

凹凸棒/淀粉接枝 AM-AMPS 纳米复合吸水材料的制备及表征

杨双桥,周明*,何浏,熊亚春,刘利,杨雨佳

(西南石油大学材料学院,四川成都610500)

摘要:在反应温度为30℃,引发剂质量分数为0.02%,交联剂质量分数为0.02%,反应时间为10 min的条件下,原位插层聚合制备了凹凸棒/淀粉接枝 AM-AMPS 纳米复合材料。通过正交实验研究了复合材料在蒸馏水和质量分数为2%盐水中的吸水倍率的优化工艺条件。通过红外光谱研究发现,复合材料形成了致密的柱状网络结构,凹凸棒与高分子基体有较多粘连。X射线衍射(XRD)结果发现,复合材料中凹凸棒片层(001)面的层间距增大到2.13 nm,形成了剥离型纳米插层复合吸水材料。

关键词:正交实验;纳米复合材料;淀粉;凹凸棒;制备;表征

中图分类号:0633

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2013)03-0058-04

Preparation and characterization of attapulgite/starch grafted AM-AMPS superabsorbent nanocomposite

YANG Shuang-qiao, ZHOU Ming*, HE Liu, XIONG Ya-chun, LIU Li, YANG Yu-jia

(School of Materials and Engineerings, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Attapulgite/starch grafted AM-AMPS superabsorbent nanocomposite is prepared by *in situ* intercalation polymerization under the following condition: 30°C of reaction temperature, 0.02% mass fraction of initiator and 10 minutes of reaction time. The water absorbency of the obtained superabsorbent nanocomposite in distilled water and 2% salt solution is optimized by the orthogonal experiment. The result of IR shows that the nanocomposite forms the compact columnar network structure. There is much adhesion between attapulgite and polymer matrix. The result of XRD show that layer to layer spacing between attapulgite sheet layers (001) increases to 2.13 nm and forms the peelable type superabsorbent intercalated nanocomposite.

Key words: orthogonal experiment; nanocomposite; starch; attapulgite; preparation; characterization

丙烯酸系高吸水树脂具有优越的吸水保水性,已在石油化工、农林园艺和卫生用品等领域得到广泛的应用^[1-3]。但丙烯酸抗酸碱性、抗盐性能、热稳定性差,应用范围受到很大限制,如何对其改性成为研究热点。2-丙烯酸基-2-甲基丙磺酸(AMPS)是一种丙烯酸系阴离子单体,具有很好的抗酸、碱及热稳定性,其与丙烯酸共聚能提高共聚物热稳定性^[4-5]。为进一步提高吸水树脂的热稳定性和强度,近年来,制备有机-无机复合吸水树脂受到了广泛关注^[6]。凹凸棒是一种具有针状三维结构的水合镁铝硅酸盐,具有很好的抗盐、吸附等性能^[7]。引入凹凸棒黏土不但可以提高树脂的吸水及耐盐性能,同时还能提高热稳定性,降低生产成本。在目前的研究中,基于丙烯酸单体与淀粉制备的高吸水性树脂已经有所报道^[8]。笔者以淀粉与凹凸棒制备有机-无机纳米复合吸水性材

料^[9-12],通过正交实验优化了凹凸棒/淀粉接枝 AM-AMPS 纳米复合材料的制备条件并对其进行了表征。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

DF-IDIS 集热式磁力加热搅拌器,金坛市金南仪器制造有限公司生产;DK-89-1 型电热恒温水浴锅,天津市泰斯特仪器有限公司生产;J5300 型精密电子秤,美国双杰兄弟(集团)有限公司生产。

丙烯酸,分析纯 AR,成都市科龙化工试剂厂生产;可溶性淀粉,分析纯 AR,成都市科龙化工试剂厂生产;无水亚硫酸钠,分析纯 AR,成都市科龙化工试剂厂生产;N,N-亚甲基双丙烯酸,化学纯,成都市科龙化工试剂厂生产;阳离子二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC),化学纯,成都市科龙化工试

