

高吸水性树脂的吸水机理

刘廷栋 刘 京

(天津大学材料科学与工程系, 天津, 300072)

提要 高吸水性树脂是三度空间网络聚合物, 是高分子电介质。在分子网络链上嵌有可电离的离子对, 遇水形成离子网络。该树脂能吸收自身重量几百倍至几千倍的水, 且保水性好, 即使在压力下, 水也不从中溢出。其吸水机理可用 Flory-Huggins 热力学公式来解释。

关键词 高吸水性树脂, 吸水机理, 离子网络, 聚合物凝胶

1 前言

一些高分子固体之所以能吸水, 是因为在分子固体和水相界面两侧自由能有差别, 该吸水现象包含两个过程, 一是对固体表面的吸附, 二是通过界面溶入固体内部的吸附, 通常把这两个过程称为吸附, 而把水的吸附称为吸湿。具有亲水性和特殊的吸湿能力的高分子材料称为高吸水性树脂。这种树脂具有水的传递、转换和贮存的功能, 因此, 又称功能性高吸水性树脂。

高吸水性树脂与传统的吸水材料不同, 它可以吸收比自身重几百至几千倍的水, 在处于吸水状态时, 保水性好, 在压力下水也不从中溢出, 而传统的吸水材料只能吸收自身重量20倍的水。树脂的高吸水性主要与它的化学结构和聚集态中极性基团的分布状态有关, 它具有低交联度亲水性的三维空间网络结构, 其吸水机理可用 Flory-Huggins 热力学理论加以说明。

2 平衡吸湿

纯溶剂的化学位为 μ_1^0 , 取高分子溶液中溶剂的化学位为 μ_1 , 这两者的化学位之差^[1,2]为:

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = RT[\ln(1 - V_2) + (1 - \frac{1}{X})V_2 + X_1V_2^2] \quad (1)$$

式中 V_2 ——高分子的体积分数;
 X ——聚合度;

X_1 ——高分子与溶剂之间相互作用参数。

溶剂活度(a_1)与化学位之间的热力学公式:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - V_2) + (1 - \frac{1}{X})V_2 + X_1V_2^2 \quad (2)$$

纯溶剂体积在标准状态下, 可把蒸汽压看作与理想状态时的范围相近似, 即

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}$$

把 a_1 代入(2)式中得

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln(1 - V_2) + (1 - \frac{1}{X})V_2 + X_1V_2^2 \quad (3)$$

式中 p_1 ——一定温度时溶液中溶剂1的蒸汽压;

p_1^0 ——同温度下纯溶剂1的蒸汽压。



刘廷栋 副教授 1960年毕业于天津大学化工系后留校从事教学与科研工作。教学讲授高分子化学, 高分子物理和功能高分子材料等。科研从事聚合物结构与性能的研究, 聚合物网络结构、特种涂料与粘合剂、液晶高分子和高吸水性树脂的研究。获国家发明四等奖、发明展览会铜牌等。共发表40篇文章和编写高分子化学丛书定向聚合等。

当和周围蒸汽压达到平衡时,(3)式可说明
高分子材料吸湿达到什么程度。

以相对湿度为80%下的吸湿量计算蒸汽相
与高分子相标准化学位 $\Delta\mu_1$,列于表1。

表1 部分高分子材料的标准化学位

名 称	结构式	结晶性	$\Delta\mu, \text{J/mol}$
聚丙烯酸钠	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	溶解状态	-314.0
聚丙烯酰胺	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	溶解状态	502.4
聚乙烯醇	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$		1281.2
聚甲基丙烯酸	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	非结晶性	2018.0
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{—C)-}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	非结晶性	5819.7
聚苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	非结晶性	13816.4
聚乙烯	$\text{-(CH}_2\text{—CH}_2\text{)-}_n$	结晶度不明	23027.4
尼龙6	$\text{[-NHCO(CH}_2\text{)}_6\text{]-}_n$		1733.3
尼龙610	$\text{[-NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_8\text{CO]-}_n$		3491.8
纤维素	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$		-372.6

