

凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的制备与调湿性能*

王吉会 李燕 张子洋

(天津大学材料科学与工程学院 天津市材料复合与功能化重点实验室 天津 300072)

摘要 用反相悬浮聚合法制备凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料,研究了凹凸棒含量、中和度和交联剂含量对其形貌、结构和吸放湿性能的影响。结果表明,凹凸棒粘土/聚丙烯酸材料的表面疏松多孔;随着凹凸棒含量的增加,在聚丙烯酸吸湿组分减少和材料疏松程度增大的综合作用下复合材料的吸放湿率先提高后降低;随着溶液中和度的提高,丙烯酸中的 $-COOH$ 转化为亲水性更高的 $-COONa$,使材料的吸湿率显著提高,但放湿率略有降低;凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的最佳组分为凹凸棒含量 10%、溶液中中和度 60%–80%、交联剂含量 0.10%–0.50%。

关键词 复合材料,凹凸棒粘土,丙烯酸,结构,调湿

分类号 TB332, TQ326

文章编号 1005-3093(2010)02-0113-05

Synthesis and Humidity Controlling Behaviors of Attapulgite/Polyacrylic Acid Composite

WANG Jihui** LI Yan ZHANG Ziyang

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional Materials, Tianjin 300072)

* Supported by Key Project of Tianjin Natural Science Foundation No.08JCZDJC18000 and Foundation of Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering (Wuhan University of Technology), Ministry of Education, No.SYSJJ2004-05.

Manuscript received December 14, 2009; in revised form January 30, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(022)27890010, E-mail: jhwang@tju.edu.cn

ABSTRACT Attapulgite/polyacrylic acid composite was synthesized by using inverse suspend polymerization method, and the effects of attapulgite content, neutralization degree and crosslinker content on surface morphology, structure and humidity controlling properties were investigated. The results show that attapulgite/polyacrylic acid composite has a loose and porous surface. With the increase of attapulgite content in composite, the humidity absorption and desorption rate increases firstly under the balance of reduction of moisture absorption component and raising of surface porosity and then decreases. The composite with higher neutralization degree has a higher absorption rate but has a lower desorption rate because part of $-COOH$ in acrylic acid changed to $-COONa$ with higher hydrophilicity. The optimum composition of attapulgite/polyacrylic acid composite is : attapulgite content of 10%, neutralization degree of 60%–80% and crosslinker content of 0.10%–0.50%.

KEY WORDS composite, attapulgite, acrylic acid, structure, humidity controlling

适宜的环境湿度 (40%–60%RH) 对人体健康、农作物生长及物品 (食品、药品和文物等) 保存具有十分重要的意义。目前,空调技术是调节湿度最普遍的方法。但是空调技术有耗能高、污染环境和破坏生态

的缺点。因此,研制具有湿度自调节能力的功能材料,对于提高室内环境品质具有重要的社会意义和应用价值^[1,2]。

按照成分和调湿机制,调湿材料可分为无机调湿材料 (硅胶、无机盐、无机矿物等)、有机高分子调湿材料、生物质调湿材料和复合调湿材料^[1–5]。其中硅胶的吸湿能力较大,但放湿能力较差;无机矿物材料的吸湿量虽然有限,但是放湿能力较强。有机高分子调湿材料的吸放湿能力都较强,但是污染环境;生物质调湿材料的吸湿能力较强,但放湿能力较弱。因此,

* 天津市应用基础及前沿技术研究计划重点基金 08JCZDJC18000 和武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室开放基金 SYSJJ2004-05 资助项目。

