

UV 光聚合法合成高吸水性树脂中光引发剂的影响

阮维青 乔金梁 林纪辰 黄毓礼 牛爱洁
(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 UV 光聚合法合成聚丙烯酸-丙烯酸钾(钠)高吸水性树脂,对比于传统的热聚合方法具有工艺简单、反应时间短、易操作、可在常温下进行以及无三废污染等优点。光引发剂是影响 UV 光聚合反应最重要的因素。本工作对 Iragure651、Iragure819、Iragure184、Iragure1700、Iragure1800、Iragure2929 等光引发剂的光引发进行了研究,包括光引发剂的种类、浓度和曝光时间等因素对光聚合体系及产品的吸水性能的影响。结果表明,用 Iragure651 和 Iragure1700 为光引发剂聚合效果最好。在相同的聚合条件下,以 Iragure651 为光引发剂合成的丙烯酸-丙烯酸钾高吸水树脂吸水率可达 1358mL/g,吸盐率可达 115 mL/g。

关键词 UV 光聚合,光引发剂,高吸水性树脂

中图分类号 TQ57

高吸水性树脂(SAR)作为一种应用广泛的功能高分子材料,其传统的聚合方法有反相悬浮聚合和溶液聚合等方法^[1-4]。北京化工大学于近年内开始探索用 UV 光辐照法直接合成丙烯酸-丙烯酸盐高吸水性树脂。采用 UV 光聚合法合成高吸水性树脂,具有工艺简单、反应时间短、可在常温下进行以及无三废污染等特点^[5]。UV 光聚合是指化合物由于吸收 UV 光而引起分子量增加的聚合反应,其特点是聚合反应所需的活化能低,因而易于在常温聚合。在光聚合反应中,反应单体必须使用光引发剂才能引发聚合。光引发剂是光活性分子,这些光活性分子吸收光能,并能有效地发生化学转变或能量转移,由此产生能引发单体聚合的初级自由基,随后发生链引发、链增长与链终止等过程。以丙烯酸和氢氧化钠(钾)为原料,以光聚合法进行共聚合成聚丙烯酸-丙烯酸钾(钠)高吸水性树脂,并对光引发剂的种类、光引发剂的浓度及曝光时间等因素对光聚合反应的影响,以及对高吸水树脂吸水性能的影响,进行了研究,为合成丙烯酸系高吸水树脂开辟了一条新的途径。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

丙烯酸,聚合级,北京东方化工厂;氢氧化钠,

AR 级,北京化工厂;氢氧化钾,AR 级,北京化工厂;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,CP 级,北京化工厂;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Iragure 651)、二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(Iragure 819)、1-羟基环己基苯甲酮(Iragure 184)、对-(β-羟乙氧基)苯基-2-羟基-2-甲基丙酮(Iragure 2929)、25%二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦+75%2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(Iragure 1700)、25%二(2,6-甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦+75% Iragure 184(Iragure 1800),Ciba-Geigy 公司。

1.2 设备

高压汞灯,700W,光强 $I=1.1\text{mW/cm}^2$ 。

1.3 聚合方法

用碱液(氢氧化钠或氢氧化钾)中和丙烯酸,使反应体系中丙烯酸单体和丙烯酸盐单体达到一定比例,加入光引发剂和交联剂,在室温下放在高压汞灯下辐照一定时间(5—30min),取出后烘干、粉碎、收集。

1.4 相关性能测试

1.4.1 吸水率 采用自然过滤法测定^[6]。即取一定量高吸水性树脂,放在筛网内置入大量水中浸泡,待

中国石化总公司基金(X291008)资助

第一作者:阮维青,男,1973年12月出生,2001年在北京化工大学获硕士学位,材料物理与化学专业,现为北京化工大学材料科学与工程学院材料学专业博士研究生

收稿日期:初稿 2003-04-02 修回,2003-05-30

溶胀饱和，即吸水量不再增加时，提出筛网将剩余的水溶液滤去。吸水率用 Q (mL/g) 表示。

1.4.2 吸盐率 测量方法同上，使用浓度为 0.9% 的 NaCl 水溶液。吸盐率用 Q_s (mL/g) 表示。

1.4.3 交联率 称取一定量的吸水性树脂，放入大量的水中，待溶胀饱和后，用筛网将剩余的水溶液滤去，取出交联物，烘干恒重，计算交联率，其表示法为： G (%)

$$G = (\text{恒重交联物质量} / \text{树脂质量}) \times 100\%$$

1.4.4 双键含量的测定 采用碘量法测定吸水性树脂中双键的含量^[7]。称取一定量的吸水性树脂，放入大量的水中，待溶胀饱和后，用筛网将剩余的水溶液滤出，用碘量法测定剩余的水溶液中双键含量。其数值以样品中所含丙烯酸质量分数 $W\%$ 计算：

$$W = [(V_0 - V) \times C \times M / 2] \div m \times 100\%$$

式中， V_0 ：空白试样消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积； V ：试样消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积； C ： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液浓度 ($1.000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)； M ：丙烯酸分子量； m ：试样质量。

