

冷冻-碾磨处理凹凸棒石黏土对复合高吸水性树脂性能的影响

陈 红^{1,2}, 王文波¹, 张俊平^{1,3}, 王爱勤^{1,3}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 江苏省凹凸资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223003)

摘 要: 将凹凸棒石黏土(attapulgite, ATP)经冷冻和碾磨处理后, 采用羧甲基纤维素为基质, 丙烯酸为单体和不同碾磨次数的 ATP 为无机组分, 通过水溶液聚合法制备了羧甲基纤维素接枝聚丙烯酸/凹凸棒石黏土复合高吸水性树脂, 考察了冷冻和碾磨处理对 ATP 的形貌、理化性质及对复合高吸水性树脂的吸水倍率和吸水速率的影响, 评价了复合高吸水性树脂在不同 pH 溶液中的吸水性能。结果表明: 经碾磨处理后, ATP 的比表面积和孔容先降低后升高, 而后趋于不变, 平均孔径呈先增大后减小趋势。在相同添加量下, 碾磨不同次数的 ATP 比表面积越大, 复合树脂的吸水倍率越低, 但吸水速率越快。此外, 复合吸水树脂表现出优异的 pH 稳定性。

关键词: 高吸水性树脂; 凹凸棒石黏土; 冷冻; 碾磨; 吸水性能

中图分类号: TQ314.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2010)11-2148-06

EFFECT OF FREEZING-GRINDING ATTAPULGITE ON THE PROPERTIES OF SUPERABSORBENT COMPOSITE

CHEN Hong^{1,2}, WANG Wenbo¹, ZHANG Junping^{1,3}, WANG Aiqin^{1,3}

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049; 3. Key Laboratory of Attapulgite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huaian 223003, Jiangsu, China)

Abstract: A series of carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/attapulgite (CMC-g-PAA/ATP) superabsorbent composites were prepared by solution grafting copolymerization of carboxymethyl cellulose and acrylic acid in the presence of freezing-grinding modified attapulgite. The effects of freezing-grinding modification on the morphologies, physical properties of ATP as well as the swelling capability and rate of the corresponding superabsorbent composites were investigated, and the swelling properties of the composite in various pH solutions were also evaluated. The results showed that the specific surface area and pore volume firstly decreased, and then increased and finally kept constant. The pore size initially increased and then decreased. At the same addition amount of ATP, the greater specific surface area is always corresponding to lower water absorbency and higher water absorption rate. In addition, the superabsorbent composites showed excellent pH-stability in various pH solutions.

Key words: superabsorbent composite; attapulgite; freezing; grinding; swelling behaviors

高吸水性树脂是一类具有优异吸水性和保水性能的三维网络结构功能高分子材料, 已经在生理卫生用品、农林园艺、废水处理和生物医学等诸多领域得到了广泛应用。^[1-3] 天然高分子物质具有可再生、可降解和无毒等合成聚合物无法比拟的优势, 将其与无机黏土矿物复合制备有机-无机复合高吸水复合材料

不仅可以改善高吸水性树脂环境友好性, 而且还能提高其综合性能, 近年来已引起人们的极大关注。^[4]

羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)是一种含有羧甲基取代基的纤维素衍生物, 具有优异的溶解性和反应活性。^[5] 凹凸棒石黏土(attapulgite, ATP)是一种含水富镁铝的层链状硅酸

收稿日期: 2010-07-07. 修改稿收到日期: 2010-08-16.

基金项目: 国家“863”项目(2006AA03Z0454); 江苏省凹凸资源利用重点实验室开放基金(HPK200901)资助项目。

第一作者: 陈 红(1986-), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王爱勤(1963-), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2010-07-07. Approved date: 2010-08-16.

First author: CHEN Hong (1986-), female, graduate student for master degree.

E-mail: chg126@126.com

Correspondent author: WANG Aiqin (1963-), male, Ph.D., professor.

