

文章编号 1000-5013(2005)04-0365-04

膨润土/聚丙烯酸高吸水材料制备及改性

魏月琳 吴季怀 黄昀 钟金凤

(华侨大学材料科学与工程学院,福建 泉州 362021)

摘要 采用高温快速的水溶液聚合方法,合成膨润土/聚丙烯酸高吸水性复合材料.探讨复合材料制备过程中各种因素,如交联剂用量和膨润土超细粉用量等对复合材料吸水倍数的影响.文中还对复合材料进行表面交联改性.结果表明,改性有利于提高复合材料的吸水倍数和吸水速率.

关键词 高吸水性材料; 丙烯酸; 表面改性; 膨润土

中图分类号 TQ 317; TB 324; TQ 325.7

文献标识码 A

高吸水性材料是一种具有超强吸水能力的新型功能高分子材料,其保水能力非常好,已在农林园艺、生理卫生用品、医药、食品、土木建筑等方面取得了广泛的应用.我们通过有机树脂与粘土矿物粉体进行接枝共聚,水溶液聚合方法,在高温的条件下,制备了一系列粘土/有机树脂高吸水性复合材料.它不仅保持了高吸水性材料的特点,提高高吸水性材料的综合性能,而且显著地降低了产品的成本,具有很好的开发应用前景^[1~6].同时,对材料进行表面交联改性,从而提高了其吸水能力和吸水速率.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1) 试剂. 丙烯酸单体(CP 级,上海五联化工厂),氢氧化钠(AR 级,广东汕头西陇化工厂),过硫酸钾(CP 级,上海化学试剂公司),N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(AR 级,军事医药科学院药材供应站),膨润土超细粉(浙江粘土),甲醛(AR 级,广东汕头西陇化工厂),环氧氯丙烷(AR 级,上海化学试剂公司).

(2) 仪器. 常州 HH-4 恒温水浴锅, JJ-1 电动搅拌器,上海 DZF-6050 真空干燥箱, D/MAX2500 X 射线衍射仪, Nexus-470 傅里叶变换红外光谱仪.

1.2 高吸水性复合材料的制备

将经过真空干燥处理的膨润土超细粉浸泡在丙烯酸单体中 24 ~ 48 h,使膨润土充分浸润.在装有搅拌装置的敞开反应器中,加入一定质量比的膨润土和丙烯酸单体,在一定的搅拌转速下滴加氢氧化钠溶液进行中和反应.当反应体系温度为 90 °C 左右时,加入交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的水溶液和引发剂过硫酸钾的水溶液,搅拌数分钟.反应发生轻度爆聚,聚合反应完成.产品经干燥、粉碎、筛分,得淡黄色高吸水性复合材料颗粒.在综合考虑各影响因素的基础上,选用了正交实验方案,结果和讨论中的数据是因素的优化平均结果.

1.3 高吸水性复合材料吸水速率和吸水倍率的测定^[1~2]

准确称取 0.1 g 粒径范围为 100 ~ 200 目的高吸水性复合材料于烧杯中,每间隔 10 s 依次称量高吸水性复合材料水凝胶的质量(g),分别为 $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$.按公式 $V_n = (m_n - m_{n-1})$ 计算.式中, V_n 高吸水性复合材料在 $(n \times 10 - 9) \sim (n \times 10)$ s 内的平均吸水速率 V_n .即在每 10 s 内 1 g 的高吸水性复合材料平均 1 s 内能够吸收的水的质量.高吸水性复合材料吸水倍率的测定,参见文[1]

收稿日期 2005-04-03

作者简介 魏月琳(1976-),女,讲师,硕士,主要从事功能性复合材料的研究. E-mail: huangyf @hqu.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(59772034);福建省重大科研基金资助项目(2002H002);华侨大学科研基金资助项目(03 HZR03)

2 结果和讨论

2.1 X射线衍射的测试结果

图 1 中谱线 a 是膨润土超细粉体的 X-射线衍射谱图,谱线 b 是膨润土/聚丙烯酸高吸水性复合材料的 X-射线衍射谱图.由图 1 可看出,谱线 a 的 $d_{(001)} = 12.44 \times 10^{-10} \text{ m}$,则判断该膨润土为钠基膨润土.比较图 1 谱线可以发现,复合材料的衍射峰位和纯的膨润土的衍射峰位基本相同.这表明膨润土的基本结构依然保存.聚合后的膨润土层间距没有发生变化,说明在聚合过程中膨润土主要利用其表面与丙烯酸单体发生反应,丙烯酸单体没有插入到膨润土的层间^[3].

