

# 膨润土/聚丙烯酸钠高保水复合材料的研制

何志明<sup>1</sup>, 杨绍斌<sup>2</sup>, 常敬华<sup>1</sup>, 刘姝杉<sup>1</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 理学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:**以膨润土和丙烯酸为原料, 采用溶液聚合法合成膨润土/聚丙烯酸钠高保水复合材料的生产工艺, 通过单因素试验和正交试验, 确定及优化了该保水复合材料吸水性能的配方, 即当膨润土添加量为 15 g 时, 引发剂用量 0.9 g、交联剂用量 0.03 g、中和度 70%、单体用量 50 mL(加 50 mL 蒸馏水稀释)、丙烯酰胺用量 15 g。在此配方下制取的复合材料吸水率为 164.5, 吸盐率为 40.5。该设计生产的复合材料与传统高分子吸水树脂相比, 具有聚合反应较易控制、抗盐性好、凝胶强度高优点, 可广泛应用于农林园艺、生态环境治理等领域作保水剂。

**关键词:**高保水复合材料; 膨润土; 丙烯酸; 吸水性

**中图分类号:** TQ322.4; TB33

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-2767(2010)12-0124-04

植树造林是解决土地荒漠化的唯一出路, 但在干旱、少雨地区造林因缺水而致使成活率甚低, 因此迫切需要具有良好吸水保水性能的材料<sup>[1]</sup>。我国膨润土资源丰富, 种类齐全, 据统计已发现膨润土矿点 400 多处, 遍布于全国 23 个省(区)的 80 多个县(市)。预计资源总储量在 70 亿 t 以上, 探明储量 24 亿 t, 居世界首位, 其中以钙基膨润土为主, 钠基膨润土占总储量的 1/4~1/3<sup>[2]</sup>。聚丙烯酸钠作为基体树脂可以与膨润土进行接枝共聚反应, 形成一种高保水复合材料。这种保水材料可以一定程度地解决这些对良好吸水保水性能材料的迫切需要, 同时也解决了单纯基体树脂交联形成的保水材料, 其材料成本高、凝胶强度低、保水性能差、使用后生物降解性差、应用受限制等缺陷问题。

我国高吸水性树脂的消费尚处于初级阶段, 随着工业生产的发展, 人民生活水平的提高, 可以预见高吸水性树脂的需求量将会大大增加, 其消费必定会突飞猛进地增长。因此, 膨润土/聚合物多元复合高吸水性材料具有一定的开发和应用前景。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

原料为膨润土, 由辽宁省阜新市东梁矿提供。供试药品有丙烯酸、氢氧化钠、氯化钠、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸钾、丙烯酰胺。仪器和设备包括电热恒温鼓风干燥箱、数显恒温水浴锅、颗粒制冰机、电子分析天平、桌面式便携式小型超声波清洗机。

### 1.2 工艺流程

其主要工艺流程见图 1。

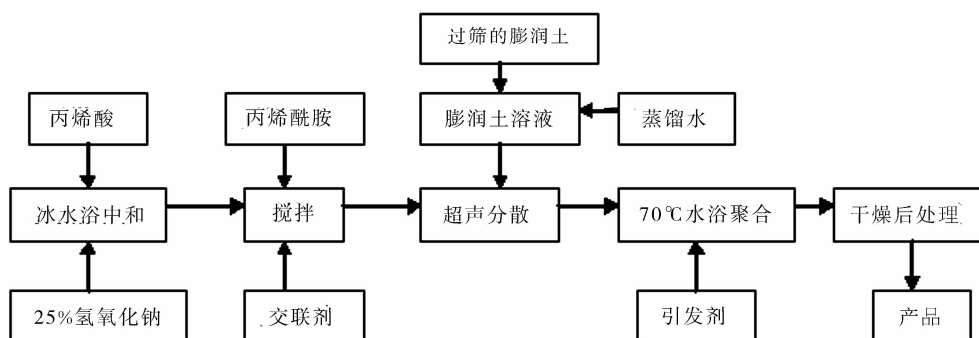


图 1 工艺流程

### 1.3 操作要点

1.3.1 膨润土分散体系的配置 在广口大烧杯中, 加入一定量粒度为 6.5 μm(过 2 000 目筛)的

收稿日期: 2010-07-10

第一作者简介: 何志明(1975-), 男, 湖北省黄冈市人, 学士, 讲师, 从事矿物加工研究。E-mail: hzm75121@163.com。

膨润土,配制成一定浓度的膨润土水溶液,搅拌,然后放置一段时间,使之成为糊状均匀分散体系。

**1.3.2 丙烯酸中和溶液的配制** 称取氢氧化钠,配置成 25% 的溶液。取 50 g 丙烯酸用 50 g 水进行稀释,可防止纯丙烯酸在冰水浴中结冰造成的中和不均匀。将稀释溶液置于冰水浴下逐渐滴加配置好的氢氧化钠溶液,中和度控制宜在 60%~80%。