E-mail: aqwang@licp.cas.cn

盐矿物, 表面的活性硅醇基团可参与烯类单体的接枝共聚反应。^[6-8] 将 ATP 原土经过酸热处理、离子交换和有机化改性后, 可进一步改善复合高吸水性树脂的性能,^[9-10] 但这些处理方法并未有效地解离 ATP 棒晶束。研究表明, 冻融作用可使矿物中吸附的水分子体积发生改变, 从而使 ATP 棒晶束容易解离,^[11] 同时机械力也可以改变 ATP 的理化性质。^[12] 迄今为止, 有关将 ATP 经冻融和碾磨改性来提高所制备复合材料吸水性能的研究未见报道。为此, 首先对 ATP 进行了冻融和碾磨处理, 然后在水溶液中与丙烯酸(acrylic acid, AA)和 CMC 进行接枝共聚反应, 制备了羧甲基纤维素接枝丙烯酸/凹凸棒石黏土(CMC-g-PAA/ATP)复合材料, 考察了冻融和不同次数碾磨处理对 ATP 的形貌、理化性质及相应的复合高吸水性树脂吸水性能的影响。

1 实 验

1.1 原料及测试

ATP 由江苏玖川纳米材料科技有限公司提供, 使用前粉碎过 200 目(筛孔为 75 μm)的筛; AA 为上海山浦化工有限公司生产, 化学纯, 减压蒸馏后使用; 过硫酸铵(ammonium peroxodisulphate, APS)为天津市化学试剂一厂产, 分析纯; *N, N'*-亚甲基双丙烯酰胺(*N, N'*-methylenebasacrylamide, MBA)由上海远帆助剂厂生产, 化学纯; CMC 由国药集团化学试剂有限公司提供, 化学纯。实验室所用其余化学试剂均为分析纯。

用梅特勒-托利多仪器上海有限公司产 Mettler Toledo 320 型 pH 计测量溶液 pH 值。用 Thermo Nicolet NEXCUS 红外光谱仪分析样品组成, 样品经 KBr 压片处理。用 Micromeritics, ASAP 2020 仪器在 76 K 测定样品的 BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积(specific area, SA)、孔径(pore volume, PV)和孔径(pore size, PZ)。用 JEOL 公司 JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscopy, FESEM)观测样品形貌, 测试前样品经喷金处理。

1.2 ATP 的冷冻-碾磨处理

称取一定质量的 ATP 于圆底烧瓶中, 按液固比 10:1 将其与蒸馏水混合, 室温下机械搅拌 6 h (1 250 r/min), 冷冻 24 h 后室温解冻。然后离心分离, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 破碎后在直径为 22 cm 的石磨上碾磨 0~10 次(分别记为 ATP0~ATP10), 碾磨后的样品过孔径为 75 μm 筛后, 放入干燥器内备用。

1.3 CMC-g-PAA/ATP 复合高吸水性树脂的制备

在装有机械搅拌器、回流冷凝管、氮气导管和恒压加料管的 250 mL 四口烧瓶中, 加入 30 mL 蒸馏水, 然后加入 1.03 g CMC, 充分溶解后得到透明溶液。将此溶液升温至 60 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 30 min 后, 加入 5 mL 含 72.0 mg APS 的水溶液, 10 min 后将反应物冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$, 向其中滴入含 7.2 g AA, 7.6 mL 8 mol/L NaOH 溶液, 21.6 mg 交联剂 MBA 和 0.94 g 冷冻碾磨处理过的 ATP 混合溶液。滴加完后缓慢升温至 70 $^{\circ}\text{C}$, 继续恒温反应 3 h 后, 将产物置于烘箱内在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至质量恒定, 粉碎后过孔径为 180~380 μm 网筛。

1.4 CMC-g-PAA/ATP 复合高吸水性树脂的性能测试

1.4.1 吸水倍率的测定 准确称取 0.050 0 g(m_1) 粒径为 180~380 μm 的样品颗粒, 加入 300 mL 蒸馏水浸泡 4 h 达到溶胀平衡。然后用孔径为 150 μm 网筛滤掉自由水分, 称取溶胀凝胶的质量(m_2)。复合高吸水树脂的吸水倍率(Q_{eq})按下式计算:

$$Q_{\text{eq}} = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

1.4.2 不同 pH 介质中吸水倍率测定 用 1.0 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液及二次蒸馏水调节溶液的 pH 值(范围为 2~13)。用 pH 计测定溶液 pH 值。准确称取 50 mg 样品, 在 300 mL 不同 pH 溶液中浸泡 4 h, 然后用孔径为 150 μm 铜网筛滤掉多余溶液, 称质量。根据式(1)计算样品在不同 pH 条件下的吸水倍率。

