

有机凹凸棒粘土的制备及复合高吸水性树脂的性能

陈浩^{a, b} 张俊平^{a, b} 王爱勤^{a*}

(^a 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000; ^b 中国科学院研究生院 北京)

摘要 采用机械搅拌和超声处理方式,用十六烷基三甲基溴化铵对凹凸棒粘土进行了有机改性,通过X射线衍射、红外光谱及电镜观察等测试技术比较了改性前后凹凸棒粘土的变化情况。结果表明,有机阳离子与凹凸棒发生了吸附作用,改性凹凸棒粘土达到了纳米级分散。在相同反应条件下机械搅拌方式所得凹凸棒粘土的有机率为5.12%,而超声处理只有2.98%。将其用于有机-无机复合吸水树脂的制备,在凹凸棒粘土含量为10%时,其吸水率分别为3 820 g/g和3 323 g/g,而原土制备的树脂吸水率只有2 872 g/g。

关键词 凹凸棒粘土;有机改性;高吸水性树脂

中图分类号:O631;TQ317

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2006)01-0069-05

凹凸棒粘土是一种含水富镁铝硅酸盐矿物,属于硅酸盐的双链结构(角闪石)和层状结构(云母类)间的过渡类型,沿 c 轴发育双链结构,沿 a 、 b 轴发育层状结构,形成具有不同于层状矿物的特殊层链状晶体结构^[1]。凹凸棒粘土经过季铵盐改性,其表面由完全亲水性变为适度亲油性,具备无机和有机的双重性质,从而可拓展应用范围^[2,3]。目前,凹凸棒粘土的有机化改性主要应用于疏水性高分子有机-无机复合材料的制备^[3],与亲水性高分子的复合材料还未见报道。我们曾制备了系列聚丙烯酸/凹凸棒土和聚丙烯酰胺/凹凸棒土有机-无机复合保水剂^[4~6]。为了进一步了解有机化改性凹凸棒粘土对有机-无机复合吸水树脂的影响,本文采用机械搅拌和超声处理方式,用十六烷基三甲基溴化铵对凹凸棒粘土进行了有机化改性,采用X射线衍射、红外光谱和电镜观察等测试技术比较了改性前后凹凸棒粘土的变化情况,并将其用于有机-无机复合吸水树脂的制备。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

凹凸棒粘土,采自甘肃临泽凹凸棒粘土矿,水悬浮法提纯,100℃烘干,研磨过0.044 mm筛孔。样品的化学成分(质量分数)为/%:SiO₂ 71.42;Al₂O₃ 14.78;Fe₂O₃ 3.11;MgO 5.63;CaO 0.36;TiO₂ 0.56;MnO 0.03;K₂O 3.43;Na₂O 0.60;SO₃ 0.04;P₂O₅ 0.02;十六烷基三甲基溴化铵、丙烯酰胺、过硫酸铵及其它试剂皆为分析纯,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为化学纯试剂。

JSM-5600LV型扫描电子显微镜(日本);JEM1200EX型透射分析电镜(日本);Thermo Nicolet NEXUS TM FTIR型红外光谱仪(美国);KBr压片;X'pert PRO型多晶X射线衍射仪(荷兰);连续记谱扫描,CuK α 辐射,狭缝宽度0.5°,扫描速度4°/min,电压40 kV,电流强度30 mA;KQ-250DB型数控超声波清洗器;SRJX-4-13型高温箱式电阻炉,升温速率为10℃/min,温度范围为100~850℃,空气气氛。

1.2 凹凸棒粘土的提纯

矿石粗磨后在蒸馏水中搅拌分散,静置,抽取上层悬浮液,滴加稀盐酸直至无气泡产生,离心洗涤后100℃烘干,粉碎过0.044 mm筛孔(标记为AP-0)。

1.3 有机改性凹凸棒粘土的制备

取0.44 g十六烷基三甲基溴化铵溶于40 mL无水乙醇中,4 g提纯过的凹凸棒粘土加入十六烷基

三甲基溴化铵溶液中 25 ℃ 机械搅拌反应 2 h, 过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤至滤液中无溴离子检出为止 (用 0.1 mol/L AgNO_3 溶液)。在 100 ℃ 干燥后粉碎, 得机械搅拌有机化凹凸棒粘土 (标记为 OAP-1)。利用超声滤代替机械搅拌, 超声波功率为 200 W, 频率为 40 kHz, 其它实验条件同上, 得到超声有机化凹凸棒粘土 (标记为 OAP-2)。

