

文章编号: 1000-5013(2007)04-0385-05

# 海藻酸钠改性膨润土/聚(丙烯酸钠-丙烯酰胺) 高吸水性复合材料的合成及性能

张传娟, 林建明, 吴季怀, 唐群委

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 以丙烯酸和丙烯酰胺为单体, 采用新型水溶液聚合法, 制备海藻酸钠改性的膨润土/聚(丙烯酸钠-丙烯酰胺)高吸水性复合材料. 采用正交实验, 考察交联剂、引发剂、中和度、海藻酸钠、膨润土及单体质量比等因素对吸水倍率的影响. 结果表明, 当膨润土质量分数为 30% 时, 该高吸水性复合材料仍可吸收自身重量 1 200 多倍的蒸馏水. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)与扫描电子显微镜(SEM)分析表明, 单体与矿物结合良好.

**关键词:** 海藻酸钠; 高吸水性; 复合材料; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 膨润土

**中图分类号:** TB 34; TQ 317; TQ 325.7; TQ 326.4

**文献标识码:** A

高吸水性树脂又称为超强吸水剂, 是一种应用广泛的功能高分子材料. 由于其能吸收几百甚至上千倍自身重量的水, 并且保水性很强, 被广泛应用于农林园艺、食品、医药卫生、土木建筑、石油化工等领域<sup>[1]</sup>. 目前, 国内外对高吸水树脂的研究热点主要集中在以下 3 个方面. (1) 提高材料的综合性能(包括吸水保水性、耐盐性、吸水速率和凝胶强度等). (2) 降低生产成本. (3) 探索新的合成方法和工艺. 本实验采用新型水溶液聚合法, 通过添加无机填料膨润土, 降低了材料成本, 并提高了其综合性能. 此外, 天然高分子海藻酸钠具有很好的耐盐性<sup>[2-3]</sup>, 本文利用海藻酸钠的加入, 提高了高吸水性复合材料的耐盐性, 并使其具有了生物降解性.

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与原料

海藻酸钠(化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司), 丙烯酸、丙烯酰胺(化学纯, 广东光华化学有限公司), 氢氧化钠(分析纯, 广东汕头市西陇化工厂), 过硫酸钾(分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司), N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(化学纯, 湖南湘中精细化学品厂), 膨润土(超细粉, 浙江临安膨润土总厂).

### 1.2 实验仪器

HH-S 型恒温水浴锅(江苏国胜实验仪器厂), DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司), PL2002 型电子分析天平(北京塞多利斯天平有限公司), MF10Basic 型粉碎机(德国), Nicolet Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国), HITACHI S-3500N 型扫描电子显微镜(日本).

### 1.3 高吸水性复合材料的制备

在冰水浴条件下, 将丙烯酸单体溶液用 NaOH 中和至所需中和度, 并将海藻酸钠、膨润土与丙烯酰胺单体加入上述溶液中. 将盛有该混合溶液的烧杯转移至 80 ℃水浴中加热, 加入交联剂(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺)和引发剂(过硫酸钾)溶液, 搅拌均匀并使聚合反应完全, 得到含水量较高的半成品. 剪碎后

收稿日期: 2006-10-28

作者简介: 张传娟(1979), 女, 硕士研究生, 主要从事高吸水性复合材料的研究; 通信作者: 林建明(1963), 男, 教授, E-mail: jmlin@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省新材料与器件重大专项课题(2004H201-3); 福建省重大科研项目(2002H002)

置于 80 ℃干燥箱中烘至恒重, 粉碎装袋备用.

1.4 吸水倍率的测定

准确称取 0.5 g 干燥的高吸水性复合材料置于 1 L 烧杯中, 加入足量蒸馏水, 使其在室温条件下充分吸水至饱和. 用 80 目不锈钢筛过滤 20 min, 计算高吸水性复合材料的吸水倍率  $Q$ .

1.5 红外光谱分析和扫描电子显微镜测试

干燥样品粉末经 KBr 压片后, 采用 Nicolet Nexus 470 型傅里叶红外光谱仪进行测试, 采用 HITACHI S-3500N 型扫描电子显微镜对其结构及界面结合情况进行扫描测试.

