

# 微波辐射下 P(BMA/2-EHM/St)复合凹凸棒 高吸油树脂的制备

来水利<sup>1</sup>, 关悦<sup>1</sup>, 张昭<sup>1,2</sup>, 袁恒超<sup>1</sup>, 袁启明<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

**摘要:** 以甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸异辛酯(2-EHM)和苯乙烯(St)为原料, 过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂, 聚乙烯醇(PVA)为分散剂, 二乙烯基苯(DVB)为交联剂, 改性凹凸棒(OATP)为无机添加物, 在微波辐射下合成了高吸油树脂。探讨了 St、BPO 和 OATP 质量分数以及微波功率、反应温度和反应时间等对树脂吸油倍率的影响, 用响应面法对合成工艺进行了优化, 采用 FTIR、TGA、SEM 等对产物进行了结构表征与性能测试。结果表明: 当 St 用量为 52.54% (以单体的总质量为基准, 下同)、 $m(2-EHM) : m(BMA) = 1.0 : 1.5$ 、BPO 用量为 1.95% (以单体的总质量为基准, 下同)、DVB 加入量为 0.60% (以单体的总质量为基准, 下同)、PVA 加入量为 3.00% (以单体的总质量为基准, 下同)、OATP 用量为 2.00% (以单体的总质量为基准, 下同), 聚合温度 82 °C、反应时间 70 min、微波功率为 700 W 时, 所制得的高吸油树脂吸油倍率最大, 对四氯化碳、二氯甲烷、甲苯和二甲苯的吸油倍率分别达到 37.24、30.50、19.64、16.81 g/g; 添加 OATP 后树脂的热分解温度提高了 32 °C。

**关键词:** 微波聚合; 凹凸棒; 高吸油树脂; 响应曲面优化法; 功能材料

中图分类号: TQ324.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)06-0910-08

## Preparation of High Oil-absorbing Resin of P(BMA/2-EHM/St) Composite Attapulgite under Microwave Irradiation

LAI Shui-li<sup>1</sup>, GUAN Yue<sup>1</sup>, ZHANG Zhao<sup>1,2</sup>, YUAN Heng-chao<sup>1</sup>, YUAN Qi-ming<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xiangyang Vocational Technical College, Xianyang 712000, Shaanxi, China)

**Abstract:** A kind of high oil-absorption resin was prepared using butyl methacrylate (BMA), 2-ethylhexyl methacrylate (2-EHM) and styrene (St) as raw materials, polyvinyl alcohol (PVA) as dispersant agent, benzoyl peroxide (BPO) as initiator, divinylbenzene (DVB) as crosslinking agent, modified attapulgite as inorganic additive under microwave irradiation. The influences of St mass fraction, BPO mass fraction, OATP mass fraction, reaction temperature, microwave power and reaction time on the oil-absorptivity of the as-prepared resin were studied. Furthermore, the synthetic process was optimized by response surface methodology. The structure and performance of oil-absorbing resin were characterized by FTIR, TGA and SEM. The results showed that when the content of St was 52.54% (based on the total mass of monomers, the same below), the mass ratio of 2-EHM to BMA was 1.0 : 1.5, the BPO dosage was 1.95%, the content of DVB was 0.60%, the content of PVA was 3.00%, the OATP dosage was 2.00%, the reaction temperature was 82 °C, the reaction time was 70 min, and the microwave power was 700 W, the resulting oil-absorbing resin exhibited an excellent oil-absorbing property. The maximum oil-absorptivity of resin for carbon tetrachloride, dichloromethane, toluene and xylene was 37.24, 30.50, 16.94 and 16.81 g/g, respectively. In addition, the thermal decomposition temperature of the resin containing OATP was an improvement of

32 °C compared with that of the resin without OATP.

**Key words:** microwave irradiation; attapulgitic; high oil-absorbing resin; response surface methodology; functional materials

**Foundation items:** Key Project of Department of Science and Technology of Shaanxi Province (2015SF266); Scientific and Technological Project of Xi'an (2017138SF/WM032)

随着工业的不断发展,各类含油液体泄漏事故时有发生,对环境造成了极大危害,因此,高性能吸油材料的开发具有重大意义<sup>[1]</sup>。高吸油树脂是通过亲油性单体制备得到的低交联度聚合物,其具有吸油种类多、吸油时不吸水、受压时不漏油、易储藏易运输、耐热和耐寒等优点,是传统吸油材料理想的替代品<sup>[2-3]</sup>。目前,国内外常采用悬浮聚合将长侧链单体(甲基丙烯酸十二酯、十八酯等)共聚制备高吸油树脂,此法不仅耗时(通常反应时间6 h以上)、耗能,而且成本相对较高,吸油倍率也通常在20 g/g左右<sup>[3-4]</sup>。

为了节约能源以及降低成本,作者在前人微波辐射技术合成高吸油树脂工作的基础上<sup>[5]</sup>,利用微波在无机合成领域的增强扩散、增加烧结率、改变烧结体性能等“非热效应”<sup>[6]</sup>,以改性凹凸棒为无机添加物,在微波辐射下合成了P(BMA/2-EHM/St)复合凹凸棒高吸油树脂,不仅大大缩短了反应时间,降低了生产成本,而且吸油倍率和保油率均有所提高,对凹凸棒的改性及使用具有一定指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

