

## 利用聚乙烯废塑料合成高吸水树脂

秦玉芳<sup>1 2</sup>, 李利<sup>1 2 3</sup>, 周宁琳<sup>1 2 3</sup>, 魏少华<sup>1 2 3</sup>, 黄颖霞<sup>1 2</sup>, 沈健<sup>1 2 3</sup>

( 1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京 )

( 2. 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 210097, 江苏, 南京 )

( 3. 江苏省表面与界面工程技术研究中心, 210093, 江苏, 南京 )

[ 摘要 ] 以聚乙烯废塑料( PE )、丙烯酸( AA )为原料, 用反相乳液聚合方法通过接枝共聚合成高吸水性树脂. 本文详细探讨了原料用量配比、引发剂和交联剂的选择等因素对吸水率的影响. 使用本文方法所得产品的吸水率达 400 g/g 以上.

[ 关键词 ] 聚乙烯, 丙烯酸, 高吸水树脂

[ 中图分类号 ] O647.33, [ 文献标识码 ] B, [ 文章编号 ] 1001-4616( 2005 )02-0071-04

## Synthesis of Water-absorbent Resin Using PE of Waste Plastic

Qin Yufang<sup>1 2</sup>, Li Li<sup>1 2 3</sup>, Zhou Ninglin<sup>1 2 3</sup>, Wei Shaohua<sup>1 2 3</sup>, Huang Yingxia<sup>1 2</sup>, Shen Jian<sup>1 2 3</sup>

( 1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China )

( 2. Jiangsu Engineering Research Center for Bio-medical Function Materials, 210097, Nanjing, China )

( 3. Jiangsu Research Center of Surface and Interface Engineering and Technology, 210093, Nanjing, China )

**Abstract** : A super-absorbent resin is synthesized with PE and acrylic acid through inverse emulsion polymerization. The influence of experiment conditions such as proportion of compositions, the initiator and cross-linking agent have been discussed in details in this paper. The water absorption ratio of the product can be over 400 g/g.

**Key words** : PE, acrylic acid, super-absorbent resins

## 0 引言

高吸水树脂是一种功能高分子材料, 其交联密度低、具有空间网络结构、不溶于水、有高水膨胀性, 能吸收自身重量的几十倍乃至几千倍的水. 20 世纪 60 年代美国农业部北方研究所 C R Russell 等从淀粉接枝丙烯酸腈开始研究, 最初研制的吸水树脂用于土壤改良、抗旱保水等方面. 我国在 1977 年开始研究高吸水树脂, 目前已经有几十项专利. 高吸水树脂具有良好的吸水性、保水性而被广泛应用于农业、建筑、生理卫生、生物医药等方面<sup>[1, 2]</sup>, 发展前景广阔.

聚乙烯( PE )具有优良的绝缘性、耐化学腐蚀及耐低温性能; 质轻, 有良好的热塑性, 易于加工成型为各种形状的塑料制品. 广泛应用于日用品、包装、汽车、家用电器等方面<sup>[3]</sup>. 其原料是石油工业的副产品之一, 来源丰富, 价格便宜. 然而 PE 难以降解, 废弃的 PE 塑料对环境造成了极大影响. 日常生活中的塑料袋、包装纸等 PE 塑料制品通常都作一次性用品, 废弃以后, 不易腐烂. 丢弃在田野或土壤里, 阻止土壤的透气性, 使土质变坏, 影响农作物的生长; 其中的助剂会向土壤、空气和水中渗透、迁移, 会污染大气、土质和水域等; 且扔弃的塑料会破坏自然环境和景观. 我国的塑料使用量每年已达到 600 万 t, 对废弃塑料不进行恰当的处理, 将会造成严重的危害<sup>[4]</sup>.

对于废旧 PE 主要有以下几种处理方法: ( 1 )掩埋; ( 2 )焚烧; ( 3 )直接再利用; ( 4 )再生利用, 即用废旧聚乙

收稿日期: 2004-11-20.

