

文章编号 1000-5013(2000)03-0246-06

# 聚丙烯酸-高岭土杂化高吸水材料的合成与性能

林松柏 林建明 施荣玺

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

**摘要** 在高岭土存在下,以N,N-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂,以过硫酸钾作引发剂,部分中和的丙烯酸单体进行聚合交联反应,合成高聚物/无机杂化高吸水性材料.采用正交设计法,研究中和度、单体用量、引发剂量、交联剂量、高岭土加入量及反应温度对吸水率的影响.结果表明,高岭土的复合,可显著提高材料的吸水率,达 $980 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ .对生理盐水溶液的吸水率达 $95 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**关键词** 高吸水性材料,高聚物/无机杂化,高岭土,丙烯酸

**中图分类号** TQ 325.7

**文献标识码** A

超吸水性聚合物SAP亦称高吸水性树脂,它能吸收上千倍自身重量的水.由于内部结构交联,分子网络吸收的水无法用简单物理方法挤出,因而保水性很强.另外,SAP吸水后形成的凝胶有一定的强度,对生物组织无机械刺激作用.同时,它的吸氨性好,对尿素酶的分解又有一定促进作用,故适合做纸尿布和卫生巾等卫生用品.目前,SAP在生理卫生方面的应用更为突出,对其性能要求更为严格<sup>[1]</sup>.国内外对高吸水性树脂的研究主要在有机高聚物体系<sup>[2,3]</sup>.利用高聚物/无机杂化制备高吸水材料的研究较少.本文采用聚合时添加无机填料的方法制备高吸水材料<sup>[4]</sup>.结果表明,无机物的加入可提高材料的吸水性.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器设备

丙烯酸(CP级,上海五联化工厂)经减压蒸馏除去阻聚剂,氢氧化钠(CP级,广东西陇化工厂)根据反应浓度配成溶液,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(CP级,曹阳第二中学化工厂),过硫酸钾(CP级),高岭土经粉碎、过筛.Hitachi S-520扫描电镜,Nicolet A VATAR FT-IR 360红外光谱仪,金属筛网(85, 100目),分析天平.

### 1.2 聚丙烯酸/高岭土杂化材料制备

装有搅拌装置、冷凝管及通氮气的四口瓶,在冰水浴保护下,加入丙烯酸,缓慢滴加氢氧化钠溶液.然后加入交联剂、引发剂.待搅拌充分后,移去冰水浴,再移入一定温度的水浴锅,引

收稿日期 1999-10-20

作者简介 林松柏(1957-),男,副教授

基金项目 福建省自然科学基金资助项目

发交联聚合反应, 制备过程如图 1 所示.

### 1.3 吸水性能测试

1.3.1 吸水率  $Q$  称取约 0.1 g 样品放入适量蒸馏水  $V_1$  中. 24 h 后, 经 100 目筛网滤去溶胀后的凝胶量, 量取剩余的水  $C_2$ .

吸水率  $Q$  的计算公式为,  $Q = (V_1 - V_2) / W_{\text{样}}$ . 其中  $W_{\text{样}}$  为样品的质量.

1.3.2 吸盐率  $Q'$  称取约 0.1 g 样品放入适量生理盐水中. 24 h 后, 经 100 目筛网滤去生理盐水, 再称凝胶的质量  $W_{\text{胶}}$ . 吸盐率  $Q'$  的计算公式为  $Q' = (W_{\text{胶}} - W_{\text{样}}) / W_{\text{样}}$ .

