

膨润土复合甲基丙烯酸高强度吸水剂的制备及性能表征

马 闯¹ 张恒强¹ 王秋荣² 李楠楠¹

(1.河北民族师范学院,承德 067000;2.承德市文物局,承德 067000)

摘 要 以膨润土和甲基丙烯酸为原料,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸铵为引发剂,采用溶液聚合法制备了膨润土复合甲基丙烯酸聚合物高强度吸水剂,通过红外光谱对其结构进行了表征。研究了吸水剂中膨润土加入量、单体中和度、交联剂用量等对吸水性和强度的影响,并测试了吸水剂的吸水性能和压缩强度。结果表明,当膨润土用量为 10%,氢氧化钠浓度为 2mol/L,单体中和度为 80%,交联剂用量为 0.75%时,制备的吸水剂在室温下对蒸馏水吸水倍率达 382g/g,对自来水吸水倍率可达 216g/g;地 0.9%的 Na₂SO₄ 溶液中吸水倍率为 76g/g,压缩强度为 16.73MPa,说明制备的吸水剂具有较好的强度和吸水性能。

关键词 膨润土,甲基丙烯酸,吸水剂,压缩强度

Preparation and characterization of super strength water absorbent based bentonite and poly(methylacrylic acid)

Ma Chuang¹ Zhang Hengqiang¹ Wang Qiurong² Li Nannan¹

(1.Hebei Normal University for Nationalities,Chengde 067000;
2.Cultural Relics Bureau of Chengde,Chengde 067000)

Abstract The super strength water absorbent based bentonite and poly(methylacrylic acid) composite was prepared with *N,N'*-methylenebisacrylamide used as the crosslinker, ammonium persulfate as the initiator by solution polymerization, characterized by FTIR. And the effects of the dosage of bentonite, the neutralization degree of monomer, the dosage of cross-linker *etc.* on water absorption and compress strength were investigated. The results showed that the absorbency was 382g/g for distill water, 216g/g for tap water, 76g/g for 0.9% (wt) of Na₂SO₄, the compressive strength was 16.73MPa of composite when the concentration of NaOH was 2mol/L, the neutralization degree of monomer was 80%, the dosage of crosslinker was 0.75% of monomer.

Key words bentonite, methyl acrylic acid, water absorbent, compressive strength

高吸水性材料又称高吸水性聚合物(SAP),是一种具有三维交联网状结构的功能性高分子材料^[1-2],富含羧基、羟基等强亲水性基团^[3],是水溶胀型并具有一定交联度的高分子聚合物。由于SAP较好的吸水性能和生物相容性,近年来被广泛应用于医药^[4-5]、卫生^[6]和农林^[7-8]等领域。基于SAP的原料来源,可分为天然吸水剂、人工合成吸水剂和复合吸水剂。对于人工合成的高分子吸水剂,由于较高的成本、较差的抗盐性以及不易降解等缺点限制了其商业应用^[3]。而复合性高分子吸水剂则能够很

好地解决这一问题,例如用纤维素^[9]、腐植酸^[10]、壳聚糖^[11]等组分改善人工合成的高分子吸水剂,可得到较好的吸水性、环境友好性等。

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的具有吸水性能的矿物粘土,经处理后的粉体具有较大的比表面积,且由于表面含有大量的—OH和Si—O基团,可以很好地与有机单体进行复合^[12-13],从而能够有效改善吸水材料的强度。我国膨润土资源量巨大,本研究以*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸铵为引发剂,采用膨润土复合甲基丙烯酸

基金项目:河北省教育厅自然科学基金项目(QN2016331);承德市科技支撑项目(201601A094);河北民族师范学院民族专项基金(MZ2017006)