2009 年 12 月 14 日收到初稿,2010 年 1 月 30 日收到修改稿。

本文联系人:王吉会,教授

近年来人们将不同种类的调湿材料复合以发挥每类材料的优点,制备具有良好吸放湿能力的复合调湿材料。这类材料有:蒙脱土/聚丙烯酰胺^[6,7]、高岭土/聚丙烯酸钠-丙烯酰胺^[8]、膨胀蛭石/聚丙烯酸钾-丙烯酰胺^[9]等无机矿物/有机高分子复合调湿材料,及醋酸钾/聚丙烯酰胺^[10]等无机盐/有机高分子类复合调湿材料。但是蒙脱土/聚丙烯酰胺和高岭土/聚丙烯酸钠复合材料的吸水倍率依然较低^[11],而易产生盐析的无机盐/有机高分子类复合材料会污染环境。

三维针状结构的凹凸棒粘土具有很好的抗盐和吸附性能^[11],将其与有机高分子材料复合可提高吸水和耐盐性能,并降低其生产成本^[12]。本文以凹凸棒粘土、丙烯酸或丙烯酸(钠)为原料,用反相悬浮聚合法制备凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合调湿材料,研究粘土含量、中和度和交联剂含量对复合调湿材料的表面形貌、结构和调湿性能的影响。

1 实验方法

1.1 材料的制备

将凹凸棒粘土原料溶于蒸馏水中,经静置、离心分离后放入恒温烘箱中进行烘干处理,之后研磨至 200 目。根据预定的中和度(0、30%、60%、80%、100%),将丙烯酸(分析纯)缓慢滴入氢氧化钠(分析纯)溶液中,使其发生中和作用。按照预定的粘土含量(0、10%、20%、30%、40%),将凹凸棒粘土加入到已中和的丙烯酸溶液中使其充分混合,同时加入单体质量 2% 的十二烷基苯磺酸钠(分析纯)作为分散剂,然后超声波震荡 30 min 使溶液乳化。

将上述乳化溶液转移到三口瓶中,并加入适量 Span 60(分析纯)和过硫酸钾(分析纯)作为稳定剂和引发剂,同时加入单体质量 0-1% 的交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(化学纯),最后加入环己烷(分析纯)。将水浴升温至 60 °C,然后缓慢升至 70 °C,继续搅拌至体系黏度稳定。将产物在 70 °C 烘干后研磨、过筛(50 目)后,得到凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合调湿材料。

1.2 材料的结构和性能表征

用 PHILIPS XL-30 ESEM 扫描电子显微镜观察凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的表面形貌。用 Rigaku D/MAX 2500 X 射线衍射仪分析凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的结构,靶材为 Cu,波长为 0.154 nm。用 BIO-RAD 3000 傅立叶红外光谱仪测定凹凸棒粘土和凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的红外吸收光谱。将干燥的凹凸棒粘土、聚丙烯酸和凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料放入相对湿度为 93% 的自制密闭试验箱中,用 FA1004N 型电子分析天平监

测材料质量随时间的变化曲线,试验周期为 30 h。材料的吸湿率等于(吸湿后质量-原始质量)/原始质量;将吸湿后的样品放置到相对湿度为 20% 的自制密闭试验箱中,用 FA1004N 型电子分析天平监测样品质量随时间的变化,试验周期为 30 h。材料的放湿率等于(放湿前质量-放湿后质量)/原始质量。

2 结果与讨论

2.1 材料的表面形貌和结构

作为水溶性材料,聚丙烯酸的表面平整密实、有较好的成膜性(图 1a);而与凹凸棒粘土复合后,复合材料表面变得粗糙并存在大小不一的孔隙(图 1b)。这种粗糙多孔的表面形貌特征有利于增大材料与空气中水蒸气分子的接触面积,以便于吸收和放出水蒸气,使材料具有自动调湿功能^[3]。

在凹凸棒粘土的 X 射线衍射谱(图 2)中,凹凸棒粘土的特征衍射峰位于 2θ 为 8.3590 处,对应于凹凸棒粘土的(110)面,其晶面间距为 1.057 nm。聚丙烯酸的衍射特征为一宽的漫散射峰,对应于聚丙烯酸材料的无序结构。而凹凸棒粘土与丙烯酸复合后,在衍射谱中并未出现新的衍射峰;凹凸棒粘土(110)面的特征衍射峰和聚丙烯酸的漫散射峰依然存在,且凹凸棒粘土(110)面特征衍射峰的峰位也基本保持不变。这表明,复合后凹凸棒粘土的晶体结构并未改变,凹凸棒粘土与丙烯酸单体的接枝共聚反应只发生在凹

