

粘土/聚合物复合吸水材料的研究进展

朱林晖¹, 张丽丽¹, 丁马太^{2,3}, 杨静¹

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 龙岩学院 化学与材料工程学院, 福建 龙岩 364000;
3. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要:综述了粘土矿物对于高吸水性聚合物的改性机理、改性方法的影响,介绍了目前粘土/聚合物复合吸水材料的主要种类。分析指出,吸水能力、凝胶强度与耐盐性三者之间难以统筹兼顾是这类复合材料当前存在的主要问题,将其与天然资源复合开发环境友好型产品,并用于废水中高毒染料和有害金属离子的去除是其今后的发展方向。

关键词:粘土; 聚合物; 吸水材料; 改性

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1672-3767(2011)06-0030-09

Research Progress of Clay/Polymer Composite Absorbent Materials

ZHU Linhui¹, ZHANG Lili¹, DING Matai^{2,3}, YANG Jing¹

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. College of Chemistry and Materials Engineering, Longyan University, Longyan, Fujian 364000, China; 3. College of Materials, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The influence of clay minerals on modification mechanism, modification methods of super-absorbent polymer was reviewed. The main types of current existed clay/polymer composite absorbent materials were introduced in the paper. The analysis showed that the main problem of the composite materials was very difficult to coordinate the relation among three factors, such as absorbent ability, gel strength and salt-resistance. The research direction in future is to compose it with natural resources to develop the eco-friendly products and apply them to remove high toxic dyes and harmful heavy metal ions from industrial wastewater.

Key words: clay; polymer; absorbent material; modification

高吸水性聚合物(super absorbent polymer, SAP)是一种适度交联、具三维网络结构的新型功能高分子材料。其分子中含有大量的一COOH、一OH等强亲水性基团,使其具有强的吸水性;而适度交联的三维网络结构,又令其在吸水之后只是溶胀而不溶解。故而,这类材料具有超强的吸水、保水能力,被广泛用于农林、园艺、工业、医疗、环保等领域^[1]。

粘土矿物(clay mineral, CM)是一类具有层状结构的含水硅铝酸盐,包括膨润土(bentonite, BENT)、高岭土(kaolin, KL)、凹凸棒石(attapulgite, APT)、云母(mica, MC)、蛭石(vermiculite, VM)等。这类矿物的表面含有大量的一OH,片层之间存在大量可交换的阳离子。用其对SAP改性,制备新型的CM/SAP复合吸水材料^[2],不仅综合性能好,应用范围广,而且成本降低,成为近年来一个研究热点。

收稿日期: 2011-05-13

基金项目: 山东科技大学科学研究“春蕾计划”项目(2010AZZ015)。

作者简介: 朱林晖(1976—),女,河南南阳人,副教授,博士,主要从事高分子材料合成与应用研究。

E-mail: zhulinhui@yeah.net.

1 CM 的结构和性质

CM 在自然界分布极广,主要由 Si—O 四面体和 Al—O(OH)八面体两种基本单元以不同的方式结合,构成岛状、链状或层状等不同类型的结构。其中,最为常见的 2 : 1 型层状硅酸盐结构如图 1 所示^[3],晶胞由两层硅氧四面体和一层铝氧八面体构成,亚层间通过共用氧原子实现极为坚固的共价键连接。片层结构厚约 1 nm,其余方向的尺寸因硅酸盐种类的不同而有所不同,从 30 nm 至几微米,甚至更大。粘土晶胞中的中心离子可以由同价或相近价态的离子置换而不改变其晶体构型,如四面体中的 Si⁴⁺ 可被 Al³⁺ 或 Fe²⁺ 所置换,八面体中的 Al³⁺ 可被 Mg²⁺、Ca²⁺、Fe²⁺ 或 Li⁺ 等所置换。低价离子的置换导致粘土片层带负电,因此会在片层表面吸附一定数量的阳离子,如 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等一些电价低、半径大的阳离子,以保持电中性。片层之间为范德华力、静电力、氢键等较弱的作用力,故层间离子较易被其他无机或有机物交换,得到插层型粘土复合材料。

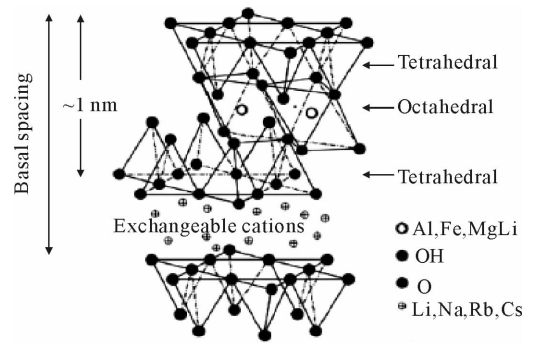


图 1 2 : 1 层状硅酸盐的结构图

Fig. 1 Structure of 2 : 1 phyllosilicates

2 CM 对于 SAP 的改性机理

CM 颗粒在吸水性聚合物中通常以如图 2 所示的三种方式存在^[4]: ①与聚合物以化学键键合,成为交联点。其掺入量对网络结构、吸水率均有较大的影响。②与聚合物以化学键键合,成为端点。其掺入量对网络结构和吸水率几乎无影响。③以物理方式填充在聚合物网络结构中,成为填充物。其掺入量对网络结构的影响较小,但对吸水率的影响较大。

