

功能材料

凹凸棒黏土纯度对复合高吸水性树脂吸水性能的影响

陈红^{1,2}, 王文波¹, 王爱勤¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 将凹凸棒黏土分级处理后, 以不同纯度的凹凸棒黏土为无机组分, 过硫酸铵为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 制备了羧甲基纤维素接枝丙烯酸/凹凸棒黏土复合高吸水性树脂, 考察了复合高吸水性树脂的吸水倍率、吸水速率和在不同 pH 介质中的溶胀性能。红外光谱表明, 丙烯酸已接枝到羧甲基纤维素的骨架上, 凹凸棒黏土参与了聚合反应。扫描电镜观察表明, 凹凸棒黏土在高吸水性树脂中有良好的分散性能, 改善了基体表面的多孔结构。研究表明, 在相同添加量下, 凹凸棒黏土中含有更多的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子, 有助于改善复合高吸水性树脂的综合性能。

关键词: 高吸水性树脂; 凹凸棒黏土; 吸水性能; 溶胀性能; 功能材料

中图分类号: TQ314.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2011)04-0328-05

Influence of the Purity of Attapulgite on Water Absorbency of Carboxymethyl-cellulose Sodium/Poly(acrylic acid)/Attapulgite Superabsorbent Composites

CHEN Hong^{1,2}, WANG Wen-bo¹, WANG Ai-qin¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Carboxymethylcellulose sodium-g-poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composites were prepared by aqueous solution polymerization, using *N,N'*-methylenebisacrylamide as crosslinker and ammonium persulfate as an initiator in the presence of different purity of attapulgite. The influence of the purity of attapulgite on water absorbency, water absorption rate and swelling properties in different pH medium were studied. FTIR spectra demonstrates that acrylic acid monomers were grafted onto the backbone of carboxymethylcellulose sodium backbone, and attapulgite participated in polymerization through its active silanol groups. FESEM observation shows that attapulgite fibrils led to a better dispersion in the polymeric matrix and improved the surface porous structure of the matrix. More Ca^{2+} and Mg^{2+} in attapulgite are conducive to improving the swelling behaviors of the superabsorbent composites with the same content of attapulgite.

Key words: superabsorbent; attapulgite; absorbency; swelling behaviors; functional materials

Foundation items: The National High Technology Research and Development Program of China(863 Program)(2006AA03Z0454) and Western Action Project of CAS(KGCX2-YW-501)

高吸水性树脂是一类具有亲水基团并轻度交联的三维网络聚合物。因其具有良好的吸水性能和保水性能被广泛应用于医疗卫生、园林和水处理等领域^[1-3]。近年来,为了进一步降低高吸水性树脂的

成本和改善综合性能,有机无机复合高吸水性树脂引起研究者的广泛关注^[4-5]。凹凸棒黏土是一种含水富镁铝的链层状硅酸盐矿物,具有众多相互平行的纳米尺度的孔道,由于凹凸棒黏土表面有丰富的

收稿日期: 2010-11-17; 定用日期: 2010-12-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2006AA03Z0454); 中国科学院“西部行动”计划项目(KGCX2-YW-501)

作者简介: 陈红(1986-),女,硕士研究生, E-mail: aqwang@licp.cas.cn.

羟基,可以与烯类单体进行接枝共聚。因此,利用凹凸棒黏土制备的有机无机复合高吸水性树脂具有吸水倍率高和耐盐性等优点^[6-8]。天然凹凸棒黏土经过酸热处理、离子交换和有机改性后,可进一步改善复合高吸水性树脂的吸水性能^[9-10],但迄今还没有关于凹凸棒黏土纯度与高吸水性树脂吸水性能的报道。为此,本文首先对凹凸棒黏土进行了分级处理,在纯度和比表面积等理化性能测定的基础上,制备了含凹凸棒黏土复合高吸水性树脂,考察了复合高吸水性树脂的吸水倍率、吸水速率和在不同 pH 介质中的溶胀性能,为凹凸棒黏土在复合高吸水性树脂中的实际应用奠定了实验基础。

1 实验部分

1.1 原材料与仪器

凹凸棒黏土:江苏玖川纳米材料科技有限公司;丙烯酸(AA):CP,上海山浦化工有限公司,使用前经减压蒸馏;过硫酸铵(APS):AR,西安化学试剂厂;羧甲基纤维素钠(CMC)和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA):CP,中国医药(集团)上海化学试剂公司;其他试剂均为AR。

