

文章编号 1000-5013(2000)03-0264-04

超吸水材料交联密度测定及对吸水性能的影响

李国清 林建明 吴季怀

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 假设吸水材料和混合溶剂相互作用, 其参数 X_1 与混合溶剂的质量分数 C 成正比, 即 $X_1 = K_1 C + K_2$. 在此基础上, 提出一种新的吸水材料交联密度测定方法, 为进一步研究吸水材料提供一个有效的工具. 同时, 通过研究材料的制备、交联剂用量与交联密度、交联密度与吸水性能之间的关系, 探讨吸水材料的合成、结构、组成对吸水性能的影响.

关键词 吸水材料, 交联密度, 吸水性能

中图分类号 TQ 317.3 : TB 34

文献标识码 A

超吸水剂不但吸水能力极强, 保水能力也非常高. 它具有独特的吸水性能和保水性能, 同时又具备高分子材料的特点, 因而在国民经济众多领域中获得广泛的应用^[1~3]. 研究开发超吸水性材料, 将产生显著的经济效益和社会效益. 吸水性复合材料的立体结构(这里主要指交联密度), 是决定材料吸水性能的主要因素之一^[4]. 为进一步了解吸水性的合成、组成、结构和性能之间的关系, 更好地掌握制备条件, 本文设计了一种测定吸水性复合材料的交联密度的方法. 同时, 探讨了材料的交联密度、交联剂用量等因素对吸水性能的影响.

1 基本原理

1.1 超吸水材料交联密度测定

根据 Flory-Huggins 理论^[5], 存在如下关系式, 即

$$Q^{5/3} = M_c(0.5 - X_1) / D_2 V_1, \quad (1)$$

式中 Q 是吸水材料的溶胀比或材料的吸水倍数, D_2 是吸水材料的密度, V_1 是溶剂的摩尔体积, X_1 是吸水材料与溶剂的相互作用参数, M_c 是吸水材料中两交联点之间分子链的分子量平均值. M_c 与吸水材料的交联密度成反比, 交联密度越大, M_c 越小. 欲求 M_c 值, 需知 Q , D_2 , V_1 和 X_1 的数值, 而其中的 X_1 值很难通过实验直接测定. 因此, 如何求得 X_1 值就成为测定交联密度的关键. 我们根据实践中观测到的事实, 提出以下设想: 如果把水和甲醇按不同比例混合

收稿日期 1999-11-12 作者简介 李国清(1965-), 男, 讲师

基金项目 国家自然科学基金资助项目; 福建省自然科学基金资助项目

配成溶剂, 其中甲醇的体积分数为 C , 则 X_1 值与 C 值应有线性关系为

$$X_1 = K_1 C + K_2. \tag{2}$$

把式(2)代入式(1), 可得到

$$D_2 V_1 Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}}^{5/3} = M_c (0.5 - K_1 C - K_2 C),$$

令 $Y = Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}}^{5/3} D_2 V_1$, 且 $K_2 = 0.5$, 就有

$$Y = M_c (0.5 - K_1 C). \tag{3}$$

由式(3)可见, Y 与 C 成线性关系. 测定不同体积分数 C 所对应的 Y 值, 通过作图, 可求出吸水材料的 M_c 值.

1.2 交联密度与吸水性能的关系

超吸水材料的吸水, 主要是靠表面亲水性基团与水分子的作用, 以及吸水材料内部的三维空间网络的作用. 三维网络的内空间越大, 吸水率越高; 反之, 网络的内空间越小, 吸水率越低. 显然, 吸水材料的吸水率随 M_c 的增大而增强.

2 实验部分

2.1 样品制备

所使用的试剂、仪器, 吸水性复合材料的制备, 以及吸水率的测定采用文献 [8] 的方法.

