

研究论文

聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/水滑石纳米复合 高吸水性树脂的制备及表征

张亚涛, 张 林, 陈欢林

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 首先用尿素法合成了水滑石 (HT), 然后用甲基丙烯磺酸钠 (SMAS) 对水滑石进行插层, 得到了插层的水滑石 (SMAS-HT), 最后通过反相悬浮聚合制备了一种新型的聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/水滑石纳米复合高吸水性树脂, 其中 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA) 为交联剂, 过硫酸钾 (KPS) 为引发剂。通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X-射线衍射 (XRD) 及扫描电镜 (SEM) 等手段表征其结构和形貌。考察了 SMAS-HT 的含量对其吸水 (盐) 性能的影响。结果表明, 插入 SMAS 的水滑石片层在聚合后发生了剥离, 添加少量的 SMAS-HT 可以明显提高树脂的吸水 (盐) 性能, 当 SMAS-HT 含量为 3.0% (质量) 时, 树脂的吸 (盐) 水性能达到最大。

关键词: 水滑石; 纳米复合材料; 高吸水性树脂

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 06-1565-06

Preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/hydrotalcite nanocomposite superabsorbent

ZHANG Yatao, ZHANG Lin, CHEN Huanlin

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: The hydrotalcite (HT) synthesized with urea method was used to prepare intercalated HT (SMAS-HT) by using methyl allyl sulfonate (SMAS) as an intercalation agent. A novel poly (acrylic acid-co-acrylamide)/HT nanocomposite superabsorbent was prepared by inverse polymerization, using N, N' -methylenebisacrylamide (NMBA) as a crosslinking agent and potassium persulfate (KPS) as an initiator. The structure and morphology were characterized by FTIR, XRD and SEM. The influences of the amount of SMAS-HT on the water (salt) absorbency were studied. The results showed that the intercalation was successful and SMAS-HT was completely exfoliated after polymerization. Adding a small amount of SMAS-HT could effectively improve the water (salt) absorbency of nanocomposite superabsorbents. The nanocomposite superabsorbents had their highest water (salt) absorbency when the content of SMAS-HT was 3.0% (mass).

Key words: hydrotalcite; nanocomposite; superabsorbent

2007-11-05 收到初稿, 2008-03-14 收到修改稿。

联系人: 张林。第一作者: 张亚涛 (1980-), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576114, 20776123)。

Received date: 2007-11-05.

Corresponding author: ZHANG Lin. E-mail: linzhang@zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20576114, 20776123).

引 言

高吸水性树脂 (superabsorbent resin, SAR) 是带有许多亲水性基团、且适度交联或部分结晶的高分子聚合物, 是一种特殊的功能高分子材料。与普通的吸水材料相比, 它可以吸收自身质量几百倍甚至上千倍的水, 而且具有非常好的保水能力, 即使在加压的情况下也不脱水或脱水很少^[1]。由于其独特的性能, SAR 已经引起了广泛的研究兴趣, 而且已在农业、园艺及人体健康等领域获得应用^[2-5]。经过多年的开发研究, SAR 的研究在理论基础和应用技术上都有了较大的发展^[6-8]。为了扩大 SAR 的应用范围, 人们尝试不同的方法来提高吸水树脂的性能。近年来, 人们将无机材料, 如蒙脱土^[9]、绿坡缕石^[10]、高岭土^[11]、云母^[12]和斑脱土^[13]引入到聚合物基体中用于制备有机-无机复合高吸水性树脂, 可以显著提高树脂的耐盐等性能。但是, 有关将水滑石 (hydrotalcite, HT) 作为无机填料制备复合高吸水性树脂的报道则相对较少。

水滑石是一种具有层状结构的双羟基阴离子黏土, 其结构由 MgO_6 八面体共用棱而形成单元层, 位于层上的 Mg^{2+} 可在一定范围内被半径相似的 Al^{3+} 同晶取代, 使 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 OH^- 层带正电荷, 层间可交换的碳酸根离子与层板正电荷平衡, 使这一结构呈电中性。此外在金属氢氧化物层间存在一些水分子。层间阴离子与层板以静电力及通过层间水或层板上的羟基以氢键的方式相结合^[14-15]。