2.2 傅里叶红外光谱测试结果

图 2 中谱线 a, b, c 分别是膨润土超细粉体、没添加膨润土的聚丙烯酸高吸水材料(中和度为 70 %)

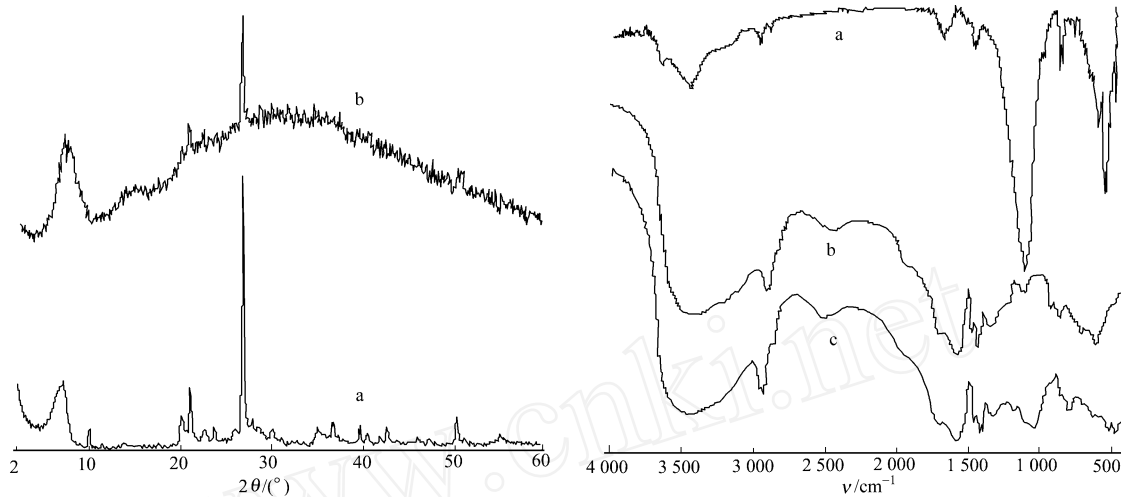


图 1 膨润土/聚丙烯酸复合材料的 XRD 谱图

图 2 膨润土/聚丙烯酸复合材料的红外谱图

和膨润土/聚丙烯酸高吸水性复合材料的傅里叶红外光谱图.图 2 谱线 a 在 $1\,045 \text{ cm}^{-1}$ 处出现钠基膨润土的 Si - O - Si 伸缩振动吸收峰.这是因为钠离子弱水化能力,消除了钠离子通过 H_2O 作用对 Si - O 表面的氢键影响,同时使 Si - O - Si 键增强.所以在钠基膨润土中, Si - O 键的吸收大大增强,在 800 cm^{-1} 处出现 Al - OH 的强吸收峰, 526 cm^{-1} 处出现 Si - O - Mg 的吸收峰, 468 cm^{-1} 处出现 Si - O - Fe 的吸收峰.图 2 谱线 b, c 中,在 $1\,629 \text{ cm}^{-1}$, $1\,567 \text{ cm}^{-1}$, $1\,450 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 - COONa 中的羰基伸缩振动峰,在 $1\,410 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 - COOH 的羰基弯曲振动峰.比较谱线 b, c, 在谱线 c 中出现了 $1\,040 \text{ cm}^{-1}$, 796 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 465 cm^{-1} 等膨润土的 Si - O 键特征峰,而在谱线 b 中没有.这说明膨润土已经掺入到聚丙烯酸有机树脂中,同时也表明膨润土的基本结构没有破坏.比较图 2 的谱线 a, c 可以发现,谱线 a 中的 $1\,045 \text{ cm}^{-1}$ 的 Si - O 键强吸收峰和 800 cm^{-1} 的 Al - OH 等强吸收峰在谱线 c 中变弱.我们推断一方面因为膨润土在复合材料中的含量相对较少,所以吸收峰减弱;另一方面,膨润土可能利用表面或层间的羟基和聚丙烯酸有机树脂发生了某种形式的结合,所以与羟基有关的吸收峰在谱线 c 中都发生了变化.

