

# 碳纳米管复合聚丙烯酸钠的制备及吸水性能

庄知博 南照东\*

(扬州大学化学化工学院 江苏 扬州 225002)

**摘要** 以过硫酸铵(APS)为引发剂,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,采用水溶液聚合合法制备了碳纳米管/聚丙烯酸钠高吸水树脂。系统考察了碳纳米管质量分数、引发剂、交联剂和聚合温度对树脂吸水性能的影响。结果表明,以单体丙烯酸质量为基准,当交联剂、引发剂和碳纳米管质量分数分别为0.04%、0.3%和0.3%,聚合温度75℃时,所合成树脂的吸水性能最佳。添加碳纳米管后树脂表面粗糙和形成孔结构导致了其吸水性能的变化,使得碳纳米管/聚丙烯酸钠的吸水量和吸水速率明显提高,其吸去离子水和生理盐能力分别达到1423和104 g/g。该树脂重复吸水5次后,其吸水能力为1081.5 g/g,达到最大吸水倍数的76.0%。

**关键词** 水溶液聚合;碳纳米管;聚丙烯酸钠;吸水倍率

中图分类号:O632.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)03-0282-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.03.160237

高吸水性树脂在污水处理、农林园艺、医药卫生等方面具有广泛的用途<sup>[1]</sup>。其中聚丙烯酸盐类高吸水性材料倍受用户青睐,但其吸水速率慢、耐盐性差的弱点,限制了它的使用<sup>[2]</sup>。如何进一步提高树脂的吸水性能具有十分重要的实际意义。为了提高吸水性能,目前通常采用的方法主要有亲水基团多样化、表面交联、高分子吸水性树脂与无机物复合等<sup>[3]</sup>。通过引入多种亲水基团,可使得树脂有较好的吸水速率和耐盐性,但吸水倍率低<sup>[4]</sup>;表面交联后的树脂在耐盐性和凝胶强度上得到提高,但导致吸水倍率下降;而接枝引入天然亲水性高分子化合物,虽然耐盐性提高,但易霉变,且耐热性较差<sup>[3,5]</sup>。利用无机物与树脂复合,如高岭土、云母、凹凸棒土和膨润土等。无机物的添加不但提高树脂的吸水速率和耐盐性,同时在热稳定性、凝胶强度、保水性等方面得以改善。Qiu等<sup>[6]</sup>制备的丙烯酸、羧甲基纤维素和蒙脱土系列共聚物(PAA/mMMT),虽有较快的吸水速度,但吸水倍率低,最大仅为884 g/g。王延飞等<sup>[7]</sup>使用埃洛石与聚丙烯酸盐类复合制备出孔径在10 μm左右的多孔结构的吸水树脂,使树脂的吸水速率,等综合性能得到提高,最大吸水倍为1240 g/g,但吸盐水量仅有59 g/g。目前,在所研究的丙烯酸系高吸水树脂中很少有在吸水速率,吸水倍率和耐盐性均达到较高水平的。碳纳米管(CNTs)具有独特的中空管状结构和大的比表面积,经过适当的处理可使其表面形成—OH和—COOH等亲水基团,增强其亲水性能。CNTs/复合材料有着广泛的应用<sup>[8-9]</sup>,Sagar Roy等<sup>[10]</sup>将碳纳米管加入到多孔亲水的聚丙烯覆盖的聚(丙烯酰胺-丙烯酸)的层间,形成碳纳米管固定化膜,从空气中获取水分,碳纳米管的加入,使更多的自由水更容易通过该膜。而利用碳纳米管提高吸水材料吸水性能还未见报道。本文将用硝酸处理后的碳纳米管添加到聚丙烯酸盐吸水树脂中,可明显提高树脂的吸水倍率和耐盐性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Cary610/617型红外光谱仪(美国Varian公司);PerkinElmer Pyris 1型热重仪(美国铂金埃尔默公司);S-4800 II型扫描电子显微镜(日本日立公司)。

丙烯酸(AA),过硫酸铵(APS),*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),氢氧化钠,氯化钠,购置于国药集团化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯;多壁碳纳米管(CNTs),购置于深圳碳纳米管有限公司,纯

度大于>97%;去离子水。

## 1.2 高吸水树脂的制备

用质量分数65%的浓硝酸,在80℃条件下处理多壁碳纳米管4h,再用去离子水冲洗至溶液呈中性<sup>[11]</sup>。将碳纳米管从溶液中分离,置真空干燥箱干燥备用。

碳纳米管/聚丙烯酸钠树脂复合材料合成:搅拌下向装有21.6g丙烯酸(AA)的三口烧瓶加入28g 30% NaOH水溶液(中和温度不超过40℃),然后加入一定量(丙烯酸质量为基准)碳纳米管、交联剂、引发剂,一定温度下发生聚合反应,得到吸水树脂。干燥、粉碎、研磨过粒径为150 μm筛备用。研究碳纳米管质量分数、引发剂、交联剂和聚合温度对树脂吸水性能的影响,具体实验条件如下:

碳纳米管质量分数:在引发剂质量分数0.3%,交联剂质量分数0.04%,聚合温度为75℃条件下,改变碳纳米管质量分数(0、0.2%、0.3%、0.5%、1%、3%)制备吸水树脂。

引发剂质量分数:在碳纳米管质量分数0.3%,交联剂质量分数0.04%,聚合温度为75℃条件下,改变引发剂质量分数(0.1%、0.2%、0.3%、0.5%、0.7%、1%)制备吸水树脂。

交联剂质量分数:在碳纳米管质量分数0.3%,引发剂质量分数在0.3%,聚合温度为75℃条件下,改变交联剂质量分数(0.02%、0.03%、0.04%、0.06%、0.08%、0.1%)制备吸水树脂。

聚合温度:在碳纳米管质量分数0.3%,引发剂质量分数在0.3%,交联剂质量分数0.04%条件下,改变聚合温度(65、70、75、80、90和95℃)制备吸水树脂。

