

·研究简报·

聚丙烯酰胺/凹凸棒土 (Attapulgite) 纳米复合 高吸水性树脂的制备与性能*

张俊平^{1,2} 陈 浩^{1,2} 王爱勤^{1**}

(¹中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000) (²中国科学院研究生院 北京 100049)

关键词 凹凸棒土, 复合高吸水性树脂, 有机化, 吸水倍率

高吸水性树脂是一种新型功能高分子材料, 由于其优越的吸水保水性能, 已在农林园艺和生理卫生用品等领域得到了应用^[1-3], 但它仍然存在抗盐性能差、吸水后凝胶强度低等不足. 近年来, 有机-无机复合高吸水性树脂因具有较高的吸水性能和低廉的生产成本而受到了广泛的关注, 使用的无机粘土主要有高岭土、蒙脱土和凹凸棒土^[4-6]等. 粘土具有活性基团和键合点, 加入到高吸水性树脂三维网络中可以改善树脂的网络结构, 提高其综合性能^[4,5]. 凹凸棒土是一种含水富镁铝的层链状硅酸盐, 相对于其它粘土, 它具有很好的抗盐、吸附和胶体性能, 其典型的化学式为 $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[7]. 我们曾系统地研究了聚丙烯酸/凹凸棒土和聚丙烯酰胺/凹凸棒土复合高吸水性树脂^[6,8], 在凹凸棒土添加量达 30 wt% 时, 复合高吸水性树脂的吸水倍率仍高于单纯有机单体聚合的高吸水性树脂. 为了进一步探索有机化凹凸棒土对复合高吸水性树脂吸水性能的影响, 本文利用季铵盐对凹凸棒土进行了有机改性, 制备了聚丙烯酰胺/有机化凹凸棒土复合高吸水性树脂, 通过 FTIR、SEM、TEM 和 TGA 对其结构、形貌和热稳定性进行了分析表征, 并考察了有机化凹凸棒土复合高吸水性树脂的吸水性能.

1 试剂

凹凸棒土(甘肃临泽天然粘土矿, 使用前研至 320 目, 阳离子交换容量为 30 mg/100 g, 比表面积为 190 m²/g); 十六烷基三甲基溴化铵(分析纯, 北京化学试剂公司); 丙烯酰胺(分析纯, 天津福晨化学试剂厂), 重结晶后备用; *N,N'*-亚甲基双丙烯

酰胺(化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司); 过硫酸铵(分析纯, 天津化学试剂一厂); 实验中所用其他试剂皆为分析纯.

2 凹凸棒土有机化改性及表征

称取 4.0 g 凹凸棒土(APT)悬浮于 40 mL 浓度为 0.01 g mL⁻¹ 的十六烷基三甲基溴化铵(HDTMABr)无水乙醇溶液中, 70℃ 恒温水浴机械搅拌 8 h 后抽滤, 并用大量乙醇洗除游离的季铵盐, 分离物在 40℃ 下真空干燥并研至 320 目, 即得有机化的凹凸棒土(HDTMA-APT).

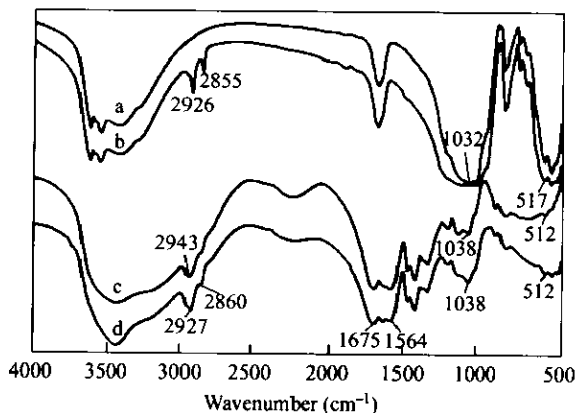


Fig. 1 FTIR spectra of APT (a), HDTMA-APT (b), PAM/APT (c) and PAM/HDTMA-APT (d)

Weight ratio for APT or HDTMA-APT in the feed is 10 wt%.

