

# Preparation and Characterization of LPAAM Superabsorbent Composite

Jian-jun Xie, Xin-jian He, Hui-ying Zhang, Xin-qiang Han

School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, 410004, Hunan, P. R. China  
xiejianjun12@sina.com

**Abstract:** Kaolin/sodium lignosulfonate graft acrylic acid and acrylamide superabsorbents composites were prepared by solution polymerization using sodium lignosulfonate, acrylic acid and acrylamide as raw materials, kaolin as inorganic filler, potassium peroxydisulfate as initiator, N,N'-methylene-bis-acrylamide as crosslinker and by saponifying 2h under 90°C, 0.10mol/L NaOH solution. Its equilibrium absorbencies in distilled water and 0.9%NaCl solution are 1003g/g and 89g/g, respectively. The structure, morphology and thermal property are testing by FTIR, SEM and TG, respectively.

**Keywords:** lignin; superabsorbent; absorbency; acrylic acid; acrylamide; structure and property

## LPAAM 复合高吸水树脂制备与表征

谢建军, 何新建, 张绘营, 韩心强

中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙, 410004  
xiejianjun12@sina.com

**摘要:**以高岭土(Kaolin)、木质素磺酸钠(LS-Na)、丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)为原料, 过硫酸钾(KPS)为引发剂, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联剂, 通过溶液聚合并于 90°C、0.10mol/L NaOH 溶液皂化 2h, 制备了高岭土/木质素磺酸钠接枝丙烯酸-丙烯酰胺(LPAAM)复合高吸水树脂, 室温下在蒸馏水和 0.9% (wt%) NaCl 溶液中的平衡吸液倍率分别为 1003g/g 及 89g/g, 同时对其结构与热性能进行了傅立叶红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、热失重(TG)等的表征。

**关键词:** 木质素; 高吸水树脂; 吸液性能; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 结构与性能

### 1 引言

高吸水树脂(Super Absorbent Polymer, 简称 SAP)是一种含强亲水性基团, 经适度交联而具有三维网络结构的新型功能高分子材料, 具有吸水倍率高、保水性好等特点, 在医疗卫生、建筑材料、农林园艺、食品工业以及石油化工和环境保护等领域得到了广泛应用。随着社会可持续发展, 具有可生物降解性的高吸水树脂受到了人们的高度重视, 而引入廉价无机黏土对高吸水树脂进行改性, 降低了高吸水树脂的成本, 复合后产物的吸水倍率、耐盐性及凝胶强度都得到很大改善<sup>[1]</sup>, 目前主要有粘土/淀粉系<sup>[2]</sup>、粘土/纤维素系<sup>[3]</sup>、粘土/壳聚糖系<sup>[4]</sup>和粘土/腐殖酸钠系<sup>[5]</sup>等, 王爱勤等<sup>[1,6]</sup>进行了系统评述。因此, 生物质系粘土复合高吸水树脂更倍受关注。

木质素磺酸盐是木材水解和造纸制浆行业的主要副产物之一, 来源广泛, 主要由结构单元苯丙烷组成,

分子结构上含有甲氧基、羟基(酚羟基和醇羟基)、不饱和双键、磺酸盐基和醚键等官能团, 在一定条件下能与多种物质发生多种化学反应<sup>[7]</sup>: 磺化; 与甲醛缩合; 与不饱和单体进行接枝共聚等。其中对于不饱和单体丙烯酸、丙烯酰胺的接枝共聚, 国内外进行了许多研究, 但用于吸水保水材料的, 文献报道很少。本文以木质素磺酸钠、丙烯酸、丙烯酰胺、高岭土为原料, 过硫酸钾为引发剂, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用溶液聚合法并 90°C、0.10mol/L NaOH 溶液皂化 2h, 制备了 LPAAM 复合高吸水树脂, 并对其结构与热性能进行了表征。

### 2 实验部分

#### 2.1 主要原料与仪器

丙烯酸(AA): AR, 天津市大茂化学试剂厂, 经减压蒸馏后贮于冰柜中备用; 丙烯酰胺(AM), N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA): AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 直接使用; 木质素磺酸钠

湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3109), 国家留学回国人员基金项目, 湖南省科技厅科技攻关项目(2008GK3092)