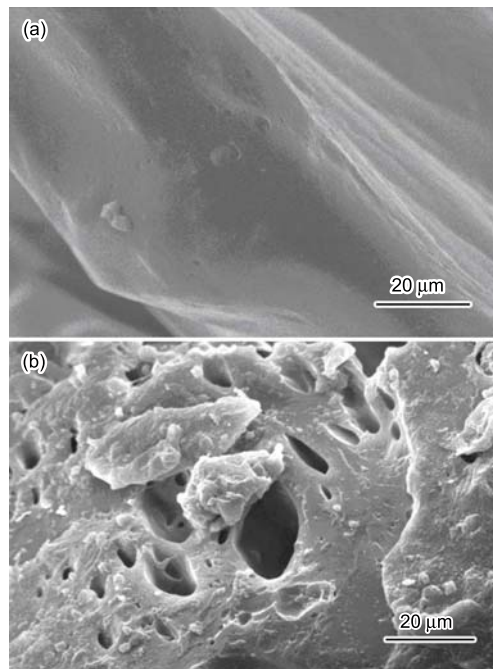


图 1 聚丙烯酸 (a) 和凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料 (b) 的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of polyacrylic acid (PAA) and attapulgite/polyacrylic acid (ATP/PAA) composite

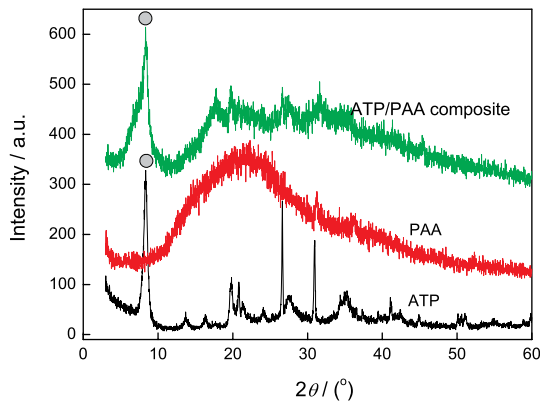


图2 凹凸棒粘土、聚丙烯酸和凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD spectrum of attapulgite(ATP), polyacrylic acid (PAA) and attapulgite/polyacrylic acid (ATP/PAA) composite

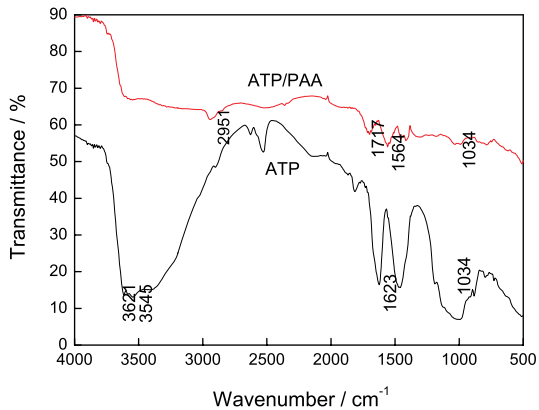


图3 凹凸棒粘土和凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的红外吸收光谱

Fig.3 FTIR spectrum of attapulgite (ATP) and attapulgite/polyacrylic acid (ATP/PAA) composite