2 结果与讨论

海藻酸钠、中和度、交联剂、引发剂、膨润土及单体质量比等因素对高吸水性复合材料吸水倍率有直接的影响. 在综合考虑各因素的基础上, 选用了正交实验方案  $L_{25}(5^6)^{[4]}$  (即 6 因素 5 水平正交表), 如表 1 所示. 表中,  $A$  为海藻酸钠质量分数( $w_1$ ),  $B$  为丙烯酸中和度( $N$ , 相对丙烯酸的量),  $C$  为交联剂质量分数( $w_2$ ),  $D$  为引发剂质量分数( $w_3$ ),  $E$  为膨润土质量分数( $w_4$ ),  $F$  为丙烯酸与丙烯酰胺质量比( $m$ (丙烯酸):  $m$ (丙烯酰胺)), 质量分数均相对于单体总质量.

2.1 海藻酸钠质量分数对吸水倍率的影响

海藻酸钠<sup>[5]</sup>由  $\beta$ -D-甘露糖醛酸(M)和  $\alpha$ -L-古洛糖醛酸(G)通过糖苷键连接而成的嵌段共聚物, 包括 G 和 M 各自形成的均聚物和 GM 形成的交替聚合物, 是一种电荷密度较高的线形聚电解质<sup>[6]</sup>. 从海藻酸钠分子结构式<sup>[7]</sup>可看出, 海藻酸钠高分子链上含有大量亲水性基团. 因此, 海藻酸钠的加入对复合材料吸水倍率的影响, 如图 1 所示. 由图 1 可知, 加入海藻酸钠可大幅度地提高复合材料的吸水倍率. 当海藻酸钠加入量为单体总质量的 4.5% 时, 吸水倍率最高. 这是因为海藻酸钠的引入, 除了增加了强亲水性基团- COONa 的基团数外, 还大量增加了一种新的亲水基团- OH, 使得复合材料中亲水性基团无论在种类还是数量上都有所增加, 各亲水性基团相互协同作用有利于吸水倍率的提高. 但若加入过多的海藻酸钠, 大量海藻酸钠分子会和聚丙烯酸钠- 丙烯酰胺分子链发生链缠结, 增加分子链间的物理交联点, 从而降低吸水倍率<sup>[8-9]</sup>. 所以, 海藻酸钠的适量加入, 有利于高吸水性复合材料吸液倍率的提高.

2.2 中和度对吸水倍率的影响

由图 2 可以看出, 中和度( $N$ )为 70% 时, 吸水倍率最高. 这是因为 NaOH 的加入使- COOH 部分变为了亲水性更强的- COONa, - COONa 在水中完全电离为- COO<sup>-</sup>与 Na<sup>+</sup>, 引起固定在高吸水性复合材料网络中的电荷量提高, 使交联网络内侧渗透压增高. 所以, 随着中和度的增加, 吸水倍率增加. 但中和度过高, 高分子链上- COO<sup>-</sup>基团增多, 网络结构上的离子浓度较大, 离子间的静电作用增大, 使得

表 1 正交试验的水平选择  
Tab. 1 Levels selection of orthogonal experimental design

水平	A / (%)	B / (%)	C / (%)	D / (%)	E / (%)	F
1	1.5	60	0.002 5	0.15	0	3: 1
2	2.5	65	0.005 0	0.30	15	5: 2
3	3.5	70	0.007 5	0.45	20	2: 1
4	4.5	75	0.010 0	0.6	30	5: 4
5	5.5	80	0.012 5	0.75	35	1: 1

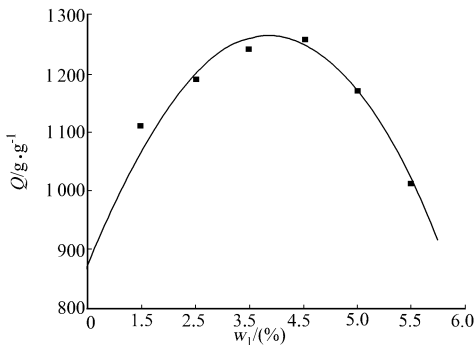


图 1 海藻酸钠质量分数对吸水倍率的影响  
Fig. 1 Effect of sodium polymannuronate content on water absorbency

