

凹凸棒石黏土冷冻-碾磨处理对复合高吸水树脂吸水性能的影响

陈红¹ 张俊平^{1,2} 王爱勤^{1,2*}

(1 中国科学院兰州化学物理研究所盱眙凹土应用技术研发中心, 甘肃 兰州 730000; 2 江苏省凹土资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223003)

摘要 将凹凸棒石黏土(APT)经5次冷冻和碾磨处理后,以过硫酸铵为引发剂, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用水溶液聚合法制备了羧甲基纤维素接枝聚丙烯酸/凹凸棒石黏土(CMC-g-PAA/APT)复合高吸水性树脂。考察了冷冻和碾磨处理次数对APT形貌、比表面积及其复合高吸水性树脂吸水倍率和吸水速率的影响,评价了复合高吸水性树脂在不同pH值溶液中的吸水性能。结果表明:随着碾磨次数的增加,APT的棒晶变短,比表面积呈减小趋势,平均孔径呈增大趋势。在相同添加量下,与没有碾磨的APT相比,碾磨10次APT制备的复合高吸水性树脂,吸水倍率增加了197 g/g,但其初始吸水速率最慢。碾磨APT制备的复合高吸水性树脂表现出更优异的pH值稳定性。

关键词 高吸水性树脂 凹凸棒石黏土 冷冻 碾磨 吸水性能

中图分类号: TQ314.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-8098(2011)05-0051-04

Effect of the Freezing-thawing Circles and Grinding Times of Attapulgite on Water Absorbency of Superabsorbent Composites

Chen Hong¹ Zhang Junping^{1,2} Wang Aiqin^{1,2*}

(1 R&D Center of Xuyi Attapulgite Applied Technology, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000; 2 Key Laboratory of Attapulgite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huaian, Jiangsu 223003)

Abstract A series of carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/attapulgite (CMC-g-PAA/APT) superabsorbent composites were prepared by the solution grafting copolymerization of carboxymethyl cellulose (CMC) and acrylic acid (AA) in the presence of attapulgite (APT) with grinding after five circles of freezing-thawing treatments. The effects of freezing-grinding times on the morphology and surface specific areas of APT as well as the swelling capability and rate of the corresponding superabsorbent composites were investigated, and the swelling properties of the composite in various pH value solutions were also evaluated. The results indicated that the surface specific areas and length of crystal bundles of APT decreases with increasing grinding times, while pore size increases constantly. At the same addition amount of APT, superabsorbent composite based on APT of ten times of grinding has the highest water absorbency, which was 197 g/g more than that of the superabsorbent composite based on ungrinded APT, but initial water absorption rate is the smallest. Moreover, the superabsorbent composites with grinding APT showed better pH-stability in various pH value solutions.

Key words superabsorbent attapulgite freezing grinding swelling behaviors

有机-无机复合高吸水性树脂不仅可以改善高吸水性树脂的综合性能,而且能降低生产成本,因而近年来已引起人们的极大关注^[1]。凹凸棒石黏土(APT)是具有层链状结构富含镁铝的硅酸盐矿物,由于其独特的棒状晶体结构和理化性质,在工业上得到了广泛的应用^[2]。APT表面的-OH可参与烯类单体的接枝共聚反应,制备有机-无机复合高吸水性树脂^[3]。将APT原土经过酸热处理、离子交换和有机化改性后,可进一步改善复合高吸水性树脂的性能^[4-6],但这些处理方法并不能有效地解离APT棒晶束。研究表明冻融作用可使矿物中吸附的水分子体积发生改变,从而使APT棒晶束容易解离^[7],同时机械力也可

以改变APT的理化性质^[8]。为此,本实验开展了冷冻解冻5次循环后不同碾磨处理次数对APT理化性能的影响,然后在水溶液中与丙烯酸(AA)和羧甲基纤维素(CMC)进行接枝共聚反应,制备了羧甲基纤维素接枝聚丙烯酸/凹凸棒石黏土(CMC-g-PAA/APT)复合高吸水性树脂,考察了冻融和不同碾磨次数处理对APT的形貌、理化性质及相应的复合高吸水性树脂吸水性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料、试剂与仪器 凹凸棒石黏土,由江苏玖川纳米材料科技有限公司提供,使用前粉碎过200目筛。丙烯酸(AA),上海山浦化工有限公司,化学纯,减压蒸馏后使用;过硫酸铵(APS),天津市化学试剂一厂,分析纯;N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),上海远帆助剂厂,化学纯;羧甲基纤维素钠(CMC),国药集团化学试剂有限公司,化学纯。实验室所用其余