凸棒粘土的表面。

在凹凸棒粘土的红外光谱(图3)中, 3621 cm^{-1} 、 3545 cm^{-1} 处出现的吸收峰为凹凸棒粘土中羟基的伸缩振动峰; 1623 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的弯曲振动吸收峰; 1034 cm^{-1} 处的吸收峰为凹凸棒粘土中 Si-O 键的特征吸收峰。而在凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的红外光谱中, 3621 cm^{-1} 和 3545 cm^{-1} 处的羟基吸收峰明显变小,表明凹凸棒粘土表面的羟基参与了接枝共聚反应;但羟基吸收峰并没有完全消失,且在 1034 cm^{-1} 处仍出现 Si-O 键的特征吸收峰,表明凹凸棒粘土的羟基并未完全发生共聚反应,过量的部分以物理填充的方式存在于复合材料中。

另外,在红外光谱的 1717 cm^{-1} 处出现了新的聚丙烯酸的 C=O 振动峰,表明接枝共聚反应不是发

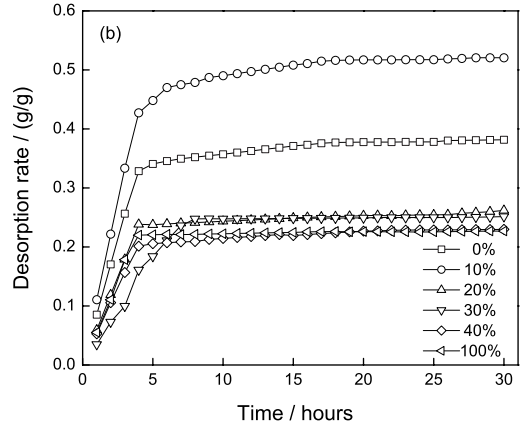
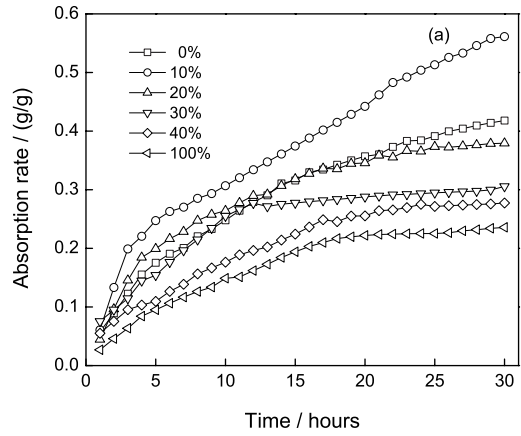


图4 凹凸棒粘土含量不同的凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的吸湿(a)和放湿(b)曲线

Fig.4 Absorption (a) and desorption (b) curve of ATP/PAA composite with different attapulgite content

生在 $-\text{COOH}$ 上。这从另一方面证实了,参与接枝共聚反应的是凹凸棒表面的羟基。

2.2 凹凸棒含量、中和度和交联剂含量的影响

不同凹凸棒含量下凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的吸放湿曲线和吸放湿率,如图4和表1。在吸湿过程中,复合调湿材料的吸湿率随试验时间的延长而明显增大;且吸湿率随凹凸棒粘土含量的增加呈现出先增大后减小的趋势(图4a和表1)。在放湿过程中,复合材料的放湿率随试验时间的延长而线性增大;经过约5 h放湿后,材料的放湿率已几乎接近其吸湿率,即达到了放湿平衡。因而与吸湿率的变化规律相同,放湿率也随凹凸棒粘土含量的增加而呈现出先增大后减小的规律(图4b和表1)。

由于聚丙烯酸材料的吸湿量明显高于凹凸棒粘土,因而复合材料的吸湿量主要决定于高分子材料的含量^[6,7]。当凹凸棒粘土的含量较低(0-10%)时,虽然聚丙烯酸的含量有所下降,但由于凹凸棒粘土的加入、复合材料表面变得粗糙并存在大量的孔隙(图1b),使其吸湿率反而有所增大。但是当凹凸棒粘土

表 1 不同凹凸棒含量下凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的吸放湿率

Table 1 Absorption and desorption rate of ATP/PPA composite under different attapulgite content