由图 1 溴化钾压片的 FTIR 谱图可以看出, APT 经 HDTMABr 处理后, 在 2855 cm⁻¹ 和 2926 cm⁻¹ 处分别出现了 C—H 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收带, 这表明 APT 已被有机化. 由于 APT 具有很强的吸附性, 而且 HDTMABr 的离

* 2005-01-31 收稿, 2005-03-24 修稿; 科技部 863 重大专项子课题(项目号 2002AA6Z0301071)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: aqwang@lzb.ac.cn

子头基尺寸($0.51\text{ nm} \times 0.51\text{ nm}$)大于 APT 的孔道($0.37\text{ nm} \times 0.64\text{ nm}$)^[9],因而表面活性剂分子只能吸附在 APT 的表面,而不能插层到 APT 的孔道中.XRD 测试(扫描速度 $3^\circ/\text{min}$)没有新峰出现,并且 2θ 值没有改变,进一步佐证了 HDTMABr 是以表面吸附的方式对 APT 进行有机化改性的.热失重分析法表明,经 HDTMABr 有机改性后,APT 中 HDTMA 含量达到了 $5.71\text{ wt}\%$.

3 纳米复合高吸水性树脂的制备及表征

将 7.10 g 丙烯酸酰胺加入到装有磁力搅拌器、冷凝管、温度计和氮气导管的四口瓶中,然后加入 20 mL 蒸馏水溶解.完全溶解后,加入一定量 HDTMA-APT 和 N,N' -亚甲基双丙烯酸酰胺,升温至 40°C 加入过硫酸铵反应 3 h .然后加入 NaOH 溶液,升温至 95°C 皂化 1 h .反应结束后,产物用甲醇/水溶液洗涤,在 70°C 下烘干至恒重,粉碎,过

$40 \sim 80$ 目网筛,即得聚丙烯酰胺/有机化凹凸棒土复合高吸水性树脂(PAM/HDTMA-APT).作为对照,采用同样的聚合方法,得到聚丙烯酰胺/凹凸棒土复合高吸水性树脂(PAM/APT).

由图 1(c)和(d)的 FTIR 谱图可看出,在 1564 cm^{-1} 和 1676 cm^{-1} 处都出现了一 COO^- 吸收带(在皂化过程中部分酰胺基转化为一 COO^-)和酰胺基(I)吸收带;图 1(d)在 2860 cm^{-1} 和 2927 cm^{-1} 处还出现了 HDTMA-APT 的 C—H 对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收带,这表明 APT 和 HDTMA-APT 与丙烯酸酰胺进行了复合.与丙烯酸酰胺复合后,APT 和 HDTMA-APT 在 517 cm^{-1} 处的 O—Si—O 弯曲振动吸收带和 1032 cm^{-1} 处的 Si—O 伸缩振动吸收带分别移至 512 cm^{-1} 和 1038 cm^{-1} ,这说明 APT 和 HDTMA-APT 的 Si—OH 与丙烯酸酰胺发生了反应.

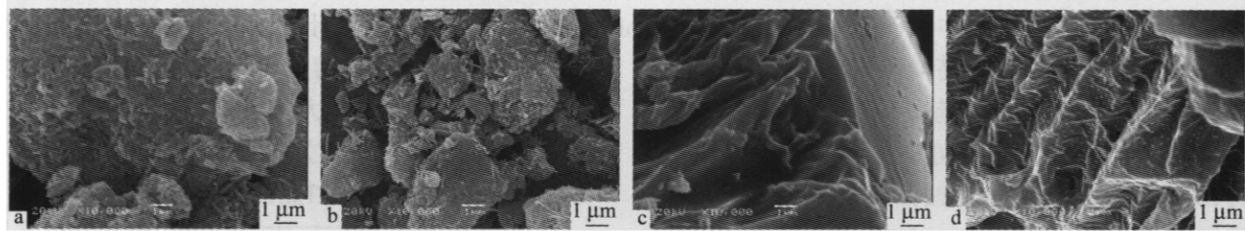


Fig. 2 SEM micrographs for APT (a), HDTMA-APT (b), PAM/APT (c) and PAM/HDTMA-APT (d)

Weight ratio for APT or HDTMA-APT in the feed is $5\text{ wt}\%$.

