

# 不同矿点凹凸棒黏土对复合高吸水性树脂吸水性能的影响

陈红<sup>1,2</sup> 王文波<sup>1</sup> 王爱勤<sup>1</sup>

(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** 以不同矿点凹凸棒黏土为无机组分,采用溶液聚合法制备了羧甲基纤维素钠接枝聚丙烯酸/凹凸棒黏土(CMC-g-PAA/APT)复合高吸水性树脂。用红外光谱和扫描电镜表征了凹凸棒黏土和复合高吸水性树脂的结构和形貌,研究了凹凸棒黏土组成对复合高吸水性树脂吸水性能的影响。结果表明,含有较低铝离子凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂具有较高的吸水倍率,含有较高铝离子和钙离子凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂具有较好的反复溶胀性能。

**关键词** 高吸水性树脂 凹凸棒黏土 吸水倍率 吸水速率 成分

**中图分类号:** O636;O69;TQ041 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2011)01-0001-04

## Effect of Attapulgite from Different Zone on Water Absorbency of Superabsorbent Composites

Chen Hong<sup>1,2</sup> Wang Wenbo<sup>1</sup> Wang Aiqin<sup>1</sup>

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

**Abstract** A series of carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composites were prepared by free-radical solution polymerization, using attapulgite from different zone as the inorganic additives. The structure and morphologies of attapulgite and their composites were characterized by FTIR spectra and SEM techniques. The composition of attapulgite and their effects on the water absorbency of the composites were investigated. The results indicated that the superabsorbent composite based on attapulgite with the lower content of  $Al^{3+}$  had best water absorbency, and attapulgite with the higher content of  $Al^{3+}$  and  $Ca^{2+}$  had best re-swelling abilities.

**Key words** superabsorbent attapulgite water-absorbency swelling rate composition

高吸水性树脂是一种具有优越吸水 and 保水性能的新型功能高分子材料,已在节水农业和生态恢复等领域得到了应用。但目前应用的高吸水性树脂多为聚丙烯酸或聚丙烯酰胺类合成聚合物,存在成本高、耐盐性差和功能单一等缺点,从而制约了大范围的推广和应用。近年来,有机-无机复合高吸水性树脂以其优异的性能和低廉的生产成本,受到了广泛关注<sup>[1]</sup>。

凹凸棒黏土是一种含水富镁铝的层状硅酸盐矿物,具有特殊的晶体结构和反应活性,已在复合材料领域得到了应用<sup>[2]</sup>。在高吸水性树脂中引入凹凸棒黏土可增强吸水树脂的凝胶强度、改善凝胶的网络结构、提高凝胶的耐盐性和反复使用性能<sup>[3-5]</sup>。然而,凹凸棒黏土地点不同,在同一条件下制备的复合高吸水性树脂的吸水性能也存在较大差别<sup>[6]</sup>。为了深入探讨不同产地和同一矿点不同取样点凹凸棒黏土对所制备复合高吸水性树脂吸水性能影响,本实验在分析江苏高家洼矿点1(APT1)、高家洼矿点2(APT2)、仇记花果山(APT3)和安徽明美(APT4)4个不同矿

点凹凸棒黏土理化性能的基础上,研究了不同矿点凹凸棒黏土对羧甲基纤维素钠接枝聚丙烯酸/凹凸棒黏土(CMC-g-PAA/APT)复合高吸水性树脂吸水倍率和吸水速率的影响,为凹凸棒黏土复合高吸水性树脂的产业化奠定了试验基础。

### 1 实验部分

1.1 原料及试剂 所用凹凸棒黏土分别取自于江苏高家洼、仇记花果山和安徽明美凹凸棒黏土矿,使用前机械粉碎过325目筛。羧甲基纤维素钠(CMC)和丙烯酸(AA),国药集团化学试剂有限公司,化学纯;过硫酸铵,天津市化学试剂一厂,分析纯;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,上海远帆助剂厂,化学纯;实验中使用的其它试剂皆为分析纯。

1.2 CMC-g-PAA/APT复合高吸水性树脂的制备 在装有机械搅拌、回流冷凝管、氮气导管及恒压漏斗的250 mL的四口烧瓶中,加入30 mL蒸馏水和1.03 g羧甲基纤维素钠,搅拌制得均匀溶液;将溶液升温到60℃恒温,通氮气30 min除去体系中的氧气,然后滴入5 mL含有0.0720 g过硫酸铵的水溶液;反应10 min后,将含有7.20 g AA、7.6 mL NaOH溶液(8.0 mol/L)、2.16 mg N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和0.94 g不同矿点

