

文章编号: 1000-5013(2007)03-0282-05

膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料的表征

谢奕明, 吴季怀

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用反相悬浮聚合法, 制备出吸水率为 1 300 倍的膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料. 通过扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(IR)和热分析(TG)等对样品进行表征和分析. 结果表明, 膨润土在聚合过程中除了层间距有所增大外, 基本结构不变, 但分散度提高; 超吸水性复合材料的热稳定性提高, 进一步证明超吸水性复合材料中存在结合水和非结合水, 且存在交联网状结构.

关键词: 超吸水性复合材料; 膨润土; 聚丙烯酸钠; 表征

中图分类号: TB 383; TD 875⁺.5; TQ 325.7

文献标识码: A

超吸水树脂是一种吸水能力特别强的功能高分子材料, 可吸收自身重量几百倍至几千倍的水. 由于超吸水树脂保水能力非常强, 使其在卫生巾、纸尿裤、土壤保水剂、农业化肥及药物控制释放剂等方面得到广泛应用^[1]. 蒙脱石是 2:1 型层状粘土矿物, 其单位晶胞是由 2 片朝里的 Si-O 四面体中夹一片 Al-O 或 Mg-O 八面体组成, 由于组成蒙脱石的八面体片中发生类质同相置换, 使蒙脱石结构层带负电荷, 因此层间必然出现相应的阳离子和水分子. 蒙脱石的层间域具有层间交换、层间吸附、层间催化、层间聚合、层间柱撑等特性, 利用蒙脱石层间域的特性开发新的功能材料已成为近年研究的热点. 膨润土是以蒙脱石为主要成分的层状硅酸盐粘土矿物, 由于其粉体具有较大的比表面积和优良的吸湿性及吸水膨胀性^[2-6], 故可用来与聚丙烯酸钠单体复合. 聚丙烯酸钠树脂是一类吸水率高、吸水速度快的超吸水性树脂. 研究两者的复合, 合成有高吸水率的复合材料, 对膨润土开发和应用、降低吸水材料的成本、提高超吸水性材料凝胶的强度、稳定性和分散性等, 具有很好的开发应用前景. 本文通过谱学分析, 研究了聚丙烯酸钠/膨润土超吸水性复合材料的结构和形成机理.

1 实验

1.1 原料

丙烯酸(CP 级)、环己烷(CP 级)、司班 60(AR 级)(中国药物集团上海化学试剂公司)、氢氧化钠、过硫酸钾(CP 级, 广东汕头西陇化工厂)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(AR 级, 湖南湘中精细化学品厂)、十二烷基苯磺酸钠(AR 级, 上海化学试剂站中心化工厂)、膨润土(浙江临安膨润土总厂).

1.2 仪器与设备

SXJQ-1 型数字直流无级调速搅拌器, HH-S 型水浴锅, KQ-250E 型医用超声波清洗仪, PL 2002 型电子天平, TA 5200 型差热-热重联用仪(美国 TA 公司), MDSC 2910 型调制差示扫描量热仪(美国 TA 公司), Nexus-470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力(Nicolet)公司), D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪(日本理学(Rigaku)公司), S-3500N 型扫描电子显微镜(日本日立公司), 氮气保护装置, 烘箱.

1.3 实验方法

实验采用反相悬浮共聚法. 在带有搅拌器、回流冷凝管及氮气导管的三口反应瓶中, 加入计量的环己烷、司班 60、十二烷基苯磺酸钠, 升温溶解. 将计量的膨润土溶于氢氧化钠溶液中, 置超声波仪中振荡

收稿日期: 2007-01-11

作者简介: 谢奕明(1973-), 男, 讲师, 主要从事复合材料的研究. E-mail: ymxie@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50572030/E0207)

5 min,并于冷却条件下中和丙烯酸,然后加入计量的过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺.在氮气保护下,将此混合液倒入三口反应瓶中,在一定的搅拌速度和温度下反应 1.5 h.过滤分离出固体粒子,干燥至恒重,可得到粒状吸水性复合材料.