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金资助项目( JH03-013, JHjd03-008 ).

作者简介: 秦玉芳, 女, 1978—, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料合成的学习与研究. E-mail: fangfan3163@sina.com

通讯联系人: 沈健, 1957—, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物医药功能材料研究. E-mail: jshen@njnu.edu.cn

烯制作沥青混凝土<sup>[5]</sup>、与减压油渣共混进行延迟焦化反应制得柴油<sup>[6]</sup>、木粉填充废旧 PE 加工型材<sup>[7]</sup>、还利用接枝、交联等反应将废旧 PE 进行改性用于不同的用途 ;此外 ,化学回收法如 :产油、产气、产蜡等方法也为 PE 的回收再利用提供了不同的途径<sup>[8,9]</sup>。

本文研究的是利用具有亲水性基团的丙烯酸( AA )及其盐与聚乙烯( PE )接枝共聚合成高吸水性树脂 ,既可以治理污染 ,又可以变废为宝。用废弃物合成吸水树脂 ,降低了吸水树脂的成本、而且工艺简单、操作方便 ,能循环使用 ,能降解 ,有利于环保。将制得的高吸水性树脂用于治理大气污染 ,可以取得双倍的环保效果<sup>[10]</sup>。

1 实验部分

1.1 PE 的溶解

称取一定质量的经干燥洁净处理过的 PE 塑料( 包装薄膜 ) ,置于带搅拌和回流冷凝管的三颈烧瓶中 ,用一定体积的甲苯在 90℃ 下溶解 ,搅拌均匀。

1.2 PE-AA 接枝共聚物的合成

量取一定体积的 AA ,用新制的 NaOH 溶液中和 AA 到 pH 值为 6 左右 ,将中和液转移到上述三颈烧瓶中与已溶解的聚乙烯混和 ,加入引发剂、交联剂、分散剂 ,高速剪切匀浆( 14000 r/min 左右 )预反应 30 min ,然后在通氮气保护下 70℃ 反应 3 h ,最后 120℃ 烘干。

1.3 产品性能测定

吸水率的测定 称取一定量烘干的吸水树脂 ,放在盛有适量水的烧杯中 ,达到饱和后 ,用市售 60 目铜网滤去剩余的水 ,称重。

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

Q — 吸水率( g/g ) ;m<sub>1</sub> — 干吸水树脂的质量( g ) ;m<sub>2</sub> — 吸水后树脂的质量( g )<sup>[11]</sup>。

保水性的测定 :取一定质量树脂吸水饱和得到的水凝胶 ,在 120℃ 高温下放置一定时间 ,测其失水率。

2 结果与讨论

2.1 引发剂的影响

选择 AA: PE 的质量比为 8:1 ,司班 - 60 作分散剂、交联剂为环氧氯丙烷 ,固定二者用量。引发剂种类不同( 用量相同 ) ,研究引发剂种类对反应的影响 ,得到如表 1 所示结果。

表 1 不同引发剂对吸水率的影响

引发剂的类型	吸水率 Q/( g/g )	备注
BPO	12.7	产品中有大量粉状物 ,及未反应的 PE
( NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /NaHSO <sub>3</sub>	181	反应速度快 ,产品均匀 ,吸水后凝胶均匀
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaHSO <sub>3</sub>	179.9	产品中有少量未反应 PE
过氧乙酸	110.3	产品中有少量未反应 PE

从表 1 中可见由( NH<sub>4</sub> )<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/NaHSO<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaHSO<sub>3</sub> 组成的氧化还原引发剂效果最好。用过氧乙酸作引发剂也有较好的效果 ,但是过氧化苯甲酰作为引发剂效果较差。这是由于有机过氧化物要有良好作用必须充分分散到以水相中 ,形成稳定的水包油分散体系。但是 BPO 是油溶性的 ,而 AA 及盐的在水相 ,引发效率低 ,原料的接枝率低 ,相应产物的吸水率很低。

