Vol. 32 No. 1
Ian. 2 0 0 7

累托石/聚丙烯酸(钠)一丙稀酰胺吸水保水复合材料的制备及性能

范力仁,王春龙,栗海峰,景录如,沈上越

中国地质大学材料科学与化学工程学院,湖北武汉 430074

摘要:采用焙烧一磁选法、酸洗提纯法、煅烧法均能有效减少湖北钟祥累托石粘土中的黄铁矿.实验用累托石粘土中黄铁矿含量为 4.37%,硫含量为 2.32%.采用焙烧磁选法,温度 300%、时间 2.0 h、二次磁选后,累托石粘土中硫含量降为 0.52%;酸洗法,酸液浓度 60%、时间 1.0 h、温度 60% 时间 60% 可以 60% 可以 60% 可以 60%,可以 60%

关键词:累托石;黄铁矿;提纯;吸水保水复合材料:制备:性能.

中图分类号: P619. 23; P642; TB34

文章编号: 1000-2383(2007)01-0105-06

收稿日期: 2006-05-23

Preparation and Its Performance of Rectorite/Poly (Sodium Acrylate-Co-Acrylamide) Superabsorbent Composite

FAN Li-ren, WANG Chun-long, LI Hai-feng, JING Lu-ru, SHEN Shang-yue

Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The effect of three different types of purification processes (roasting-magnetic dressing, acid pickling and calcining) on the sulfur content of rectorite clay (pyrite content 4, 37%, sulfur content 2, 32%) was investigated. By roasting-magnetic dressing, the sulfur content was reduced to 0, 52% when roasting at 300°C for 2 h and magnetic dressing twice; By acid pickling, the sulfur content remained 0, 57% under the condition of 60°C and acid pickling for 1 h with 60% nitric acid solution; By calcining, 0, 78% of sulfur was left if calcined for 0, 5 h at 550°C. The experimental results indicate there is no obvious inhibition effect (corresponding maximal sulfur content 0, 78%) when rectorite/poly (sodium acrylate-Co-acrylamide) is synthesized by in-situ aqueous solution polymerization with the purified rectorite clay as material. At 65—70°C, the water absorbencies (WA) of superabsorbent composite (containing 20% purified rectorite clay, 15% acrylamide, 0, 25% initiator and 0, 08% cross linker, with the neutralization degree of acrylic acid being 80%) in distilled water, tap water and 0, 9% NaCl (aq) are 870, 250 and 68 respectively. When the content of rectorite is between 0%—30%, WA of superabsorbent composite is higher than that of superabsorbent resin that contains no rectorite. When WA of superabsorbent composite in distilled water is reduced from 870 g/g to 84 g/g, its gel strength rises from 49 g/cm² to 235 g/cm².

Key words: rectorite; pyrite; purification; superabsorbent composite; preparation; performance.

非金属矿物/高分子吸水保水复合材料(miner-al/polymer superabsorbent composites, MPSAC)是

一类新型高吸水性材料(范力仁等,2005),用作农林保水剂具有环境友好、价格低廉、吸液倍率适中、抗盐性较强等优点,是较理想的新型保水剂基础材料. 我国非金属矿物资源丰富,能用来制备此类复合材料的非金属矿物很多.采用我国优势非金属矿物累托石粘土制备吸水保水复合材料,不仅能丰富MPSAC的品种,也扩大了该矿物的应用范围. 据不完全统计(江涛和刘源骏,1989),至1989年世界已知确定的累托石产地约40余处,主要分布在亚洲、欧洲及北美洲. 湖北钟祥二叠系中发现的累托石矿具有较大规模,探明储量达670万t,累托石品位达 $40\%\sim50\%$,储量和品位为国内外仅见,是目前全球最具工业价值的累托石矿床.

