

淀粉接枝丙烯酰胺/沸石高吸水性复合材料的研究

张秀兰, 栗印环, 杨鑫, 刘国亮, 吕艳阳
(信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘要:采用N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,以过硫酸钾为引发剂,利用水溶液聚合法制备了淀粉接枝丙烯酰胺/沸石高吸水性复合材料,研究了淀粉与单体的配比、沸石添加量、交联剂用量、引发剂用量及中和度对吸水倍率的影响,探讨了复合材料的保水性,用红外光谱表征复合材料的结构。结果表明:沸石在聚合物中能较好分散,复合材料吸自来水倍率达365g/g,对生理盐溶液的吸水倍率达67g/g,其保水性能良好。

关键词:丙烯酰胺;沸石;淀粉;高吸水性;复合材料

中图分类号:P579;TB332 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2010)04-0034-05

高吸水性树脂是一种新型功能高分子材料,它能吸收几百倍乃至上千倍自身质量的水。吸水后的凝胶具有很强的保水能力,即使加压也不易失水,因而被广泛应用于医疗卫生、农林园艺、土木建筑、沙漠治理等领域,近年来国内外开展了大量研究工作^[1-2]。无机非金属矿物/高分子高吸水保水复合材料,凭借其成本低、凝胶强度高、抗盐性较好等特点,越来越得到关注。目前为止,以膨润土,硅藻土等无机矿物为填料制备高吸水性复合材料的研究较多^[3-5],而以沸石为载体却鲜有报道。本研究系采

用水溶液聚合法,通过添加天然亲水性无机高分子沸石和天然亲水性有机高分子淀粉,制备出综合性能良好的高吸水性复合材料。在农林园艺、以及生态环境治理等领域应用前景广阔。

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

原料:信阳上天梯斜发沸石,200~300目;玉米淀粉,洛阳市洛南天虹食品;试剂丙烯酸、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、丙烯酰胺、过硫酸钾、氢氧化钠、氯

Study on the Adsorption of 1831 on Montmorillonite and the Adsorption Stability

CHEN Ping, LU Xian-jun, QIU Jun, WANG Gui-fang

(Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, China)

Abstract: Taking Weifang montmorillonite as raw material, the adsorption of 1831 (octadecyl trimethyl ammonium chloride) on the montmorillonite was studied in this paper. A new adsorption model was developed to describe the adsorption isotherm, and the mechanism of the change of adsorptive capacity with contact time and pH was examined. This paper also discussed the stability of 1831 organo-montmorillonite according to the desorption reaction data. Results showed that the adsorption isotherm of the surfactant on solid/liquid interface can well fit the adsorption curve. The higher pH is benefit to the adsorption of quaternary ammonium salt on the montmorillonite. And the stability of organo-montmorillonite prepared at 80°C is better than that prepared at 30°C.

Key words: Octadecyl trimethyl ammonium chloride(1831); Adsorptive capacity; Adsorption isotherm model; Stability

收稿日期:2009-12-29

基金项目:河南省科技攻关项目(082102230034)

作者简介:张秀兰(1968-),女,副教授,主要从事材料结构和性能方面的研究。

化钠均为分析纯。

仪器: PE-680型红外光谱仪, 美国 PE 公司; HHS 型电热恒温水浴锅, 张家港市医疗器械厂; 101-2 型磁力搅拌器, 上海市实验器材总厂; 101A-2 型烘箱, 上海市实验器材总厂。

1.2 高吸水性复合材料的制备

称取一定质量的淀粉置于小烧杯中, 加入适量蒸馏水, 加热至 85℃ 使之溶解, 备用。冰水浴条件下, 在置有一定质量的丙烯酸单体的烧杯中, 加入一定量的 NaOH 水溶液, 使丙烯酸部分中和, 然后加入一定量的丙烯酰胺、沸石粉末、交联剂(N,N-亚甲基双丙烯酰胺)溶液, 搅拌均匀置于 85℃ 水浴中预热后, 与淀粉溶液混合均匀, 加引发剂(过硫酸钾)于 85℃ 水浴中聚合反应完全, 得到含水量较高的半成品产物, 稍微加热蒸去一部分水分后剪碎, 然后置于 85℃ 干燥箱中烘至恒量, 粉碎装袋备用。