CM 的掺入,对 SAP 性能的影响主要表现在六个方面: ①扩展吸水网链,提高吸水率。当其均匀地分散在 SAP 基体中并成为交联点时,可以构筑更加扩展的吸水网络,吸水率因之增大。②增大渗透压,提高吸水率。根据 Flory 公式^[5],树脂的吸水率与渗透压是成正比的。层间掺入带有负电荷的 CM,所形成 CM/SAP 网络的负电荷浓度增大,渗透压随之增大,吸水率也就随之增大。③提高耐盐性。层间掺入带有负电荷的 CM,还因其具备结合部分正离子的能力而提高 CM/SAP 复合材料的耐盐性。④提高吸水速率。从 SEM 图^[6](图 3)中可以看出,因 CM 的掺入,CM/SAP 复合材料的表面不再致密,平滑;而是粗糙,疏松,多孔,因而更有利于水分子穿透而进入其吸水网络深部。⑤提高保水性能。在 CM 成为网络交联点之后,CM/SAP 网络的刚性、凝胶的强度均得以大为增强,保水性能也因之而大为增强。⑥提高热稳定性和机械性能。CM 与聚合物的化学键合,几乎是分子水平的,形成了很强的有机-无机界面结合力,使得 CM/SAP 的热稳定性和机械性能大幅提高。

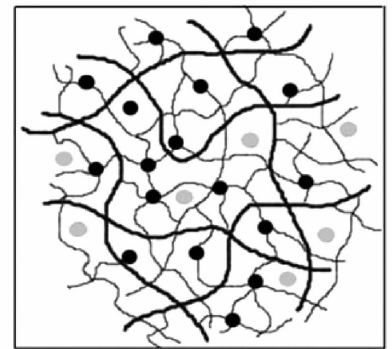


图 2 CM 颗粒在 SAP 中的存在方式图

Fig. 2 The existence of CM particles in SAP

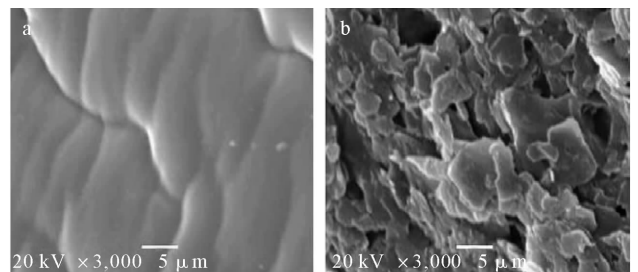


图 3 SAP(a)与 CM/SAP(b)的扫描电镜图

Fig. 3 The scanning electron micrographs of (a) SAP and (b) CM/SAP

实际上,由于 CM/SAP 复合材料的组成、结构都比较复杂,CM 对 SAP 性能的影响,还与 CM 的种类、两者之间的结合方式,以及添加量、交联剂的种类和添加量等诸多因素有关。因此,不同个案的改性机理,既有共同点,也有不同点,不能概而言之。

3 CM/SAP 复合材料的制备方法

制备 CM/SAP 纳米复合材料时,一般先用烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物等插层剂对 CM 进行修饰,得到有机改性的层状硅酸盐^[7]。其目的在于:①增大 CM 层间距,改善层间微环境,使其内外表面由亲水性转变为亲油性,降低表面能,以利于单体或聚合物插入其层间,形成纳米复合材料;②借助 CM 插层的有机阳离子与 SAP 单体或高分子链间较强的物理或化学作用,增加 SAP 插入 CM 层间的驱动力以及 CM 片层与 SAP 的界面粘结力,提高复合材料的性能。根据复合方式的不同,CM/SAP 复合材料的制备方法可分为直接分散法,插层复合法,原位聚合法,微乳液聚合法,辐射聚合法,反相悬浮法等。

3.1 直接分散法

直接分散法是将 SAP 制备成乳液,令其与改性后的 CM 纳米粒子均匀混合。优点是:通过制备条件的控制,使 CM 纳米粒子直接分散于高分子 SAP 基质而获得高分散、小微粒的复合材料;过程较为简单,容易实现工业化^[8]。缺点是:CM 粒子容易成团,难以均匀分散,因而产品的品质、稳定性都有一定的问题。