袁继祖等(2004)详细研究了重选分离法提纯累托石粘土的工艺条件,认为矿浆浓度的大小和矿物分散好坏即分散剂的选择是关键因素. 经重选提纯的累托石,纯度虽可达到 90%,但收率较低,且还是含有较多细小黄铁矿. 很多情况下黄铁矿的存在影响了累托石粘土矿物的广泛应用,除去黄铁矿成为扩大累托石粘土应用领域的基本问题之一. 作者以湖北钟祥二叠系累托石粘土中硫含量是否影响自由基聚合反应为衡量标准,用焙烧磁选法、酸洗法、煅烧法(王春龙等,2005)对累托石粘土中黄铁矿的除去做了研究,并用煅烧累托石、丙稀酰胺、丙烯酸(钠)为原料,在水溶液中聚合复合制备新型保水剂基础材料——累托石/聚丙烯酸(钠)一丙稀酰胺、水保水复合材料,探讨制备条件对其性能的影响,考察累托石粘土的含量与吸液性能的关系.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

累托石粘土(湖北钟祥,湖北名流累托石有限公司提供)纯度为 70%,粒度为 $6.51~\mu m$;煅烧累托石(自制):煅烧法脱硫,温度 $550~^{\circ}$ 、时间为 0.5~h 时,硫含量低于 0.78%;硝酸:分析纯(武汉化学试剂厂);丙烯酸(天津市东丽区天大化学试剂厂):经减压蒸馏纯化;氢氧化钠(天津市河北区精细化工厂):浓度为 25%;丙烯酰胺(天津市塘沽区德华试剂厂);N,N-亚甲基双丙烯酰胺(北京化学试剂公司);过硫酸钾(上海爱建试剂厂).

1.2 主要仪器设备

SX2-10-13 高温箱式电阻炉,中国上海实验电

炉厂;WCF-2型多用磁性分析仪(附直流稳流器), 北京地质仪器厂;101A-1B电热鼓风干燥箱,上海实验仪器有限公司;JY88-Ⅱ超声细胞粉碎仪,宁波新芝科器研究所.

1.3 实验方法

- 1.3.1 累托石粘土的提纯 (1)焙烧磁选法:称取一定质量的累托石粘土,放入控温在 $150\sim300$ ℃的烘箱中,焙烧时间为 2 h,取出冷却粉碎,然后在磁场强度为 0.1 T(特斯拉)的磁选机中进行磁选. (2)酸洗法:通风条件下,在 250 mL 的圆底烧瓶中将累托石和硝酸按 1:5 的质量比混合,搅拌回流反应,然后抽滤,用蒸馏水洗涤 3 次,烘干,粉碎. (3)煅烧去硫法:见文献王春龙等(2005).
- 1.3.2 硫含量的测定 碘酸钾容量法测定试样中的硫含量.数据由湖北省地质实验研究所武汉综合岩矿测试中心提供.
- 1.3.3 聚合复合反应 取一定量丙烯酸于烧杯中,用 25%NaOH 溶液在冰浴条件下缓慢滴加到丙烯酸中使之达到指定中和度,然后加入一定量丙烯酰胺和交联剂,搅拌使其充分溶解;在所得溶液中加入累托石矿粉,搅拌、超声分散至体系具有一定粘度.取所需量的引发剂,用适量蒸馏水溶解后加入到分散体系中,搅拌均匀后将其置于 65~70 ℃的烘箱中进行反应 4 h. 待反应完全后将凝胶取出,剪碎,置于80 ℃真空干燥箱中烘干即得成品.
- 1.3.4 吸液倍率的测定 参照文献张付舜等 (2004)进行.
- 1.3.5 保水率的测定 称取 20.0 g 水凝胶,在电 热鼓风干燥箱中于指定温度下保温脱水,并于不同 时间称量部分脱水水凝胶的重量,根据以下公式计 算保水率:

保水率=部分脱水后水凝胶重量(g)/脱水前水凝胶重量(g)×100%.

1. 3. 6 凝胶强度的测定 参照文献徐志良等 (2004)进行.

2 结果讨论

2.1 累托石粘土的提纯

用累托石粘土矿物制备累托石/聚丙烯酸(钠)—丙稀酰胺吸水保水复合材料,所用的引发剂为氧化性引发剂,而累托石矿物中含有的黄铁矿将首先被氧化,消耗引发剂,产生阻聚作用.提纯的目

的是将黄铁矿的含量减少到对自由基聚合影响最小的程度.因此,如何用有效的方法减少或除去累托石粘土中的黄铁矿,就成为成功制备复合材料的关键.

湖北钟祥累托石粘土纯度为 70%, 粒度为 $6.51 \mu m$,其中各成分含量为 $K_2O:1.21\%$; $Na_2O:1.18\%$; CaO:3.73%; MgO:0.55%; $TiO_2:2.60\%$; $SiO_2:44.02\%$; $Al_2O_3:34.03\%$; $Fe_2O_3:0.36\%$; $FeS_2:4.37\%$. 累托石粘土中含有较多黄铁矿,其中有部分黄铁矿颗粒细微,采用一般工艺不易分选出去.