## 1.3 性能测试

1.3.1 吸液率测定 采用茶袋法,称取0.05g的吸水材料放入茶袋(70mm×70mm)中,浸入去离子水,待充分吸液达到平衡时,悬挂、静置15min除去未被吸附的水,然后称量树脂质量。吸液量按式(1)进行计算:

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (1)$$

式中, $Q$ 为吸液倍率(g/g), $m_1$ 为吸液后树脂的质量(g); $m_2$ 为吸水性树脂的质量(g)。平行测定3次实验,误差结果不超过5%,取3次测定结果的算术平均值为测定结果。

# 2 结果与讨论

## 2.1 高吸水性树脂合成条件的筛选

碳纳米管掺入量对树脂吸水性能的影响如图1A所示。随着碳纳米管质量分数增大,树脂吸水率呈增大趋势,质量分数在0.3%时吸水倍率最大。当质量分数>0.3%时,其吸水倍率下降。根据文献报道<sup>[19]</sup>,蒙脱土表面羟基可以与丙烯酸单体反应,形成以蒙脱土为交联点的网络结构。而经硝酸处理过后的碳纳米管表面含有羟基、羧基等亲水基团,在反应过程中,一部分羟基可以参与到反应当中,形成以碳纳米管为交联点的吸水网络,使吸水链增长,所以适当的加入碳纳米管,使树脂的吸水能力增强。随着CNTs质量分数的增大,树脂的吸水倍率减小,由1423g/g减小到802g/g。这主要是因为,CNTs掺入量过高,则体系中物理填充的CNTs居多,意味着复合材料中有机亲水性基团的含量较低<sup>[12]</sup>。同时,过多的CNTs可能会产生较多的交联点,使得复合材料的交联密度有较大提高,聚合物的弹性降低,导致树脂吸水倍率的降低<sup>[13]</sup>。据文献报道<sup>[2]</sup>,树脂的形貌和多孔结构影响其吸水性能。通过本文SEM照片显示,碳纳米管添加后树脂表面粗糙多孔,导致其吸水倍率增大。

引发剂的作用是促使单体提供可接枝的活性点,这些同种或不同种单体经过活性引发形成高分子链,进一步共聚形成具有三维网络结构的聚合物<sup>[13]</sup>。引发剂质量分数对CNTs/PAA-Na吸水性能影响如图1B所示。当引发剂的质量分数介于0.1%~0.3%,CNTs/PAA-Na的吸水量随着引发剂质量分数的增加而增加,由800g/g增加到1423g/g。这主要是因为引发剂的质量分数增多,可以引发产生较多数量的活性自由基,有利于聚合物三维网络的形成<sup>[14]</sup>。但当引发剂的质量分数大于0.3%时,吸水量随引发剂质量分数的增大而减少。过多的引发剂会加快聚合反应的速度,引起聚合物的交联密度增大以及高分子链的链长变短,从而导致树脂的相对分子质量降低,材料的吸水量降低<sup>[15]</sup>。

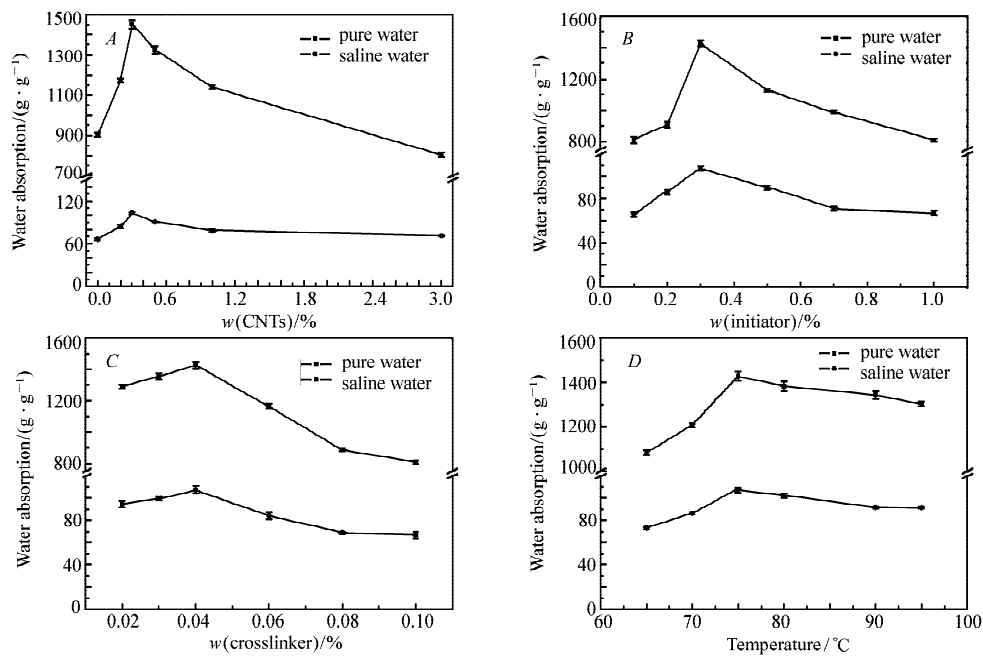


图 1 碳纳米管、引发剂、交联剂和聚合温度对树脂吸水性能的影响

Fig. 1 Influence factors on water absorbency of CNTs/PAA-Na in pure water and saline water

