

# 聚丙烯酸系高吸水材料羧基的性能测定

李国清 林建明 林松柏 吴季怀

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

**摘要** 研究聚丙烯酸-粘土高吸水复合材料中羧基的测定方法. 结果表明, 该吸水材料中羧基的质量分数与复合材料的组成、制备时丙烯酸的中和度等有关. 羧基钠的吸水性能优于羧基, 羧基钠与羧基的协同吸水性能优于单一基团. 当羧基钠和羧基的质量分数分别为 0.70 和 0.30 时, 复合材料的吸水性能最好.

**关键词** 高吸水复合材料, 羧基, 丙烯酸

**中图分类号** TQ 314.269; TQ 317.3

**文献标识码** A

1961 年, 美国农务省北方研究所开发出超吸水材料<sup>[1]</sup>, 其后它在农林园艺、生理卫生用品、医药、土木建筑、食品和日用化工等方面获得广泛的应用. 目前, 世界超吸水材料的年产量达 50 ~ 60 万 t, 且以每年 30% ~ 40% 的速度递增<sup>[1]</sup>. 超吸水性材料是带有许多亲水性基团的低交联度的高分子聚合物. 在交联度相同的情况下, 其所含的亲水性基团的种类和质量分数直接决定着材料的吸水性能. 本文测定了聚丙烯酸系高吸水材料羧基的质量分数, 探讨了羧基质量分数与吸水性能的关系, 以及高吸水材料制备条件对羧基质量分数的影响.

## 1 基本原理

### 1.1 高吸水材料羧基质量分数的测定

聚丙烯酸系高吸水材料含有  $-\text{COOH}$  和  $-\text{COONa}$  亲水性基团, 它们的质量分数是决定该材料吸水能力的主要因素之一. 本文采用酸碱返滴定法测定上述两种基团的质量分数, 即用过量的  $\text{NaOH}$  标准溶液浸泡、溶胀高吸水材料, 充分中和高吸水材料中的羧基. 然后, 用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定剩余的  $\text{NaOH}$ .  $\text{NaOH}$  在水中完全电离, 其离解常数  $K_{b1} \gg 1$ ; 而  $-\text{COONa}$  基团的离解常数  $K_{b2} \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{b1}/K_{b2} \gg 10^5$ . 所以,  $-\text{COONa}$  基团对剩余  $\text{NaOH}$  的滴定没有影响. 滴定后, 根据下式计算出羧基( $-\text{COOH}$ )的质量分数( $w$ ), 即

$$w = (C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) \times (M/m) \times 100\%, \quad (1)$$

式中  $C, V$  为标准溶液的浓度和体积,  $m$  为高吸水材料的质量,  $M$  为聚丙烯酸的摩尔质量.

### 1.2 羧基质量分数对吸水性能的影响

Flory 研究了高分子物质在水中的溶胀行为, 提出公式<sup>[3]</sup>为

$$Q^{5/3} \{ (i/2V_u S^{1/2})^2 + [(0.5 - X_1)/V_1] \} / (V_e/V_0), \quad (2)$$

式中  $Q$  为吸水材料的吸水倍数,  $i/V_u$  为固定在吸水材料上的电荷浓度,  $S$  为外部溶液的电解质离子强度,  $(1/2 - X_1)/V_1$  为吸水材料的对水的亲和力,  $V_e/V_0$  为吸水材料的交联密度.

由式(2)可知, 亲水性基团质量分数越大, 对水的亲和力也越大, 吸水材料的吸水能力就越强. 由于羧基钠在水中可以发生电离, 形成离子对. 高吸水性复合材料网络中的电荷浓度提高, 吸水倍数增加. 羧基在水中的电离程度较小. 因此, 羧基钠与水的亲和力比羧基强. 但实验表明<sup>[6]</sup>, 单一羧基钠的作用没有羧基钠和羧基的协同作用效果好, 只有当两种基团数量达到一定比例时, 吸水材料具有最优的吸水性能.

## 2 实验部分

### 2.1 原料及仪器

2.1.1 原料 丙烯酸(化学纯, 使用前经减压蒸馏提纯)、氢氧化钠(分析纯)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯)、过硫酸钾(化学纯)、无水乙醇(化学纯)、甲醇(化学纯)、氮气(普氮)、膨润土(105 下干燥, 超细粉碎)、盐酸和酚酞等.