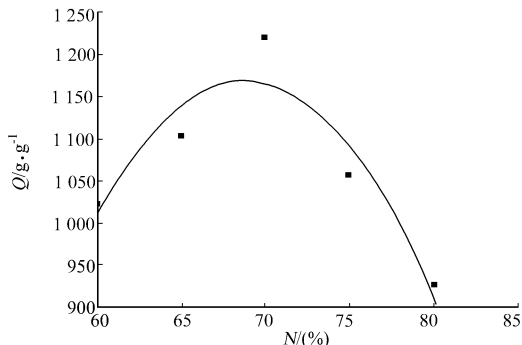


图 2 中和度对吸水倍率的影响  
Fig. 2 Effect of neutralization degree on water absorbency

网络结构不稳定, 不能形成有效的交联体系, 而导致复合材料吸水倍率下降. 由此可以看出, - COOH

与 $\text{-COONa}$ 基团的协同吸水能力优于单一的 $\text{-COOH}$ 或 $\text{-COONa}$ 基团,即当高吸水性复合材料的中和度达到一定值时,复合材料中 $\text{-COOH}$ 与 $\text{-COONa}$ 基团的数量比例适当时,该高吸水性材料具有较高的吸水倍率.

### 2.3 交联剂质量分数对吸水倍率的影响

在高吸水性复合材料网络中,膨润土在某种程度上起到交联作用<sup>[10]</sup>,故本文实验交联剂质量分数( $w_2$ )相对较少.由图3可知,当 $w_2$ 达到一定量之后,吸水倍率会下降.这是因为随着 $w_2$ 的增加,复合材料交联密度增高,网络孔径小,渗入到复合材料网络中的水分子较少,所以吸水能力下降.当 $w_2$ 较小时,交联密度低,网络孔径大,水分子容易渗入复合材料网络结构中,吸水倍率大,但交联密度过低,吸水后凝胶强度较低,甚至溶解.因此,选取交联剂质量分数( $w_2$ )为0.0075%.

### 2.4 引发剂质量分数对吸水倍率的影响

由图4可以看出,当引发剂质量分数( $w_3$ )较低时,随着 $w_3$ 的增加,吸水倍率升高,当 $w_3$ 为0.3%时,吸水倍率达到最大,之后,随着 $w_3$ 的增加,吸水倍率会下降.这是因为当 $w_3$ 太小时,引发反应困难,在一定的时间内,聚合反应不易顺利进行.所以,一方面未反应的单体较多,另一方面聚合物交联密度小,故产物吸水倍率较低;而 $w_3$ 过多,聚合反应速度过快,聚合物交联密度过大,低聚物较多,故产物吸水倍率较低.因此,当引发剂质量分数( $w_3$ )适中时,产物吸水倍率最大.