**1.3.3 聚合溶液的配制** 在丙烯酸中和溶液中加入已配制好的 30% 丙烯酰胺溶液和交联剂 N, N-亚甲基双丙烯酰胺,混合后,将混合溶液加入到已配置好的膨润土分散体系中,搅拌,经超声波分散 1 h(先加交联剂可使交联剂与溶液充分混合)。

**1.3.4 聚合反应及产品处理** 将配制好的聚合溶液加引发剂过硫酸钾,置于 70℃ 水浴恒温器中,进行聚合反应,用玻璃棒不断搅拌,不断观察,待反应完全(溶液完全变成凝胶且闻不到气味)后将成品取出并切块,置于 80℃ 下进行干燥,处理干燥产品即得高吸水性树脂样品,装袋备用。

#### 1.4 试验指标测定方法

**1.4.1 吸水率的测定** 测定吸水性指标采用过滤法<sup>[3]</sup>,准确称取一定质量充分干燥的复合高吸水性树脂样品,放入 500 mL 烧杯中,加入 400 mL 蒸馏水,静置待树脂吸水饱和后,用筛子将游离的水滤去,然后称出凝胶重量,计算吸水率:

吸水率  $Q = [\text{吸水剂吸水后凝胶的重量 } m_1 - \text{吸水剂干样品的重量 } m_2] / \text{吸水剂干样品的重量 } m_2$

**1.4.2 吸盐水率的测定** 耐盐性,用 0.9% NaCl 溶液代替蒸馏水重复吸水率的测定得吸盐率<sup>[1]</sup>。具体方法:准确称取一定质量充分干燥的复合高吸水性树脂样品,放入 250 mL 烧杯中,加入 200 mL 0.9% NaCl 溶液,静置待树脂吸水饱和后,用筛子将游离的水滤去,然后称出凝胶重量,计算吸盐水率:

吸盐水率  $Q = [\text{吸水剂吸盐水饱和后凝胶的重量 } m_3 - \text{吸水剂干样品的重量 } m_4] / \text{吸水剂干样品的重量 } m_4$

## 2 结果与分析

### 2.1 膨润土添加量单因素试验分析

**2.1.1 膨润土添加量对吸水率的影响** 由图 2 可知,产品吸水率随着膨润土添加量的增大而减小,且开始的减小幅度比较小,后来的减小幅度比

较大。这可能是因为水分子进入以脆弱的范德华力结合的膨润土晶层后,晶层键断裂、层距增加引起晶格定向膨胀;从而使晶层里所含的金属离子及羧基羟基等亲水性较强的基团暴露出来,因此表现出强烈的亲水性。但随着膨润土添加量的增大,其相互间的交联作用增强,则其空间阻碍性增大,对产物的吸水性起到主导作用。

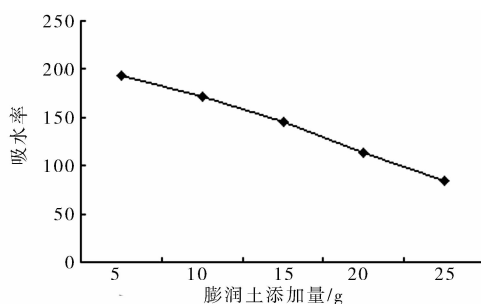


图2 膨润土添加量对吸水率的影响

**2.1.2 膨润土添加量对吸盐水率的影响** 从图 3 可看出,产品吸盐水率随着膨润土的增加先增大后减小,且在膨润土为 15 g 时达到最大值。由于膨润土各极性基团的作用,提高了树脂的耐盐性。若过量,膨润土相互间交联作用增强,抑制了树脂可溶部分的吸水后张网性,从而降低了树脂的吸盐性。