A. CNTs mass fraction; B. initiator mass fraction; C. crosslinker mass fraction; D. reaction temperature

由图 1C 显示,当交联剂质量分数小于 0.04% 时,树脂的吸水率随交联剂质量分数的增加而上升,但当交联剂质量分数继续增加时,则树脂的吸水率呈下降趋势。这是因为交联剂质量分数过大时,聚合物交联程度增大,交联点之间的链段变短,所形成的树脂网络空间变小,复合材料溶胀时不易扩张<sup>[16]</sup>,水不易进入网络,导致树脂吸水量降低。而交联剂质量分数过小时,形成的交联点较少,聚合物未能形成理想的三维网状结构,树脂中可溶性组分变多,当与水接触时,可溶部分不吸水而溶于水,降低材料的吸水性<sup>[17]</sup>。如图 1D 可见,当反应温度为 75 °C,树脂的吸水倍率达到最大。反应温度较低时(<75 °C),自由基引发反应的诱导时间长,聚合反应慢,造成树脂交联程度过低,形成的树脂分子量低,不利于聚合物形成有效的三维网状结构,吸水倍率低。当反应温度升高时(>75 °C),分子的平均动能增大,有效碰撞增加,共聚物增多,复合物的吸液性能得到提高。但反应温度过高导致引发剂的分解速率过快,致使反应速度提高,容易形成爆聚。导致产物中低聚物含量增加,同时发生副反应的可能性增大,导致树脂相对分子质量偏低,树脂的吸水量减小<sup>[18]</sup>。

在最佳制备条件(0.3% CNTs、0.3% APS、0.04% MBA、75 °C)下,制备复合树脂的吸水性能与文献对比如表 1 所示。由表 1 对比显示,利用水溶液聚合法制备 CNTs/PAA-Na 复合材料在去离子水和盐水中均保持较高的吸水倍率。但与反相悬浮聚合法<sup>[21]</sup>比较在吸水倍率上仍有差距。因为水溶液合成法得到的聚合物分子量较低,导致其吸水倍率不高,但该制备方法对生产设备要求较低,投资少,合成反应条

表 1 文献中有关与无机材料复合聚丙烯酸树脂的吸液性能的对比

Table1 Literature related with inorganic materials compound fluid absorption performance of polyacrylic acid resin

Inorganic composite superabsorbent	Distilled water/(g·g <sup>-1</sup> )	0.9% NaCl/(g·g <sup>-1</sup> )	References
Montmorillonite (MMT)	1 200	121	[19]
AA/AMPS/starch/OMMT	775	118	[20]
AA-AM/Kaolinite	2 040		[21]
AA-AM/Kaolinite	1 296	138	[13]
AA-AM/HNTs	1 240	59	[7]
AA-AM-AMPS/MMT	680	108	[25]
AA/CNTs	1 423	104	This work

件容易控制,生产过程不产生污染,易实现工业大规模生产。反向悬浮聚合法产物中含有少量分散剂,需回收有机溶剂,投资大,会造成一定的环境污染。本实验使用降低有机交联剂的质量分数,从而降低有机物质残留,使用更加环保。

2.2 吸水速率

由于树脂在不同时间的吸水速率不同,用吸水倍率与吸液时间的关系曲线来描绘吸水速率。在引发剂质量分数 0.3%,交联剂质量分数 0.04%,聚合温度为 75℃条件下,CNTs/PAA-Na 和 PAA-Na 在去离子水中的吸水速率曲线如图 2A 所示,图 2B 是不同时间段内树脂的吸水速率(图中横坐标 1、2、3、4、5 对应的时间段 0~5、5~30、30~60、60~120、120~180 min)。通过比较发现:碳纳米管的添加明显的提高树脂的吸水速率,在前 5 min,CNTs/PAA-Na 比 PAA-Na 的吸水速率提高了 75.4%。通过 SEM 电镜图谱看出,添加碳纳米管是树脂的表面变得粗糙,水分子更容易进入树脂内部,提高吸水速度。但随着添加量的增大,吸水速度呈下降趋势。碳纳米管添加量过多,不能有效的在树脂内分散,造成团聚现象<sup>[9]</sup>,这部分碳纳米管只起到质量填充的作用,不能有效的与树脂复合,在复合材料中与水接触的亲水性基团的含量较低,从而导致吸水速率下降。

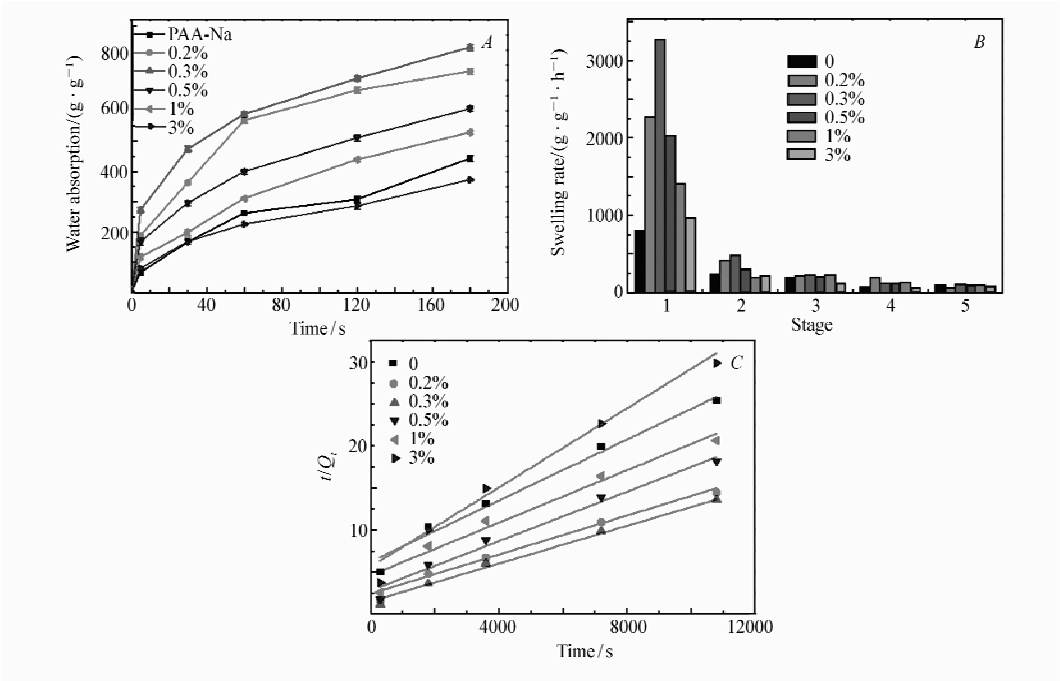


图 2 不同碳纳米管添加量的树脂吸水速率图(A),各阶段的吸水速率(B)及其不同碳纳米管含量下  $t/Q_t$  对  $t$  作图(C)