2.3 交联剂用量对高吸水性复合材料吸水倍数的影响

图 3 为膨润土/聚丙烯酸高吸水性复合材料中,交联剂用量与吸水倍数(Q)的关系.当交联剂的质量分数 w_1 小于 0.001 时,复合材料的吸水倍数随着交联剂量的增加而增加;当 $w_1 = 0.001$ 时,复合材料的吸水倍数最高;当 w_1 继续增加,复合材料的吸水倍数下降.这是因为复合材料的交联密度增大,形成的吸水网络空间小,高分子树脂可笼络的水分子的数量受到了限制,复合材料吸水倍数降低.特别是当交联剂质量分数小于 0.000 5 时,高分子树脂的有效交联点无法形成吸水网络,复合材料吸水后的凝胶非常软,处于半溶解的粘稠状,难以测定产品的吸水倍数.在本文的实验条件下,加入一定量的膨润土超细粉体,可以使膨润土的表面活性点和交联剂一起对复合材料的交联密度产生协同作用,使制备出的复合材料具有的一定凝胶强度^[4,5].

2.5 膨润土用量对高吸水性复合材料吸水倍数的影响

图 4 是膨润土/聚丙烯酸复合材料中,膨润土的质量分数 w_2 与复合材料吸水倍数的关系.由图 4 可以知道,复合材料的吸水倍数随着膨润土质量分数 w_2 的增加而逐渐降低.当膨润土的质量分数 w_2 为