本文是将插层水滑石引入到聚丙烯酸基体中通过原位聚合来制备高吸水性树脂。首先制备聚丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂, 对聚合条件进行优化, 确定最佳反应配比; 然后采用尿素分解-均匀共沉淀法制备水滑石, 利用甲基丙烯磺酸钠 (SMAS) 对水滑石进行插层, 制得有机改性的水滑石; 最后在第一步制备高吸水性树脂的最佳反应配比条件

下, 将改性水滑石添加到聚合单体中, 通过原位聚合将水滑石均匀分散在聚合树脂中, 从而制备出纳米复合高吸水性树脂。反应过程如图 1 所示。

将插层水滑石加入到高吸水性树脂聚合物中制备复合材料, 主要是提高吸水材料的吸水 (盐) 性能。SMAS 插层到水滑石的层间可以提高水滑石纳米层板的亲水性, 通过与丙烯酸分子发生聚合而使水滑石的层板发生剥离, 从而制备纳米复合高吸水性树脂。用 SMAS 作为插层剂的另外一个重要原因是 SMAS 的乙烯基团和丙烯酸的乙烯基团可以在水滑石的纳米层板和丙烯酸分子之间产生交联, 从而使剥离的纳米复合吸水树脂材料具有更好的相容性, 这对于提高树脂的耐盐性能是很重要的。

1 实验部分

1.1 主要试剂

丙烯酸 (AA), 化学纯, 经减压蒸馏后低温保存; N, N' -亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA)、 N, N' -二甲基乙酰胺为化学纯; 丙烯酰胺 (AM), 进口分装, 经丙酮重结晶纯化; 氢氧化钠、过硫酸钾 (KPS)、Span-60、环己烷、甲醇、丙酮、尿素、硝酸铝、硝酸镁、氯化钠为分析纯; 甲基丙烯磺酸钠 (SMAS), ALDRICH® (USA), 纯度 98%; 去离子水, 实验室自制。

1.2 水滑石的制备

高结晶度 Mg-Al 碳酸根型水滑石的制备采用文献 [16] 报道的方法。

1.3 水滑石的插层

称取实验室自制水滑石 10 g 和甲基丙烯磺酸钠 6.5 g, 加入 500 ml N, N' -二甲基乙酰胺, 混合均匀, 然后置入 1000 ml 烧杯当中, 在 70℃ 搅拌反应 24 h。反应结束后, 抽滤, 用大量的水洗涤以除去未插层的甲基丙烯磺酸钠, 最后将滤饼放入真空干燥箱 40℃ 下干燥 24 h。

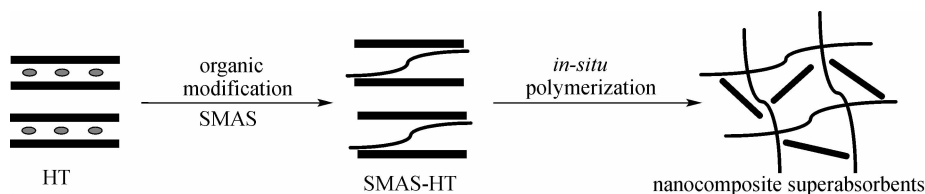


图 1 纳米复合高吸水树脂制备过程

Fig. 1 Synthesis sketch map of nanocomposite superabsorbents

1.4 通过反相悬浮聚合制备聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/水滑石纳米复合高吸水性树脂

首先在自制的装有温度计、搅拌器和冷凝回流装置的四口玻璃夹套反应釜中加入 0.99 g 的 Span-60 和 150 ml 环己烷, 然后搅拌至 Span-60 完全溶解(连续相)。称取 22.5 g 丙烯酸, 用氢氧化钠进行中和, 得到丙烯酸钠溶液, 中和度为 75%, 等冷却后, 将一定量的丙烯酰胺(第二单体)、SMAS-HT、NMBA、KPS 加入到丙烯酸钠溶液中, 混合均匀后置入到反应釜中, 氮气保护, 搅拌转速为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。先 50°C 反应 1 h, 再 60°C 反应 2 h, 最后在 75°C 下尽可能共沸脱水完全。反应结束后, 抽滤并用水和甲醇(1:9, vol.) 的混合溶液洗涤几次, 得到的白色粉末在 70°C 下真空干燥 24 h, 样品的原料组成见表 1。