1.3 吸水倍率测定

准确称取一定量干燥的高吸水性复合材料样品, 放入烧杯中, 加入足量的测试液体, 室温下静置, 待复合材料吸水饱和成凝胶状后, 用 100 目的网筛过滤除去游离水分, 并使凝胶在网筛上静置 20min, 然后称量吸水凝胶的质量, 样品的吸水倍率按下式计算: 吸水倍率 = (吸水凝胶的质量 - 干燥样品的质量) / 干燥样品的质量。

1.4 材料的红外吸收光谱测定

实验仪器为美国 Perkin-Elmer 公司的 PE-680 型红外光谱仪, 采用溴化钾压片, 在 4000 ~ 400 cm⁻¹ 范围内摄谱。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对复合材料吸水性能的影响

2.1.1 沸石用量对吸水倍率的影响

保持交联剂、引发剂、淀粉分别与单体总质量比为 0.05%、0.5%、1.0%, 中和度为 40%, 反应温度为 85℃, 考察沸石用量对吸水倍率的影响。如图 1 所示, 当沸石质量与单体(丙烯酰胺和丙烯酸)总质量比小于 5% 时, 产物吸水倍率随着沸石添加量的增加而增大, 这主要是因为沸石具有较高的阳离子交换能力, 沸石添加量的增加, 使得高吸水性复合材料中的电荷浓度增大, 从而使渗透压提高, 产物吸水倍率增大; 当大于 5% 时, 产物吸水倍率随着沸石添加量的增加而减少, 主要是因为聚合物的交联密度

过大, 网络空间减小, 容纳水的能力降低, 从而导致吸水倍率下降。当沸石与单体质量比为 5% 时吸液倍率最高。复合材料的耐盐性随沸石用量的增加逐渐增强。

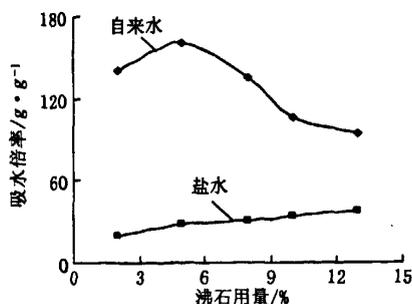


图1 沸石用量对吸水倍率的影响

2.1.2 交联剂用量对吸水倍率的影响

保持沸石与单体总质量比为 5.0%, 其他条件同 2.1.1, 交联剂用量对吸水倍率的影响如图 2 所示。当交联剂含量为 0.06% 时, 材料的吸水倍率最高。这是因为交联剂用量过多, 材料的交联密度过大, 导致吸水倍率降低。但当交联剂用量过少, 材料交联密度过小, 形成的交联点太少, 不易形成有效的空间网络结构, 吸水倍率也会降低。

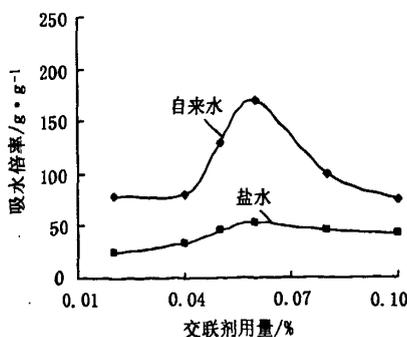


图2 交联剂对吸水倍率的影响

2.1.3 单体质量比对吸水倍率的影响

保持交联剂含量为 0.06%, 其他条件同 2.1.2, 单体质量比对吸水倍率的影响如图 3 所示。当丙烯酸和丙烯酰胺两单体质量比为 2 时, 材料的吸水倍率最大。当两单体质量比大于 2 时, 吸水倍率和吸盐水倍率随丙烯酰胺含量的增加而增加, 原因是非离子极性基团 -CONH₂ 在水中离解程度不大, 且具有良好的亲水性, 可与水分子形成氢键, 吸水能力增

加;当两单体质量比小于 2 时,吸水倍率和吸盐水倍率随丙烯酸胺含量的增加呈现下降趋势。因为丙烯酸胺含量过大,丙烯酸钠含量相对减少,由静电排斥作用而产生的扩链作用减小,交联网络的网孔变小,导致吸水倍率和吸盐水倍率降低;另外,网络内外 Na^+ 浓度差减小,渗透压降低,也导致吸水倍率和吸盐水倍率降低。