从表1中可知聚丙烯酸钠,纤维素的化学位 $\Delta\mu_1$ 是负值,水向高分子相移动是稳定的;而聚苯乙烯、聚乙烯的化学位 $\Delta\mu_1$ 非常高,水向高分子相移动是不稳定的;尼龙610与尼龙6相比,化学位较高,亲水性基团的比例少。对其他高分子来说,化学位也是反映官能团的一种特性。

3 平衡吸水

以(1)式为基础,加上膨胀引起的网络结构弹性反作用,可得:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT[\ln(1 - V_2) + V_2 + XV_2^2 + V_1\left(\frac{V_e}{V_0}\right)\left(V_2^{\frac{1}{2}} - \frac{V_2}{2}\right)] \quad (4)$$

式中 V_1 ——溶剂的摩尔体积;
 V_e ——网络结构的有效链数;
 V_0 ——膨润的高分子体积。

(4)式中右边3项与(1)式中 $\mu_1 - \mu_1^0$ 相对应,最后的弹性反作用引起化学位修正项,溶剂的活度仍然可以采用下式:

$$\ln a_1 = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT}$$

当膨胀平衡时, $a_1 = 1$, $\mu_1 = \mu_1^0$, 这时 $V_1 = 1 - V_2$ 为被吸收溶剂的体积。

一般习惯用溶胀比 Q 来表示膨胀现象, Q 的近似计算式是^(1,3):

$$Q_m^{5/3} \cong \frac{V_0(\frac{1}{2} - X_1)}{V_e/V_1} \quad (5)$$

Q_m 是平衡溶胀比,在构成网络高分子链含有离子化基的情况下,把这4项加起来,得到:

$$Q_m^{5/3} \cong \frac{\left[\left(\frac{i}{2V_u S^{\frac{1}{2}}} \right)^2 + \frac{\frac{1}{2} - X_1}{V_1} \right]}{V_e/V_0} \quad (6)$$

$$\text{或 } Q_m^{5/3} \cong \bar{V} M_c \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left[\left(\frac{i}{2V_u} \right)^2 \frac{1}{S} + \frac{\frac{1}{2} - X_1}{V_1} \right] \quad (7)$$

式中 Q_m ——吸水倍率;
 V_u ——结构单元体积;
 $\frac{i}{V_u}$ ——固定在树脂上的电荷浓度;
 S ——外部溶液的电介质的离子强度;
 $\frac{\frac{1}{2} - X_1}{V_1}$ ——水同高分子电介质网络的亲和力;
 V_e/V_0 ——树脂的交联密度;
 $\bar{V}$ ——高分子比体积;
 M_c ——交联点间的分子量;
 M ——高分子平均分子量。

(6)式中分子的第一项表示渗透压,第二项表示与水的亲和力,此两项之和表示吸水能力,分母 $\frac{V_e}{V_0}$ 代表交联密度。交联密度小即交联剂用量少,聚合物未形成三维网状结构,宏观上表现为水溶性、故吸水率低,随着交联剂用量的增加,聚合物网状结构形成,聚合物吸水率提高、当交联剂用量增加到一定程度时,吸水率最高,当交联剂用量再增加,即交联密度增加,(3)式中分母增大,其吸水率低,这是因为聚合物离子网络结构中的交联点增多,交联点之间的网络变短,网络结构中微孔变小,交联密度增加,故聚合物吸水率下降。

总而言之,吸水能力的大小与高分子电介质的电离浓度和树脂的交联密度有密切关系。

当吸收盐水时,由于盐水的离子强度(S)远大于淡水的离子强度,因此,吸水能力明显下降。

对于非电介质树脂,在公式(6)中分子仅有一项,故比高吸水性树脂吸水能力差,不具有高吸水性。

当高吸水性树脂吸水后,形成凝胶状物,显示出弹性行为,其弹性模量 G 与交联密度成正比

$$G = RT \frac{V_e}{V_0} \quad (8)$$

理论和实验都证明,交联密度小,其吸水率高,则弹性模量低。交联密度大,其吸水率低,则弹性模量高。所以在实际应用时,既要考虑高吸水性树脂的吸水倍数,又要考虑凝胶要有一定的强度,这两者要兼顾。