凹凸棒石(ATP),盱眙原矿,经600 °C脱水后的产品;甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸异辛酯(2-EHM)、二乙烯基苯(DVB),AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司;苯乙烯(St)、过氧化二苯甲酰(BPO)、聚乙烯醇(PVA)、冰乙酸、六偏磷酸钠,AR,天津市大茂化学试剂厂;KH570,工业级;四氯化碳、二氯甲烷、甲苯、二甲苯、无水乙醇均为市售AR。甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异辛酯、苯乙烯和二乙烯基苯均经过 $w(\text{NaOH})=5\%$ 的溶液洗涤3次,去除阻聚剂,并用蒸馏水洗涤数次至中性。

傅里叶变换红外光谱仪,VECTOR-22型,德国Bruker公司;热重分析仪,Q500型,美国TA公司;高分辨场发射扫描电镜,FEI Verios 460型,美国FEI公司;常压微波合成/萃取反应工作站,MAS-II型,上海新仪微波化学科技有限公司。

### 1.2 制备

取10 g ATP原土于四口烧瓶中,加入0.3 g六偏磷酸钠和100 mL去离子水,于40 °C下超声1 h

(超声功率无影响),静置一段时间后取上层液离心沉降,用去离子水洗涤沉淀数次后于110 °C干燥、研磨、过200目筛后得到活化ATP。再取3.0 g活化ATP于四口烧瓶中,依次加入100 mL水、10 mL无水乙醇,用冰乙酸调节 $\text{pH}=4\sim 5$ ,然后加入0.1 g KH570,在50 °C下超声(60 kHz)1 h,静置一段时间后取上层液离心沉降,并用无水乙醇和水洗涤至中性,于110 °C下干燥,研磨过200目筛,得到灰白色粉末状改性凹凸棒(OATP)。

取0.3 g PVA和40 g去离子水于三口烧瓶中,在82 °C和700 W功率下,搅拌,待其完全溶解后,加入0.2 g OATP,再缓慢滴加混有0.195 g BPO、2.848 g BMA、1.898 g 2-EHM、5.254 g St以及0.06 g DVB的混合液,于20 min内滴加完毕,保温反应70 min后,过滤,用无水乙醇洗涤数次后烘干至恒重,得到10.37 g淡黄色颗粒状吸油树脂。常规加热法制备的复合树脂以及微波法合成的有机高分子树脂分别按照参考文献[3]和[5]中介绍的方法进行制备。

### 1.3 应用性能测试

按照参考文献[7]中的方法测定高吸油树脂的吸油倍率(甲苯)、吸油速率(四氯化碳)及保油率(四氯化碳)。

### 1.4 表征

红外光谱测定:将制得的树脂干燥粉碎过筛后,采用KBr压片法,利用傅里叶红外光谱仪进行FTIR测定。树脂热稳定性分析:将干燥的树脂粉碎过筛,在热重分析仪上测定树脂的热稳定性,温度范围:室温~600 °C,升温速率10 °C/min。表面形貌观察:利用扫描电镜对树脂的表面形貌进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

#### 2.1.1 苯乙烯用量对吸油倍率的影响

根据前期的实验探索及单因素讨论结果,分散剂及交联剂用量、BMA与2-EHM质量比对产物的吸油倍率影响相对较小,因此,在后续的讨论中,固定PVA加入量为3.00%,DVB加入量为0.60%, $m(\text{BMA}):m(2\text{-EHM})=1.5:1.0$ 。

在OATP和BPO加入量均为2.00%、反应温度为80 °C、微波功率为700 W、反应时间为70 min

时,探讨了 St 用量对树脂吸油倍率(对甲苯,下同)的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着 St 用量的增加,吸油倍率呈现先增加后降低的趋势。当 St 用量较少时,由于分子链中缺乏刚性结构,分子链较“软”,树脂内部微孔直径较小,各类油品难以渗透到树脂内部。当 St 用量过多时,高吸油树脂中长碳链单体含量较少,树脂的亲油性降低,吸油倍率也随之降低。故选 St 用量为 55.00%进行实验。

2.1.2 引发剂用量对吸油倍率的影响

在与 2.1.1 相同的实验条件下,探讨了 BPO 用量对吸油倍率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随 BPO 用量的增加,吸油倍率先增加后降低,在 BPO 用量为 1.90%时,吸油倍率达到最大。当引发剂用量较低时,树脂的相对分子质量较大,油性物的渗入较困难,吸油倍率较小;当引发剂用量过多时,又会导致动力学链长降低,相对分子质量较小,从而导致吸油倍率下降。故选 BPO 用量为 1.90%进行实验。