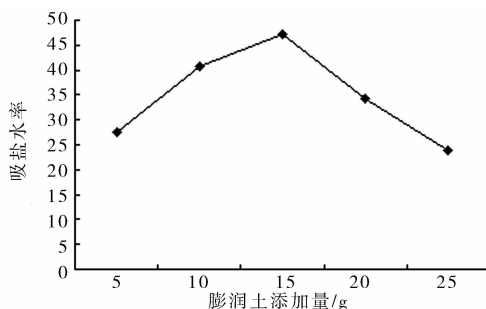


图3 膨润土添加量对吸盐水率的影响

### 2.2 引发剂用量单因素试验分析

**2.2.1 引发剂用量对吸水率的影响** 由图 4 可知,产品吸水率随着引发剂用量的增加先增大后减小,在引发剂用量为 0.9 g 时取得最大值。这是因为引发剂用量较少时,引发反应进度与用量成正相关。随着引发剂用量增多,反应速度加快,反应物粘度迅速增大,造成生成的 SAP 大分子链相互交联不均,局部交联密度增加而致产物吸水倍率减少。而且,引发剂用量增大时,链终止反应增多,产物分子量下降,水溶性的低聚物增多,也抵消了产物相互交联带来的吸水增强效果。

**2.2.2 引发剂用量对吸盐水率的影响** 由图 5

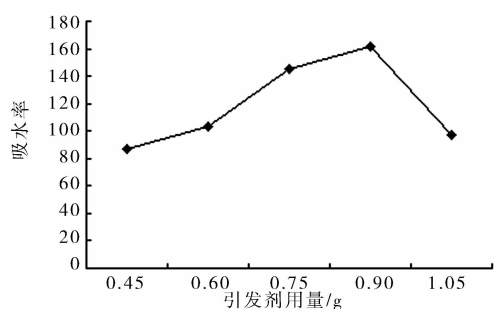


图4 引发剂用量对吸水率的影响

可知,产品的吸盐水率随着引发剂用量的增加先增加后减少,在引发剂用量为 0.75 g 时达到最大值。其原因同 2.2.1,且盐水比蒸馏水的离子多,改变凝胶网络中的渗透压,从而产品吸盐水率比吸水率普遍减小很多。

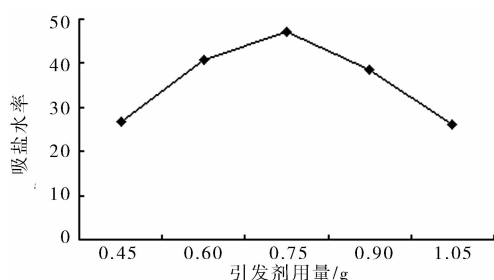


图5 引发剂用量对吸盐水率的影响

## 2.3 交联剂用量单因素试验分析

2.3.1 交联剂用量对吸水率的影响 由图6可知,当交联剂用量 $<0.05$  g 时,吸水率随着交联剂的增加而增加;当交联剂用量 $>0.05$  g 时,吸水率随着交联剂的增加而减小。这是由于,交联剂量少,交联密度不大,树脂吸水后成泥状的半水溶性树脂部分增多,部分成为水溶性树脂,凝胶强度低,吸水倍率不高,保水性能也不好;交联剂量多,交联密度太大,吸水后凝胶太硬,吸水倍率也不高。

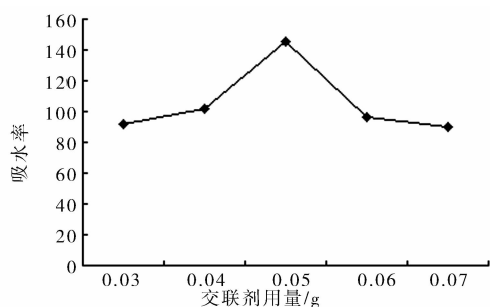


图6 交联剂用量对吸水率的影响

2.3.2 交联剂用量对吸盐水率的影响 由图7可知,产品吸盐水率随着交联剂的增加先增加后

减少,且在交联剂为 0.05 g 时达到最大值。原因同 2.3.1。

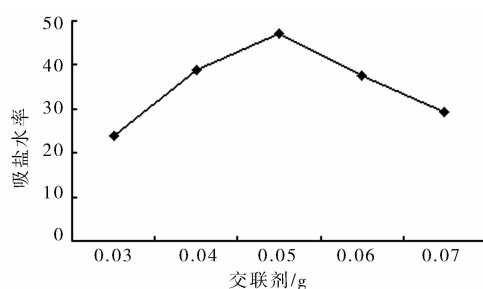


图7 交联剂用量对吸盐水率的影响

## 2.4 中和度单因素试验分析

2.4.1 中和度对吸水率的影响 由图8可看出,产品吸水率随着中和度的增加先增大后减小,且在中和度为 70% 时达到最大值。这是因为,中和度小时,树脂中离子强度低,网络的渗透压小,吸水率降低,且反应速度较快,聚合反应较难控制,容易发生暴聚反应。中和度过大时,由于聚合反应速度大大减慢,从而使得单体的转化率降低,树脂的可溶性部分增加导致吸水倍率降低。

