

凹凸棒石/聚丙烯酸钠合成条件对其吸水吸湿性能的影响

王晓梅, 黄红军, 万红敬, 李志广, 胡建伟

(军械工程学院, 石家庄 050003)

摘要: 目的 研究中和度、交联剂用量、引发剂用量以及聚合单体丙烯酸钠含量等条件对其吸水吸湿性能的影响。初步探讨了同种材料的吸水和吸湿性能的关系。方法 以N,N'-2 亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)为交联剂,过硫酸钾为引发剂,采用水溶液聚合法合成了聚丙烯酸钠/凹凸棒石复合材料。结果 由正交实验分别确定了吸水和吸湿用材料合成的最佳反应条件,其吸湿率最高达4.0 g/g、吸水倍率达到910倍。结论 凹凸棒石可以改良高吸水树脂的吸湿性能。

关键词: 聚丙烯酸钠; 吸湿量; 相对湿度; 正交实验

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.06.022

中图分类号: TB485.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)06-0104-05

Effects of the Synthesis Condition of Dusty Attapulgite Mineral/ Sodium Polyacrylate Composite Material on Its Moisture-absorbing Properties

WANG Xiao-mei, HUANG Hong-jun, WAN Hong-jing, LI Zhi-guang, HU Jian-wei

(Department of Basic Courses, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of the neutralization degree, the amount of cross-linking agent and initiator agent, and the content of sodium acrylate monomer on the moisture-absorbing properties. **Methods** In this paper, the authors synthesized the dusty attapulgite mineral/ sodium polyacrylate superabsorbent composite material by the water solution polymerization using MBAA as the cross-linking agent and potassium persulfate as the initiator agent. **Results** The optimal reaction conditions for the synthesis of moisture and water absorbent material were determined through the orthogonal experiments. The optimum moisture absorbency of the material reached 4.0 g/g

收稿日期: 2013-06-21; 修订日期: 2013-07-15

Received: 2013-06-21; Revised: 2013-07-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51103178)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51103178)

作者简介: 王晓梅(1978—),女,硕士,讲师,主要研究方向为有机合成。

Biography: WANG Xiao-mei(1978—),Female,Master,Lecturer,Research focus:organic synthesis.

based on the orthogonal experiment results and the deionizing water absorption was 910 g/g. **Conclusion** Attapulgate mineral can change the properties of sodium polyacrylate superabsorbent.

KEY WORDS: sodium polyacrylate; constant humidity; relative humidity; orthogonal experiment

高吸水树脂是一种具有很好吸水保水性能的功能高分子材料。它能吸收自身质量几百、乃至上千倍的水,同时膨胀为一种与水牢固结合的水凝胶。与传统的吸水材料如硅胶、海绵、纸浆、明胶及无机矿物等相比,它具有吸水能力高、保水能力强、弹性塑性良好、性能可调等优点。因此,这种材料被广泛地应用在工业、农业、食品、生活用品、医药卫生等领域。聚丙烯酸钠就是其中的一个重要品种,由于产品吸水率高、不发霉等特点,得到了快速发展,已成为高吸水树脂生产中占绝对优势的品种,但由于价格相对较高且吸水能力远高于吸湿能力,使其推广应用受限^[1]。近年来,具有典型代表意义的矿物/高分子功能复合材料,凭借其制备工艺简单、成本低、耐盐性好、凝胶强度高的特点得到广泛关注。

凹凸棒石(Attapulgate)又称坡缕石(Palygorskite),是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物,在矿物学上隶属于海泡石族。其理想分子式为 $Mg_5Si_8O_{20}(OH)(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ 。由于凹凸棒石具有特殊的纤维结构及吸附、脱色等性能,被广泛应用于各行各业,有“千土之王”、“万用之土”等美誉^[2]。

笔者将聚丙烯酸钠与凹凸棒石复合,研究了合成条件对其吸水 and 吸湿性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂有丙烯酸(工业级)、氢氧化钠(工业级)、凹凸棒石粉体(200目)、过硫酸钾(分析纯)、N以及N-二甲基丙烯酰胺(分析纯)等;仪器主要包括FC204型电子天平、JJ-90W型精密电动搅拌器、DGG-101-2型电热鼓风干燥箱、FW80型微型高速万能粉碎机、DZF-6050型真空干燥箱等仪器、DZF高低温湿热交变试验箱等。

1.2 凹凸棒石/交联聚丙烯酸盐的制备

配制质量分数为23%的NaOH溶液23 mL,冰水

浴条件下缓慢滴加一定量丙烯酸。充分搅拌并冷却后,在充分搅拌条件下依次加入N,N-亚甲基双丙烯酰胺、凹凸棒石粉体、引发剂过硫酸钾水溶液,配制成丙烯酸待聚合溶液,再超声30 min后,置于80℃的烘箱中加热发生聚合,5 h后取出。将产品鼓风干燥、粉碎,最后真空干燥,装袋备用。

