

# 用于煤矿防灭火的高吸水树脂的合成与吸水性能研究

展晓元,王芳,李兴维,王敏

(山东科技大学材料科学与工程学院,山东青岛 266590)

**摘要:**以蒙脱土、丙烯酸为主要原料,采用溶液聚合法合成了超强吸水性复合树脂。讨论了蒙脱土加入量、引发剂加入量、交联剂的用量、丙烯酸的中和度对高吸水性复合树脂吸水倍率的影响,优化了该复合材料吸自来水性能的配方,即蒙脱土添加量为 40%,单体的中和度为 80%,交联剂用量为 0.08%,引发剂用量为 0.15%。在此配方下制备的复合材料吸自来水倍率达到 156 倍。傅里叶红外光谱图研究证实蒙脱土能够有效地与高聚物结合,不但提高了树脂的保水能力和耐热性,而且大大降低了树脂成本。

**关键词:**高吸水性树脂材料;蒙脱土;聚丙烯酸钠;复合材料

中图分类号:TB33

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2013)05-0031-05

## Synthesis and Properties of Super Absorbent Polymer for Fire Prevention and Extinguishing in Coal Mine

Zhan Xiaoyuan, Wang Fang, Li Xingwei, Wang Min

(College of Material Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** Super absorbent polymer tricopolymer was synthesized by using montmorillonite and acrylic acid through aqueous solution polymerization method. Such factors affecting the water absorbency of superabsorbent composite material as the neutralization of acrylic acid, the amount of added montmorillonite, initiator and cross linking agent were investigated, and the best formula for absorbing the running water was proposed, including 40% montmorillonite, 80% monomer neutralization degree, 0.08% cross linker amount, and 0.15% initiator; and then the water absorbency of the obtained composite materials was 156 times. The FTIR research indicates that montmorillonite is effectively compounded with polymer, which can not only improve the good water retention, the heat resistance and the comprehensive property of the composite but also reduce the product cost.

**Key words:** super absorbent polymer; montmorillonite; sodium poly-acrylate; composite

高吸水性树脂材料简称高吸水材料(super absorbent polymer, SAP),是一种含有大量—OH, —COOH 等强亲水性基团并具有共聚交联结构、遇水吸水膨胀的高分子聚合物,能吸收相当于自身重量成百至上千倍的水,吸水后的水凝胶即使在加压情况下也难脱水。传统的 SAP 是用带亲水基团的烯类有机物交联形成,主要用于生活用品等领域,存在着材料成本高、凝胶强度低、保水性能差、使用后生物降解性差等缺点,针对传统 SAP 存在的缺点,人们致力于 SAP 的复合化功能化研究<sup>[1]</sup>。其中,具有典型代表意义的超强吸水性矿物/高分子复合材料是具有一定活性功能基团的各种天然廉价黏土类矿物,如蒙脱土、高岭石、凹凸棒石等(表面含有大量的“OH”和“Si—O”基等活性基团)做基体树脂的接枝材料,既可降低传统 SAP 材料合成的

收稿日期:2013-01-09

基金项目:中国煤炭工业协会指导性计划项目(MTKJ2012-345);山东省大学生学术课题(13CZR031);山东科技大学研究生科技创新项目(YC130341)

作者简介:展晓元(1979—),男,山东青岛人,讲师,博士,主要从事煤矿充填材料及防灭火材料的研究。

E-mail: zkzxy@sdust.edu.cn

原料成本,又能改善传统 SAP 材料的缺陷,是目前制备综合性能优良的复合 SAP 材料的重要研究方向。超强吸水性矿物/高分子复合材料凭借其成本低、强度高、抗盐性较好等特点,可应用于旱作农业、园艺、生态环境治理等领域作保水材料,也可以用于煤矿做防灭火材料。煤矿在灭火实践中,采用的注水、灌浆,无机盐类阻化剂、注惰性气体、泡沫灭火都有一定的局限性<sup>[2]</sup>,利用高吸水树脂保水效果好的特性,喷洒到采空区浮煤上去,可以在煤自燃时树脂中水分蒸发吸收热量,实现阻燃灭火效果,在煤不自燃的情况下吸收巷道水蒸气保湿,以良好覆盖煤体,隔绝煤与氧气的相互作用,实现防灭火的目的。