表 1 由反相悬浮聚合制备的吸水树脂样品的原料组成

Table 1 Feed composition of superabsorbents containing SMAS-HT

Sample code	AA /g	AM /g	SMAS-HT /g	NMBA /g	KPS /g
PAA-AM	22.5	2.25	0	0.0045	0.045
PAA-AM/SMAS-HT 1 [#]	22.5	2.25	0.25	0.0045	0.045
PAA-AM/SMAS-HT 2 [#]	22.5	2.25	0.50	0.0045	0.045
PAA-AM/SMAS-HT 3 [#]	22.5	2.25	0.74	0.0045	0.045
PAA-AM/SMAS-HT 4 [#]	22.5	2.25	0.99	0.0045	0.045
PAA-AM/SMAS-HT 5 [#]	22.5	2.25	1.24	0.0045	0.045

1.5 产品结构与性能表征

1.5.1 XRD 测试 将粉末状样品在 D/MAX-RB 型 X-射线转靶衍射仪(日本理学产品)进行检测。测试条件为 $40 \text{ kV} \times 80 \text{ mA}$, Cu 靶辐射, 波长 λ 为 0.15406 nm , 仪器误差为 0.002 nm , 扫描速度为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $3^\circ \sim 60^\circ$ 。并根据 Bragg 公式计算水滑石片层间距

$$2d\sin\theta = \lambda$$

式中 d 为水滑石片层间距; θ 为 Bragg 角(入射光、反射光与反射晶面之间的夹角); λ 为入射光波长。

1.5.2 FTIR 分析 样品经干燥、研细后与 KBr 粉末压片, 用美国 Nicolet Nexus-670 型 FTIR 仪测试红外光谱图。

1.5.3 扫描电镜(SEM) SIRION-100 型扫描电子显微镜(FEI, USA)来观察材料的颗粒形貌特征。测试条件: 放大倍数为 5000, 加速电压为

25.0 kV 。测试之前, 先将粉末状的树脂样品均匀分散在样品台上, 然后镀金, 最后进行扫描电镜的测试。

1.5.4 吸水(盐)性能的测试 采用茶袋法测定吸水(盐)率。称取 0.5 g 树脂置于 0.15 mm 的尼龙布袋内, 并放入盛有 500 ml 去离子水和盛有 200 ml 0.9% NaCl 溶液的烧杯中, 待树脂充分吸水溶胀后, 取出悬挂并称取其凝胶质量, 然后按下式求饱和吸水(盐)率 Q

$$Q = (m_2 - m_1)/m_1 \quad (1)$$

式中 m_1 、 m_2 分别为树脂吸水(盐)前后的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

为了对交换前后水滑石的组成结构进行分析, 用 FTIR 对交换前后的水滑石进行组成结构分析和研究, FTIR 谱图结果如图 2 所示。

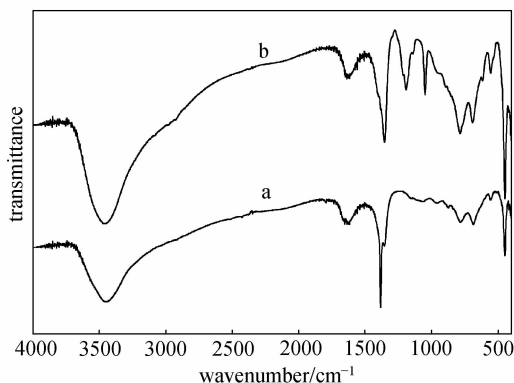


图 2 水滑石(a)及甲基丙烯磺酸钠插层水滑石(b)的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of HT (a) and SMAS-HT (b)