NEXUS TM FTIR 型红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司);DHG-9145A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司)。

1.2 凹凸棒黏土的分级处理

将凹凸棒黏土原矿破碎后,在高速搅拌下,将 30 kg 原矿分散在 300 L 自来水中,制备成凹凸棒黏土悬浮液,筛网过滤除去石英砂等杂质后自然静置分层。分级后下层为粗粉,上层为纯粉。将分级后的粗粉和纯粉分别在 105 °C 下烘 4 h,过 320 目筛网备用。经分级后凹凸棒黏土的组成用 X 射线荧光光谱仪(荷兰 PA Nalytical 公司的 Magix PW 2403 型 X 射线荧光光谱仪)测定(取 1 g 样品),测定结果见表 1。

1.3 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 蒸馏水和 1.030 0 g CMC,制得均一溶液。将此溶液升温至 60 °C 并恒温 30 min 后,加入 5 mL 含 0.072 0 g APS 的水溶液,10 min 后将反应物冷却至 50 °C,向其中滴入含 7.2 g 丙烯酸(7.6 mL 8 mol/L NaOH 溶液冰浴中和过的)、21.6 mg MBA 和 0.940 0 g 凹凸棒黏土(原土、粗粉和纯粉)的混合溶液。滴加完后缓慢升温至 70 °C,继续恒温反应 3 h 后,将产物置于烘箱内 70 °C 干燥至恒重,粉碎后过 40~80 目网筛。其中,颗粒的大小在 40~80 目的复合吸水树脂

用于吸水性能的测试。

1.4 吸水倍率测试

称取 0.05 g (m_1) 复合吸水树脂于 500 mL 烧杯中,加入 250 mL 蒸馏水(或生理盐水),放置 4 h 后达到溶胀平衡。将溶胀凝胶置于 100 目网筛静置 10 min 滤去多余水分,然后称出溶胀样品的质量 (m_2),平行测定 3 次取平均值,按下式计算出树脂的吸水倍率 Q_{eq} (g/g):

$$Q_{eq} = (m_2 - m_1) / m_1$$

高吸水性树脂在不同 pH 溶液中的吸水倍率按上述类似方法测定,只是用 1 mol/L 的氢氧化钠或盐酸调节其 pH。

1.5 吸水速率测试

称取 0.05 g (m_1) 干燥样品于 500 mL 烧杯中,浸泡在 250 mL 蒸馏水中,放置不同时间,将溶胀凝胶置于 100 目网筛静置 10 min 滤去多余水分,然后称出溶胀样品的质量 (m_t),按上式计算出不同时刻复合树脂的吸水倍率 Q_t (g/g)。根据 Q_t 的数值绘制复合树脂吸水倍率随时间的变化曲线,即为复合树脂的吸水速率曲线。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

经分级后不同纯度凹凸棒黏土的红外谱图见图 1。

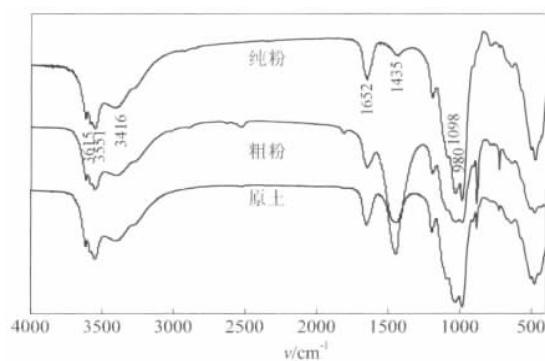


图1 不同纯度凹凸棒黏土的傅里叶变换红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of the attapulgite with different purities

由图 1 可见,红外光谱都出现了 3615 cm^{-1} ($\text{MgO}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰)、 3551 和 3416 cm^{-1} (被其他阳离子交换的 $\text{MO}-\text{H}$ 和孔道边缘结合水的一 OH 的伸缩振动吸收峰)、 1652 cm^{-1} (水分子的羟基伸缩振动吸收峰)、 1098 和 980 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰) 凹凸棒黏土的特征吸收峰^[11]。红外光谱的最大差异在于 1435 cm^{-1} 处碳酸盐杂质的吸收峰,纯粉的吸收峰很弱,说明经分级后上层得到的凹凸棒黏土纯度很高,而粗粉的吸收峰比原土还强,说明经分级后下层得到的凹凸棒黏