收稿日期: 2010-11-12

基金项目: 国家863项目(No.2006AA03Z0454和2006AA100215); 中国科学院“西部行动”计划项目(No.KGCX2-YW-501)资助。

的凹凸棒黏土的混合溶液加入反应体系中,然后缓慢升温到 70℃ 恒温 3 h,整个反应过程在氮气保护下进行;最后将所制备样品放在 70℃ 烘箱内烘至恒重,粉碎,过 40~80 目筛,得到复合高吸水性树脂。

1.3 吸水倍率测定 称取 0.05 g ( $m_1$ ) 过 40~80 目筛的复合高吸水树脂,浸泡在 250 mL 蒸馏水或 0.9% 氯化钠盐水中,放置 4 h 达到溶胀平衡后,将吸水后的树脂倒在 100 目不锈钢网筛上,静置 10 min 以滤去多余水分,称出溶胀树脂的质量 ( $m_2$ ),平行测定 3 次取平均值,按以下方程计算树脂的吸水倍率  $Q_{eq}$  (g/g):

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

1.4 吸水速率的测定 称取 0.05 g ( $m_1$ ) 过 40~80 目筛的吸水树脂,浸泡在 250 mL 蒸馏水中,每隔一段时间将溶胀的树脂倒在 100 目不锈钢网筛上,静置 10 min 滤去多余水分,称出溶胀树脂的质量 ( $m_t$ ),按方程(1)计算树脂的吸水倍率  $Q_t$  (g/g)。根据  $Q_t$  的值绘制复合树脂吸水倍率随时间的变化曲线即复合树脂的吸水速率。

1.5 反复溶胀性能的测定 准确称取 0.10 g 样品于烧杯中,加入使其完全溶胀所需量的蒸馏水使其溶胀,然后在 100℃ 烘干,再加入一定量蒸馏水使其再溶胀,再烘干。如此反复不同次数,测定其溶胀不同次数时的吸水倍率 ( $Q$ )。

1.6 表征 红外光谱用红外光谱仪 (Thermo Nicolet, NEXUS, TM) 测试,采用溴化钾压片制备样品。凹凸棒黏土的组成用 X 射线荧光光谱仪 (PA Nalytical 公司 Magix PW 2403) 测定。比表面积用 Micromeritics ASAP 2020 自动气体吸附仪进行测试,采用液氮温度下氮气吸附脱附的测试方法。表面形貌用扫描电子显微镜 (JSM-5600LV, JEOL 公司) 观测,样品测试前经喷金处理。

## 2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析 不同矿点凹凸棒黏土的红外光谱,见图 1。由图 1 可见,所有矿点样品在 3300~3700  $\text{cm}^{-1}$  处和 900~1100  $\text{cm}^{-1}$  处表现出典型的凹凸棒特征吸收峰<sup>[7]</sup>,但 APT4 样品表现出了更精细的凹凸棒特征吸收峰,在 1096  $\text{cm}^{-1}$  和 983  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰明显强于其余 3 个矿点。所有矿点样品在 1400  $\text{cm}^{-1}$  附近出现碳酸盐吸收峰,但 APT1 样品吸收峰更弱,表明该矿点的凹凸棒黏土伴随少量碳酸盐。1600  $\text{cm}^{-1}$  附近较强的吸收带,表明所有矿点样品中含有较多水分,可能是含有较多层间结构水引起的。

由不同矿点凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂的红外光谱,见图 2。由图 2 可见,在 1559  $\text{cm}^{-1}$  (归

属于  $-\text{COO}^-$  基团的 COO 对称伸缩振动)、1627  $\text{cm}^{-1}$  (归属于  $-\text{COOH}$  基团的 C=O 伸缩振动)、1450  $\text{cm}^{-1}$  和 1405  $\text{cm}^{-1}$  (归属为  $-\text{COO}^-$  基团的对称伸缩振动) 处出现了 PAA 的特征峰<sup>[3]</sup>。与凹凸棒黏土在 1096  $\text{cm}^{-1}$  和 983  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si-OH 伸缩振动吸收峰相比, Si-OH 特征伸缩振动吸收峰明显变弱。这说明凹凸棒黏土中的 Si-O 与丙烯酸发生了接枝聚合反应。