由水滑石和甲基丙烯磺酸钠插层水滑石的 FT-IR 谱图可知, 甲基丙烯磺酸钠交换后的水滑石的红外光谱图中, 在 1049 cm^{-1} 及 1192 cm^{-1} 都出现了中等强度的 S=O 的特征吸收峰, 说明经过离子交换, 甲基丙烯磺酸根已插层进入水滑石的片层之间, 成功发生了插层。

2.2 XRD 分析

图 3 是水滑石、甲基丙烯磺酸钠插层水滑石和 SMAS-HT 用量为 3% 纳米复合高吸水树脂的 XRD 谱图。表 2 为水滑石插层前后层间距的变化。

从图中可以清晰地看到曲线 a 在 2θ 值为 11.7° 左右有一较大的特征衍射峰, 层间距为 0.76 nm ;

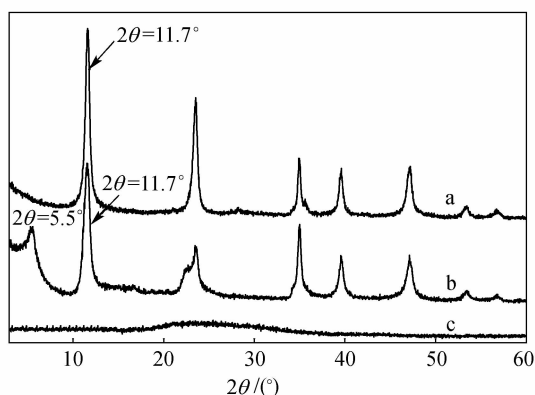


图 3 水滑石 (a)、甲基丙烯酸磺酸钠插层水滑石 (b) 和纳米复合高吸水树脂 (c) 的 XRD 分析图

Fig. 3 XRD patterns of HT (a), SMAS-HT (b) and PAA-AM/SMAS-HT 3# (c)

表 2 水滑石插层前后层间距 (D) 变化

Table 2 Results of interlayer space of HT

HT	$2\theta/(\circ)$	D/nm
HT	11.7	0.76
SMAS-HT	5.5	1.60

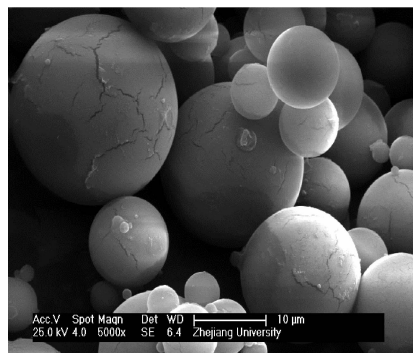
水滑石经甲基丙烯酸磺酸钠插层后，片层间的碳酸根离子和甲基丙烯酸磺酸根离子发生交换，层间距增大，从曲线 b 能清楚地看出特征衍射峰向小角度偏移， 2θ 值为 5.5° ，层间距为 1.6 nm；从曲线 c 可以明显地看到在复合吸水材料中已经没有水滑石的特征衍射峰，说明通过原位聚合后，丙烯酸单体不但进入了水滑石层间，还将水滑石的片层发生剥离，使水滑石在复合材料中达到纳米级分散。

2.3 SEM 分析

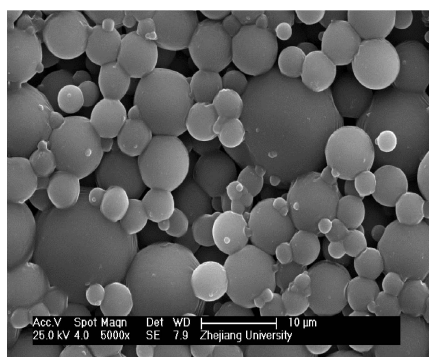
为了考察加入水滑石前后吸水树脂颗粒形貌的变化，对其进行了 SEM 的测试，结果如图 4。由图可以看出，加入水滑石后树脂的球形颗粒直径有所减小，而且球形颗粒之间发生了交联。表明水滑石的加入会对吸水树脂的颗粒大小产生影响，发生交联是因为水滑石的添加可以起到吸水网络交联点的缘故，树脂颗粒变小及发生交联都使得其吸水(盐)性能得到提高，这和测试结果相吻合。