收稿日期: 2011-07-15

基金项目: 江苏省重大创新载体建设项目(No. BY2010012)和江苏省凹土资源利用重点实验室开放基金(HPK200901)资助。

*通讯联系人, Tel: 0931-4968118, E-mail: aqwang@licp.cas.cn。

化学试剂均为分析纯。

D-8401WZ 型电动搅拌器,天津市华兴科学仪器厂; 81-2 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器厂; TDL-5-A 型离心机,上海安亭科学仪器厂; Mettler Toledo 320 型 pH 计,梅特勒-托利多仪器上海有限公司; 红外光谱仪, Thermo Nicolet, NEXCUS, TM, 样品经 KBr 压片处理。BET 用 Micromeritics, ASAP 2020 仪器在 76K 测定; 扫描电镜 (FESEM) 照片在 JSM-6701F (JEOL) 型场发射扫描电子显微镜上观测, 测试前样品经喷金处理。

1.2 APT 的冷冻-碾磨处理 称取一定质量的 APT 于圆底烧瓶中,以液固比为 10:1 比例与蒸馏水混合,室温下机械搅拌 6 h (1250 r/min) 后,于 -18 °C 冰箱冷冻 24 h 后室温解冻 24 h。如此冷冻解冻反复 5 次后置于离心机中以 5000 r/min 的速率离心 20 min。倾去上清液后,置于 105 °C 的烘箱中烘干。所得样品粉碎后用直径为 22 cm 的石磨碾磨 0~10 次 (分别标记为 APT5-0~APT5-10),碾磨后的样品过 200 目筛 (75 μm) 备用。

1.3 CMC-g-PAA/APT 复合高吸水树脂的制备 在装有机械搅拌器、回流冷凝管、氮气导管和恒压加料管的 250 mL 四口烧瓶中,加入 30 mL 蒸馏水和 1.03 g 羧甲基纤维素钠,充分溶解后制得透明溶液。将此溶液升温至 60 °C 并恒温,通氮气 30 min 除去体系中的氧气后,加入 5 mL 含 72.0 mg APS 的水溶液,10 min 后将反应物冷却至 40 °C,向其中滴入含 7.2 g 丙烯酸、7.6 mL 浓度为 8 mol/L 的 NaOH 溶液、21.6 mg MBA 和 0.94 g 经过不同碾磨次数处理过的 APT 混合溶液。滴加完后缓慢升温至 70 °C,继续恒温反应 3 h 后,整个过程在氮气保护下进行,将产物置于烘箱内在 70 °C 下干燥至恒重,粉碎后过 40~80 目网筛备用。

1.4 CMC-g-PAA/APT 复合高吸水树脂的性能测试

1.4.1 吸水倍率的测定:准确称取 0.0500 g (m_1) 40~80 目样品,加入 300 mL 蒸馏水浸泡 4 h 达到溶胀平衡后,倒在 100 目不锈钢网筛上静置 10 min,滤掉多余水分,称取溶胀凝胶的质量 (m_2)。复合高吸水树脂的吸水倍率 (Q_{eq}) 按下式计算:

$$Q_{eq} = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

不同 pH 介质中吸水倍率测定如上述方法,只是利用 1.0 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值。

1.4.2 吸水速率的测定:准确称取 0.0500 g 40~80 目间的样品,加入 300 mL 蒸馏水浸泡不同时间后,以吸水倍率测定相同的方法,测定一定时间复合吸水树脂的吸水倍率。

2 结果与讨论

2.1 冷冻-碾磨处理 APT 的 SEM 分析 一般来说,APT 的显微结构包括三个层次:一是 APT 的基本结构单元,即棒状单晶体,简称棒晶;二是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束;三是由棒晶束 (也包括棒晶) 间相互聚集而形成的各种聚集体^[9]。APT 原土、冷冻 5 次处理 APT、冷冻后碾磨 4 次和 8 次处理 APT 的 SEM 照片,见图 1。从图 1a 可以看出,APT 原土中的棒晶以棒晶束的形式呈紧密交错堆积状态。经 5 次冷冻处理后,紧密团聚的棒晶束部分被解离,棒晶的长度未发生明显变化 (图 1b)。经过 4 次碾磨处理后,棒晶束明显解离,但在机械力作用下棒晶变短 (图 1c)。当碾磨次数增加至 8 次后 (图 1d),棒晶显著变短。该形貌说明碾磨过程中,磨盘旋转产生较大的机械力,对具有纤维状结构的 APT 棒晶束聚集体产生较大的剪切作用,促使其聚集体解离,但与此同时,其棒晶长度也越来越短。