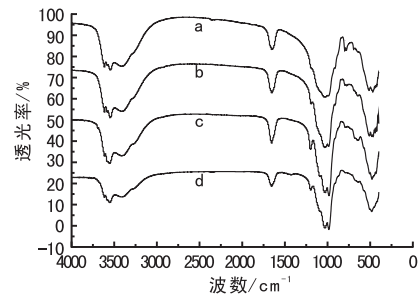


图1 不同矿点凹凸棒黏土的红外谱图

a- APT1; b- APT2; c- APT3; d- APT4

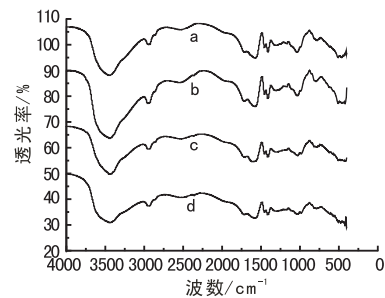


图2 不同矿点凹凸棒黏土复合高吸水树脂的红外谱图

a- APT1; b- APT2; c- APT3; d- APT4

2.2 表面形貌分析 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<sup>[8]</sup>。不同矿点凹凸棒黏土的电镜照片见图 3。由图 3 可见,APT2 矿样堆积松散,而其余矿样堆积紧密,尤其是 APT1 矿样,棒晶束较紧密的堆积在一起,棒晶发育较短。由不同矿点凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂的电镜照片,见图 4。由图 4 可见,复合高吸水性树脂都有凹凸不平的表面形貌,原本聚集的凹凸棒黏土棒晶杂乱的分布在复合高吸水性树脂网络结构中。APT3 所制备的复合高吸水性树脂中,棒晶分散得更均匀,但相对而言表面比较平整。

2.3 不同矿点凹凸棒黏土对吸水倍率的影响 APT1、APT2、APT3 和 APT4 4 个矿点凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂的吸水倍率分别为 580 g/g、435 g/g、599 g/g 和 547 g/g,吸生理盐水倍率分别为 54 g/g、49 g/g、52 g/g 和 53 g/g。APT1、APT3 和 APT4 凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂,具有较高的吸水倍率,

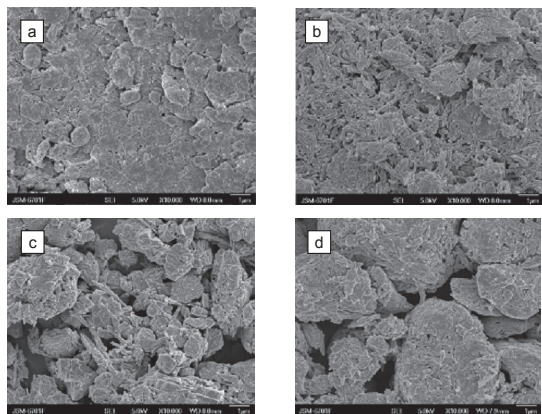


图3 不同矿点凹凸棒黏土的扫描电镜照片  
a- APT1; b- APT2; c- APT3; d- APT4

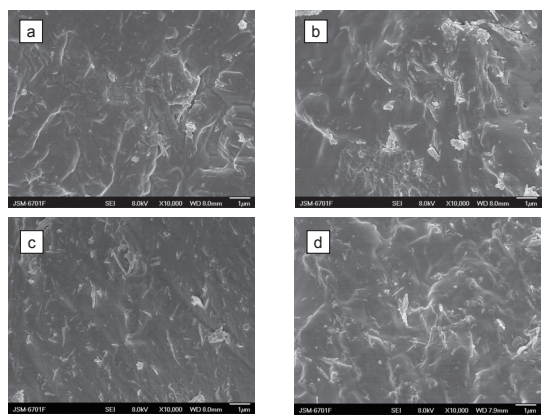


图4 不同矿点凹凸棒黏土复合吸水树脂的扫描电镜照片

a- APT1; b- APT2; c- APT3; d- APT4

而 APT2 制备的复合高吸水性树脂吸水倍率较低。这一方面与复合高吸水性树脂的微观结构有关, APT3 所制备的复合高吸水性树脂棒晶分散得更均匀(见图 4), 因而有最高的吸水倍率; 另一方面可能与凹凸棒黏土中所含的金属离子有关。不同矿点凹凸棒黏土的成分组成见表 1。

表1 不同矿点凹凸棒黏土的组成 (wt%)

| 矿点   | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | MgO   | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------|-------|--------------------------------|-------------------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|
| APT1 | 0.68  | 13.4                           | -0.61             | 9.6   | 76.19            | 0.178            | 0.56                           |
| APT2 | 13.5  | 10.59                          | 3.39              | 15.67 | 51.53            | 0.886            | 4.43                           |
| APT3 | 37.81 | 0.19                           | 28.28             | 25.31 | 8.10             | 0.237            | 0.07                           |
| APT4 | 2.55  | 8.74                           | 0.12              | 15.31 | 67.12            | 0.786            | 5.37                           |