Fig.2 Effect of content of CNTs on the absorbencies of pure water(A), the swelling rate of various stages by CNTs/PAA-Na(B) and their  $t$  vs  $t/Q_t$  graphs according to different content of CNTs(C)

Stages 1,2,3,4,5, in Fig.2B represent 0~5, 5~30, 30~60, 60~120 and 120~180 min, respectively

吸水速率是吸水树脂非常重要的性质,其溶胀动力学符合Schott的拟二阶溶胀动力学模型<sup>[2]</sup> 见式(2):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_{is}} + \frac{1}{Q_{\infty}}t \tag{2}$$

式中, $Q_t$ 是时间  $t$  时树脂的吸水倍率; $Q_{\infty}$ 是理论上平衡时的吸水倍率; $t/Q_t$ 对  $t$  作图,可由图 2C 中得出的截距和斜率求得  $k_{is}$ 和  $Q_{\infty}$ ,其中  $k_{is}$ 表示初始吸水速率。表 2 为不同碳纳米管添加量的树脂溶胀动力学参数。结果表明,当碳纳米管质量分数在 0~0.3% 时, $k_{is}$ 值随碳纳米管量增大而增大,但其随碳纳米管量进一步增大而降低。通常树脂的吸水速率与溶剂的扩散速度和聚合物链的松弛率有关<sup>[2]</sup>,聚合物网络的均匀孔结构不仅有助于增大比表面积,加快扩散速度;也提供必要的开放通道以保证更快的水吸收。碳纳米管添加量为 0.3% 显著提高  $k_{is}$ 值,进一步证明适当的碳纳米管有助于改善树脂的吸水性能。

表 2 不同碳纳米管添加量的树脂溶胀动力学参数  
Table 2 The swelling kinetic parameters of the CNTs/PAA-Na hydrogels calculated

$w(\text{CNTs})/\%$	$k_{\text{is}}/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$R$	$w(\text{CNTs})/\%$	$k_{\text{is}}/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$R$
0	0.160 4	0.937 0	0.5	0.358 9	0.961 5
0.2	0.412 9	0.959 7	1	0.216 9	0.913 5
0.3	0.663 6	0.981 8	3	0.176 8	0.938 1

2.3 在 NaCl 溶液中的吸水性

对于同种溶液而言,随着溶液浓度的增加,树脂的吸液倍率逐渐减小,如图 3 所示。CNTs/PAA-Na 和 PAA-Na 在 NaCl 盐溶液中的吸水倍率随溶液浓度增大而减小。外部盐溶液和树脂网络间的渗透压随溶液浓度的增大而减少,Na<sup>+</sup>浓度的增大,对聚合网络中的羧酸基团(—COO<sup>-</sup>)起屏蔽作用<sup>[2,22]</sup>,这制约了聚合网络的扩展。碳纳米管的添加,树脂的耐盐性明显提高。在聚合过程中,CNTs 起到了类似交联剂的作用,单体与分散在溶液中的 CNTs 微粒相互结合,形成以微粒子为主要网络结点且交联度适中的空间网络结构的高吸水性聚合物,改善电解质溶液中树脂内外的渗透压差,促使液体更容易从电解质溶液向凝胶内部渗透,从而提高复合树脂在 NaCl 溶液中的吸液能力,改善聚丙烯酸钠的耐盐性。

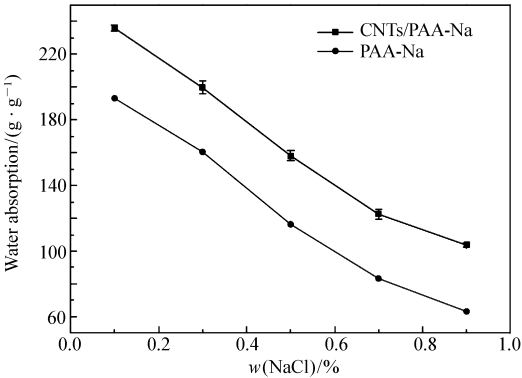


图 3 CNTs/PAA-Na 和 PAA-Na 在 NaCl 溶液中的吸水性

Fig. 3 Swelling behavior in NaCl solution for CNTs/PAA-Na and PAA-Na, respectively

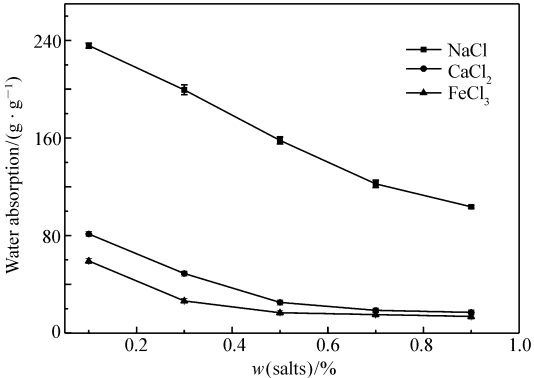


图 4 CNTs/PAA-Na 在不同质量分数的 NaCl、CaCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 溶液中的吸水性

Fig. 4 Effects of mass fraction of NaCl, CaCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub> aqueous solutions on water absorbency by CNTs/PAA-Na

2.4 不同盐溶液中的吸水性

CNTs/PAA-Na 在不同阳离子及不同浓度的盐溶液中的吸水性如图 4 所示。CNTs/PAA-Na 复合吸水材料在去离子水中的吸水倍率远远高于其在氯化钠、氯化钙、氯化铁 3 种盐溶液中的吸水倍率。有关文献表明<sup>[23-24]</sup>,在相同浓度的不同盐溶液中,高价盐溶液对吸水材料的吸水倍率影响较大,这是因为一方面高价盐溶液的离子强度较高,缩小了网络内外的渗透压。另外,—COOH 和 —COO<sup>-</sup> 可与高价金属离子配合,增加了水凝胶网络内交联点,并造成溶胀水凝胶的收缩,所以在 FeCl<sub>3</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 溶液中的吸水能力比 NaCl 溶液低<sup>[2,25]</sup>。同样由图可以看出 FeCl<sub>3</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 溶液浓度超过 0.5% 时树脂的吸水倍率几乎没有变化,这与 Ca<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 具有强的络合力有关。

