复合材料学报 第24卷 第5期 10月 2007年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 24 No. 5 October 2007

文章编号: 1000-3851(2007)05-0019-04

紫外光引发制备高岭土/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水性复合材料

鲁金芝[1], 张福强[*1], 张志斌[2], 代志双[1]
(1. 河北工业大学 高分子科学与工程系, 天津300130; 2. 天津市建筑科学研究院, 天津300193)

摘 要: 以N, N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, Iragure 184为光引发剂, 采用紫外光引发聚合的方法制备了高岭土/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水性复合材料。研究了高岭土含量对复合树脂的吸水性、吸水速率、保水性及吸盐性等性能的影响, 并用红外吸收光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)方法表征了复合材料的结构和形态。结果表明: 当高岭土的质量分数为15%时, 复合材料具有较好的性能, 其吸水倍率为1095 g/g, 吸盐水倍率为94.7 g/g, 吸水速率和保水性能明显改善。

关键词: 高吸水性复合材料; 光聚合; 吸水性能; 高岭土
中图分类号: TB332; TQ32 **文献标识码**: A

Preparation of kaolinite/poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite by UV photoinitiation

LU Jinzhi[1], ZHANG Fuqiang[*1], ZHANG Zhibin[2], DAI Zhishuang[1]
(1. Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;
2. Tianjin Research Institute of Building Science, Tianjin 300193, China)

Abstract: The superabsorbent composite of kaolinite/poly(acrylic acid-co-acrylamide) was prepared by UV photopolymerization using N, N-methylene-bis-acrylamide and Iragure 184 as crosslinker and photoinitiator respectively. The effects of the amount of kaolinite on water absorbency, water absorbing rate and water retention were studied. The structure and morphology of the composite were investigated through FTIR, XRD and SEM. The results show that the composite at 15% mass fraction of kaolinite exhibits excellent performance in the water absorbency of 1095 g/g, the salt water absorbency of 94.7 g/g, quick absorbing rate and the better retention ability.

Keywords: superabsorbent composite; photopolymerization; absorbing property; kaolinite

超吸水性聚合物(Superabsorbent Polymer, SAP)是具有三维交联结构的功能高分子, 它可以吸收自身质量几百倍甚至几千倍的水, 而且保水能力大大优于海绵等传统的吸水材料[1-4]。在实际应用中, SAP一直存在吸水速率慢、吸水凝胶强度低、耐盐性较差等缺点。由于国际石油价格和国内石油资源的限制, SAP的价格也日益突出。在诸多的改性研究中, SAP与无机物、有机物或高分子的复合尤其引人注目[5-8], 不仅可以改善材料的综合应用性能, 而且明显降低成本。

本文中选择高岭土作为改性组分, 通过光引发聚合的方法制备了高岭土/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水性复合材料, 并详细研究了高岭土的含量对复合材料的吸水性、吸水速率、保水性的影响, 并用FTIR、XRD和SEM等方法表征复合材料的结构与形态。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸(AA)、N, N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)、丙烯酰胺(AM)和氢氧化钠均为分析纯。1-羟基-环己基苯基酮(Irgacure 184)和高岭土

收稿日期: 2006-10-18; 收修改稿日期: 2007-01-07
基金项目: 河北省教育厅科学研究资助项目(2002267)
通讯作者: 张福强, 副教授, 主要从事水性高分子的研究 E-mail: fqzhang1988@yahoo.com.cn

(600 目) 为工业级。

1.2　聚合方法

在冰浴条件下13 mL 氢氧化钠水溶液(25 wt %) 将8.16 mL 丙烯酸部分中和后，加入1.70 g 丙烯酰胺、0.0052 g MBAM、1.55 g 的高岭土、0.1244 g 光引发剂(184)，混合均匀。经紫外光引发聚合后，烘干，粉碎，过筛，测试。

1.3　分析测试

在室温条件下准确称取质量为 m_1(g) 的样品放入烧杯中，然后加入足量蒸馏水。吸水1 h 后，用筛网过滤0.5 h，测定吸水凝胶的质量 m_2(g)，则样品的吸水倍率为