作者简介:马闯(1986-),男,讲师,主要研究方向为功能高分子材料。

(MAA)制备了一种高强度的吸水剂——膨润土复合 MAA 聚合物。通过优化制备条件,考察了膨润土复合 MAA 聚合物高强度吸水剂的强度和吸水性能,为在农林和水土保持领域的应用提供了一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料: α -甲基丙烯酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵(分析纯),天津市佳兴化工有限公司;氢氧化钠(分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;MBA(分析纯),天津博迪化工股份有限公司;膨润土,国药集团化学试剂有限公司;无水硫酸钠(分析纯),天津博迪化工股份有限公司。

仪器:红外光谱仪(Tensor 27 型),德国布鲁克(Bruke)公司;扫描电子显微镜(SU-8010 型),日立公司;电子万能拉力实验机(KRT-W10KN 型),科瑞特试验仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 吸水剂的制备

配置一定浓度的氢氧化钠溶液,称取一定量的 MAA 加入到洁净的 50mL 塑料试管中;取一定浓度的氢氧化钠溶液按一定中和度对 MAA 在冰水浴中(恒温 0℃ 下防止 MAA 自聚)进行中和,同时加入磁子进行搅拌,保证充分混合;加入一定量的膨润土与 MAA 充分混合,以适量的 MBA 作为交联剂、过硫酸铵作为引发剂,一次性加入到试管中;通入氮气置换后将试管用盖子密封,将其置于恒温加热磁力搅拌器水浴中;在 30℃ 下预热 30min 后,在 65℃ 条件下反应 4h,然后取出反应产物即膨润土复合 MAA 聚合物高强度吸水剂(以下简称吸水剂),备用。

1.2.2 吸水性测试

取出干燥后的吸水剂,准确称重后放入洁净的烧杯中;再在烧杯中分别加入过量的蒸馏水、自来水、0.9% 的硫酸钠溶液(wt,质量分数,下同),常温静置吸水到饱和状态(约 4h);然后滤去多余的液体,对其称重。依照公式(1)计算吸水剂的吸水倍率(ω 吸水倍率)。

$$\omega_{\text{吸水倍率}} = \frac{m_{\text{吸水后}} - m_{\text{吸水前}}}{m_{\text{吸水前}}} \quad (1)$$

式中, ω 吸水倍率为吸水剂的吸水倍率,g/g; $m_{\text{吸水前}}$ 为吸水剂的干重,g; $m_{\text{吸水后}}$ 为吸水剂吸液到饱和状态时的质量,g。

1.2.3 压缩强度测试

先将制备的吸水剂置于蒸馏水中吸水至饱和状态(约 4h);然后自然晾干至无水状态,切割并测量待测样品的大小。压缩实验样品台移动速度为 5mm/min,每个样品平均测试 3 次,取平均值为该样品的压缩强度。

2 结果与讨论

2.1 吸水剂的红外光谱表征

图 1 为吸水剂的红外光(FT-IR)谱图。从图中可以看出,在 3436cm^{-1} 处为 O—H 键的伸缩振动峰, 1566cm^{-1} 处为 MAA、MBA 单体中羰基(C=O)相互作用后的伸缩振动峰, 1405cm^{-1} 处为酰胺基团(—CONH₂)中 C—N 键的伸缩振动峰^[14],在 3620cm^{-1} 处为钠基膨润土中—OH 的特征振动峰, 1191cm^{-1} 为钠基膨润土中 Si—O—Si 基团的伸缩振动峰^[15], 526cm^{-1} 处为 Si—O 键的伸缩振动峰^[16-17]。以上结果说明制备的聚合物吸水剂中含有钠基膨润土结构,可有效地对聚合物进行改性。