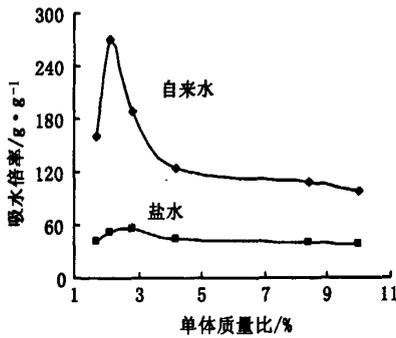


图 3 单体质量比对吸水倍率的影响

2.1.4 中和度对吸水倍率的影响

保持单体质量比为 2:1,其他条件同 2.1.3,中和度对吸水倍率的影响如图 4 所示。当丙烯酸中和度在 63% 时,材料有较高的吸水倍率。因为 NaOH 的加入使 $-\text{COOH}$ 部分变为 $-\text{COONa}$,而 $-\text{COONa}$ 在水中完全电离为 $-\text{COO}^-$ 和 Na^+ 。 $-\text{COO}^-$ 亲水性能优于 $-\text{COOH}$,当中和度低于 63% 时,由于 NaOH 中和而生成的 $-\text{COONa}$ 减少,材料吸水倍率降低。当中和度高于 63% 时,生成过多的 $-\text{COO}^-$,而大量 $-\text{COO}^-$ 之间存在静电斥力,使得网络结构很不稳定,不能形成有效的交联体系,而导致复合材料吸水倍率下降。中和度对材料耐盐性也有一定的影响,当中和度为 50% 时耐盐最强。

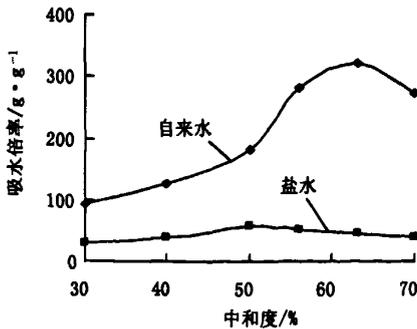


图 4 中和度对吸水倍率的影响

2.1.5 淀粉用量对吸水倍率的影响

保持中和度为 63%,其他条件同 2.1.4,淀粉用量对吸水倍率的影响如图 5 所示。淀粉的适量加入提高了材料的吸水倍率。淀粉高分子链上含有大量亲水性的羟基,淀粉的加入使复合材料中亲水性基团无论在种类还是数量上都有所增加,各亲水性基团发生协同效应,有利于吸水倍率的提高。但若加入过多的淀粉,大量淀粉分子会与聚丙烯酸钠-丙烯酸胺分子链发生链缠结,增加分子链之间的物理交联点,从而降低吸水倍率。当淀粉加入量为单体总质量的 4% 时吸水倍率最高。

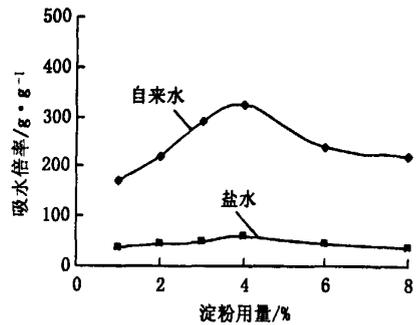


图 5 淀粉用量对吸水倍率的影响

2.1.6 引发剂用量对吸水倍率的影响

保持淀粉含量为 4%,其他条件同 2.1.5,引发剂用量对吸水倍率的影响如图 6 所示。当引发剂用量为 1.0% 时,材料的吸水倍率最高。当引发剂用量较少时,引发剂的分解速率较低,链的引发反应缓慢,单体聚合度较低,形成的聚合物分子量减小,不能形成有效的网状结构,因而产物吸水倍率较低,当引发剂用量过多时,引发剂的分解速率较大,聚合反应速度过快,使聚合物交联密度过大,而且产物产生