2. 1. 1 焙烧磁选法 累托石的耐火度高达 1650 °C,并能在 1000 °C 状态下保持结构稳定. 黄铁矿在 300 °C 左右变成磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$ 和赤铁矿 Fe_2O_3 ,两者都具有较强的磁性;在 650 °C 赤铁矿转变为磁铁矿 Fe_3O_4 ;在 1100 °C 以上,磁铁矿成为主要氧化产物. 反应式为:

 $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_3 O_4 + SO_2$ (氧化焙烧)

磁选(郭秉文和肖云,1990)是在不均匀磁场中,利用矿物之间磁性的差异使不同矿物实现分离的一种选矿方法.当矿物颗粒的混合物料给入磁选机的选别空间后,磁性矿物颗粒受到磁力的作用,克服了与磁力方向相反的机械力的合力,被吸在磁选机的圆筒上,并随之被转筒带至排矿端,排出成为磁性产品.非磁性物质颗粒,由于不受磁力的作用,在机械合力的作用下,由磁选机底排出,成为非磁性产品.

本法采用先焙烧后磁选的方法除去或减少其中的黄铁矿. 实验结果见表 1.4200 ℃焙烧 2h 后,累托石粘土中硫含量为 2.25%;同一时间下,焙烧温度为 300 ℃时,硫含量为 1.75%. 焙烧时间相同,焙烧温度越高,硫含量越低. 累托石粘土经 300 ℃、2.0h 焙烧,第一次磁选后硫含量为 1.13%,累托石回收率为 90%,第二次磁选后,硫含量为 0.52%,总回收率大于 75%.

2.1.2 酸洗法 利用硝酸除去累托石粘土中黄铁矿的基本原理:

 $FeS_2 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + SO_2 + H_2O_5$ 酸洗效果主要与酸液浓度、温度和时间有关. 表 2 为 酸洗法去黄铁矿实验结果.

由表 2 看出,50 飞时,随着硝酸浓度从 40%增加到 60%,虽然处理时间在减少,但累托石粘土中硫含量从 2.12%降至 1.19%,这说明酸液浓度是重要因素;用 60%硝酸溶液分别在 40 ℃、50 ℃、60 ℃处理 样品 1 h,矿物中硫含量依次为 1.43%、1.19%、0.57%. 采用酸洗法的较佳条件为;用60%

表 1 先焙烧后磁选除黄铁矿的效果

Table 1 Effect of sulfur removed by roasting-magnetic dressing

处理方法	200 ℃焙烧	300 ℃焙烧			
		无磁选	一次磁选	二次磁选	
硫含量(%)	2. 25	1.75	1. 13	0.52	
产率(%)	_	_	90	≥75	

表 2 酸洗法去黄铁矿实验结果

Table 2 Effects of sulfur removed by nitric acid pickling

硝酸浓度	40%	50%	60%(1.0 h)		h)
	(50 °C,2.0 h)	(50 °C,1.5 h)	40 ℃	50 ℃	60 ℃
硫含量(%)	2. 12	2.04	1. 43	1. 19	0.57

表 3 不同锻烧条件下累托石粘土中硫含量

Table 3 Sulfur contents under different burned conditions

煅烧温度(℃)	500	550	600	700	_
硫含量(%)	0.83	0.78	0.78	0.58	_
煅烧时间(h)	0.5	1.5	2	2.5	3.5
硫含量(%)	0.78	0.78	0.78	0.72	0.6

表 4 累托石粘土中硫含量对生成凝胶的影响

Table 4 Effect of sulfur content in rectorite on gel formation

			U	
硫含量(%)	1.13	0.83	0.78	0.57
凝胶形成	无	无	有	有

硝酸浓度,在 60 ℃下处理 1 h,矿物中硫含量可下降 到 0.57%.

2.1.3 煅烧法 累托石相变温度为 $1\,100\,^{\circ}$ C,而其中所含的黄铁矿的氧化温度远远低于累托石的相变温度,因此可以用煅烧的方法使其中的黄铁矿变为高价态化合物. 由表 $3\,$ 可见,煅烧温度越高,累托石粘土中硫含量越低,煅烧时间多于 $2\,$ h,硫含量减少, $3.\,$ 5 h 时,硫含量为 $0.\,$ 60 % 左右.