1.4 测定与表征

吸水率测定采用过滤法.准确称取 0.5 g 树脂置于 1 L 烧杯中,加入 1 L 蒸馏水,静置等树脂吸水饱和后,用 0.15 mm(100 目)网筛将游离的水滤去,并使凝胶在网筛上静置 15 min,然后称出凝胶重量,计算吸水率(Q).用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、差热-热重联用仪、调制差示扫描量热仪等仪器分别对样品进行表征^[7].

2 结果与讨论

2.1 超吸水性材料的形态分析

超吸水性复合材料的电镜扫描,如图 1 所示.图中, w 为膨润土的质量分数.由图 1 可以看出,未添加膨润土($w = 0\%$)的超吸水性复合材料的粒径比较大,分布范围比较广,如较大颗粒的直径 $d = 120\ \mu\text{m}$,较小颗粒的直径 $d < 10\ \mu\text{m}$,且其形貌是表面比较光滑和有规则的椭圆形;而添加膨润土的超吸水性复合材料的粒径明显地比较小,分布范围也相对较小,如其较大颗粒的直径 $d = 14\ \mu\text{m}$,较小颗粒的直

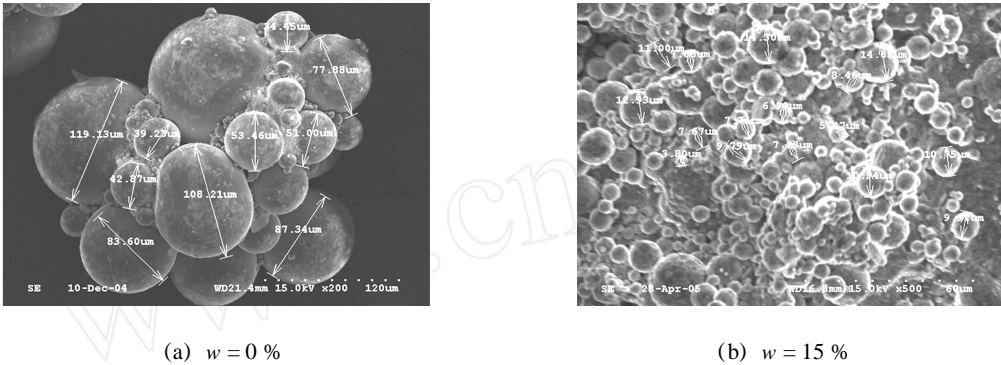


图 1 超吸水性复合材料的电镜照片

Fig. 1 The SEM graph of superabsorbent composites

径 $d = 4\ \mu\text{m}$,且其表面比较粗糙和不规则,分散性相对较好.这可能是由于在反相悬浮聚合过程中,膨润土添加到超吸水性复合材料中起到分散剂的作用,因而形成的颗粒较小.同时,由于膨润土本身是具有一定体积的不规则的粉末,所以形成的颗粒规则性比较差.