研究表明, 铝离子交换的凹凸棒黏土可以起到交联的作用, 因而制备的复合高吸水性树脂吸水倍率较低<sup>[9]</sup>。而 APT3 中铝离子含量较低, 尽管从红外光谱和组成来看, 存在大量的碳酸钙盐, 但碳酸钙在聚合反应时充当了发泡剂的作用, 因而从形貌上表现为凹凸棒黏土棒晶分散更均匀, 所以吸水倍率也较高。APT2 凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂吸水倍率

最低, 不仅与铝离子含量较高有关, 还可能与含有较高的钠和镁离子有关。

2.4 不同矿点凹凸棒黏土对吸水速率的影响 APT1、APT2、APT3 和 APT4 4 个矿点凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂的吸水速率, 见图 5。从图 5 可看出, 4 个样品在 10 min 内吸水倍率快速增加, 30 min 后基本达到溶胀平衡, 说明复合高吸水性树脂具有快速吸水的性质。使用准二级动力学  $t/Q_t=1/K_{is}+(1/Q_{\infty})t$  对数据进行拟合, 并以  $t/Q_t$  对  $t$  作图(见图 6), 有良好的线性关系, 说明复合高吸水性树脂的吸水规律符合该动力学方程。根据图 6 中的直线斜率和截距, 可分别计算出样品的初始溶胀速率常数  $K_{is}$  ( $K_{is}=K_s Q_{\infty}^2$ ),  $K_s$ ,  $Q_{\infty}$  结果示于表 2。从初始吸水速率的数值可看出, APT1、APT3 和 APT4 制备的复合高吸水性树脂吸水速率都明显大于 APT2。APT1 复合高吸水性树脂吸水速率较 APT3 和 APT4 低, 可能与较高铝离子含量有关。

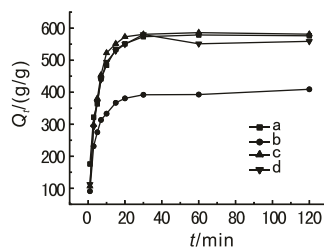


图5 不同矿点凹凸棒黏土复合高吸水树脂的溶胀速率  
a- APT1; b- APT2; c- APT3; d- APT4

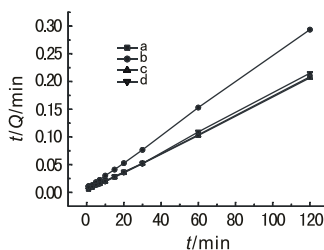


图6  $t/Q_t$  随时间  $t$  的变化曲线

a- APT1; b- APT2; c- APT3; d- APT4


表2 复合高吸水树脂的溶胀动力学参数

| 试样    | $Q_{\infty}$<br>/(g·g <sup>-1</sup> ) | $K_{is}$<br>/(g·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ) | $K_s$<br>/(×10 <sup>3</sup> , g·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ) | $R^2$   |
|-------|---------------------------------------|--|--|---------|
| SAPT1 | 599                                   | 452.49   | 1.2620   | 0.99959 |
| SAPT2 | 422                                   | 222.22   | 1.2482   | 0.99971 |
| SAPT3 | 613                                   | 649.35   | 1.7252   | 0.99885 |
| SAPT4 | 588                                   | 763.36   | 2.2061   | 0.99882 |

2.5 复合高吸水性树脂的重复吸水性能 不同矿点凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂反复溶胀变化趋势, 见图 7。反复溶胀 6 次后, APT1、APT2、APT3 和 APT4 4 个矿点凹凸棒黏土制备的复合高吸水性树脂样品的吸水倍率分别下降至原 (下转第 25 页)

参考文献:

[1] 纪罗军, 陈强. 我国磷石膏资源化利用现状及发展前景综述 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2006(6): 9-20.  
 [2] 牛冬杰, 孙晓杰, 赵由才. 工业固体废物处理与资源化 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.  
 [3] Rafael Perez-Lopez, Antonio M. Alvalero, Jose Miguel Nieto. Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148: 745-750.  
 [4] Hanan Tayibi, Mohamed Choura, Fe'lix A. Lo'pez, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 2009(9): 2377-2386.  
 [5] 杨沛浩. 磷石膏的综合利用 [J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(1): 13-15.  
 [6] 秦俊芳. 磷石膏综合利用现状探讨 [J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(3): 23-25.  
 [7] 杨瑞, 邓跃全, 张强, 等. 川西磷石膏成分以及氨和放射性分析研究 [J]. 非金属矿, 2008, 31(2): 17-20.  
 [8] 庄司务著, 曾广弼译. 肥料工业 [M]. 北京: 商务印书馆, 1951.  
 [9] 闫湘. 我国化肥利用现状与养分资源高效利用研究 [D]. 中国农业