2 结果和讨论

选择 Irgacure 651 等 6 种化合物作为光引发剂，其结构如图 1 所示。

这些光引发剂结构中都含有羰基，在 UV 光照射下羰基易与其他基团发生断键 (α -解离) 而生成自由基，从而引发聚合反应。

2.1 无交联剂的共聚体系

在 UV 光聚合丙烯酸-丙烯酸钠共聚体系中分别用 5 种光引发剂引发光聚合反应，引发剂浓度为 0.1%，中和度为 42%，单体含量为 72%，得到的高吸水树脂产物的各项性能如表 1、2、3 所示 (“—” 表示体系中只有部分聚合固化，其他仍为液体)。

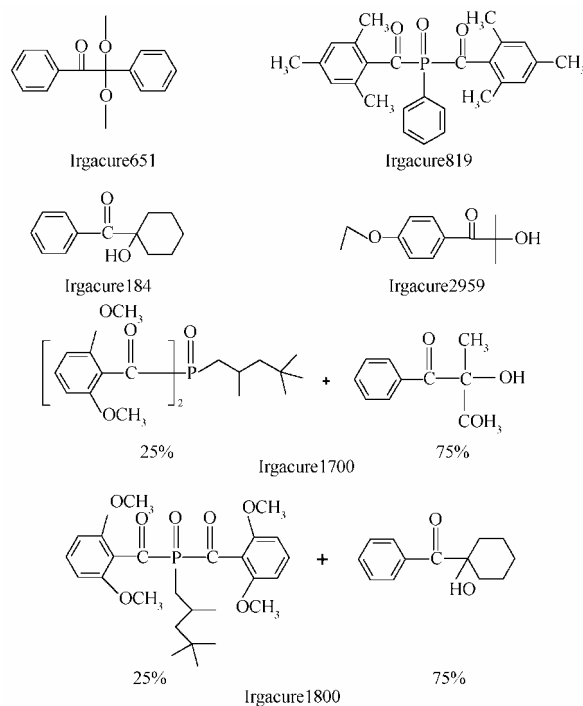


Fig.1 Molecular structure of the photoinitiators

Table 1 Effects of photoinitiators on water absorbency of SAR

Exposing time /min	Irgacure 651	Irgacure 1700	Irgacure 184	Irgacure 819	Irgacure 2959
	$Q / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$				
1	260	230	—	0	—
5	1280	1260	1060	0	—
10	1295	1040	1050	0	630
20	1230	700	1120	970	570
30	1190	640	1090	790	490

Table 2 Effects of photoinitiators on crosslinking ratio of SAR

Exposing time /min	Irgacure 651	Irgacure 1700	Irgacure 184	Irgacure 819	Irgacure 2959
	$G / \%$				
1	17.0	16.9	—	0.0	—
5	56.1	61.9	54.7	0.0	—
10	61.1	65.7	56.0	0.0	42.0
20	59.4	70.2	57.5	42.5	55.4
30	57.2	78.1	58.3	46.1	56.5

Table 3 Effects of photoinitiators on double bond content of SAR

Exposing time /min	Irgacure 651	Irgacure 1700	Irgacure 184	Irgacure 819	Irgacure 2959
	W/%				
1	10.6	2.77	—	2.40	—
5	1.33	0.37	0.92	0.92	—
10	0.95	0.18	0.37	0.74	7.42
20	0.57	0.18	0.19	0.37	6.85
30	0.38	0.00	0.19	0.18	6.66

从表 1、2、3 可见,采用不同的光引发剂引发光聚合反应,光聚合速度和产物性能差异很大。Irgacure 819 引发活性最高,曝光仅 1min 能达到很低的双键含量,但聚合反应速度虽快,产物却是分子量较小的水溶性线性聚合物,曝光 10min 内产物没有吸水能力。Irgacure 1700 引发活性较高,聚合速度很快,交联率也很高,在树脂中未反应的双键含量最低。Irgacure 651 和 Irgacure 184 引发活性相对较低,聚合速度稍慢,但产物的吸水率和交联率很高。Irgacure 2959 引发活性最低,聚合最慢,曝光 30min 体系中双键含量仍很高且交联率和吸水率不高。

