

# The Effect of Raw Material of Acrylic Acid on the Properties of Super Absorbent Polymer

Yue-zhen Wang<sup>1</sup>, Liu-yin Zhou<sup>2</sup>, Xu-gang Lian<sup>3</sup>, Jian-xue Ma<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Shanghai HuaYi Acrylic Acid Co., Ltd., Shanghai 200137, China

<sup>2</sup>Shanghai HuaYi Acrylic Acid Co., Ltd., Shanghai 200137, China

<sup>3</sup>Shanghai HuaYi Acrylic Acid Co., Ltd., Shanghai 200137, China

<sup>4</sup>Shanghai HuaYi Acrylic Acid Co., Ltd., Shanghai 200137, China

Email:wyz722@sohu.com, zhou700516@sohu.com, lianxugang@sh-aa.com, majianxue@sh-aa.com

**Abstract:** The amount of inhibitor and acrylic acid dimer of raw material glacial acrylic acid was deeply studied through synthesis technology and product properties. The experimental results indicated that the amount of inhibitor infected the polymerization induction period and the amount of acrylic acid dimer infect the product properties directly, such as salt-tolerant property, absorption capacity and the amount of residual acrylic acid. The amount of inhibitor and acrylic acid dimer reduced and the product properties improved greatly.

**Keywords:** Super Absorbent Polymer; acrylic acid dimer; salt-tolerant properties; induction period; residual acrylic acid.

## 丙烯酸原料对合成高吸水性树脂产品性能的影响

王月珍<sup>1</sup>, 周柳茵<sup>2</sup>, 连旭罡<sup>3</sup>, 马建学<sup>4</sup>

<sup>1</sup>上海华谊丙烯酸有限公司, 上海, 中国, 200137

<sup>2</sup>上海华谊丙烯酸有限公司, 上海, 中国, 200137

<sup>3</sup>上海华谊丙烯酸有限公司, 上海, 中国, 200137

<sup>4</sup>上海华谊丙烯酸有限公司, 上海, 中国, 200137

Email:wyz722@sohu.com, zhou700516@sohu.com, lianxugang@sh-aa.com, majianxue@sh-aa.com

**摘要:** 从合成工艺及产品性能两方面着手, 对合成高吸水性树脂(SAP)的原料冰晶形丙烯酸(GAA)中极少部分的阻聚剂、丙烯酸二聚物进行了深入的研究, 实验结果表明, 阻聚剂含量的高低直接影响制备SAP过程中的聚合诱导期; 丙烯酸二聚物含量的高低对产品负载压力下的吸盐水量、常压下吸水能力及产品中的丙烯酸残余单体量均有明显的影响。GAA原料中的阻聚剂及DAA含量降低, 产品性能大大提高。

**关键词:** 高吸水性树脂; 丙烯酸二聚物; 耐盐水量; 诱导期; 残余单体

### 引言

随着社会的进步和人们生活水平的提高, 高吸水性树脂(SAP)作为一种环保、性能优异的新型功能高分子材料在卫生材料领域得到了迅速的推广和广泛使用。

传统的棉花、纸张、海绵等吸水材料的吸水作用, 主要是通过毛细管的吸附原理, 是物理吸附过程; 而高吸水性树脂是一种三维交联聚合链的网状物, 其吸水作用是通过弱的化合键结合, 形成化学吸附。

高吸水性树脂是一种高分子电解质, 在水中电离后产生的离子之间相互作用使得树脂溶胀; 而且, 随着树

脂内部离子浓度的增加, 造成树脂内部与外界溶液之间的浓度差产生反渗透, 使得水进一步进入树脂内部, 然而树脂本身的交联结构及氢键结合又限制了树脂吸水, 高吸水性树脂的吸水过程同时存在物理吸附和化学吸附两个过程。吸水的多少, 取决于高分子电解质和水之间产生的渗透压的大小, 直到渗透压和高分子网络的弹力达到平衡时为止<sup>[1-2]</sup>。