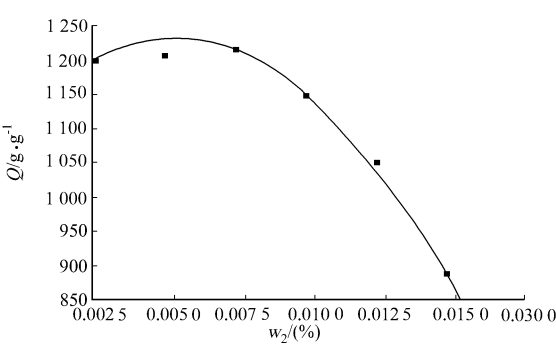


图3 交联剂质量分数对吸水倍率的影响  
Fig.3 Effect of crosslinker content on water absorbency

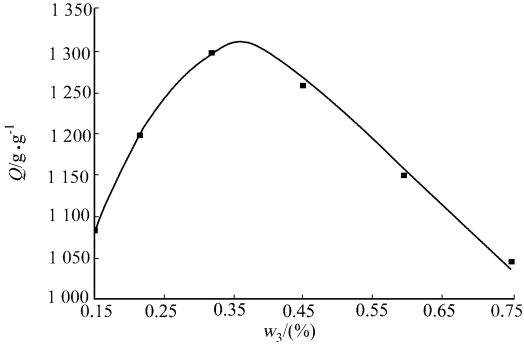


图4 引发剂质量分数对吸水倍率的影响  
Fig.4 Effect of initiator content on water absorbency

### 2.5 膨润土质量分数对吸水倍率的影响

由图5可知,当膨润土质量分数( $w_4$ )在0%~30%的范围时,产物吸水倍率随着添加量的增加而增加,当 $w_4$ 大于30%时,产物吸水倍率随着 $w_4$ 的增加而减少.这是因为当 $w_4$ 在0%~30%的范围时,随着 $w_4$ 的增加,引起表观交联密度的增大,同时也使得固定于高吸水性复合材料中的电荷浓度增大,从而使渗透压提高,而第2个方面的作用占主导地位.因此,产物吸水倍率随着 $w_4$ 的增加而增加,当 $w_4$ 大于30%时,交联密度的增大对产物的吸水倍率的影响占主导作用,同时 $w_4$ 过多,粉体易于团聚,难于分散,难与有机单体进行均匀反应,影响与有机单体复合的均匀性,进而会影响复合材料的性能.因此,产物吸水倍率会随着膨润土质量分数( $w_4$ )的增加而降低.

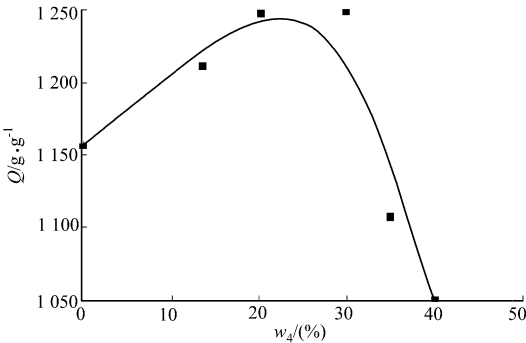


图5 膨润土质量分数对吸水倍率的影响  
Fig.5 Effect of bentonite content on water absorbency

### 2.6 单体质量比对吸水倍率的影响

研究表明,高吸水性复合材料中多基团协同作用的吸水倍率优于单基团<sup>[11-13]</sup>.由图6可知,当丙烯酰胺用量较少时,随着丙烯酰胺用量的增加,产物吸水倍率增大,当两者质量比( $m$ (丙烯酸): $m$ (丙烯酰胺))为5:4时,吸水倍率达到最大值;随后,产物的吸水倍率随丙烯酰胺用量的增加而下降.这主要是因为丙烯酸单体中 $\text{-COOH}$ 与 $\text{-COONa}$ 的亲水能力比丙烯酰胺单体中 $\text{-CONH}_2$ 的亲水能力高,而

当  $m(\text{丙烯酸}) : m(\text{丙烯酰胺})$  达到一定值时, 各基团协同效应达到最佳, 吸水倍率最高.

2.7 红外光谱分析

图 7 为膨润土、海藻酸钠及高吸水性复合材料的红外光谱图. 图 7 中, a, b, c 分别为膨润土、高吸水复合材料、海藻酸钠的红外光谱图. 比较图 7 可看出, 谱线 a 中,  $3\,628\text{ cm}^{-1}$  附近是膨润土的  $\text{Al-O-H}$  键的伸缩振动吸收谱带,  $3\,440\text{ cm}^{-1}$  附近是  $(\text{Mg}, \text{Al})-\text{O-H}$  振动吸收谱带,  $1\,040\text{ cm}^{-1}$  附近是膨润土的主要吸收带, 为  $\text{Si-O-Si}$  键的不对称伸缩振动,  $520\text{ cm}^{-1}$  和  $470\text{ cm}^{-1}$  附近是中等强度的  $\text{Si-O-Si}$  弯曲振动吸收谱带. 在谱线 c 中,  $3\,430\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰; 而  $1\,618\text{ cm}^{-1}$  附近是