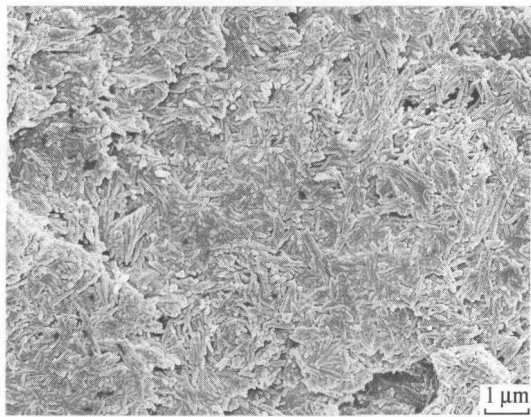
2 结果与讨论

2.1 冷冻-碾磨处理 ATP 的 FESEM 分析

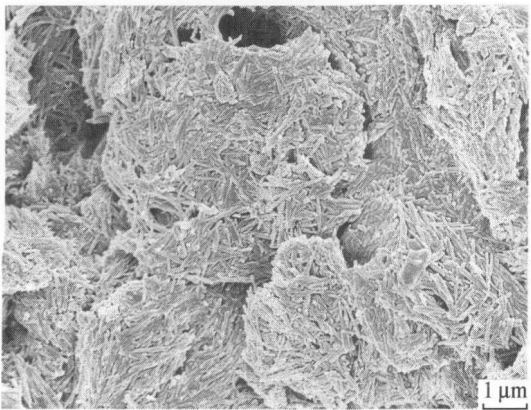
图 1 为 ATP 原土、冷冻处理 ATP、碾磨 4 次和碾磨 8 次处理 ATP 的 FESEM 照片。从图 1a 可以看出, ATP 原土中的棒晶以棒晶束的形式呈紧密交错堆积状态。经冷冻处理后, 紧密团聚的棒晶束部分被解离, 且棒晶的长度并未发生明显变化(图 1b)。经过 4 次碾磨处理后, 棒晶束明显解离, 但在机械力作用下棒晶变短(图 1c)。当碾磨次数增加至 8 次后(图 1d), 棒晶显著变短。由图 1 中 ATP 随碾磨次数的变化可以看出, 在碾磨过程中, 磨盘旋转产生较大的挤压、剪切和环向应力, 对具有纤维状结构的 ATP 棒晶束聚集体产生较大的剪切作用, 促使其聚集体解离, 但与此同时, 其棒晶长度也越来越小。

2.2 冷冻-碾磨处理对 ATP 理化性质的影响

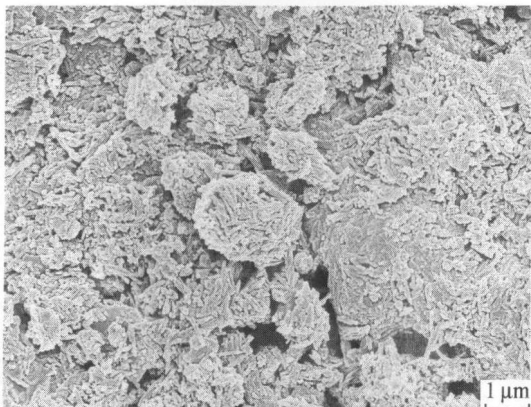
如表 1 所示, 冷冻-碾磨作用使 ATP 的比表面



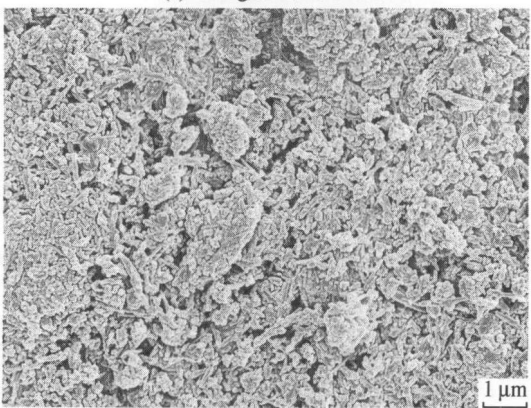
(a) Raw ATP



(b) Freezed ATP



(c) ATP ground for 4 times



(d) ATP ground for 8 times

图 1 ATP 原土、冷冻处理 ATP、碾磨 4 次和碾磨 8 次后 ATP 的 FESEM 照片

Fig.1 Field emission scanning electron microscope (FESEM) micrographs of raw attapulgite (ATP), freezed ATP, ATP ground for 4 times and ATP ground for 8 times

