

## 聚丙烯酸铕吸水树脂的制备及性能研究

李善吉, 谢鹏波, 袁宁宁, 欧阳英

(广州工程技术职业学院, 广州 510725)

**摘要:** **目的** 考察交联剂种类及用量、引发剂用量、聚合温度对聚丙烯酸铕配合物吸水性能的影响, 并探讨不同交联剂对聚丙烯酸铕(PAAEu)吸水树脂发光性能的影响。**方法** 以环己烷和正己烷为连续相, Span-60 为悬浮稳定剂, 过硫酸钾为引发剂, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和  $\text{EuCl}_3$  为交联剂, 通过反相悬浮聚合制备聚丙烯酸铕吸水树脂。**结果** 当交联剂、引发剂分别为单体质量的 0.27%, 1.3%, 聚合温度为 68 °C 时, 树脂吸水倍率可达 491.21; 通过热重分析可知, 吸水树脂的外延起始温度为 333.1 °C, 具有较好的热稳定性; 发射光谱测试表明, 由 MBA 与  $\text{EuCl}_3$  混合交联剂制备的树脂具有较好的发光性能。**结论** 将 MBA 与  $\text{EuCl}_3$  混合作为交联剂时, 能得到具有较好发光和吸水性能的聚丙烯酸铕配合物吸水树脂。

**关键词:** 吸水树脂; 反相悬浮聚合; 交联剂

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)23-0088-04

## Preparation and Properties of Water-absorbent Resin Based on Poly (acrylic acid) Europium

LI Shan-ji, XIE Peng-bo, YUAN Ning-ning, OUYANG Ying  
(Guangzhou Institute of Technology, Guangzhou 510725, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the influence of the type and amount of crosslinker, initiator amount and polymerization temperature on the water-absorbability of poly(acrylic acid) europium(PAAEu) complex and study the influence of different crosslinkers on luminescence properties of PAAEu. The water-absorbent resin of PAAEu was prepared through the inverse suspension polymerization, with cyclohexane and n-hexane as the continuous phases, span60 as the suspension stabilizer, potassium persulfate as the initiator, and N,N'-methylene bin-acrylamide (MBA) and  $\text{EuCl}_3$  as the crosslinkers. The water absorbency of resin could reach 491.21 when the crosslinker and initiator were respectively 0.27% and 1.3% of the monomer mass, and the polymerization temperature was 68 °C. In addition, the thermogravimetric (TG) analysis showed that, the extension starting temperature of the water absorbent resin was 333.1 °C, indicating the good thermal stability. The resin prepared with MBA and  $\text{EuCl}_3$  as the mixed crosslinker showed good luminescence properties through the emission spectrum test. The water-absorbent resin of PAAEu complex with better properties of luminescence and water-absorbability can be obtained when the mixture of MBA and  $\text{EuCl}_3$  is used as the crosslinker.

**KEY WORDS:** water-absorbent resin; inverse suspension polymerization; crosslinker

高吸水性树脂是一种新型的功能性高分子材料, 是一种轻度交联的亲水性网状聚合物<sup>[1]</sup>, 因其独特的吸水性能和保水性能, 已被广泛应用于石油化工、水处理、农林园艺、卫生用品和包装等领域<sup>[2-4]</sup>, 其中的聚丙烯酸盐类高吸水性材料因具有吸水倍率高、吸

水速度快、原料易得、工艺简便、价格便宜等优点而成为研究热点<sup>[5-6]</sup>。在聚合方面, 主要使用反相悬浮聚合法, 因为反相悬浮聚合具有反应热容易排除、反应条件温和、体系粘度低、副反应少、能够直接得到颗粒状聚合产品、后处理简单、产品易于干燥等优点,

收稿日期: 2017-10-09

基金项目: 广州市教育系统创新学术团队项目(1201610020); 广州工程技术职业学院重点项目(ZSH201609)

作者简介: 李善吉(1969—), 男, 博士, 广州工程技术职业学院教授, 主要研究方向为有机、高分子功能材料。

日益受到研究者的重视<sup>[7]</sup>。在包装方面,主要是用在食品保鲜包装、军需品防潮包装等行业<sup>[8]</sup>。防伪包装中的荧光防伪主要是利用有机发光材料制成荧光油墨和纸张在紫外光照射下发出绚丽色彩<sup>[9]</sup>。现在很多食物,如茶叶、饼干、肉类熟食等的防水防潮包装大多采用真空包装,这些物品不但经常出现假冒伪劣产品,而且在运输过程中容易吸潮变质,且很多化肥不能使用真空包装,仓库存放较久及运输过程中也经常发生吸潮变质,因此,既要防伪,又要防潮的包装材料将是未来发展的趋势,而有关聚丙烯酸类吸水树脂用于防伪包装的研究尚未见报道。这里拟利用稀土  $\text{EuCl}_3$  和 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 作混合交联剂,通过反相悬浮聚合方法合成光功能化的聚丙烯酸铈吸水树脂,希望能在食品和化肥的防伪包装中有所应用。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