合成高吸水性树脂的主要原料为冰晶形丙烯酸(GAA), 其中的极少部分组份对合成SAP工艺及产品性能产生较大的影响。

本文从合成工艺及产品性能两方面着手，就 GAA 原料中影响合成 SAP 产品及其性能的极少部分组份进行了深入的研究，通过对 GAA 原料的处理，采用水溶液聚合法合成了性能优异的高吸水性产品。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与原料

冰晶形丙烯酸(GAA, 工业级), 离子膜碱(NaOH, 32wt%, 工业级), 过硫酸钾(化学纯), 抗坏血酸(化学纯), 交联剂 A(胺类化合物, 化学纯), 交联剂 B(酯类化合物, 化学纯)。

### 1.2 高吸水性树脂的合成

#### 1.2.1 GAA 的处理

将 800 ml GAA 放入带有温度计及冷凝器的 1000 ml 四口烧瓶中, 烧瓶置于恒温加热锅中, 将烧瓶与真空泵连接, 开启加热锅及冷凝水, 并对烧瓶进行抽真空。当烧瓶温度为 65℃、真空表压为-0.1MPa 的情况下, GAA 开始气化并经冷凝成液体进入接受器, 此处理过的原料作合成 SAP 产品用。

#### 1.2.2 SAP 的合成

在 1000 ml 的小型反应釜中加入 293g 丙烯酸、272g 去离子水, 开启反应釜的搅拌, 慢慢滴加 225g 丙烯酸, 保持反应釜温度为 20~30℃, 丙烯酸滴加结束, 对反应釜进行充氮气 20~30 分钟, 充氮结束, 加入 1.3g 交联剂 A 及 0.7g 交联剂 B, 然后加入 1.2g 引发剂过硫酸钠和 0.6g 抗坏血酸, 继续搅拌, 将上述物料倒入搪瓷盘并放入设定温度为 70℃的烘箱中, 反应停留时间为 2 小时, 得到高吸水性聚合物凝胶, 对凝胶进行解碎、干燥、后表面处理, 即可得到 SAP 产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高吸水性树脂的主要性能指标

由于 SAP 产品主要应用于日用卫生材料领域, 因此, 对其各项的性能指标要求非常严格, 目前市售产品的主要指标如下(参照国标 GB/T 22905-2008):

负载压力下(2KPa)吸生理盐水能:  $\geq 20\text{g/g}$

吸生理盐水保水能:  $\geq 40\text{g/g}$

保水能:  $\geq 20\text{g/g}$

丙烯酸残余单体(ppm):  $\leq 1800$

#### 2.1.1 负载压力下(2KPa)吸生理盐水能

此指标主要考察 SAP 的耐压程度, 由于 SAP 产品是应用在与人体接触而受压吸水的地方, 因此, 负载压力下的吸盐水能是其很重要的性能指标之一。

#### 2.1.2 常压下的吸纯水(去离子水)能

此指标主要是考察 SAP 产品的吸水能力, SAP 产品的三维网状交联结构决定了其吸水的特性, 作为高分子吸水树脂产品, 吸水能这一指标是最常规、最重要的指标。

#### 2.1.3 残留丙烯酸含量的测定

SAP 产品大多适用于日用卫生材料, 丙烯酸残余单体含量超过一定的指标, 与人接触会对皮肤产生不适的反应, 因此, SAP 产品中残留丙烯酸的指标是非常重要的性能, 国际上对该一指标都有具体的规定(国标:  $\leq 1800$ , 较好的指标为  $\leq 500\text{ppm}$ )。