2.2 红外光谱分析

超吸水性复合材料的红外光谱 (FTIR) 图,如图 2 所示.图中, x 为中和度.比较图 2(a),(b)可以发

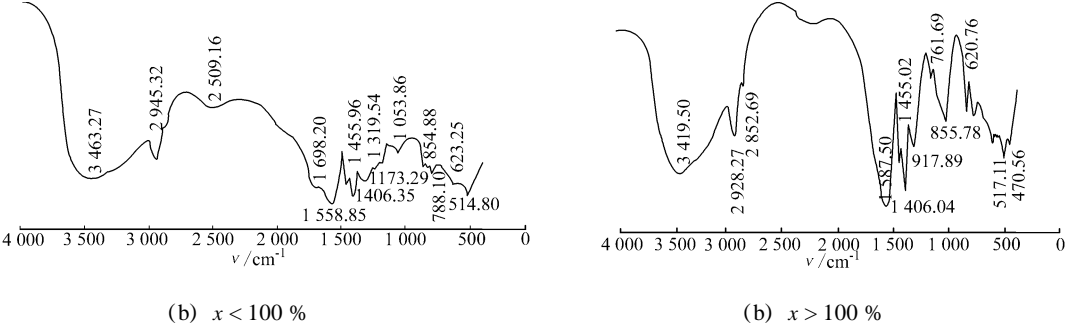


图 2 膨润土的超吸水性复合材料的红外谱图

Fig. 2 FTIR of superabsorbent composite

现,在图 2(b)中, $3\ 419.5\ \text{cm}^{-1}$ 为聚丙烯酸钠的羟基($-\text{O}-\text{H}$)宽吸收带, $2\ 928.27\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{C}-\text{H}$ 的不对称伸缩振动吸收带, $1\ 567.50\ \text{cm}^{-1}$ 为羧基 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, $1\ 406.04\ \text{cm}^{-1}$ 为羧酸根离子弯曲振动的特征吸收峰.在图 2(a)中, $1\ 698.28\ \text{cm}^{-1}$ 为羧酸基团的吸收峰,而在图 2(b)中没有 $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 的羧酸基团的吸收峰.根据理论分析,中和度(x)小于 100% 的产品应该是丙烯酸与聚丙烯酸钠的共聚物,

而中和度大于 100 % 的产物只是丙烯酸钠的共聚物. 理论分析结果与红外光谱测定的结果一致.

2.3 X射线粉晶衍射

膨润土和超吸水性复合材料的 X 射线衍射(XRD)图,如图 3 所示. 由图 3(a)可以看出, $d(001) = 1.2356 \text{ nm}$, $d(011) = 0.4441 \text{ nm}$, $d(021) = 0.4237 \text{ nm}$, $d(005) = 0.3324 \text{ nm}$, $d(130) = 0.2555 \text{ nm}$, $d(120) = 0.2447 \text{ nm}$, $d(007) = 0.1813 \text{ nm}$ 的 XRD 衍射峰是膨润土的主要强衍射峰. 反相悬浮聚合形成的膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料,膨润土的特征衍射峰依然存在,分别为 $d(001) = 1.4438 \text{ nm}$, $d(011) = 0.4476 \text{ nm}$, $d(021) = 0.4227 \text{ nm}$, $d(005) = 0.3239 \text{ nm}$, $d(130) = 0.2562 \text{ nm}$, $d(120) = 0.2520 \text{ nm}$, $d(007) = 0.1814 \text{ nm}$,如图 3(b)所示. 除了 001 晶面层间距有所增大外,其他衍射峰的位置几乎不变. 这表明膨润土的基本结构不变,而由于少量的反应性单体插入到膨润土的层间,使得层间距发生膨胀. 另一方面,比较图 3(a), (b) 可以发现,反相悬浮聚合后膨润土的衍射峰的强

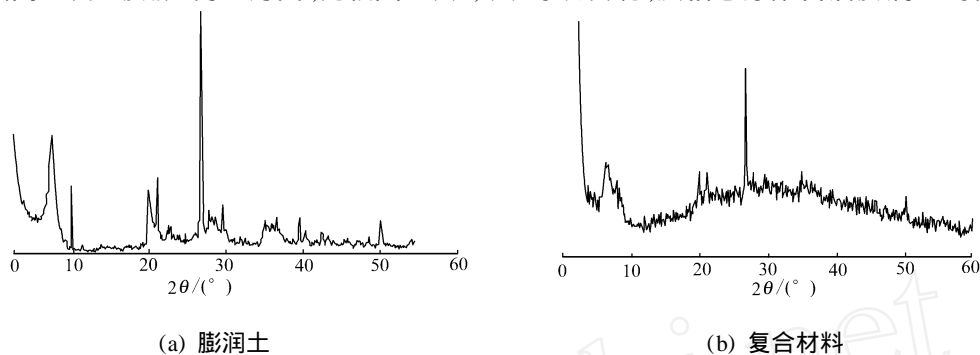


图 3 膨润土和超吸水性复合材料的 X-射线衍射图

Fig. 3 XRD of bentonite and superabsorbent composite

度都显著降低,且变为宽而平缓的丘峰状. 一方面,这是由于图 3(b)是超吸水材料的衍射图,膨润土的质量分数比较小,主要成分是聚丙烯酸钠;另一重要的方面是,在超声波振荡溶解和反相悬浮聚合的过程中,膨润土进一步分散,力度变小,结晶程度发生变化. 通过以上实验和分析,可以认为在反相悬浮的过程中,膨润土利用其表面与丙烯酸钠单体发生反应,在反应过程中膨润土得到进一步的分散.