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 .$$

以0.9 wt % NaCl 水溶液作为生理盐水，代替蒸馏水测定的吸水倍率即为吸盐水倍率。分别在6 个烧杯中加入足量的、相同体积的蒸馏水，分别加入相同质量的样品。测定10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 时的吸水倍率，以吸水倍率对吸水时间作图，可以得到吸水速率曲线。将一定质量的树脂放入足量蒸馏水中，待其吸水1 h 后，用筛网过滤，准确称取50 g 吸水凝胶，放在培养皿中，然后放入60 ℃的烘箱中烘干12 h，每隔2 h 称取1 次吸水凝胶的质量 m，则树脂的保水率 = (50 - m)/50 ×100 %，以保水率对烘干时间作图即可得保水率曲线。

将样品研磨成粉末 KBr 压片后，用德国 BRUKER 公司 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪进行测定。使用荷兰 PHILIPS 公司 X Pert mpd X 射线多晶衍射仪测定，扫描范围为10°～80°。试样经 KYSBC-2 型试样机喷金处理后，采用荷兰 Philips 公司 XL30 型扫描电子显微镜，观察材料的形态结构。

2　结果与讨论

2.1　高岭土对吸收倍率的影响

由图1 可见，高岭土质量分数为5 % ～15 % 时材料的吸收率随着高岭土含量的增加而增大；但当高岭土含量高于15 wt % 时，复合材料的吸收率逐渐减小。这是由高岭土的交联作用引起的。当高岭土的含量较低时，复合体系交联不完全[9]，可能有一定量的水溶性聚合物，材料的吸收能力比较低；高岭土含量的增加有助于三维网络完善，材料的吸收能力也随之提高；但当高岭土含量高于15 wt % 时，网络的交联密度过高，反而抑制了吸收能力，宏观上表现为吸收率减小。

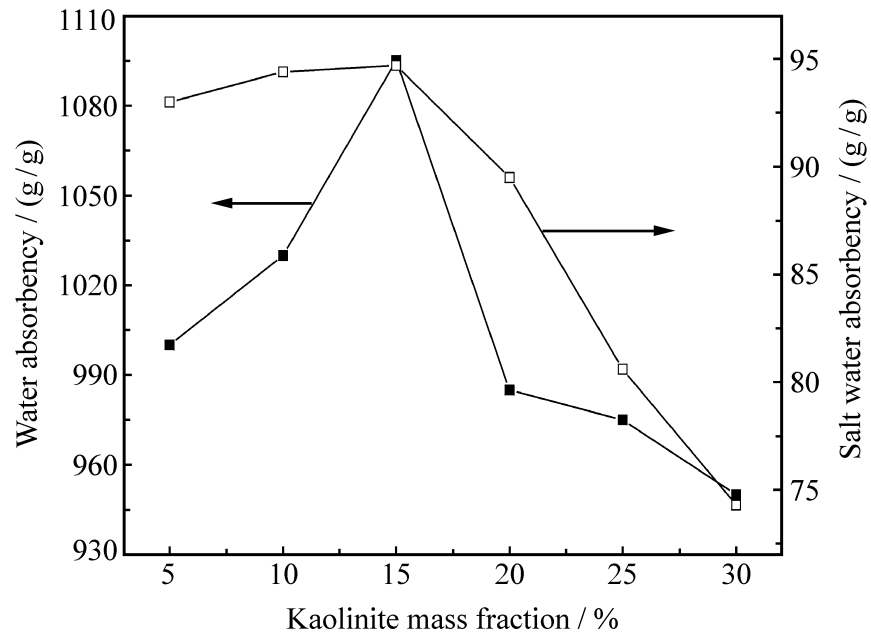

图1　高岭土含量对吸水倍率和吸盐水倍率的影响

Fig.1　The effects of kaolinite mass fraction on water absorbency and salt water absorbency

2.2　高岭土对吸水速率的影响

高岭土含量对吸水速率的影响见图2。高岭土含量在5 wt % ～15 wt % 的范围内，高岭土含量增加则初始吸收速率升高，到达平衡吸水倍率的时间缩短，而且平衡吸水倍率升高；高岭土含量在15 wt % ～30 wt % 之间，初始吸收速率随高岭土含量的增加而降低，到达平衡吸水倍率的时间延长，平衡吸水倍率较低。这个变化规律与图1 的规律基本一致，其原因也是高岭土的交联作用。高岭土含量小于15 wt % 时，增加高岭土含量有助于网络的完善且降低了水溶性聚合物的含量，材料的吸水速率和吸收倍率同时增加；高岭土含量大于15 wt % 时，增加高岭土含量则导致交联密度过高，网络刚性增