国内周锰<sup>[3]</sup>、林建明<sup>[4]</sup>、魏月琳<sup>[5]</sup>、万涛<sup>[6]</sup>等以蒙脱土(或膨润土)和丙烯酸(或丙烯酰胺或淀粉)为原料,成功制备出超强吸水性复合材料,在原料配比、合成工艺及性能表征上各有特色。本文深入研究蒙脱土/丙烯酸超强吸水性复合材料的制备、吸水性能以及蒙脱土添加量、中和度、交联剂用量、引发剂用量等对其性能的影响,制备出了吸水倍数高、成本低的复合高吸水材料。

## 1 实验

### 1.1 原料

蒙脱土,纯度 90%~98%,工业级,青岛玉洲化工有限公司;丙烯酸( $C_2H_4O_2$ ),简称 AA(acrylic acid),纯度 $\geq 99.5\%$ ,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠(NaOH),化学纯,天津市大茂化学试剂厂;交联剂:N,N-亚甲基双丙烯酰胺( $C_7H_{10}N_2O_2$ ),简称 MBA(N, N-methylene double acrylamide),纯度 $\geq 98.5\%$ ,成都市科龙化工试剂厂;引发剂:过硫酸铵( $(NH_4)_2S_2O_8$ ),分析纯,天津化学试剂六厂。

### 1.2 高吸水性树脂的制备

把适量的蒙脱土分散在盛有一定量去离子水的烧杯中,然后放入超声波清洗器中充分分散,取出冷却后加入适量的丙烯酸,用氢氧化钠中和丙烯酸,再加入过硫酸铵和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺,置于恒温水浴中充分反应。反应得到的产物剪成小块放于 110 °C 烘箱中烘干,取出粉碎后即得高吸水性树脂材料。

### 1.3 吸水倍率的测定

吸水倍率的测定采用过滤法<sup>[7]</sup>。准确称取 0.50 g 复合高吸水性树脂样品,放入 1000 mL 烧杯中,加入一定体积(1000 mL)的自来水,静置待树脂吸水饱和后,用 0.15 mm(100 目)网筛将游离的水滤去,并使凝胶在网筛上静置 15 min,然后称出凝胶质量,按下式计算吸水倍率:

$$\text{吸水倍率} = \frac{\text{吸水后凝胶的质量}}{\text{吸水前凝胶的质量}}$$

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同影响因素对合成高吸水树脂吸水倍率的影响

#### 1) 蒙脱土加入量对吸水倍率的影响

蒙托土为亲水性的无机矿物材料,吸水后体积可膨胀至原来的 10~30 倍<sup>[8]</sup>,但相对于高吸水性树脂来说,其吸水率是非常低的,当蒙脱土和高吸水性有机树脂复合后,吸水倍率将大大提高。蒙脱土成本低廉,有机树脂价格相对较高。为了寻求生产成本和吸水倍率之间的平衡点,固定中和度 80%,交联剂用量为 0.08%,引发剂量为 0.15%,合成高吸水树脂,研究了蒙脱土加入量对合成的蒙脱土/有机高吸水树脂吸水率的影响。从图 1 可以看出,随着蒙脱土加入量(蒙脱土与丙烯酸单体的质量百分比)的增加复合高吸水树脂的吸水率而下降,蒙脱土的加入量超过 60%时,复合高吸水树脂的吸水倍率降低趋势变得平缓,蒙脱土含量的增高,将大大降低复合高吸水树脂的生产成本。