2.4 热重分析

图 4 为超吸水性复合材料的热重分析(TGA)图. 由图 4(a)可知,已经烘干的试样质量从 40 左右开始缓慢下降. 这是因为超吸水性材料极易吸水,使得试样中含有的非结合水、结合水和结晶水逐渐消失. 在 453 以后,有机物才出现快速的分解,这是由于超吸水性材料里面的有机物发生了分解和氧化反应. 在 453 之前,试样的失去质量只有 10 % 左右;在 730 之前,热质量损失 40 % 左右;当温度达到 1 000 以后,有机物才分解完全,试样的质量趋于恒定,剩余物质为掺入的不反应的膨润土矿物

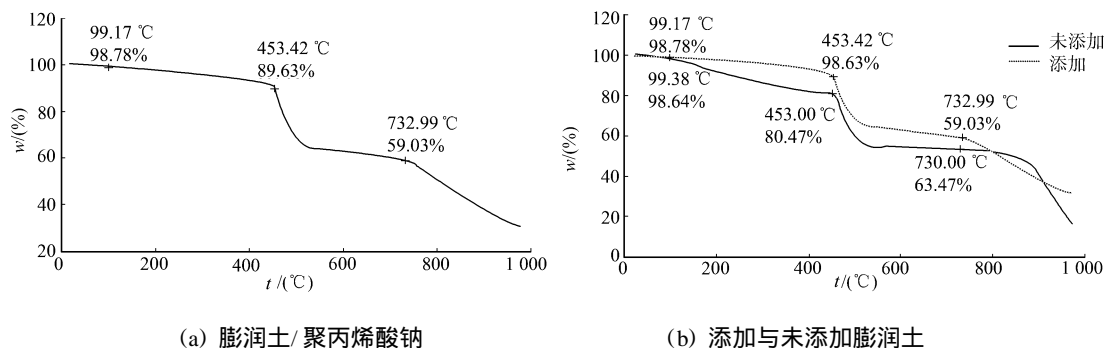


图 4 超吸水性复合材料的 TGA 图谱

Fig. 4 TGA curve of superabsorbent composite

和未分解的有机物及部分分解的产物,最后,试样的残留质量分数为 30 %. 说明该膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料具有较好的热稳定性. 由图 4(b)可见,在 800 以前,添加膨润土的超吸水性复合材料的热重分析(TGA)谱线位于未添加膨润土的超吸水性复合材料的 TGA 谱线之上. 由此可见,添加膨润土的超吸水性复合材料比未添加膨润土的超吸水性复合材料有较好的热稳定性.

2.5 差示扫描量热法

图 5 为超吸水性复合材料的水凝胶差示扫描量热法(DSC)图谱. 图中, Q 为热流. 由图 5(a),(b) 可见,它们各自都有 3 个吸热峰,第 1 个吸热峰为冰的熔融峰,即水凝胶里吸收的冻结水由冰变为液态水的相变吸热峰;第 2 个吸热峰为游离水(自由水)的气化吸热峰,其温度都小于 100 ,相当于纯水的沸点;第 3 个吸热峰为结合水的气化吸热峰,其温度都大于 100 .这是因为在超吸水复合材料的水凝胶里的水存在 3 个状态,即结合水、中间水和游离水.图 5(a)的第 2 和第 3 个吸热峰明显地比图 5(b)的第 2 和第 3 吸热峰宽,即其值比较大,进一步说明了添加膨润土可提高超吸水性复合材料与水的结合力.