2.2 超吸水材料交联密度的测定

(1) 用排开法测定吸水材料的密度 D_2 . (2) 把甲醇和水按不同比例配成溶剂, 并测定不同混合比时溶剂的摩尔体积 V_1 . (3) 准确称取重量为 m (约 0.1 g 左右) 的超吸水材料, 加入 1.0 L 的甲醇-混合溶剂. 静置 24 h 后, 使之达到溶胀平衡, 测定溶胀后样品的体积. 按下式求出样品的溶胀比为

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}} = V/V_0,$$

式中 V 为吸水材料吸液后的体积, V_0 为干样品的体积 ($V_0 = m/D_2$), 由此可计算 Y 值. 通过作图和计算, 可求出该样品的交联密度 M_c .

3 实验结构与讨论

3.1 超吸水材料交联密度的测定

在不同条件下制备的吸水材料, 交联密度有很大的区别. 本文选择 5 个制备条件不同的试样, 按照上述步骤测定了它们在室温下的交联密度, 结果如表 1 所示. 表中样品 1[#] ~ 5[#] 的交联剂质量分数(w) 分别为 0.009, 0.007, 0.005, 0.003 和 0.001, 样品 1[#] ~ 4[#] 的密度为 1.60 g · cm⁻³, 样品 5[#] 密度为 1.46 g · cm⁻³.

表 1 聚丙烯酸-膨润土超吸水性复合材料的吸液参数

样品 1 [#]	C	0.17	0.26	0.34	0.42	0.50
	V_1/mL	19.7	20.9	22.1	23.5	25.0
	$Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}}$	245	225	200	173	148
	Y	308.389	278.565	240.600	201.082	165.321

续表

样品 2 [#]	$Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}}$	295	268	242	204	182
	Y	411 391	372 928	331 210	264 981	234 480
样品 3 [#]	$Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}}$	404	369	333	289	253
	Y	696 754	633 839	565 757	475 405	404 130
样品 4 [#]	$Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}}$	497	453	405	360	312
	Y	918 348	893 320	782 531	685 241	573 564
样品 5 [#]	$Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}}$	704	636	558	498	445
	Y	1 602 562	1 435 643	1 221 062	1 073 995	948 110

以 Y 值为纵坐标, 相应的 C 值为横坐标, 各试样均可在坐标图上得到一直线. 由直线的斜率和截距可求出该试样的 M_c . 由此可计算出样品 1[#] ~ 5[#] 的 M_c 值分别为 7.77×10^5 , 1.03×10^6 , 1.72×10^6 , 2.41×10^6 和 3.89×10^6 . 以样品 1 为例, 其 Y 值与 C 值的关系如图 1 所示. 从图中可看出, 实验得到的直线与横坐标有一个交点 C_0 , 此时试样的 Y 值等于零. 显然, 试样的溶胀比 $Q_{\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}}$ 也应该为零. 为验证这一结论, 把该试样浸于甲醇体积分数为 C_0 的甲醇-水混合溶剂中, 静置 24 h. 结果表明, 在此溶剂中试样确实没有溶胀. 这说明本文的设想是正确的, 测定方法是可靠的.

3.2 交联剂用量与交联密度的关系

制备条件对超吸水材料的交联密度有很大的影响. 在其他条件(引发剂、粘土用量、单体浓度、氢氧化钠浓度)大致相同的情况下, 测定交联剂质量分数(w)与在室温下样品的交联密度的关系(图 2). 从图可知, 交联剂质量分数越大, 样品的 M_c 值越小, 交联密度越大. 因此, 在