#### 2) 引发剂

引发剂的加入会提高参与聚合的单体的活性,单体的活性越高聚合速率快,聚合反应不易控制,易形成高度交联的聚合物,吸水能力变低,若单体的活性较低,反应时间延长,聚合物交联程度降低,使高吸水树脂水溶性增大,吸水能力下降。固定蒙脱土加入量为 40%,中和度为 80%,交联剂用量为 0.08%,研究引发剂对蒙脱土/有机高吸水树脂吸水倍率的影响。从图 2 中可以看出,随着引发剂含量增加,高吸水树脂的吸水倍率先增加后降低,当引发剂的含量在 0.15%时,高吸水树脂有最大的吸水倍率。

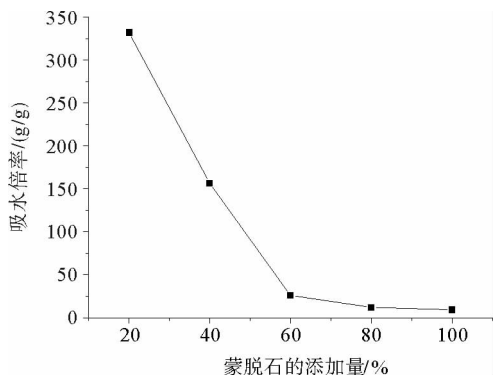


图 1 蒙脱土加入量对吸水倍率的影响图

Fig. 1 The effect of the amount of montmorillonite on water absorbency

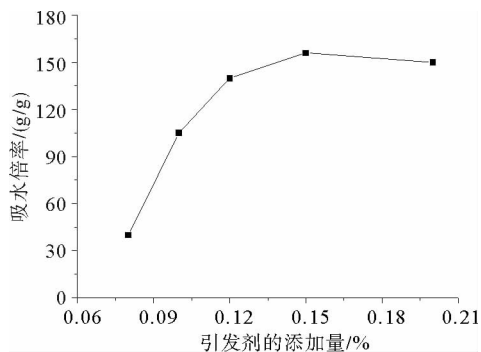


图 2 引发剂添加量对吸水倍率的影响图

Fig. 2 The effect of initiator on water absorbency

### 3) 中和度

从 Flory 凝胶膨胀公式<sup>[9]</sup>可知,材料的电荷密度是影响高吸水性材料吸水能力的一个重要的因素,高吸水树脂能够有较高吸水倍率的原因在于其含有不同电荷的各种亲水基团,对于蒙脱土/有机复合高吸水树脂来说,  $-COO^-$  是一种亲水性优越于  $-COOH$  的官能团,所以,中和度对合成的高吸水树脂的吸水倍率有较大的影响。当中和度大小适当时,聚合物链上的  $-COOH$  和  $-COONa$  官能团的比例恰当,官能团间的互补作用和协同作用使合成的高吸水树脂具有良好的吸水性能。固定交联剂用量为 0.08%,蒙脱土加入量为 40%,引发剂的量为 0.15%,研究中和度对蒙脱土/有机高吸水树脂吸水倍率的影响。从图 3 可以看出,随着中和度从 60% 提高到 80%,该高吸水树脂的吸水倍率呈增加的趋势,当中和度大于 80% 时,高吸水树脂的吸水倍率有所降低。

### 4) 交联剂

在合成高吸水性树脂的过程中,交联剂用量少,交联密度小,聚合物单体没有得到很好的交联,网络结构形成比较简单,聚合物吸水倍率低,保水性能也不好;交联剂用量过多,交联密度太大,网络空间体积过小,吸水倍率低。因此,控制好交联剂的用量,是合成吸水效果好的高吸水树脂的关键因素之一。固定中和度为 80%,蒙脱土加入量为 40%,引发剂的量为 0.15%,研究交联剂对蒙脱土/有机高吸水树脂吸水倍率的影响。从图 4 中可以看出,当交联剂用量在 0.06% 时,高吸水树脂具有很好的吸水倍率,当交联剂用量为 0.08% 时,高吸水树脂的吸水倍率最好,吸水后的凝胶强度进一步提高<sup>[10]</sup>。