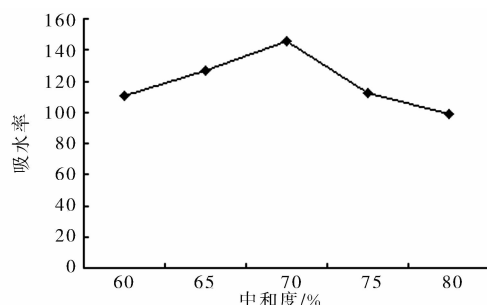


图8 中和度对吸水率的影响

2.4.2 中和度对吸盐水率的影响 从图9可看出,产品的吸盐水率随着中和度的增加先增加后减少,且在中和度为 70% 时达到最大值。原因同 2.4.1。

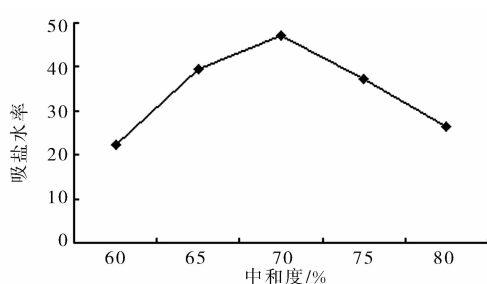


图9 中和度对吸盐水率的影响

## 2.5 正交试验分析

根据表1计算的极差R的大小,进行因素的

主次排序,R 越大,表示该因素的水平变化对试验的影响越大,因此在该试验中这个因素就越重要;反之 R 越小,这个因素就越不重要。

对于吸水率指标,比较该试验中 A、B、C、D 4 因素中 R 值的大小,可以看出 B 因素,即引发剂用量为最重要因素,其次为 A 因素,即膨润土添加量,再次为 D 因素,即中和度,最后为 C 因素,即交联剂用量。因此 4 因素主次关系是:B>A>D>C。

同理对于吸盐率指标,4 因素主次关系是:C>A>B>D,即交联剂用量为最重要因素,其次

为膨润土添加量,再次为引发剂用量,最后为中和度。

对吸水率指标,最优组合为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,即膨润土添加量取 15 g、引发剂用量取 0.9 g、交联剂用量取 0.05 g、中和度取 70%作为膨润土/聚丙烯酸钠高保水复合材料研制的最优组合。

对于吸盐率指标,最优组合为 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>2</sub>,即膨润土添加量取 10 g、引发剂用量取 0.6 g、交联剂用量取 0.03 g、中和度取 70%作为膨润土/聚丙烯酸钠高保水复合材料研制的最优组合。

表 1 正交试验极差分析结果

试验号	因素				指标	
	A 膨润土添加量/g	B 引发剂用量/g	C 交联剂用量/g	D 中和度/%	吸水率	吸盐率
1	1(10)	1(0.60)	1(0.03)	1(65)	119.6	39.5
2	1	2(0.75)	2(0.05)	2(70)	121.0	31.6
3	1	3(0.90)	3(0.07)	3(75)	112.0	33.5
4	2(15)	1	2	3	145.5	32.2
5	2	2	3	1	117	29.9
6	2	3	1	2	156.8	41.5
7	3(20)	1	3	2	132.2	28.4
8	3	2	1	3	91.4	30.7
9	3	3	2	1	148.6	24.8
吸水率	k <sub>1</sub>	117.5	132.4	122.6	128.2	
	k <sub>2</sub>	139.5	109.8	138.4	136.7	
	k <sub>3</sub>	124.1	139.1	120.4	116.3	
	R	22.0	29.3	18.0	20.4	
吸盐率	k <sub>1</sub>	34.9	33.4	37.2	31.4	
	k <sub>2</sub>	34.5	30.7	29.5	33.8	
	k <sub>3</sub>	28.0	33.3	30.6	32.1	
	R	6.9	2.7	7.7	2.4	

2.6 综合平衡确定最优工艺条件

对于 A 因素,其对吸水率影响大小排第 2 位,此时取 A<sub>2</sub>,其对吸盐率影响大小也排第 2 位,此时取 A<sub>1</sub>,但对于水平值 1、2,吸水率相差较大,吸盐率相差较小,因此 A 因素应选 A<sub>2</sub>。同理可分析 B 取 B<sub>3</sub>,C 取 C<sub>1</sub>,D 取 D<sub>2</sub>。最优组合为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>2</sub>,即膨润土添加量 15 g、引发剂用量 0.9 g、交联剂用量 0.03 g、中和度取 70%。