2. 1. 4 累托石粘土中硫含量对自由基聚合反应的影响 取一定量丙烯酸于烧杯中,用 25% NaOH 调节中和度为 80%,然后加入 15% 丙烯酰胺,0. 08% 交联剂,加入 20% 不同硫含量的累托石粘土和 0.05% 引发剂,在 $65\sim70$ ℃反应 4 h,结果见表 4. 由表 4 可知,当累托石粘土和引发剂的用量分别为 丙烯酸质量的 20%和 0.05%时,不影响聚合反应的最高硫含量约为 0.78%.

采用焙烧磁选法、酸洗法、煅烧提纯法在指定条件下均能有效减少或除去湖北钟祥累托石粘土矿物中的黄铁矿. 焙烧磁选法,温度 $300 \, ^{\circ}\mathrm{C}$ 、时间 $2.0 \, \mathrm{h}$ 、二次磁选后,累托石粘土中硫含量为0.52%;酸洗

法,酸液浓度 60%、时间 1.0 h、温度 60% 时, 硫含量为 0.57%; 煅烧法, 当温度 550%、时间为 0.5 h,硫含量为 0.78%. 所得矿物对聚合复合法制备累托石/聚丙烯酸(钠)—丙稀酰胺吸水保水复合材料的阻聚作用不明显, 不影响后续聚合反应最高硫含量约为 0.78%.

2.2 复合材料的制备

焙烧磁选法,累托石粘土的总回收率为80%,提纯工艺复杂;酸洗法,硝酸用量大,需对产生的二氧化硫气体和过滤后的酸液用碱吸收处理;煅烧提纯法,累托石粘土的利用率达到95%以上,煅烧气体用碱液吸收后,对环境影响甚小.因此,制备累托石/聚丙烯酸(钠)一丙稀酰胺吸水保水复合材料采用煅烧法提纯累托石粘土较好.

2.2.1 对复合材料吸液倍率的影响因素 (1)交联 剂用量对吸液倍率的影响. 图 1a 为丙烯酰胺 15%、 引发剂 0.25%、中和度 80%、累托石粘土 20%时, 交联剂用量与吸去离子水倍数的关系. 交联剂用量 小于 0.08%时,吸液倍率随着交联剂用量的增加呈 上升趋势,交联剂用量大于 0.08%时,吸液倍率随 交联剂含量增大逐渐减少,符合 Florv 公式(邹新 禧,1991). 交联剂含量少时,交联密度过小,复合材 料吸液后成泥状,水溶性成分增多,导致吸液倍率降 低.(2)丙烯酰胺用量对吸液倍率的影响. 交联剂为 0.08%、引发剂为0.25%、中和度为80%、累托石粘 土为 20%时,丙烯酰胺用量对复合材料吸液倍率的 影响见图 1b, 由图 1b 可知, 丙烯酰胺含量低于 15% 时,吸液倍率随丙烯酰胺含量的增加而增加,丙烯酰 胺含量大干 15%后,吸液倍率随丙烯酰胺含量的增 加而下降, 丙烯酰胺含量大干 15%时,由于非离子 基团含量增加,交联网络内离子含量减少,由此带来 体系渗透压减小和静电斥力减弱,从而导致吸液倍

率降低.目前尚无法解释丙烯酰胺含量低于 15%时 的实验现象。(3)中和度对吸液倍率的影响。丙烯酰 胺为 15%、交联剂为 0.08%、累托石粘土为 20% 时,中和度对吸水保水复合材料性能的影响如图 1c 所示,丙烯酸的中和度在80%时,吸液倍率最高.中 和度较低时,高分子链上一COONa 基团较少,溶液 显酸性,丙烯酸聚合速度快,容易发生自交联,从而 使交联度增大,吸液倍率降低:中和度过高时, -COONa基团含量高,反应速度下降,自交联程度 低,这些导致聚合产物水溶性增大,吸水率下降.(4) 引发剂用量对吸液倍率的影响, 丙烯酰胺为 15%、 交联剂为 0.08%、中和度为 80%、累托石粘土为 20%时,引发剂用量对吸水保水复合材料性能的影 响如图 2a 所示,引发剂用量为 0.20%时,复合材料 的吸液倍率最大,低干该用量时,复合材料的吸液倍 率随着引发剂用量的增大而增加,高干该用量时,复 合材料的吸液倍率随着引发剂用量的增大而减小. 这是因为引发剂用量直接影响到复合材料合成过程 中的分子量大小、转化率大小和交联程度,引发剂用 量在大干 0.2%的范围内变动时,分子量减小,可溶 性组分增多,导致吸液倍率下降.引发剂量小时,反 应速度慢,虽然分子量较大,但单体转化率下降,故 吸液倍率也较小.