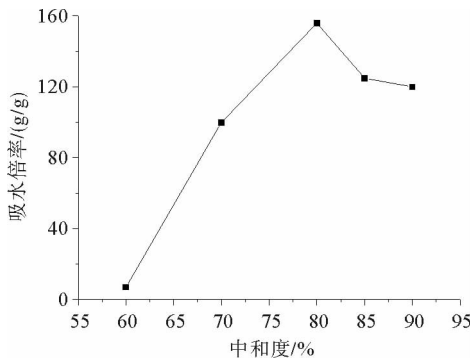


图 3 中和度对吸水倍率的影响图

Fig. 3 The effect of neutralization degree on water absorbency

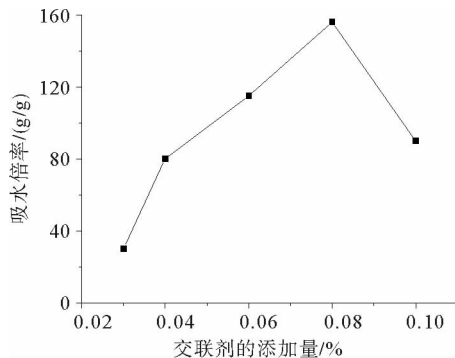


图 4 交联剂对吸水倍率的影响图

Fig. 4 The effect of cross linker on water absorbency

## 2.2 合成高吸水树脂的性能测定

根据蒙脱土加入量、引发剂加入量、丙烯酸的中和度、交联剂的用量对高吸水性树脂吸水倍率的影响规律,以蒙脱土添加量为 40%,单体的中和度为 80%,引发剂用量为 0.15%,交联剂用量为 0.08%,合成高吸水树脂,并对在此配方下制备的高吸水树脂的性能进行测定。

### 1) 高吸水树脂的红外光谱分析

从图 5,表 1 合成高吸水树脂傅里叶红外光谱图(FTIR, fourier transformation infrared spectroscopy)和特征官能团的红外吸收峰中可以看出,本样品图中保留了一些蒙脱土矿物特征基团的震动吸收峰:3407  $\text{cm}^{-1}$  处由硅酸盐片层间水的伸缩振动,917  $\text{cm}^{-1}$  及 624  $\text{cm}^{-1}$  附近 OH 的摆动,520,464  $\text{cm}^{-1}$  附近 Si—O 的弯曲振动,这说明聚合后蒙脱土颗粒的结构依然存在。但是在 3407  $\text{cm}^{-1}$  处的高频区域,蒙脱土的羟基伸缩振动变宽变强,说明受到了进入层间的丙烯酸羟基振动的影响,可能产生氢键缔合;1636  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的硅酸盐层间水的弯曲振动吸收峰,被以 1675  $\text{cm}^{-1}$ (羰基)、1573  $\text{cm}^{-1}$ (羧酸盐)为吸收特征的宽而强的峰取代,并在附近低频区出现了一  $\text{COO}^-$  对称伸缩振动的 1459  $\text{cm}^{-1}$ ,1413  $\text{cm}^{-1}$  特征峰,说明丙烯酸盐与蒙脱土硅酸盐片层产生了某些化学键,从而影响了层间水的弯曲振动,说明了蒙脱土和丙烯酸进行了有效聚合反应,合成了蒙脱土/高吸水树脂。