2.7 最优条件下的产品制取及结果

根据正交试验结果,以最优组合为优化配方,膨润土添加量取 15 g、引发剂用量取 0.9 g、交联剂用量取 0.03 g、中和度取 70%,进行试验制取出的膨润土/聚丙烯酸钠高保水复合材料,测定其

吸水率为 164.5,吸盐率为 40.5。

3 结论

通过试验得到的优化配方为:膨润土添加量 15 g、引发剂用量 0.9 g、交联剂用量 0.03 g、中和度 70%、单体用量 50 mL(加 50 mL 蒸馏水稀释)、丙烯酰胺用量 15 g。在此配方下制取的复合材料吸水率为 164.5,吸盐率为 40.5。在该试验的研究中,通过极差分析得知,加入引发剂的用量对复合材料的吸水率影响最大,其次为膨润土添加量,再次为中和度,最后为交联剂用量。

参考文献:

[1] 黄杨娥,韩效钊,胡献国.保水剂的研究应用现状与发展[J].安徽化工,2008,34(1):17-20.

# 超声波预处理对褐菇多糖提取工艺的研究

荀冬雪,米平,张身厚,常兴

(辽宁工程技术大学理学院,辽宁阜新 123000)

**摘要:**研究了超声波预处理时间、提取温度、提取时间及料液比对褐菇多糖提取量的影响。单因素试验结果表明:提取温度、提取时间、超声波预处理时间及料液比对褐菇多糖提取量均有影响。正交试验结果表明:超声波预处理时间是影响褐菇多糖提取量的主要因素;褐菇多糖的最佳提取条件为超声波预处理时间 15 min,提取温度 75℃,提取时间 2 h,料液比 1:30。

**关键词:**褐菇多糖;超声波;预处理;提取

**中图分类号:**S646

**文献标识码:**A

**文章编号:**1002-2767(2010)12-0128-03

多糖是自然界中含量最丰富的生物高分子聚合物。大量研究表明其药理作用广泛,具有抗病毒、抗衰老、降血糖、刺激造血等作用,特别是具有很强的抗氧化功能<sup>[1]</sup>。褐菇又称棕色蘑菇、是双孢蘑菇的变种,具有提高人体免疫力、防癌抗癌、保肝护肝、美容驻颜<sup>[2-3]</sup>等作用。因此该试验拟采用超声波预处理,寻求褐菇多糖的最佳提取工艺

条件,为褐菇多糖的开发利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

供试材料为褐蘑菇(辽宁田园实业有限公司);供试仪器为电动粉碎机(上海嘉定粮油仪器有限公司)、电子天平 FA2104N(上海精密科学仪器有限公司)、恒温水浴锅(上海科折试验仪器厂)、超声波洗涤器(VGT-1613)(郑州创宇科技有限公司)和 752 紫外可见分光光度计(上海欣茂仪器有限公司)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 标准曲线的绘制 分别精密吸取浓度为

收稿日期:2010-10-08

基金项目:大学生创新性试验计划资助项目(091014720)

第一作者简介:荀冬雪(1986-),女,辽宁省锦州市人,在读学士,从事天然产物提取及活性研究。E-mail: xiaoxun2668057@163.com。

[2] 杨兰荪. 我国膨润土开发应用新成果[J]. 建材地质, 1995(3):53-60.

[3] 林建明,杨正方. 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.

## Research on Bentonite/Polyacrylic Acid Sodium Superabsorbent Composite

HE Zhi-ming<sup>1</sup>, YANG Shao-bin<sup>2</sup>, CHANG Jing-hua<sup>1</sup>, LIU Shu-shan<sup>1</sup>

(1. Science College of Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000; 2. Materials Science and Engineering College of Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000)

**Abstract:** Bentonite/polyacrylic acid sodium superabsorbent composite was produced by solution polymerization process using bentonite and propenoic acid. The formula of superabsorbent composite's water absorption was determined and optimize by single-factor experiment and orthogonal experiment. That was 15 g bentonite, 0.9 g initiator, 0.03 g cross linking agent, 70% neutralization degree, 50 mL monomer dosage(dilute by adding 50 mL distilled water), 15 g acrylamide. Thus, the water absorption rate was 164.5 and salt-water absorbency rate was 40.5. Compared with the traditional polymer injectivity resin, the superabsorbent composite had some advantages, such as easily control polymerization reaction, salt resistance, high gel strength, and so on. The product could be widely used as water-retaining agent in forestry gardening, ecological environment, etc.

**Key words:** superabsorbent composite; bentonite; polyacrylic acid; water absorption