主要试剂: 丙烯酸, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺, 均为 AR, 天津市福晨化学试剂厂; 甲醇, 氢氧化钠, 过硫酸钾, 正己烷, 环己烷, 盐酸, 均为 AR, 翁江化学试剂厂; Span-60, AR, 广东光华化学厂有限公司; 三氧化二铈, 质量分数为 99%, 洛阳市方德新材料科技有限公司。

主要仪器: 恒温水浴槽, HH-WO, 郑州长城科工贸有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9140A, 上海福玛实验设备有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪, NICOLET IS 10, 美国 Thermo Scientific 公司; 热重/差热同步测量仪, DTG-60, 日本岛津; 荧光分光光度计, LS55, 珀金埃尔默仪器(美国)有限公司; 真空干燥箱, DZF-6050, 上海精宏实验设备有限公司; 数显恒温测速电动搅拌器, SG-3039E, 上海硕光电子科技有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 以 MBA 为交联剂制备聚丙烯酸吸水树脂

1) 油相制备。在 250 mL 的三颈烧瓶中加入 0.07 g Span-60、20 mL 环己烷和 20 mL 正己烷,升温至 50 °C 左右,搅拌溶解配成油相。

2) 水相制备。称取 3.00 g NaOH, 用 13 mL 去离子水溶解后,冰水冷却,边搅拌边滴 7 mL (7.35 g) 丙烯酸中和,然后在室温下加入 0.10 g 过硫酸钾,并分别称取 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 g MBA 搅拌溶解配成水相。

3) 反相悬浮聚合。设定搅拌速度为 210 r/min, 将上述制备的水相倒入油相中搅拌 5 min 后,升温至 68 °C, 2 h 后结束反应,冷却至室温,抽滤,并用甲

醇洗涤 4~5 次。恒温 80 °C 真空干燥,得聚丙烯酸吸水树脂 (PAAM) 白色粉末 6.25 g, 收率为 85%<sup>[10]</sup>。

#### 1.2.2 以 $\text{EuCl}_3$ 为交联剂制备聚丙烯酸铈吸水树脂

将一定量的三氧化二铈加入过量浓盐酸,于电炉上搅拌并加热至溶液完全蒸干,冷却至室温,制得  $\text{EuCl}_3$ 。树脂的制备和处理方法与以 MBA 为交联剂制备聚丙烯酸吸水树脂一样,只是将交联剂改为不同质量的  $\text{EuCl}_3$  制备得到聚丙烯酸铈吸水树脂 (PAA-Eu)

#### 1.2.3 MBA/ $\text{EuCl}_3$ 混合使用制备聚丙烯酸铈吸水树脂

树脂的制备和处理方法与以 MBA 为交联剂制备聚丙烯酸吸水树脂一样,只是将交联剂改为 MBA/ $\text{EuCl}_3$  混合交联剂制备得到聚丙烯酸铈吸水树脂 (PAAEu),将 MBA 和  $\text{EuCl}_3$  以质量比为 1:1, 2:1, 2:3, 2:4, 2:5 和 2:6 的比例混合使用。

#### 1.2.4 树脂吸水倍率的测定

聚丙烯酸吸水树脂吸水性能用吸水倍率表示,吸水倍率  $\eta$  的计算公式为<sup>[11]</sup>:  $\eta = (m_1 - m_0) / m_0$ 。其中  $m_1$  为吸水后树脂质量,  $m_0$  为干树脂质量。称取 1.0 g 干燥树脂放入烧杯中,加入 500 mL 蒸馏水,在室温下静置吸水,达到饱和后通过常压过滤法去掉多余的蒸馏水,进行称量,计算不同交联剂用量下树脂的吸水倍率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂的红外分析