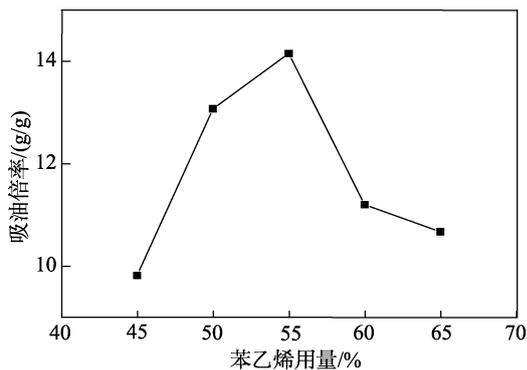


图 1 苯乙烯用量对吸油倍率的影响  
Fig. 1 Effect of St dosage on the oi- absorptivity

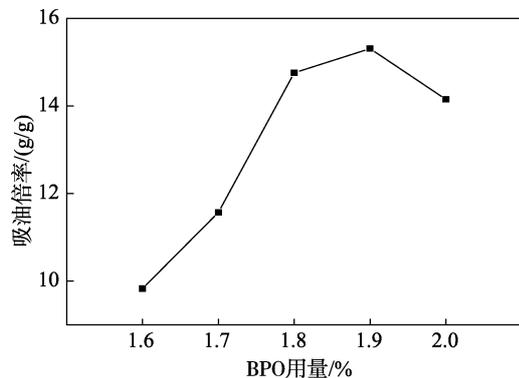


图 2 BPO 用量对吸油倍率的影响  
Fig. 2 Effect of BPO on oil absorption rate

2.1.3 反应温度对吸油倍率的影响

在与 2.1.2 相同的实验条件下,探讨了反应温度对吸油倍率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着聚合温度的升高,树脂的吸油倍率呈现先增大后减小的趋势。原因可能在于,当聚合温度过低时,

引发剂分解速率较低,引发剂分子运动速率较小,由于引发剂“笼蔽效应”和诱导分解的影响,引发剂不能及时扩散出单体的“小油滴”,有效自由基数量较少,聚合物相对分子质量过大,油性物的渗入困难,吸油倍率较小;而当温度过高时,聚合速率过快,导致动力学链长降低,致使树脂相对分子质量减小,吸油倍率降低。故确定聚合温度为 80 °C。

2.1.4 改性凹凸棒用量对吸油倍率的影响

在与 2.1.3 相同的实验条件下, OATP 用量对吸油倍率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着 OATP 用量的增加,吸油倍率呈现先增大后减小的趋势,在 OATP 加入量为 2.00%时,吸油倍率达到最大值。这是由于 OATP 比表面积较大,对油品有一定的吸附率,而且 OATP 可能会与树脂本身产生一定交互作用,增大了树脂内部孔道的孔径,改善了树脂结构。但添加过多时,由于 OATP 本身属于一种纳米材料,容易引发团聚现象,导致树脂分散不均,且过多的 OATP 还会堵塞树脂的孔道,使吸油倍率下降<sup>[8-9]</sup>。

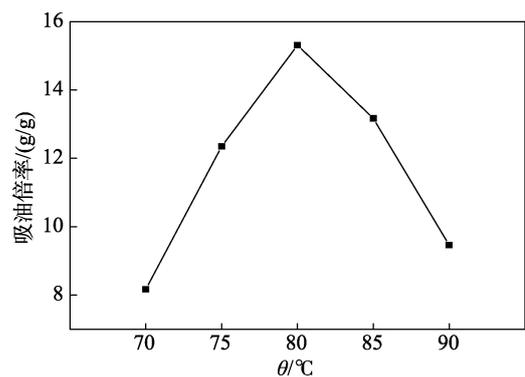


图 3 微波温度对吸油倍率的影响  
Fig. 3 Effect of microwave temperature on oil absorbency

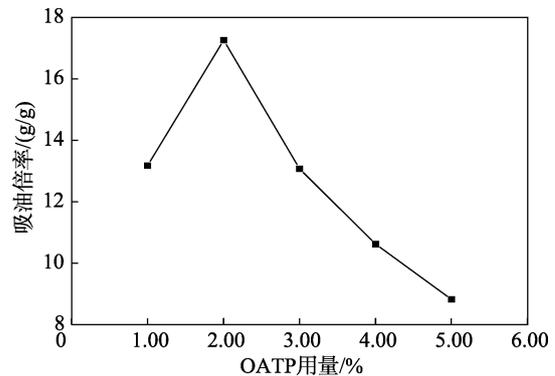


图 4 OATP 用量对吸油倍率的影响  
Fig. 4 Effect of OATP on oil absorbency

2.1.5 微波功率对吸油倍率的影响

在与 2.1.4 相同的实验条件下,考察了微波功率对吸油倍率的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,当微波功率过大时,反应体系升温过快,甚至会导致局部硬化,使树脂不能很好地形成网状结构;功率

过低时,反应时间过长,微波对反应体系加热不均匀,对吸油倍率产生不利影响<sup>[6]</sup>。故选微波功率为 700 W。

### 2.1.6 反应时间对吸油倍率的影响

在与 2.1.5 相同的实验条件下,考察了反应时间对吸油倍率的影响,结果如图 6 所示。当反应时间过长时,树脂会有局部的焦化,破坏树脂的网状结构;反应时间过短,反应不完全,网状结构不能很好地形成<sup>[6]</sup>。所以,选择反应时间为 70 min。