比较( NH<sub>4</sub> )<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/NaHSO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaHSO<sub>3</sub> 引发剂 ,二者都是水溶性的。一分子( NH<sub>4</sub> )<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 能生成两个自由基 ,引发效率高<sup>[11]</sup> ,且前者在剪切匀浆不足 5 min 时反应开始 ,短时间内完成反应。剪切的同时水相和油相正充分接触 ,因而引发剂也被均匀分散 ,引发效果好 ,所得产品的吸水率高。

2.2 原料配比的影响

( NH<sub>4</sub> )<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/NaHSO<sub>3</sub> 为引发剂 ,固定引发剂和分散剂司班 - 60 的相对用量 ,固定交联剂环氧氯丙烷用量。只改变原料 AA 与 PE 的量来研究吸水率的影响 ,实验结果见图 1。

从图 1 中可以看出 ,随着原料 AA 量的增加 ,吸水率越来越高。随着 AA 量的增加 ,PE 与之接触的机会也越高 ,PE 分子链是憎水的 ,随 AA 量的增加 ,亲水性基团比例越来越大 ,所以吸水率也相应提高。但是质量比为 2 到 8 时随着 AA 用量的增加 ,吸水率增加幅度并不是很大 ,到原料质量比为 10 时吸水率明显提高 ,这可能是由于 AA 与 PE 反应时 ,PE 用量过多只有部分参与反应 ,只有二者达到一个最佳比例时 PE 完全参与反应 ,吸水率

较高,AA用量继续增加,亲水集团增加,AA的自聚、自交联使吸水率逐渐提高.这也恰好说明了,原料质量比为2到6时反应得到的产物中未反应的PE依次减少、原料质量比为8时产品均匀且无未反应的PE的原因.

### 2.3 交联剂的选择

高吸水性树脂是一种低交联密度的、不溶于水的高水膨胀性功能高分子.交联度的大小会影响到产物的吸水率,若交联度过低,制得高吸水性树脂就会溶于水,交联度过高从而抑制三维分子网络的伸展,网络弹性收缩力增强,因而所能容纳的液体量减少,吸水率也将下降<sup>[1,12]</sup>.因此,合成高分子吸水性树脂应选择合适的交联剂及用量.

选择AA:PE原料质量比为8:1,不改变分散剂、引发剂,只改变交联剂的类型和用量,研究交联剂对吸水率的影响.

从图2可以看,以多元醇作为交联剂时制得高吸水树脂的最高吸水率较环氧氯丙烷和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺要高,这可能是由于聚乙二醇400和甘油分子接枝反应物中引入了较多亲水性基团,提高了吸水率,且二者用量增加产物吸水率随之增加,其用量达到合适的值时产物吸水率会有一个最高值.N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的作为交联剂时制得产物的吸水率普遍较低,而且吸水率随着其用量逐渐降低,且其用量相对较大时制得的产物吸水后凝胶硬度比较大.环氧氯丙烷作为交联剂时也出现了类似的情况,环氧氯丙烷的用量再减少时制得的产品吸水后呈水溶胶,不能形成块状固体凝胶.由上可见交联剂的种类和用量对产物的吸水率都有较大的影响.