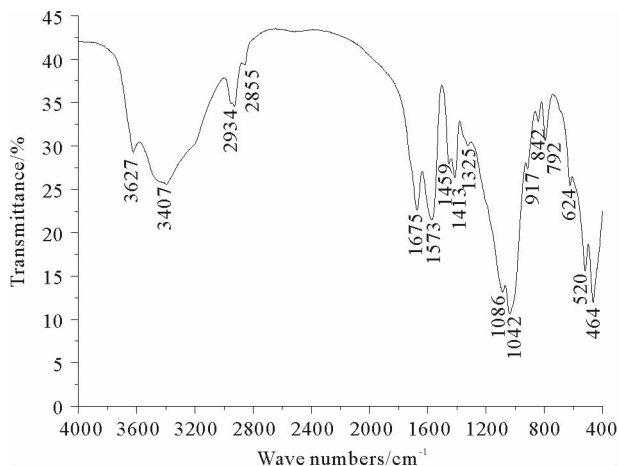


图 5 高吸水树脂的红外光谱图

Fig. 5 The FTIR spectra of the super absorbent resin

表 1 高吸水树脂特征官能团的红外吸收谱

Tab. 1 The FTIR spectra of the characteristic functional groups of the super absorbent resin

波数/ $\text{cm}^{-1}$	振动方式	功能团
3330~2500	O—H 伸缩振动	羧酸中的 O—H
2940	C—H 伸缩振动	羧酸中的 C—H
1725~1695	C=O 伸缩振动	羧酸中的 C=O 吸收谱带
1430	O—H 面外弯曲振动	羧酸中的 O—H
1250	C—O 伸缩振动	羧酸的 C—O
1616~1540	— $\text{COO}^-$ 反对称伸缩振动	羧酸盐的— $\text{COO}^-$
1450~1400	— $\text{COO}^-$ 对称伸缩振动	羧酸盐的— $\text{COO}^-$

### 2) 热重分析

从图 6 热重曲线可以看到,合成树脂在 110  $^{\circ}\text{C}$  附近有一个大而窄的吸热谷,是树脂受热释放层间吸附水所致,200  $^{\circ}\text{C}$  以后到 350  $^{\circ}\text{C}$  这段曲线基本趋于平滑,到 650  $^{\circ}\text{C}$  出现了一个较宽的放热峰,这是复合高吸水树脂中有机物受热分解、燃烧后放出大量的热造成的,同时造成结构的破坏;对应着热重曲线表现为高吸水树脂连续失重(层间水释放和有机物分解),最终保留 40% 的重量不再变化,即高吸水树脂合成过程中添加的 40% 的蒙脱土。

### 3) 吸水倍率和吸水速率测定

把合成的高吸水树脂粉碎后,过 100 目筛,取筛下细粉,110  $^{\circ}\text{C}$  干燥至恒重,放入 1000 mL 自来水中,每隔半小时称量树脂吸水重量。从图 7 中可以看出高吸水树脂经过 4 h 吸水至恒重,吸水倍率为 156 倍。

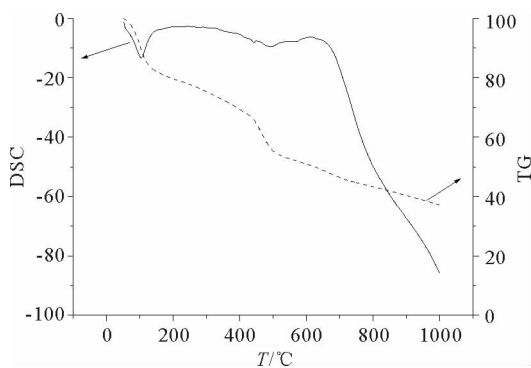


图6 高吸水树脂的差热-热重分析图

Fig. 6 The thermo gravimetric analysis and differential thermal analysis of the super absorbent resin