以 Irgacure 651、Irgacure 1700 和 Irgacure 184 作光引发剂,高吸水树脂的吸水性能较好。根据 Ciba-Geigy 公司提供的数据, Irgacure 651、Irgacure 1700 和 Irgacure 184 在高压汞灯发射波长为 365nm 时的消光系数(ϵ)分别为 424mL/g cm、6325mL/g cm 和 135mL/g cm, ϵ 高说明吸收 UV 光的能力强,因而 Irgacure 651 和 Irgacure 1700 的引发活性高于 Irgacure 184。而 Irgacure 1700 由酰基膦氧化物与 α -羟基苯酮组成,它们协同作用的结果,使光聚合体系既能提高光聚合反应速度,又可以使光聚合反应进行完全。可能的原因是: Irgacure 1700 易于受光照生成膦酰自由基,其棱锥结构使其不成对电子更容易接近反应单体^[8],因而引发活性更高。

综合考虑多种因素,用 Irgacure 651 和 Irgacure 1700 作光引发剂,引发活性高,聚合速度较快,产物吸水性能较好。

2.2 加入交联剂的共聚体系

在聚丙烯酸-丙烯酸钾 UV 光聚合体系中加入交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酸酰胺,可以提高聚合体系的交联程度,减少曝光时间,改善高吸水树脂的物理机械性能。光引发剂浓度以 $\mu\text{g/g}$ 表示。Irgacure 1700 与 Irgacure 1800 结构相近,因而聚合产物的吸水性能也大致相同。从图 2 可见,在含量为 500 $\mu\text{g/g}$ 时吸水率最大;以 Irgacure 651 为光引发剂,其含量为 2500 $\mu\text{g/g}$ 时产物吸水性能最高。3 种光引发剂都有相同的特点:随着光引发剂含量的增加,产物的吸水率上升,在达到某一高点后又有所下降。

分析原因:随着光引发剂用量的增加,反应体系中的活性点增加,反应速度加快, Irgacure 1700 和 Irgacure 1800 用量约为 500 $\mu\text{g/g}$; Irgacure 651 用量约为 2500ppm 时为最佳。当光引发剂的含量增加到一定程度以后,使体系中活性点过多,这样就容易产生小分子量的线性聚合物,使树脂的平均分子量降低,交联程度不够,吸水性能降低。

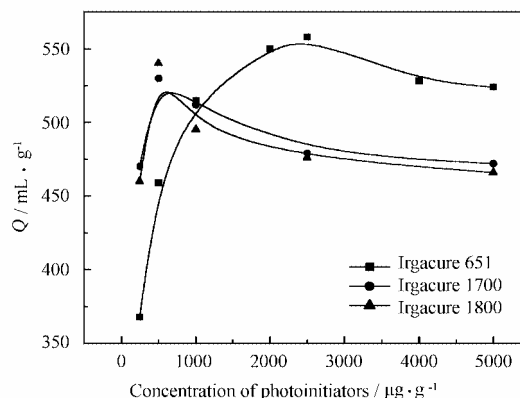


Fig.2 Effects of photoinitiators concentration on water absorbency. Exposing time: 10min, neutralization: 75%, monomer content: 55%

2.3 曝光时间的影响

在 UV 光聚合合成丙烯酸-丙烯酸钾高吸水性树脂的反应中,在光引发剂用量一定且交联剂含量相同的条件下,曝光时间对高吸水树脂的影响如图 3、4 所示。随着曝光时间的延长,产物的吸(盐)

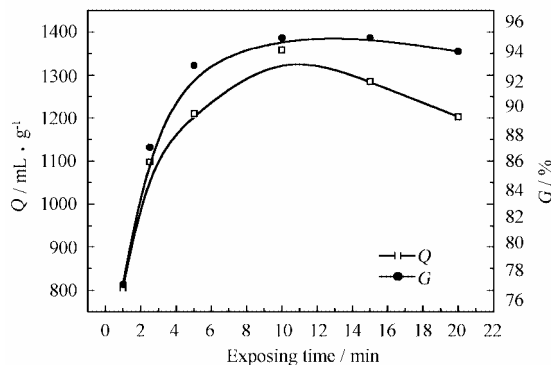


Fig.3 Effects of exposing time on water absorbency and crosslinking ratio.

Neutralization: 82%, Irgacure 651: 2500 $\mu\text{g/g}$, N'-methyl biacrylic amide: 10 $\mu\text{g/g}$, monomer content: 65%

水率上升,交联率也上升。但当曝光时间超过 10min 后,再增加曝光时间,产物的吸(盐)水率和交联率出现缓慢下降。原因是反应前期由于反应未进行完全,随着聚合反应的进行,吸水树脂的交联程度增加,吸(盐)水率、交联率逐渐提高。10min 左右聚合反应基本结束。当曝光时间延长,由于过量的紫外光照射,使聚合物的链略有降解,使吸水量有所下降。所以曝光时间控制在 5—10min 为最佳。