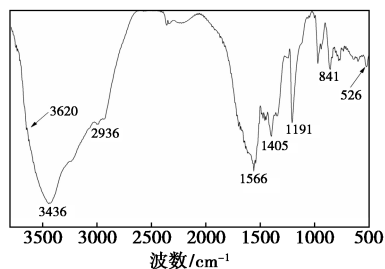


图 1 膨润土复合 MAA 吸水剂的 FT-IR 谱图

2.2 氢氧化钠浓度对吸水剂吸水性能的影响分析

图 2 为氢氧化钠浓度对吸水剂的吸水倍率的影响曲线图。从图中可以看出,氢氧化钠浓度为 2.0mol/L 时,吸水剂对蒸馏水、自来水和 0.9% 硫酸钠溶液的吸水效果均为最好,且对蒸馏水的吸水效果要明显高于自来水和 0.9% 硫酸钠溶液。说明氢氧化钠浓度过大或过小都会对吸水剂的吸水性能产生影响。这主要是由于氢氧化钠浓度不同时,在一定中和度条件下,体系中的水含量是不同的,而水作为溶剂在溶解溶质和提供反应环境等方面起着重要作用。此外,水的多少也决定反应物的浓度,氢氧化钠浓度较高时,反应体系的水过少,反应单体 MAA 的浓度将会增大,在发生交联反应时分子链间的距离较小,形成的网格也较小,从而导致吸水量少;但氢氧化钠浓度较低时,反应体系中水过多,反应单体 MAA 的浓度则较低,交联反应时分子链间

的距离较大,形成的网络结构较大,导致吸水量减少。

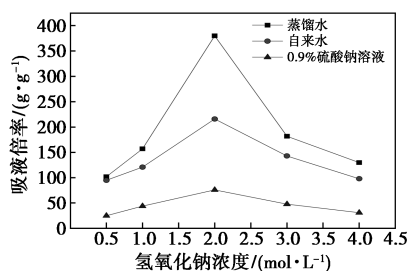


图2 氢氧化钠浓度对吸水剂的吸水倍率的影响曲线图

2.3 单体中和度对吸水剂吸水性能的影响分析

实验考察了单体中和度对吸水剂表观性能的影响。图3为不同单体中和度的吸水剂吸水后的表观性状图,由图可见,当单体中和度较低时得到的吸水剂硬度较大,而当单体中和度较高时得到的吸水剂硬度较低,即当单体中和度较低时,吸水剂具有较差的吸水效果;而单体中和度较高时其吸水后甚至不能保持固定的形态。图4为单体中和度对吸水剂的吸水倍率的影响曲线图,由图可见,当单体中和度为80%时吸水剂具有最好的吸液效果。这主要由于MAA的中和度直接影响吸水剂分子链上亲水基团的存在形态和电荷数目的多少,中和后的一COONa比一COOH更容易电离^[18],因此适宜的单体中和度会使分子链由收缩状态转变为一定的伸展状态,在发生聚合时形成一定大小的聚合物网络结构^[19],使吸水倍率增加。

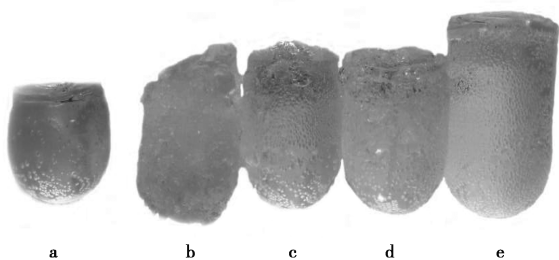


图3 单体中和度对吸水剂表观性状的影响图

[中和度:(a)50%;(b)60%;(c)70%;(d)80%;(e)90%]