3.2 插层复合法

这是目前制备 CM/SAP 复合材料的主要方法。SAP 作为客体插入主体 CM 的层间。根据插层方式的不同,又可分为插层聚合法、溶液插层法和熔体插层法三类。

3.2.1 插层聚合法

插层聚合法是利用 CM 的膨胀性、离子可交换性和吸附性,SAP 单体先分散到 CM 片层之间,再引发单体聚合,并利用大量的聚合热使 CM 克服自身片层间的库仑力而剥离成纳米尺度的碎片,继与所形成的 SAP 聚合基体以化学键相结合,是目前研究最多、应用最广的一种方法^[9]。

3.2.2 溶液插层法

溶液插层法是将 SAP 制成溶液,通过渗透进入 CM 层间;再利用力学或热力学作用,破坏 CM 的片层结构,剥离成纳米碎片并均匀分散于 SAP 溶液基体之中;最后,通过挥发,除去溶剂。根据 SAP 溶液性状的不同,又可分为水溶液插层法、有机溶液插层法、乳液插层法等^[10]。溶液插层法^[11]需要有可溶解 SAP 的合适溶剂,应用范围受到一定限制;大量溶剂的使用,还有成本增加、回收处理、环境污染等问题。

3.2.3 熔体插层法

熔体插层法是先使 SAP 热熔,再利用静止或剪切力的作用,令其直接插入经有机改性的 CM 片层之间^[12]。该方法不需要使用大量的有机溶剂,对环境的污染较小,具有较大的工业化前景,但不适用于那些熔融温度较高的 SAP。

3.3 原位聚合法

原位聚合法是直接加入 CM 粒子并均匀地分散到 SAP 单体之中,通过就地聚合,形成原位分子复合材料。所制备的 CM/SAP 只经一次聚合成型,无须另外热加工,因而 SAP 原有性能不受破坏,CM 也维持其纳米特性,是一种可使刚性分子链得以均匀分散的分子复合的新途径,也较多地被采用^[13]。

3.4 微乳液聚合法

微乳液聚合法是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新方法^[14]。先将 SAP 单体以微乳液形态插入 CM 层间,再引发其聚合反应,利用聚合热使 CM 片层间距增大、直到完全剥离,而形成 CM/SAP 复合材料。和常规乳液相比,其分散相颗粒要小许多,更有利于 SAP 单体插入到 CM 的片层之间;同时,还具有聚合速度快、转化率高、复合材料尺寸细小均匀等优点。但目前应用的报道尚不多。

3.5 辐射聚合法

辐射聚合法是将 CM 纳米粒子直接加入并均匀地分散到 SAP 单体之中,然后用高能电离射线辐射引发^[15]。根据辐射源能量的不同,可分为高能辐射(γ 射线、电子束)和低能辐射(紫外光、微波辐射)两种。

所得的 CM/SAP 没有化学引发剂残留,纯度较高;聚合可在低温或固相进行,反应速率较快、易控,应用也日益广泛。

3.6 反相悬浮聚合法

反相悬浮聚合法是先将 CM 颗粒分散在水溶性 SAP 单体之中;继通过机械搅拌(或震荡)并依靠悬浮稳定剂的作用,使包裹 CM 颗粒的 SAP 单体呈液滴状态分散到油相介质中;然后,用水溶性引发剂或催化剂引发聚合。该法所制得的 CM/SAP 吸水速率较高,但使用有机溶剂作分散相,有溶剂回收、环保等问题,且采取间歇生产,效率低,成本高。

4 CM/SAP 复合材料的分类

4.1 CM /合成树脂类吸水材料

4.1.1 CM/聚丙烯腈类

丙烯腈(acrylonitrile,AN)是最早被用于制备高吸水材料的单体。聚丙烯腈(polyacrylonitrile,PAN)因含有大量电负性较大的一CN 基团而不亲水。掺入 CM 后,可以提高其吸水率、热稳定性和机械性能,近年来研究也较多。

Sun 等^[16]采用微乳液聚合法制得了剥离型 KL/PAN 复合材料。研究表明:KL 片层均已完全剥离成为 1~1 000 nm 尺寸的碎片均匀地分布在 PAN 基体中。当 KL 掺入量低于 2% 时,PAN 链插入 KL 中或与 KL 表面的一OH 形成氢键,KL 主要起交联作用,构成高度支化或星形聚合物,最高重均分子量可达 1.37×10^5 ;随着 KL 掺入量的增加,KL 表面自由基的转移或终止作用逐渐增加,聚合物链缩短。差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter,DSC)分析表明,PAN 最低热稳定性温度为 $-238\text{ }^\circ\text{C}$;而含 10% KL(质量含量)的 KL/PAN 的热稳定性温度为 $-268\text{ }^\circ\text{C}$ 。可见,KL 掺入能有效提高 PAN 的热稳定性。