2.1.2 仪器 电动搅拌器、水浴恒温槽、TG328A 型电光分析天平、80 目筛网等.

### 2.2 吸水性复合材料的制备

在置有丙烯酸单体的四颈瓶中, 加入一定量的 NaOH, 使丙烯酸单体的羧基部分转化为羧基钠. 然后加入膨润土, 在氮气保护条件下, 加入适量的交联剂(N,N'-亚甲基丙烯酰胺)和引发剂(过硫酸钾), 置于 65 ~ 80 水浴中, 恒温反应 3 h 后, 得到聚丙烯酸-粘土凝胶. 凝胶经真空干燥, 粉碎后得到高吸水性复合材料.

### 2.3 高吸水材料吸水率的测定

准确称取 0.1 g 样品于烧杯中, 加入一定体积的蒸馏水, 静置. 充分溶胀后, 把吸水凝胶倒入 80 目筛网上, 静置 5 min. 滤去未被吸的水, 称出凝胶重量, 计算材料的吸水率( $Q$ ). 即

$$Q = (W_2 - W_1) / W_1, \quad (3)$$

式中  $Q$  为材料的吸水率(吸水倍数),  $W_1, W_2$  分别为材料吸水前后的重量.

### 2.4 高吸水材料中羧基质量分数的测定

准确称取 0.1 g 聚丙烯酸系高吸水材料于碘量瓶中, 用移液管移入 25 mL 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液, 再加蒸馏水至 100 mL, 加盖静置 24 h. 然后以酚酞作指示剂, 用盐酸标准溶液滴定, 当溶液红色退去, 达到滴定终点. 滴定后, 按式(1)计算吸水材料羧基质量分数.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 复合材料中粘土量的影响

高吸水性复合材料中羧基的质量分数是按式(1)计算的, 它是假定复合材料全部由丙烯酸单体聚合得到的. 实际上, 在复合材料中还含有粘土、交联剂等成分, 因而应对式(1)进行修正. 即复合材料中的羧基质量分数应为

$$w = [ (C_{NaOH} V_{NaOH} - C_{HCl} V_{HCl}) / (B \times m / M_{\text{丙烯酸}}) ] \times 100\%, \quad (4)$$

式中  $B$  为丙烯酸的质量分数. 对未掺入粘土的高聚物体系,  $B$  约为 1.0, 此时式(4)还原为式(1). 对掺入粘土的高聚物体系, 应视掺入粘土的多少, 作相应的调整.

### 3.2 中和度和羧基质量分数的关系

制备丙烯酸系高吸水性材料时, 加入的  $\text{NaOH}$  量越大, 中和度( $K$ )越高, 复合材料中的羧基钠的质量分数( $w'$ )也越高(图1). 理论上说, 羧基钠的质量分数应与中和度一致.

结果表明, 随着中和度的提高, 材料中羧基钠的质量分数也提高, 这与我们上面的分析是一致的. 另一方面, 由图1可以看出, 复合材料实际羧基钠的质量分数大于中和度. 这是由于复合材料中掺入膨润土, 膨润土在一定程度上呈碱性, 它在某种程度上起了  $\text{NaOH}$  的作用. 因而, 实际的羧基钠的质量分数较高.

### 3.3 粘土质量分数与羧基质量分数的关系

测定不同粘土质量分数( $w_N$ )的复合材料与羧基质量分数的关系, 结果如图2所示. 由

图中可见, 复合材料羧基钠的质量分数随膨润土质量分数的增加而增加. 这进一步证实了我们上面的分析. 在吸水性复合材料中掺入粘土粉体, 一方面, 它可改变复合材料亲水性基团的种类和质量分数, 改变复合材料的吸水性能. 另一方面, 它将改变复合材料中网络的交联密度, 也会改变复合材料的吸水性能. 因此, 在制备有机聚合物-粘土超吸水性复合材料时, 要综合考虑这两方面的因素, 把粘土的质量分数控制在适当的范围内.