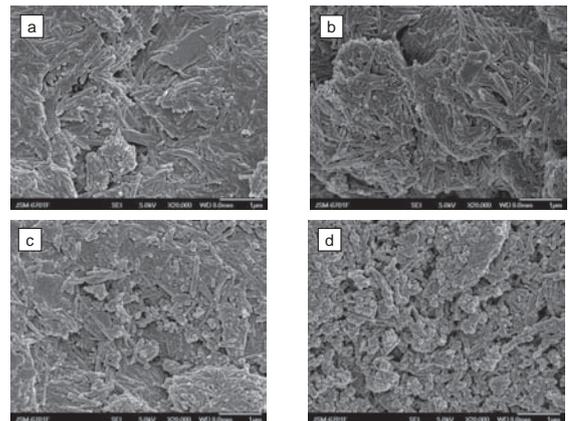


图1 APT原土及冷冻、碾磨处理后的扫描电镜照片
a-APT原土; b-冷冻5次处理APT; c-碾磨4次后APT; d-碾磨8次后APT

2.2 冷冻-碾磨处理对 APT 比表面积的影响 冷冻-碾磨处理后 APT 的比表面积等理化性质,见表 1。原土经过 1 次冷冻-解冻作用后,比表面积 (SA) 和孔容 (PV) 分别增加到 2.05 和 2.32 倍,而孔径 (PZ) 也增加了 0.7774 nm,这说明冷冻-解冻处理可使 APT

表1 APT经冷冻碾磨处理后理化性质的变化

样品	碾磨次数	比表面积 (/m ² /g)	孔容 (/cm ³ /g)	孔径 /nm
APT 原土	0	126.90	0.179 0	5.6302
APT1-0	0	260.42	0.4157	6.4076
APT5-0	0	232.88	0.3974	6.8422
APT5-2	2	224.36	0.3928	7.0332
APT5-4	4	222.55	0.3982	7.1832
APT5-6	6	216.27	0.4048	7.5308
APT5-8	8	217.91	0.3994	7.3943
APT5-10	10	211.54	0.4019	7.6253

内部显微结构变得较蓬松。原土经过5次冷冻-解冻作用后,SA和孔容PV略微减小,但PZ却增加了0.4346 nm,这说明连续的冻融处理有助于APT微孔PZ的增大,将有利于吸附直径较大的物质。通过比较碾磨不同次数APT的SA,发现随碾磨次数增加,SA呈现逐渐减小的趋势,PV总体没有明显变化,而PZ总体呈现增大的趋势,这说明碾磨作用使棒晶解离程度增加,棒晶变短,但有利于APT微孔的增大。

2.3 冷冻-碾磨处理APT及其复合高吸水树脂的红外光谱 冷冻-碾磨后的APT和复合吸水树脂的红外光谱,见图2。从图2可以看出,经过冷冻和不同次数碾磨处理后,APT的特征吸收峰 3608 cm^{-1} 、 3545 cm^{-1} 、 3398 cm^{-1} 、 1189 cm^{-1} 、 1022 cm^{-1} 、 980 cm^{-1} 没有出现明显变化,说明冷冻-碾磨对APT的主要作用是棒晶束的解离和变短,而没有发生晶体结构的无定形变化^[10]。在复合吸水树脂的红外光谱中,在 1714 cm^{-1} 和 1567 cm^{-1} 处出现了-COOH的C=O伸缩振动峰和-COO⁻基团的反对称伸缩振动峰,在 1455 cm^{-1} 处出现了-COO⁻基团的对称伸缩振动峰,表明丙烯酸单体已接枝到CMC分子骨架上^[11]。此外,APT在 3608 cm^{-1} 处的(Mg)O-H伸缩振动峰和在 3545 cm^{-1} 处的(Si)O-H伸缩振动峰消失,在 1029 cm^{-1} 处的Si-O(H)反对称伸缩振动和在 980 cm^{-1} 处的Si-OH对称伸缩振动在反应后也明显减弱,表明APT和聚丙烯酸发生了接枝共聚反应^[4]。