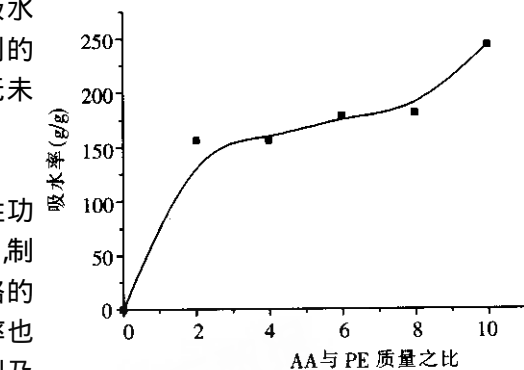


图1 原料对比对吸水率的影响

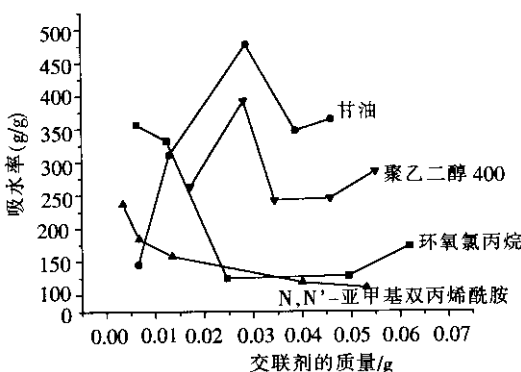


图2 交联剂的种类及用量对吸水率的影响

### 3 保水性测定

用烧杯取287.8g树脂吸水后形成的凝胶,放入120℃烘箱中2h后取出称量,凝胶失重19.5g,失水率仅为6.77%,可见其保水性能良好.

### 4 产品的红外谱图分析<sup>[13,14]</sup>

通过原料PE、高吸水树脂产品及纯聚丙烯酸钠的红外谱图比较得出(参见图3~5),图3中亚甲基( $-\text{CH}_2-$ ) $925\text{ cm}^{-1}$ 附近对称伸缩振动峰、 $2850\text{ cm}^{-1}$ 非对称伸缩振动峰在产品高吸水树脂的红外谱(图4)中都有明显的对应的吸收峰,而在图5中 $2850\text{ cm}^{-1}$ 左右只表现为峰肩.说明产品高吸水树脂中的亚甲基多于聚丙烯酸钠中亚甲基的含量.且在 $3408\text{ cm}^{-1}$ 附近是高聚物中羟基的宽吸收峰,图5中该吸收峰的相对强度明显强于图4,也是因为产品高吸水树脂中亚甲基量的增多使羟基相对量减少,从而对应吸收峰变弱.由此判断,PE和AA已经成功接枝.

### 5 结论

综上所述,我们可以得出:

① 以PE(包装薄膜)为原料与AA及盐通过接枝共聚可以合成高吸水性树脂.

② 最终合成的产物的吸水率会受到原料丙烯酸(AA)与聚乙烯(PE)用量比、引发剂和交联剂的类型及用量的影响.实验发现,当我们以原料质量比AA:PE=8:1时( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 为引发剂,甘油作为交联剂(用量为单体的0.2%),司班-60为分散剂时可得到吸水率为477.8g/g的高吸水性树脂.

本文对处理废旧PE的新途径做了有益的探索,并取得一定的成果,影响吸水率的其他因素我们将进一步研究.