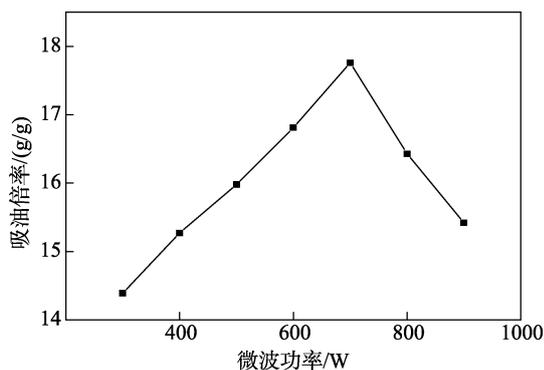


图 5 微波功率对吸油倍率的影响

Fig. 5 Effect of microwave power on oil absorbency

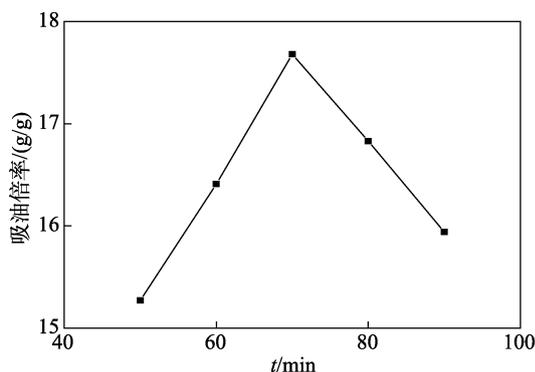


图 6 反应时间对吸油倍率的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on oil absorbency

## 2.2 响应面优化法

### 2.2.1 模型设计

以单因素实验和相关参考文献为依据来进行 Box-Behnken 实验设计<sup>[10]</sup>,以树脂对甲苯的吸油倍率为响应值,分别以苯乙烯含量(A)、微波聚合温度(B)、引发剂用量(C)和 OATP 用量(D)为考察因素,响应面实验因子设计水平见表 1。

表 1 响应面实验设计因素及水平

Table 1 Factors and levels of response surface experiment design

水平	苯乙烯用量 A /%	微波聚合温度 B /°C	引发剂用量 C /%	OATP 用量 D /%
-1	50	75	1.8	1
0	55	80	1.9	2
1	60	85	2.0	3

根据 Box-Behnken 实验设计原理进行四因素三水平的响应面优化实验,实验方案及结果见表 2。

表 2 响应面实验设计方案及结果

Table 2 Experimental design and results in response surface experiment

编号	A	B	C	D	吸油倍率 (甲苯)/(g/g)
1	0	0	1	-1	16.72
2	0	1	1	0	14.38
3	0	0	-1	1	14.19
4	-1	1	0	0	17.56
5	-1	-1	0	0	14.52
6	0	0	0	0	18.38
7	0	1	0	-1	17.13
8	0	0	-1	1	16.21
9	1	-1	0	0	13.24
10	1	1	0	0	13.86
11	0	0	0	0	18.27
12	-1	0	0	-1	18.94
13	-1	0	-1	0	13.54
14	1	0	-1	0	15.78
15	0	-1	1	0	12.04
16	-1	0	1	0	16.28
17	0	1	-1	0	14.74
18	-1	0	0	1	14.45
19	0	0	0	0	18.46
20	1	0	0	1	13.41
21	0	-1	-1	0	14.48
22	0	0	0	0	18.52
23	1	0	1	0	9.75
24	0	-1	0	-1	16.24
25	0	1	0	1	15.47
26	0	0	1	1	9.67
27	0	0	0	0	18.1
28	0	-1	0	1	13.52
29	1	0	0	-1	14.81

使用 Design Expert 8.0.6.1 对实验数据进行多元回归拟合,得到吸油倍率对 A、B、C、D 4 因素的二次多项回归方程为:吸油倍率(甲苯)= $18.35-1.20A+0.76B-0.84C-1.28D-0.60AB-2.19AC+0.77AD+0.52BC+0.27BD-2.27CD-1.78A^2-1.65B^2-2.82C^2-1.20D^2$ 。回归方程的各项系数值见表 3。对于每一项而言,若 P 小于 0.05,而且具有较大 F 会对吸油倍率产生较大影响。由表 3 可以看出,线性项系数(A、B、C 和 D),二次项系数(A<sup>2</sup>、B<sup>2</sup>、C<sup>2</sup>、D<sup>2</sup>)和交互项系数(AB、AC、AD、BC、CD)对响应值影响较大。

表 3 理论二次模型的线性回归系数

Table 3 Regression coefficient of the predicted quadratic model

参数	平方和	均方	F	P
A	17.38	17.38	232.19	<0.0001
B	6.90	6.90	92.21	<0.0001
C	8.50	8.50	113.59	<0.0001
D	19.51	19.51	260.67	<0.0001
AB	1.46	1.46	19.56	0.0006
AC	19.23	19.23	256.94	<0.0001
AD	2.39	2.39	31.90	<0.0001
BC	1.08	1.08	14.45	0.0019
BD	0.28	0.28	3.75	0.0731
CD	20.57	20.57	274.82	<0.0001
A <sup>2</sup>	20.50	20.50	273.88	<0.0001
B <sup>2</sup>	17.61	17.61	235.28	<0.0001
C <sup>2</sup>	51.68	51.68	690.55	<0.0001
D <sup>2</sup>	9.34	9.34	124.83	<0.0001