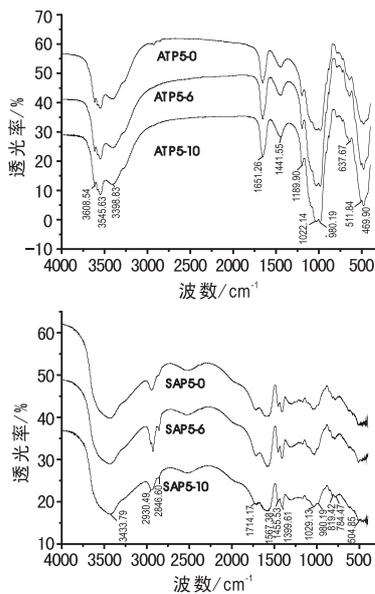


图2 APT5-0、APT5-6、APT5-10及其复合高吸水性树脂的红外谱图

2.4 碾磨处理对复合树脂吸水倍率的影响 经冷冻-碾磨处理后APT的SA和相应复合高吸水性树脂吸水倍率随碾磨次数的变化趋势,见图3。从图3可以

看出,复合树脂的吸水倍率随碾磨次数的增加而增加,10次碾磨处理的APT制备的复合树脂吸水倍率达 585 g/g ,较未碾磨的APT制备的复合树脂吸水倍率增加了 197 g/g 。随碾磨次数增加,APT的SA减小,但PZ逐渐增大。复合树脂的吸水倍率与APT的SA变化呈现了相反的趋势,与PZ的变化呈现了相同的趋势。APT在复合高吸水性树脂中可起到无机交联剂作用^[4],因而可形成较规整的三维网络,改善复合高吸水性树脂的吸水性能。随着碾磨次数增加,APT棒晶束被有效解离,同时棒晶越来越短,较短棒晶有利于形成规整三维网络结构,因而高吸水性树脂有较高的吸水倍率。

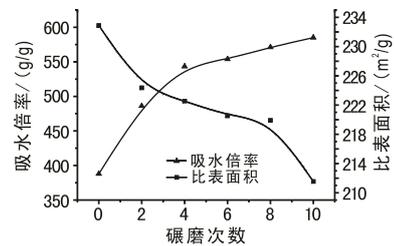


图3 APT碾磨不同次数复合吸水树脂的吸水倍率曲线

2.5 碾磨处理对复合树脂吸水速率的影响 复合高吸水性树脂的溶胀动力学曲线,见图4。从图4可以看出,该复合高吸水性树脂在初始15 min内吸水速率较快,而后逐渐减慢,直到达到溶胀平衡,其溶胀动力学可用Schott's准二级动力学方程表示^[12]:

$$t/Q_t = 1/K_s Q_{eq}^2 + 1/Q_{eq} t \quad (2)$$

Q_t 是在 t 时刻树脂的吸水倍率, Q_{eq} 是平衡吸水倍率(g/g), K_{is} 初始吸水速率, K_s 是溶胀速率常数。将 t/Q_t 对 t 作图,可以得到具有较好线性相关的直线,其相关系数和初始溶胀速率常数 K_{is} 等结果见表2。由表2可见,冷冻后和冷冻碾磨6次及8次复合高吸水性树脂的初始吸水速率较高,该顺序与表1中APT的PV变化几乎一致,说明碾磨后APT的PV决定复合吸水树脂的吸水速率。没有经过碾磨APT制备的复合树脂吸水速率较高,可能原因是复合树脂中的APT尽管没有形成规整的网络,但是较长的棒晶填充在网络结构中,使得表面的粗糙程度增加,吸水速率

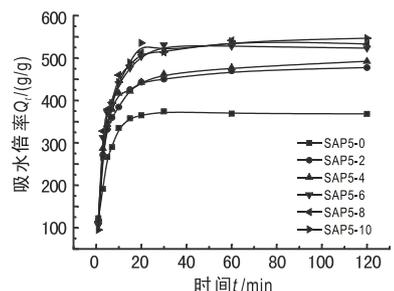


图4 APT碾磨不同次数复合吸水树脂的吸水倍率曲线

表2 APT碾磨不同次数复合高吸水性树脂的溶胀动力学参数

	$Q_{eq}/(g/g)$	$K_{1/2}/(min^{-1})$	$K_2 \times 10^5/(min^{-1})$	R^2
SAP5-0	375.94	252.53	178.68	0.9994
SAP5-2	487.80	197.63	83.06	0.9999
SAP5-4	502.51	196.08	77.65	0.9999
SAP5-6	537.63	253.81	87.81	0.9992
SAP5-8	546.45	253.16	84.78	0.9994
SAP5-10	561.80	193.05	61.17	0.9993

增加。碾磨6次和8次APT制备的复合树脂吸水速率大于碾磨10次的吸水倍率,这说明吸水速率可能还与棒晶长短的分布有关。碾磨10次后APT棒晶比碾磨6次后的棒晶短,聚合反应时可形成规整网络结构,但同时交联点作用更明显,所以吸水倍率会增加但吸水速率会减小。

