

文章编号 1000-5013(2002)04-0412-05

高岭土-丙烯酰胺系超吸水性复合材料表征

魏月琳 吴季怀

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 应用 X-射线粉晶衍射(XRD)、红外吸收光谱(IR)的方法,对高岭土-淀粉接枝共聚丙烯酰胺超吸水性复合材料进行表征。结果表明,在超吸水性复合材料的制备中,高岭土粉体的结构依然保存,分散度提高。同时,高岭土粉体表面的羟基、淀粉上的羟基与丙烯酰胺单体等,发生了接枝共聚反应。

关键词 超吸水性复合材料, 高岭土, 丙烯酰胺

中图分类号 TB 34 TQ 326.4 P 619.23⁺ 2

文献标识码 A

超吸水性材料是一种吸水能力特别强的新型功能高分子材料。它可以吸收自身重量的几百倍甚至几千倍的水,而且其保水能力也非常好,即使在加压的情况下也不脱水,或者脱水很少。超吸水性材料已在农林园艺、生理卫生用品、医药、食品、土木建筑日用化工等方面取得了广泛的应用^[1]。通过有机树脂与粘土矿物接枝共聚,可以制备超吸水性复合材料。它不仅将降低超吸水性材料的生产成本,并有可能提高其综合吸水能力^[2]。然而,由于超吸水性复合材料的化学组分较多,结构较复杂,对其接枝机理和结构探讨尚不多见,这阻碍了超吸水性材料的深入研究和更好的应用。本文应用 X-射线粉晶衍射(XRD)和红外吸收光谱(IR)研究手段对高岭土-淀粉接枝共聚丙烯酰胺超吸水性复合材料进行表征。探讨了超吸水性材料的形成机理和相关结构,获得较好的结果。

1 实验

1.1 复合材料的制备

在通氮气保护的条件下,将淀粉与水(按 1:5 的比例)在装有搅拌器、冷凝管、温度计、及导气管的四口瓶中,恒温 80℃、糊化 10 min。然后,冷却至 60℃,加入单体(丙烯酰胺 5 g)、引发剂(硝酸铈铵 10 mg)、交联剂(N,N-亚甲基双丙烯酰胺 1.5 mg)和超细改性矿物粉体(高岭土 0.5 g)的混合液,于 60℃ 恒温水浴反应 3 h。接枝共聚反应后,加入氢氧化钠水溶液于 90℃ 水解。水解反应 3 h 后,水浴冷却至室温。然后将水解产物用蒸馏水浸泡洗涤数次,再用甲醇进行脱水,接着用乙醇脱去超吸水性复合材料中的甲醇。最后经过低温干燥,再粉碎得到小颗粒状的超吸水性复合材料。

1.2 X-射线粉晶衍射(XRD)

将超吸水性复合材料研磨成规定大小的粉末,用荷兰 PHILIPS 公司 X[']Pert-MPD 型 X-射线多晶衍射仪进行测定,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

1.3 红外光谱分析(IR)

将超吸水性复合材料研磨成规定大小的粉末. KBr 压片后,用美国的 Nicolet Nexus 470 傅立叶红外光谱仪进行测定.

2 结果与讨论

超吸水性复合材料的 X-射线粉晶衍射图和红外光谱分析,分别如图 1, 2 所示.

2.1 X-射线粉晶衍射(XRD)的结果和讨论

纯高岭土的 X-射线衍射图、添加高岭土制备出的超吸水性复合材料的 X-射线衍射图,如图 1 所示. 由谱线 a 可以看出, $d(0\ 0\ 1) = 0.714\ 3\ \text{nm}$, $d(0\ 2\ 0) = 0.445\ 7\ \text{nm}$, $d(0\ 0\ 2) =$