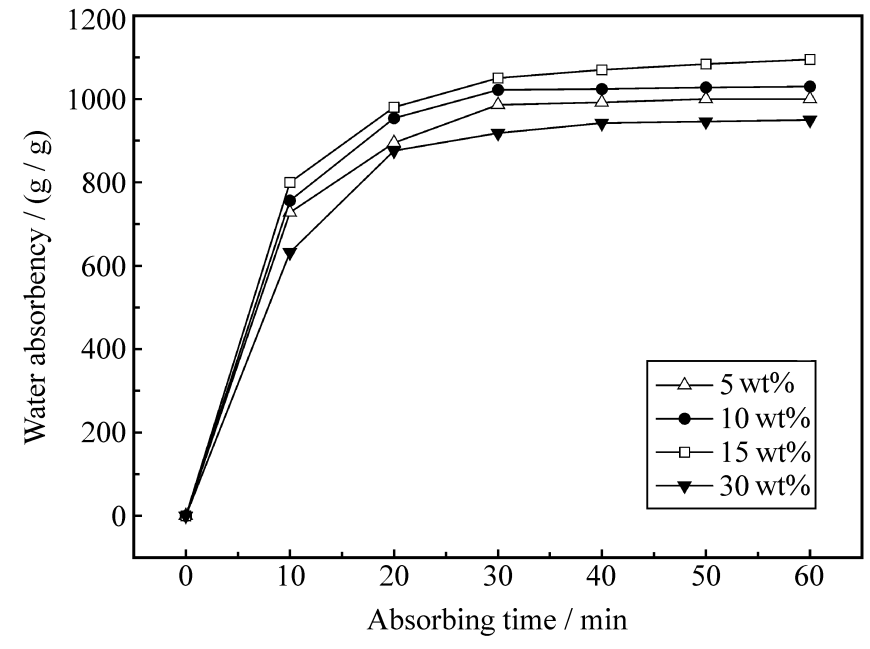

图2　高岭土含量对吸水速率的影响

Fig.2　The effect of kaolinite mass fraction on water absorbency rate

加，从而降低了水分子通过扩散进入树脂网络的速率，延长了到达平衡吸水倍率的时间，降低了树脂的吸水倍率。但添加30 wt%高岭土后复合树脂的平衡吸水倍率仍达到950 g/g，同时还提高了树脂的凝胶强度。

2.3 高岭土对保水性能的影响

高岭土含量对复合材料保水性的影响如图3所示。高岭土质量分数为5%～15%时，复合材料随着高岭土含量的增加其保水性提高。

保水性能与三维交联网络有关，而后者又与交联密度密切相关。水通过与分子链的羧基等强亲水性基团形成的氢键而吸附在高分子链上，随着时间的延长游离水分子、吸附水分子先后离去，即保水率逐步下降。高岭土含量较高时，网络的交联密度也比较高，网络刚性和分子链之间相互作用的增加以及高岭土的晶层都阻碍了水分子的迁移。与此同时，吸水凝胶在失水过程中在表面形成胶膜，高岭土使胶膜更加致密，水分子散失变得困难。另一方面，高岭土晶层之间的相互作用力较弱，水分子容易扩散进入高岭土层间，并与其表面以氢键相连结，也提高了复合树脂的保水性。

