*(天津工业大学学报), 2004, 23(2): 4-6.
- [6] Weng Zhixue. The Synthesis and Application of High Oil-adsorbing Resin[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2003, 20(6): 66-69.
- [7] Wang Fengyi(王凤仪), Feng Yan(封严), Ge Zhaogang(葛兆刚), et al. 聚甲基丙烯酸十八酯的制备及吸油性[J]. *China Plastics Industry*(塑料工业), 2006, 34(10): 7-10.