BENT 的主要成分为蒙脱土(montmorillonite,MMT),具有膨润性、粘结性、吸附性等特殊性能。Chen-Yang 等^[17]关于 ALA(12-氨基十二酸)-MMT/PAN-LiClO₄ 复合材料的研究表明:ALA-MMT/PAN-LiClO₄ 层间距为 2.0 nm,比 MMT 的层间距(1.2 nm)显著增大,是聚合物插入到 ALA-MMT 层间的表现,也表明 MMT 经 ALA 改性后有较好的相容性。当 MMT 的掺入量由 0 增至 7% 时,复合材料的电导率从 $3.4 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 增大到 $2.4 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ (原因是 Li⁺ 浓度随之提高);屈服应力及屈服点强度也分别从 16 kg/cm² 和 141% 增加到 32 kg/cm² 和 279%,即力学性能也显著提高。线性扫描伏安法研究结果表明,PAN-LiClO₄ 在击穿电压(4.25 V)下即呈现出电化学不稳定性;而 ALA-MMT/PAN-LiClO₄ 在 4.75 V 时却仍然具有较好的电化学稳定性。实验结果还表明,当 MMT 掺入量为 6% 时,其吸收 0.9% NaCl 溶液的倍率为 15.3 g/g PAN,与未掺入 MMT 的 PAN 相比提高了 53%。表明 MMT 的掺入,还可提高其耐盐性能。

总之,因 CM 的掺入,PAN 的吸水性、导电性、气体阻透性能、热稳定性及电化学稳定性均可得以改善。但由于单体 AN 毒性较大,一定程度上制约了这类复合材料的开发应用。

4.1.2 CM/聚丙烯酸(polyacrylic acid,PAA)类

单体丙烯酸(acrylic acid,AA)先用碱中和至一定程度后,加入引发剂引发其聚合,并令其在聚合的同时与 CM 进行复合,即可制得 CM/PAA 类超强吸水材料^[18]。

Gao 等^[19]关于 MMT/PAA 吸水性能的研究表明:MMT 通过其一OH 与 AA 接枝共聚而起着交联点的作用,对 MMT/PAA 的网络结构有重要影响。MMT 掺入量由 0 增加至 3% 时,吸水倍率由 750 g/g 相应增加到 1 834 g/g,吸收 0.15 mol/L NaCl 溶液倍率从 35 g/g 增加到 75 g/g。然而,当 MMT 含量大于 3% 时,交联点数量过多,树脂交联密度过大,致网络空间减少;同时,吸水树脂的一COO⁻ 等亲水性基团含量降低,使得三维网络内、外部溶液渗透压差值减小,吸水倍率反而下降。

Bulut 等^[20]研究的 BENT/PAA 具有优越的保水性能:吸水溶胀后,以 5 000 r/min 的转速离心 90 min,保水率仍为 97%;分别于 60 °C 和 100 °C 恒温 10 h,相应保水率为 83% 和 57%。BENT/PAA 还具有较好的吸附性能,对水溶液中 Pb(II)、Ni(II)、Cd(II)、Cu(II) 离子的最大吸附量可分别达 1 666.67, 270.27, 416.67 和 222.22 mg/g。因而,在废水处理中具有良好的应用前景。

Zheng 等^[21]研究了 VM/PAA 复合材料,结果表明:PAA 表面光滑、紧密,而 VM/PAA 表面粗糙、疏松、多孔,有利于水分子进入聚合物网络,提高吸水倍率。均匀分散于 PAA 基体的 VM 微小粉末,其掺入量对 VM/PAA 吸水性能有重要影响。当 VM 掺入量从 0 增至 20% 时,吸水倍率由 612 g/g 增加到最大值 1 232 g/g,提高了 120%。这是因为 VM 成为适量的空间交联点,其含量不能高于 20%。否则,空间交联点过多,吸水率下降,而且未与树脂有效键合的 VM 比例增大,会导致 VM 和 PAA-Na 分层,也使吸水性能下降。

总之,CM/PAA 类超强吸水材料由于其制备工艺简单,可大大降低设备费用,同时,AA 毒性较小,所得粗产品易于洗涤处理,故而应用范围广泛,市场前景良好,是目前研究最多、较有发展前途的吸水材料。但也存在诸如耐盐性较差、吸水速度较慢、反应机理尚不够清楚等一些列问题。