1.3 正交实验设计

凹凸棒石/交联聚丙烯酸钠合成的投料条件主要包括5个方面的因素:丙烯酸用量(A)、中和度(B)、交联剂用量(C)、引发剂用量(D)以及凹凸棒石粉体的用量(E)。本实验以这5个方面的因素按五因素四水平做正交实验。水平因素确定见表1。

表1 实验因素和水平

Table 1 The experiment factors and levels

	A(相对于总体积)	B(相对于A的物质的量)	C(相对于A的质量)	D(相对于A的质量)	E(相对于A的质量)
1	15	60	0.08	0.10	5
2	18	70	0.10	0.15	10
3	20	75	0.14	0.20	15
4	25	80	0.16	0.25	20

选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表^[3-4]确定实验方案,实验方案及结果见表2。对于吸水材料性能的评价指标,笔者选择以吸水倍率 Q 和吸湿倍率 q 作为正交实验的评价指标。

2 结果与讨论

2.1 正交实验表与实验结果

2.1.1 产品吸水倍率的测定

准确称取1.0 g样品(30~60目)于1 L烧杯中,加入蒸馏水自然放置5 h,用100目尼龙网过滤,静置过滤的凝胶至无水样物质滴下,取下称量。产品吸水倍率按下式计算:

表2 实验正交表和实验结果

Table 2 The orthogonal experiment table and experiment results

编号	A	B	C	D	E	评价指标	
	1	2	3	4	5	$Q/(g \cdot g^{-1})$	$q/(g \cdot g^{-1})$
1	1	1	1	1	1	604	1.44
2	1	2	2	2	2	619	2.02
3	1	3	3	3	3	539	1.52
4	1	4	4	4	4	361	1.67
5	2	1	2	3	4	366	1.74
6	2	2	1	4	3	524	2.04
7	2	3	4	1	2	616	1.89
8	2	4	3	2	1	603	2.15
9	3	1	3	4	2	232	1.52
10	3	2	4	3	1	345	2.11
11	3	3	1	2	4	727	1.58
12	3	4	2	1	3	754	2.44
13	4	1	4	2	3	308	2.12
14	4	2	3	1	4	323	1.31
15	4	3	2	4	1	438	2.00
16	4	4	1	3	2	599	2.37

$$Q=(m_2-m_1)/m_1$$

式中: Q 为样品的吸水量, g/g ; m_1 为样品吸水前的质量, g ; m_2 为样品吸水后的质量, $g^{[5]}$ 。

2.1.2 产品吸湿倍率的测定:

准确称1.0 g样品(30~60目)于表面皿中,放入湿热箱,恒温恒湿(25℃, RH为100%)放置5 d后取出称量。产品吸湿倍率按下式计算:

$$q=(m_2-m_1)/(m_1-m_0)$$

式中: q 为样品的吸湿量, g/g ; m_0 为空表面皿的质量, g ; m_1 为样品吸湿前与表面皿的总质量, g ; m_2 为样品吸湿后与表面皿的总质量, $g^{[5]}$ 。

2.1.3 正交实验结果分析

1) 根据表2中各因素在不同水平下所得实验结果,考察因素对评价指标的影响,结果见表3。

由表3的极差分析结果可以看出,影响产品吸水倍率的因素主次顺序为 $C>B>D>A>E$,得到优化方案为A1B3C1D1E3。表3中没有与上述方案相应的实验,经补做验证,优化方案产品吸水倍率为910 g/g ,较正交表中各因素水平下所得的结果好。另外,补充实验测定单一的凹凸棒石和聚丙烯酸钠的吸水倍率均远低于优化后的复合材料。

2) 根据表3中各因素在不同水平下所得的实验

表3 因素对评价指标 Q 的影响Table 3 The influence of the factors on the estimating standard Q

	K_1	K_2	K_3	K_4	R
A	530.75	527.25	514.50	417.00	113.75
B	377.50	452.75	580.00	579.25	202.5
C	613.50	544.25	424.25	407.50	206.00
D	574.25	564.25	462.25	388.75	185.50
E	497.50	516.50	531.25	444.25	87.00

注: K_n 表示对吸水倍率 n 水平实验结果总和的平均值; R 表示对吸水倍率各影响因素的极差。

结果,考察因素对评价指标的影响,结果见表4。

表4 因素对评价指标 q 的影响Table 4 The influence of the factors on the estimating standard q

	K_1	K_2	K_3	K_4	R
A	1.74	1.96	1.91	1.95	0.22
B	1.71	1.87	1.75	2.16	0.45
C	1.86	2.05	1.63	1.95	0.42
D	1.77	1.97	1.94	1.81	0.2
E	1.93	1.95	2.03	1.58	0.45