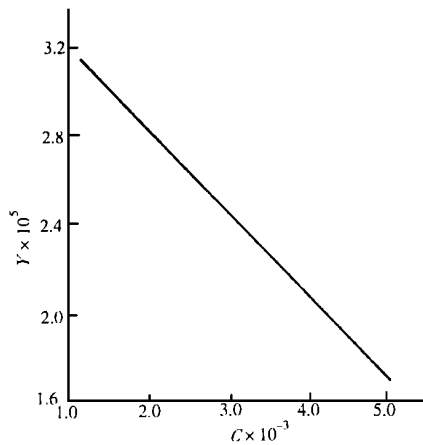


图 1 甲醇体积分数 C 与 Y 值的关系

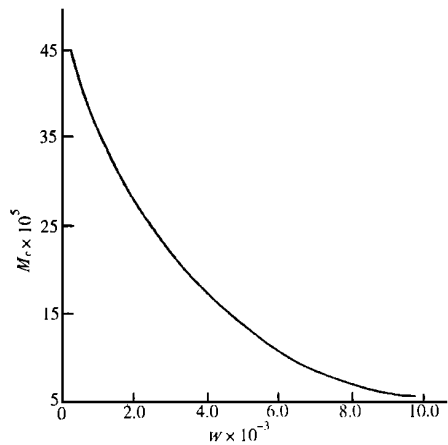


图 2 交联剂质量分数与 M_c 值的关系

制备吸水性复合材料时, 要注意交联剂的质量分数, 使交联密度控制在一定水平上, 以免交联密度过大而影响材料的吸水性能.

3.3 交联密度对吸水性的影响

决定吸水材料的吸水性能有两个主要因素. (1) 亲水性基团的种类和浓度. (2) 材料的立体结构(这里主要指交联密度). 其中, 交联密度是更重要的影响因素. 本文测定样品的交联密度与吸水倍率的关系, 结果如图 3 所示.

从图中可看出, 样品的交联密度越小越有利于材料吸水性能的提高. 但材料的交联密度不能太低, 否则, 吸水材料就成为溶解于水的大分子. 因此, 在不溶解与水的情况下, 交联密度较低的复合材料, 其吸水性能较好.

4 结论

上述实验结果表明, 本文设计的测定吸水性复合材料交联密度的方法是可靠的, 关于吸水材料与溶剂相互作用参数 X_1 与混合溶剂的体积分数 C 成线性关系的设想是正确的. 此外, 制备的超吸水性复合材料时, 通过控制交联剂的质量分数, 可以把吸水材料的交联密度保持在一定程度, 使之具有较高的吸水率.

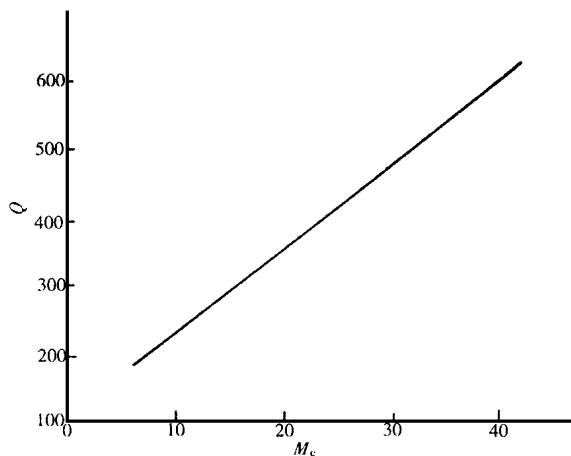


图3 交联密度 M_c 与吸水率 Q 的关系

参 考 文 献

- 1 周新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 2 ~ 11
- 2 扬俊华. 国内外高吸水性树脂发展概况[J]. 化工新型材料, 1992, (2): 1 ~ 9
- 3 蒲 敏, 王海霞, 周根树. 吸水凝胶材料的研究现状和发展趋势[J]. 材料导报, 1997, 11(4): 43 ~ 45
- 4 周 锰, 林建明, 李国清等. 淀粉接枝共聚丙烯酸胺制造超吸水剂研究[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1999, 20(4): 362 ~ 365
- 5 Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953. 20 ~ 40

Determination of Crosslinkage Density and Its Influence on Water Absorbency for Superabsorbents

Li Guoqing Lin Jianming Wu Jihuai

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Assuming X_1 as parameter of interact between water absorbent material and mixed solvent and quality fraction of mixed solvent forms direct proportion, namely, $X_1 = K_1 C + K_2$, on this basis, the authors put forward a new method for determining crosslinkage density of superabsorbents so as to provide an effective tool for further study of superabsorbents. By way of preparation of composite material as well as study on the relation between consumption of crosslinkage density and the relation between crosslinkage density and absorbency, the author also inquire into the influence of synthesis and structure and composition of superabsorbents on absorbency.

Keywords superabsorbents, crosslinkage density, absorbency