收稿日期:2012-09-26

基金项目:西南石油大学课外开放实验校级重点项目资助(KSZ1125)

作者简介:杨双桥(1990-),大学,757903659@qq.com;周明(1973-),博士,副教授,主要研究方向为高分子材料,通讯联系人,mr.zhouming@163.com。

剂厂生产;凹凸棒,工业级,安徽省明美矿物化工有限公司生产;过硫酸胺,分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS),化学纯,成都市科龙化工试剂厂;蒸馏水,自备。

1.2 样品的制备

将 1.8 g DMDAAC 阳离子加入已加入凹凸棒的 125 mL 的试剂瓶中,再加入 20 mL 水,在 80℃ 溶胀 5 min,淀粉 2.5 g 于 80℃ 水浴锅中糊化 15 min。然后加入一定量的丙烯酰胺、蒸馏水(丙烯酰胺作为反应的单体,蒸馏水作为反应介质,同时二者都有降温的作用,丙烯酰胺溶解吸热,能够使糊化后的试样降温),稍作冷却(冷却至反应温度为 30℃ 左右),移至水温 30℃ 磁式搅拌水浴锅中。再依次加入一定量的功能单体 AMPS 和交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,待溶解完全后再分别加入过硫酸胺和亚硫酸钠。反映 10 min 后得到纳米复合材料。再经剪碎、洗涤、干燥、粉碎得到固体产品。

1.3 吸水倍率的测定

准确称取 0.2 g 固体产品的纳米复合吸水性材料于烧杯中,加入大量蒸馏水,待吸水性复合材料充分溶胀后,用 100 目筛网滤去多余的水分,然后称出吸水凝胶的质量。按下式计算吸水倍率:

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

式中: Q 为吸水倍率(g/g); m_1 为溶胀前复合材料样品质量(g); m_2 为溶胀后复合材料样品质量(g)。

1.4 红外及 XRD 表征

采用美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet Avatar 370 型傅里叶红外光谱仪进行红外分析,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

采用日本理光公司生产的 Rigaku-D/Max-RB 型 X-射线衍射仪进行 X 射线小角衍射(XRD)分析,CuK α ($K=0.154 \text{ nm}$)辐射,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描速率为 2 b/min,衍射角度范围为:1~25°。

2 结果讨论与表征

通过正交试验确定凹凸棒/淀粉接枝 AM-AMPS 纳米复合材料在蒸馏水中吸水倍率的优化工艺条件为:丙烯酰胺的质量分数(A)为 0.16%,AMPS 质量分数(B)为 0.03%,凹凸棒的质量分数(C)为 0.04%,吸水倍率达 92.17 g/g;考察了复合材料在蒸馏水的吸水倍率,凹凸棒的质量分数(C)是影响吸水倍率的主要因素,试样 6 最接近最优组合;考察了复合材料在 2% 盐水中的吸水倍率,2%

盐水吸水倍率达 23.56 g/g,试样 2 最接近最优组合。在引发剂质量分数为 0.02%,交联剂质量分数为 0.0%,反应时间为 10 min,正交试验选择 $L_{16}(4^3)$ 正交表,正交实验的因素和水平见表 1,数据处理结果见表 2。由表 2 可见,影响因素大小排序:BCA,以复合材料在蒸馏水中吸水倍率为指标,较优

表 1 正交实验水平和因素

水平	A $w(\text{丙烯酰胺})/\%$	B $w(\text{AMPS})/\%$	C $w(\text{凹凸棒})/\%$
1	0.12	0.025	0.04
2	0.16	0.030	0.06
3	0.20	0.035	0.08
4	0.24	0.040	0.10