注：F 和 P 是方差分析里面对模型和模型的系数进行显著性检验得到的结果。

对于选择二次项模型对吸油倍率的实际与理论分析情况匹配度的统计结果见表 4。其中，二次项

表 4 响应面对吸油倍率优化的方差分析

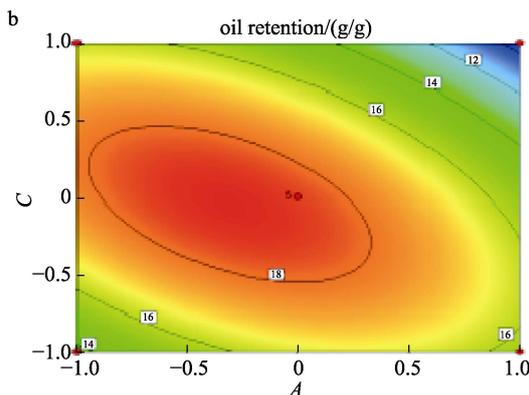
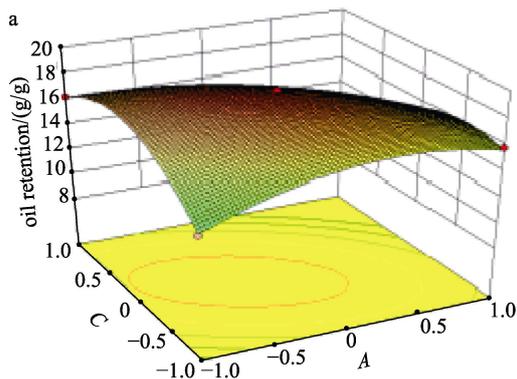
Table 4 Analysis of various (ANOVA) for the response surface of the oil-absorptivity

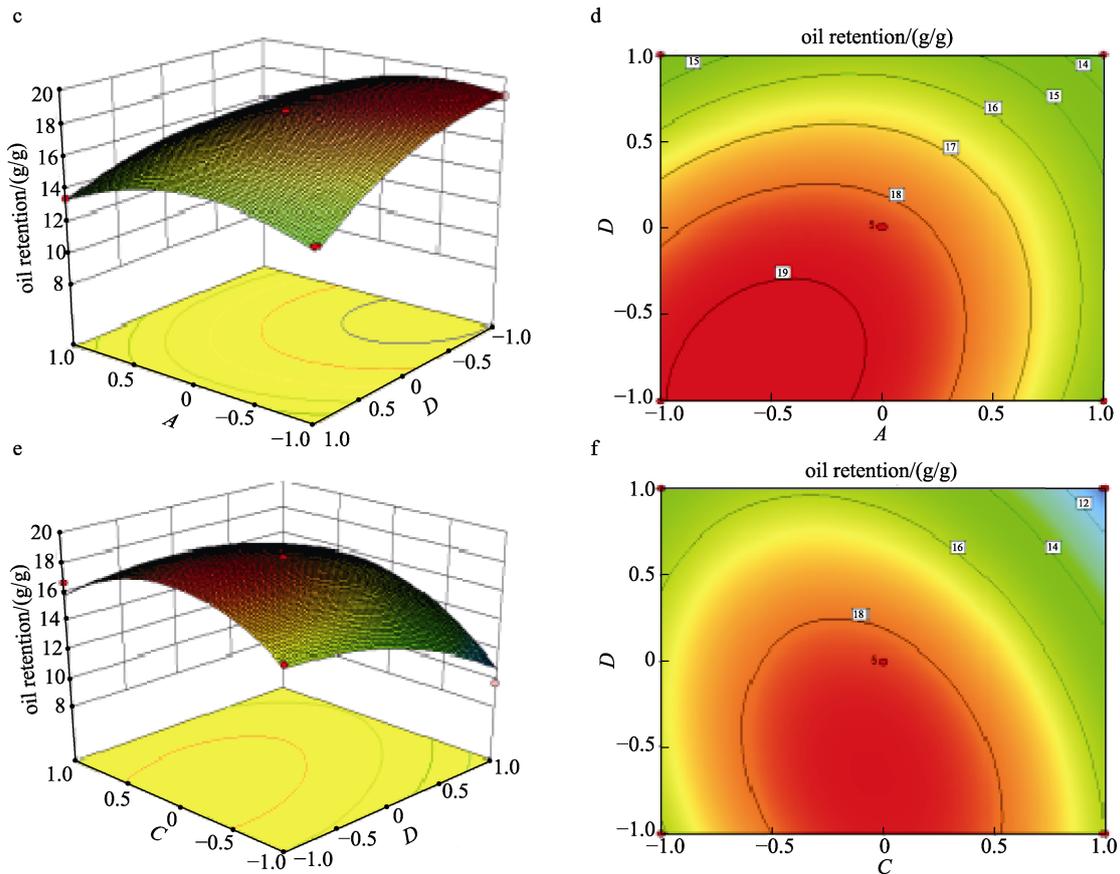
来源	自由度	系数	平方和	均方	F	P
模型	14		165.99	165.99	158.43	<0.0001 显著
Residual	14		1.05	0.075		
失拟项	10		0.94	0.094	3.39	0.1256 不显著
纯误差	4		0.11	0.028		
Cor..total R <sup>2</sup>	28	0.9937	167.04			
Adj-R <sup>2</sup>		0.9875				
变异系数		1.79				
标准差		0.27				
信噪比		46.308				

回归方程的决定系数 ( $R^2=0.9937$ )，表明在该模型中只有 0.63% 的变化没有被考虑在内。但是仅靠  $R^2$  的大小不能判断模型的好坏。校正决定系数 (Adj  $R^2= 0.9875$ )，同样显示出模型具有很高的可靠性，这代表着吸油倍率的实验值和预测值具有很好的一致性。对于结果的误差分析表明，失拟项 ( $P=0.1256$ ) 并不显著，可以达到接近 99% 的可信等级，确定了模型的稳定性。同时，较低的变异系数 ( $CV=1.79$ ) 表明该模型具有相当高的准确性和可靠性。对于该体系的信噪比，当其数值大于 4 时是比较可靠的，本模型的信噪比为 46.038，完全满足要求。综上所述，该模型是可靠的<sup>[11]</sup>。