Sample No.	attapulgite content/%	absorption rate (g/g)	desorption rate (g/g)
ATP0	0	0.42	0.38
ATP2	10	0.56	0.52
ATP2	20	0.38	0.26
ATP3	30	0.31	0.25
ATP4	40	0.28	0.23
ATP10	100	0.24	0.23

表 2 不同中和度下凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的吸放湿率

Table 2 Absorption and desorption rate of ATP/PPA composite under different neutralization degree

Sample No.	neutralization degree/%	absorption rate (g/g)	desorption rate (g/g)
NT0	0	0.56	0.52
NT1	30	0.68	0.56
NT2	60	0.84	0.54
NT3	80	0.91	0.50
NT4	100	1.09	0.45

表 3 不同交联剂含量下凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的吸放湿率

Table 3 Absorption and desorption rate of ATP/PPA composite under different crosslinker content

Sample No.	crosslinker content/%	absorption rate (g/g)	desorption rate (g/g)
CL0	0	0.91	0.50
CL1	0.05	1.16	0.74
CL2	0.10	1.25	0.82
CL3	0.50	1.19	0.91
CL4	1.00	1.02	0.85

含量超过 10% 后,随着凹凸棒粘土含量的增加,聚丙烯酸的含量越来越少,因而复合材料的吸湿量逐渐变小。由此可见,凹凸棒粘土含量为 10% 的复合材料具有最佳的调湿性能。

由表 2 可见,随着溶液中和度的提高,复合材料的吸湿率明显升高,但是放湿率略有降低。其原因是,随着中和度的提高,丙烯酸中的 $-\text{COOH}$ 部分转化为亲水性更高的 $-\text{COONa}$, 于是复合材料的亲水性增大^[11], 从而使材料的吸湿率升高、但放湿率降低。吸湿和放湿的实验结果表明,当中和度为 60%–80% 时,凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料具有较好的调湿能力。

表 3 表明,随着交联剂含量的增加,复合材料的吸湿率和放湿率均呈现出先升高后降低的趋势,最佳的交联剂含量为 0.10%–0.50%。当交联剂含量较高(0.50% 以上)时,随着交联密度的提高,聚丙烯酸高分子链的三维网络结构变得致密、能够容纳水分子的空间不断减小,从而使材料的吸湿率不断下降^[12];但是当交联剂含量过低(小于 0.10%)时,高分子链的

交联密度太低,不能有效地形成高分子链的三维网络结构,材料吸湿后会形成水溶性高分子,因而材料的吸湿率也不高。

以上结果表明,在本文实验条件下,凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的最佳组成为:凹凸棒粘土含量 10%,中和度 60%–80%,交联剂含量 0.10%–0.50%。

3 结 论

1. 用反相悬浮聚合法制备的凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料结构疏松,表面有一定量的孔隙;复合后凹凸棒粘土的层间距基本不变,丙烯酸分子与凹凸棒表面的羟基发生接枝共聚反应。

2. 随着凹凸棒含量的增加,在聚丙烯酸吸湿组分减少与材料疏松程度增大的综合作用下复合材料的吸放湿率先提高后降低;随着溶液中和度的提高,丙烯酸中的 $-\text{COOH}$ 转化为亲水性更高的 $-\text{COONa}$, 使材料的吸湿率显著提高,但放湿率降低;因容水空间和形成水溶性高分子的限制,交联剂含量为 0.10%–0.50% 时复合材料具有较好的调湿能力。