表 2 正交实验结果

试验号	A	B	C	蒸馏水吸水倍率/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	2% 盐水吸水倍率/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	1	1	1	58.99	22.27
2	1	2	2	95.85	23.56
3	1	3	3	44.67	16.85
4	1	4	4	21.23	14.08
5	2	1	2	95.84	20.23
6	2	2	1	92.17	23.05
7	2	3	4	32.20	15.37
8	2	4	3	25.91	11.00
9	3	1	3	29.81	12.79
10	3	2	4	46.56	17.60
11	3	3	1	49.35	18.12
12	3	4	2	24.10	10.86
13	4	1	4	24.99	16.79
14	4	2	3	34.57	12.06
15	4	3	2	21.49	15.22
16	4	4	1	52.21	17.39
k_1	55.18	52.41	59.32		
k_2	61.53	67.29	63.18		
k_3	37.45	36.92	40.68		
k_4	33.31	24.69	33.74		
$R(\text{吸水率})$	28.22	42.60	29.44		
k_1	19.19	18.02	18.18		
k_2	17.41	19.07	20.21		
k_3	14.84	16.39	15.96		
k_4	15.36	14.12	13.18		
$R(\text{吸盐率})$	4.35	4.95	7.03		

组合为 $A_2B_2C_1$ 。

2.1 制备工艺参数对复合材料在蒸馏水中吸水倍率的影响

丙烯酸胺(A)、2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸(B)、凹凸棒(C)各自质量分数的变化对吸水倍率的影响趋势如图1所示。

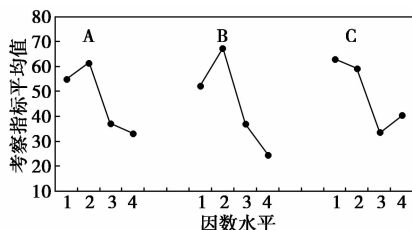


图1 聚合物在蒸馏水吸水率因子趋势

由图1可知,因素B和C的曲线图波动最大,说明这2个因素是影响复合材料在蒸馏水中吸水倍率的最主要因素。在16个试样中,试样6($A_2B_2C_1$)与这个优化方案最接近,蒸馏水中吸水倍率达92.17 g/g。各因素分析如下:

丙烯酸胺(A)单体质量分数对复合材料在蒸馏水中吸水倍率的影响最小。随着AM质量分数的增加,复合材料的吸水率先升高后降低。当单体质量分数由0.12%增至0.16%时,复合材料的吸水倍率增大。因为AM质量分数较低时,发挥了其本身对水的吸附能力,并且不同亲水性基团之间存在协同作用。同时复合材料的有效交联密度太小,单体质量分数的增加会导致吸水性树脂有效交联密度的增加^[13];但AM单体质量分数由0.16%进一步增加时,吸水率反而下降,由于 $-\text{CONH}_2$ 为非离子基团,在水中不解离,受离子影响较小, $-\text{CONH}_2$ 亲水性不如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的亲水性,随丙烯酸胺质量分数的增加,交联聚合物中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 比例减小,并且未交联的可溶性线性高分子PAM增加,吸水率下降。

AMPS(B)单体质量分数对复合材料在蒸馏水中吸水倍率的影响最大。AMPS对吸水倍率的影响为先增大后减小,这是因为亲水性基团吸水能力大小如下: $-\text{SO}_3\text{H} > \text{CONH}_2 > -\text{OH}$ 。由于AMPS中含有磺酸基团,其亲水性比丙烯酸胺好得多,随着AMPS质量分数的增大,网络所含高亲水基团数上升,使得树脂的吸水性能得到很大改善,离子化程度升高,吸水性能增加。当AMPS单体质量分数达到0.03%时,吸水倍率达到最大;当AMPS单体质量分数大于0.03%时,其均聚物含量增加,AMPS均聚物

易溶于水,同时由于AMPS单体中含有体积较大的季碳原子和磺酸基基团,这些庞大的基团妨碍了接枝物支链的空间伸展运动,从而阻碍了吸水树脂在吸水时的三维网络间空隙变大,所以复合材料吸水率最后出现下降的趋势。