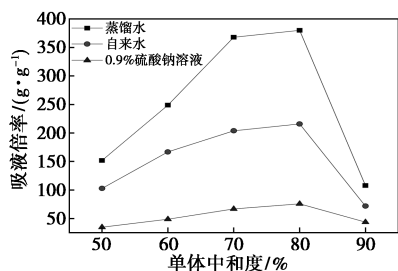


图4 单体中和度对吸水剂的吸水倍率的影响曲线图

2.4 交联剂用量对吸水剂吸水性能的影响分析

图5为交联剂MBA添加量对吸水剂吸水性能的影响曲线图。从图中可以看出,当交联剂MBA用量为单体MAA用量的0.75%时,制备的吸水剂对蒸馏水、自来水和0.9%硫酸钠溶液均具有最好的吸水效果;当交联剂MBA用量太多时,聚合产物内交联点的密度过大,聚合物网络结构较小,吸水时网格不易扩张开,所能吸收的水则会减少;但当交联剂MBA用量太少时,聚合产物交联密度太低,从而导致聚合产物吸水后不能很好地固定水分,导致水分流失,甚至在水中失去固定形态。因此,交联剂用量过高或过低都会影响吸水剂的吸水效果。

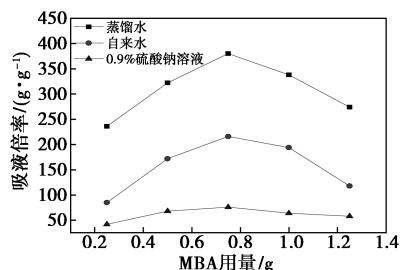


图5 交联剂MBA用量对吸水剂吸水性能的影响曲线图

2.5 膨润土用量对吸水倍率和压缩强度的影响分析

图6为膨润土的加入量对吸水剂吸水倍率和压缩强度的影响曲线图。由图可见,膨润土对吸水剂的影响主要体现在吸水倍率和压缩强度两个方面。从吸水倍率曲线可以看出,当膨润土加入量较少时,吸水剂的吸水倍率在一定范围内波动,变化不大。这主要是由于使用的膨润土粉体和MAA进行了充分的混合,在发生聚合反应时膨润土表面和层间的活性点也可以参与到MAA的聚合反应,形成有膨润土存在的适度网络,因此在膨润土加入量较低时对吸水效果影响不大。但当膨润土用量过大时,由于膨润土中活性点不能完全和有机单体MMA进行有效复合,过多的膨润土填充在吸水网络中间,会影响吸水剂的吸水效果,造成吸水倍率的降低。用指压法简单测试吸水剂强度,见图7。从图中可以看出,制得的吸水剂具有一定的抗压性能。从图6中压缩强度测试结果可以看出,当膨润土含量为10%时,吸水剂具有最好的压缩强度,为16.73MPa。这是因为适量的膨润土加入后,可以使膨润土的活性点和单体的交联网络形成协同作用,进一步使吸水剂具有更好的压缩强度^[20]。

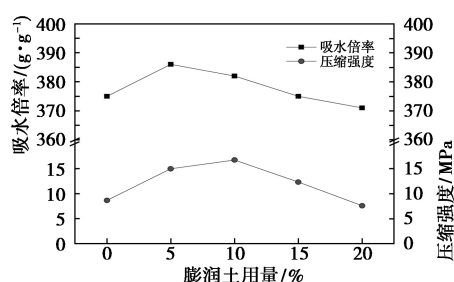


图 6 膨润土用量对吸水剂吸水倍率和压缩强度的影响曲线图

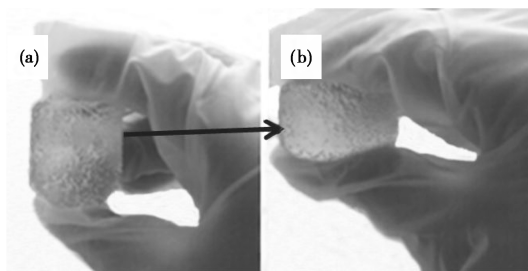


图 7 吸水剂指压前(a)后(b)的形状变化图

3 结论

本实验以 MBA 为交联剂,过硫酸铵为引发剂,以膨润土复合 MAA 采用溶液聚合法制备了一种高强度吸水剂,研究了氢氧化钠浓度、单体中和度、交联剂用量和膨润土用量对吸液倍率的影响。通过优化实验条件,考察了膨润土用量对吸水剂机械强度的影响,得到了膨润土复合甲基丙烯酸高强度吸水剂。同时,本实验也测试了吸水剂的抗盐吸水能力,对进一步研究吸水剂的生物相容性和在水土保持领域的应用奠定基础。

参考文献

[1] 樊李红,易嘉琰,童骏.羟丙基壳聚糖/氧化魔芋/氧化石墨烯水凝胶的制备及表征[J].武汉大学学报(理学版),2016,(4):361-367.

