

煅烧高岭土/聚丙烯酸钠高吸水性复合材料的研制

夏开胜, 沈上越, 范力仁, 王春龙, 舒小伟

(中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以煅烧高岭土和丙烯酸为原料,采用溶液聚合合法合成得到煅烧高岭土/聚丙烯酸钠高吸水性复合材料,讨论了丙烯酰胺用量、引发剂用量、交联剂用量、中和度及煅烧高岭土添加量对其吸水性能的影响,并用扫描电镜表征其表面形貌。结果表明:丙烯酰胺用量15%,引发剂用量0.25%,交联剂用量0.08%,中和度80%,煅烧高岭土添加量50%,复合材料吸蒸馏水达890 g/g,吸生理盐水达70 g/g,同时煅烧高岭土在材料中分散均匀。

关键词:煅烧高岭土;聚丙烯酸钠;复合材料

中图分类号:TD985,TQ326

文献标识码:A

文章编号:1008-5548(2005)02-0012-03

Study on Super Water Absorbing Composites of Calcined Kaolin-Sodium Polyacrylate

XIA Kai-sheng, SHEN Shang-yue, FAN Li-ren,

WANG Chun-long, SHU Xiao-wei

(Department of Material Science and Chemical Engineering,

China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The super water absorbing composites of calcined kaolin-sodium polyacrylate based on was prepared by solution polymerization using calcined kaolin and polyacrylate as raw materials. A study was made to discuss the influence of the amount of acrylamide, initiation, cross-linker, the extent of neutralization and the addition of calcined kaolin on the water absorbing property. The results show that when the content of acrylamide is 15%, the content of initiation and cross-linker is 0.25% and 0.08% respectively, the extent of neutralization is 80%, the content of calcined kaolin is 50%, the water absorption performance of the composites is the best that the distilled water absorbency is 890 g/g, the physiological saline absorbency is 70 g/g. The calcined kaolin is even dispersed in the composites.

Key words: calcined kaolin; sodium polyacrylate; composites

超强吸水性树脂是带有许多亲水基团的低交联度或者部分结晶性的高分子聚合物,具有极高的吸水性和保水功能,是属于功能高分子化合物,英文全

收稿日期:2005-03-15

基金项目:国家高科技研究发展计划(863计划)资助项目,编号:2002AA2Z4171。

第一作者简介:夏开胜(1980-),男,硕士研究生。

称super absorbent polymers(简称SAP)^[1]。传统的SAP按原料来源分有3大类:合成单一聚合物系,淀粉接枝聚合系和纤维素接枝聚合系。这些SAP由于综合性能较差,在应用上受到了很大的限制,因此人们正致力于SAP的复合化功能化研究^[2],其中具有典型代表意义的矿物/高分子超强吸水性树脂,凭借其成本低、强度高、抗盐性较好的特点得到人们的广泛关注。

本文中考察了丙烯酰胺用量、引发剂用量、交联剂用量、中和度及高岭土添加量对复合材料吸水性能的影响,获得最佳合成条件和较高吸水率的复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

煅烧高岭土(湖北宜昌,1250目);丙烯酸(分析纯,天津市泰兴试剂厂);丙烯酰胺(化学纯,武汉市硚口教学实验仪器厂);N,N-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯,北京化学试剂公司);氢氧化钠(分析纯,天津市河北区海昌精细化工厂);过硫酸钾(分析纯,中国爱建试剂厂)。

1.2 仪器与设备

JY-2超声细胞粉碎机,宁波新芝科器研究所;分析天平SHIMADU-AY120;YP1200电子天平;101A-1B电热鼓风干燥箱;ZK-82AB电热真空干燥箱;NDJ-1旋转粘度计;JSM-350F扫描电子显微镜。

1.3 实验设计

制备煅烧高岭土/聚丙烯酸钠高吸水性复合材料的主要影响因素有:丙烯酰胺用量、引发剂用量、交联剂用量、中和度及煅烧高岭土添加量(丙烯酰胺用量、引发剂用量、交联剂用量、煅烧高岭土添加

量均相对于单体丙烯酸质量)。根据影响因素设计五因素五水平 $L_{16}(5^5)$ 正交实验^[3], 因素水平设计见表1。

表1 正交试验因素水平

	丙烯酸胺	引发剂	交联剂	中和度	煅烧高岭土
					%
1	9	0.05	0.05	60	20
2	12	0.15	0.08	70	30
3	15	0.25	0.11	80	40
4	18	0.35	0.14	90	50
5	21	0.45	0.17	100	60