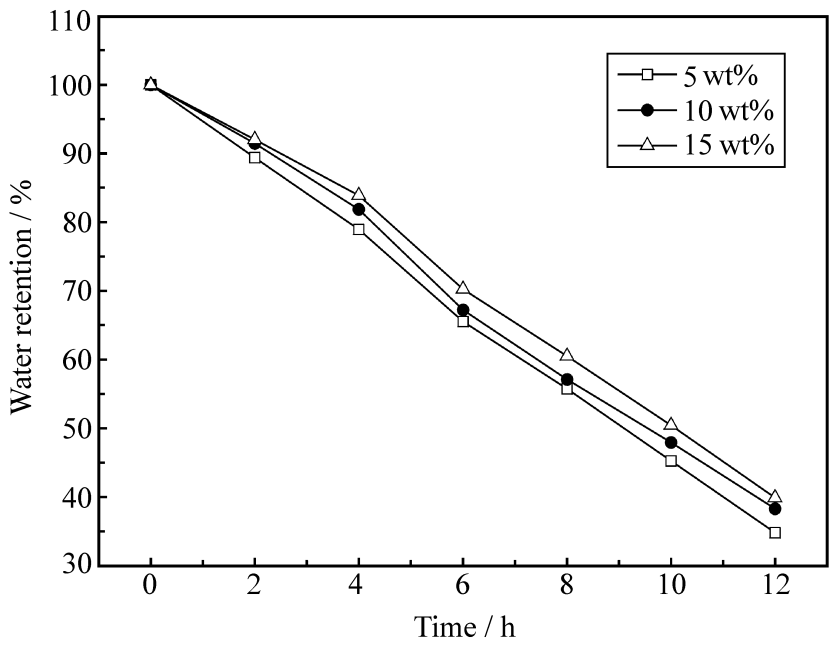

图3 高岭土含量对保水性的影响

Fig.3 The effect of kaolinite mass fraction on adsorbed water

2.4 复合材料的红外光谱分析(FTIR)

在高岭土FTIR谱图4(a)中，3697 cm^{-1}为表面—OH的伸缩振动峰，3620 cm^{-1}为四面体片和八面体内部—OH的伸缩振动峰，1117 cm^{-1}为Si—O伸缩振动峰，913 cm^{-1}为Al—OH弯曲振动峰，470 cm^{-1}和432 cm^{-1}为Si—O弯曲振动峰。在P(AA-AM)吸水树脂FTIR谱图4(b)中，3431 cm^{-1}

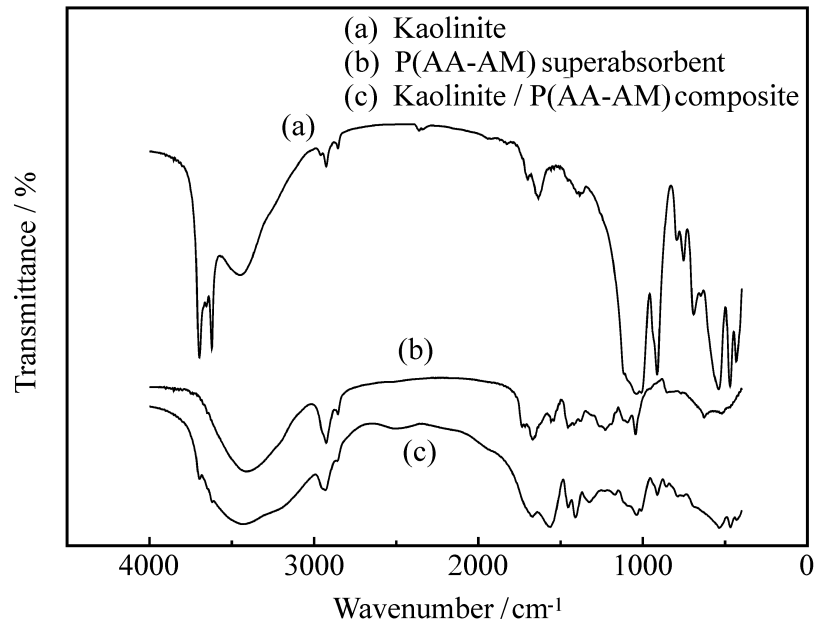

图4 高岭土、P(AA-AM)吸水树脂及高岭土/P(AA-AM)复合材料的FTIR

Fig.4 FITR spectra of kaolinite、P(AA-AM) superabsorbent and kaolinite/P(AA-AM) composites

宽峰属于O—H伸缩振动峰，1716 cm^{-1}为羧基不对称伸缩振动峰，1670 cm^{-1}为酰胺基不对称伸缩振动峰，1629 cm^{-1}为羧酸钠特征伸缩振动峰，1559 cm^{-1}为羧基伸缩振动特征峰，1456 cm^{-1}也为酰胺基特征吸收峰。谱图4(c)为高岭土含量为15 wt%时高岭土/P(AA-AM)复合材料的FTIR。高岭土表面—OH特征吸收峰3699 cm^{-1}和3620 cm^{-1}明显减弱，913 cm^{-1}的Al—O—H弯曲振动峰强度也有很大程度的减弱。这说明高岭土表面的羟基与丙烯酸发生了酯化等反应[10,11]。与此同时，八面体中Si—O吸收峰470 cm^{-1}和432 cm^{-1}在复合材料中的吸收强度依然很强，这说明—OH振动峰强度变弱并不是由高岭土用量减少而引起的，这进一步说明了高岭土的表面羟基与丙烯酸或丙烯酰胺等发生了接枝反应。