2.5 重复利用性

吸水材料的重复利用性能对其实际应用非常重要<sup>[26]</sup>,如图 5 所示,CNTs/PAA-Na 最大吸水倍数随着使用次数的增多而减少,重复 5 次后,其吸水倍数仍可以达到最大吸水倍数的 76.0%。其吸水倍率随着使用次数的增多而下降,这是由于 CNTs/PAA-Na 所形成的水凝胶经高温反复干燥后,分子链空间排列发生改变,从而导致下一次吸水率下降。

2.6 CNTs/PAA-Na 结构表征

图 6 谱线 a、b 和 c 分别为碳纳米管、聚丙烯酸钠和碳纳米管/聚丙烯酸钠的红外光谱谱图(KBr 压

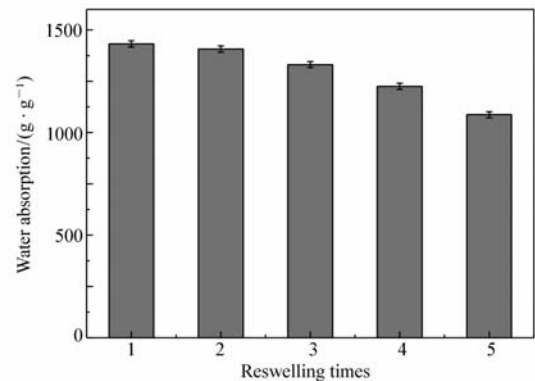


图5 CNTs/PAA-Na 的重复利用性能

Fig. 5 Water absorbency of CNTs/PAA-Na as a function of reswelling times

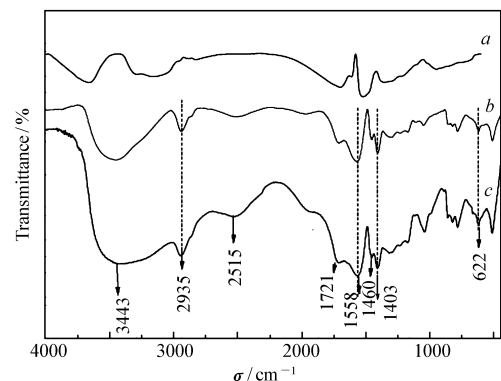


图6 碳纳米管(a)、聚丙烯酸钠树脂(b)和碳纳米管/聚丙烯酸钠树脂(c)的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of CNTs(a), PAA-Na(b) and CNTs/PAA-Na(c)

片)。在图6谱线*b*和*c*中,3443 cm<sup>-1</sup>处为聚丙烯酸盐的—OH伸缩振动峰;2935 cm<sup>-1</sup>处为丙烯酸的C—H的伸缩振动峰,在1558和1460 cm<sup>-1</sup>处出现了一COO<sup>-</sup>中的羰基伸缩振动峰,在1403 cm<sup>-1</sup>出现—COOH的羰基弯曲振动峰,反映了聚合物结构中的主要基团的存在,与文献给出的聚丙烯酸钠的FTIR的测试结果一致<sup>[2]</sup>。图6谱线*a*中3655 cm<sup>-1</sup>为碳纳米管中—OH键的伸缩振动吸收谱带,此吸收峰在曲线*c*中消失,表明碳纳米管表面的一OH可以与丙烯酸单体反应<sup>[25]</sup>;另外在碳纳米管/聚丙烯酸钠的红外光谱中(图谱*c*)3443 cm<sup>-1</sup>的伸缩振动峰变宽,这是由于碳纳米管的加入,部分破坏了氢键,氢键数目和强度的减少使得游离态羟基数目增加,因而导致吸收峰向高波数移动,说明凝胶网络中基于氢键的交联密度降低<sup>[27]</sup>。这些表明碳纳米管参与聚丙烯酸钠的聚合过程。

2.7 聚丙烯酸钠和碳纳米管复合树脂形貌

图7给出了PAA-Na(A)和CNTs/PAA-Na(B)的SEM照片。根据报道<sup>[28]</sup>,树脂的表面结构对吸水速率有明显的影响。根据高吸水树脂吸水机理可知,树脂的吸水速率依赖于水在树脂间的扩散作用<sup>[4]</sup>。高吸水树脂的吸水率与比表面积和表面结构有关,树脂的表面积越大,吸水速率越快。

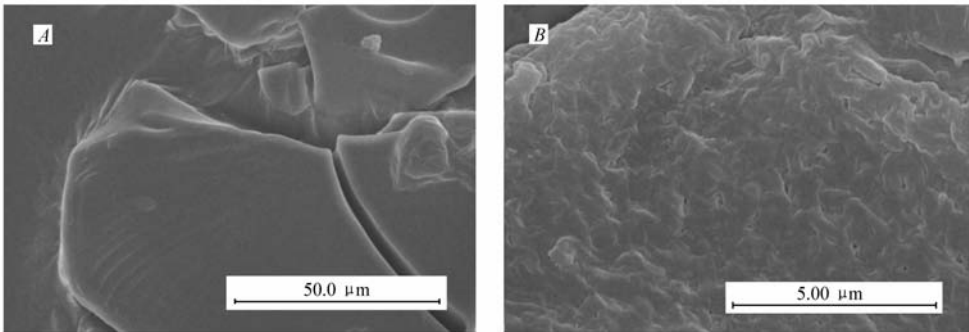


图7 聚丙烯酸钠树脂(A)和碳纳米管复合聚丙烯酸钠树脂(B)的SEM照片

Fig. 7 SEM images of the PAA-Na(A) and CNTs/PAA-Na(B)  
*w*(CNTs) = 0.3% ; *w*(APS) = 0.3% ; *w*(MBA) = 0.04% ; temperature:75 °C