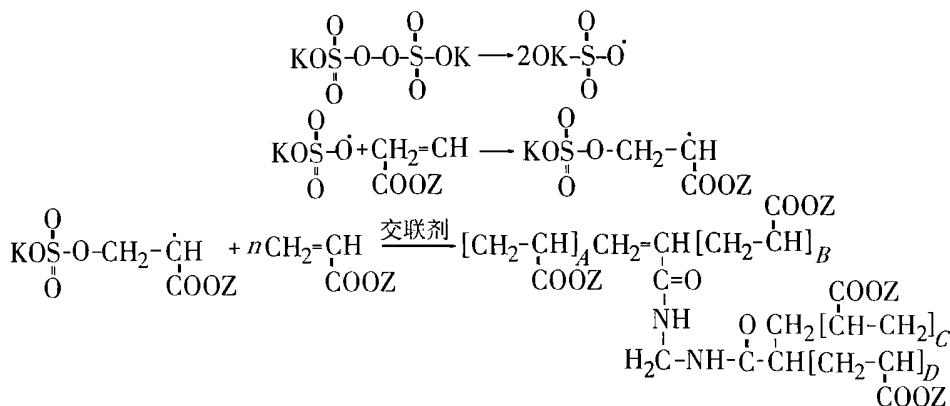
### 1.4 结构测试

用红外光谱仪 (IR) 测定吸水材料的特征吸收峰. 用扫描电镜 (SEM) 测试微粒大小和表面两相的分散情况.

## 2 聚合反应与吸水机理

### 2.1 聚合反应

聚丙烯酸/高岭土杂化材料, 其聚合反应为



式中交联剂为  $(\text{CH}_2=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$ ,  $Z = \text{Na}$  或  $\text{H}$ .

### 2.2 吸水机理

根据 Flory 理论, 聚丙烯酸钠高吸水树脂未接触水时呈固态网. 当与水接触后, 亲水基  $(-\text{COONa}, -\text{COOH})$  与水作用, 水渗入树脂内部, 羧酸钠基离解为  $-\text{COO}^-$  和迁移性反离子  $\text{Na}^+$ . 由于高分子链上  $-\text{COO}^-$  不能向水中扩散,  $\text{Na}^+$  也不能自由渗入水中, 维持高分子的电中性. 因而单位体积中的质点数增加, 网络结构内外产生渗透压, 使水分子进一步渗入树脂网络内部. 高分子链间也出现纯溶剂, 部分  $\text{Na}^+$  向该区扩散, 导致高分子链带上净电荷. 静电斥力使高分子网束扩展, 交联的网状结构抑制高分子链的无限扩张, 因而树脂吸水后呈胶状. 上述两种因素平衡的结果决定高吸水树脂的吸水能力. 按 Flory 公式, 树脂吸水率  $Q$  表示为

$$Q^{5/3} = \left[ \left( \frac{i}{2V_u S^{1/2}} \right)^2 + \frac{1/2 - X}{V_1} \right] / (V_e / V_0).$$

式中,  $i/V_u$  为连接在高分子电解质的电荷浓度,  $S$  为溶液中电解质的离子浓度,  $(1/2 - X)/V_1$  为高分子电解质与水的亲和力,  $V_e/V_0$  为交联密度. 分子中的第 1 项表示渗透压, 第 2 项表示

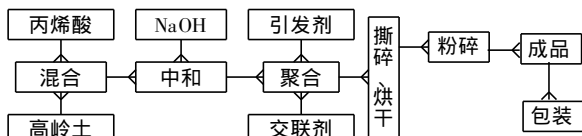


图1 聚丙烯酸/高岭土杂化材料制备流程图

高分子电解质与水的亲合力. 这两项越大, 吸水量越大. 分母表示交联密度, 交联密度小, 吸水量大. 由此式可以看出, 高吸水树脂在尿、血液等生理液体中的吸水量比在纯水中小.

3 结果与讨论

引发剂、交联剂、高岭土和单体的质量分数与中和度、反应温度( $T$ )都对吸水率( $Q$ )都有直接的影响. 对于多种因素影响实验, 采用正交设计法可得较准确的结果. 实验条件设计见表 1 和表 2. 表中  $N$  为  $\text{NaOH}$  的质量分数(占单体物质的量),  $I, C, K$  分别为引发剂, 交联剂和 高岭土的质量分数(占单体物质的量),  $M$  为单体与水的混合物中单体的质量分数. 表 2 杂化材料合成时的中和度固定为 0.70, 反应温度为 70 .

表 1 聚丙烯酸吸水树脂的合成(I)  $L_{16}(4^5)$

水平	$N$	$I$	$C$	$M$	$T/$
1	0.55	$4.5 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$	0.30	80
2	0.65	$3.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	0.40	70
3	0.75	$2.5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$	0.50	60
4	0.85	$1.5 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	0.60	50

表 2 聚丙烯酸/高岭土杂化材料的合成<sup>①</sup>( )  $L_9(3^4)$

水平	$K$	$I$	$C$	$M$
1	0.15	$4.0 \times 10^{-3}$	$0.7 \times 10^{-3}$	0.30
2	0.20	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	0.20
3	0.25	$5.0 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	0.25

3.1 中和度对吸水率的影响

由图 2 可知, 随中和度增加, 吸水率增大. 中和度在 0.65 ~ 0.75 范围内吸水率变化不大. 这是因为加入碱使羧酸转为钠盐, 增加高聚物的亲水性. 所以选择中和度为 0.70.