2.5 复合材料的X射线衍射分析(XRD)

高岭土X射线衍射图5(a)的峰形窄、锐而对称，且反射峰较强，背景低，特别是0.7127 nm处的$d_{(001)}$和0.3571 nm处的$d_{(002)}$反射比较突出。由P(AA-AM)吸水树脂X射线衍射图5(c)可以看出，纯树脂没有衍射峰，表明产物基本为无定形结构。高岭土/P(AA-AM)复合材料5(b)保持了高岭土的特征衍射峰，$d_{(001)}$处为0.7101 nm，$d_{(002)}$处为0.3567 nm。这说明，复合后高岭土的基本结构依然保存，层间距没有发生变化，丙烯酸等单体没有插入到高岭土的层间。聚合物分子吸附高岭土表面，并与其表面的官能团发生接枝反应。

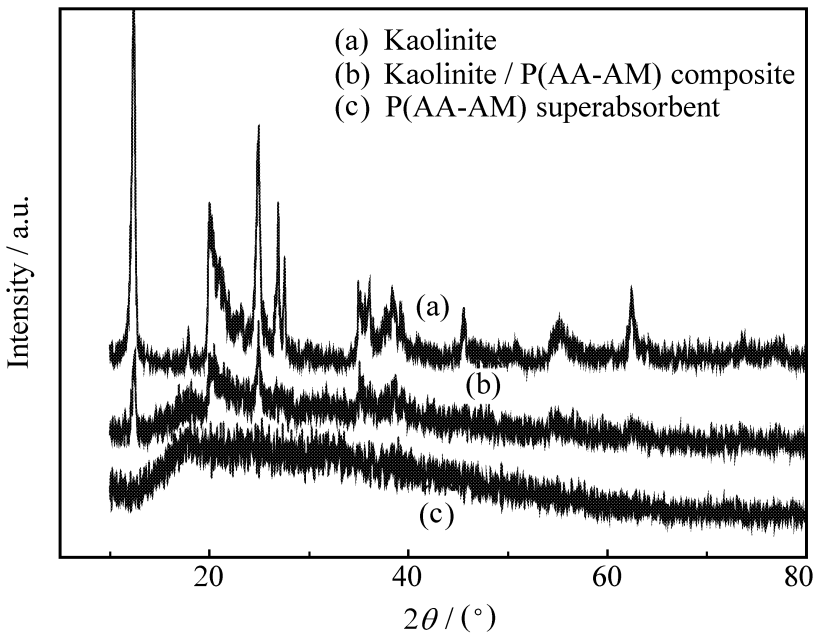

图5　高岭土、高岭土/ P(AA- AM) 复合材料及 P(AA- AM) 吸水树脂的 XRD 谱图

Fig.5　XRD spectra of kaolinite, kaolinite/ P(AA- AM) composites and P(AA- AM) superabsorbent

2.6　复合材料的扫描电镜(SEM)分析

图6 为高岭土含量为15 wt % 时复合物的扫描电镜照片。高岭土较均匀地分散于聚合物中，没有明显的聚集状态，表明矿物的分散效果良好。由此还可以看出，高岭土- 聚合物的界面比较模糊，说明接枝反应促进了界面的相互作用，提高了复合的效果。