室温下,用傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) 测得 2 种吸水树脂 PAAM 和 PAAEu 的红外光谱,结果见图 1。由图 1 可知,在 PAAM 树脂中,1650  $\text{cm}^{-1}$  附近没有 C=C 的特征吸收峰,说明单体中的不饱和键已经聚合,在 792  $\text{cm}^{-1}$  处出现了—OH—的摇摆振动峰,在 924  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C—OH 面外弯曲振动吸收峰,在 1087  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—N 的伸缩振动吸收峰,在 2874 和 2974  $\text{cm}^{-1}$  处出现—CH 的反对称伸缩振动吸收峰,3267  $\text{cm}^{-1}$  处为—NH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰,上述特征峰说明了聚合物中—COOH 和—CONH<sub>2</sub> 基团的存在,产物应为聚丙烯酸吸水树脂。吸水树脂 PAAEu 的红外光谱与 PAAM 相近,说明 2 种聚合物结构相近。与 PAAM 的红外光谱相比,在 PAAEu 光谱中, NH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰移动至 3456  $\text{cm}^{-1}$ ,这是由于稀土离子的配位,使得 C=O 上的电子云流向  $\text{Eu}^{3+}$ , —CONH<sub>2</sub> 的 N—H 键中的电子发生偏离所致<sup>[12]</sup>。792  $\text{cm}^{-1}$  处的—OH—的摇摆振动峰已消失,同时羧基中 C=O 的不对称伸缩振动吸收峰为 1631  $\text{cm}^{-1}$ ,羧基中 C=O 的对称伸缩振动吸收峰为 1466  $\text{cm}^{-1}$ ,其不对称伸缩振动吸收峰和对称吸收峰的差值为 165  $\text{cm}^{-1}$ ,小于钠盐的不对称伸缩振动吸收峰和对称吸收峰的差值 (184  $\text{cm}^{-1}$ ),说明树脂以双齿配位方式与稀

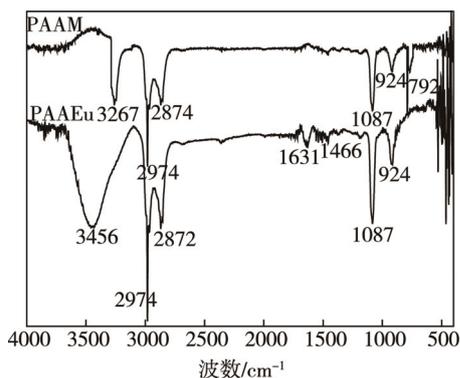


图1 PAAM 和 PAAEu 红外光谱  
Fig.1 IR spectra of PAAM and PAAEu

土离子配位<sup>[13]</sup>。综上所述,  $\text{EuCl}_3$  以配位的形式参与了树脂的交联。

## 2.2 交联剂种类和用量

分别称取 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 和 0.06 g 的 MBA,  $\text{EuCl}_3$  和  $\text{MBA/EuCl}_3$  作交联剂, 通过反相悬浮聚合制备各种交联剂下的吸水树脂, 对所得各树脂进行吸水倍率的测定, 并以交联剂用量为横坐标, 吸水倍率为纵坐标作图, 结果见图 2。

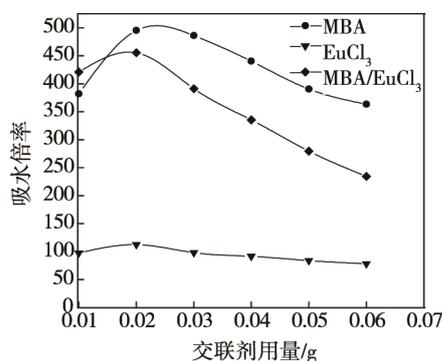


图2 不同交联剂用量对吸水倍率的影响  
Fig.2 Effect of different amounts of crosslinker on water absorbency

由图 2 可知, 随着交联剂用量的增加, 吸水树脂的吸水倍率先增大后减小, 当交联剂用量为单体质量的 0.27% (0.02 g) 时, 以 MBA,  $\text{EuCl}_3$  和  $\text{MBA/EuCl}_3$  这 3 种不同交联剂所制得的树脂均达到最大吸水倍率, 分别为 491.21, 112.68 和 456.37。以纯 MBA 作交联剂时, 吸水倍率最大, 以纯  $\text{EuCl}_3$  作交联剂时, 吸水倍率最小, 这可能是由于以纯  $\text{EuCl}_3$  作交联剂时, 树脂中亲水性基团减少, 与水分子形成氢键的能力减弱, 吸水能力降低。

## 2.3 引发剂用量

当丙烯酸单体质量为 7.35 g, 交联剂用量为单体质量的 0.27% (0.02 g), 反应温度为 68 °C 时, 改变引发剂的用量, 考察引发剂的不同用量对吸水倍率的

影响。以引发剂用量为横坐标, 吸水倍率为纵坐标作图, 结果见图 3。由图 3 可知, 随着引发剂用量的增加, 聚丙烯酸吸水树脂的吸水倍率大体上呈现先增大后减小的趋势, 且当引发剂用量约为 0.1 g, 即约为单体质量的 1.3% 时, 吸水倍率最佳, 达 491.21。