土含有更多的碳酸盐。

经分级后不同纯度凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂的红外谱图见图 2。

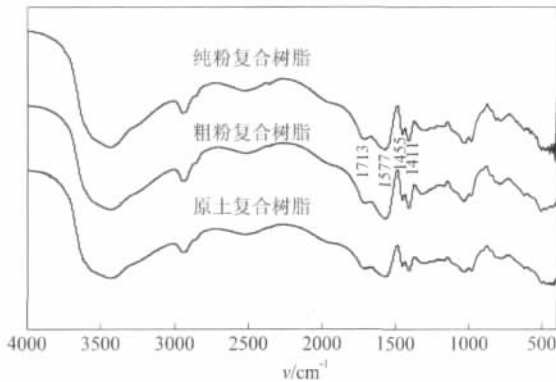


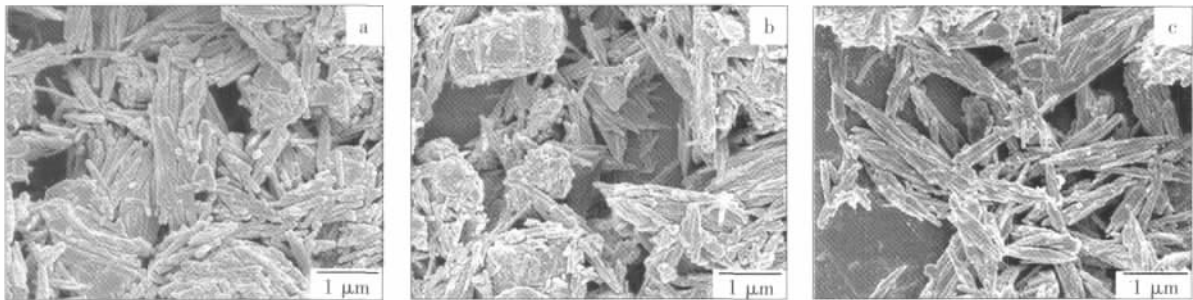
图 2 不同纯度凹凸棒黏土复合高吸水性树脂的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of superabsorbent composites containing attapulgite with different purities

由图 2 可见,经分级后不同纯度凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂的红外谱图没有明显差别。在 1577 cm^{-1} (属于 $-\text{COO}^-$ 基团的 COO 对称伸缩振动峰)、 1713 cm^{-1} (属于 $-\text{COOH}$ 基团的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰)、 1455 cm^{-1} 和 1411 cm^{-1} (属于 $-\text{COO}^-$ 基团的对称伸缩振动峰) 处出现了 PAA 的特征峰^[8]。与凹凸棒黏土在 1098 cm^{-1} 和 980 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰相比, $\text{Si}-\text{OH}$ 特征伸缩振动吸收峰明显变弱。说明凹凸棒黏土中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 与丙烯酸可能发生了接枝聚合反应^[8]。

2.2 SEM 分析

一般来说,凹凸棒黏土的显微结构包括 3 个层次:一是凹凸棒黏土的基本结构单元,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^[12]。不同纯度凹凸棒黏土的扫描电镜照片如图 3 所示。



a—原土; b—粗粉; c—纯粉

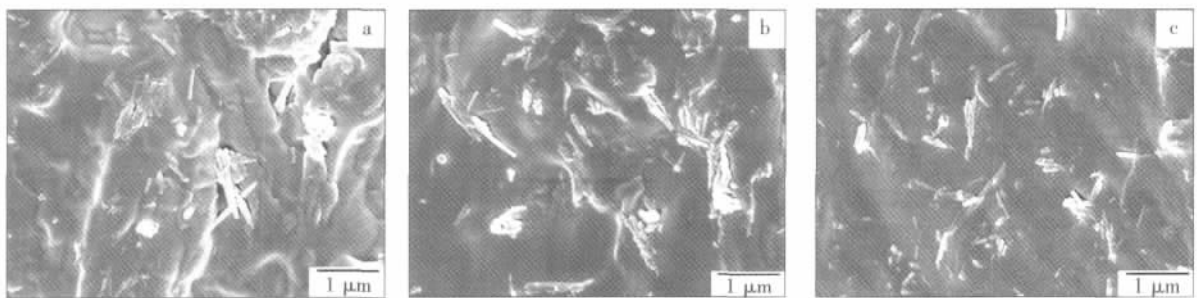
图 3 不同纯度凹凸棒黏土的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the attapulgite with different purities