2.2.2 吸油倍率的优化

根据表 3 的分析数据，挑选交互作用最强的 3 项 (AC、AD、CD)，它们的响应面 3D 图和等高线图如图 7 所示。由图 7a 可以看出，该树脂对甲苯的吸油倍率随着苯乙烯用量 (A) 和引发剂用量 (C) 的提高呈现先升高后降低的趋势。由图 7b 等高线图可以看出，在引发剂用量轴上分布的等高线更加密集，说明引发剂用量较苯乙烯用量对树脂吸油倍率的影响更大。除此之外，等高线图呈现较为规则的椭圆形说明 AC 之间的交互作用较为显著。同理，用类似的方法可以分别分析图 7c、d 和图 7e、f 各因素对树脂吸油倍率的影响情况，可以得出，OATP 对吸油倍率的影响大于苯乙烯和引发剂<sup>[12]</sup>。所以，最终可以得出各因素对吸油倍率影响的大小顺序是：OATP 用量>St 用量>引发剂用量>反应温度。使用 Design Expert 8.0.6.1 对回归方程进行求解，得出最优实验方案为：St 用量为 52.54%、BPO 用量为 1.95%、OATP 用量为 2.00%，聚合温度 81.58 °C，吸油倍率的预测值为 19.68 g/g。考虑到仪器设备等的限制，将反应温度调整为 82 °C，其余不变。重复 3 次实验，测定树脂对甲苯的吸收倍率为 19.64 g/g，与预测值偏差较小，更加说明了此模型可以与实际情况较好拟合，从而在另一个角度证明了此模型的可行性。





a,b—引发剂和苯乙烯用量对吸油倍率的影响；c,d—苯乙烯和 OATP 用量对吸油倍率的影响；e,f—引发剂和 OATP 用量对吸油倍率的影响

图 7 使用响应面优化法对吸油倍率分析的 3D 图和 2D 图 (等高线图)  
Fig. 7 Respond surface (3D) and contour plots (2D) for the oil-absorptivity

### 2.3 应用性能测试结果

#### 2.3.1 高吸油树脂对不同油品的吸油倍率

以响应面实验确定的最优配方制备吸油树脂, 分别测定其对四氯化碳、二氯甲烷、甲苯和二甲苯的吸油倍率, 结果如表 5 所示。由表 5 可知, 该吸油树脂对二甲苯的吸油倍率最低, 对四氯化碳的吸油倍率最高。究其原因, 四氯化碳相对二甲苯来讲, 分子体积较小, 更容易渗透进入树脂内部。

表 5 树脂对不同油品的吸油倍率  
Table 5 Oil-absorptivity of resin for various oils

	四氯化碳	二氯甲烷	甲苯	二甲苯
吸油倍率/(g/g)	37.24	30.50	19.64	16.81

#### 2.3.2 吸油速率测定

不同树脂对四氯化碳的吸油速率见图 8。

由图 8 可知, 微波法合成的复合树脂虽然饱和吸油时间较长, 但是吸油倍率较高; 而微波法合成的有机高分子吸油树脂<sup>[5]</sup> (未加入 OATP) 和常规加热法制备的复合树脂<sup>[5,13]</sup> (使用水浴加热合成) 虽然吸油速率快, 但是吸油倍率较低。所以, 凹凸棒石

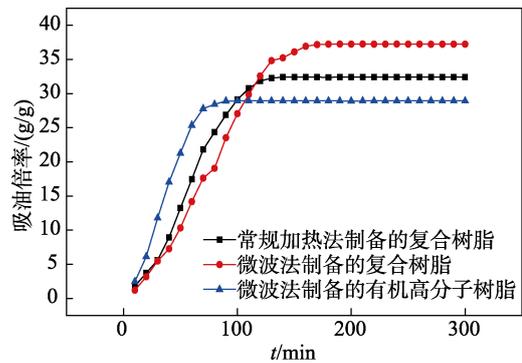


图 8 吸油速率测定曲线  
Fig. 8 Curve of oil absorption rate testing

的加入虽提高了吸油倍率却降低了吸油速率, 这一问题在后续的研究中应予以解决。

#### 2.3.3 保油率测定

不同树脂对四氯化碳的保油率见图 9。由图 9 可知, 微波法合成的复合树脂在经过 60 min 离心后, 保油率仍然在 80% 以上, 而微波法合成的有机高分子吸油树脂和常规加热法合成的复合树脂保油率则降低到了 78% 左右。说明凹凸棒石的加入有效改善了高吸油树脂的保油率, 增强了实际应用性能。

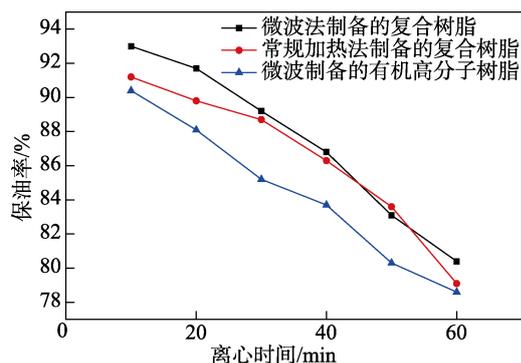


图 9 保油率测定曲线

Fig. 9 Curve of oil retention rate testing

### 2.4 FTIR 分析

纯凹凸棒分子式为  $Mg_{2.074}Al_{1.026}(Si_{14}O_{10.48})_2(H_2O)_{10.68}$ ，但是未经过改性的凹凸棒中含有 Fe、Ti 等元素，对自由基聚合影响较大<sup>[13]</sup>。原凹凸棒和经改性后凹凸棒的红外光谱分别见图 10。