(LS-Na)：工业品，北京慕湖外加剂有限公司，直接使用；过硫酸钾（KPS）：AR，上海化学试剂厂，直接使用；高岭土（Kaolin）：CR，上海五四化学试剂厂，直接使用。

Perkin-Elmer Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪，美国PERKIN公司；Pyris6 TGA 热重分析仪，日本岛津公司；JSM-6360LV 扫描电镜，日本电子公司。

## 2.2 KLPAAM 复合高吸水树脂的合成<sup>[8]</sup>

称取定量的 LS-Na、AM 各溶于适量的蒸馏水，在 AM 溶液中依次加入 NMBA、AA、Kaolin，搅拌、混合均匀。然后把溶有 NMBA、AA、Kaolin 的 AM 溶液加入 LS-Na 溶液中，调节 pH 值，再加入定量的 KPS，密封，在 65℃、75℃、85℃ 各反应 2h 后，冷却，剪碎后再以 0.05mol/L 的 NaOH 溶液于 90℃ 皂化 2h，甲醇洗涤，干燥，粉碎，过筛得一定粒度（60~100 目）的 LPAAM 复合高吸水树脂，备用。

## 2.3 吸液性能测定

平衡吸水倍率的测定自然布袋法<sup>[2,6]</sup>。

## 2.4 结构与热性能测试

傅立叶变换红外光谱测定：取 0.02g LPAAM 复合高吸水树脂与 0.1g 溴化钾充分混合、研磨、压片，采用 Perkin-Elmer Spectrum One 傅里叶变换红外光谱测定，其它样品测定方法同上。

扫描电镜分析：将干燥的待测样品表面喷金处理，用 JSM-6360LV 扫描电镜测定其表面形态。

热重分析：使用 Pyris6 TGA 热重分析仪测定高吸水树脂的热性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 最优聚合工艺条件及基本吸水倍率

文献[8]采用正交实验法和后处理条件优化探索得到：在  $m(\text{LS-Na}) : [m(\text{AA}) + m(\text{AM})]$  质量比为 1:7、 $m(\text{Kaolin})$  为总单体质量的 3% 时，制备 LPAAM 复合高吸水树脂最佳配方条件： $m(\text{AM}) : m(\text{AA}) = 1:1$ ， $m(\text{KPS}) = 1.0\%$ ， $m(\text{NMBA}) = 0.1\%$ ， $\text{pH} = 3$ ，反应温度 65℃、75℃、85℃ 各反应 2h，0.1mol/L NaOH 溶液 90℃ 皂化 2h。该条件下 LPAAM 复合高吸水树脂室温下在蒸馏水和 0.9%NaCl 溶液中的平衡吸液倍率分别为 1003g/g 及 89g/g。

## 3.2 LPAAM 的 FI-TR 表征

图 1 为 LPAAM 复合高吸水树脂、聚(丙烯酸-丙烯酰胺)(PAAM)、LS-Na 的 FTIR 图。从接枝前后的红外谱图可看出，LPAAM 接枝共聚物中除了木质素苯环结构的特征吸收峰依然存在外，还具有高岭土/丙烯酰胺-丙烯酸共聚物的部分特征峰：3434 $\text{cm}^{-1}$  附近的 O-H 或 N-H 振动吸收峰，2941 $\text{cm}^{-1}$  处的 C-H 对称伸缩振动峰，1668 $\text{cm}^{-1}$  处的 -CONH<sub>2</sub> 中羰基吸收峰，1565 $\text{cm}^{-1}$  处的 -COO<sup>-</sup> 中羰基的反对称伸缩振动峰，1454 $\text{cm}^{-1}$  处的 C-N 伸缩振动峰，1404 $\text{cm}^{-1}$  处的 -COO<sup>-</sup> 中羰基的对称伸缩振动峰，1116 $\text{cm}^{-1}$  处醚键 C-O-C 振动峰，说明 LPAAM 复合高吸水树脂大分子链上存在羧基和酰胺基，木质素磺酸钠、丙烯酸和丙烯酰胺发生了接枝共聚反应。