### 2.2 原料组成对 SAP 聚合反应和物理性能的影响

#### 2.2.1 GAA 原料中阻聚剂对 SAP 聚合反应诱导期的影响

在自由基聚合反应中, 链引发控制着总的聚合速率, 引发剂是影响聚合反应速率和分子量的关键因素。引发剂分解后, 往往只有一部分用来引发单体聚合, 这部分引发剂占引发剂分解或消耗总量的分数称为引发剂效率, 另一部分引发剂则因诱导、分解或笼蔽效应而损耗。在聚合反应过程中, 可分为诱导期、聚合初期、中期、后期等阶段。在诱导期内, 初级自由基被阻聚杂质所终止故而无聚合物产生, 聚合速率几乎接近零。诱导期过后, 单体开始正常聚合, 因此, 在聚合反应过程中, 要尽可能除净杂质, 降低反应诱导期<sup>[3]</sup>。

丙烯酸是一种含有不饱和烯键的化合物, 其生性极其活泼, 常温下受光照的影响或储存环境温度的上升丙烯酸中的双键会打开发生缓慢的聚合反应, 高温下会发生剧烈的暴聚反应, 因此, 商品丙烯酸中均含有 200ppm 左右含量的阻聚剂, 以保持丙烯酸的质量稳定性。对于高分子的聚合反应, 阻聚剂的存在会使聚合反应诱导期增加, 对聚合反应极其不利。图 1 显示了原料丙烯酸中不同阻聚剂含量时的诱导期。

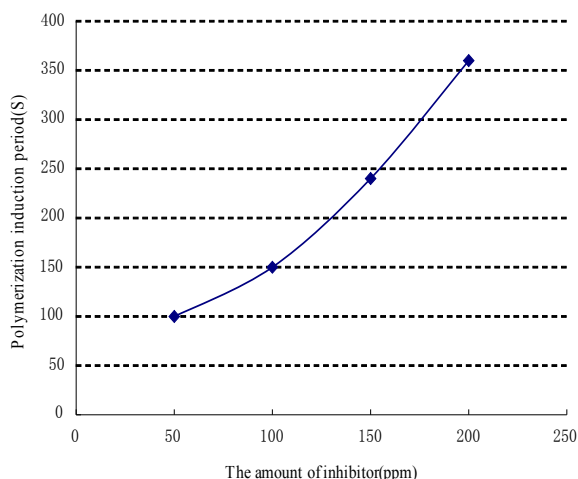


Figure1. The effect of amount of inhibitor of raw material glacial acrylic acid on the polymerization induction period

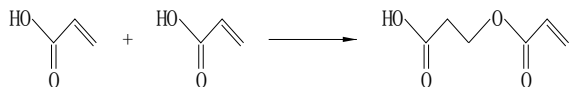
图 1 原料丙烯酸不同阻聚剂含量对聚合反应诱导期的影响

图 1 显示，随着原料丙烯酸中阻聚剂含量的增加，聚合反应诱导期相应增加，诱导期的长短会直接影响聚合反应的总停留时间，在合成工艺确定的情况下，诱导期长，聚合停留时间相对减少，会造成聚合反应不完全，聚合物尚未形成完整的三维网状结构，导致最终产品压力下吸盐水量及常压下吸纯水量的下降，影响产品的性能。

### 2.2.2 GAA 原料中丙烯酸二聚物 (DAA) 含量对产品性能的影响

#### 2.2.2.1 GAA 原料中 DAA 含量对产品中丙烯酸残留量的影响<sup>[4]</sup>

GAA 原料中均含有一定量的阻聚剂，虽然 GAA 原料中的阻聚剂氢醌单甲醚和空气构成了对自由基聚合有效的阻聚作用，但丙烯酸单体仍通过非自由机理形成二聚体，以 Michael 加成反应形式产生 β-丙烯酰氧基丙烯酸，反应方程式 (见反应方程式 1) 如下：



Chemical equation 1 The formation of acrylic acid dimer

方程式 1 生成丙烯酸二聚物的反应方程式

通过气相色谱分析，室温下 GAA 原料中二聚物的生成速率约为 100ppm/日，随着温度的上升，DAA 生成的速率加快。图 2 为原料 GAA 中不同 DAA 情况下与产品的性能关系图。