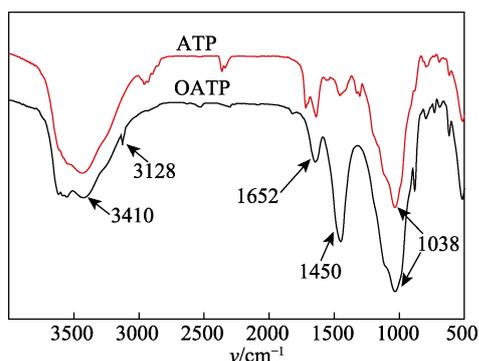


图 10 OATP 和 ATP 的红外谱图

Fig. 10 FTIR spectra of ATP and OATP

OATP 的 FTIR 曲线中，1652 和 1450  $cm^{-1}$  处为 KH570 中 C=O 及亚甲基的特征吸收峰；3128  $cm^{-1}$  处为 KH570 中烯烃 C—H 的伸缩振动吸收峰。1038  $cm^{-1}$  处为凹凸棒上 Si—O 特征吸收峰；3410  $cm^{-1}$  处为—OH 的伸缩振动吸收峰。结果表明，KH570 已成功接入凹凸棒中，且没有破坏凹凸棒的结构。

微波法合成的有机高分子树脂 (a) 和复合凹凸棒树脂 (OATP 加入量为 2.00%) 的红外谱图如图 11 所示。

由图 11 可知，698 和 756  $cm^{-1}$  处为苯环上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰；3024  $cm^{-1}$  处的强峰为聚苯乙烯中苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰；1600 和 1498  $cm^{-1}$  处为苯环的骨架伸缩振动吸收峰；1876 和 1951  $cm^{-1}$  处的峰为苯环中 C—H 的弯曲振动的锯齿状低频吸收峰，这是单取代苯的重要特征，表明高吸油树脂中含有聚苯乙烯链段。1723  $cm^{-1}$  处为 C=O 伸缩振动吸收峰；1112  $cm^{-1}$  处为 C—O 的伸

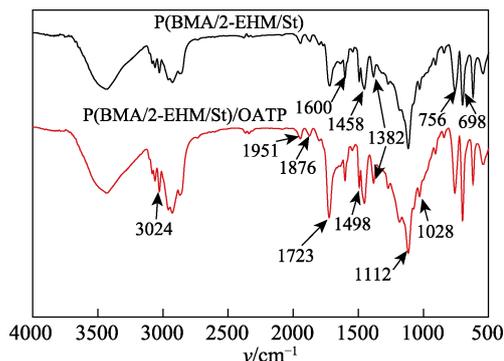


图 11 P(BMA/2-EHM/St)和 P(BMA/2-EHM/St)/OATP 的红外光谱图

Fig.11 FTIR spectra of P(BMA/2-EHM/St) and P(BMA/2-EHM/St)/OATP

缩振动吸收峰；1382  $cm^{-1}$  处为 C—H 的面内弯曲振动吸收峰，表明高吸油树脂中含有 BMA 和 2-EHM 链段。1028  $cm^{-1}$  处为—Si—O—的振动吸收峰；两个曲线中都未出现烯烃 C—H 伸缩振动吸收峰，说明各单体已参与反应；而 P(BMA/2-EHM/St)/OATP 曲线中 3128  $cm^{-1}$  处未出峰，说明凹凸棒与单体发生了自由基聚合反应而非简单地机械混合。

### 2.5 热重分析

OATP 加入量为 2.00% 和不添加 OATP 的高吸油树脂的 TGA 曲线如图 12 所示。

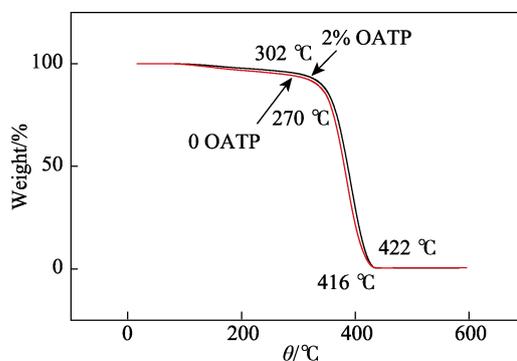


图 12 P(BMA/2-EHM/St)和 P(BMA/2-EHM/St)/OATP 的 TGA 曲线

Fig.12 TGA thermograms of P(BMA/2-EHM/St) and P(BMA/2-EHM/St)/OATP

从图 12 可以看出，添加了 OATP 的高吸油树脂在 302  $^{\circ}C$  左右开始分解，422  $^{\circ}C$  以后基本分解完毕；未添加 OATP 的高吸油树脂在 270  $^{\circ}C$  左右开始分解，416  $^{\circ}C$  左右基本分解完毕，可见，添加 OATP 可以提高吸油树脂的分解温度（提高了 32  $^{\circ}C$ ），而高吸油树脂绝大多数情况下在常温下使用，所以本文制备的高吸油树脂完全可以满足需求。