3.2 引发剂对吸水率的影响

由图 3 曲线 可知, 引发剂质量分数在  $3.5 \times 10^{-3}$  时吸水率最大. 从正交实验结果可知,

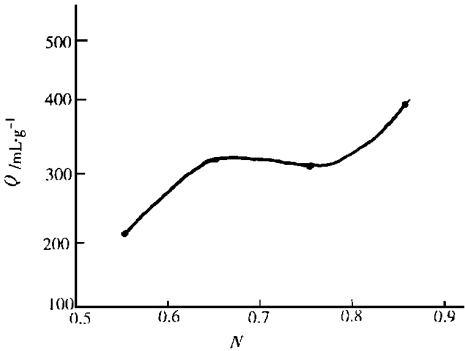


图 2 中和度对吸水率的影响

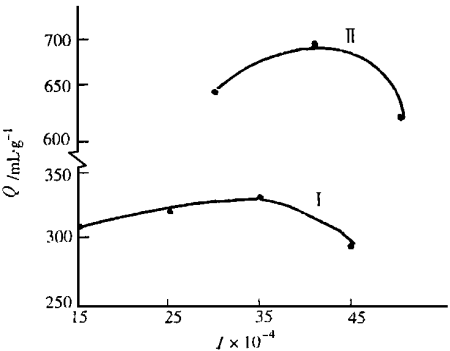


图 3 引发剂对吸水率的影响

极差最小( $R=55$ ), 说明引发剂的影响最小. 曲线 表明, 引发剂质量分数在  $4.0 \times 10^{-3}$  时吸水率最大. 这是因为高岭土消耗部分引发剂所致.

3.3 交联剂对吸水率的影响

图4曲线表明,在  $0.5 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$  范围内,随交联剂质量分数的减少,吸水率提高。但交联剂太少,交联密度过小,会生成水溶性聚合物。从树脂的结构可知,交联剂越多,交联密度大,网状结构紧密,容水性越差。接枝链长决定树脂的吸水性,交联密度限制其吸水性,两者达到平衡后,所含水分就是树脂的吸水率。从正交实验结果看,极差最大( $R=266$ ),说明交联剂质量分数的影响最大。曲线表明,在添加高岭土条件下,交联剂质量分数为  $0.7 \times 10^{-3}$  时,树脂的吸水率较高。

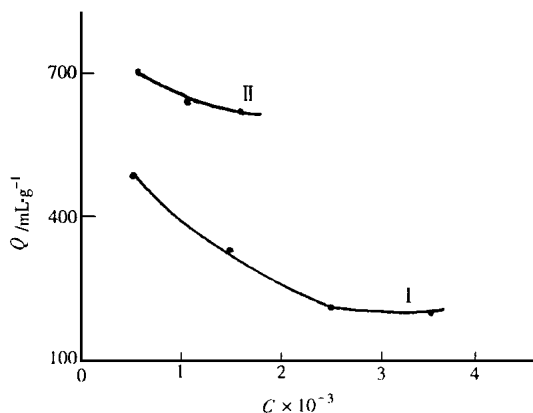


图4 交联剂对吸水率的影响

### 3.4 单体对吸水率的影响

单体质量分数直接影响杂化材料的结构与组成,从而影响其吸水率。由图5曲线可知,吸水率先随单体质量分数的增加而增大,而后降低。在实验范围内,单体质量分数为0.40时吸水性较好。曲线表明,在添加高岭土条件下,单体质量分数在0.20时吸水性最好。