注: K_n 表示对吸水倍率 n 水平实验结果总和的平均值; R 表示对吸水倍率各影响因素的极差。

由表4的极差分析结果可以看出,影响产品吸湿倍率的因素主次顺序为 $A>E>D>B>C$,得到优化方案为A1B2C1D3E1。表4中没有与上述方案相应的实验,经补做验证,优化方案产品吸湿倍率为4.0 g/g ,较正交表中各因素水平下所得结果好。另外,补充实验测定的单一的凹凸棒石和聚丙烯酸钠的吸湿倍率均远低于优化后的复合材料。

2.2 产品吸水性能与吸湿性能对比分析

由上述正交试验结果分析可见,各因素对产品的吸水性能和吸湿性能影响不一致。这是由于产品与液态水和气态水间存在的相互作用力不同所致。

1) 显然,凹凸棒石粉体的加入对产品吸湿性能的影响很大,而对其吸水性能影响较小。这可能是由于合成树脂吸水的作用来自于树脂与水分子之间的氢键以及水分子之间的大量氢键作用,此时凹凸棒石的加入对这种作用没有显著的帮助;而树脂吸湿作用实际上是单个水分子在树脂中的扩散,靠的是

分子间作用力将水分子吸附到树脂上从而实现吸湿,在这种情况下,凹凸棒石的特殊的纤维结构就起到导入的作用,将表层吸附的水分子顺着其纤维结构导入树脂内部,从而加快吸湿和增大吸湿。

2) 中和度对产品吸水性能的影响大而对其吸湿性能的影响小。这是由于中和度直接影响了本合成树脂的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 的数量关系。中和度大则 $-\text{COOH}$ 变为 $-\text{COO}^-$,此时分子的极性增大,很大程度上增加了树脂分子与水分子间的氢键作用;而它对孤立的水分子的影响较小。

3) 交联剂对树脂吸水性能影响最大,而对其吸湿性能影响却最小。这也源于吸水 and 吸湿时水分子的状态不同。使用交联剂是希望构建树脂分子内交错的网络结构,若交联度过大,则树脂分子中用于包裹缔合水分子的空间变小,自然对其吸水性能影响很大,但对孤立水分子的影响就显得微不足道了,所以交联度的大小对树脂吸湿性能的影响很小。

3 结语

通过正交试验,研究了多种因素对高分子树脂的吸水性能和吸湿性能的影响,其中凹凸棒石一类具有特殊纤维结构的矿物的加入的确可以改良高吸水树脂的吸湿性能。

参考文献:

- [1] 张春晓,张万喜,刘健,等. 有机高分子吸湿材料的研究进展[J]. 现代化工,2008,28(10):14—17.

ZHANG Chun-xiao, ZHANG Wan-xi, LIU Jian, et al. Research Progress in Moisture Absorbing Polymers[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(10): 14—17.

- [2] 赵萍,姚莹,林峰,等. 凹凸棒石改性方法及其应用现状[J]. 化工生产与技术,2006,13(5):47—49,55.

ZHAO Ping, YAO Ying, LIN Feng, et al. The Modified Method of Attapulgite Mineral and its Present Application Status[J]. Chemical Production and Technology, 2006, 13(5): 47—49, 55.

- [3] 吴海江,杨飞英. 铝合金铈转化膜制备工艺参数的正交优化[J]. 装备环境工程,2008,5(4):28.

WU Hai-jiang, YANG Fei-yin. Orthogonal Optimum of Technological Parameters for Cerium Conversion Film on Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(4): 28.

- [4] 北京大学数学力学系数学专业概率统计组. 正交设计——一种安排多因素试验的数学方法[M]. 北京:人民教育出版社,1976.

Probability Statistics Major of Department of Mathematics of Peking University. Orthogonal Design—One of Mathematic Way about Dealing with Multiple Factors[M]. Beijing: People's Education Press, 1976.

- [5] 刘川文,黄红军,李志广,等. 聚乙烯醇-丙烯酰胺接枝共聚物的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料,2007,1(35):56—58.

LIU Chuan-wen, HUANG Hong-jun, LI Zhi-guang, et al. Preparation of Polyvinyl Alcohol-acrylamide Graft Copolymerization and Study of its Capability[J]. New Chemical Materials, 2007, 1(35): 56—58.

(上接第81页)

GJB 775A, Military Aircraft Structural Integrity Program[S].

- [5] HB 7671—2000, 飞机结构防腐蚀设计要求[S].

HB 7671—2000, Aircraft Structure Corrosion Protection Design Requirements[S].

- [6] GJB/Z 138—2004, 海军航空装备腐蚀控制要求指南[S].

GJB/Z 138—2004, Corrosion Control Requirements Handbook for Naval Aviation Equipment [S].

- [7] GJB 2635A—2008, 军用飞机腐蚀防护设计和控制要求[S].

GJB 2635A—2008, Corrosion Protection and Control Design requirements for Military Aircraft[S].