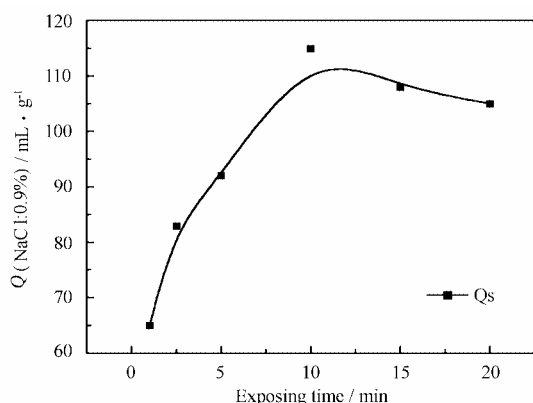


Fig.4 Effects of exposing time on salt solution absorbency
Neutralization: 82% Irgacure 651: 2500 $\mu\text{g/g}$
N,N'-methylene bisacrylic amide: 10 $\mu\text{g/g}$ monomer content: 65%

3 结论

(1) 采用光聚合法合成高吸水树脂具有工艺简单、反应时间短、易操作、可在常温下进行以及无三废污染等优点,为合成丙烯酸系高吸水树脂开辟了新的途径。

(2) 用光聚合法合成高吸水树脂,以 Irgacure 651、Irgacure 1700 或 Irgacure 1800 为光引发剂得到综合性能较好的高吸水树脂。其用量 Irgacure 651 大约控制在 2500PPM, Irgacure 1700 或 Irgacure 1800 大约控制在 500PPM 为最佳。

(3) 以 Irgacure 651 为光引发剂,UV 光聚合法合成聚丙烯酸-丙烯酸钾高吸水性树脂,以 Irgacure 651 为光引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺

为交联剂,曝光时间为 10min 时,其吸水率可达 1358mL/g;吸盐水率 115 mL/g。

参考文献

- 1 Aoki S, Yamasaki H. Process for preparation of spontaneously-crosslinked alkali metal acrylate polymers. USP 4093776. 1998
- 2 林润雄, 黄毓礼, 牛爱洁. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (4): 117-119
LIN Runxiong, HUANG Yulil, NIU Aijie. Poly Mater Sci Eng, 1999, 15 (4): 117-119
- 3 路建美, 朱秀林, 纪顺俊等. 石油化工, 1998, 27 (5): 332-335
LU Jianmei, ZHU Xiulin, JI Shunjun *et al.* Petrochem Technol, 1998, 27 (5): 332-335
- 4 邹新禧. 超强吸水剂, 北京: 化学工业出版社, 1991. 203-206
ZOU Xinxi. Chao Qiang Xi Shui Ji, Beijing: Chemical Industry Press, 1991. 203-206
- 5 阮维青, 乔金梁, 黄毓礼等. 石油化工技术进展, 西安: 陕西人民教育出版社, 2002. 165-169
RUAN Weiqing, QIAO Jinliang, HUANG Yuli *et al.* Recent developments in technology of Petrochemical Industry, Xi'an: Shanxi People Education Press, 2002. 165-169
- 6 潘祖仁. 高分子化学, 北京: 化学工业出版社, 1985. 34-47
PAN Zuren. High polymer chemistry, Beijing: Chemical Industry Press, 1985. 34-47
- 7 中华人民共和国化学工业部. 水处理剂聚丙烯酸. 中华人民共和国国家标准. GB10533—89
GB10533—89 (China)
- 8 李善君, 纪才圭. 高分子光化学原理及应用, 上海: 复旦大学出版社, 1990. 129-130
LI Shanjun, JI Caigui. Principles and applications of polymer photochemistry, Shanghai: Fudan University Press, 1990. 129-130

The effect of photoinitiators on synthesis of super-absorbent resin by UV photopolymerization

RUAN Weiqing QIAO Jinliang LIN Jichen HUANG Yuli NIU Aijie

(Beijing University of Chemical Technology, College of Material Science and Engineering, Beijing 100029)

ABSTRACT Synthesis of acrylic acid-acrylate salt (acrylic acid-potassium acrylate and acrylic acid-sodium acrylate) copolymer super absorbent resin (SAR) by UV photopolymerization have many merits compared with traditional

methods, such as simple technology, short reaction time, normal temperature operation and no pollution. Photoinitiator is the most important factor of photopolymerization. In this paper, several kinds of photoinitiators (Iragure651, Iragure819, Iragure184, Iragure1700, Iragure1800 and Iragure2929) were studied, including the influence of varieties and concentration on the performance of UV copolymerization and the water absorption capacity of SAR. It shows Iragure651, Iragure1700 are efficient photoinitiators for photopolymerization of SAR. The proper exposing time for preparing SAR was about 10min. Using Iragure651 as photoinitiator, the water absorbency and 0.9% NaCl absorbency of acrylic acid-potassium acrylate copolymer SAR reach 1358mL/g and 115mL/g respectively.

KEYWORDS UV photopolymerization, Photoinitiators, Super absorbent resin

CLC TQ57