

文章编号: 1000-5013(2007)02-0155-04

新型超吸水性复合材料水凝胶电解质的制备

谢奕明, 吴季怀

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 把膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料浸入到电解质溶液中,制备了一种电导率为 $50 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的新型水凝胶电解质。实验表明,水凝胶电解质具有类似离子溶液的电导率,水凝胶电解质的电导率主要决定于它所浸入溶液的离子浓度、pH 值和温度。超吸水性复合材料的吸水倍率对水凝胶电导率是具有重要的影响,但在一定的范围内,超吸水性复合材料的制备条件对水凝胶的电导率的影响较小。

关键词: 超吸水性复合材料; 水凝胶; 电导率; 吸水率

中图分类号: TB 34

文献标识码: A

水凝胶电解质在保持固相尺寸稳定性的前提下,具有类似液体离子电导率的特点,可应用于燃料电池、燃料敏化太阳能电池和可充电锂电池等方面^[1-4]。此外,作为一种天然和人工的生物活性系统,生物相容性使其在制药学及医药产品方面具有广阔的应用前景^[5-8]。水凝胶是由一定的水与高度膨胀的交联型亲水性高聚物相互混合而成的,高分子只占水凝胶体积非常小的一部分,它仅是一个阻止液体流动的框架。和传统的水凝胶基体相比较,超吸水性材料是一种具有轻度交联的分子链及大量的亲水性基团的高聚物,有很高的吸水率(几百到几千倍)和保水性^[9-10]。然而,目前有关超吸水性材料水凝胶电解质的研究还很少。本文提出一种新的膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料水凝胶电解质的制备方法,并探讨其电导率的主要影响因素。

1 实验

1.1 原料

丙烯酸(CP 级,中国药物上海化学试剂公司);氢氧化钠(CP 级,广东汕头西陇化工厂);过硫酸钾(CP 级,广东汕头西陇化工厂);N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(AR 级,湖南湘中精细化学品厂);司班 60(AR 级,中国药物上海化学试剂公司);十二烷基苯磺酸钠(AR 级,上海化学试剂站中心化工厂);环己烷(CP 级,中国医药上海化学试剂公司);膨润土(浙江临安膨润土总厂)。

1.2 仪器与设备

SXJQ-1 型数字直流无级调速搅拌器;HH-S 型水浴锅;KQ-250E 型医用超声波清洗仪;PL 2002 型电子天平;氮气保护装置;烘箱;HANNA 8733 型电导率仪。

1.3 实验方法

采用反相悬浮共聚法,在带有搅拌器、回流冷凝管及氮气导管的三口反应瓶中,加入计量的环己烷、司班 60、十二烷基苯磺酸钠,升温溶解。将计量的膨润土溶于氢氧化钠溶液中,置超声波中振荡 5 min,并在冷却条件下中和丙烯酸,然后,加入计量的过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。在氮气保护下,将此混合液倒入三口反应瓶中,在一定的搅拌速度和温度下反应 1.5 h。过滤分离出固体粒子,干燥至恒重得到粒状吸水性复合材料。

1.4 电导率和吸水倍率的测定

收稿日期: 2006-10-11

作者简介: 谢奕明(1973-),男,讲师,主要从事复合材料的研究。E-mail: ymxie@hqu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50572030/E0207);福建省科技计划项目(2002H002;2004HZ01-3)

(1) 电导率(κ)的测定. 称取 0.5 g 的粉末状超吸水性复合材料, 浸入在室温下 1 L 的电解质溶液中, 静置 90 min. 吸水饱和后形成水凝胶电解质, 倒入 80 目的不锈钢网筛中过滤掉未吸收的电解质溶液, 放置 25 min 滤干. 取 30 g 水凝胶样品于 50 mL 的量筒中, 用 HANNA 8733 型电导率仪插入吸水材料凝胶样品中测其电导率. (2) 吸水倍率(Q)的测定. 通过称量溶胀水凝胶样品在离心机($4\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)上离心 20 min 后水凝胶的质量, 根据公式 $Q = (m_t - m_c) / m_c$ 可计算超吸水性复合材料的吸水倍率. 其中, m_t 为溶胀样品的质量, m_c 为干样品的质量.