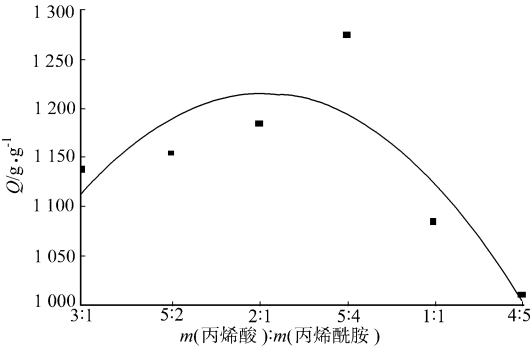


图 6 单体质量比对吸水倍率的影响

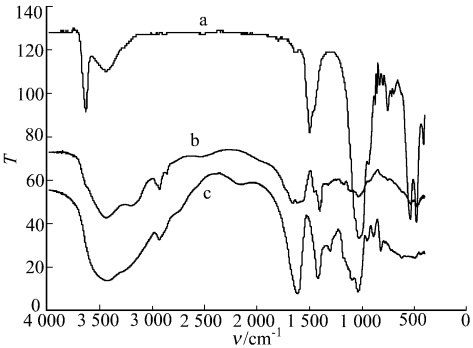


图 7 红外光谱分析图

Fig. 6 Effect of mass ration of monomer on water absorbency  
-  $\text{COO}^-$  不对称伸缩振动;  $1\,415\text{ cm}^{-1}$  附近是海藻酸钠的  $-\text{COO}^-$  对称伸缩振动谱带<sup>[14]</sup>. 在谱线 b 中, 膨润土的  $3\,626\text{ cm}^{-1}$  和  $3\,440\text{ cm}^{-1}$  吸收带、海藻酸钠的  $-\text{OH}$  伸缩振动吸收带被包含在高吸水复合材料的  $3\,419\text{ cm}^{-1}$  的  $-\text{OH}$  宽吸收带里面. 从图 7 可知, 膨润土及海藻酸钠的特征谱带在高吸水复合材料的红外光谱图都有所体现, 说明高吸水复合材料确实含有膨润土及海藻酸钠.

2.8 扫描电子显微镜测试

取干燥的海藻酸钠改性的膨润土/聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性复合材料薄片, 做扫描电子显微镜 (SEM) 测试, 如图 8 所示. 由图 8 可以看出, 膨润土和有机相复合较好, 膨润土颗粒分散性较好, 未发生

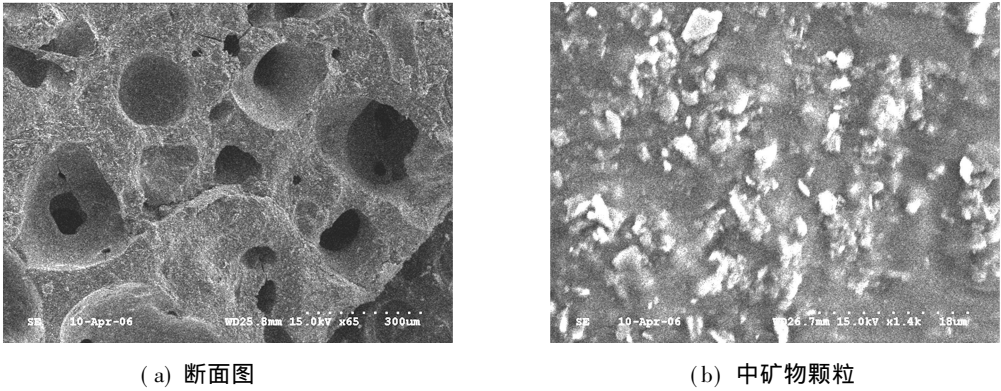


图 8 高吸水性复合材料的 SEM 图

Fig. 8 SEM micrographs of superabsorbent composite materials  
团聚现象, 从而使制得的高吸水性复合材料具有良好的综合性能.