表 1 经冷冻-碾磨处理后 ATP 理化性质的变化
Table 1 Change of physical properties of ATP surface after freezing-grinding treatment

Sample	Freezing-grinding time	SA/(m ² ·g ⁻¹)	PV/(cm ³ ·g ⁻¹)	PZ/nm
Raw ATP	0	126.90	0.1790	5.6302
ATP0	0	260.42	0.4157	6.4076
ATP4	4	148.87	0.3425	9.0573
ATP6	6	126.25	0.3360	10.3695
ATP8	8	217.45	0.3796	7.0150
ATP10	10	216.77	0.3713	6.8869

SA—Specific surface area; PV—Pore volume; PZ—Pore size.

积等理化性质发生较大变化。原土经过一次冷冻-解冻作用后, SA 和 PV 分别增加了 2.05 和 2.32 倍, PZ 也增加了 0.7774 nm。通过比较碾磨不同次数 ATP 的 SA, 发现随碾磨次数增加, SA 和 PV 先减小后增加, 而后趋于恒定; 而 PZ 呈现了先增大后减小的趋势。一般来说, ATP 的显微结构包括三个层次: 一是 ATP 的基本结构单元, 即棒状单晶体, 简称棒晶; 二是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束; 三是由棒晶束(也包括棒晶)间相互聚集而形成的各种聚集体。^[13] 研究结果显示, 天然的 ATP 棒晶间通常以鸟巢状或柴垛状聚集, 属于显微结构中的第 3 个层次。^[14] 经过冷冻-解冻处理后, ATP 内部显微结构变得较蓬松, 聚集棒晶束分散程度增加^[11](图 1b), 故 SA 和 PV 增加明显。经过进一步碾磨后, 随碾磨次数增加, ATP 棒晶在剪切力作用下解离程度增加, 棒晶变短同时导致 PV 减小, 因而造成 SA 下降。经过 6 次碾磨后, 尽管 PZ 最大, 但 PV 和 SA 最小。经过 8 次碾磨后, 棒晶进一步被打断, PZ 又变小但 PV 增大, 因而 SA 也增大。该结果表明, ATP 经过碾磨后处理后 SA 与 PV 呈正相关, 与 PZ 呈负相关。

2.3 冷冻-碾磨处理 ATP 和复合高吸水树脂的 FTIR 光谱

冷冻-碾磨后的 ATP 和复合吸水树脂的 FTIR 光谱如图 2 所示。从图 2a 中可以看出, 经过冷冻和不同次数碾磨处理 ATP 的特征吸收峰 3 415~3 614 cm⁻¹, 1 652, 1 196, 1 028 cm⁻¹ 和 985 cm⁻¹ 没有出现明显变化, 说明冷冻-碾磨对 ATP 的主要作用是棒晶束的解离和变短, 而没有发生晶体结构的无定形化变化。^[15] 从图 2b 中可以看出, CMC 在 1 061, 1 115 cm⁻¹ 和 1 159 cm⁻¹ (C—OH 伸缩振动) 反应后明显减弱, 在 1 712~1 714 cm⁻¹ 范围和 1 576~1 579 cm⁻¹ 范围内分别出现了一COOH 的 C—O 伸缩振动峰和一COO⁻基团的 COO 反对称伸缩振动峰, 在