1.4 复合吸水树脂的制备

将 7.10 g 丙烯酰胺加入到装有磁力搅拌器、冷凝管、温度计和 N_2 气导管的四口瓶中, 加入 20 mL 蒸馏水完全溶解后, 加入 0.79 g (质量分数为 10%) 或 1.78 g (质量分数为 20%) 凹凸棒粘土、10.2 mg N,N' -亚甲基双丙烯酰胺和 41.0 mg 过硫酸铵, 升温至 40 ℃ 反应 3 h。然后加入 NaOH 溶液, 升温至 95 ℃ 皂化 1 h。反应结束后, 产物用甲醇水溶液洗涤, 在 70 ℃ 下烘干至恒重, 粉碎, 过 0.175 ~ 0.300 mm 筛。作为对照, 采用同样的制备方法, 制备聚丙烯酰胺/凹凸棒粘土复合吸水性树脂。参照文献 [4] 方法测定树脂吸水率。

2 结果与讨论

2.1 不同处理方式对凹凸棒粘土聚集状态的影响

图 1 为原土及经机械搅拌和超声波有机化处理的 SEM 照片。由图可见, 天然凹凸棒粘土以团聚体形态存在, 大多呈长的棒晶。由于棒晶间存在的物理吸附力很微弱, 因此可以采用机械搅拌和超声振荡来强化分散。机械搅拌是利用高速搅拌过程中所产生的强烈剪切力将聚集体打碎, 超声波是通过空化作用将棒晶聚集体打碎。加入有机化改性剂后, 2 种处理方式均起到了分散凹凸棒粘土的效果, 在相同反应温度和时间下, 高强剪切力分散棒晶的作用优于超声空化作用。

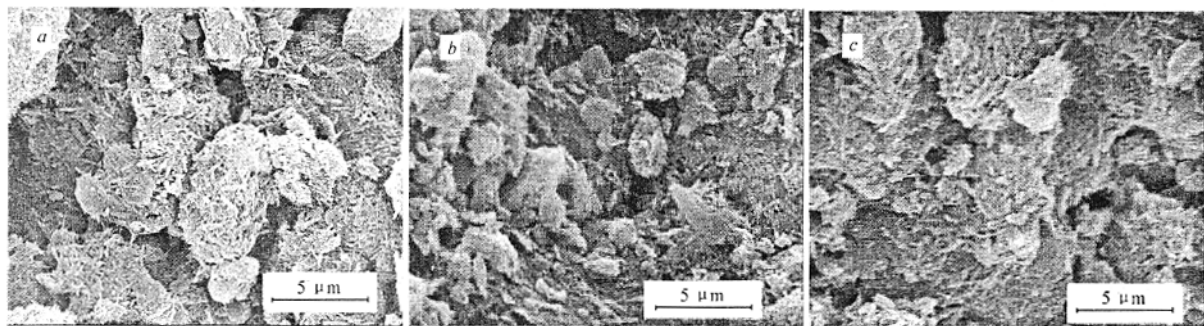


图 1 凹凸棒粘土扫描电镜照片

Fig. 1 Scanning electron micrographs of attapulgite clays

a. attapulgite clay (AP-0); b. organo-attapulgite clay by mechanical stirring (OAP-1); c. organo-attapulgite clay by ultrasonic (OAP-2)

凹凸棒粘土的显微结构包括 3 个层次^[7] (1) 凹凸棒粘土的基本结构单元——棒状单晶体 (棒晶); (2) 由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束; (3) 由棒晶束 (也包括棒晶) 间相互聚集而形成的各种聚集体。由图 2 可见, 原土在透射电镜下呈聚集体状态存在, 偶见棒晶及晶束, 而经过机械搅拌和超声处理有机化改性后, 凹凸棒粘土的聚集状态绝大部分已解离为棒晶, 直径为 20 ~ 30 nm, 达到了纳米级分散。对比机械搅拌和超声有机化处理方式, 机械搅拌方式的分散效果更好。

2.2 FTIR 分析

十六烷基三甲基溴化铵改性前后凹凸棒粘土的红外光谱如图 3 所示。图中可见, 与原土相比, 有机化凹凸棒粘土在 2855 和 2926 cm^{-1} 处出现了 C—H 非对称伸缩振动。在 1472 cm^{-1} 处出现了 C—H 的变形振动, 说明在凹凸棒粘土的表面已经结合了季铵盐基团, 实现了凹凸棒粘土的有机改性。表面活性剂分子与凹凸棒粘土表面之间存在化学键力作用, 属于离子键, 发生了离子交换性吸附^[8]。由 2850 和 2920 cm^{-1} 处的峰强可见, 机械搅拌方式处理后的有机化凹凸棒粘土峰强更大, 进一步佐证了机械搅拌方式优于超声处理方式。