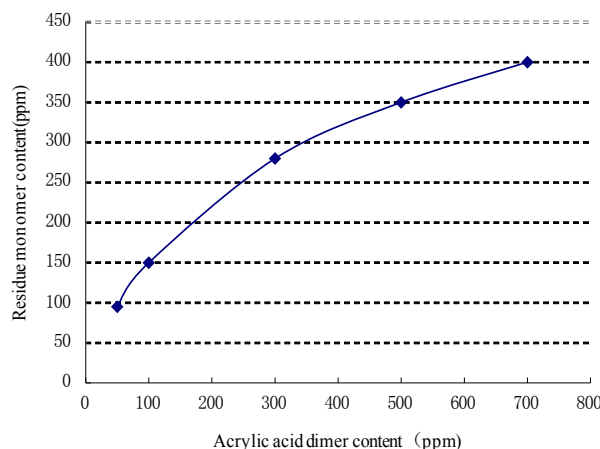
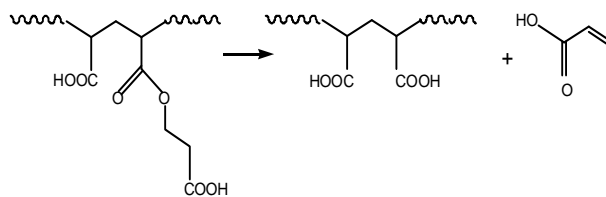


Figure2 . The effect of amount of acrylic acid dimer of raw material glacial acrylic acid on the residue monomer content of SAP

图 2 原料丙烯酸 DAA 含量对产品残余单体含量的影响

图 2 曲线显示，随着原料 GAA 中 DAA 含量的增加，所合成的产品 SAP 中 AA 残余单体也随着增加，原料 GAA 中 DAA 含量越多，产品中的 AA 单体也越多。主要由于在聚合反应中，DAA 中的双键打开会结合到聚丙烯酸的主链上，而在实际的生产过程中，在 SAP 聚合物凝胶颗粒干燥及表面交联过程中，聚合物在加热时会通过 Michael 逆反应使已结合的 DAA 产生热分解生成丙烯酸单体(见下面的反应方程式 2)。因此，为了生产出较高品质、丙烯酸单体残留量极低的 SAP 产品，必须控制生产所用的 GAA 原料中 DAA 含量，使用的 GAA 原料需通过蒸馏等方法减少其中的 DAA 含量，以达到符合 SAP 产品生产要求的目的。



Chemical equation 2 The generation of AA monomer during the SAP production

方程式 2 SAP 生产过程中 AA 单体产生方程式

### 2.2.2.2 GAA 原料中 DAA 含量对产品负载压力下吸生理盐水能的影响<sup>[5-6]</sup>

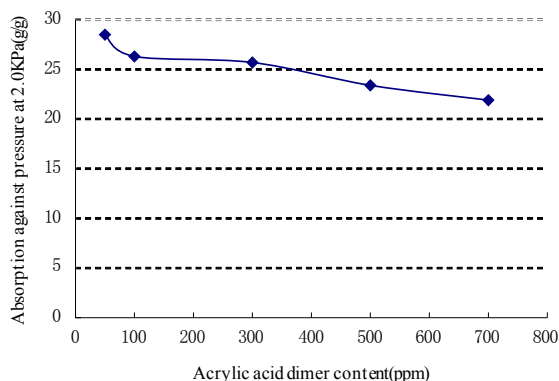


Figure3 . The effect of amount of acrylic acid dimmer of raw material glacial acrylic acid on th Absorbency Against Pressure of SAP product

图 3 原料丙烯酸 DAA 含量对产品负载压力下吸盐水能的影响

从图 3 曲线可以看出，随着 GAA 原料中 DAA 含量的增加，SAP 产品负载压力（2KPa）下的吸生理盐水能随之下降，这是因为 DAA 在自由基聚合反应过程中是分阶段发生参与到游离的作用，而 DAA 含量多，聚合反应过程中所产生的低聚物也较多，由于低聚物的分子链较短、没有形成很牢固的三维网状结构，在承受一定的负载压力下这些低聚物很容易从盐水中溶解出来导致同样份量的 SAP 产品吸盐水能的分子数降低，因而造成产品负载压力下的吸盐水能降低。