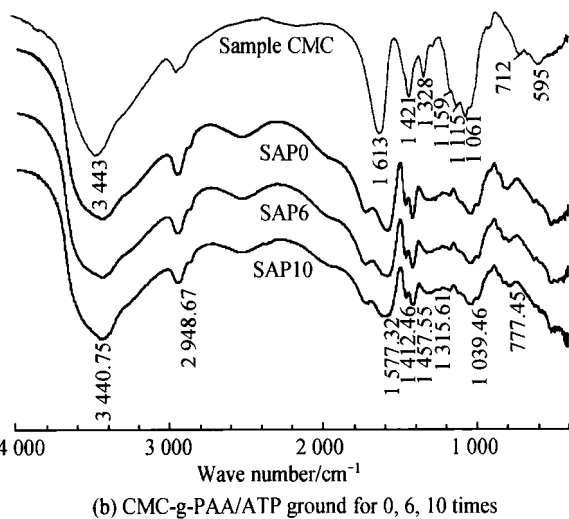
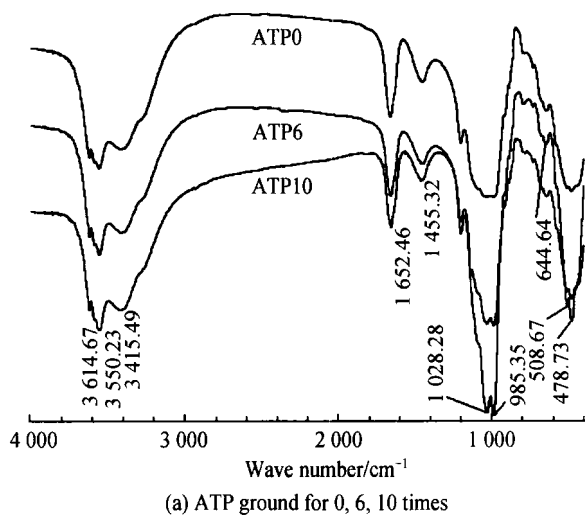


图 2 碾磨 0, 6, 10 次后 ATP 和 CMC, CMC-g-PAA/ATP 的 FTIR 谱

Fig.2 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of ATP, CMC and CMC-g-PAA/ATP ground for different times

1 458 cm^{-1} 和 1 412 cm^{-1} 处出现了一 COO^- 基团的对称伸缩振动峰。这些峰的位置与聚丙烯酸位置接近, 表明丙烯酸单体已经接枝到 CMC 分子骨架上。CMC 在 1 613 cm^{-1} 处的一 COONa 基团的反对称伸缩振动峰出现在高吸水性树脂的红外光谱中, 其峰位置与聚丙烯酸的一 COO^- 基团的特征峰重叠。此外, ATP 在 3 615 cm^{-1} 处的 $(\text{Mg})\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰和在 3 550 cm^{-1} 处的 $(\text{Si})\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰消失, 在 1 197 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动, 在 1 028 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}(\text{H})$ 反对称伸缩振动和在 985 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{OH}$ 对称伸缩振动在反应后也明显减弱, 红外光谱的这些变化表明 ATP 通过其表面的硅烷醇基团参与了接枝共聚反应。^[7]

2.4 冷冻-碾磨处理 ATP 对复合高吸水树脂吸水性能的影响

图 3 显示了经冷冻-碾磨处理后, ATP 的 SA 及

相应复合高吸水性树脂吸水倍率随碾磨次数的变化趋势。从图 3 可以看出, 树脂的吸水倍率与 ATP 的 SA 变化呈相反的趋势。经冷冻处理 ATP 的 SA 最大, 但所制备的复合吸水树脂吸水倍率最低。随着碾磨次数增加, ATP 的 SA 减小, 6 次碾磨处理后 SA 达到最小值, 但相应的复合吸水树脂的吸水倍率呈现最优值(638 g/g)。碾磨 8 次后 SA 又有所增加, 吸水倍率减小。继续碾磨至 10 次, SA 变化不大, 吸水倍率也相应的变化较小。ATP 在复合高吸水性树脂中可起到无机交联剂作用,^[7] 有助于形成较规整的三维网络, 改善复合高吸水性树脂的吸水性能。随着碾磨次数增加, ATP 棒晶束被有效解离, 同时部分棒晶被打断, 这时较长棒晶与较短棒晶并存, 从而有利于形成更加规整的高吸水网络结构, 所以在碾磨次数小于 6 次时树脂的吸水倍率呈逐渐增加趋势。随着碾磨次数进一步增加, ATP 的棒晶在碾磨过程中进一步被打断, 较短棒晶数目的增加, 意味着在反应过程中可参与反应的活性位点数量增多, 使得高吸水三维网络交联密度增大, 吸水倍率又下降。^[16] 不同碾磨次数 ATP 制备的复合树脂吸水倍率随碾磨次数呈现的变化规律说明, 只有在 ATP 棒晶被适度解离和打断情况下所得复合高吸水性树脂才能呈现最优的吸水性能。