2 结果与讨论

2.1 电解质溶液对水凝胶电导率的影响

(1) 相同阴离子, 同价态阳离子的电解质溶液. 在 NaCl, KCl 和 LiCl 溶液中, 超吸水性复合材料形成的水凝胶的电导率, 如图 1(a) 所示. 从图 1(a) 中可看出, 超吸水性复合材料随着所浸入的电解质溶液浓度的增大, 所形成的水凝胶的电导率相应地增大. 这是因为, 随着电解质溶液浓度的增大, 吸水性材料所吸收液体的离子浓度也随着增大, 从而使其电导率增大. 超吸水性复合材料在浸入的电解质溶液中, 所形成水凝胶的电导率顺序: $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$. 即当电解质溶液中的阴离子相同时, 高吸水性材料的电导率随着所浸入的相同价态不同阳离子的半径增大而增大. 这是因为, 虽然这 3 种离子的半径是 $R_{\text{Li}^+} < R_{\text{Na}^+} < R_{\text{K}^+}$, 但水合离子半径是 $R_{\text{Li}^+} > R_{\text{Na}^+} > R_{\text{K}^+}$. 水合离子越大, 导致水合离子运动速率越慢和水凝胶的导电率越小. (2) 相同阳离子, 不同价态阴离子的电解质溶液. 在 NaCl, Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 溶液中, 超吸水性复合材料形成的水凝胶的电导率, 如图 1(b) 所示. 从图 1(b) 中可见, 当电解质溶液中的阳离子相同时, 超吸水性材料对于所浸入的不同价态阴离子的电解质溶液中, 其电导率顺序: $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$, 且其电导率随着电解质溶液浓度的增大而增大. 这是因为, 电解质溶液的电导率是由电解质溶液的离子强度决定. 所以, 随着溶液分子浓度的增大, 溶液的离子强度也随着增大, 使得水凝胶的电导率增大. 在相同分子浓度的情况下, NaCl, Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 溶液中的离子浓度是不同的在水溶液中, 它们的离子强度顺序是 $I_{\text{Na}_3\text{PO}_4} > I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > I_{\text{NaCl}}$; 在水凝胶中, 它们的离子强度顺序和水溶

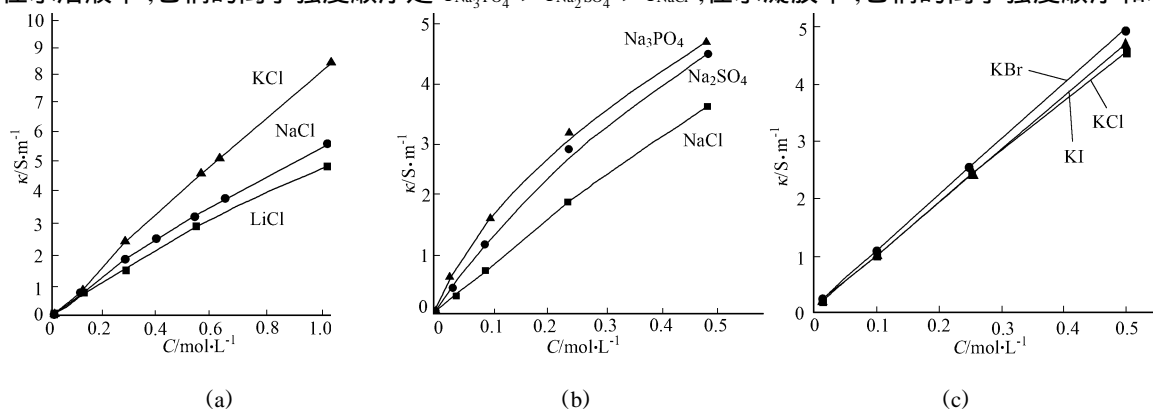


图 1 电解质溶液的浓度对水凝胶电导率的影响

Fig. 1 Influence of concentration on conductivity of hydrogel

液中离子强度顺序相同, 从而使得超吸水材料的导电率的顺序为 $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$. (3) 相同阳离子, 同价态阴离子的电解质溶液. 在 KCl, KBr 和 KI 电解质溶液中, 超吸水性复合材料形成的水凝胶的电导率, 如图 1(c) 所示. 从图 1(c) 中可看出, 在相同分子和离子浓度的情况下, 浸入 KBr 溶液中的水凝胶的电导率略大于浸入 KCl 和 KI 溶液中的水凝胶的电导率, 浸入 KCl 和 KI 的水凝胶的电导率近似相等. 与图 1(a) 相比较, 电解质阴离子对水凝胶的影响比阳离子对水凝胶的影响小, 这种现象与其所浸入相应的盐溶液电导率类似.