4.1.3 CM/聚丙烯酰胺(polyacrylamide, PAM) 类

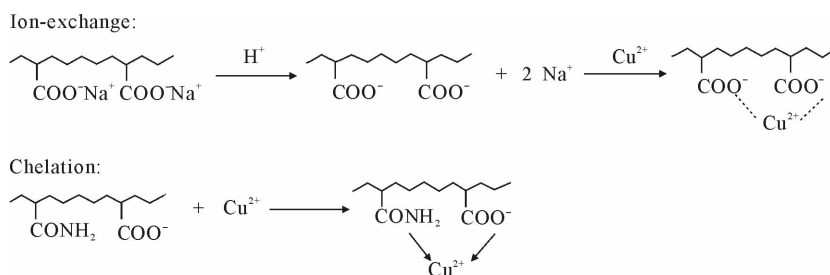


图 4 APT/PAM 复合材料对 Cu²⁺ 的吸附机理图

Fig. 4 The absorbing mechanism of copper ions by APT/PAM composite materials

Chen 等^[22]研究了 APT/PAM 复合材料对溶液中 Cu(II) 的吸附性能。在吸附过程中,存在螯合为主、离子交换为辅的两种作用(图 4)。吸附量 q_e 与溶液 pH 值有密切关系:当溶液 pH < 4 时, q_e 随 pH 值的增加急剧增加。主要是因为 H⁺ 与 Cu²⁺ 的竞争吸附作用, pH 值较低时吸附的 H⁺ 较多;随着 pH 值增大, H⁺ 浓度减小, H⁺ 竞争吸附也减少, Cu²⁺ 和复合材料表面之间的静电引力和离子交换增加, q_e 增大。但 pH > 5 以后, q_e 值基本不变。相同条件下, APT/PAM 对不同无机铜盐吸附量的大小顺序为: CuSO₄ > CuCl₂ > Cu(NO₃)₂ >> Cu(CH₃COO)₂。

Zhang 等^[23]采用插层聚合法制备了 APT、KL、MC、VM、Na-MMT 等一系列粘土矿物与 PAM 所形成的纳米复合材料。研究发现,当粘土掺入量为 5% 时,各种复合材料的吸水率均达最大值,且吸水率 VM/PAM(1 873 g/g) > MC/PAM(1 789 g/g) > APT/PAM(1 748 g/g) > KL/PAM(1 708 g/g) > Na-MMT/PAM(1 579 g/g);粘土掺入量从 5% 增至 10% 时,交联密度过大,上述复合材料吸水率均缓慢下降;继续增大粘土掺入量,吸水率则迅速下降。吸收无机盐水溶液的情况除与 CM 种类有关外,还与无机盐阳离子的浓度及其价态有关。随着盐溶液浓度升高,聚合物网络和盐溶液之间的渗透压降低,吸盐倍率降低;浓度相同的不同无机盐溶液的吸液倍率依次为: NaCl(aq) > CaCl₂(aq) > FeCl₃(aq),可能是羧基对阳离子络合能力不同所致。此外, APT/PAM 和 Na-MMT/PAM 对单价金属盐的吸盐倍率较高,而 VM/PAM 和 KL/PAM 分别对双价和三价金属盐的吸盐倍率较高。可能和粘土矿物层间晶体结构、化学组成有关。

CM/PAM 可用溶液聚合法、反相悬浮法、辐射法等来制备。其中,溶液聚合法操作简单,生产成本低,适用于较大规模生产。目前,CM/PAM 研究较为活跃,但有关其吸水、保水、热稳定性等综合性质仍有待于进一步研究。

4.1.4 CM/多元单体共聚物类

CM 掺入到诸如 AA、AM 等一种以上单体组成的共聚体系,也可制得复合吸水材料^[24-25],且吸水率、吸水速度和耐盐性会相应提高。这是因为共聚吸水树脂的分子链兼具不同的亲水基团,其协同作用能降低盐效应和同离子效应,提高树脂吸水率和耐盐性能。

Gao 等^[26]对 MMT/P(AA-co-AM)的研究表明,在 AA 中和度为 70%、AM 与 AA 质量比为 1.5 : 1 的共聚体系中掺入单体总质量 3% 的 MMT,吸收蒸馏水及 0.9% NaCl 溶液的量分别为 1 024 g/g 和 56 g/g;以 4 000 r/min 的转速离心 40 min,保水率为 96%;75 °C 下加热 12 h,保水率为 83%。

Wang 等^[27]指出,APT/P(AA-co-AM)在 AA 中和度为 70%、AM)也有良好吸附性能,30 °C 时吸附水溶液中的甲基紫(初浓度为 1 000 mg/L)最多可达 1 194 mg/g。吸附机理有二:一是负电基团($-\text{COO}^-$)和甲基紫所带正电荷的静电作用;二是反应基团 $-\text{OH}$ 或 $-\text{COOH}$ 与甲基紫 $-\text{NR}_2$ 形成氢键。PAM 是非离子型聚合物,AA 量增加,聚合物离子化基团增加,有利于其与甲基紫分子中阳离子基团的相互作用。