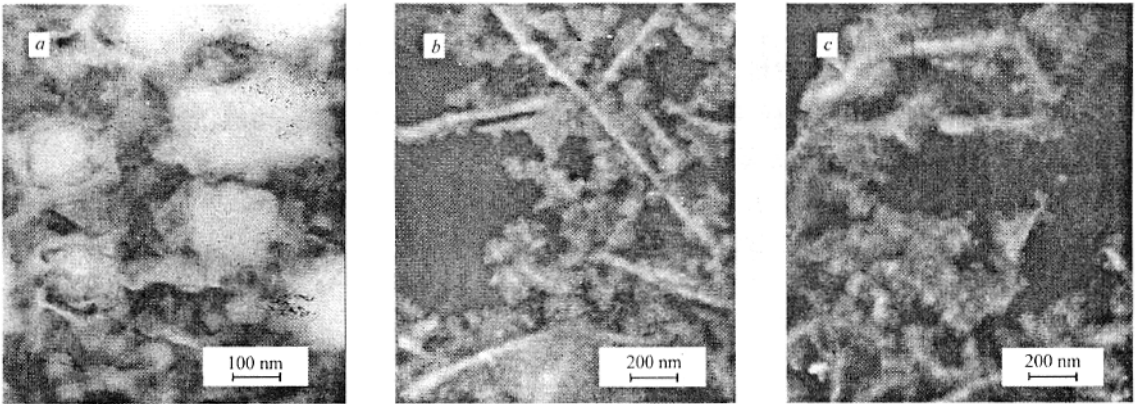


图 2 凹凸棒粘土透射电镜照片

Fig. 2 Transmission electron micrographs of attapulgite clays

a. AP-0 ; b. OAP-1 ; c. OAP-2

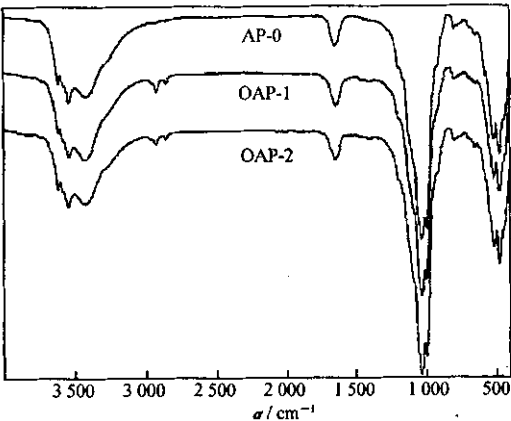


图 3 凹凸棒粘土的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of attapulgite clays

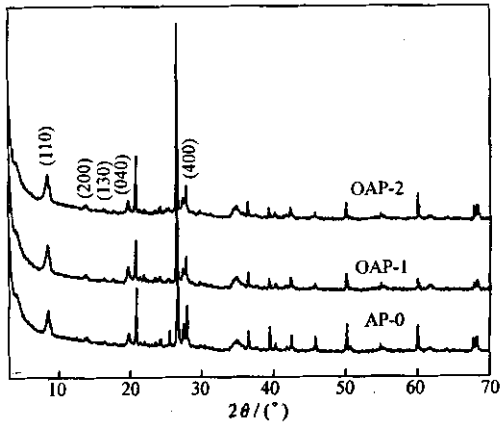


图 4 原土和有机改性凹凸棒粘土的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of natural and organo-attapulgite clays

2.3 XRD 分析

凹凸棒的理论化学式为 $(Mg_5 \times Si_8)O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$,具有硅氧四面体层的连续性和镁(铝)氧八面体层的不连续性特点 ,形成众多平行于棒长方向的长方形孔道 $(0.38\text{ nm} \times 0.64\text{ nm})^{[1]}$ 。只有当表面活性剂分子部分进入孔道中 ,凹凸棒晶体结构的改变才能实现 ,而三甲基季铵离子垂直于烷基链长方向截面的理论值为 $0.51\text{ nm} \times 0.51\text{ nm}^{[9]}$,大于凹凸棒晶体孔道尺寸。由图 4 可见 ,在本实验条件下 ,无论是采用机械搅拌还是采用超声方式 ,改性后的凹凸棒 (110) 面特征衍射峰均没有位移 ,只是在该峰上出现了 1 个小的肩峰 ,说明季铵阳离子是以吸附形式存在于凹凸棒棒晶外表面上。