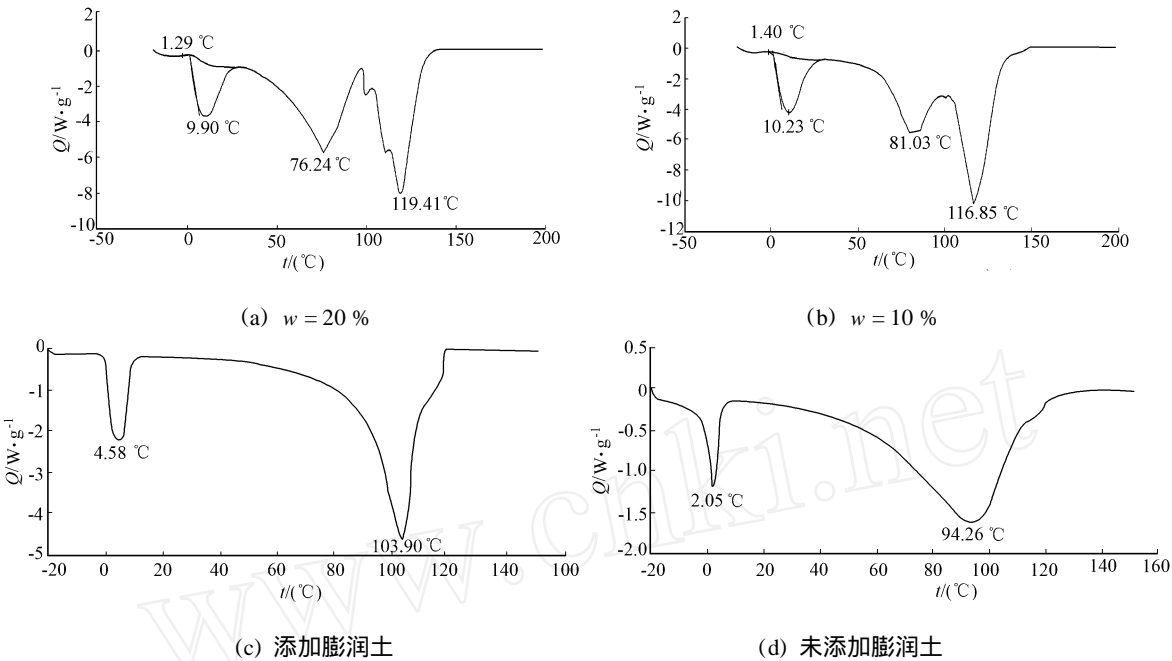


图 5 超吸水性复合材料的水凝胶 DSC 图谱

Fig.5 DSC curve of hydrogel of superabsorbent

由图 5(c),(d) 可见,在升温速度为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,它们都只有两个吸热峰,第 1 个为熔融吸热峰,第 2 个为气化吸热峰;添加膨润土的超吸水复合材料的吸热峰值,都比未添加膨润土的超吸水性复合材料的吸热峰值大,它们分别是 4.58,103.9 和 2.05,94.26 ;与图 5(a),(b) 相比,不冻结水和冻结水的吸热峰没有分开,变成只有一个峰.这可能是由于升温速率的影响,使得从图谱上只看到一个宽的气化吸热峰,该峰包括了不冻结水和结合水的气化吸热峰.

2.6 结构形态分析

超吸水性材料具有轻度交联的三维网络结构,它们的主链大多是聚丙烯酸钠,侧链因单体的不同而不同,常带有羧基、羟基、酰胺基等亲水性基团.因而超吸水性材料不仅不溶于水,也不溶于常规的有机溶剂.图 6(a) 为超吸水性复合材料材料干样切面的扫描电子显微镜(SEM)图.从图 6(a) 中可见,该超吸水性材料具有像 ABS 塑料那样的“海岛”型微相分离结构,为聚合物粒子的无规堆砌物.颜色较浅呈凹凸不平状的为聚合物粒子,颜色较浅呈沟壑状的为粒子之间的空隙,粒子与空隙分布不均匀,呈“海岛结构”.粒子越小,分散度越高;空隙越大,可包