2. 2. 2 累托石粘土添加量对吸液倍率的影响 丙烯酰胺 15%、交联剂 0. 08%、引发剂 0. 25%、中和度 80%,时累托石粘土用量对复合材料吸液倍率的影响见图 2b. 从图 2b 可以看出,当累托石粘土添加量在 0%~10%之间时,随着添加量的增加,复合材料吸去离子水倍率升高,在 10%处达到最高值;当累托石粘土添加量大于 10%后,复合材料吸蒸馏水倍率随着添加量的增加逐步下降. 添加量低于 30%时,吸液倍率均大于未添加累托石的吸水树脂

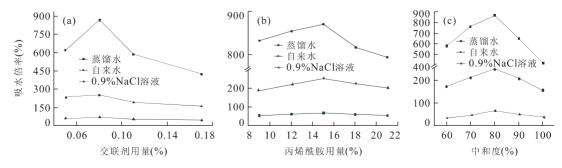


图 1 交联剂用量(a)、丙烯酰胺用量(b)和中和度(c)对吸液倍率的影响

Fig. 1 Effect of cross linking agent (a), acrylamide (b) and neutralization degree of monomer (c) on water absorbency

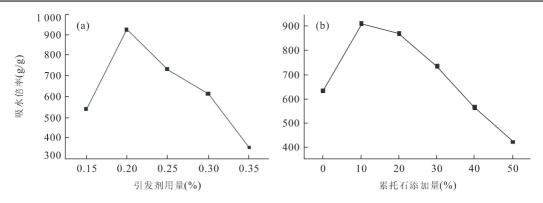


图 2 引发剂用量(a)和累托石添加量(b)对吸液倍率的影响

Fig. 2 Effect of concentration of initiator (a) and concentration of rectorite (b) on water absorbency

累托石粘土对保水复合材料吸液性能的影响主要有两个方面:一方面,累托石粘土作为多官能度微纳颗粒材料与高分子复合,在一定程度上起到交联剂的作用(Ye et al.,2004),累托石粘土和交联剂一起对保水复合材料的交联密度产生影响,从而影响吸液性能;另一方面,累托石粘土颗粒本身带有电荷,其净电荷量的大小会影响保水复合材料单位体积电荷量的多少和渗透压大小,从而影响保水复合材料的吸液性能.

2.3 保水性能

取丙烯酰胺 15%、交联剂 0.08%、引发剂 0.25%、中和度 80%、累托石粘土的添加量为 20% 的配方制备吸水保水复合材料,粉碎成 $20\sim50$ mesh,在蒸馏水中浸泡 24 h 后过滤 10 min,分别置于 100% 60% 和室温下测定保水率.

实验发现,充分吸水膨胀后的水凝胶在不同温度下的保水能力是不同的.在 100 °C的环境下,水凝胶在 0.5 h 内失水速率最大,其后失水速率逐渐变慢,3.5 h 后,水凝胶的含水量仅是开始的 5% 左右.在室温下,充分吸水后的水凝胶到第三天含水量仍高达初始的 50% 左右.

吸水保水复合材料吸水后,水分子与高分子之间存在3种作用:(1)水分子与高分子电负性强的氧原子形成氢键;(2)水分子与疏水基团相互作用;(3)水分子与亲水基团相互作用.水分子与矿物微纳颗粒表面上氧原子之间也存在氢键相互作用.这3种作用力的相对大小决定了保水复合材料保水能力的高低.若大量结合水脱离保水复合材料交联网络骨架,必将导致整个体系的熵增加,使体系处于能量较高状态,这种体系是不稳定的.根据能量最低原理,结合水不容易从高吸水保水材料中脱离出来.因此,

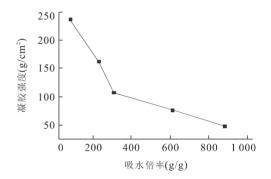


图 3 吸液倍率与凝胶强度的关系

Fig. 3 Relation of gel strength with water absorbency

保水复合材料具有较高的保水能力.