### 3.4 羧基质量分数与吸水性能的关系

决定超吸水性复合材料的吸水性能有两个主要因素. (1) 复合材料的立体结构. 在这里表现为复合材料的交联密度. 关于交联密度对材料吸水性能的影响, 我们已在文<sup>[6]</sup>中作了探讨. (2) 亲水性基团的种类和质量分数. 在本文中主要表现为羧基和羧基钠的质量分数. 如图3所示, 在交联剂用量基本不变的条件下, 我们测定了复合材料羧基和羧基钠的质量分数与

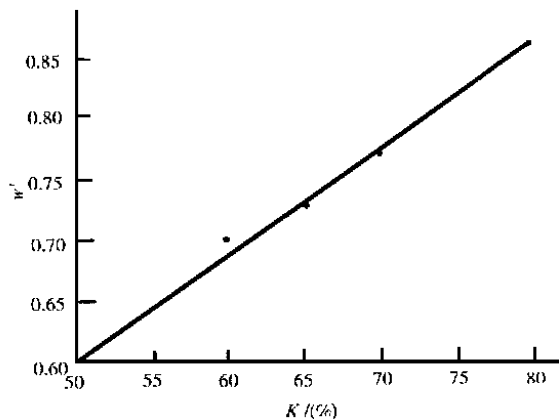


图1 中和度和羧基钠质量分数的关系

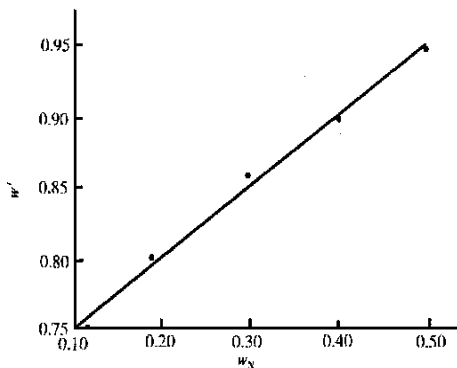


图2 粘土质量分数与羧基钠质量分数的关系

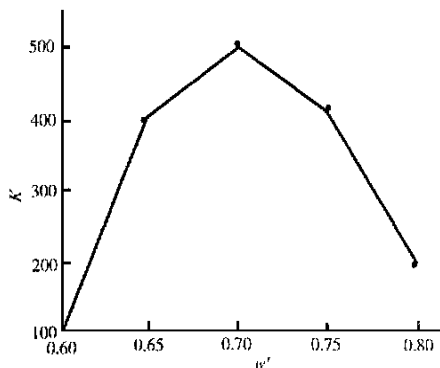


图3 羧基钠质量分数与吸水倍数的关系

吸水性能的关系. 由图中可见, 单一的羧基或羧基钠基团的吸水效果均不是很好, 而两者的协

同效应会产生较好的吸水效果. 这和文 [6] 的结果是类似的. 在本文的实验条件下, 羧基质量分数为 0.30, 羧基钠质量分数为 0.70 时, 会产生最好的吸水效果.

## 4 结束语

(1) 丙烯酸系高吸水复合材料羧基钠的质量分数与该材料制备时所使用的 NaOH 量呈正比关系, 吸水复合材料中的羧基钠质量分数还与掺入粘土的量有关. 这一结果表明所采用的测定方法的可靠性. 另一方面, 对该材料的制备有指导作用. (2) 丙烯酸系高吸水复合材料中羧基钠基团的吸水效果优于羧基基团; 羧基和羧基钠基团的协同吸水性能优于单一基团. 当羧基钠质量分数为 0.70, 羧基质量分数为 0.30 时, 复合材料吸水效果最好.

## 参 考 文 献

- 1 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 2~11
- 2 刘爱栋, 刘 京. 高吸水树脂德吸水机理[J]. 高分子通报, 1994, (3): 181~185
- 3 Zhou W J, Yao K J, Kurth M J. Studied of crosslinked poly(AM-MS-ASAA) gels synthesis and characterization[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 64: 1 001~1 007
- 4 李国清, 林建明, 吴季怀. 超吸水性材料交联密度测定及对吸水性能的影响[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(3): 264~267

## Determining Carboxyl Group in Polyacrylic Acid Series Superabsorbent Material and Studying Its Property

Li Duoqing Lin Jianming Lin Songbai Wu Jihuai

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

**Abstract** The present work centers on the method of determining carboxyl group in polyacrylic acid/clay composite material with high water absorbency. As shown by the results, the content of carboxyl groups in this superabsorbent material relates to the composition of the composite material and neutralization degree of acrylic acid during preparation; COONa group has a water absorbency better than that of COOH group; COONa group and COOH group have a coordinated water absorbency better than that of single group; and composite material with 70% COONa groups and 30% COOH groups reveals a best water absorbency.

**Keywords** superabsorbent composite materials, carboxyl group, acrylic acid