

## 实验 22 高吸水性树脂的制备

### 一、 目的要求

- 1、 了解高吸水性树脂的基本功能及其用途。
- 2、 了解合成聚合物类高吸水性树脂制备的基本方法。
- 3、 了解反向悬浮聚合制备亲水性聚合物的方法。

### 二、 实验原理

吸水性树脂指不溶于水、在水中溶胀的具有交联结构的高分子。吸水量达平衡时，以干粉为基准的吸水率倍数与单体性质、交联密度以及水质情况，如是否含有无机盐以及无机盐浓度等因素有关。根据吸水量和用途的不同大致可分两大类：吸水量仅为干树脂量的百分之数十者，吸水后具有一定的机械强度，它们称之为水凝胶，可用作接触眼镜、医用修复材料、渗透膜等。另一类吸水量可达干树脂的数十倍，甚至高达 3000 倍，称之为高吸水性树脂。高吸水性树脂用途十分广泛，在石化、化工、建筑、农业、医疗以及日常生活中有着广泛的应用，如用作吸水材料、堵水材料、用于蔬菜栽培、吸水尿布等。

根据原料来源、亲水基团引入方式、交联方式等的不同，高吸水性树脂有许多品种。目前，习惯上按其制备时的原料来源分为淀粉类、纤维素类和合成聚合物类三大类，前两者是在天然高分子中引入亲水基团制成的，后者则是由亲水性单体的聚合或合成高分子化合物的化学改性制得的。

一般地说，高吸水性树脂在结构上应具有以下特点：

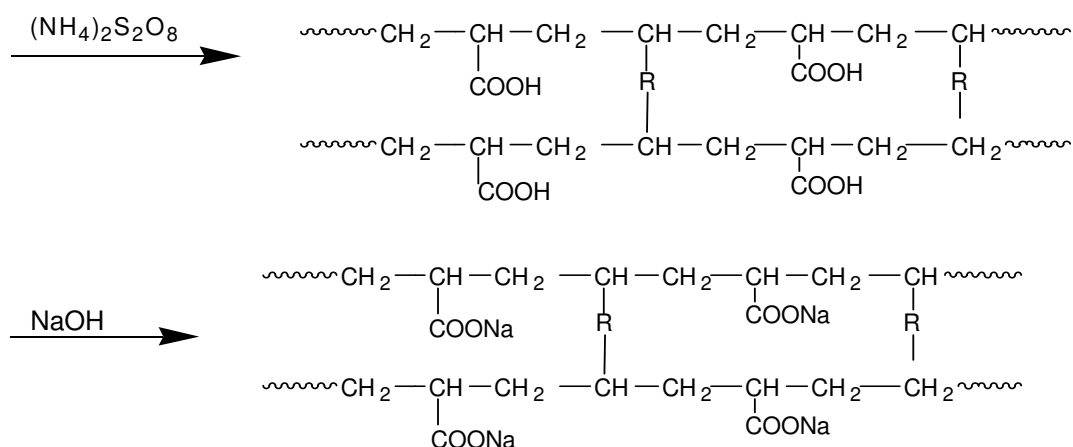
- 1、 分子中具有强亲水性基团，如羰基、羟基等。与水接触时，聚合物分子能与水分子迅速形成氢键或其它化学键，对水等强极性物质有一定的吸附能力。
- 2、 聚合物通常为交联型结构，在溶剂中不溶，吸水后能迅速溶胀。由于水被包裹在呈凝胶状的分子网络中，不易流失和挥发。
- 3、 聚合物应具有一定的立体结构和较高的分子量，吸水后能保持一定的机械强度。

合成聚合物类高吸水性树脂目前主要有聚丙烯酸盐和聚乙烯醇系两大系列。根据所用原料、制备工艺和亲水基团引入方式的不同，衍生出许多品种。其合成路线主要有两条途径：一是由亲水性单体或水溶性单体与交联剂共聚，必要时加入含有长碳链的憎水单体以提高其机械强度。调整单体的比例和交联剂的用量以获得不同吸水率的产品。这类单体通常经由自由基聚合制备。第二中合成途径是将已合成的水溶性高分子进行化学交联使之转变成交联结构，不溶于水而仅溶胀。本实验采用第一条合成路线，用水溶性单体丙烯酸以反向悬浮聚合方法制备高吸水性树脂。

通常，悬浮聚合是采用水作分散介质，在搅拌和分散剂的双重作用下，单体被分散成细小的颗粒进行的聚合。由于丙烯酸是水溶性单体，不能以水作为聚合介质，因此聚合必须在有机溶剂中进行，即反向悬浮聚合（参见实验 3）。

将丙烯酸与二烯类单体在引发剂作用下进行共聚，可得交联型聚丙烯酸。再用氢氧化钠等强碱性物质处理，将 -COOH 转变为 -COONa，即得到聚丙烯酸盐类高吸水性树脂：