科学院, 2008.  
 [10] 高建炳, 汪敬恒, 杨素芬. 氮肥施用与环境污染对策探讨 [J]. 河南化工, 2009(2): 1-3.  
 [11] 孙志梅, 武志杰, 陈利军, 等. 农业生产中的氮肥施用现状及其环境效应研究进展 [J]. 土壤通报, 2006, 37(4): 782-786.  
 [12] 日根文男著, 杨维驿译. 无机制造化学(第1部分) [M]. 化工部锦西化工研究院, 1985..  
 [13] Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying[J]. Metall Trans, 1970, A8: 2934.  
 [14] Chen S F, Zhao W, Liu W, et al. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalystp-ZnO/n-TiO<sub>2</sub> [J]. J. Appl. Surf. Sci., 2008, 25(5): 2478-2484.  
 [15] 邓跃全, 许春风, 等. 石膏球磨制备用作肥料的尿素石膏的方法 [P]. CN 101798240A, 2010-08-11.  
 [16] 周立国, 段洪东, 刘伟. 高等学校教材 精细化学品化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
 [17] 李亚星, 徐秋明, 曹一平, 等. 分光光度法测定树脂包衣尿素溶出的研究 [J]. 中国土壤与肥料, 2010(1): 84-87.  
 [18] 范志影, 刘宏超, 朱超. 对二甲氨基苯甲醛为显色剂分光光度法测定牛奶中尿素 [J]. 分析实验室, 2009, 28(S2): 313-315. 

(上接第3页) 来的 69%、71.9%、52.6% 和 46.7%。这样的变化规律与 4 个矿点凹凸棒黏土中的铝离子和钙离子含量有关。APT2 中不仅有较高的铝离子, 而且有较高的钙离子, 这些离子在网络中可起到交联点的作用<sup>[9]</sup>, 有利于形成较规整的网络结构, 因而吸水倍率下降缓慢。

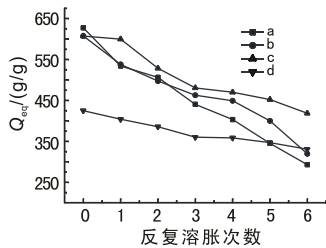


图7 不同矿点凹凸棒黏土复合高吸水树脂的反复吸水性能

3 结论

1. 不同矿点的凹凸棒黏土都可以制备复合高吸水树脂。凹凸棒黏土中铝离子含量低, 尽管存在碳酸钙盐, 但碳酸钙在聚合反应时充当了发泡剂的作用, 因而从形貌上表现为凹凸棒黏土棒晶分散更均匀, 所以吸水倍率也较高。

2. 复合高吸水树脂吸水速率与铝离子含量有关。含有较高铝离子和钙离子凹凸棒黏土制备的复合高吸水树脂具有较好的反复溶胀性能。

3. 从复合高吸水树脂吸水性能的综合情况来看, 低品位的凹凸棒黏土仍可制备较高吸水倍率的复

合高吸水性树脂, 这为低品位凹凸棒黏土矿开辟了新的应用途径。

参考文献:

[1] 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.  
 [2] 樊国栋, 沈茂. 凹凸棒黏土的研究及应用进展 [J]. 化工进展, 2009, 28(1): 99-105.  
 [3] An Li, Aiqin Wang, Jianmin Chen. Studies on poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2004, 92: 1596-1603.  
 [4] Junping Zhang, Aiqin Wang. 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.  
 [5] Junping Zhang, Qin Wang, Aiqin Wang. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(2): 367-374.  
 [6] 陈浩, 王爱勤. 不同产地凹凸棒黏土理化性质及其对复合保水剂性能影响研究 [J]. 中国矿业, 2008, 17(3): 73-75.  
 [7] V Gionis, G H Kacandes, I D Kastiris, et al. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy [J]. American Mineralogist, 2006, 91(7): 1125-1133.  
 [8] 周杰, 刘宁, 李云, 等. 凹凸棒黏土的显微结构特征 [J]. 硅酸盐通报, 1999(6): 50-55.  
 [9] Junping Zhang, Yaogang Zhao, Aiqin Wang. Study on Superabsorbent Composite. XIII. Effects of Al<sup>3+</sup>-attapulgit on hydrogel strength and swelling behaviors of poly(acrylic acid)/Al<sup>3+</sup>-attapulgit superabsorbent composites [J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(5): 619-624. 