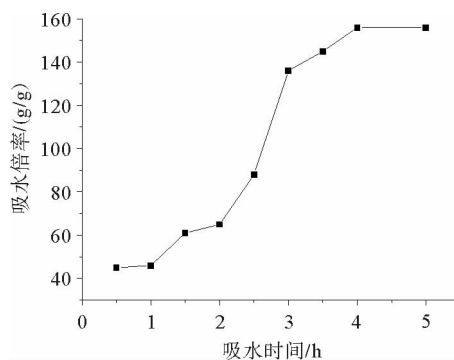


图7 高吸水树脂吸水速率图

Fig. 7 The water absorption ratio of the super absorbent resin

### 3 结论

用水溶液法制备蒙脱土/丙烯酸高吸水性树脂,方法简单易行。以蒙脱土添加量为40%,单体的中和度为80%,引发剂用量为0.15%,交联剂用量为0.08%,合成的高吸水树脂吸水倍率为156倍,4 h吸水饱和,成本较低,有机单体与蒙托土中含有的羟基进行缔合,改善了复合高吸水树脂的性能,降低了成本。

#### 参考文献:

- [1]范力仁,徐志良,沈上越. 非金属矿物/高分子吸水保水复合材料研究进展[J]. 功能材料,2005,36(12):1827-1830,1836.  
Fan Liren, Xu Zhiliang, Shen Shangyue. Research progress in mineral/polymer superabsorbent composites[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(12): 1827-1830, 1836.
- [2]许满贵,徐精彩,文虎,等. 煤矿内因火灾防治技术研究现状[J]. 西安科技学院学报,2001,21(1):4-7.  
Xu Mangui, Xu Jingcai, Wen Hu, et al. Current research status of mechanism and extinguishing methods of spontaneous combustion of coal mine[J]. Journal of Xi'an University of Science & Technology, 2001, 21(1): 4-7.
- [3]周锰,林建明,吴季怀. 粘土-淀粉接枝共聚聚丙烯酰胺超吸水性复合材料的合成及性能研究[J]. 中国矿业,2000,9(2):72-74.  
Zhou Meng, Lin Jianming, Wu Jihuai. Synthesis and property of clay-organic resin super absorbent composite[J]. China Mining Magazine, 2000, 9(2): 72-74.
- [4]林建明,杨正方,普敏莉,等. 膨润土/聚丙烯酸钠盐超吸水性复合材料的研究[J]. 矿物学报,2001,21(3):427-430.  
Lin Jianming, Yang Zhengfang, Pu Minli, et al. Research on bentonite/polyacrylic acid sodium salt superabsorbent composite [J]. Mineralogica Sinica, 2001, 21(3): 427-430.
- [5]魏月琳,吴季怀,黄昀昉,等. 高岭土/聚丙烯酸高吸水材料合成及表面改性[J]. 中国矿业,2005,25(4):379-384.  
Wei Yuelin, Wu Jihuai, Huang Yunfang, et al. Synthesis and surface modification of kaolin/poly(acrylic acid) superabsorbent composite[J]. China Mining Magazine, 2005, 25(4): 379-384.
- [6]万涛,何文琼,葱全寿,等. 反相悬浮聚合膨润土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 弹性体,2003,13(2):8-12.  
Wan Tao, He Wenqiong, Xi Quanshou, et al. Study on bentonite composite polysodium acrylate-acrylamide high water-absorbing copolymer resin by inverse suspension polymerization[J]. China Elastomerics, 2003, 13(2): 8-12.
- [7]冯启明,王维清,李瑾丽. 膨润土/丙烯酸聚合物吸水保水剂合成及性能研究[J]. 非金属矿,2009,32(6):6-9,60.  
Feng Qiming, Wang Weiqing, Li Jinli. Synthesis and properties of bentonite/acrylic resin water-absorbent & retaining agent [J]. Non-Metallic Mines, 2009, 32(6): 6-9, 60.
- [8]王鸿禧. 膨润土[M]. 北京:地质出版社,1980:1-22
- [9]Flory P J. Principles of Polymer Chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953:9-26.
- [10]Wu J H, Wei Y H, Lin J M. Preparation of a starch-graft-acrylamide/ kaolinite super absorbent composite and the influence of the hydrophilic group on its water absorbency[J]. Polymer International, 2003, 52: 1909-1912.