1.4 复合材料的制备

采用溶液聚合^[4~7]进行聚合。称取氢氧化钠, 配成25%溶液, 将氢氧化钠溶液在冷却的条件下逐滴加入到经减压蒸馏过的丙烯酸中; 接着依次加入丙烯酰胺、交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺, 搅拌使之充分溶解; 然后加入一定量的煅烧高岭土超细粉体, 充分搅拌, 用超声波细胞破碎仪分散一段时间, 加入引发剂并充分搅拌, 使其充分混合。将均匀后的溶液放入60℃的干燥箱中反应, 当溶液全部转变成凝胶, 且闻不到丙烯酸的气味时, 将其取出; 然后将凝胶切碎, 经表面处理后, 置于干燥箱中, 在保温80℃的情况下, 抽真空脱水, 样品装袋保存。

1.5 吸水率的测定

吸水倍率的测定采用自然过滤法。准确地称取0.50 g制备样品, 放入烧杯中, 加入一定体积的蒸馏水(或生理盐水), 静置待复合材料吸水饱和后, 用网筛将游离的水滤去, 并使凝胶在网筛上静置15 min, 然后称出凝胶重量, 按下式计算吸水倍率:

吸水倍率 = (吸水后材料的质量 - 干燥后材料的质量) / 干燥后材料的质量

1.6 结构表征

利用扫描电子显微镜(JSM-350F, 日本)对复合材料的表面形貌进行表征。

2 结果与讨论

3.1 丙烯酰胺用量对吸水性能的影响

丙烯酰胺在这里是为了提高材料的抗盐能力而添加的。丙烯酰胺用量对复合材料吸水性能影响关系见图1、图2。从图上可以看出, 当丙烯酰胺用量

为15%, 吸蒸馏水倍率和吸生理盐水倍率均达到最高。

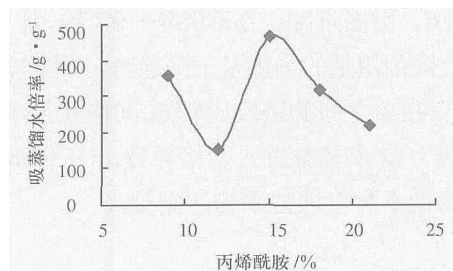


图1 丙烯酰胺用量对吸蒸馏水倍率的影响

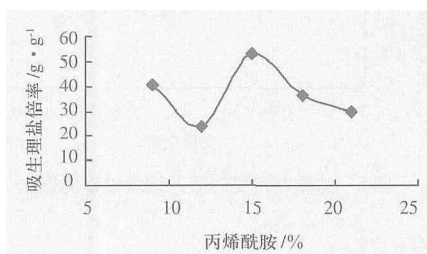


图2 丙烯酰胺用量对吸生理盐倍率的影响

2.2 引发剂用量对吸水性能的影响

引发剂用量对复合材料吸水性能的影响关系见图3、图4。由图可知, 引发剂用量0.25%使吸水率最高, 小于0.25%时, 煅烧高岭土超细粉与单体无法有效的形成三维大分子网络, 吸水率下降。但当引发剂量大于0.25%时, 聚合物分子量小, 接枝点间的分子链短, 交联密度增加, 所以吸水率也下降。因此, 控制适当的引发剂量, 有利于提高吸水率。

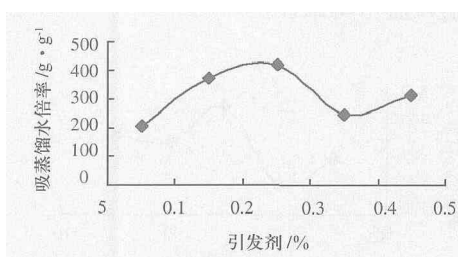


图3 引发剂用量对吸蒸馏水倍率的影响

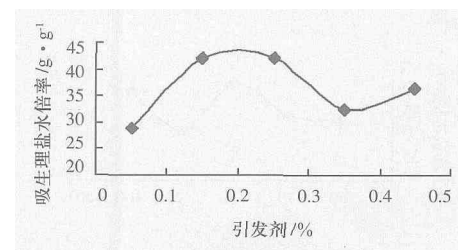


图4 引发剂用量对吸生理盐倍率的影响

2.3 交联剂用量对吸水性能的影响

交联剂用量对复合材料的吸水性能影响关系见图5、图6。由图可知,在0.08%~0.17%内,吸水率随着交联剂用量的增加呈下降趋势,这是因为交联密度高,交联点之间的链段比较短,网格孔径小,树脂的溶胀能力差,水较难进入网格导致。在0.08%处,材料吸蒸馏水和生理盐水均达到最高。