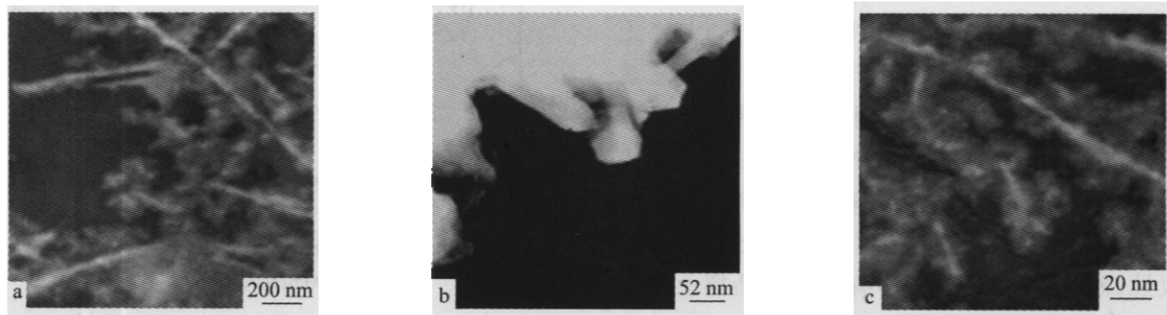


Fig. 3 TEM micrographs for HDTMA-APT (a), PAM/APT (b) and PAM/HDTMA-APT composite(c)

Weight ratio for APT or HDTMA-APT in the feed is $5\text{ wt}\%$.

APT 具有纤维状晶体形态,长径比很大,其结构特征属于一维纳米材料,是一种很好的制备聚合物-无机纳米复合材料的无机相^[10].图 2 给出了 APT、HDTMA-APT、PAM/APT 和 PAM/HDTMA-APT 复合吸水树脂的扫描电镜照片.从图 2(a)可以看到,APT 具有短棒状晶体结构,杂乱堆积呈乱稻草状.经过季铵盐改性后,棒晶堆积程度减小(图 2b),分散程度明显提高,达到了纳米级分布,由直径 $10 \sim 30\text{ nm}$,长度 $200 \sim 1000\text{ nm}$ 的短纤维堆砌而成.这说明将 APT 进行季铵盐改性可以得到凹凸

棒土纳米材料.在 PAM/APT 复合高吸水性树脂中(图 2c),APT 呈微米级分散;而在 PAM/HDTMA-APT 复合高吸水性树脂中(图 2d),APT 颗粒均匀地分散在聚丙烯酰胺树脂基质上,直径 $20 \sim 50\text{ nm}$,达到了纳米分散的程度.图 3 的 TEM 进一步佐证了 APT 棒晶在复合材料中达到了纳米级分散.

在聚合物/粘土体系中,粘土片层可以形成一道道“热量栅栏”,能够有效地减缓热降解过程中热量的传递和热降解产物的挥发,从而有助于其

热稳定性的提高^[11-13]. 图 4 对比了 PAM、PAM/APT 和 PAM/HDTMA-APT 高吸水性树脂的热重分析曲线(TGA, 氮氛, 升温速率 10 K/min). 由图 4 可以看出,高吸水性树脂的热降解分为两个阶段.在第一阶段中,PAM 高吸水性树脂的热分解温度在 359℃左右,PAM/APT 复合高吸水性树脂的热分解温度在 383℃左右,说明复合凹凸棒土之后,树脂的热稳定性有了明显的提高;而 PAM/HDTMA-APT 复合高吸水性树脂的热分解温度提高到了 393℃,热稳定性相对于 APT 改性前有了一定的提高.在第二阶段中,PAM/APT 和 PAM/HDTMA-APT 复合高吸水性树脂的热分解温度分别为 505℃和 487℃,PAM/HDTMA-APT 的热稳定性又有所降低.这是因为在 PAM/HDTMA-APT 中凹凸棒土颗粒分散程度比在 PAM/APT 中高,“热量栅栏”效应更加明显,从而将更多的热量聚集在复合物体系中,减缓了热量的传递和热降解产物的挥发,提高了其热分解温度;随着温度的升高,前一阶段聚积的热量又释放出来,与外部热源一起,加速了 PAM/HDTMA-APT 的分解,“热量栅栏”效应又导致出相反的结果^[14].而此后,随着温度继续升高,PAM/HDTMA-APT 又表现出比 PAM/APT 更高的热稳定性.

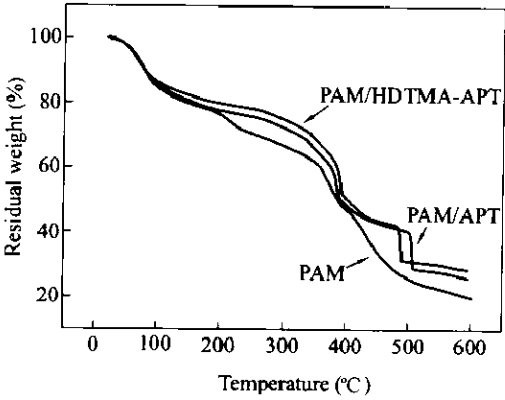


Fig. 4 TGA curves of PAM,PAM/APT and PAM/HDTMA-APT Weight ratio for APT or HDTMA-APT in the feed is 10 wt% .