由图 3 可见,原矿样棒晶束堆积紧密,粗粉中伴有明显的碳酸盐,而纯粉的棒晶束堆积较为松散,说明经高速搅拌分级后凹凸棒黏土的微结构有一定变

化。

不同纯度凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂的扫描电镜照片如图 4 所示。



a—原土; b—粗粉; c—纯粉

图 4 不同纯度凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of superabsorbent composites containing attapulgite with different purities

由图 4 可见,复合高吸水性树脂都有凹凸不平的表面形貌,凹凸棒黏土棒晶杂乱地分布在复合高吸水性树脂网络结构中。其中,纯粉所制备的复合

高吸水性树脂棒晶分散更均匀,相对而言表面比较平整。

2.3 不同纯度凹凸棒黏土对吸水倍率的影响

原土、粗粉和纯粉制备的复合吸水树脂的吸水倍率分别为 435、521 和 421 g/g; 在生理盐水中的吸水倍率分别为 49、50 和 45 g/g。粗粉制备的产品具有最高的吸水倍率和耐盐性,这可能与粗粉的微结构和含有较多碳酸盐有关。粗粉的棒晶束相对于原土较松散,因而用其制备成复合吸水树脂棒晶的分散较为均匀,故有较高的吸水倍率。纯粉的棒晶分散更为均匀,但制备成复合吸水树脂后吸水倍率最低,说明高吸水性树脂吸水倍率的高低不仅与微观结构有关,还可能与凹凸棒黏土中所含的金属离子有关。不同纯度凹凸棒黏土的成分组成见表 1。

表 1 不同纯度凹凸棒黏土的组成

Table 1 The chemical composition of the attapulgite with different purities

样品	w(Al ₂ O ₃)/%	w(Na ₂ O)/%	w(MgO)/%	w(CaO)/%	w(SiO ₂)/%	w(K ₂ O)/%	w(Fe ₂ O ₃)/%
原土	10.590	3.394	15.670	13.500	51.530	0.886	4.430
粗粉	9.670	2.991	17.363	13.173	51.623	1.173	4.007
纯粉	10.959	1.338	13.842	1.621	66.326	1.189	4.725

由表 1 可见,原土和粗粉中含有大量的碳酸盐,碳酸盐在聚合反应时可起到发泡剂的作用^[10],因而较纯粉制备的复合高吸水性树脂有较高的吸水倍率。粗粉制备的复合高吸水性树脂有最高的吸水倍率和吸生理盐水倍率,不仅与钙离子含量较高有关外,还可能与含有较高镁离子有关。

2.4 不同纯度凹凸棒黏土对吸水速率的影响

原土、粗粉和纯粉制备的复合高吸水性树脂吸水速率如图 5 所示。

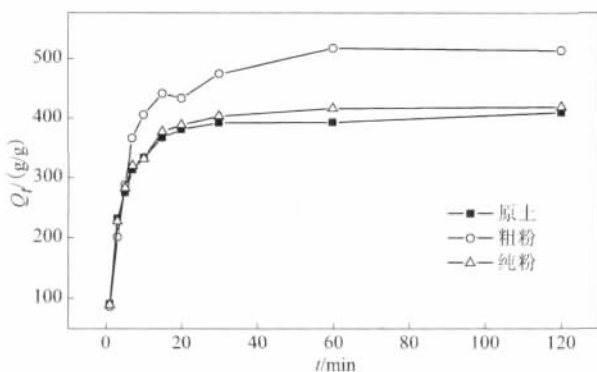


图 5 不同纯度凹凸棒黏土复合吸水树脂的吸水速率曲线

Fig. 5 The curves of the swelling rates of superabsorbent composites containing attapulgite with different purities in distilled water

使用准二级动力学方程 ($t/Q_t = 1/K_{is} + (1/Q_{\infty})t$) 对数据进行拟合,并以 t/Q_t 对 t 作图得到图 6。由图 6 可知,数据的线性良好,说明复合高吸水性树脂的吸水规律符合此动力学方程。根据图 6 中直线的

斜率和截距,可分别计算出复合高吸水性树脂的初始溶胀速率常数 K_{is} ($K_{is} = K_s Q_{\infty}^2$) 和理论平衡吸水倍率 Q_{∞} (g/g),结果列于表 2。