2.5 冷冻-碾磨次数对复合高吸水性树脂吸水速率的影响

图 4 为复合高吸水性树脂的溶胀动力学曲线。

从图 4 中可以看出, 该复合高吸水性树脂在初始 20 min 内吸水速率较快, 而后逐渐减慢, 直到达到溶

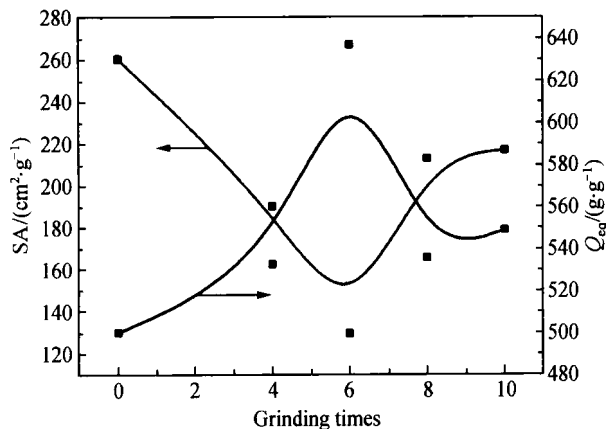


图 3 ATP 比表面积及树脂吸水倍率 Q_{eq} 随碾磨次数的变化曲线

Fig.3 Dependence of SA of ATP and the water absorbency Q_{eq} of the superabsorbent composite on the grinding times

Q_{eq} is the equilibrium water absorbency.

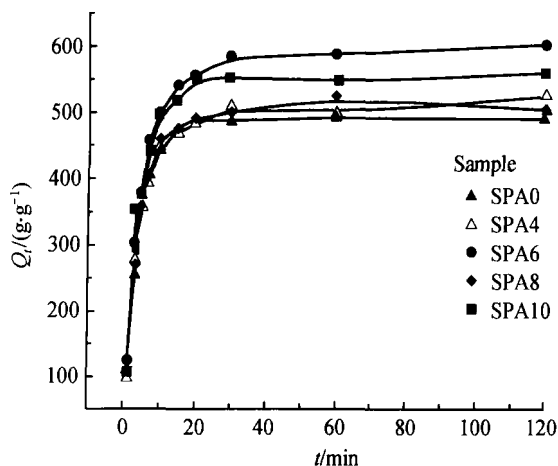


图 4 复合高吸水性树脂的吸水速率溶胀动力学曲线

Fig.4 Swelling kinetic curves of the superabsorbent composites Q_t is the water absorbency at time t ; t is the swelling time; SPA represents the superabsorbent, and the subscripts 0, 4, 6, 8, 10 denote the grinding times of APT used for preparing the superabsorbent composites, respectively.

胀平衡。为评价树脂的动力学溶胀行为，采用 Schott's 准二级动力学

$$t/Q_t = 1/K_{is} + (1/Q_{\infty})t \quad (2)$$

对数据进行拟合。^[17] 其中： Q_t 是在 t 时刻时树脂的吸水倍率； Q_{eq} 是平衡吸水倍率(g/g)； K_{is} 是初始吸水速率常数； K_s 是溶胀速率常数。以 t/Q_t 对 t 作图(图 5)，数据线性良好，这说明复合吸水树脂的吸水规律符合该动力学方程。根据图 5 中的直线的斜率和截距，可计算出样品的初始溶胀速率常数 K_{is} ($K_{is} = K_s Q_{eq}^2$)，结果示于表 2。由表 2 可以得出，样品的初始吸水速率由高到低依次为：SPA0，SPA10 (SPA8)，SPA6，SPA4。该顺序与表 1 中 ATP 的 PV 变化几乎一致，说明碾磨后 ATP 的 PV 决定复合吸水树脂的吸水速率。这是因为初始吸水速率与网络

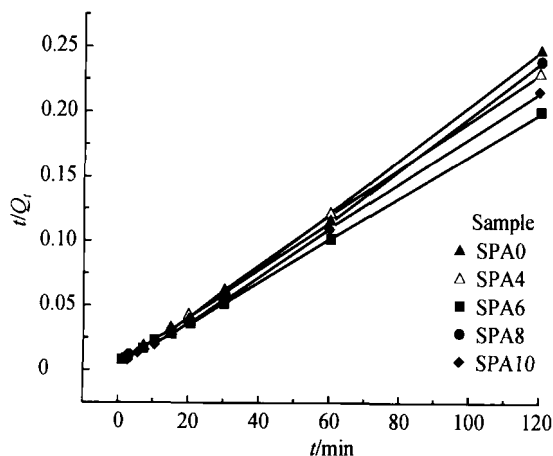


图 5 复合高吸水性树脂吸水速率准二级动力学拟合曲线
Fig.5 Plots of t/Q_t against t for the superabsorbent composites