4 纳米复合高吸水性树脂的吸水性能

准确称取 0.1 g 复合高吸水性树脂干粉 m_1 , 置于过量的蒸馏水或电解质溶液中浸泡 8 h, 达到溶胀平衡后用 100 目的不锈钢筛子过滤, 称重 m_2 , 根据下式得到树脂的平衡吸水倍率 (Q_{eq})^[5,8].

$$Q_{eq}(g\ g^{-1}) = (m_2 - m_1)/m_1$$

图 5 给出了 APT 和 HDTMA-APT 含量对复合

高吸水性树脂在蒸馏水中吸水倍率的影响.从图 5 可以看出,在相同反应量下,PAM/HDTMA-APT 复合高吸水性树脂的吸水倍率要明显高于 PAM/APT 复合高吸水性树脂.APT 表面含有大量的 Si—OH,可与高吸水性树脂的高分子网络进行化学反应或物理交联,提高其交联密度^[4].在 PAM/APT 复合高吸水性树脂中,APT 分散性相对较差,从而使高分子网络交联密度不均匀,局部交联密度过大.对于 PAM/HDTMA-APT 复合高吸水性树脂而言,HDTMA-APT 达到了纳米级分散,能够均匀地分布在高分子网络中,提高树脂交联密度的均匀性,从而改善其吸水性能.此外,复合高吸水性树脂的高分子网络上含有大量的亲水基团(—COOH、—COO⁻和—OH),它们之间会形成氢键,从而减小树脂的溶胀程度.而当引入 HDTMA-APT 之后,其表面的烷基长链能够有效地减弱亲水基团之间的氢键作用.因此,PAM/HDTMA-APT 复合高吸水性树脂的吸水倍率相对于 APT 改性前有了明显的提高.

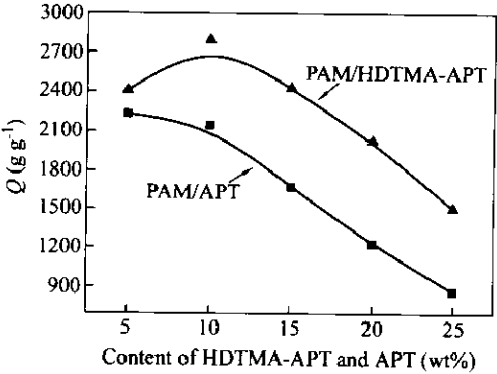


Fig. 5 Water absorbencies in distilled water for the PAM/HDTMA-APT and PAM/APT superabsorbent composites Molar ratio for NaOH to acrylamide,0.60; Weight ratio for initiator and crosslinker in the feed is 0.40 wt% and 0.15 wt%, respectively.

由图 5 还可以看出,当 APT 含量超过 10 wt% 时,PAM/HDTMA-APT 和 PAM/APT 复合高吸水性树脂的吸水倍率均随着树脂中 HDTMA-APT 或 APT 含量的增加而减小.虽然 APT 表面含有大量的 Si—OH 基团,是一种亲水性的粘土矿物,但其亲水性要明显弱于—COOH 和—COO⁻等亲水基团.随着凹凸棒土含量的增加,复合高吸水性树脂中亲水基团(—COOH、—COO⁻和—OH)的含量不断减小,从而减小树脂的吸水倍率.因此,PAM/HDTMA-APT 和 PAM/APT 复合高吸水性树脂的吸水倍率随着 APT 含量的提高表现出了相近的变

化规律.

5 纳米复合高吸水性树脂的抗盐性能

图 6 是 PAM/HDTMA-APT 和 PAM/APT 复合高吸水性树脂在 NaCl 溶液中吸水倍率的对比情况. 由图 6 可以看出, NaCl 溶液对复合高吸水性树脂的吸水倍率有显著的影响, 其吸水倍率随着 NaCl 溶液浓度的增大而迅速减小. 这是因为外界电解质溶液的存在(1)会使复合高吸水性树脂网络与电解质溶液之间的渗透压减小; (2) Na^+ 会对树脂中 $-\text{COO}^-$ 等亲水基团产生屏蔽, 减弱其间的相互排斥作用^[15]. 随着电解质溶液浓度的增加, 渗透压不断减小, 屏蔽作用不断增强, 从而导致树脂的吸水倍率不断减小. PAM/HDTMA-APT 复合高吸水性树脂在 NaCl 溶液中的吸水倍率要明显高于 PAM/APT. 当 NaCl 溶液的浓度为 90 mmol L^{-1} 时, PAM/APT 和 PAM/HDTMA-APT 复合高吸水性树脂的吸水倍率分别为 140 g g^{-1} 和 160 g g^{-1} . 这说明