2.2 pH 值对水凝胶电导率的影响

用 NaOH 或 HCl 加入蒸馏水中, 调节溶液的 pH 值, 制备具有不同 pH 值的水凝胶, 其电导率随 pH 值的变化, 如图 2 所示. 从图 2 中可知, 当溶液的 pH 值在 2~4 时, 水凝胶的电导率随着溶液 pH 值的增大而减小. 这是因为, 随着 pH 值的增大, 水凝胶中 H^+ 和 Cl^- 的浓度逐渐降低, 使得水凝胶的导电

率随着溶液 pH 值的增大而减小. 在 pH 值为 8~14 时,水凝胶的电导率随着溶液的 pH 值的增大而增大. 这是因为,在水凝胶中 H^+ 和 Cl^- 的浓度最小,使得水凝胶的电导率出现最小值. 在 pH 值为 4~8 时,水凝胶的电导率出现最小值. 这是因为,水凝胶中 Na^+ 和 OH^- 的浓度随着 pH 值的增大而增大,使得水凝胶的电导率随着溶液的 pH 值的增大而增大.

2.3 温度对水凝胶电导率的影响

把水凝胶置于不同温度的水浴中加热,测其相应的电导率,如图 3 所示. 从图 3 中可以看出,超吸水性材料吸水膨胀后的水凝胶,其电导率随温度升高而增大. 这是因为,当温度升高时,由于水凝胶的粘度降低,离子运动速度加快,在胶体中离子水化作用减弱,导电能力增强,使胶体的电导率增大.

2.4 吸水倍率对水凝胶电导率的影响

称取 0.5 g 超吸水性材料浸于 1 L 蒸馏水中,在不同时间取出,测其吸水倍率(Q)和相应的电导率,如图 4 所示. 从图 4 中可见,超吸水性材料吸水膨胀后,水凝胶的电导率随着其吸水倍率的增大而减小,

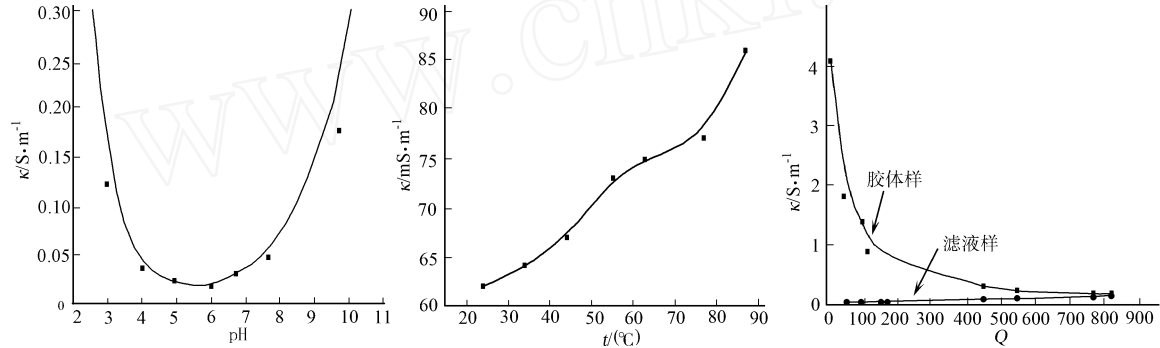


图 2 pH 值对凝胶电导率的影响

图 3 温度对凝胶电导率的影响

图 4 Q 对水凝胶和滤液电导率的影响

Fig. 2 Influence of pH of solution on the conductivity of hydrogel

Fig. 3 Influence of temperature on the conductivity of hydrogel

Fig. 4 The relation between water absorbency of superabsorbent and conductivity of hydrogel

其滤液的电导率则随着其吸水倍率的增大而接近线性增大. 最后,水凝胶的电导率和滤液的电导率接近相等. 这是因为在蒸馏水中几乎不存在离子,水凝胶和滤液的电导率来自于超吸水性材料里 Na^+ 和 OH^- 离子迁移. 当把超吸水性材料浸入蒸馏水中时,水分子逐渐地渗入到超吸水性材料的高分子网络中,使得超吸水性材料的吸水量渐渐地提高,而水凝胶网络中的离子浓度逐渐降低,导致了水凝胶电导率的降低. 与此同时, Na^+ 和 OH^- 离子从超吸水性材料的高分子网络的内部扩散到外部,再向滤液中扩散,导致滤液中离子浓度增大,使得滤液的电导率增大. 随着胶体中的离子不断向溶液扩散,水凝胶和溶液之间的可移动离子的浓度接近相等,因而胶体和滤液的电导率也接近相等.