表 2 复合高吸水性树脂的溶胀动力学参数

Table 2 Swelling kinetic parameters for the superabsorbent composites

Sample	Freezing-grinding time	$Q_{eq}/(g \cdot g^{-1})$	$K_{is}/(g \cdot (g \cdot \text{min})^{-1})$	$K_s \times 10^3 / (g \cdot (g \cdot \text{min})^{-1})$	R^2
SPA0	0	500	322.58	1.2903	0.9992
SPA4	4	535	204.08	0.7130	0.9993
SPA6	6	617	228.83	0.6011	0.9997
SPA8	8	521	268.82	0.9903	0.9988
SPA10	10	571	275.43	0.8448	0.9992

Q_{eq} is the theoretical equilibrium water absorbency; K_{is} is the initial swelling rate constant; K_s is the swelling rate constant; R^2 is the square of linear correlation coefficient.

结构的毛细管作用有关，^[18] 毛细管作用越大，初始吸水速率越大。碾磨 6 次 ATP 的 PV 最小但它的吸水速率大于碾磨 4 次的吸水倍率。这说明吸水速率可能还与较长棒晶与较短棒晶的分布有关，碾磨 6 次后 ATP 棒晶与碾磨 4 次后棒晶相比会短些，这样使得交联点的分布更均匀，这有利于吸水速率的增加。

2.6 复合高吸水树脂在不同 pH 介质中的吸水性能

用冷冻-碾磨处理 ATP 制备的复合高吸水树脂的吸水倍率随介质 pH 值变化的曲线示于图 6。由图 6 可以看出：当溶液 pH 值从 2 增至 4 时，吸水倍率迅速增加；在 pH=4~9 区间时吸水倍率趋于恒定，存在一个“平台效应”；pH 值大于 9 时，吸水倍率又随 pH 值增加而迅速减小。pH 在 4~9 间的“平台效应”是因为复合高吸水性树脂网络中 $-COO^-$ 和 $-COOH$ 基团形成一个缓冲体系，能够起到缓冲作用。^[19] 当 pH 过高或过低时，超出了树脂中缓冲体系的缓冲能力。在酸性条件下，树脂中 $-COO^-$ 几

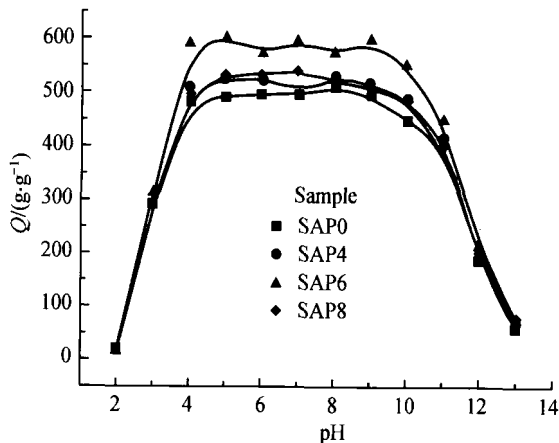


图 6 复合吸水树脂吸水倍率随介质 pH 值变化曲线
Fig.6 Dependence of the water absorbency of the superabsorbent composites on external pH values

乎全部转化为一COOH,这就导致高分子链间的排斥作用减小,降低了树脂溶胀程度;当溶液碱性很强时,树脂中一COOH几乎全部转化为一COONa,Na⁺对高分子链上负电荷的屏蔽作用增大,同样导致树脂吸水倍率下降。由图5还可以看到,树脂在pH=2的溶液中几乎不溶胀,而在相同浓度碱性溶液中(pH=12)的平衡吸水倍率仍大于100g/g。这说明排斥作用的减小比屏蔽作用的增大会对该树脂吸水倍率产生更大的影响。另外,碾磨6次后制备的复合高吸水性树脂其pH稳定性也比不碾磨的情况要好。

3 结 论

冷冻和碾磨作用相结合,可以使ATP的理化性质发生较大改变,从而引起相应的复合高吸水性树脂吸水性能的变化。

(1) 冷冻可以使ATP棒晶束解离,比表面积和孔容大幅增加;碾磨作用可进一步解离棒晶束,但棒晶变短;碾磨改性ATP的SA随碾磨次数的增加先减小后增加,而后达到恒定。