### 2.2.2.3 GAA 原料中 DAA 含量对产品常压下吸纯水能的影响<sup>[7-8]</sup>

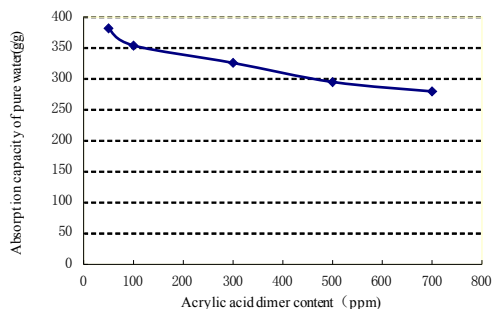


Figure 4. The effect of amount of acrylic acid dimmer of raw material glacial acrylic acid on the absorption capacity of pure water of SAP product

图 4 原料丙烯酸 DAA 含量对产品常压下吸纯水能的影响

图 4 曲线明显地反映出了 SAP 产品在常压下的吸纯水能受原料 GAA 中的 DAA 含量影响情况。同样的道理，由于 DAA 含量增加，SAP 产品中分子链短的可溶物增加，同份数的 SAP 产品中交联网状稳定结构的质量百分数下降，因此造成产品产压下的吸纯水能下降。

通过上述的试验可以得出，降低原料 GAA 中的阻聚剂及 DAA 含量，SAP 产品性能能够大大提高。在原料 GAA 中阻聚剂含量为 100ppm、DAA 含量为 100 ppm 的情况下，通过上述工艺制得了负载（2KPa）压力下吸盐水能为 29g/g、常压下吸纯水能为 440g/g、丙烯酸残余含量为 65ppm 的高性能 SAP 产品。

## 3 结论

(1) 原料 GAA 中的阻聚剂含量对制备 SAP 过程控制产生较大影响，阻聚剂含量的高低直接影响制备过程中聚合反应的诱导期，从而影响交联聚合反应的进行程度。

(2) 原料 GAA 中的丙烯酸二聚物含量对产品的性能产生较大的影响，DAA 含量高，产品负载压力下的吸盐水能、产品常压下的吸纯水能均明显下降、产品中丙烯酸残余单体含量显著升高。

(3) 降低原料 GAA 中的阻聚剂及丙烯酸二聚物含量，SAP 产品性能提高。

## References (参考文献)

- [1] Wenzhen Wei. Synthesis and application of super absorbent polymer[J]. Journal of Shihezi University, 2000,4(4): 338-343 (Ch).
- [2] Xinxu Zou. Super Absorbent Polymer. Beijing: Chemical Industry Press. 2003, 1
- [3] Zuren Pan. Polymer Chemistry. Beijing: Chemical Industry Press. 2007,2
- [4] Yukihiro Matsumoto. CN1383432A,2002,12,4
- [5] Mingzhu Liu. Study on the super absorbent polymer with high strength[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences). 2002,38 (2) : 106-110(Ch).
- [6] Riqing Chen. Study on the synthesis and properties of Salt-resisting super absorbent polymer[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences). 2006,30(2):33-37(Ch).

- [7] Mingzhu Liu. Study on the structure and properties of super absorbent polymer[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences). ,2003,39(3): 46-49(Ch).  
柳明珠等, 超强吸水剂结构与性能研究, 兰州大学学报(自然科学版),2003,39(3): 46-49
- [8] Dating Da. Progress in Research on Synthesis and Properties of AA-based Super absorbent polymer[J]. Materials Review. 2003,17(2):42-44(Ch).  
田大昕, 聚丙烯酸类超强吸水剂的合成与性能研究进展, 材料导报, 2003,17(2):42-44