近年来,该类复合吸水材料的研究非常活跃,巧妙利用不同单体的特性,可制得满足不同需求的吸水材料。但对于不同的复合材料,最适 CM 的种类及用量、最适单体的配伍及比例等仍待深入探讨,因而,尚未见工业化。

4.2 CM/淀粉(starch, St)类吸水材料

淀粉是可生物降解的天然聚合物,来源丰富,价廉无毒,工业需求日见增加;但其耐盐性及保水性较差。用 CM 改性,可提高其综合性能,进一步降低成本,扩大应用领域。

Li 等^[28]研究了 APT/St-g(graft)-PAA 复合材料的吸水性能。在 AA 中和度为 40% 的 St-g-PAA 掺入 10% APT,吸水率、吸盐倍率达最大值,分别为 1 077 g/g 和 61 g/g;相应提高了 192% 和 56%。但掺入量高于 10% 时,交联密度过大,吸水率反而降低。吸水溶胀后以 4 000 r/min 转速离心 10 min,保水率为 90% 以上。加之一定的生物降解性能,在农业、园林等领域有良好的应用前景。

Güclü 等^[29]研究了 MMT/St-g-AA 纳米复合材料对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子的吸附性能发现,体系 pH 值影响显著,pH=4 时,吸附效果最好,对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量分别为 466 mg/g 和 112 mg/g。这是因为聚合物网络离子化基团 $-\text{COO}^-$ 的离子化程度受 pH 影响较大。pH 值较低时,羧基主要以 $-\text{COOH}$ 形式存在,与金属离子的作用较弱。随着 pH 值升高, $-\text{COOH}$ 离子化程度增大,与金属离子作用增强。但 pH 值过高时,易于生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。此外,MMT/St-g-AA 纳米复合水凝胶可在 HCl 溶液中再生而重复利用;而不含 MMT 的 St-g-AA,机械性能较差,不能再生。

周明等^[30]对 MMT/St-g-P(AM-co-AA)热稳定性能的研究结果表明,掺入 8% MMT,分解温度和玻璃化转变温度分别为 310 °C 和 140 °C;相应提高了 80 °C 和 32 °C。认为是由于 MMT 的掺入,限制了共聚物分子链段的运动;同时由于两者间的界面作用(可能部分来源于 MMT 表面的 $-\text{OH}$ 与共聚物的亲水基团之间借氢键作用而形成的交联),使聚合物链的构象受到限制。Zhang 等^[4]对 APT/PSt-g-PAM(PSt 为磷酸化淀粉)的分析结果也表明,APT 的掺入有利于提高复合材料的热稳定性,分解温度由 376 °C 推迟至 404 °C。Wu 等^[31]研究了 KL、BENT、MC 等不同粘土矿物与 St-g-PAM 所形成复合材料的吸水性能,发现掺入量同为 10% 时,KL/St-g-PAM 的吸水倍率最高,达 4 000 g/g;BENT/St-g-PAM 次之,为 3 000 g/g;MC/St-g-PAM 最低,为 2 500 g/g。认为是不同粘土矿物分散难易不同的缘故。

这类复合材料的制备,淀粉、引发剂、交联剂、CM 等的种类及用量对产品吸水性能影响均较大,反应条件不易控制,操作步骤也较为繁琐。

4.3 CM/壳聚糖(chitosan, CTS)类吸水材料

CTS 是甲壳素脱乙酰化的一种阳离子多糖,是最丰富的天然生物高分子之一,无毒,可降解,具有良好生物相容性和生物粘附性,应用日益广泛;与 CM 复合,可提高其机械性能、热稳定性能等,降低成本,近年来也倍受关注。

Wang 等^[32]研究 APT/CTS-g-PAA 对 Cu(II)的吸附性能表明,APT 的掺入,降低 CTS-g-PAA 对 Cu(II)的吸附能力,掺入量从 0 增至 50%,吸附量从 262.25 mg/g 降至 170.65 mg/g。主要是由于 APT 本身对 Cu(II)的平衡吸附倍率(28.46 mg/g)远低于 CTS-g-PAA (262.25 mg/g),APT 的掺入,作为主要与 Cu(II)反应的官能团减少了。APT 掺入量高于 30%,过量 APT 还会在聚合物网络中以物理填充方式存在。由于 APT 成本远低于 AA、CTS,从经济角度分析,CM/CTS-g-PAA 也具有一定的发展潜力。

Wang 等^[33]研究了 APT/CTS-g-PAA/SA(海藻酸钠)对药物双氯芬酸钠(diclofenac sodium, DS)的缓

释作用。在 pH 值为 6.8 体外模拟肠液 5 h 后,CTS-g-PAA/SA 对 DS 的累积释放率为 86%;7 h 后,释放完全;而 APT 掺入量为 10% 的 APT/CTS-g-PAA/SA,历经 12 h 才释放完全。随着 APT 含量增加,释放时间延长。APT 掺入,起到药物缓释作用。