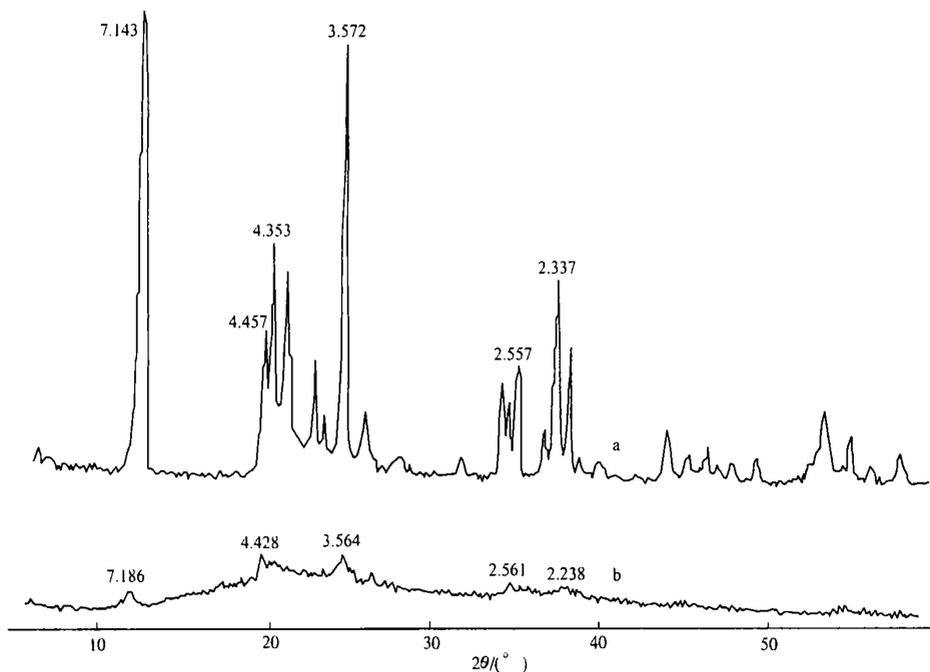


图 1 高岭土和超吸水复合材料的 XRD 谱图

a. 高岭土; b. 超吸水性复合材料

$0.357\ 2\ \text{nm}$, $d(2\ 0\ \bar{1}) = 0.256\ 7\ \text{nm}$, $d(1\ \bar{3}\ 1) = 0.233\ 7\ \text{nm}$ 的 XRD 衍射峰是高岭土的主要强衍射峰^[6]. 经过接枝共聚形成的高岭土-聚丙烯酰胺超吸水性复合材料,高岭土的上述特征衍射峰依然存在,且衍射峰的位置几乎不变(如谱线 b). 它们分别为 $d(0\ 0\ 1) = 0.718\ 6\ \text{nm}$, $d(0\ 2\ 0) = 0.442\ 8\ \text{nm}$, $d(0\ 0\ 2) = 0.356\ 4\ \text{nm}$, $d(2\ 0\ \bar{1}) = 0.256\ 1\ \text{nm}$, $d(1\ \bar{3}\ 1) = 0.233\ 8\ \text{nm}$. 衍射峰的位置几乎不变,表明高岭土的基本结构依然保存,接枝共聚后高岭土的层间距没有发生变化. 进一步比较谱线 a, b, 可以发现接枝共聚后,高岭土的 XRD 衍射峰的强度均明显降低,而且变为宽而平缓的丘状峰. 这一方面是由于谱线 b 是超吸水性复合材料的衍射谱,复合