4 吸水状态

4.1 吸水实质

自然界中能吸水的物质很多,按其吸附水的性质来分,基本上分2类,一类是物理吸附,象传统的棉花、纸张、海绵等,其吸附主要是毛细管的吸附原理,所以此类物质吸水能力不高,只能吸收自身重量的20倍水,一旦有压力,水便会从中流出。另一类是化学吸附,通常是通过化学键的方式把水和亲水性物质结合在一起成为一个整体。此种吸附结合很牢,加压也不能把水放出。

高吸水性树脂是由三维空间网络构成的聚合物,它的吸水,既有物理吸附,又有化学吸附,所以,它能吸收成百上千倍的水。

4.2 高吸水性树脂与水的作用

当水与高分子表面接触时,有3种相互作用,一是水分子与高分子电负性强的氧原子形成氢键结合;二是水分子与疏水基团的相互作用;三是水分子与亲水基团的相互作用。

高吸水性树脂本身具有的亲水基和疏水基与水分子相互作用形成自为水合状态。树脂的疏水基部分可因疏水作用而易于折向内侧,形

成为不溶性的粒状结构,疏水基周围的水分子形成与普通水不同的结构水。图1是高分子亲水基周围水的构造模型^[5]。

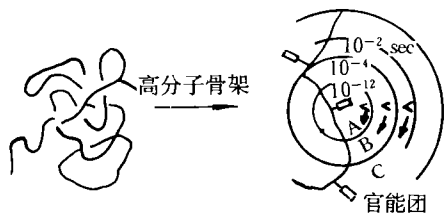


图1 高分子亲水基周围水的构造模型

V: 水分子; A: 不冻水

B: 抱束水; C: 自由水

用 DSC、NMR 分析、高吸水性树脂处于凝胶状态时,存在大量的冻结水和少量的不冻水。发现亲水性水合,在分子表面形成厚度为0.5~0.6nm 的2~3个水的分子层。第一层,极性离子基团与水分子通过配位键或氢键形成的水合水。第二层,水分子与水合水通过氢键形成的结合水层。由此计算,水合水的总量不超过6~8mol 水/g 极性分子,这些水合水的数量与高吸水性树脂的高吸水量相比,相差2~3个数量级,由此可见高吸水性树脂的吸水,主要是靠树脂内部的三维空间网络间的作用,吸收大量的自由水贮存在聚合物内,也就是说,水分子封闭在边长为1~10nm 聚合物网络内,这些水的吸附不是纯粹毛细管的吸附,而是高分子网络的物理吸附。这种吸附不如化学吸附牢固,仍具有普通水的物理化学性质,只是水分子的运动受到限制。

4.3 高吸水性树脂的离子网络

高吸水性树脂在结构上是轻度交联的空间网络结构,它是由化学交联和树脂分子链间的相互缠绕物理交联构成的。吸水前,高分子长链相互靠拢缠在一起,彼此交联成网状结构,从而达到整体上的紧固程度。

高吸水性树脂可以看成是高分子电介质组成的离子网络和水分的构成物。在这种离子网络中,存在可移动的离子对,它们是由高分子电介

质的离子组成的。其离子网络结构如图2。

高吸水性树脂的吸水过程是一个很复杂的过程。吸水前,高分子网络是固态网束,未电离成离子对,当高分子遇水时,亲水基与水分子的水合作用,使高分子网束张展,产生网内外离子浓度差。如高分子网结构中有一定数量的亲水离子,从而造成网结构内外产生渗透压,水分子以渗透压作用向网结构内渗透。同理,如被吸附水中含有盐时,渗透压下降,吸水能力降低、由此可见,高分子网结构的亲水基离子是不可缺的,它起着张网作用,同时导致产生渗透功能。亲水离子对是高吸水性树脂能够完成吸水全过程的动力因素,这一点也可从(6)式中看出。高分子网结构特有多量的水合离子,是高吸水性树脂提高吸水能力,加快吸水速度的另一个因素。