凹凸棒(C)的质量分数对复合材料在蒸馏水中吸水倍率的影响程度介于A与B之间。由图1可以看出,凹凸棒质量分数小于0.06%时,吸水率一直增大,这是因为一方面凹凸棒的质量分数小时,起类似交联剂作用,有助于交联反应的进行,形成交联度适中的吸水性复合树脂,从而提高树脂的吸水率,另一方面可能是由于凹凸棒质量分数为0.06%时的插层复合效果最好,形成的纳米复合材料由于纳米效应使得吸水性能有很大提高,同时由于凹凸棒的一OH与 $-\text{CONH}_2$ 和 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的协同作用,使得吸水率增大;当凹凸棒质量分数大于0.06%时,可能造成树脂交联度增大,同时由于凹凸棒自身的吸水率较低,因而使得复合树脂吸水率降低。并且随着凹凸棒质量分数的增加,吸水树脂中的一 SO_3^- 等可电离亲水性基团的质量分数降低,造成吸水树脂三维网络内部与外部溶液的渗透压差不断减小,从而导致吸水树脂的吸水倍率不断减小。

2.2 制备工艺参数对吸2%盐水倍率的影响

以吸2%盐水倍率为指标分析的数据和直观因子趋势图见表2与图2。

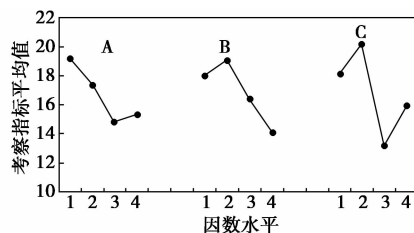


图2 聚合物在质量分数为2%盐水中吸水率因子趋势

由图2可见,C是影响吸2%盐水倍率的最主要因素,其次是A,影响因素最小的为B。根据因子主次顺序最优方案为 $A_1B_2C_1$ 。从因子变化趋势分析B为各因素中影响最小。试样2最接近最优组合,且吸2%盐水倍率为23.05 g/g。

2.3 红外表征

由凹凸棒的FTIR谱图可知,波数为 3452 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 1042 cm^{-1} 处的峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动峰, $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 弯曲

振动峰。由凹凸棒/淀粉接枝 AM-AMPS 的 FTIR 谱图可知,波数为 $3\ 452\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为 N—H 伸缩振动峰, $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—H 伸缩振动峰, $1\ 652\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C=O 伸缩振动峰, $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为 Si—O 伸缩振动峰, $1\ 382\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{SO}_3^-$ 特征峰,因而该纳米插层复合材料有丙烯酰胺单体、AMPS 单体单元结构和凹凸棒的结构特征。

2.4 XRD 表征

由凹凸棒和凹凸棒/淀粉接枝 AM-AMPS 的 XRD 谱图可知,对于凹凸棒,d001 面峰的位置反映其晶体层间距 d 的大小,随着层间距变大,峰向小角方向转移。凹凸棒的 d001 峰 2θ 为 6.20° ,经有机插层,凹凸棒在层间无机阳离子被交换出来的同时,晶体片层亦被撑开而使层间距增大,峰值左移至 2θ 为 5.63° ,有利于单体分子的进入;根据插层聚合的原理,可以预期插入凹凸棒片层的单体分子。在聚合过程中形成的大分子链旋转半径可增长至约几百纳米,大大超过凹凸棒的层间距,因此单体在层间聚合后使凹凸棒层状结构剥离成纳米量级的片层并均匀分散在聚合物基体中形成纳米复合材料。由 Bragg 方程式 $2d\sin\theta = \lambda$ 可计算出层间距由 $1.51\ \text{nm}$ 增加到了 $2.13\ \text{nm}$ 。