2.4 水滑石含量对树脂吸水(盐)性能的影响

采用茶袋法对所制备的树脂进行吸水(去离子水)及吸盐水(0.9% NaCl)性能的测试，测试结果如图 5 所示。由图可知，随着水滑石含量的增加，树脂的吸水(盐)性能先增加后减小，这是因为水滑石片层表面的羟基与树脂侧链上的羧基发生



(a) PAA-AM



(b) PAA-AM/SMAS-HT 3#

图 4 无水滑石吸水树脂 (a) 和含有水滑石吸水树脂 (b) 颗粒的 SEM 图

Fig. 4 SEM of superabsorbents

作用，从而聚合物主链以外的侧枝也被充分利用起来形成了一个更加有效的吸水网络，同时水滑石也因此成为吸水网络的交联点，使吸水网链增长，所以适量水滑石的加入使材料吸水(盐)性能增强。但随着水滑石用量增加，树脂的交联就会过度，根据 Flory 弹性凝胶的理论可知^[17]，交联度过大树脂的吸水耐盐性将降低，这是因为聚合物离子网络结构中交联点增多，交联点之间的网络变短，网络结构中微孔变小，所以加入过量水滑石反而使材料吸水耐盐性降低。水滑石含量存在一个最佳值，本实验水滑石的最佳含量为 3.0%，对应树脂的最大吸水倍率为 $904.3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，最大吸盐水倍率为 $148.3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

此外，与未加入水滑石相比，加入水滑石的树脂的吸水吸盐水倍率大大提高，表明水滑石的加入的确可以改善树脂的吸水耐盐性能。而且树脂耐盐性能的提高较为明显，表 3 比较了本研究与文献报道中树脂的耐盐性能，可知本文制备的树脂耐盐性能较高，表明水滑石的加入在提高吸水树脂耐盐性方面具有一定优势。

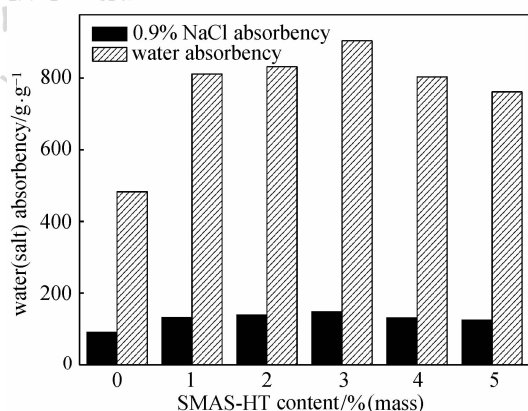


图5 水滑石填充量对纳米复合高吸水性树脂吸水(盐)率的影响

Fig. 5 Effect of SMAS-HT content for nanocomposite superabsorbent on water (salt) absorbency

表3 各种高吸水性树脂的耐盐性能比较

Table 3 Salt-resistant performance comparison of various superabsorbents

References	Inorganic filler	Salt absorbency (0.9% NaCl)/g·g ⁻¹
[18]	bentonite	36
[19]	kaolinite	109
[20]	clay	110
[21]	attapulgite	121
this study	hydrotalcite	148.3

3 结论

通过反相悬浮聚合成功制备了聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/水滑石纳米复合高吸水性耐盐树脂,并对其结构、形貌和吸水(盐)性能进行了测试和表征,得到如下结论。

(1) 水滑石经甲基丙烯磺酸钠插层后,水滑石的片层基本被撑开而发生剥离,使水滑石在复合材料中达到纳米级分散。

(2) 水滑石的加入的确能提高树脂的吸水耐盐性能,随着水滑石含量的增加,树脂的吸水(盐)性能先增加后减小,当水滑石含量为3.0%,树脂的吸水倍率和吸盐水倍率达到最大,其吸水倍率为904.3 g·g⁻¹,吸盐水倍率为148.3 g·g⁻¹。