### 3.5 高岭土对吸水率的影响

由图6和极差( $R=35$ )可知,高岭土质量分数在0.15~0.25之间,对吸水率影响不大,达0.25后,有上升趋势。可结合材料的性能及成本进一步探讨。

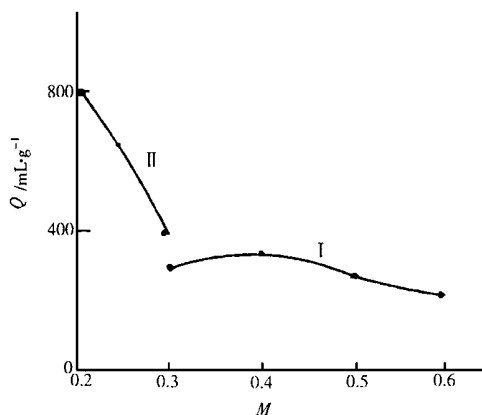


图5 单体对吸水率的影响

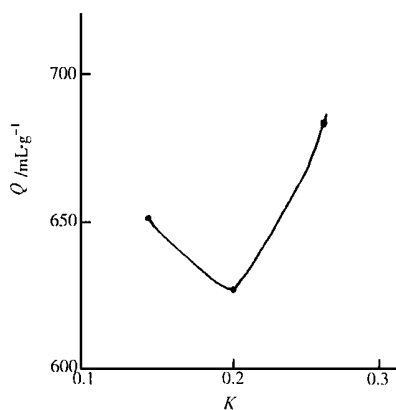


图6 高岭土对吸水率的影响

### 3.6 正交实验条件对吸盐水性能的影响

由图7中曲线可知,在正交实验条件下,吸盐水率( $Q$ )均随高岭土、引发剂和单体质量分数的提高而降低。在实验范围内,交联剂质量分数对吸盐水率影响不大,与正交实验结果一致,极差最小( $R=4$ )。

### 3.7 扫描电镜测试

由图8(a)可见,高岭土全部结附于交联的聚丙烯酸网络上,呈现杂化的相互贯穿形态,具有两相连续结构,分散达到纳米级。高岭土使网络的刚性增强,从而增大吸水凝胶的强度。

### 3.8 红外光谱分析

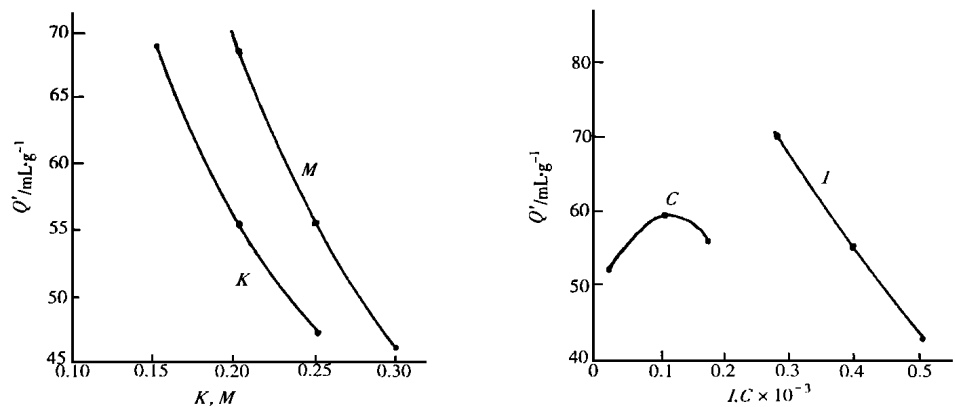
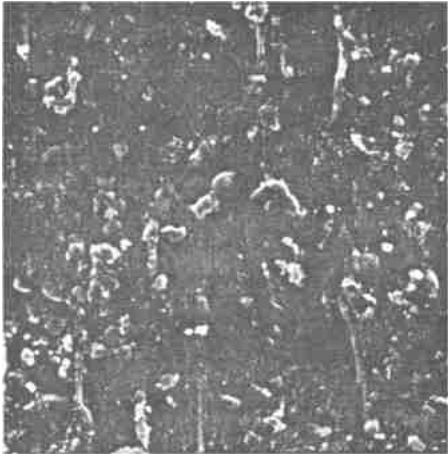
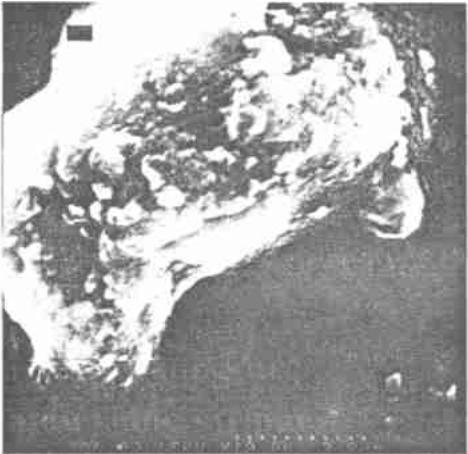