丙烯酸在聚合过程中由于强烈的氢键作用，自动加速效应十分严重，聚合后期极易发生凝胶，故工业上常采用将丙烯酸先皂化再聚合的方法。

### 三、 主要试剂和仪器

#### 1、 主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	丙烯酸	聚合级	50g
	三乙二醇双丙烯酸甲酯	AR	5g
引发剂	过硫酸胺	AR	0.25g
悬浮剂	单月桂酸山梨糖醇酯	AR	2.5g
分散介质	环己烷	CP	150ml
	氢氧化钠-乙醇溶液	10 %	200ml

#### 2、 主要仪器

250ml 磨口三口瓶一个、冷凝器一支、100℃温度计一支、电动搅拌器一套、150ml 布氏漏斗一只、20ml 烧杯一个、50ml 烧杯一个、抽滤瓶、恒温水浴槽、150mm 培养皿一只、100ml×100ml 布袋三只、干燥器、真空装置一套。

### 四、 实验步骤

#### 3、 树脂制备

- (1) 称取单月桂酸山梨糖醇酯 2.5g 于烧杯中，加入环己烷 150g，搅拌使之溶解。
- (2) 称取丙烯酸 50g、三乙二醇双丙烯酸甲酯 5g 于烧杯中，加入过硫酸胺 0.25g，搅拌使之溶解。
- (3) 按图 2-2 ( ) 安装好聚合反应装置（见实验 2）环己烷溶液加入到装有搅拌器、冷凝器和温度计的三口瓶中，开动搅拌，升温至 80℃。停止搅拌，将单体混合溶液加入三口瓶中。重新开动搅拌，调节搅拌速度，使单体分散成大小适当的液滴。
- (4) 保温反应 2h。然后升温至 90℃，继续反应 1h。
- (5) 撤去热源，搅拌下自然冷却至室温。
- (6) 用布氏漏斗抽滤，然后用无水乙醇淋洗三次，每次用乙醇 50ml。最后抽干，铺在培养皿中，置于 85℃烘箱中烘至恒重。放于干燥器中保存。
- (7) 取上述干燥的树脂 30g，置于三口瓶中，加入氢氧化钠-乙醇溶液 200ml。装上冷凝器和温度计，室温下静置 1h，然后开动搅拌，升温至溶液开始回流，注意回流不要太剧烈。回流下保持 2h。

(8) 撤去电源，搅拌下自然冷却至室温。用布氏漏斗抽滤，用无水乙醇淋洗三次，每次用乙醇 50ml。最后抽干，铺在培养皿中，置于 85℃烘箱中烘至恒重，所得的高吸水性树脂放于干燥器中保存。

#### 4、 吸水率测定

(1) 取布袋一只，于自来水中浸透，沥去滴水，并用滤纸将表面水分吸干。称重，记下湿布袋的质量  $G_1$ 。

(2) 称取上述已烘干的高吸水性树脂 2g 左右，放入另一同样布料和大小的布袋中，将布袋口部扎紧。

(3) 将 500ml 中烧杯中装满自来水，将装有高吸水性树脂的布袋置于水中，静置 0.5h。取出，沥干水。当布袋外无水滴后，再用滤纸将布袋表面擦干，称重，记为  $G_2$ 。

(4) 高吸水性树脂的吸水率  $S$  由下式计算：

$$S\% = \frac{G_2 - G_1 - W}{W} \times 100\% \quad (\text{g 水/g 树脂})$$

式中， $W$  为试样的质量 (g)。

(5) 用同样方法测定高吸水树脂对去离子水的吸水率。

### 四、 结果与讨论

- 1、 高吸水性树脂制备过程中要避免与水接触。
- 2、 比较高吸水性树脂对自来水与去离子水的吸水率，讨论引起二者差别的原因。
- 3、 如果实验中所用的三乙二醇双丙烯酸甲酯的用量加大，试分析高吸水性树脂的吸水率将会发生如何变化。
- 4、 讨论高吸水性树脂的吸水机理。

### 五、 背景知识

1、 高吸水树脂是 60 年代开发成功的一类功能高分子。这是一类具有强亲水性基团并通常具有一定交联度的高分子材料，吸水能力可达自身质量的数十倍至约 3000 倍，吸水后立即溶胀为水凝胶，有优异的保水性，即使在受压的情况下，被吸收的水也不容易被挤出来。吸了水的树脂经干燥后，吸水能力仍可恢复。由于上述的奇特性能，高吸水树脂问世 30 多年来发展极其迅速，应用领域很快渗透到各行各业，如在石油、化工、轻工、建筑等领域作为堵水剂、脱水剂、增粘剂、速凝剂、密封材料等；在医疗卫生部门中用作外用膏药的基材、缓释性药剂、能吸收血液和分泌物的绷带、人工皮肤材料、抗血栓材料等；在农业生产中，用作土壤改良剂、保水剂、苗木处理剂等；在日常生活中，高吸水性树脂更是广泛被用于吸水性抹布、餐巾、鞋垫、一次性尿布、卫生巾、玩具等。

近年来发展了以 N-异丙基丙烯酰胺为主要成分的水凝胶，由于聚 N-异丙基丙烯酰胺本身具有温敏特性，与丙烯酸共聚得到水凝胶，又具有酸敏特性，因此这种吸水性树脂日益受到人们的重视。