2.5 合成条件对水凝胶电导率的影响

为了研究超吸水性材料的合成条件对其水凝胶电导率的影响,合成了一系列的不同条件(膨润土、交联剂、NaOH)下的超吸水性材料. 称取 0.5 g 超吸水性材料浸于一定量的蒸馏水中 90 min,充分吸水膨胀后,取出测其吸水倍率和相应的电导率,如表 1 所示. 表中, w 为质量分数. 由表 1 可知,水凝胶的电导率主要决定

表 1 不同复合材料的电导率 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

Tab. 1 Conductivity of gel vs that of superabsorbent $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

$w(\text{NaOH})$ /(%)	$Q=250$	$Q=300$	$Q=350$	$Q=400$	$Q=450$
58	1.08	0.81	0.61	0.55	0.40
59	1.02	0.81	0.62	0.50	0.42
60	1.00	0.80	0.63	0.52	0.39
61	1.04	0.83	0.61	0.55	0.40
62	1.02	0.84	0.65	0.54	0.41

$w(\text{膨润土})$ /(%)	$Q=150$	$Q=250$	$Q=300$	$Q=400$	$Q=550$
3.3	1.14	0.96	0.70	0.53	0.35
10.0	1.15	0.97	0.75	0.50	0.34
16.7	1.14	0.98	0.77	0.54	0.32
23.3	1.13	0.98	0.74	0.53	0.36
30.0	1.15	0.93	0.76	0.53	0.33

$w(\text{交联剂})$ /(%)	$Q=100$	$Q=150$	$Q=200$	$Q=300$	$Q=350$
0.002	1.54	1.03	0.85	0.64	0.55
0.003	1.50	1.09	0.87	0.65	0.57
0.007	1.55	1.05	0.86	0.66	0.55
0.020	1.57	1.04	0.83	0.67	0.58
0.027	1.59	1.02	0.87	0.62	0.56

于其相应的超吸水性材料的吸水倍率,而不是原料的组成,如膨润土、交联剂和 NaOH 的质量分数.这是因为,在保证一定吸水倍率、保水倍率、吸水速率、凝胶强度的条件下,合成条件里面的量的变化范围不大,所以,当这些超吸水性材料吸收相同量的溶液时,不会影响其水凝胶的离子强度.

3 结束语

(1) 通过把膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料浸入到电解质溶液中,制备了一种新的水凝胶电解质,采用反向悬浮聚合法制备膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料.(2) 水凝胶电解质具有类似离子溶液的电导率,水凝胶电解质的电导率主要决定于它所浸入溶液的离子浓度、pH 值和温度.(3) 超吸水性复合材料的吸水倍率对水凝胶电导率是具有重要的影响,但在一定的范围内,超吸水性复合材料的制备条件对水凝胶的电导率的影响较小.

参考文献:

- [1] PISSIS P, KYRITSIS A. Electrical conductivity studies in hydrogels[J]. Solid State Ionics, 1997, 97(1-4): 105-113.
- [2] SUN Xiao-guang, LIU Gao, XIE Jiang-bin, et al. New gel polyelectrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): 713-716.
- [3] WADA H, NOHARA S, FURUKAWA N, et al. Electrochemical characteristics of electric double layer capacitor using sulfonated polypropylene separator impregnated with polymer hydrogel electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(27): 871-875.
- [4] LEWANDOWSKI A, ZAJDER M, FRACKOWIAK E, et al. Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide-KOH-H₂O polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(18): 2777-2780.
- [5] KONSTANTINOS A, DAOUKAKIS D, PISSIS P, et al. Hydration and conductivity studies of polymer-water interactions in polyacrylamide hydrogels[J]. Solid State Ionics, 1999, 125(1-4): 235-241.
- [6] PEPPAS N A. Hydrogels in medicine and pharmacy[M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1987: 20-103.
- [7] GRAY F M. Solid polymer electrolytes[M]. 2nd ed. New York: VCH, 1991: 16-59.
- [8] ZHANG Hao, William D. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 398(2-3): 329-340.
- [9] WU Ji-huai, WEI Yue-ling, LIN Jian-ming, et al. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite[J]. Polymer, 2003, 44(21): 513-520.
- [10] WU Ji-huai, LIN Jian-ming, ZHOU Meng, et al. Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite[J]. Macromolecular Rapid Communication, 2000, 21(15): 1032-1034.

Preparation of a Novel Hydrogel Electrolyte of Poly Sodium Acrylate/ Bentonite Superabsorbent Composite

XIE Yi-ming, WU Ji-huai

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: A novel hydrogel electrolyte with conductivity at $50 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ was prepared by immersing poly-sodium acrylate/bentonite superabsorbent into an electrolyte aqueous solution. The resulted hydrogel electrolyte behaved like liquid in term of ionic conductivity, and the conductivity of the hydrogel electrolyte mainly depends on the ionic intensity, the pH value and temperature of. The water absorbency of superabsorbent has a great impact on the conductivity of the hydrogel electrolyte. But within certain range of extent, the preparation condition of superabsorbent has a slight influence on the conductivity of the hydrogel electrolyte.

Keywords: superabsorbent; hydrogels; conductivity; water absorbency

(责任编辑: 黄仲一)