(2) 冷冻-碾磨处理ATP影响相应的复合吸水树脂的吸水倍率,随着改性ATP碾磨次数的增加,吸水倍率先增加后减小,与ATP的SA变化呈相反的趋势。

(3) 经过6次碾磨处理后,ATP复合高吸水性树脂的吸水倍率较原土提高明显,而且保持有较高的吸水速率。

(4) 复合高吸水性树脂表现出较好的pH稳定性。

参考文献:

- [1] WANG A Q, WANG W B. Superabsorbent Materials [C]// Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2009: 1-34.
- [2] WANG W B, WANG A Q. Preparation, characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite [J]. Carbohyd Polym, 2009, 77: 891-897.
- [3] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. ZOU Xinxu. Superabsorbent (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [4] 王爱勤, 张俊平. 有机-无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 1-18. WANG Aiqin, ZHANG Junping. Organic-Inorganic Superabsorbent Composites (in Chinese). Beijing: Science Press, 2006: 1-18.
- [5] WANG W B, WANG A Q. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties [J]. Carbohyd Polym, 2010, 82: 83-91.
- [6] 胡盛, 杨眉, 沈上越, 等. 凹凸棒石的改性及其在天然橡胶中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(6): 858-861. HU Sheng, YANG Mei, SHEN Shangyue, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2008, 36(6): 858-861.
- [7] LI A, WANG A Q, CHEN J M. Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. synthesis and characterization [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 1596-1603.
- [8] 姚超, 王文娟, 陈志刚, 等. 聚吡咯/凹凸棒石纳米复合材料的制备及导电性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2031-2036. YAO Chao, WANG Wenjuan, CHEN Zhigang, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2009, 37(12): 2031-2036.
- [9] WANG W J, ZHANG J P, CHEN H, et al. Study on superabsorbent composite. VIII. Effects of acid- and heat-activated attapulgite on water absorbency of polyacrylamide/attapulgite [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 103(4): 2419-2424.
- [10] ZHANG J P, CHEN H, WANG A Q. Study on superabsorbent composite. XV. Effects of ion-exchanged attapulgite on water absorbency of superabsorbent composites [J]. Polym Compos, 2007, 28(2): 208-213.
- [11] 陈静, 金叶玲, 吴剑. 基于冻融-挤压处理的凹凸棒石黏土的晶束解离[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39: 134-138. CHEN Jing, JIN Yeling, WU Jian. J China Univ Min Technol (in Chinese), 2010, 39: 134-138.
- [12] SHAO W G, WANG Q, LI K S. Intercalation and exfoliation of talc by solid-state shear compounding (S₃C) using pan-mill equipment [J]. Polym Eng Sci, 2005, 45(4): 451-457.
- [13] 周杰, 刘宁, 李云, 等. 凹凸棒石黏土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(6): 50-55. ZHOU Jie, LIU Ning, LI Yun, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 1999, 18(6): 50-55.
- [14] 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 凹凸棒石黏土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. ZHENG Maosong, WANG Aiqin, ZHAN Gengshen. Study On the Application of Palygorskite Clays (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [15] 郝青丽, 陆路德, 王瑛, 等. 研磨影响黏土结构的红外光谱研究[J]. 光谱实验室, 1999, 16(3): 540-544. HAO Qingli, LU Lude, WANG Ying, et al. Chin J Spectroscopy Lab (in Chinese), 1999, 16(3): 540-544.
- [16] FLORY P J. Principles of Polymer Chemistry [M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [17] SCHOTT H. Swelling kinetics of polymers [J]. J Macromol Sci B, 1992, 31: 1-9.
- [18] 赵妍嫣, 姜绍通, 周建芹. 淀粉基高吸水树脂的吸液性能与吸液机理分析[J]. 农业机械学报, 2007, 38(11): 65-68, 73. ZHAO Yanran, JIANG Shaotong, ZHOU Jianqin. Trans Chin Soc Agric Mach (in Chinese), 2007, 38(11): 65-68, 73.
- [19] LEE W F, WU R J. Superabsorbent polymeric materials. II. Swelling behavior of crosslinked poly[sodium acrylate-co-3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] in aqueous salt solution [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1701-1712.