2.4 凝胶强度

将吸去离子水倍率分别为 84 g/g、229 g/g、308 g/g、608 g/g、870 g/g 复合材料在蒸馏水中浸泡 48 h 后,取出滤干,测定水凝胶强度,实验结果见图 3. 由图 3 可知,当复合材料吸液倍率从 870 g/g 降到 84 g/g 时,凝胶强度也随之从 49 g/cm^2 上升到 235 g/cm^2 ,表明保水复合材料吸水倍率越大,其凝胶强度越小.

3 结论

采用焙烧磁选法、酸洗法、煅烧提纯法在指定条件下均能有效减少或除去湖北钟祥累托石粘土矿物中的黄铁矿. 焙烧磁选法,累托石粘土的总回收率为80%,提纯工艺复杂;酸洗法,硝酸用量大,需对产生的 SO_2 气体和过滤后的酸液用碱吸收处理;煅烧提纯法,累托石粘土的利用率达到 95% 以上,煅烧气体用碱液吸收后,对环境影响甚小.

References

- Fan, L. R., Xu, Z. L., Shen, S. Y., 2005. Research progress in mineral/polymer superabsorbent composites. *Journal* of Functional Materials, 36(12):1827—1830 (in Chinese).
- Guo, B. W., Xiao, Y., 1990. Method of mineral separation and technology. China University of Geosciences Press, Wuhan, 251—253 (in Chinese).
- Jiang, T., Liu, Y. J., 1989. Rectorite. Hubei Sci. Tech. Press, Wuhan, 116—136 (in Chinese).
- Wang, C. L., Fan, L. R., Shen, S. Y., et al., 2005. Preparation of mineral/acrylate superabsorbent resin by rectorite. J. Wuhan Inst. Chem-Tech., 27(1): 46 48 (in Chinese with English abstract).
- Xu,Z. L., Fan, L. R., Shen, S. Y., et al., 2004. Influence of Ca²⁺ surface crosslinking on properties of montmorillonite/ polyacrylate superabsorbent composite. *Functional Materi*al, 35(9):2596—2598 (in Chinese with English abstract).
- Ye, H., Zhao, J. Q., Zhang, Y. H., 2004. Novel degradable superabsorbent materials of silicate/acrylic-based polymer hybrids. *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 936—940.
- Yuan, J. Z., Yan, Q. X., Zhang, L. Y., et al., 2004. Purification of rectorite. *Nonmetallic Mines*, 27(2):33-35 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. S., Gao, C. D., Zhang, W., et al., 2004. Studied on the liquid absorption rate of super water absorption pol-

- ymer and its measurement method. *Polymer Materials Science and Engineering*, 20(1):179—183 (in Chinese with English abstract).
- Zou, X. X., 1991. Superabsorbent. Chemical Industry Press, Beijing, 385—386 (in Chinese).

附中文参考文献

- 范力仁,徐志良,沈上越,2005. 非金属矿物/高分子吸水保水 复合材料研究进展,功能材料,36(12),1827-1830.
- 郭秉文,肖云,1990. 选矿方法与工艺实践. 武汉:中国地质大学出版社,251-253.
- 江涛, 刘源骏, 1989. 累托石. 湖北科学技术出版社, 116—136.
- 王春龙,范力仁,沈上越,等,2005. 用累托石制备矿物/聚丙烯酸盐高吸水树脂. 武汉化工学院学报,27(1): 46-48.
- 徐志良,范力仁,沈上越,等,2004. 表面 Ca²⁺ 交联对蒙托 石-聚丙烯酸钠性能的影响. 功能材料,35(9): 2596-2598.
- 袁继祖, 晏全香, 张凌燕, 等, 2004. 高纯累托石提纯试验研究. 非金属矿, 27(2): 33-35.
- 张付舜,高程达,张伟,等,2004. 高吸水树脂吸液率及其测定方法的研究. 高分子材料科学与工程,20(1): 179-183.
- 邹新 禧, 1991. 超 强 吸 水 剂. 北 京: 化 学 工 业 出 版 社, 385—386.