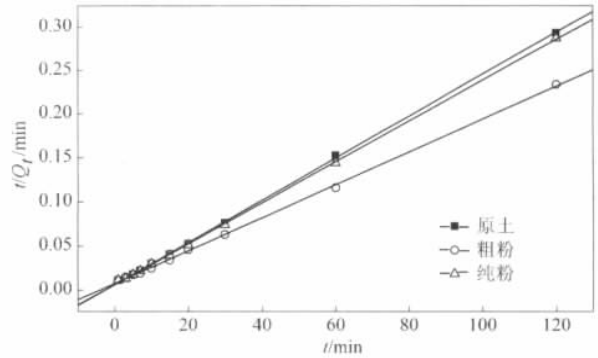


图 6 复合吸水树脂吸水速率的准二级动力学拟合曲线

Fig. 6 The plots of t/Q_t versus t of superabsorbent composites containing attapulgite with different purities in distilled water

表 2 不同纯度凹凸棒黏土制备复合高吸水性树脂的溶胀动力学参数

Table 2 Swelling kinetic parameters of superabsorbent composites containing attapulgite with different purities in distilled water

样品	Q_{∞} /(g/g)	K_{is} /(g/g/min)	R^2
原土	408	165.84	0.9997
粗粉	525	100.20	0.9984
纯粉	420	168.63	0.9997

由表 2 中 K_{is} 数值可以看出,由纯粉制备的复合高吸水性树脂吸水速率最快,这与纯粉中含有较少钙离子有关。二价金属离子在水溶液中可明显影响高吸水性树脂的吸水倍率和速率^[10],钙和镁离子可以与聚丙烯酸中的主要吸水基团羧基发生作用,因而会形成更致密的网络结构。原土和粗粉中钙离子含量相当,但由粗粉制备的复合高吸水性树脂吸水速率最慢,主要是粗粉中含有较多镁离子所致。

2.5 复合高吸水性树脂在不同 pH 介质中的吸水倍率

不同纯度凹凸棒黏土制备的复合吸水树脂的吸水倍率随介质 pH 变化曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出,不同纯度凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂,在 pH = 4 ~ 10,吸水倍率变化不大,说明它们都具有很好的 pH 稳定性。不同纯度凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂吸水倍率随介质 pH 的变化曲线具有相同的变化趋势,是因为各种金属离子含量不同导致凝胶交联网络的交联度不同^[9],但是对构成缓冲体系的一COO⁻和一COOH 数目影响不大,所以尽管不同样品吸水倍率不同,但对于酸碱的适应范围没有本质差别^[13]。

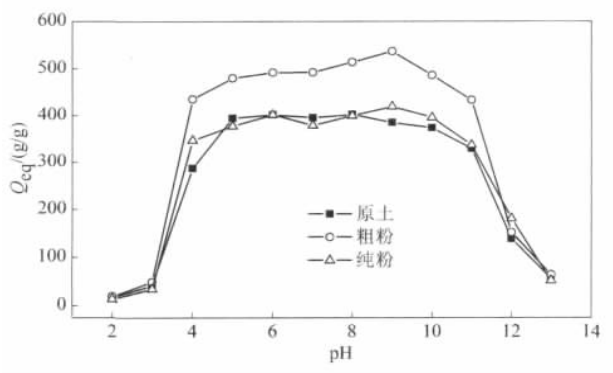


图 7 不同纯度凹凸棒黏土复合高吸水性树脂吸水倍率随 pH 变化曲线

Fig. 7 The water absorbency of superabsorbent composites containing attapulgite with different purities at various pH values

3 结论

凹凸棒黏土通过硅羟基可以与羧甲基纤维素和丙烯酸发生接枝聚合反应。不同纯度的凹凸棒黏土,在形貌和成分上有一定差异,这些差异明显影响所制备复合高吸水性树脂的吸水性能。含有较多钙和镁离子的粗粉凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂,有较高的吸水倍率和相对较慢的吸水速率;含有较少钙离子的纯粉凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂,有较低的吸水倍率和相对较快的吸水速率;但粗粉和纯粉凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂对 pH 稳定性没有本质影响。提纯的凹凸棒黏土可以作为纳米材料进行高值利用,而粗粉往往是作为废弃物处理的。此研究结果表明,粗粉可以用来制备复合高吸水性树脂,且比原土和纯土有更高的吸水倍率和耐盐碱性,这为粗粉的进一步利用开辟了新途径。

参考文献:

[1] Obana H, Okihashi M, Kakimoto S, *et al.* Determination of acephate

and methamidophos in foods using super-absorbent polymer [J]. Analytical Communications, 1997, 34(9): 253 - 256.