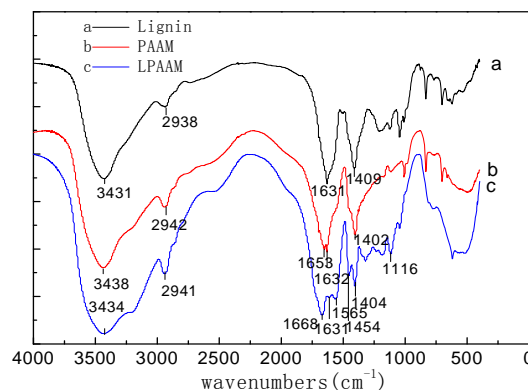


Figure 1. IR spectra of LPAAM, PAAM and LS

图 1 LPAAM、PAAM 与 LS 的红外光谱图

## 3.3 不同高吸水树脂的扫描电镜分析

将干燥后的粉状 LS-Na(a)、LPAAM 复合高吸水树脂(b)、木质素磺酸钠-g-AA-AM 共聚物 (LPAAM) (c)、高岭土/PAAM(d)及、PAAM(e)表面喷金处理后在扫描电镜下观察如图 2。从图 2a 得到，LS-Na 表面有皱褶，具有表面网孔结构和较大孔径的网孔。而从图 2b、2c 发现，接枝后木质素磺酸钠原始颗粒形貌已经不存在，说明 LS-Na 与 AA、AM 发生了均匀的接枝共聚反应。由于交联剂的作用，表面不完全平滑，呈现许多深浅不一的沟壑，仍然保持有木质素本身所有的表面网孔结构，但是与接枝前的木质素表面结构相比，却看不到较大孔径的网孔，而基本上都是小孔，同时由于出现一些接枝短链的影响使网孔不再那么明显。在 LPAAM 复合高吸水树脂表面有大量层状结构