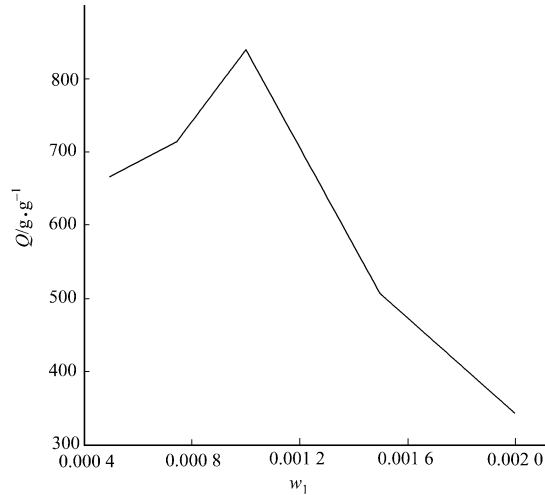


图 3 交联剂用量对吸水倍数的影响

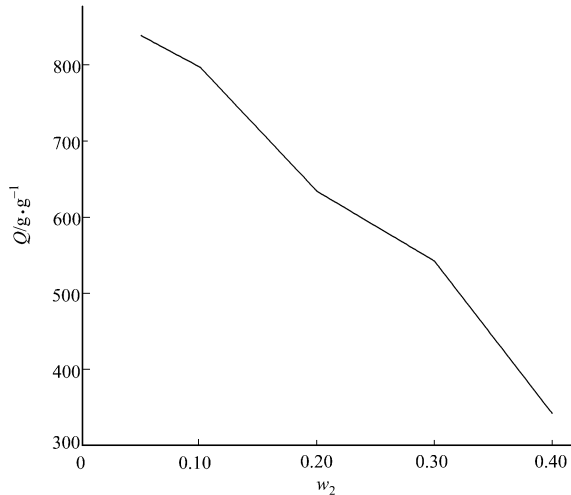


图 4 膨润土用量对吸水倍数的影响

0.05~0.10 时,复合材料的吸水倍数较高.我们使用经过超细化的膨润土粉体,且在聚合反应前预先将膨润土粉体浸泡在丙烯酸单体溶液中,可以使膨润土粉体高度分散.在引发剂和交联剂的作用下,膨润土可以利用表面和层间的活性点与丙烯酸单体反应,形成以膨润土超细粉为网络交联点的适度交联的吸水网络.如果膨润土质量分数太多,膨润土粉体不能和有机树脂有效复合,过多的量填充在吸水网络的空间,导致膨润土粉体和聚丙烯酸树脂分层,严重影响复合材料吸水倍数和吸水性能.添加适量膨润土超细粉,可以制备出具有一定凝胶强度的复合材料,而且可以有效减少粘壁现象产生,有利于材料的后处理^[5,6].

2.5 高吸水性复合材料的表面交联改性

将交联剂(甲醛、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、环氧氯丙烷)配制成 0.01 mol·L⁻¹的水溶液.然后,将交联剂溶液均匀喷洒在粒径为 100~200 目的高吸水性复合材料的小颗粒表面,浸渍 15~20 min,再于 60℃ 烘箱中反应 24 h.最后,将吸水材料进行研磨、分散,得到交联改性的高吸水性复合材料.测试该复合材料的吸水速率(v)和吸水倍数,如图 5、6 所示.由图 5 可见,用甲醛、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、环

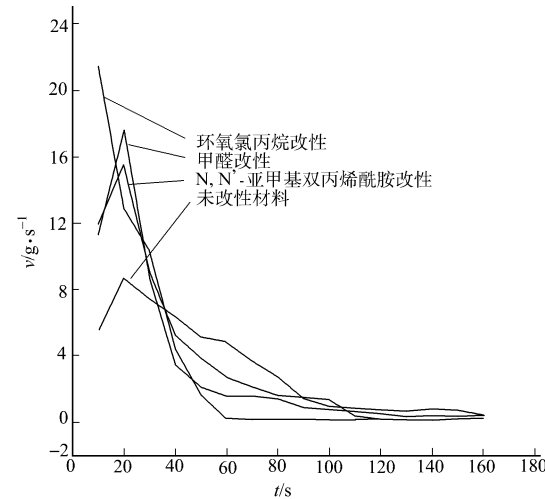


图 5 复合材料的吸水速率与时间关系

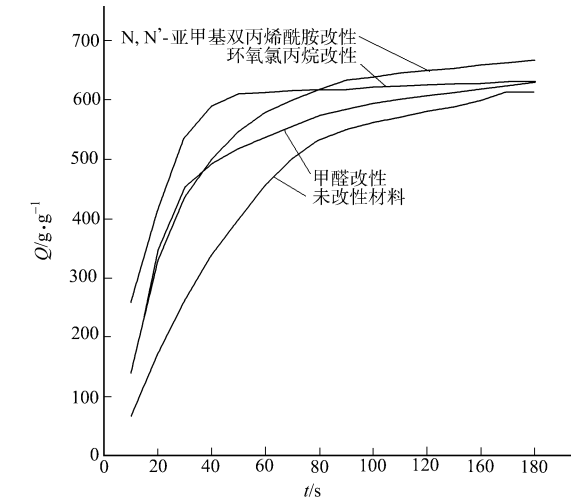


图 6 复合材料的吸水倍数与时间关系

氯丙烷改性后的高吸水性复合材料,其吸水速率和原复合材料吸水速率的趋势大致相同.即开始的吸水速率较快,然后趋于缓和.但是,经过改性的复合材料的吸水速率明显高于未改性的复合材料.由图 6 可见,原吸水性复合材料吸水的半饱和时间为 36 s,用环氧氯丙烷、甲醛、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺改性后的吸水性复合材料,其吸水的半饱和时间(s)分别提高为 14,18 和 21.实验结果表明,对高吸水性复合