- [2] 姚晓, 朱华, 汪晓静, 等. 油田堵漏用高吸水树脂的合成与吸水性能 [J]. 精细化工, 2007, 24(11): 1124 - 1127.
- [3] 李铭杰, 李仲谨, 郝明德, 等. AC/XG-g-PAA 复合高吸水性树脂的制备及性能研究 [J]. 精细化工, 2010, 27(10): 947 - 952.
- [4] Al E, Güçlü G, Yim TB, *et al.* Synthesis and properties of starch-graft-acrylic acid/Na-montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109: 16 - 22.
- [5] Pourjavadi A, Hosseinzadeh H, Sadeghi M. Synthesis, characterization and swelling behavior of gelatin-g-poly(sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites [J]. J Compos Mater, 2007, 41: 2057 - 2069.
- [6] Zhang J P, Wang A Q. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays [J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(8): 737 - 745.
- [7] 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.
- [8] Li A, Wang A Q, Chen J M. Studies on poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1596 - 1603.
- [9] Zhang J P, Zhao Y G, Wang A Q. Study on superabsorbent composite. X III. Effects of Al^{3+} -attapulgite on hydrogel strength and swelling behaviors of poly(acrylic acid)/ Al^{3+} -attapulgite superabsorbent composites [J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(5): 619 - 624.
- [10] 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]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(4): 2419 - 2424.
- [11] Gionis V, Kacandes G H, Kastritis I D, *et al.* On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy [J]. American Mineralogist, 2006, 91(7): 1125 - 1133.
- [12] 周杰, 马毅杰. 凹凸棒石粘土的显微结构特征 [J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(6): 50 - 55.
- [13] Wu J H, Wei Y L, Lin S B. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite [J]. Polymer, 2003, 44: 6513 - 6520.

第四届全国精细化工清洁生产工艺与技术经济发展研讨会征文通知(第一轮)

为了更好地推动精细化工清洁生产工艺技术的发展,中国化工学会精细化工专业委员会将主办第四届全国精细化工清洁生产工艺与技术经济发展研讨会,会议由惠州大亚湾经济技术开发区管委会和中山大学承办,定于 2011 年 8 月 17 ~ 20 日在惠州市大亚湾(国家级)经济技术开发区举行。

会议研讨: (1) 国家自然科学基金委化工处专家报告: 化工前沿基础研究及发展; (2) 科技部科技型中小企业技术创新基金管理中心专家介绍: 化工企业中小企业技术创新基金; (3) 国家知识产权局专家介绍: 化工技术自主创新探析; (4) 化学工业园区的管理; (5) 精细化学品设计、合成及复配新技术和新工艺; (6) 绿色催化技术; (7) 功能高分子与新材料; (8) 绿色化学与化工; (9) 环境友好的精细化学品; (10) 清洁生产与循环经济; (11) 废弃生物质资源化。

征文要求和时间: 论文摘要提交截止时间: 2011 年 6 月 10 日, 论文全文提交最后截稿时间: 2011 年 6 月 30 日。稿件格式及要求请按照《精细化工稿件修改细则》撰写, 该《细则》可在 www.finechemicals.com.cn 下载。会议将汇编论文摘要集。论文全文经过评选, 优秀文章将推荐在《精细化工》杂志上发表; 优秀的英文论文将推荐在《Chinese Journal of Chemical Engineering》上发表。投稿的摘要和全文请用电子邮件在截止时间之前发送至: zenghui5@mail.sysu.edu.cn, 并在稿件上注明“清洁生产会议论文”字样。

代表注册会务费: 会议代表 1200 元/人, 学生代表 800 元/人。

联系方式: 会务组电话: 020 - 39943078; 传真: 020 - 39943078; 会务组电邮: zenghui5@mail.sysu.edu.cn。

联系人电话: 曾晖(中山大学) 13622238732; 冯军(大亚湾) 13825419079; 纪红兵 13600450733。

中国化工学会精细化工专业委员会
第四届全国精细化工清洁生产工艺与技术经济发展研讨会筹备组
2011 年 3 月 10 日