图8为树脂的N<sub>2</sub>的吸脱附曲线。PAA-Na的比表面积和平均孔径分别为3.500 m<sup>2</sup>/g和3.572 nm, CNTs/PAA-Na的比表面积和平均孔径分别为4.471 m<sup>2</sup>/g和3.185 nm。通过对比,碳纳米管的添加对树脂比表面积提升较小,可以提高树脂的吸水速率。但其平均孔径下降,但通过SEM照片可以看出,未添加碳纳米管的原树脂表面光滑、紧致,并无明显的孔分布,而造成有孔分布的原因是树脂间狭缝造成的。但添加起碳纳米管后的树脂表面粗糙,断裂面多,在其表面有明显的微孔。与PAA-Na相比,碳纳米管复合后树脂在吸水过程中,水分子更容易进入到树脂内部与吸水链段结合,提高树脂的吸水速率。

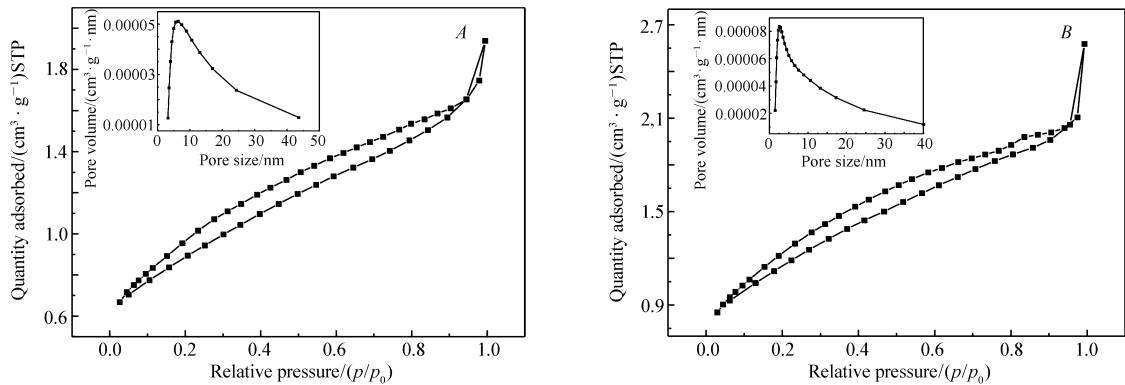


图 8 PAA-Na(A) 和 CNTs/PAA-Na(B) 吸脱附等温线和孔径分布(内插图)

Fig 8 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution(inset) for the PAA-Na(A) and CNTs/PAA-Na(B)

2.8 CNTs/PAA-Na 热重分析

图 9 是 PAA-Na 与 CNTs/PAA-Na 的热失重曲线。从图 9 可见,在测量温度范围内,PAA-Na 和 CNTs/PAA-Na 均存在 3 个失重区,第一个失重区样品中的水分和残留的小分子逸出引起的;第二失重区是由树脂的主链上羧基受热首先失去;第三失重区为主链解聚,即主链发生无规则 C—C 键的断裂<sup>[29]</sup>。

表 3 给出树脂各阶段热分解温度范围及失重率。通过比较 PAA-Na 与 CNTs/PAA-Na 起始的热分解温度,在第二、三阶段 CNTs/PAA-Na 的分解温度明显升高,提高了近 10 ℃。这是因为当碳纳米管加入反应体系中,与丙烯酸共聚起着助交联的作用。使分子间的交联程度增大,从而使树脂链分解温度升高<sup>[30]</sup>。同时碳纳米管在聚合网络中产生热阻隔效应,使热量从复合材料外部向内部传导速率减慢,阻碍复合材料热分解,提高了复合材料的热稳定<sup>[31]</sup>。

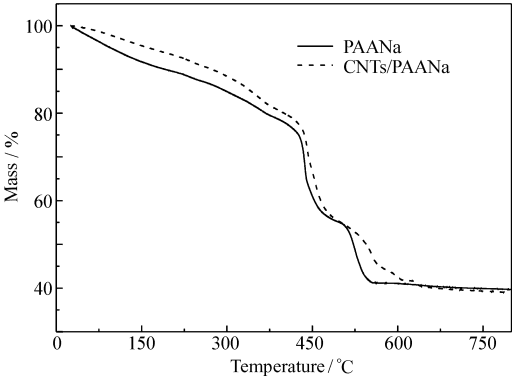


图 9 PAA-Na 和 CNTs/PAA-Na 的热重分析图

Fig. 9 TG curves of the samples;PAA-Na and CNTs/PAA-Na

w (CNTs) = 0. 3%; w (APS) = 0. 3%; w (MBA) = 0. 04%; temperature;75 ℃

表 3 PAA-Na 和 CNTs/PAA-Na TG 曲线主要特征参数

Table 3 Main characteristic parameters of TG of resin with PAA-Na and CNTs/PAA-Na

Sample	The first stage	The second stage	The third stage
PAA-Na	28 ~ 384 ℃ (20. 56%)	384 ~ 491 ℃ (23. 46%)	491 ~ 575 ℃ (14. 14%)
CNTs/PAA-Na	30 ~ 392 ℃ (19. 37%)	392 ~ 501 ℃ (25. 44%)	501 ~ 582 ℃ (10. 89%)

3 结 论

碳纳米管复合聚丙烯酸钠树脂不仅提高了聚丙烯酸钠在去离子水中的吸液倍率,最高吸液量可达 1423 g/g,而且改善聚丙烯酸钠的耐盐性,在质量浓度为 0. 9% 的 NaCl 溶液中的吸水倍率达 104 g/g,与复合前的 63 g/g 有所提高。添加碳纳米管改变了聚丙烯酸钠的表面形貌,使水分子更易进入树脂内部,提高树脂的吸水速率;与未添加碳纳米管的 PAA-Na 比,复合树脂的热稳定性得到提高;CNTs/PAA-Na 的吸液倍率随电解质溶液离子强度的升高而降低,降低程度顺序为 Fe<sup>3+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>;CNTs/PAA-Na 经反复 5 次脱水试验后其吸水倍率仍能保持最大吸液倍数的 76. 0%,具有良好的循环利用性能。