(3) 加入水滑石后树脂的球形颗粒直径有所减小,而且颗粒之间产生交联,这是树脂吸水耐盐性能提高的原因。

References

[1] Liu Pingsheng (刘平生), Li Li (李利), Zhou Ninglin

(周宁琳), Wei Shaohua (魏少华), Zhang Jun (章峻), Liu Yuzhi (刘瑜之), Shen Jian (沈健). Synthesis of montmorillonite/poly (acrylic acid) super absorbent resin. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2006, **23** (3): 44-48

[2] Sakiyama T, Chu C H, Fujii T, Yano T. Preparation of a polyelectrolyte complex gel from chitosan and kappa-carrageenan and its pH-sensitive swelling. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **50** (11): 2021-2025

[3] Yoshida M, Asano M, Kumakura M. A new temperature-sensitive hydrogel with alpha-amino-acid group as side-chain of polymer. *Eur. Polym. J.*, 1989, **25** (12): 1197-1202

[4] Shiga T, Hirose Y, Okada A, Kurauchi T. Bending of poly (vinyl alcohol)-poly (sodium acrylate) composite hydrogel in electric-fields. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, **44** (2): 249-253

[5] Shiga T, Hirose Y, Okada A, Kurauchi T. Bending of ionic polymer gel caused by swelling under sinusoidally varying electric-fields. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **47** (1): 113-119

[6] Zhang J P, Chen H, Wang A Q. Study on superabsorbent composite (IV): Effects of organification degree of attapulgite on swelling behaviors of polyacrylamide/organattapulgite composites. *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**: 101-108

[7] Lin J M, Wu J H, Yang Z F, Pu M L. Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite. *Macromol. Rapid Comm.*, 2001, **22**: 422-424

[8] Zhao Y, Su H J, Fang L, Tan T W. Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties. *Polymer*, 2005, **46**: 5368-5376

[9] Kabiri K, Zohuriaan-Mehr M J. Porous superabsorbent hydrogel composites: synthesis, morphology and swelling rate. *Macromol. Mater. Eng.*, 2004, **289**: 653-661

[10] Li A, Wang A Q, Chen J M. Studies on poly (acrylic acid) /attapulgite superabsorbent composite (I): Synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**: 1596-1603

[11] Wu J H, Wei Y L, Lin S B. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder super absorbent composite. *Polymer*, 2003, **44**: 6513-6520

[12] Lee W F, Chen Y C. Effect of intercalated reactive mica on water absorbency for poly (sodium acrylate) composite superabsorbents. *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**: 1605-1612

[13] Wu J, Lin J, Zhou M, Wei C. Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay super absorbent composite. *Macromol. Rapid Comm.*, 2000, **21**: 1032-1034

[14] Ulibarri M A, Pavlovic I, Barriga C, Hermos M C, Cornejo J. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds; effect of interlayer anion and crystallinity. *Applied Clay Science*, 2001, **18**: 17-27

- [15] Zhang Yatao (张亚涛), Jiang Junqing (姜俊青), Zhang Yanwu (张延武), Liu Jindun (刘金盾). Research progress of epoxy resins/layered minerals nanocomposites. *Chinese Polymer Bulletin* (高分子通报), 2006, **4**: 48-51
- [16] Yang Piaoping (杨飘萍), Su Meipeng (宿美平), *et al.* Synthesis of high crystallinity hydrotalcite-like compounds with urea method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2003, **19** (5): 485-489
- [17] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: New York Cornell University Press, 1953
- [18] Zhang J, Yuan K, Wang Y P, Gu S J, Zhang S T. Preparation and properties of polyacrylate/bentonite superabsorbent hybrid *via* intercalated polymerization. *Mater. Lett.*, 2007, **61** (2): 316-320
- [19] Wan T, Wang X Q, Yuan Y, He W Q. Preparation of a kaolinite-poly(acrylic acid acrylamide) water superabsorbent by photopolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **102**: 2875-2881
- [20] Li A, Wang A Q. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite. *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**: 1630-1637
- [21] Zhang J P, Chen H, Wang A Q. Study on superabsorbent composite (III): Swelling behaviors of polyacrylamide/attapulgite composite based on acidified attapulgite and organo-attapulgite. *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**: 2434-2442