图 7 正交设计( ) 4 个因素对吸盐性能的影响



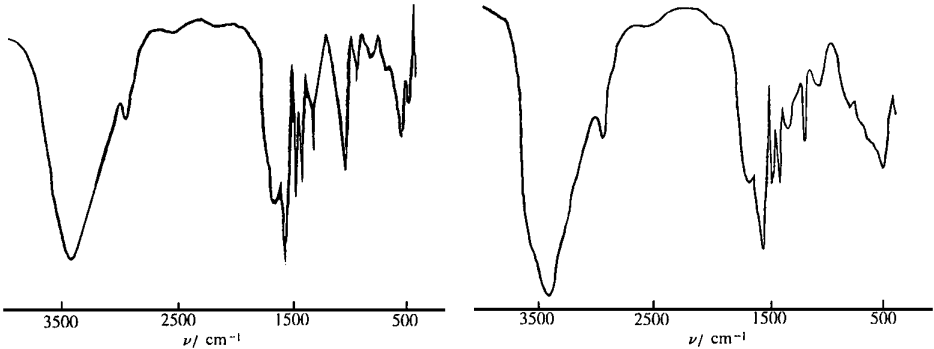
(a)  $\times 500$



(b)  $\times 10\ 000$

图 8 聚丙烯酸/高岭土杂化材料的扫描电镜照片

比较图 9(a), (b) 可知, 高岭土的特征吸收峰有  $791\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 009\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 032\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 100$



(a)

(b)

图 9 聚丙烯酸吸水树脂和聚丙烯酸/高岭土杂化吸水材料的红外光谱

$\text{cm}^{-1}$ 以及  $912\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{Al}\cdots\text{OH}$  弯曲振动吸收峰.

## 4 结束语

采用正交设计实验较准确、有效地对聚丙烯酸高吸水树脂及聚丙烯酸/高岭土杂化吸水材料进行研究,发现后者的吸水成倍地提高.选择最佳实验条件制备杂化吸水材料,其吸水率提高达近千倍.高岭土的加入,有助于提高吸水性树脂吸水后形成凝胶的强度.

## 参 考 文 献

- 1 林松柏,萧聪明.纤维素接枝丙烯腈制高吸水树脂的研究[J].华侨大学学报(自然科学版),1998,19(1): 27~30
- 2 Buyanov A L, Revel-Skaya L G, Kuznetsov Y P, et al. Cellulose-poly (acrylamide or acrylic acid) interpenetrating polymer network membranes for the pervaporation of water-ethanol mixtures [J]. J. Applied Polymer Science, 1998, 69: 761~769
- 3 Liu Z S. Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers [J]. J. Applied Polymer Science, 1997, 64(7): 1345~1353
- 4 季鸿渐,潘振远,张万喜等.含膨润土的部分水解交联聚丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J].高分子学报, 1993, (5): 595~599

## Synthesis of Hybridized Polyacrylic Acid-Kaolin Material and Its Superwater Absorbent Performance

Lin Songbai Lin Jianming Shi Rongxi

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** A hybridized material consisting of polyacrylic acid and kaolin is found to have high water absorbent performance. This polymer/ inorganically hybridized material is synthesized by polymerization and cross-linking reaction. The partially neutralised acrylic acid as the monomers are polymerized and cross-linked to kaolin, with potassium persulfate as initiator and N, N-methylene-bis-acrylamide as cross-linking agent. Regarding water absorption of this material, a study is made on such influencing factors as degree of neutralization, consumption of monomer, amount of initiator and cross-linking agent, amount of kaolin addition, and reaction temperature. As indicated by experimental results, water absorption can be greatly increased. The water absorption of this material will approach  $980\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , while its water absorption from normal saline will approach  $95\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Keywords** super water absorbent material, polymer/ inorganic hybridization, Kaolin, acrylic acid