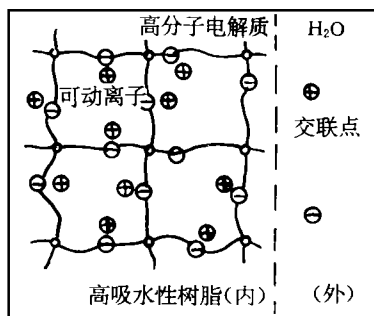


图2 高吸水性树脂的离子网络

高吸水性树脂三维空间网络的孔径越大,吸水率越高,反之,孔径越小,吸水率越低。树脂的网络结构是能够吸收大量水的结构因素。

4.4 吸水性和保水性

从热力学观点看,化学位 $\Delta\mu_1 < 0$, 或者自由能 $\Delta G < 0$, 水在分子相中稳定,水能渗入到高分子相中,直到满足平衡($\Delta\mu_1 = 0$)为止,如果 $\Delta G > 0$,则水在高吸水性树脂中膨胀就受到限制^[4,6~8]。

吸水和保水是一个问题的两个方面,在一定温度和压力下,高吸水性树脂能自发地吸水,水进入到树脂中,使整个体系的自由能降低,直到满足平衡为止。如水从树脂中放出,使自由能

升高,不利于体系的稳定。

薛景云通过差热分析表明^[10],高吸水性树脂吸收的水在150℃以上时,仍有50%的水封闭在水凝胶的网络中,当温度达到200℃时,水分子的热运动超过高分子网络的束缚力后,水才挥发逸出。因此,在常温下,加多大的压力,水也不从高吸水性树脂中溢出。

另外,高吸水性树脂的吸水能力还与网络链上的离子密度和所吸附介质等因素有关,这已被增田房义等实验所证明。

5 参考文献

- 1 Flory P J. Principles of polymer Chemistry 1930,589
- 2 滝沢章. 化学工业(日),1976(27):618
- 3 平井良行等. 表面(日),1988,Vol26, No2:123~129
- 4 小林隆俊. 高分子(日),1987(8):612~615
- 5 高桥彰. 化学工业(日),1987(7):194~197
- 6 田中丰一. 高分子(日),1986(35):236
- 7 温品谦二. 有机合成化学(日),1980,38(6):546
- 8 增田房义. 工业材料(日),1981,29(8):40
- 9 刘廷栋. 合成树脂及塑料,1988(4):66~67
- 10 薛景云. 化学与粘合,1986(3):180~183

Water Absorbing Mechanisms of High Water Absorbent Resin

Liu Tingdong, Liu Jing

(The Department of Material Science and Engineering Tianjing University Tianjing 300072)

Summary High water absorbent resin can absorb several hundred times and several thousand times as much water as its own weight, owing to its high capacity for absorbing water, high degree of water retention under pressure, High water absorbent resin was a three-dimensional network polymer, it was polyelectrolytes. Polymer chains making up the network contain ionizable group and mobile electrolyte ions. The concentration of mobile ions will always be greater in the gel than outside because, Consequently the osmotic pressure of solution inside will exceed that of the external solution. The water absorbent mechanisms of high absorbent resin was explicated by thermodynamic formulation of Flory-Huggins.

Key words High water absorbent resin, Water absorbing mechanisms, Ionic networks, Polymer gel

(上接第191页)

Spectra properties of Conducting Polymers

Ma Jinku, Zhou Xinwo, Ni Jihua

(Beijing Institute of Technology, Institute of Chemical Engineering and Materials, Beijing 100081)

Summary This paper has reviewed the UV-VIS, IR, Far-IR and microwave of Conducting Polypyrrole and Polythiophene, and analysed the relation of spectra properties between structure. It also discussed the practical application of conducting polymers spectra properties.

Key words Conducting polymer, Dope, Structure of energy levels