参 考 文 献

[1] Dragan E S,Lazar M M,Dinu M V,et al. Macroporous Composite IPN Hydrogels and Chitosan with Tuned Swelling and

- Sorption of Cationic Dyes[J]. *Chem Eng J*,2012,**204**(15):198-209.
- [2] Shi X, Wang A. Development of a Supersporous Hydroxyethyl Cellulose-based Hydrogel by Anionic Surfactant Micelle Templating with Fast Swelling and Superabsorbent Properties[J]. *J Appl Polym Sci*,2015,**132**(23):42027-42034.
- [3] XIE Yang,FU Dong,SUI Xin,*et al.* Modification Methods and Application of Polyacrylic Superabsorbent[J]. *Heilongjiang Sci*,2014,**5**(11):26-27(in Chinese).
- 谢洋,付东,隋新,等. 聚丙烯酸类高吸水性树脂的改性方法及应用[J]. *黑龙江科学*,2014,**5**(11):26-27.
- [4] CHEN Zhenbin, MA Yingxia, ZHANG Anjie, *et al.* Advanced Development of Modification of Superabsorbent Polymer Based on Sodium Polyacrylate[J]. *Appl Chem Ind*,2009,**38**(11):1656-1661(in Chinese).
- 陈振斌,马应霞,张安杰,等. 聚丙烯酸钠高吸水性树脂的改性研究进展[J]. *应用化工*,2009,**38**(11):1656-1661.
- [5] WU Zhengang. Synthesis and Property of Super Absorbent Polymer[D]. Xi'an:Fourth Military Medical University,2008(in Chinese).
- 吴振刚. 高吸水性树脂的合成改性研究[D]. 西安:第四军医大学,2008.
- [6] Qiu H X, Yu J G. Polyacrylate/(carboxymethylcellulose modified montmorillonite) Superabsorbent Nanocomposite: Preparation and Water Absorbency[J]. *J Appl Polym Sci*,2008,**107**(1):118-123.
- [7] Mao Z,Wu W,Cheng Y,*et al.* Effect of Hydrophilically Functionalized Carbon Nanotubes on the Reinforcement of Water-Borne Epoxy Resin[J]. *J Nanosci Nanotechnol*,2011,**11**(6):5169-5178.
- [8] Wang Y,Zhang X,Wei H,*et al.* Synthesis of Poly(AA-co-AM) Superabsorbent Composites by Reinforcement of Halloysite Nanotubes[J]. *Polym Compos*,2015,**36**(2):229-236.
- [9] ZHANG Ziping,LIU Xiujun,LI Tongqi,*et al.* Development of Dispersion of Carbon Nanotubes/Polymer Composites[J]. *Mater Rev*,2011,**25**(5):130-135(in Chinese).
- 张紫萍,刘秀军,李同起,等. 碳纳米管及聚合物复合材料分散性的研究进展[J]. *材料导报*,2011,**25**(5):130-135.
- [10] Roy S,Hussain C M,Mitra S. Carbon Nanotube-immobilized Super-absorbent Membrane for Harvesting Water from the Atmosphere[J]. *Environ Sci;Water Res Technol*,2015,**1**(6):753-760.
- [11] XU Yong,WANG Jing,HU Jinping,*et al.* Purification of Multi-walled Carbon Nanotubes and Its Surface Modification[J]. *Sciencepaper Online*,2010,**5**(6):423-426(in Chinese).
- 许永,王静,胡金平,等. 多壁碳纳米管的纯化及表面修饰[J]. *中国科技论文在线*,2010,**5**(6):423-426.
- [12] Liu M, Li W, Rong J, *et al.* Novel Polymer Nanocomposite Hydrogel with Natural Clay Nanotubes[J]. *Colloid Polym Sci*, 2012,**290**(10):895-905.
- [13] YANG Xiaofeng, PENG Longgui, ZHENG Meiyu. Study on the Preparation and Performance of the Salt-tolerant High-absorbent Material Modified with Kaolin[J]. *New Chem Mater*,2011,**39**(7):117-119(in Chinese).
- 杨晓凤,彭龙贵,郑美玉. 高岭土改性复合耐盐吸水保水材料研究[J]. *化工新型材料*,2011,**39**(7):117-119.
- [14] Zhang J P, Li A, Wang A Q. Study on Superabsorbent Composite. V. Synthesis, Swelling Behaviors and Application of Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Sodium Humate/Attapulgit Superabsorbent Composite[J]. *Polym Adv Technol*,2005,**16**(11/12):813-820.
- [15] Pourjavadi A, Barzegar S, Zeidabadi F. Synthesis and Properties of Biodegradable Hydrogels of  $\kappa$ -Carrageenan Grafted Acrylic Acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid as Candidates for Drug Delivery Systems[J]. *React Funct Polym*,2007,**67**(7):644-654.
- [16] Wu J, Wei Y, Lin J, *et al.* Study on Starch-graft-acrylamide/Mineral Powder Superabsorbent Composite[J]. *Polym*,2003,**44**(21):6513-6520.
- [17] Li A, Zhang J, Wang A. Utilization of Starch and Clay for the Preparation of Superabsorbent Composite[J]. *Bioresour Technol*,2007,**98**(2):327-332.
- [18] YU Zhi, GUO Jian, WANG Chang'an. Preparation of Diatomite/polyacrylamide Composite by Inverse Emulsion Polymerization[J]. *J Shenyang Univ Chem Technol*,2011,**25**(2):126-130(in Chinese).
- 于智,郭健,王长安. 反相乳液法制备硅藻土/聚丙烯酰胺系复合高吸水性树脂[J]. *沈阳化工大学学报*,2011,**25**(2):126-130.
- [19] LIU Pingsheng, LI Li, ZHOU Ninglin, *et al.* Synthesis of Montmorillonite/Poly(acrylic acid) Super Absorbent Resin[J]. *Acta Mater Compos Sin*,2006,**23**(3):44-48(in Chinese).
- 刘平生,李利,周宁琳,等. 蒙脱土/聚丙烯酸高吸水性树脂的合成[J]. *复合材料学报*,2006,**23**(3):44-48.
- [20] LI Kun, CHEN Quanliang, ZHENG Yanping, *et al.* Performance Characterization of AMPS/AA-Starch-OMMT Superabsorbent Composite[J]. *Chinese J Colloid Polym*,2014,**32**(2):51-54(in Chinese).
- 李坤,陈泉良,郑砚萍,等. AMPS/AA-淀粉-有机蒙脱土复合高吸水树脂的性能表征[J]. *胶体与聚合物*,2014,**32**(2):51-54.
- [21] Zaharia A, Sarbu A, Radu A L, *et al.* Preparation and Characterization of Polyacrylamide-modified Kaolinite Containing Poly[acrylic acid-co-methylene bisacrylamide] Nanocomposite Hydrogels[J]. *Appl Clay Sci*,2015,**103**(4):46-54.
- [22] Millan A, Palacio F, Falqui A, *et al.* Maghemite Polymer Nanocomposites with Modulated Magnetic Properties[J]. *Acta*