3. 凹凸棒粘土/聚丙烯酸复合材料的最佳组成为:凹凸棒粘土含量 10%, 溶液中和度 60%–80%, 交联剂含量 0.10%–0.50%。

参 考 文 献

- 1 RAN Maoyu, Review of research and application of air humidity controlling materials in Japan, *Materials Reviews*, **16**(11), 42(2002)
(冉茂宇, 日本对调湿材料的研究及应用, *材料导报*, **16**(11), 42(2002))
- 2 JIANG Zhengwu, Research progress of humidity-controlling materials, *Materials Reviews*, **20**(10), 8(2006)
(蒋正武, 调湿材料的研究进展, *材料导报*, **20**(10), 8(2006))
- 3 LUO Xiyun, JIN Xinrong, Study of principle of the complex humidity controlling agent, *New Chemical Materials*, **28**(12), 15(2000)
(罗曦云, 金鑫荣, 文物保护单位复合型调湿剂的机理研究, *化工新型材料*, **28**(12), 15(2000))
- 4 FENG Naiqian, LI Guizhi, XING Feng, Study of moisture conditioning materials, *New Building Materials*, (6), 16(1994)
(冯乃谦, 李桂芝, 邢 锋, 调湿材料的研究, *新型建筑材料*, (6), 16(1994))
- 5 Y.Tomita, R.Takahashi, S.Sato, T.Sodesawa, M.Otsuda, Humidity control ability of silica with bimodal pore structures prepared from water glass, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **112**(9), 491(2004)
- 6 FENG Lutian, TIAN Yiguang, SHI Shuang, JIN Ronggang, Preparation of montmorillonite/polyacrylamide composite and properties of humidity controlling materials, *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology*, **13**(1), 1(1999)
(封禄田, 田一光, 石 爽, 金荣刚, 蒙脱土/聚丙烯酰胺复合材料的制备和性能研究, *沈阳化工学院学报*, **13**(1), 1(1999))
- 7 CAO Liyun, HUANG Jianfeng, XIONG Xinbo, LI Ailan, Preparation of montmorillonite/polyacrylamide humidity controlling film by intercalation methods, *Non-Metallic Mines*, **26**(1), 30(2003)
(曹丽云, 黄剑锋, 熊信柏, 李爱兰, 配位插层聚合法制备膨润土/PAM 调湿膜, *非金属矿*, **26**(1), 30(2003))
- 8 SHU Xiaowei, SHEN Shangyue, FAN Liren, XIA Kaisheng, Study on super water absorbent resin of kaolin-poly (acrylate-co-acrylamide) by water solution polymerization, *China Powder Science and Technology*, **11**(2), 9(2005)
(舒小伟, 沈上越, 范力仁, 夏开胜, 水溶液法制备高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺超吸水性树脂的研究, *中国粉体技术*, **11**(2), 9(2005))
- 9 TANG Qunwei, LIN Jianming, WU Jihuai, ZHANG Chuanjuan, Preparation, properties and characterization of expanded vermiculite/poly (potassium acrylate-acrylamide) superabsorbent composite, *Functional Materials*, **37**(9), 1510(2006)
(唐群委, 林建明, 吴季怀, 张传娟, 膨胀蛭石/聚(丙烯酸钾-丙烯酰胺)高吸水性复合材料的制备、性能及表征, *功能材料*, **37**(9), 1510(2006))
- 10 WANG Jihui, WANG Zhiwei, MA Shanshan, FENG Xizeng, Synthesis, humidity controlling and antibacterial behaviors of potassium acetate/polyacrylamide composite, *Chemical Industry and Engineering*, **26**(3), 189(2009)
(王吉会, 王志伟, 马姗姗, 冯喜增, 醋酸钾/聚丙烯酰胺类复合材料的制备与调湿抗菌性能, *化学工业与工程*, **26**(3), 189(2009))
- 11 ZHANG Junping, CHEN Hao, WANG Aiqin, Preparation and properties of polyacrylamide/attapulgite superabsorbent nanocomposites, *Acta Polymeric Sinica*, (5), 791(2005)
(张俊平, 陈 浩, 王爱勤, 聚丙烯酰胺/凹凸棒土纳米复合高吸水性树脂的制备与性能, *高分子学报*, (5), 791(2005))
- 12 J.P.Zhang, R.F.Liu, A.LI, Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide/attapulgite superabsorbent composites, *Polymers for Advanced Technology*, **17**(1), 12(2006)