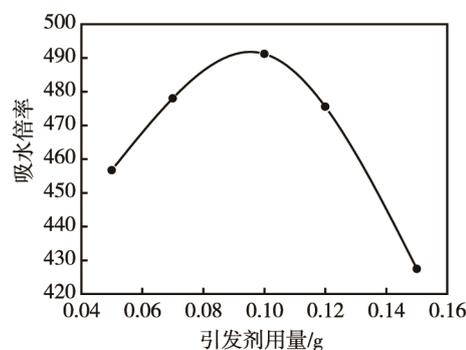


图3 引发剂用量对吸水倍率的影响  
Fig.3 Effect of the initiator amount on water absorbency

## 2.4 聚合温度

当丙烯酸单体质量为 7.35 g, 交联剂用量为单体质量的 0.27% (0.02 g), 引发剂用量为 0.1 g 时, 改变聚合温度, 考察不同聚合温度对树脂吸水倍率的影响。以聚合温度为横坐标, 吸水倍率为纵坐标作图, 结果见图 4。由图 4 可知, 当聚合温度为 68 °C 时, 树脂的吸水倍率最佳, 达到 491.21。

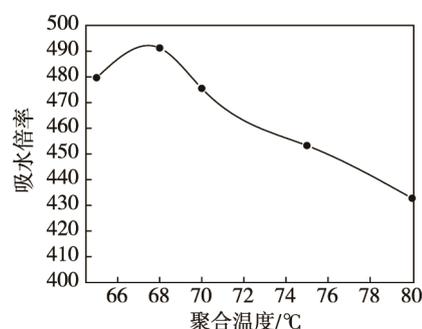


图4 聚合温度对吸水倍率的影响  
Fig.4 Effect of Polymerization temperature on water absorbency

## 2.5 树脂的荧光性能分析

室温下, 用荧光光谱仪 (粉末压片法) 测定树脂 PAA-Eu 和 PAAEu 的固体发射光谱, 结果见图 5。由图 5 可看出, 由 MBA 与  $\text{EuCl}_3$  混合制备的树脂 PAAEu 的荧光光谱图在 590, 612 nm 处有较尖锐的  $\text{Eu}^{3+}$  特征发射峰, 且在 533, 553 nm 处也有  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射峰<sup>[12]</sup>, 说明 2 种交联剂结合使用时所制备的树脂具有良好的发光性能。单独使用  $\text{EuCl}_3$  制备的树脂 PAA-Eu 的荧光光谱图虽然在 536, 557, 585, 613 nm 处也有特征发射峰, 但其荧光强度比 PAAEu 的荧光强度弱, 这可能是由于单独使用  $\text{EuCl}_3$  时聚合物的交联度太低, 导致铕离子含量太少, 影响了  $\text{Eu}^{3+}$  的发光,

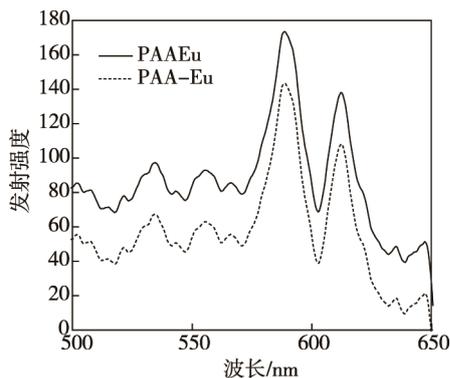


图 5 树脂 PAA-Eu 和 PAAEu 的发射光谱

Fig.5 PAA-Eu and PAAEu resin and its emission spectra

使其荧光性能下降。

## 2.6 树脂的热性能分析

对吸水树脂 PAA 和 PAAEu 进行热重 (TG) 分析, 氛围为氮气, 以  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 结果见图 6。由图 6 可知, 以 MBA 为交联剂制备吸水树脂 PAA 的外延起始温度为  $303.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 而以 MBA 与  $\text{EuCl}_3$  为交联剂制得的吸水树脂 PAAEu 的外延起始温度为  $333.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 种树脂均具有良好的热稳定性, 但 PAAEu 的热稳定性更好。