材料进行表面的交联改性是有效的,特别是用环氧氯丙烷进行改性后的高吸水性复合材料,达到饱和吸水倍数一半的时间,即半饱和时间仅为原吸水性复合材料的 $2/5$ 。

由于高吸水复合材料吸水能力非常强,在吸水时,与水接触后马上在吸水材料的表面形成一层软凝胶,阻碍了水分子进入吸水材料的内部,这就形成了表面凝胶化,像“未和开的面团”一样,成了芯不吸水的夹芯物。所以,高吸水性材料的吸水能力和速度显著降低。为了避免这种现象,促进水的均匀渗透,提高吸水速率及吸水倍数,必须对高吸水性复合材料的表面进行改性。表面的亲水基团与交联剂反应而交联化,使复合材料表面的交联密度变大,复合材料内部的交联密度相对变小。这样使吸水材料形成一种由表及里,交联密度逐渐变小的梯度材料。这种改性后的吸水性材料与水接触时,不会产生表面凝胶化,促进了水均匀渗透至内部,从而显著提高了吸水材料的吸水能力和吸水速率。由于吸水粒子表面的交联密度变大,可以笼络的水分子的空间变小了,所以被吸附的水分子也就变少了。水分子的活动性减弱,水分子与水分子之间的相互作用变强了。它们可以更牢固地被吸水材料包裹在相对更小的空间网络中,从而在吸水树脂的表面形成了一层相对较密的吸水膜。这样就可以将吸水材料内部的水分子包围起来,使内部的水分子不容易逃逸出来,从而提高了吸水材料的吸水能力。

3 结束语

(1) 采用高温快速引发的水溶液聚合法,制备出吸水倍率为 $600 \sim 900$ 倍的膨润土/聚丙烯酸高吸水性复合材料,该高吸水性复合材料的半饱和时间为 36 s 。(2) XRD 测试和傅里叶红外光谱测试分析表明,膨润土超细粉体通过表面羟基等活性点和丙烯酸单体发生了某种形式的结合。(3) 通过对膨润土/聚丙烯酸高吸水性复合材料进行表面交联改性,可以提高高吸水性复合材料的吸水倍数和吸水速率。

参 考 文 献

- 1 Wu Jihuai, Lin Jianming, Zhou Meng, et al. Synthesis and properties of starch-graft-acrylamide/clay superabsorbent composite [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(15): 1 032 ~ 1 034
- 2 Lin Jianming, Wu Jihuai, Yang Zhengfang, et al. Synthesis and properties of poly-acrylic acid/ mica superabsorbent composite [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, 22(6): 422 ~ 424
- 3 魏月琳, 吴季怀. 高岭土-丙烯酰胺系超吸水性复合材料表征[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2002, 23(4): 412 ~ 416
- 4 林松柏, 林建明, 吴季怀, 等. 聚丙烯酸/绢云母超吸水性复合材料的合成与性能研究[J]. *矿物学报*, 2003, 23(1): 1 ~ 6
- 5 林建明, 林松柏, 吴季怀, 等. 聚丙烯酸/绢云母超吸水性复合材料的表征[J]. *矿物学报*, 2003, 23(1): 7 ~ 11
- 6 Wu Jihuai, Wei Yuelin, Lin Jianming, et al. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite[J]. *Polymer*, 2003, 44(21): 6 513 ~ 6 520

Synthesis and Modification of Bentonite/ Polyacrylic Acid Composite with High Water Absorbency

Wei Yuelin Wu Jihuai Huang Yunfang Zhong Jinfeng

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract The present work deals with the composite of bentonite/polyacrylic acid, a superior water absorbent. The composite was synthesized by adopting the method of polymerization in aqueous solution at high temperature and at high speed. Moreover, the authors inquire into the effects of various factors on the water absorbency of this composite. These factors include amount of crosslinking agent, amount of ultrafine bentonite powder. Surface crosslinking modification of the composite has also been used to improve its water absorbency both in amount and speed, as indicated by the results.

Keywords material with high water absorbency, acrylic acid, surface modification, bentonite