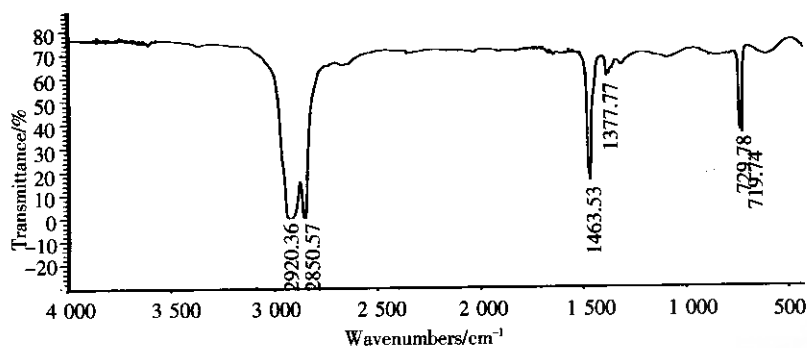


图3 聚乙烯红外谱图

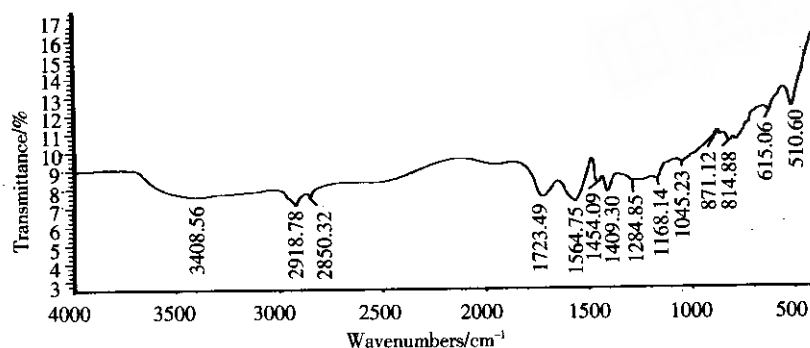


图4 高吸水树脂红外谱图

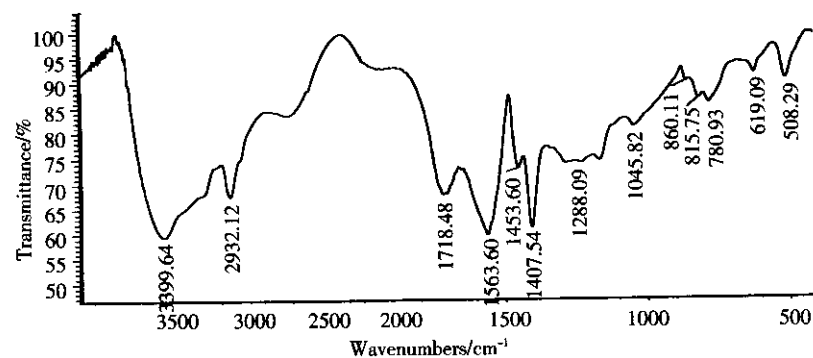


图5 聚丙烯酸(聚丙烯酸钠)红外谱图

## [ 参考文献 ]

- [ 1 ] 邹新禧. 超强吸水剂[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [ 2 ] 秦玉芳, 李利, 黄颖霞, 等. 高吸水树脂的研究与应用动态[ J ]. 科学研究月刊, 2004( 2 ): 40—42.
- [ 3 ] 陈占勋. 废旧高分子材料资源及综合利用[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [ 4 ] 黄发荣, 陈涛. 高分子材料的循环利用[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [ 5 ] 白启荣. 废旧聚乙烯塑料改性沥青路用性能的研究[ J ]. 山西建筑, 2001, 27( 5 ): 85—86.
- [ 6 ] 张秀霞, 冯成武, 田秀凤, 等. 废聚乙烯塑料与减压渣油混合延迟焦化的研究[ J ]. 石油炼制与化工, 2001, 32( 1 ): 60—62.
- [ 7 ] 王佩璋, 王兰, 吕立成. 木粉填充废旧聚乙烯的改性研究[ J ]. 塑料, 2002, 31( 1 ): 41—43.
- [ 8 ] 吴自强, 曹红军. 废聚乙烯的综合利用[ J ]. 再生资源研究, 2003( 6 ): 14—19.
- [ 9 ] 张燕春. 我国废旧聚乙烯的回收及其利用[ J ]. 中国资源综合利用, 2003( 9 ): 8—10.
- [ 10 ] 徐斌, 李利, 司玲, 等. 一种高吸水材料的合成及其除烟效果研究[ J ]. 南京师范大学学报( 工程技术版 ), 2003, 3( 3 ): 55—59.
- [ 11 ] 李克友, 张菊华, 向福如. 高分子合成原理及工艺学[ M ]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [ 12 ] 陈军武, 赵耀明. 反相悬浮聚合法制备高吸水树脂及其性能研究[ J ]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16( 1 ): 67—73.
- [ 13 ] 中西香尔, 索罗曼 P H 著. 红外光谱分析 100 例[ M ]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [ 14 ] 柯以侃. 分析化学手册( 第三分册, 光谱分析 ) [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1998.

[ 责任编辑: 孙德泉 ]