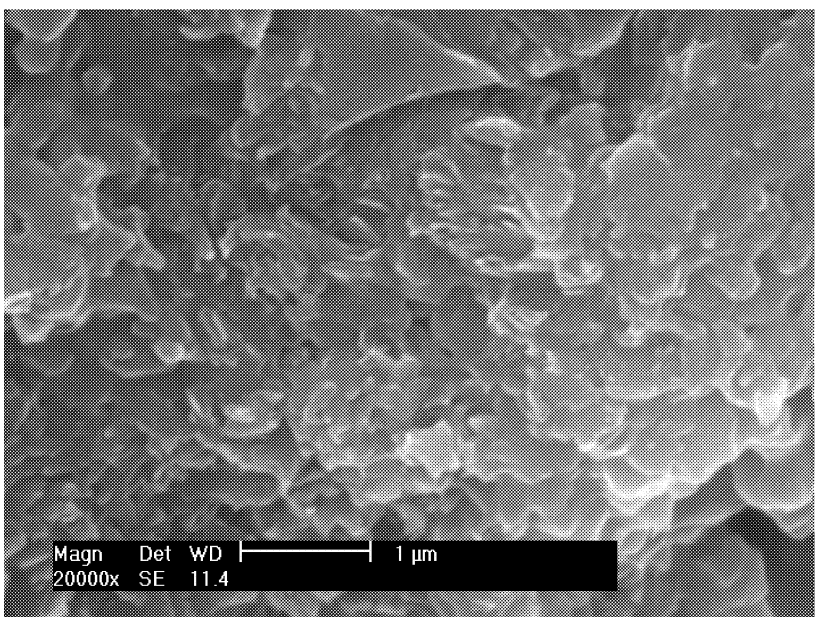

图6　高岭土/ 聚(丙烯酸- 丙烯酰胺) 复合材料的扫描电镜照片

Fig.6　SEM of 15 wt % kaolinite/ P(AA- AM) composite

3　结　论

(1) 通过紫外光引发聚合的方法制备了高岭土/ 聚(丙烯酸- 丙烯酰胺) 高吸水性复合材料。高岭土含量在5 wt % ～15 wt % 的范围内时可以提高材料的吸水倍率、吸水速率和保水性能。高岭土含量为15 wt % 时，吸水倍率可达到1095 g/ g，吸盐水倍率可达到94 .7 g/ g。

(2) FTIR 和XRD 分析表明，聚合物没有进入高岭土层间，丙烯酸等与高岭土表面的羟基发生了接枝反应。

(3) SEM 结果表明，高岭土较均匀地分散于聚合物中，复合效果良好。

参考文献:

[1]　杨小晨. 高吸水性树脂的现状及发展方向[J]. 甘肃科技, 2005, 21(10): 130-131.
Yang Xiaochen. Existing condition and development of superabsorbent polymer [J]. Gansu Science and Technology, 2005, 21(10): 130-131.

[2]　Buyanov A L, Revel-Skaya L G, Kuznetzov Y P, et al. Cellulose-poly(acrylamide or acrylic acid) interpenetrating polymer network membranes for the pervaporation of water-ethanol mixtures [J]. Applied Polymer Science, 1998, 69(4): 761-769.

[3]　Liu Z S. Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers [J]. Applied Polymer Science, 1997, 64(7): 1345-1353.

[4]　Krul L P, Nareiko E I, Matusevich Yu I, et al. Water superabsorbents based on copolymers of acrylamide with sodium acrylate [J]. Polymer Bulletin, 2000, 45(2): 159-165.

[5]　Li An, Wang Aiqin. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(7): 1630-1637.

[6]　林松柏, 林建明, 吴季怀, 等. 纤维素接枝丙烯酰胺/ 高岭土高吸水性复合材料研究[J]. 矿物学报, 2002, 22(4): 299-302.
Lin Songbai, Lin Jianming, Wu Jihuai, et al. Study on superabsorbent composite of cellulose grafted acrylamide/ kaolin [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2002, 22(4): 299-302.

[7]　Wu J H, Lin J M, Zhou M, et al. Synthesis and properties of starch-graft-acrylamide/ clay superabsorbent composite [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21(15): 1032-1034.

[8]　Lin J M, Wu J H, Yang Z F, et al. Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/ mica superabsorbent nanocomposite [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2001, 22(6): 422-424.

[9]　万　涛, 朱忠伟, 蒽全寿, 等. 水溶液聚合高岭土复合聚丙烯酸钠- 丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 现代化工, 2003, 23(4): 35-38.
Wan Tao, Zhu Zhongwei, Xi Quanshou, et al. Study on kaolinite composite polysodium acrylate-acrylamide high water-absorbing copolymer resin synthesized by water solution polymerization [J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(4): 35-38.

[10]　iatkamjornwong S, Chomsaksakul W, Sonsuk M. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/ acrylamide [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 59(4): 413-427.

[11]　iatkamjornwong S, Mongkolsawat K, Sonsuk M. Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly (acrylamide-co-(maleic acid)) superabsorbent via γ-irradiation [J]. Polymer, 2002, 43(14): 3915-3924.