3 结束语

采用正交设计实验, 能较准确地对海藻酸钠改性的膨润土/聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性复合材料进行研究. 结果表明, 天然高分子海藻酸钠的适量引入提高了吸水材料的吸水倍率. 当无机矿物膨润土的质量分数为 30%, 海藻酸钠的质量分数为 4.5%, 丙烯酸与丙烯酰胺质量比为 5:4, 丙烯酸中和度为 70%, 交联剂的质量分数为 0.007 5%, 引发剂的质量分数为 0.3% 时, 该复合高吸水树脂仍可吸收自身重量 1 200 多倍的蒸馏水.

## 参考文献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 473-635.
- [2] 柳明珠, 曹丽钦. 丙烯酸与海藻酸钠共聚制备耐盐性高吸水树脂[J]. 应用化学, 2002, 19(5): 455-458.
- [3] SOON Hong-yuk, SUN Hang-ho, BYUNG Chun-shin, et al. A novel semi-interpenetrating networks system as an absorbent material[J]. European Polymer Journal, 1996, 32(1): 101-104.
- [4] 中国科学院数学研究所. 常用数理统计表[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 62.
- [5] WINDHUES T, BORCHARD W. Effect of acetylation on physico-chemical properties of bacterial and algal alginates in physiological sodium chloride solutions investigated with light scattering techniques[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(1): 47-52.
- [6] SHERRY X C, TANYA H H, LESLIE W L, et al. Molecular mass distribution of sodium alginate by high-performance size-exclusion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 864(2): 199-210.
- [7] 马成浩, 于丽娟, 彭奇均. 环氧氯丙烷交联海藻酸钠的制备及性能[J]. 无锡轻工业大学学报: 食品与生物技术, 2005, 24(1): 80-83.
- [8] 邱海霞, 于九皋. 海藻酸钠改性蒙脱土对聚丙烯酸钠吸水性和光稳定性的影响[J]. 石油化工, 2004, 33(6): 563-567.
- [9] LIM Doo-won, SONG Kyong-geun, YOON Kee-jong, et al. Synthesis of acrylic acid-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA sulfate using inverse-emulsion polymerization? [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(3): 579-586.
- [10] 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: 255-275.
- [11] WU Ji-huai, WEI Yue-ling, LIN Jian-ming, et al. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite [J]. Polymer, 2003, 44(21): 6513-6520.
- [12] LIN Jian-ming, WU Ji-huai, YANG Zeng-fang, et al. Synthesis and properties of poly-acrylic acid/mica superabsorbent nanocomposites [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2001, 22(6): 422-424.
- [13] WU Ji-huai, LIN Jian-ming, LI Guo-ging, et al. Influence of the hydrophilic group and cross-link density of poly-acrylic acid/ montmorillonite superabsorbent composite on water absorbency [J]. Polymer International, 2001, 50(9): 1050-1053.
- [14] 许立新, 王秀芬, 张立群, 等. 海藻酸钠与 N-异丙基丙烯酰胺接枝共聚及其温度、pH 敏感特性研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(2): 204-209.

## Synthesis and Performances of Bentonite/ Poly( Sodium Acrylate-Acrylamide) Superabsorbent Composite Modified by Sodium Alginate

ZHANG Chuan-juan, LIN Jian-ming, WU Ji-huai, TANG Qun-wei

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

**Abstract:** A superabsorbent composite is synthesized by polymerization and cross linking reaction, with acrylic acid and acrylamide as monomers, with N, N-methylene-bis-acrylamide as cross-linking agent and potassium persulfate as an initiator. Bentonite and sodium alginate were added in reaction solution and reacted with monomer. Regarding water absorption of this material, a study is made on such influencing factors as amount of initiator and cross-linking agent, amount of bentonite and sodium alginate, and neutralization degree, and the mass ratio of acrylic acid to acrylamide. When the amount of bentonite is 30%, the water absorption of this material will surpass  $1\ 200\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Keywords:** superabsorbent; composite; sodium alginate; bentonite; acrylic acid acrylamide

(责任编辑: 黄仲一)