与 CM/合成树脂、CM/淀粉类复合吸水材料相比,CM/CTS 类复合吸水材料存在吸水性能较低、凝胶强度差、成本较高等缺点,且工艺复杂,目前只停留在实验室阶段。

4.4 CM/纤维素类吸水材料

纤维素及其衍生物如羟乙基纤维素(hydroxyethyl cellulose, HEC)和羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)来源丰富,成本低,具有良好生物相容性和可降解性,应用领域十分广泛。近年来,粘土矿物与纤维素类吸水剂复合,开发新的吸水材料,也成为研究热点之一。

Wang 等^[34-35]用辐射聚合法分别制备了 VM/HEC-g-PAA 和 APT/CMC-g-PAA。透射电镜和场发射扫描电镜结果表明,粘土系以纳米尺度均匀分散在聚合物基体中,晶体结构未受破坏。掺入量对吸水率影响较大。VM 掺入量从 0 增至 10%,VM/HEC-g-PAA 的吸水倍率从 150 g/g 增加到 550 g/g;但粘土掺入量过高,树脂交联密度过大,吸水倍率反而降低。

与 CM/合成树脂、CM/淀粉类复合吸水材料相比,CM/纤维素类复合材料的吸水性能相对较差,制备工艺也不够成熟,但其生产成本较低和生物降解性能较好,发展前景诱人。

4.5 其他 CM 复合吸水材料

CM 与瓜尔豆胶^[36-37]、藻酸盐^[38]等也都能形成复合吸水材料。通常,CM 表面的一OH 参与聚合反应,形成交联点,改善聚合物的网络结构;CM 层间的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等离子也能提高聚合物网络内、外部溶液之间的渗透压。二者均可使吸水倍率提高。更加疏松、多孔表面结构的形成,则使吸水速率更快,可达 $170\text{ g}/(\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$ 以上^[37]。但若 CM 加入量过高(通常不高于 10%),未能参与反应的 CM 就以物理填充方式占据网络空间,吸水倍率反而下降。

5 结语

近年来,粘土/聚合物复合吸水材料因生产成本相对较低,吸水性能较高和机械性能优良等原因,研究进展较快,应用日益广泛。目前存在的问题主要有:①吸水能力、凝胶强度与耐盐性三者之间难以统筹兼顾。吸水能力大的,通常凝胶强度小、耐盐性差,实际应用受到一定限制。②制备工艺较为复杂,后处理较为困难。③吸水机理有待进一步深入研究。④实验室制得的高吸水倍率吸水材料,在中试及工业化生产中难以重现。

粘土/聚合物复合吸水材料的合成与应用,仍然是研究热点。一方面要在保证高吸水率的前提下,提高其吸水速度、耐盐性、凝胶强度及热稳定性;另一方面要进一步探明吸水机理,并用于指导解决实际问题。同时,要探索 CM/SAP 与其它无机物、有机物或高分子的复合,以制备出兼具多重性能的吸水性材料。特别是利用无机粘土与其他天然资源构建无机/有机纳米复合吸水材料,开发环境友好型产品。此外,利用粘土/聚合物复合材料对于染料、重金属离子等的吸附性能,开发可用于去除污水中高毒染料、有害金属离子的环保材料,进一步拓宽这类材料的应用范围,也是研究热点之一。

参考文献:

- [1]CHOUDALAKIS G,GOTSIS A D. Permeability of polymer/clay nanocomposites;A review[J]. European Polymer Journal, 2009,45(4):967-984.
- [2]AZAD M,SMITH S,JOY M,et al. Superabsorbent polymer containing clay, particulate, and method of making same: USA, 20100100066[P]. 2010-4-22.
- [3]SINHA-RAY S,OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites;A review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science,2003,28(11):1539-1641.
- [4]ZHANG J P,LI A,WANG A Q. Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgite superabsorbent composite[J]. Carbohydrate Polymer, 2006, 65(2): 150-158.
- [5]FLORY P. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.