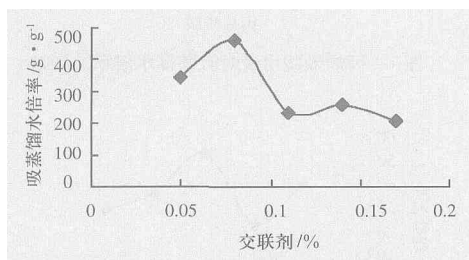


图5 交联剂用量对吸蒸馏水倍率的影响

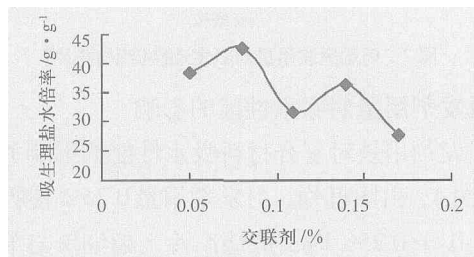


图6 交联剂用量对吸生理盐水倍率的影响

2.4 中和度对吸水性能的影响

图7、图8是中和度对复合材料吸水性能的影响关系图。可以看出,当中和度为80%时,材料吸蒸馏水和生理盐水均最佳。

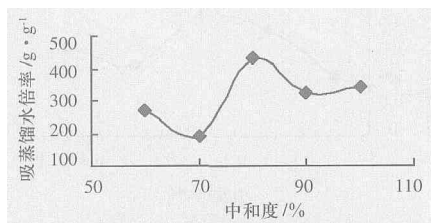


图7 中和度用量对吸蒸馏水倍率的影响

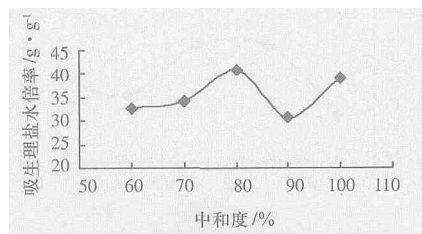


图8 中和度用量对吸生理盐水倍率的影响

2.5 煅烧高岭土添加量对吸水性能的影响

煅烧高岭土在本实验中主要有两点作用,一方面可以极大的降低材料的生产成本,另一方面可以提高材料吸水后的强度。图9和图10是煅烧高岭土对复合材料吸水性能影响的关系图。考虑到降低成本的需要,同时兼顾性能要求,取添加量为50%为最佳。

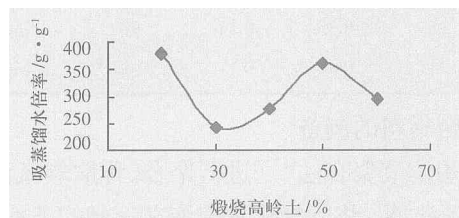


图9 煅烧高岭土添加量对吸蒸馏水倍率的影响

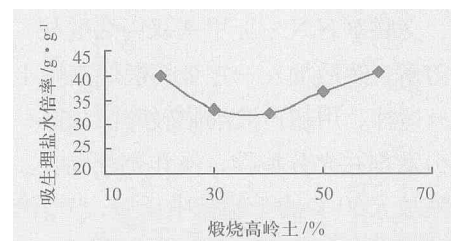


图10 煅烧高岭土添加量对吸生理盐水的影响

2.6 扫描电镜分析

在图11中,是将复合材料分别放大到1 000倍时的SEM图,从图可以看出,煅烧高岭土在复合材料中分散均匀。

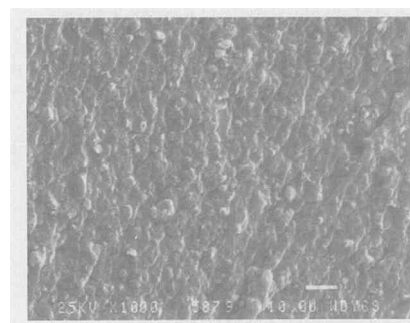


图11 复合材料的SEM图

4 结论

(1) 研究得到煅烧高岭土/聚丙烯酸钠高吸水性复合材料的最佳合成条件:丙烯酰胺用量15%,引发剂用量0.25%,交联剂用量0.08%,中和度80%,

(下转第20页)