3 结论

(1) 在反应温度为 30°C ,引发剂质量分数为 0.02% ,交联剂质量分数为 0.02% ,反应时间为 $10\ \text{min}$ 的条件下,原位插层聚合制备了凹凸棒/淀粉接枝 AM-AMPS 纳米复合材料。通过正交实验研究表明,随着凹凸棒、AM、AMPS 质量分数的增加,吸水率都先增大后减小,出现最大值。复合材料在蒸馏水中吸水倍率的优化工艺条件为:丙烯酰胺质量分数为 0.16% ,AMPS 质量分数为 0.03% ,凹凸棒质量分数为 0.04% ,吸水倍率达 $92.17\ \text{g/g}$;复合材料在 2% 盐水中吸水倍率的优化工艺条件为:丙烯酰胺质量分数为 0.12% ,AMPS 质量分数为 0.03% ,凹凸棒质量分数为 0.04% ,吸水倍率达 $23.56\ \text{g/g}$ 。

(2) 非离子基团的引入,提高了吸水树脂的抗盐性,表明丙烯酰胺与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸具有协同效应。

(3) 通过红外光谱分析发现,复合吸水材料形

成了致密的柱状网络结构,凹凸棒与高分子基体有较多粘连。X 射线衍射 (XRD) 结果发现,复合材料中蒙脱土片层 (001) 面的层间距增大到 $2.13\ \text{nm}$,形成了剥离型纳米插层复合吸水材料。

参考文献

- [1] Zhou M, Zhao J Z, Zhou L Z. Utilization of starch and montmorillonite for the preparation of superabsorbent nanocomposite[J]. J App Polym Sci, 2011, 121(4): 2406-2412.
- [2] Gao D. Superabsorbent polymer composite (SAPC) materials and their industrial and high-tech applications[M]. Freiberg, Germany: Akademische Buchhandlung Inh, 2003.
- [3] Tao Wan, Lan Wang, Jie Yao, et al. Saline solution absorbency and structure study of poly(AA-AM) water superabsorbent by inverse microemulsion polymerization[J]. Polymer Bulletin 2008, 60(4): 431-440.
- [4] 董毅,等. AMPS 单体与油田用聚合物[J]. 油田化学, 1991, 8(4): 325-330.
- [5] Padmanabha-Raju M, Mohana-Raju K. Design and synthesis of superabsorbent polymer[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 2635-2639.
- [6] Kabiri K, Zohuriaan-Mehr M J. Porous superabsorbent hydrogel composites: Synthesis, morphology and swelling rate[J]. Macromol Mater Eng, 2004, 289(7): 653-661.
- [7] Neaman A, Singer A. Possible use of the sacalum (Yucatan) palygorskite as drilling muds[J]. Appl Clay Sci, 2004, 25: 121.
- [8] 周明, 蒲万芳, 杨艳. 抗盐性淀粉接枝高吸水性树脂合成条件优化[J]. 石油化工. 2003, 32(4): 314-316.
- [9] Zehra Bekçi Molu, Yoldaş Seki, Yurdakoç K. Preparation and characterization of poly(acrylic acid)/pillared clay superabsorbent composite[J]. Polymer Bulletin, 2010, 64(2): 171-183.
- [9] 张俊平, 刘瑞凤, 李安, 等. 丙烯酰胺/凹凸棒复合吸水性树脂的制备及溶胀行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 169-172.
- [10] 周明, 蒲万芳, 胡佩, 等. 淀粉接枝共聚高吸水性树脂前研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(11): 18-21.
- [11] Ebru Al, Gamze Güçlü, Tülin Banu yim, et al. Synthesis and properties of starch-graft-acrylic acid/Na-montmorillonite superabsorbent composite hydrogels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(1): 16-22.
- [12] 郑少华, 姜奉华. 实验设计与数据处理[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2005.
- [13] Li A, Wang A Q, Chen J M. Studies on poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite, I. Synthesis and characterization[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(3): 1596-1603. ■