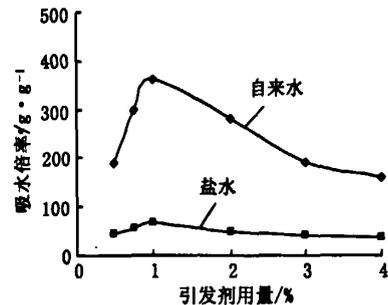


图 6 引发剂含量对吸水倍率的影响

局部自交联,从而低聚物较多,故产物吸水倍率较低。引发剂用量为1.0%时,产物的吸液倍率最高,吸自来水倍率及吸盐水倍率分别达365g/g、67g/g。

2.2 复合吸水材料在土壤中的保水性能

取400g土分成等量的2份,一份加入0.5%的沸石复合吸水材料颗粒与土壤混合均匀,另一份不掺加复合吸水材料颗粒,同时加水至吸水饱和。测出加复合吸水材料的土壤吸水饱和时土壤的含水率为152%,而不加复合吸水材料的土壤饱和含水率为82.8%。在相同条件下自然蒸发,逐日称重得知,未加复合吸水材料的土壤在12d以后质量不再发生变化,土壤的含水率为24.6%,而加复合吸水材料的土壤在12d时含水率还有87.96%,在30d以后质量不再发生变化,此时含水率仍能保持在45.42%。说明在同样吸水饱和的状态下,与不掺加吸水材料的土壤相比,加入吸水材料的土壤可以明显地提高水分的保持率。

2.3 红外光谱分析

如图7所示,a,b,c,d分别为天然沸石、淀粉、复合材料、丙烯酰胺的红外光谱图。对比谱图可以看出:在谱线c中,沸石的 3632cm^{-1} 和 3437cm^{-1} 吸收峰、丙烯酰胺的 3445cm^{-1} -OH伸缩振动吸收峰被包含在复合材料的 3437cm^{-1} 的-OH宽吸收峰里面。 1637cm^{-1} 附近为酰胺基、-OH峰的叠加,吸收峰 1043cm^{-1} 、 468cm^{-1} 均为沸石骨架中Si-O或Al

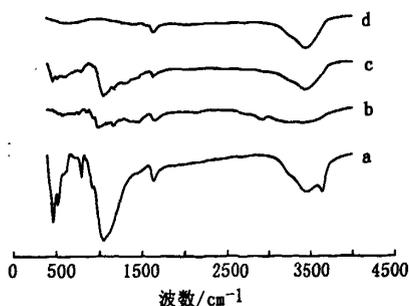


图7 材料的红外光谱图

-O吸收振动峰。从图7可知,复合材料的红外光谱中出现了所用原料的特征吸收峰,说明材料复合良好。

3 结 论

1. 采用水溶液聚合法制备了淀粉接枝丙烯酰胺/沸石高吸水性复合材料。当反应温度为 85°C ,沸石含量为5%,淀粉含量为4%,交联剂含量为0.06%,引发剂含量为1%,中和度为63%,丙烯酸与丙烯酰胺单体质量比为2:1时,制备的复合材料的吸自来水倍率及吸0.9%NaCl溶液倍率分别达到365g/g与67g/g。

2. 在复合高吸水材料中添加非金属矿物沸石和淀粉,降低了复合材料的成本,材料易生物降解、对环境影响小,有利于扩大高吸水复合材料的应用范围。

3. 吸水材料加入土壤中可以提高土壤的水分保持率,与不掺沸石吸水材料的土壤相比,可以延长水分保持的时间。适于农林园艺等领域用于土壤保水、植树绿化等需要。

参考文献:

- [1]余丽秀,孙亚光,赵留喜. 膨润土/聚合物多元复合高吸水材料制备工艺优化研究[J]. 非金属矿,2006,29(6):8~10.
- [2]程争光,沈上越,范力仁,等. 伊利石/聚丙烯酸钠高吸水复合材料的制备及表征[J]. 矿产综合利用,2006(3):7~10.
- [3]张秀兰,栗印环,吕艳阳,等. 聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/膨润土/淀粉吸水性复合材料的制备及其性能[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版),2009,22(4):568~571.
- [4]林松柏,林建明,吴季怀,等. 纤维素接枝丙烯酰胺/高岭土高吸水性复合材料研究[J]. 矿物学报,2002,22(4):299~302.
- [5]魏彦芳,李珍,曾金波,等. 凹凸棒石黏土/聚丙烯酸(钾)吸水复合材料研究[J]. 非金属矿,2006,29(6):11~15.