溶液不可能具有如此高的pH值。这也证明该晶型的水合物就是形成过饱和溶液的溶质相。

3 结论

通过实验分析, 作者认为单质铝水解制备高纯氧化铝的工艺其实质为一结晶过程。在这个结晶过程中, 亚稳相的六方晶拜耳体为溶质相, 正是由于它的溶解使得反应体系形成了过饱和溶液, 而过饱和是溶液法结晶过程发生所必须具备的前提条件。

参考文献:

- [1] 张美鸽. 高纯氧化铝制备技术的进展[J]. 功能材料, 1993, 24(2): 187-191.
- [2] Pradhan J K, Bhattacharya I N, Das. S C, et al. Characterisation of fine

polycrystals of metastable alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis[J]. Materials Science and Engineering B, 2000, 77(2):185-192.

- [3] Ibrahim D M, Khalil T, Mostafa A A. Densification of alumina produced by urea formaldehyde sol-gel polymeric route[J]. Ceramics International. 1999, 25(3):273-280.
- [4] Morinaga K, Torikai. T, Nakagawa K, et al. Fabrication of fine α -alumina powders by thermal decomposition of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH)[J]. Acta Materialia, 2000, 48(18-19): 4735-4741.
- [5] 郑福前, 刘建良, 谢 明. 高纯超细氧化物粉末的制备[P]. 中国专利: 991151070, 2003-09-17.
- [6] 郑福前, 刘建良, 谢 明, 邓忠民, Al_2O_3 超微颗粒制备. 新方法——活性铝粉的反应[A]. 第四届全国超微颗粒学术研讨会论文集[C], 1998.
- [7] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术[M]. 上册. 第二版. 北京: 科学出版社, 1997.
- [8] 刘建良, 孙加林, 徐 茂, 等. 单质铝水解机理研究[I]: 水解反应发生原因分析[J]. 中国粉体技术, 2005, 11(1):4-6.

(上接第 14 页)

煅烧高岭土添加量 50% ;

(2) 最佳条件下, 复合材料吸蒸馏水倍率达 890 g/g, 吸生理盐水达 70 g/g;

(3) 扫描电镜图表明, 煅烧高岭土在复合材料中分散均匀。

参考文献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 程 丝. 高吸水性材料的复合化及进展[J]. 合成技术及应用, 2002, (3):26-29.
- [3] 辛益军. 方差分析与实验设计[M]. 北京: 中国财政经济出版社, 2002.
- [4] 周 锰, 林建明, 许承晃, 等. 粘土-有机树脂超吸水复合材料的制备及性能研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4):248-250.
- [5] 林建明, 杨正方, 普敏莉, 等. 膨润土/聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3):427-430.
- [6] 张英武, 吴季怀, 林建明, 等. 膨润土-聚乙烯醇高吸水性复合树脂的合成及性能研究[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2002, 7(3): 204-207.
- [7] 林松柏, 林建明, 吴季怀, 等. 聚丙烯酸/绢云母超吸水性复合材料的合成与性能研究[J]. 矿物学报, 2003, 23(1):1-6.

(上接第 17 页)

参考文献:

- [1] Carty P, Metcalfe E, Annison W N. The optimization of the smoke suppressant and flame retardant properties of flexible PVC[J]. J Appl Polym Sci, 1990, 41:901.
- [2] 王建荣, 唐小勇, 欧育湘. 锡酸锌对软质聚氯乙烯的阻燃和抑烟作用[J]. 中国塑料, 2003, 17(4):77-78.
- [3] 王长波, 李 斌. 氧化亚铜和三氧化钨对PVC阻燃和抑烟作用[J]. 化学与粘合, 2002, (3):20-22.
- [4] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 第二版. 北京: 中国建材工业出版社, 2003.
- [5] Tuzun M A. Effect of pin tip velocity, ball density and ball size on grinding kinetics in a stirred ball mill[J]. Int J Miner Process, 1995, 43:179-191.
- [6] Husemann H K. Enhancing the effectiveness of dry ultrafine and classifying processes by addition of surfactants[J]. Aufbereitungstechnik, 1994, 35(8):393-401.
- [7] 裴秀中. 氢氧化铝超细粉体填料表面改性[J]. 安徽工业大学学报, 2003, 20(2):133-134.
- [8] 李学锋, 陈绪煌, 周 密. 氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用[J]. 中国塑料, 1999, (6):80-84.