- [6] LI A, WANG A Q. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(7): 1630-1637.
- [7] KILIARIS P, PAPANAYIDES C. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(7): 902-958.
- [8] VERTUCCIO L, GORRASI G, SORRENTINO A, et al. Nano clay reinforced PCL/starch blends obtained by high energy ball milling[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2009, 75(1): 172-179.
- [9] ZHANG B, LI Y F, PAN X B, et al. Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68(2): 135-142.
- [10] 杜旭杰, 李国昌. 插层法制备硅酸盐层柱材料研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(6): 1213-1219.
DU Xujie, LI Guochang. Advances in the preparation of pillared silicate materials by intercalation methods[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 28(6): 1213-1219.
- [11] ROMERO R, LEITE C, GONCALVE M. The effect of the solvent on the morphology of cellulose acetate/montmorillonite nanocomposites[J]. *Polymer*, 2009, 50(1): 161-170.
- [12] UNNIKRISHNAN L, MOHANTY S, NAYAK S, et al. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(12): 3943-3951.
- [13] FAUCHEU J, GAUTHIER G, CHAZEAU L, et al. Properties of polymer/clay interphase in nanoparticles synthesized through in-situ polymerization processes[J]. *Polymer*, 2010, 51(20): 4462-4471.
- [14] 叶玲, 吴季怀, 张敬阳. 微乳液聚合法合成聚苯乙烯/蒙脱土复合材料[J]. *矿物学报*, 2006, 26(2): 238-242.
YE Ling, WU Jihuai, ZHANG Jingyang. Synthesis of polystyrene/montmorillonite composites by microemulsion polymerization[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2006, 26(2): 238-242.
- [15] KHOYLOU F, NAIMIANA F. Radiation synthesis of superabsorbent polyethylene oxide/tragacanth hydrogel[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, 78(3): 195-198.
- [16] SUN D W, LI Y F, ZHANG B, et al. Preparation and characterization of novel nanocomposites based on polyacrylonitrile/kaolinite[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(6): 981-988.
- [17] CHEN-YANG Y, CHEN Y, CHEN H, et al. Effect of the addition of hydrophobic clay on the electrochemical property of polyacrylonitrile/LiClO₄ polymer electrolytes for lithium battery[J]. *Polymer*, 2009, 50(13): 2856-2862.
- [18] LIANG R, YUAN H B, XI G X, et al. Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2009, 77(2): 181-187.
- [19] GAO J Z, MA D L, LU Q F, et al. Synthesis and characterization of montmorillonite-graft-acrylic acid superabsorbent by using glow-discharge electrolysis plasma[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2010, 30(6): 873-883.
- [20] BULUT Y, AKCAY G, ELMA D, et al. Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 717-723.
- [21] ZHENG Y, LI P, ZHANG J P, et al. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(5): 1691-1698.
- [22] CHEN H, WANG A Q. Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgite composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 223-231.
- [23] ZHANG J P, WANG A Q. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, 67(8): 737-745.
- [24] KUNDAKCI S, ÜZÜM Ö, KARADAG E. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2008, 68(2): 458-473.
- [25] MA J H, FAN B, LIANG B R, et al. Synthesis and characterization of Poly(N-isopropylacrylamide)/Poly(acrylic acid) semi-IPN nanocomposite microgels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 341(1): 88-93.
- [26] GAO J Z, WANG A X, LI Y, et al. Synthesis and characterization of superabsorbent composite by using glow discharge electrolysis plasma[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2008, 68(9): 1377-1383.

- [27] WANG Y S, ZENG L, REN X F, et al. Removal of methyl violet from aqueous solutions using poly(acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgite composite[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(1): 7-14.
- [28] LI A, ZHANG J P, WANG A Q. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite[J]. *Biore-source Technology*, 2007, 98(2): 327-322.
- [29] GÜCIÜ G, AL E, EMIK S, et al. Removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels[J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65(4): 333-346.
- [30] 周明, 杨燕, 代加林, 等. 淀粉接枝丙烯酰胺和丙烯酸/蒙脱土纳米复合吸水材料的合成[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(11): 36-39.
ZHOU Ming, YANG Yan, DAI Jialin, et al. Synthesis of starch-graft-acrylic acid-acrylamide/MMT superabsorbent nanocomposite[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2008, 24(11): 36-39.
- [31] WU J H, WEI Y L, LIN J M, et al. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite[J]. *Polymer*, 2003, 44(21): 6513-6520.
- [32] WANG X H, ZHENG Y, WANG A Q. Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3): 970-977.
- [33] WANG Q, ZHANG J P, WANG A Q. Preparation and characterization of a novel pH-sensitive chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite/sodium alginate composite hydrogel bead for controlled release of diclofenac sodium[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(4): 731-737.
- [34] WANG J L, WANG W B, ZHENG Y, et al. Effects of modified vermiculite on the synthesis and swelling behaviors of hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/vermiculite superabsorbent nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 79(5): 81-88.
- [35] WANG W B, WANG A Q. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent; Synthesis, characterization and properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(1): 83-91.
- [36] WANG W B, WANG A Q. Preparation, characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2009, 77(4): 891-897.
- [37] WANG W B, ZHANG J P, WANG A Q. Preparation and swelling properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and organo-vermiculite[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 46(1): 21-26.
- [38] HUA S B, WANG A Q. Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75(1): 79-84.