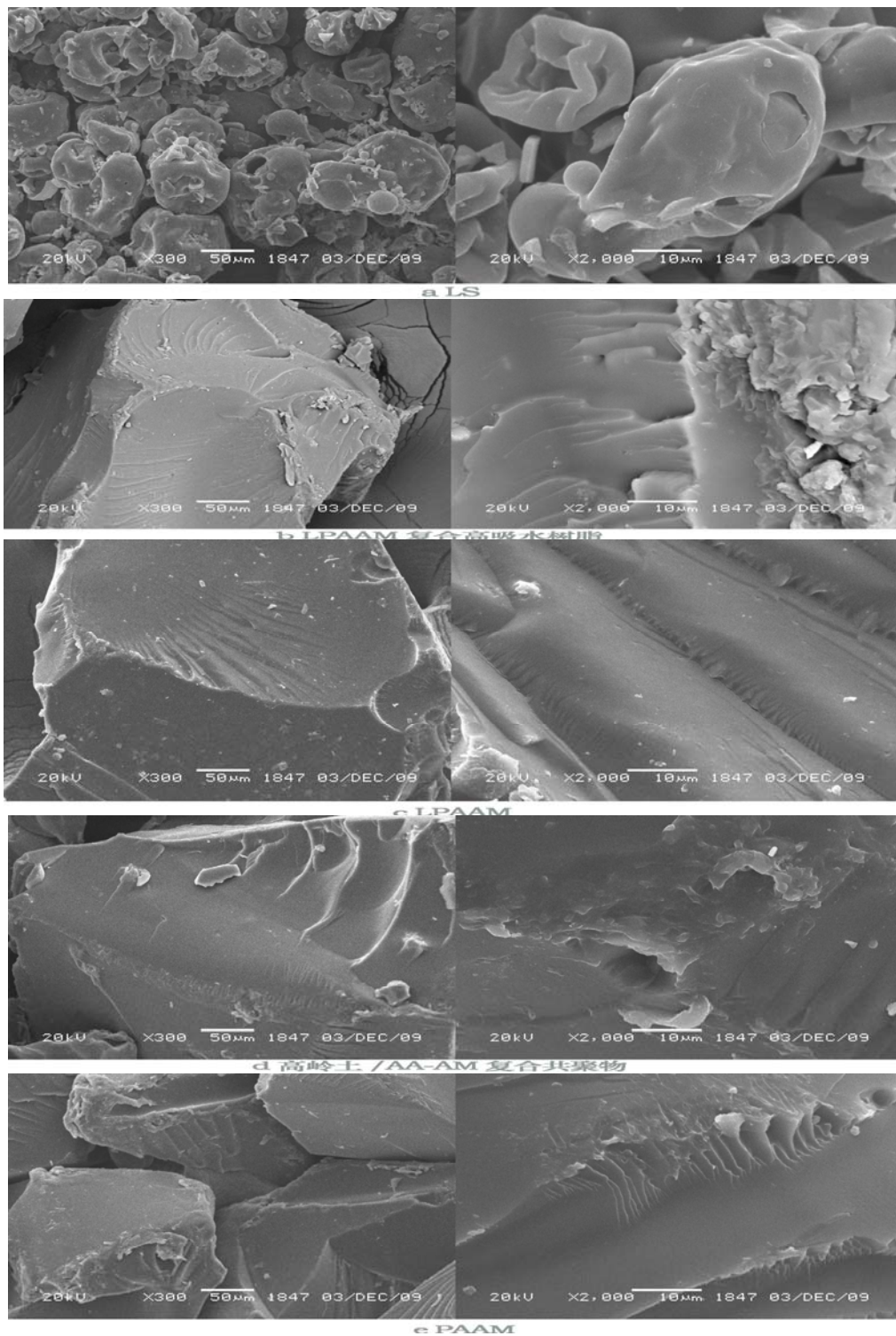


Figure 2. Diagram of SEM for LS-Na(a), LPAAM superabsorbent composite(b), LPAAM(c), kaolin/PAAM(d) and PAAM(e) in the magnification 300 (left) and 2000 (right)

图2 LS-Na(a)、LPAAM 复合高吸水树脂(b)、LPAAM(c)、高岭土/PAAM(d)及 PAAM(e)在放大倍数为 300(左)和 2000(右)下的扫描电镜图图 2 LS-Na(a)、LPAAM 复合高吸水树脂(b)、LPAAM(c)、高岭土/PAAM(d)及 PAAM(e)在放大倍数为 300 (左)和 2000 (右)下的扫描电镜图



及从端面观察到内部的大量空隙, 有较大的比表面积和孔容, 这都是吸水树脂的微观结构, 表明轻度交联的三维结构形成, 使其具有较好的吸液性能。

从图 2b、2c、2d、2e 可观察到: 高岭土较均匀地分散于聚合物中, 且没有明显的成束聚集状态, 与实验得到较高吸水倍率的 LPAAM 复合高吸水树脂相对应。高岭土-聚合物的表面比较模糊, 说明接枝反应促进了界面的相互作用, 提高了复合效果, 同时高岭土表面上的羟基可能与有机物发生氢键作用或化学键作用而形成网络结构, 使得有机和无机两相稳定结合, 有利于增大凝胶强度, 提高保水性能和耐热性能。

### 3.4 不同高吸水树脂的热重分析

图 3 给出 LS-Na(a)、PAAM(b)、LPAAM(c)及 LPAAM 复合高吸水树脂(d)的在氮气气氛、升温速度为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  下的 TG 曲线。由图可知, a、b、c、d 均有三个失重区, 对 a, 在  $220^{\circ}\text{C}$  以前为第一失重区, 原因是 LS-Na 中自由水和结合水的失去。从  $220^{\circ}\text{C}$  至  $600^{\circ}\text{C}$  为第二失重区, 因 LS-Na 实际上是一系列降解产物的混合物, 这些混合物依次裂解导致失重较大。 $600^{\circ}\text{C}$  以

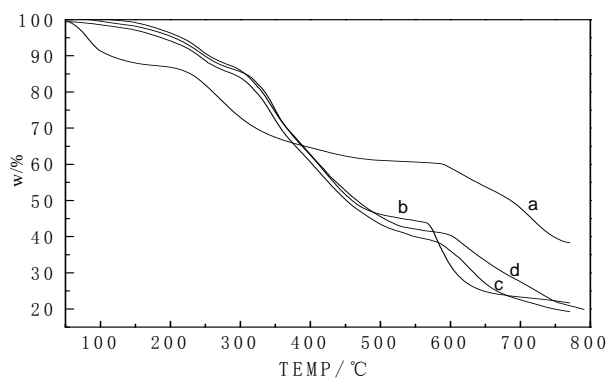


Fig.3 TG diagram of LS(a), PAAM(b), LPAAM(c) and LPAAM superabsorbent composite(d)