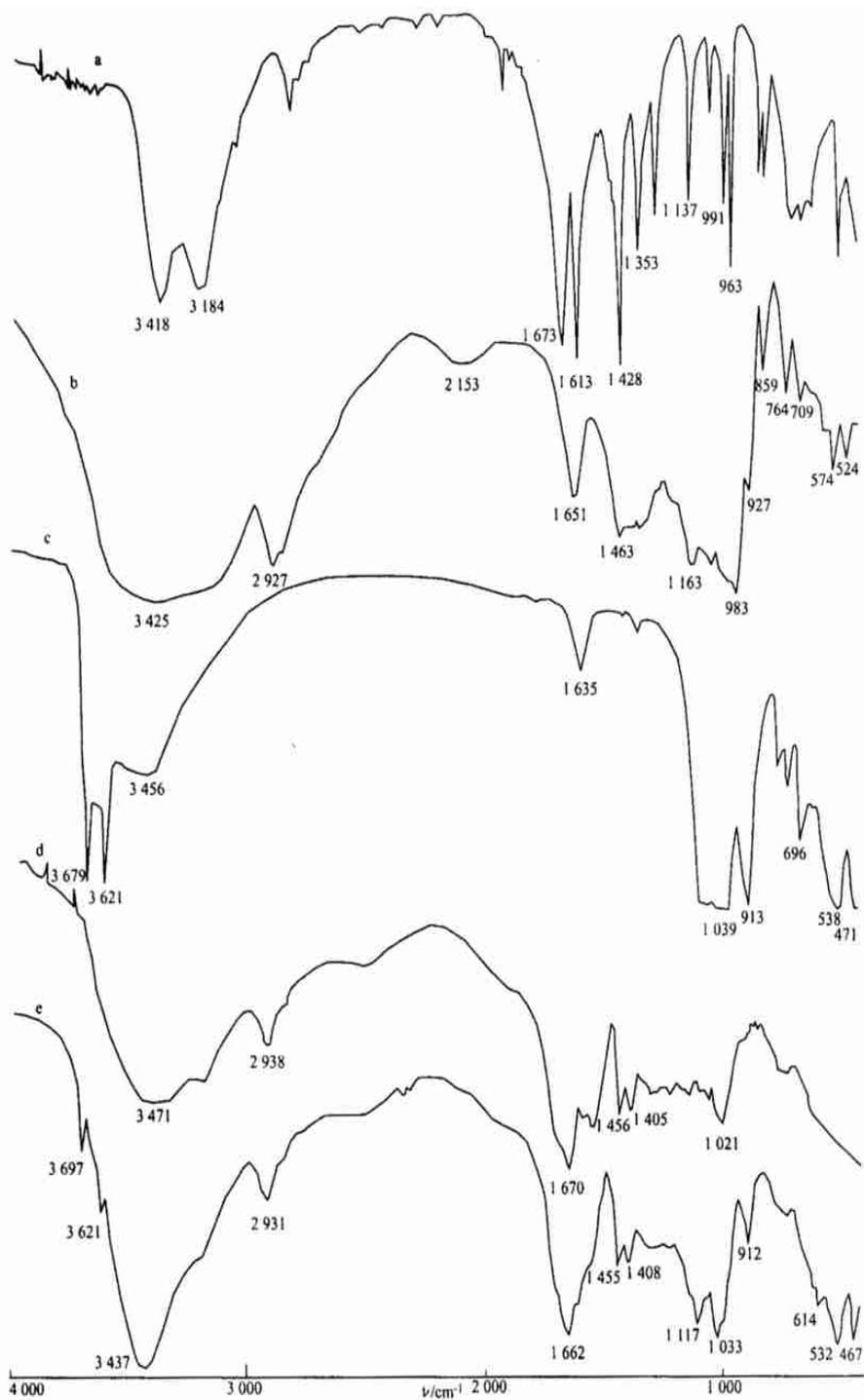


图2 各种反应原料及产物的红外吸收谱图

a. 丙烯酰胺; b. 淀粉; c. 高岭土;

d. 没有添加高岭土的超吸水性材料; e. 添加高岭土的超吸水性材料

材料中还含有其它组分, 高岭土的含量较谱线 a 小. 另一方面, 也是更重要的原因是在溶解和接枝共聚过程中, 高岭土进一步分散, 粒度变小. 由上述实验和分析, 可以认为在接枝共聚过程中, 高岭土主要利用其表面与淀粉和丙烯酸酯等有机单体发生反应, 淀粉和丙烯酸酯等有机单体没有插入到高岭土的层间. 在反应过程中, 高岭土的分散度进一步提高.

2.2 红外光谱分析(IR)的结果和讨论^[6-6]

测定丙烯酸酯、淀粉、高岭土和没有添加高岭土的超吸水性复合材料, 以及添加高岭土的超吸水性复合材料的红外光谱, 结果如图 2 所示.

2.2.1 比较谱线 a 和 d 及 e (1) 在谱线 a 中, $3\ 418\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 153\ \text{cm}^{-1}$ 两尖锐吸收峰为丙烯酸酯的 NH_2 反对称和对称伸缩振动频率吸收峰. $1\ 673\ \text{cm}^{-1}$ 的强谱峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动频率吸收峰(酰胺峰). $1\ 613\ \text{cm}^{-1}$ 为 NH_2 面内变形振动引起的弱吸收峰, 不完全与强的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰分辨开(酰胺峰). $1\ 428\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动的强吸收峰. $1\ 137\ \text{cm}^{-1}$ 为 NH_2 面内摇摆振动的弱吸收峰. $750\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 的宽吸收带为 NH_2 面外摇摆振动的频率吸收峰. $991\ \text{cm}^{-1}$ 和 $963\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰, 分别为乙烯基和亚乙烯基的特征吸收峰. (2) 在谱线 d 中, $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 酰胺的 NH_2 反对称和对称伸缩振动, 两尖锐吸收峰和 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收带叠加成的大包峰. 乙烯基和亚乙烯基的特征吸收峰在谱线 d 中消失, 出现 $2\ 938\ \text{cm}^{-1}$ 环亚甲基 $-\text{CH}$ 伸缩振动的吸收峰. 这一现象, 说明丙烯酸酯发生了聚合反应. 谱线 d 中还出现了羧基特征吸收峰, $1\ 405\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{CO}_2$ 对称伸缩振动吸收峰, $-\text{CO}_2$ 反对称伸缩振动吸收带与酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收带叠加为 $1\ 670\ \text{cm}^{-1}$ 的强吸收峰. (3) 在谱线 e 中, $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 为酰胺的 NH_2 对称和反对称伸缩振动两尖锐吸收峰. 乙烯基和亚乙烯基的特征吸收峰在谱线 e 中消失, 出现 $2\ 931\ \text{cm}^{-1}$ 环亚甲基 $-\text{CH}$ 伸缩振动的吸收峰. 这一现象, 说明丙烯酸酯发生了聚合反应. 在谱线 e 中出现了羧基特征吸收峰, $1\ 408\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{CO}_2$ 对称伸缩振动吸收峰, $-\text{CO}_2$ 反对称伸缩振动吸收峰与酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰叠加为 $1\ 662\ \text{cm}^{-1}$ 的强吸收峰. 以上实验现象分析表明, 丙烯酸酯单体在接枝共聚中发生了聚合反应, 在水解过程中部分酰胺基转化为羧基或羧酸盐.