### 2.6 SEM 分析

添加 OATP (含量为 2.00%) 树脂的表面 (放大 100 倍) 和剖面图 (放大 500 倍) 见图 13a、b；未

添加 OATP 树脂的表面(放大 2500 倍)和剖面图(放大 20000 倍)见图 13c、d。由图 13 可以看出,即便在高放大倍数下,纯树脂表面和剖面较添加了 OATP 的树脂微孔、褶皱要更少一些。

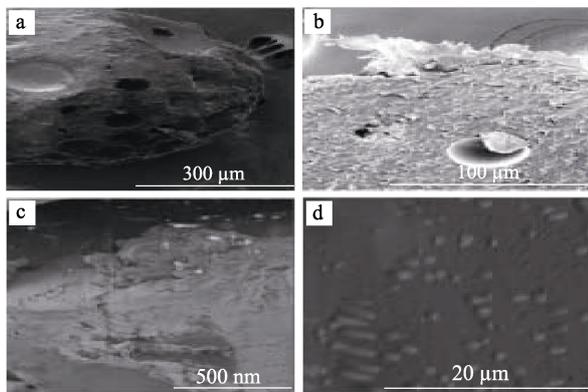


图 13 添加凹凸棒树脂(a、b)和纯树脂(c、d)的 SEM 图像

Fig. 13 SEM micrographs of the resins with OATP(a, b) and pure resin (c, d)

### 3 结论

(1) FTIR、TGA、SEM 结果表明,改性凹凸棒成功复合于聚合物中,其结构没有被破坏。改性凹凸棒的加入,提高了吸油树脂的热稳定性。

(2) 通过响应面优化法确定的最佳工艺参数为: St 用量为 52.54%、 $m(2-EHM) : m(BMA)=1.0 : 1.5$ 、BPO 加入量为 1.95%、DVB 加入量为 0.60%、PVA 加入量为 3.00%、OATP 加入量为 2.00%、聚合温度 82 °C、反应时间为 70 min、微波功率为 700 W,在此条件下,复合树脂对甲苯的吸收倍率最高可达到 19.64 g/g。

(3) 微波法制备的复合吸油树脂的吸油倍率、保油率均优于常规加热法制备的复合树脂和微波法制备的有机高分子树脂。这不仅提高了树脂的使用性能,而且降低了成本。

(4) 考虑到加入凹凸棒后吸油速率减慢,后续拟研究各类致孔剂对该吸油树脂吸油速率的影响。

### 参考文献:

- [1] Jiang Jun (蒋军), Wang Gang (王刚), Lu Jianmei (路建美), *et al.* Progress in high oil absorption resin preparation and its application in environmental protection [J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2012, 41(7): 749-753.
- [2] Weng Zhixue. The synthesis and application of high oil-absorbing resin[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2003, 20(6): 66-69.
- [3] Guan Peng (官鹏), Hu Songqi (胡松启). Properties research of acrylate-grafted type high oil absorption resin[J]. *China Adhesives (中国胶粘剂)*, 2009, 18(10): 33-36.
- [4] Jang J, Kim B S. Studies of crosslinked styrene-alkyl acrylate copolymers for oil absorbency application. II. Effects of polymerization conditions on oil absorbency[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(4): 914-920.
- [5] Zhang Wanyue (张婉月), Li Qiurong (李秋荣), Xie Yanan (解亚楠), *et al.* Synthesis of high oil-absorption resins modified by organic bentonite with microwave irradiation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2011, 28(1): 24-28.
- [6] Lai Shuili (来水利), Chen Feng (陈峰), Han Wujun (韩武军). Synthesis of graft copolymerization of acrylic acid onto attapulgite clay by method of microwave polymerization[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2010, 27(3): 296-299.
- [7] Guo Jiaxiao (郭佳效). Synthesis of polymethacrylate high oil absorbent resins[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2011.
- [8] Atta A M, El-Ghazawy R A M, Farag R K, *et al.* Crosslinked cinnamoyloxyethyl methacrylate and iso octyl acrylate copolymers as oil sorbers[J]. *Polym Int*, 2005, 54(7): 1088-1096.
- [9] Krekeler M P S, Guggenheim S. Defects in microstructure in polygorskite-sepiolite minerals: a transmission electron microscopy (TEM) study[J]. *Appl Clay Sci*, 2008, 39(1/2): 98-105.
- [10] D J Kotadiya, D H Pandya. Parametric analysis of laser machining with response surface method on SS-304[J]. *Procedia Technology*, 2016, 23: 376-382.
- [11] Zi Wenhua, Peng Jinhui, Zhang Xiaolong, *et al.* Optimization of waste tobacco stem expansion by microwave radiation for biomass material using response surface methodology[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013,(44): 678-685.
- [12] A Eslami, A Asadi, M Merserghani, *et al.* Optimization of sonochemical degradation of amoxicillin by sulfate radicals in aqueous solution using response surface methodology (RSM)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016,(222): 739-744.
- [13] Chu Xiaozhong (褚效中), Zhou Shouyong (周守勇), Xue Ailian (薛爱莲), *et al.* Preparation and oil absorption performance of poly (butyl methacrylate-styrene)/attapulgite composites[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2015, 29(4): 904-912.