图 3 LS-Na(a)、PAAM(b)、LPAAM(c) 及 LPAAM 复合高吸水树脂 (d) 的 TG 图

后为第三失重区, 表示 LS-Na 基本分解完全; 对 b、c、d, 在  $320^{\circ}\text{C}$  以前为第一失重区, 原因是树脂中自由水和结合水的失去。从  $320^{\circ}\text{C}$  至  $600^{\circ}\text{C}$  左右为第二失重区, 因为树脂开始部分分解。 $600^{\circ}\text{C}$  以后为第三失重区, 表示树脂基本分解完全。比较 b, c, d 可知, 第三失重区开始温度  $d > c > b$ , 残重比 d 最大。说明木质素磺酸钠和高岭土的加入提高了树脂的热稳定性。另外,

从 d 来看, LPAAM 复合高吸水树脂在  $320^{\circ}\text{C}$  之前都是比较稳定的, 可以适应较高的使用温度。

### 3.5 高岭土对 LPAAM 吸液性能作用的探讨

在其它条件 ( $[M]=3:3$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $[C]=0.1\%$ ,  $[I]=1.0\%$ ,  $200\text{mL } 0.10\text{mol/LNaOH}$  于  $90^{\circ}\text{C}$  水解 2h) 不变时, 通过实验比较发现, 添加了高岭土时 LPAAM 室温下在蒸馏水和  $0.9\%\text{NaCl}$  溶液中的平衡吸液倍率 (分别为  $1003\text{g/g}$  及  $89\text{g/g}$ ) 比未添加高岭土时 LPAAM 在室温下蒸馏水和  $0.9\%\text{NaCl}$  溶液中的平衡吸液倍率 (分别为  $820\text{g/g}$  及  $64\text{g/g}$ ) 高。可能是因为, 高岭土是层状的硅铝结构, 表面有许多 -OH。一方面高岭土表面上的许多 -OH 参与 -COOH、-CONH<sub>2</sub>、-COONa 基团的协同作用, 另一方面高岭土的加入增加了 LPAAM 的耐盐性, 两者都可能使含高岭土的 LPAAM 在蒸馏水和  $0.9\%\text{NaCl}$  溶液中吸液倍率增加。当交联剂用量一定时, 高岭土的用量适合, 网络空间的改变很少 (或几乎没有改变), 因此其吸液倍率较高。

## 4 结论

(1) 对不同高吸水树脂的 FTIR、SEM 及热稳定性进行了测试。LPAAM 复合高吸水树脂在  $320^{\circ}\text{C}$  之前都是比较稳定的, 可以适应较高的使用温度。木质素磺酸钠和高岭土的加入提高了树脂的热稳定性。

(2) 通过扫描电镜分析, 在 LPAAM 复合高吸水树脂表面有大量层状结构及从端面观察到内部的大量空隙, 有较大的比表面积和孔容, 这都是高吸水树脂的微观结构, 表明轻度交联的三维结构形成, 这些结构和较大的比表面积和空隙使其具有较好的吸液性能。高岭土较均匀的分散于聚合物中, 且没有明显的成束聚集状态, 高岭土-聚合物的界面比较模糊, 说明接枝反应促进了界面的相互作用; 有机和无机两相稳定结合, 提高了复合的效果, 有利于增大凝胶强度, 提高保水性能和耐热性能。

(3) 高岭土的加入提高了 LPAAM 室温下在蒸馏水和  $0.9\%\text{NaCl}$  溶液中的平衡吸液倍率。

## References (参考文献)

- [1] WANG Aiqin, ZHANG Junping. Organic-Inorganic Superabsorbent Composites[M]. Beijing: Science Press, 2006  
王爱勤, 张俊平. 有机-无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006
- [2] Li A, Wang A Q. [J]. Eur Polym J, 2005, 41(7): 1630~1637

- [3] 林松柏, 林建明, 吴季怀, 肖春妹. [J]. 矿物学报, 2002, 22(4):299~301
- [4] Zhang J P, Wang Q, Wang A Q. [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, (68): 367~374
- [5] HUA Shuibo, ZHENG Yian, Wang Aiqing. [J]. Polymer Materials Science&Engineering, 2008, 24(7):155~158  
华水波, 郑易安, 王爱勤. [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(7):155~158
- [6] Zohuriaan-Mehr M J, Kabiri K. Iran Polym J, 2008, 17(6): 451-477
- [7] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社, 第一版, 2003
- [8] HE Xinjian, Xie Jianjun, Lishen, et al. Scientia SilvaeSinicae, 2010, 46(11)  
何新建, 谢建军, 李晟等. 林业科学, 2010, 46(11):