Study on the Super-absorbent composite of Starch Grafted Acrylamide/Zeolite

ZHANG Xiu-lan, LI Yin-huan, LIU Guo-liang, YANG Xin, LU Yan-yang

(Xinyang Normal University, Xinyang, Henan, China)

Abstract: Using N,N-methylene-bis-acrylamide as a crosslinker and potassium sulfate as an initiator, a super-absorbent composite of starch graft acrylamide/zeolite is prepared by polymerization and crosslinking reactions. Several major factors influencing these reactions, such as the ratio of amyllum to monomer, the dosage of the initiator



江西横峰县葛源铌钽矿床综合开发研究

刘清高, 曾晓建, 李龙
(青海西部稀贵金属有限公司, 北京 100012)

摘要:葛源铌钽矿床是国内已探明资源储量规模最大的特大型稀有金属矿床。矿床类型主要为钠长石化花岗岩型和云英岩化花岗岩型两类。矿床共、伴生组份多,对其开发和合理利用进行了综合研究试验,矿石中主要回收的有用金属组份为钽铌矿物,可综合回收的矿物为铁锂云母、石英、长石等。葛源铌钽矿床资源开发能最大化得到合理利用,综合开发经济价值潜力巨大。

关键词:葛源; 铌钽矿床; 综合开发

中图分类号:TD982 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2010)04-0038-04

1 矿床地质特征

葛源铌钽矿床赋存于“钟状”松树岗隐伏花岗岩株的顶部,隐伏岩体顶部距离地表约180m,矿化岩体底部控制面积0.85km²。矿化岩石主要为中细粒钠长石化黑云母花岗岩,顶部局部出现云英岩、伟晶岩。由于后期钠质强烈交代,岩石中钾长石、斜长石、黑云母、石英等造岩矿物部分或全部被钠长石、铁锂云母所交代,形成白色糖粒状钠长石化花岗岩。隐伏岩体上部钠长石化、云英岩化、钾长石化花岗岩构成钽铌工业矿体。

1.1 矿化类型及分带特征

矿化岩体形态简单,圈出的矿化体呈“钟”状,与岩体形态基本吻合,矿化体分别以48°~55°、65°、45°、35°向北西、南、南东和正东方向倾斜,东缓西陡。隐伏岩体自交代作用发育,钠长石化、云英岩化强烈而普遍,各种蚀变作用在时间上有先后,在空间

上具有分带规律,稀有元素矿化与岩体自交代作用密切相关,矿(化)体赋存于各种蚀变岩带中。蚀变类型和强度差异决定了稀有金属矿化类型及空间分布,与岩体蚀变分带相对应,从隐伏岩体接触带向下,依次产出伟晶岩型、钾化花岗岩型、云英岩化花岗岩型、钠长石化花岗岩型铌钽(铷)矿化带。其中钠长石化花岗岩型铌钽(铷)矿化带按钠长石含量由少至多从上到下划分弱钠化花岗岩型—中钠化花岗岩型—强钠化花岗岩型三个亚带。

1.2 矿体特征

以Ta₂O₅0.01%为边界圈连矿体,矿体形态特征与隐伏岩体基本一致。除了顶部零星分布伟晶岩带外,“钟”状隐伏花岗岩体内各矿化带与矿石类型同属渐变过渡对应关系。

1.2.1 矿体赋存空间、形态、产状、规模

矿体形态总体呈“钟”状。矿体顶部最高标高海拔412.25m,距地表最近点180m,最低控制标高

and crosslinker, the amount of added zeolite and the neutralization degree were also researched. The water retention property of the composite material was explored. The structure of the composite material has been characterized by IR (Infrared Spectra). The results showed that zeolite is well dispersed in the composite material. The resin can absorb 365g/g pure water and 67g/g physiological solution [ω(NaCl) ≈ 0.9%].

Key words: Acrylamide; Zeolite; Starch; High hydroscopicity; Composite material

收稿日期:2010-04-22

作者简介:刘清高(1959-),男,高级工程师,现从事矿业开发管理与研究工作。