- Mater,2007,**55**(6):2201-2209.
- [23] Irani M,Ismail H,Ahmad Z. Preparation and Properties of Linear Low-density Polyethylene-g-poly (acrylic acid)/Organo-montmorillonite Superabsorbent Hydrogel Composites[J]. *Polym Test*,2013,**32**(3):502-512.
- [24] Feng E, Ma G, Wu Y, *et al.* Preparation and Properties of Organic inorganic Composite Superabsorbent Based on Xanthan Gum and Loess[J]. *Carbohydr Polym*,2014,**111**(13):463-468.
- [25] Bao Y, Ma J, Li N. Synthesis and Swelling Behaviors of Sodium Carboxymethyl Cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT Superabsorbent Hydrogel[J]. *Carbohydr Polym*,2011,**84**(1):76-82.
- [26] Li Q, Ma Z, Yue Q, *et al.* Synthesis, Characterization and Swelling Behavior of Superabsorbent Wheat Straw Graft Copolymers[J]. *Bioresour Technol*,2012,**118**(3):204-209.
- [27] ZHANG Junqi, JIN Shuping, HAN Yuqi, *et al.* Preparation and Swelling Properties of Coal Fly Ash Composited Sodium Polyacrylate Hydrogel[J]. *Chinese J Appl Chem*,2016,**33**(4):419-429 (in Chinese).  
张军旗,金淑萍,韩玉琦,等. 粉煤灰复合聚丙烯酸钠凝胶的制备及其溶胀性能[J]. *应用化学*,2016,**33**(4):419-429.
- [28] de Moura M R, Guilherme M R, Campese G M, *et al.* Porous Alginate-Ca<sup>2+</sup> Hydrogels Interpenetrated with PNIPAAm Networks: Interrelationship Between Compressive Stress and Pore Morphology[J]. *Eur Polym J*,2005,**41**(12):2845-2852.
- [29] XI Guoxi, LIANG Rui, XU Huidao. Thermal Decomposition Kinetics of Sodium Polyacrylate[J]. *J Henan Norm Univ: Nat Sci*,2009,**37**(2):102-104 (in Chinese).  
席国喜,梁蕊,许会道. 聚丙烯酸钠的热分解动力学[J]. *河南师范大学学报:自然科学版*,2009,**37**(2):102-104.
- [30] Zhang M, Cheng Z, Zhao T, *et al.* Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Salt-sensitive Maize Bran-Poly(acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel[J]. *J Agric Food Chem*,2014,**62**(35):8867-8874.
- [31] Tong X, Zhao H, Tang T, *et al.* Preparation and Characterization of Poly(ethylacrylate)/Bentonite Nanocomposites by *in situ* Emulsion Polymerization[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*,2002,**40**(11):1706-1711.

## Preparation and Swelling Properties of Carbon Nanotubes Composited Sodium Polyacrylate

ZHUANG Zhibo, NAN Zhaodong\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002, China)

**Abstract** Carbon nanotubes (CNTs) composited sodium polyacrylate (PAA-Na) superabsorbent polymer was prepared by solution polymerization of acrylic acid (AA), where ammonium persulfate (APS) was used as an initiator, *N,N'*-methylene-bisacrylamide (MBA) as a crosslinker in the presence of carbon nanotubes. Effects of the amount of CNTs, initiator, crosslinker and the reaction temperature on water absorbency were studied. The results show that the synthetic resins have the best water absorbency when the mass ratio of the crosslinker to AA is 0.04%, the initiator to AA is 0.3%, the CNTs to AA is 0.3% and the reaction temperature at 75 °C. After the addition of carbon nanotubes, the CNTs/PAA-Na shows rough surface and porous structure, which may lead to changes in water absorbency. The water absorbence and the swelling rate by the CNTs/PAA-Na are significantly improved than those by PAA-Na. The highest water absorbence of CNTs/PAA-Na reaches 1423 g/g and 104 g/g in distilled water and in saline water, respectively. The CNTs/PAA-Na composite maintains 76.0% of its water absorbency after repeated five times, and the water absorbent capacity is 1081.5 g/g.

**Keywords** solution polymerization; carbon nanotubes; sodium polyacrylate; swelling ratio

Received 2016-06-06; Revised 2016-08-04; Accepted 2016-09-14

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 212731796, No. 21673204)

Corresponding author: NAN Zhaodong, professor; Tel/Fax: 0514-87995896; E-mail: zdnan@yzu.edu.cn; Research interests: functional materials