2.4 不同处理方式对凹凸棒粘土有机化程度的影响

在 $100 \sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内 ,凹凸棒粘土、机械搅拌和超声波处理有机化改性凹凸棒粘土的热失重率分别为 7.42% 、 12.5% 和 10.4% 。原土失重较小 ,而改性土失重率较大 ,是由于凹凸棒粘土表面所吸附的有机物在高温下分解所致。相同条件下机械搅拌方式制得的样品中季铵盐质量分数可达 5.12% ,而超声波法只有 2.98% 。这是由于机械搅拌方式更易打碎凹凸棒聚集体 ,增加了凹凸棒与有机分子的接触面积。

层链状硅酸盐矿物对于有机阳离子主要以静电作用、非库仑力作用、中性硅烷醇位 $(Si-OH)^{[10]}$ 和分布于带状结构层边缘与 Mg^{2+} 配位的水分子吸附作用 $^{[11]}$ 的方式进行吸附。由于十六烷基三甲基溴化铵分子理论上不能进入凹凸棒的孔道 ,可推测季铵盐分子没有取代凹凸棒晶体内与 Mg^{2+} 配位的水分子 ,因而也就没有通过配位水分子与 Mg^{2+} 连接。由于机械搅拌所产生的强烈剪切力可使部分

Si—O—Si 键断裂为 Si—O⁻ ,后者水解生成 Si—OH ,从而增加凹凸棒粘土表面的 Si—OH 吸附位数量 ,有利于吸附更多的季铵盐阳离子。本实验所用凹凸棒粘土的阳离子交换容量为 0.3 mmol/g ,机械搅拌处理使吸附到凹凸棒粘土表面的有机物占阳离子交换容量的 46.8% ,表明仍有相当数量的活性吸附中心未参与反应 ,这除与凹凸棒粘土样品本身差异有关外 ,可能还与反应液的 pH 值、离子强度不同有关。

2.5 有机化凹凸棒粘土对树脂吸水率的影响

凹凸棒粘土和有机化凹凸棒粘土复合吸水性树脂在蒸馏水和质量分数为 0.9% NaCl 溶液中的吸水率见表 1。由表可见 ,在凹凸棒粘土含量相同的情况下 ,聚丙烯酰胺有机化凹凸棒粘土复合吸水树脂的吸水率 ,无论是在纯水中 ,还是在生理盐水中 ,均明显高于凹凸棒粘土复合吸水树脂 ,其中以机械搅拌方式有机化凹凸棒粘土的效果更好 ,这说明凹凸棒粘土有机化程度越高 ,其复合吸水树脂的吸水性能越好。

表 1 复合吸水树脂在蒸馏水和 0.9%NaCl 溶液中的吸水率

Table 1 Water absorptions of superabsorbent composites with 10% and 20% attapulgite clays in distilled water and a 0.9% NaCl solution

$\omega(\text{atta. clay})/\%$		$A_w/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
		AP-0	OAP-1	OAP-2
Distilled water	10	2 872	3 820	3 323
	20	2 123	2 760	2 404
$\omega(\text{NaCl})=0.9\%$	10	111	145	133
	20	101	114	107

吸水树脂主要通过形成网络结构而达到吸水的目的 ,在聚合过程中 ,加入有机化的凹凸棒粘土可形成微疏水环境 ,因而在聚合时可形成更为规整的三维网络结构 ;同时树脂高分子链上的亲水基团 (—COOH、—COO⁻ 和—OH) 之间存在氢键作用 ,而凹凸棒粘土表面改性后 ,其烷基长链能够有效地减弱亲水基团之间的氢键作用 ,从而可以使网络溶胀更加充分 ,因此吸水率明显提高。但是当凹凸棒粘土的加入量从质量分数由 10% 增加到 20% 时 ,复合吸水树脂的吸水率均有明显下降。这是因为凹凸棒粘土主要是以其表面的硅羟基与丙烯酰胺进行反应 ,在树脂网络中形成交联点^[6]。随着其含量的增加 ,粘土颗粒与高分子网络的相互作用增加 ,增加了树脂的交联密度 ,导致其吸水率减小。另外 ,凹凸棒粘土含量的增加使树脂中羧基钠等亲水基团的含量减小 ,高分子网络内外的渗透压变小 ,致使树脂的吸水率下降。但在凹凸棒粘土含质量分数为 20% 时 ,有机化改性粘土仍明显高于原土的吸水率 ,由此说明凹凸棒粘土的有机化改性可改善复合吸水树脂的吸水性能 ,且有机化程度越高 ,效果越明显。