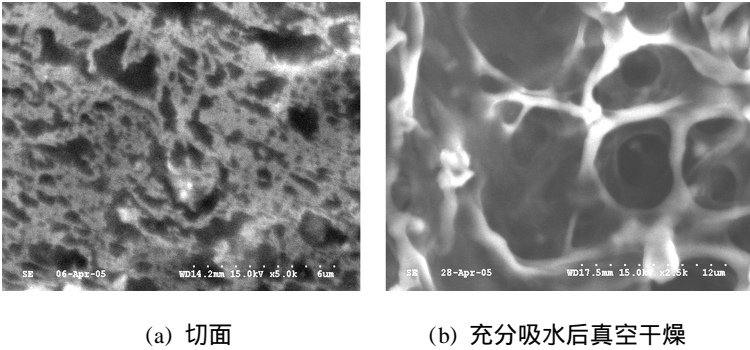


图 6 干样 SEM 图

Fig.6 The SEM graph of the section of dry sample

裹的水分越多,吸水率越高.图 6(b)为超吸水性复合材料充分吸水真空干燥后的扫描电子显微镜(SEM)图.从图 6(b)中可见,该超吸水性材料具有三维的网状结构,吸水性高分子网络为交联的网状结构形态,水分子可保存在网络间的孔隙内,而图中网络间的孔洞为充分吸水的超吸水性复合材料真空干燥后,失去的水分子所占据的位置.这进一步证明了超吸水性复合材料存在交联的网状结构.

3 结束语

随着膨润土质量分数的增加,树脂吸水率将会下降,但在质量分数为 20 %的情况下,树脂仍具有较高的吸水率.通过对膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料进行扫描电镜形貌分析、X 射线粉晶衍射、红外光谱及热重和差示扫描量热表征,可以认为该膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料具有较好的分散性,粒径在 10 μm 的范围内,膨润土得到进一步分散;添加膨润土的聚丙烯酸钠超吸水性复合材料的热稳定性得到进一步提高,进一步证实了超吸水性复合材料的凝胶中存在结合水 and 非结合水,具有三维的空间网状结构.

参考文献:

- [1] 吴季怀,林建明,魏月琳,等.高吸水保水材料[M].北京:化学工业出版社,2005:100-110.
- [2] 鞠建英,申东铨.膨润土在工程中的开发与应用[M].北京:中国建材出版社,2003:211-215.
- [3] 谢奕明,吴季怀.反相悬浮法制备膨润土-聚丙烯酸钠影响因素的研究[J].化工新型材料,2004,32(6):16-18.
- [4] WU Ji-huai, LIN Jian-ming, ZHOU Meng, et al. Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/ clay superabsorbent composite [J]. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 1032-1034.
- [5] OMIDIAN H, ZOHURIAAN-MEHR M J. DSC studies on synthesis of superabsorbent hydrogels [J]. Polymer, 2002, 43(2): 269-277.
- [6] WU Ji-huai, WEI Yue-ling, LIN Jian-ming, et al. Study on starch-graft-acrylamide/ mineral powder superabsorbent composite [J]. Polymer, 2003, 44: 6513-6520.
- [7] 林建明,林松柏,吴季怀,等.聚丙烯酸盐/绢云母超吸水性复合材料的表征[J].矿物学报,2003,23(1):7-11.

Characterization of Poly Sodium Acrylate/ Bentonite

Superabsorbent Composite

XIE Yi-ming, WU Ji-huai

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Qianzhou 362021, China)

Abstract: The poly (sodium acrylate)/ bentonite superabsorbent composite with water absorbency 1 300 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ was synthesized by inverse suspension polymerization reaction. The product is characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectra (IR), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) analysis. It was found that the structure of bentonite did not change, disperse property and thermal stability of the superabsorbent composites was enhanced by adding bentonite powder. It was also confirmed that the bonding water and non-bonding water exist in the gel of superabsorbent composites. The structure of superabsorbent composite is reticulation.

Keywords: bentonite; sodium acrylate; superabsorbent composite; characterization

(责任编辑:黄仲一)