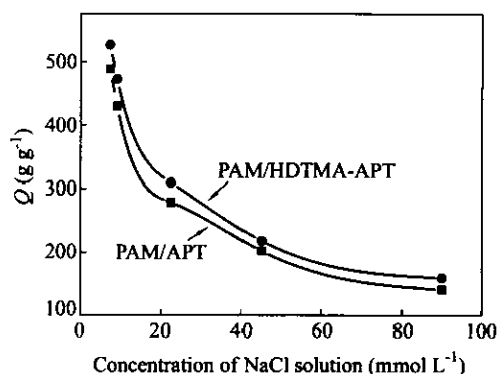


Fig. 6 Water absorbencies in NaCl solution for the PAM/HDTMA-APT and PAM/APT superabsorbent composites

Molar ratio for NaOH to acrylamide, 0.60; Weight ratio for initiator, crosslinker and APT (or HDTMA-APT) in the feed is 0.40 wt%, 0.15 wt% and 10 wt%, respectively.

将 APT 进行有机改性, 在其表面引入长链疏水基团后, 复合高吸水性树脂的抗盐性能有了一定程度的改善.

REFERENCES

- 1 Zou Xinxi (邹新禧). Superabsorbent (超强吸水剂). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化工出版社), 2003. 690 ~ 691
- 2 Buchholz F L, Graham T. Modern Superabsorbent Polymer Technology. New York: Wiley-VCH, 1998. 1152 ~ 1154
- 3 Lim D W, Whang H S, Yoon K J, Ko S W. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1423 ~ 1430
- 4 Wu J H, Wei Y L, Lin S B. Polymer, 2003, 44: 6513 ~ 6520
- 5 Lee W F, Yang L G. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 3422 ~ 3429
- 6 Li A, Wang A Q, Chen J M. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 1596 ~ 1603
- 7 Neaman A, Singer A. Appl Clay Sci, 2004, 25: 121 ~ 124
- 8 Li A, Wang A Q, Chen J M. J Appl Polym Sci, 2004, 94: 1869 ~ 1876
- 9 Zhu Jianxi (朱建喜), He Hongping (何宏平), Guo Jiugao (郭九皋). Acta Mineralogica Sinica (矿物学报), 2003, 23: 193 ~ 198
- 10 Ke Yangchuan (柯扬帆), Stroeve P. Polymer/Inorganic Nanocomposites (聚合物-无机纳米复合材料). Beijing (北京): Chemical Industrial Press (化工出版社), 2002. 21 ~ 22
- 11 Blumstein A. J Polym Sci A, 1965, 3: 2665 ~ 2673
- 12 Biswas M, Sinha Ray S. Adv Polym Sci, 2001, 155: 167 ~ 221
- 13 Gilman J W. Appl Clay Sci, 1999, 15: 31 ~ 49
- 14 Ray S S, Okamoto M. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1604 ~ 1607
- 15 Lee W F, Wu R J. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1099 ~ 1114

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYACRYLAMIDE/ATTAPULGITE SUPERABSORBENT NANOCOMPOSITES

ZHANG Junping^{1,2}, CHEN Hao^{1,2}, WANG Aiqin¹

(¹ Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Organo-attapulgitc was obtained by modifying attapulgitc with hexadecyltrimethyl ammonium bromide. A new organo-attapulgitc based superabsorbent composite was prepared by polymerization of organo-attapulgitc dispersed acrylamide, using *N, N'*-methylenebisacrylamide as a crosslinker and ammonium persulfate as an initiator. The structure, morphology, thermal stability of organo-attapulgitc and the composite were characterized by FTIR, XRD, SEM, TEM and TGA, respectively. The results indicated that a nanocomposite was successfully obtained after incorporating organo-attapulgitc into the polyacrylamide network. The thermal stability and water absorbency of the nanocomposite were improved greatly after the organification of attapulgitc. Water absorbencies for the nanocomposite incorporated with 10 wt% HDTMA-APT in distilled water and in a 0.9 wt% NaCl solution were 2803 g g⁻¹ and 121 g g⁻¹, respectively.

Key words Attapulgitc, Superabsorbent composite, Organification, Water absorbency