参 考 文 献

1 Bradley W F. *American Mineralogist*[J] ,1940 **25**(6) :405

2 LI Wan-Shan(李万山) ,GAO Bin(高斌) ,FENG Jian-Fang(冯建坊) ,*et al.* *China Environm Sci*(中国环境科学 [J]) ,1999 **19**(3) :211

3 WANG Ping-Hua(王平华) ,XU Guo-Yong(徐国永) . *Chin J Appl Chem*(应用化学 [J]) 2004 **21**(8) :783

4 Li A ,Wang A Q ,Chen J M. *J Appl Polym Sci*[J] 2004 (92) :1 596

5 Li A ,Wang A Q ,Chen J M. *J Appl Polym Sci*[J] ,2004 (94) :1 869

6 Li A ,Wang A Q. *Europ Polym J*[J] 2005 **41** :1 630

7 ZHOU Jie(周杰) ,LIU Ning(刘宁) ,LI Yun(李云) ,*et al.* *Bull Chin Ceramic Society*(硅酸盐通报 [J]) ,1999 (6) :50

8 CHEN Tian-Hu(陈天虎) ,XU Xiao-Chun(徐晓春) ,YUE Shu-Cang(岳书仓) . (苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学 [M] . Beijing(北京) Science Press(科学出版社) 2004 90

9 ZHU Jian-Xi(朱建喜) ,HE Hong-Ping(何宏平) ,GUO Jiu-Gao(郭九皋) ,*et al.* *Acta Miner Sin*(矿物学报 [J]) ,2003 **23**(3) :193

10 Bilgic C. *J Colloid Interface Sci*[J] 2005 **281** 33

11 LI Guo-Wu(李国武) ,DONG Fa-Qin(董发勤) ,WAN Pu(万朴) ,*et al.* *Acta Miner Sin*(矿物学报 [J]) 2001 **21**(3) :330

Study on Preparation of Organo-attapulgite Clays and Properties of Superabsorbent Composites

CHEN Hao^{a b}, ZHANG Jun-Ping^{a b}, WANG Ai-Qin^{a*}

(^aLanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000 ;

^bGraduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Abstract Organo-attapulgite clays were prepared by means of mechanical stirring and ultrasonic treatment in a hexadecyltrimethylammonium bromide(HTAB) and attapulgite clay mixture solution. The attapulgite clay and organo-attapulgite clays were characterized by using XRD , FTIR , SEM and TEM techniques. The results show that the HTAB cations were adsorbed on the surface of attapulgite needles , and dispersion of the organo-attapulgite clays showed nano-dimension. Organic contents of the two organo-attapulgite clays prepared by either mechanical stirring or ultrasonic treatment under the same conditions were 5. 12% and 2. 98% , respectively. The two organo-attapulgite clays were used for the preparation of organic-inorganic hybrid superabsorbents. When the clay content was 10% , the water absorbencies of the two resulting superabsorbent composites reached 3 820 g/g and 3 323 g/g , respectively , which are higher than that of superabsorbent composite prepared with untreated attapulgite clay(2 872 g/g).

Keywords attapulgite clay , organo-attapulgite , superabsorbent composites

《应用化学》期刊征订启事

《应用化学》是由中国化学会、中国科学院主办 ,中国科学院主管 ,中国科学院长春应用化学研究所承办的化学类综合性期刊 ,历年被列为中文核心期刊 ,自 1983 年创刊以来 ,其文章即为国内外 16 种权威文摘刊物及数据库(如美国的 C. A. 、俄罗斯的 P. Ж. 、瑞士的 E. A. 等)逐期摘引 ,有其广泛的影响。2006 年本刊价格为每册 16.00 元 ,全年 192.00 元 ,欢迎广大读者到当地邮局订阅(邮发代号 8-184) ,也可与本编辑部联系订阅。

联系单位 :中国科学院长春应用化学研究所《应用化学》编辑部

联系地址 :长春市人民大街 5625 号 ,邮编 :130022

联系电话 (0431)-5262016 ,5262330

电子信箱 :yyhx@ciac.jl.cn

网 址 :www. ciac. jl. cn/yyhx