2.6 复合高吸水树脂在不同pH介质中的吸水性能 用冷冻-碾磨处理APT制备的复合高吸水树脂的吸水倍率随介质pH值变化的曲线,见图5。复合吸水树脂在pH值为4~10的区间内趋于恒定,存在一个“平台效应”,因为复合高吸水性树脂网络中 $-COO^-$ 和 $-COOH$ 基团形成一个缓冲体系,能够起到缓冲作用^[4]。由图5还可以看到,树脂在pH值为2的溶液中几乎不溶胀,而在相同浓度碱性溶液中(pH值为12)的平衡吸水倍率仍大于100 g/g,这说明排斥作用的减小比屏蔽作用的增大会对该树脂吸水倍率产生更大的影响。另外,与不碾磨APT制备的复合高吸水性树脂相比,碾磨后在弱酸性溶液中吸水倍率更高,说明APT经过碾磨后复合高吸水性树脂pH稳定性范围更宽。

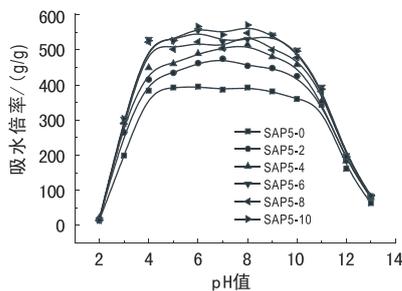


图5 凹凸棒黏土碾磨不同次数复合高吸水性树脂吸水倍率随pH值变化曲线

3 结论

与APT原土相比,经过5次冻融循环处理后,可使APT棒晶束有效解离,SA和PV大幅增加;碾磨作用可进一步解离APT棒晶束,但随碾磨次数的增加,棒晶变短,SA总体呈现减小趋势,PZ呈现增大趋势;经冷冻-碾磨处理APT制备的复合高吸水性树脂的吸水倍率,随碾磨次数的增加逐渐增加,与APT的SA变化呈相反的趋势,10次碾磨后较未碾磨APT制备的复合高吸水性树脂吸水倍率增加了197 g/g,但其初始吸水速率最慢;碾磨处理的APT制备的复合高吸水性树脂表现出较好的pH稳定性。所以,利用冷冻-碾磨处理APT,可以明显改善复合吸水树脂的吸水性能,与化学改性APT相比避免了化学试剂或有机溶剂的使用,环境友好,具有重要的应用意义。

参考文献:

- [1] 王爱勤,张俊平. 有机-无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社,2006: 1-18.
- [2] 郑茂松,王爱勤,詹庚中. 凹凸棒石黏土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社,2007.
- [3] 陈红,王文波,王爱勤. 不同矿点凹凸棒黏土对复合高吸水性树脂吸水性能的影响[J]. 非金属矿,2011,34(1): 1-3,25.
- [4] 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.
- [5] 陈浩,张俊平,王文己,等. 热处理对凹凸土及其复合高吸水性树脂性能的影响[J]. 非金属矿,2006,29(5): 15-17.
- [6] Zhang J P, Chen H, Wang A Q. Study on Superabsorbent Composite. XV. Effects of Ion-Exchanged Attapulgite on Water Absorbency of Superabsorbent Composites[J]. Polymer Composites, 2007, 28(2): 208-213.
- [7] 陈静, 金叶玲, 吴剑. 基于冻融-挤压处理的凹凸棒黏土晶束解离[J]. 中国矿业大学学报,2010,39(1): 134-138.
- [8] 周杰,马毅杰,刘兰俊,等. 挤压对凹凸棒石黏土胶体性能的影响及其机理[J]. 矿物学报,1999,19(4): 405-412.
- [9] 周杰,马毅杰. 凹凸棒石黏土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报,1999,18(6): 50-55.
- [10] Gionis V, Kacandes G H, Kastritis I D, et al. On the structure of polygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy. American Mineralogist [J]. 2006, 91(7): 1125-1133.
- [11] Wang W B, Wang A Q. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(1): 83-91.
- [12] Schott H. Swelling kinetics of polymers[J]. J Macromol Sci B, 1992, 31(1): 1-9.

(上接第31页)

参考文献:

- [1] 刘桂香. 膨胀石墨的研究[J]. 炭素,2004(1): 36-38.
- [2] 林雪梅,潘汽配. HClO₄/H₂SO₄混酸体系制备低硫可膨胀石墨的研究[J]. 精细石油化工,2005,11(6): 48-51.

- [3] 赖奇,李玉峰,刘国钦. 攀枝花细鳞片石墨制备高纯石墨的几种方法比较[J]. 攀枝花学院学报,2007,24(3): 10-14.
- [4] 田金星,李春修. 混酸系无硫膨胀石墨的制备[J]. 矿产保护与利用,2004(5): 18-20.