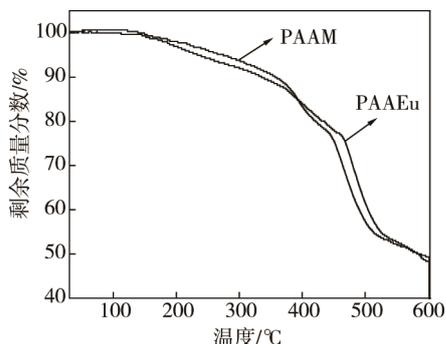


图 6 PAAM 和 PAAEu 的 TG 曲线

Fig.6 TG curves of PAAM and PAAEu

## 3 结语

分别以 MBA,  $\text{EuCl}_3$  以及 MBA 和  $\text{EuCl}_3$  的混合物作为交联剂制备了 3 种丙烯酸类吸水树脂, 综合各树脂的荧光和热重分析情况可知, 以 MBA 和  $\text{EuCl}_3$  的混合物作交联剂时, 所得吸水树脂不仅具有良好的吸水倍率, 还具有良好的发光性能和热稳定性, 有望成为既可保湿、保鲜, 又能防伪的包装材料。

### 参考文献:

[1] KABIRI K, OMIDIAN H, ZOHURIAAN-MEHR M, et al. Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: a Review[J]. *Polymer Composites*, 2011, 32(2): 277—289.

[2] 吴季怀, 林建明, 魏月琳, 等. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

WU Ji-huai, LIN Jian-ming, WEI Yue-lin, et al. High Water Absorbent Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

[3] ZOHURIAAN-MEHR M J, OMIDIAN H, DORODIANI S, et al. Advances in Non-hygienic Applications of Superabsorbent Hydrogel Materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(21): 5711—5735.

[4] AHMED M M, DEYA E M R, ATEF F A. Conditioning Effect of Different Absorbant Polymers on Physical and Chemical Properties of Sandy Soil[J]. *Journal of Functional and Environmental Botany*, 2013, 3(2): 82—93.

[5] QU X L, BRAME J, LI Q L, et al. Nanotechnology for a Safe and Sustainable Water Supply: Enabling Integrated Water Treatment and Reuse[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(3): 834—843.

[6] FU F, WANG Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: a Review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407—418.

[7] 余响林, 饶聪, 秦天, 等. 反相悬浮聚合法制备高吸水树脂研究进展[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(10): 20—22.

YU Xiang-lin, RAO Cong, QIN Tian, et al. Research Progress of Superabsorbent Polymer by Inverse Suspension Polymerization[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(10): 20—22.

[8] 刘川文, 黄红军, 李志广, 等. 我军弹药防潮技术的现状与发展[J]. *包装工程*, 2006, 27(2): 73—75.

LI Chuan-wen, HUANG Hong-jun, LI Zhi-guang, et al. Development and Actuality of Ammunition Moisture Proof Technology in Our Army[J]. *Packaging Engineering*, 2006, 27(2): 73—75.

[9] 李善吉, 黄敏文. 可用于防伪包装的新型荧光材料的合成与发光性能研究[J]. *包装工程*, 2010, 31(9): 37—49.

LI Shan-ji, HUANG Min-wen. Synthesis and Luminescence Properties of Novel Fluorescent Material Used in Anti-counterfeiting Packages[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(9): 37—49.

[10] 余响林, 刘旭华, 夏峥嵘, 等. PAA-AM-AMPS 与 PAA-AM 高吸水性树脂的合成及保水性能[J]. *精细化工*, 2011, 28(5): 438—441.

YU Xiang-lin, LIU Xu-hua, XIA Zheng-rong, et al. Synthesis and Water-retention Property of the PAA-AM-AMPS and PAA-AM Superabsorbent Polymer[J]. *Fine Chemicals*, 2011, 28(5): 438—441.

[11] 邱海霞, 于九皋, 林通. 高吸水性树脂[J]. *化学通报*, 2003(9): 598—605.

QIU Hai-xia, YU Jiu-gao, LIN Tong. Superabsorbent Polymer[J]. *Chemistry Bulletin*, 2003(9): 598—605.

[12] 李建宇, 曾红, 于群, 等. 1, 3-二苯基-4-酰基-5-吡唑酮  $\text{Eu}(\text{III})$  配合物的荧光性质[J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, 21(2): 208—211.

LI Jian-yu, ZENG Hong, YU Qun, et al. The Fluorescent Properties of the Complexes of 1, 3-Diphenyl-4-acyl-5-pyrazolones with  $\text{Eu}(\text{III})$ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, 21(2): 208—211.

[13] 陈鹏辉, 时劲松, 张亚兰, 等. 羧酸类大分子稀土配合物的合成表征及性能研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(1): 40—42.

CHEN Peng-hui, SHI Jin-song, ZHANG Ya-lan, et al. Synthesis, Characterization and Properties of Carboxylic Acids Macromolecular Lanthanide Complexes[J]. *Materials Review*, 2014, 28(1): 40—42.