2.2.2 比较 b 和 d 及 e (1) 比较谱线 b 和 d. 在谱线 b 中, $927\ \text{cm}^{-1}$ 为糖类的 α 型吸收峰, $859\ \text{cm}^{-1}$ 为糖类的 β 型吸收峰, $764\ \text{cm}^{-1}$ 为糖类的 γ 型吸收峰. 在谱线 d 中, 这 3 个强的吸收峰没有出现. (2) 在谱线 b 中, $574\ \text{cm}^{-1}$, $524\ \text{cm}^{-1}$, $418\ \text{cm}^{-1}$ 为淀粉的 $-\text{OH}$ 的平动吸收峰, 这 3 个峰为强的尖锐吸收峰. 在谱线 d 中, 这 3 个峰几乎消失. 在谱线 e 中, 这 3 个峰均变为非常细小的吸收峰. 以上的实验现象表明, 在糊化和接枝共聚过程中, 淀粉上的羟基与两丙烯酸酯等物质发生了反应.

2.2.3 比较谱线 c 和 d 及 e 在谱线 c 中, $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 为高岭土表面 $-\text{OH}$ 的伸缩振动频率吸收峰, $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 为高岭土中四面体片和八面体片的内部 $-\text{OH}$ 的伸缩振动频率吸收峰, $1\ 117\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动频率吸收峰, $796\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ 的对称伸缩振动吸收峰, $1\ 039\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动频率吸收峰, $913\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动频率吸收峰, $754\ \text{cm}^{-1}$ 和 $696\ \text{cm}^{-1}$ 及 $538\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 的伸缩振动频率吸收峰, $471\ \text{cm}^{-1}$ 和 $432\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动频率吸收峰. 在谱线 e 中, $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 这两个强的 $-\text{OH}$ 特殊吸收峰变得很弱, 特别是 $3\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 的强度降低非常多. $913\ \text{cm}^{-1}$ 的 $-\text{OH}$ 弯曲振动频率吸收峰强度也变弱了很多. 这说明在接枝共聚过程中, 高岭土表面的羟基与丙烯酸酯或淀粉等发

生反应. 538 cm^{-1} , 470 cm^{-1} 和 432 cm^{-1} 这几个二八面体的吸收峰在谱线e中的吸收强度依然很强. 这说明-OH 振动峰强度变弱并不是由于在复合材料中的含量减少, 而是由于与丙烯酰胺或淀粉等发生反应引起的. 另一方面, 也说明高岭土的晶体结构没有发生变化. 这与上面X-射线粉晶衍射分析的结果是一致的.

3 结束语

(1) X-射线粉晶衍射分析结果表明, 高岭土-淀粉接枝共聚丙烯酰胺超吸水性复合材料中的高岭土的主要特征衍射峰的强度均显著降低, 但层间距没有发生变化. 实验结果说明高岭土的基本结构在反应过程中没有变化, 但分散度提高, 颗粒度变小. 这很可能是通过其表面羟基等活性点, 与淀粉和丙烯酰胺等单体发生接枝共聚的结果. 因此, 可在此反应体系中, 添加适量的高岭土制备出交联度适中的超吸水性复合材料. (2) 红外光谱分析结果表明, 在反应过程中, 高岭土表面的羟基、淀粉上的羟基和丙烯酰胺上的胺基发生了接枝共聚反应, 在水解过程中部分酰胺基转化为羧基或羧酸盐. 另一方面, 红外光谱分析结果也表明高岭土的晶体结构没有发生变化, 这个结论与XRD 分析的结论一致.

参 考 文 献

- 1 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 1~16
- 2 Wu Jihuai, Lin Jianming, Zhou Meng, et al. Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21(15): 1 032~1 034
- 3 杨于兴. X 射线衍射分析[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1988. 95~104
- 4 谈 天. 谱学方法在有机化学中的应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985. 48~75
- 5 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985. 154~230
- 6 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 55~116

Characterization on Super Hygroscopic Composite Material of Clay-Starch-Acrylamide Graft Copolymer

Wei Yuelin Wu Jihuai

(College of Info. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By applying the methods of X-ray powder diffraction and infrared spectrum, the characterization is carried out on the composite material of clay-starch-acrylamide graft copolymer with super hygroscopy. In preparing composite material with super hygroscopy, structure of kaolinite powder is shown by the result to be unchanged while the diversity is enhanced; and moreover, graft copolymerization occurs on the hydroxy groups over the surface of kaolinite powder, and on the hydroxyl groups over starch and on the monomers of acrylamide.

Keywords composite material with super hygroscopy, kaolinite, acrylamide