[2] Gulyuz U,Okay O.Self-Healing poly(acrylic acid) hydrogels with shape memory behavior of high mechanical strength[J].Macromolecules,2014,47:6889-6899.

[3] Feng D,Bai B,Ding C,et al.Synthesis and swelling behaviors of yeast-g-poly(acrylic acid) superabsorbent co-polymer[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2014,53:12760-12769.

[4] Kumar R Sharma K.Biodegradable polymethacrylic acid grafted psyllium for controlled drug delivery systems[J].Front Chem Sci Eng,2013,7(1):116-122.

[5] 石萌.N-乙基己内酰胺温敏含糖共聚物纳米纤维的制备及其载药释放研究[D].上海:东华大学,2013.

[6] Gulyuz U,Okay O.Self-Healing poly(acrylic acid) hydrogels: effect of surfactant[J].Macromolecular Symposia,2015,358:232-238.

[7] 邓亮,卢碧林,张志敏.交联聚丙烯酰胺型保水剂对水稻盘育秧秧苗素质的影响[J].河南农业科学,2016,(2):22-25.

[8] 张荣明,姜丽君,林士英.腐殖酸钠接枝型高吸水性树脂吸水保水性能研究[J].河北化工,2006,29(3):23-24.

[9] Ahmad N,Amin M C I M,Mahali S M,et al.Biocompatible and mucoadhesive bacterial cellulose-g-poly(acrylic acid) hydrogels for oral protein delivery[J].Molecular Pharmaceutics,2014,11:4130-4142.

[10] Maurer F,Christl I,Hoffmann M,et al.Reduction and reoxidation of humic acid:influence on speciation of cadmium and silver[J].Environmental Science & Technology,2012,46:880-8816.

[11] 牛育华,赵冬冬,张静,等.壳聚糖包覆腐殖酸微胶囊的制备及其保水性能[J].精细化工,2016,(3):271-276.

[12] 林建明,杨正方,普敏莉,等.膨润土/聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料研究[J].矿物学报,2001,21(3):427-430.

[13] Wen P,Wu Z,He Y,et al.Microwave-assisted synthesis of a semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency from cotton stalks[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2016,4(12):6572-6579.

[14] Nesrinne S,Djamel A.Synthesis,characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels[J].Arabian Journal of Chemistry,2017,10(4):539-547.

[15] MajidHayati-Ashtiani.Characterization of nano-porous bentonite(montmorillonite) particles using FT-IR and BET-BJH analyses[J].Part Part Sys Charact,2011,28:71-76.

[16] 王瑞.小麦秸秆/膨润土基高吸水性树脂的制备及其性能研究[D].济南:山东大学,2013.

[17] 林涛,李雪,徐永建,等.用于除硅的铝盐改性膨润土的制备与表征[J].岩石矿物学杂志,2014,33(3):567-573.

[18] 王昱程,张玉斌,邹乃鹏,等.腐植酸-纤维素复合农林保水剂的制备及性能[J].水土保持通报,2014,34(2):134-138.

[19] Chen P,Wu R,Wang J,et al.One-pot preparation of ultrastrong double network hydrogels[J].Journal of Polymer Research,2012,19(3):9825-9828.

[20] 冯启明,王维清,李瑾丽.膨润土/丙烯酸聚合物吸水保水剂合成及性能研究[J].非金属矿,2009,32(6):6-10.

收稿日期:2018-05-31

修稿日期:2018-08-02