

聚天门冬氨酸高吸水性树脂吸水率测定方法的研究

赵颖 方莉 谭天伟

(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘要: 试验采用常用的吸水量测定方法考察聚天门冬氨酸吸水树脂的吸水性能, 得出茶袋法更适合对其性能研究, 采用此法测定吸水率的最适条件为: 干树脂质量为 0.2 g; 在标有刻度的水槽中同时测定若干个样品; 凝胶态树脂在吸水 1, 6, 24 h 后测定吸水率; 白色块状(含粉末状)树脂在吸水 10, 30 min, 10, 22 h 后测定吸水率。文中还探讨了树脂的外部形态及内部结构对其吸水性能的影响, 发现白色块状和粉末状树脂的吸水率和吸水速度高于凝胶态树脂, 树脂外观结构越疏松吸水速度越快。

关键词: 聚天门冬氨酸; 高吸水性树脂; 吸水性能; 分析方法

中图分类号: O631.1

引言

高吸水性树脂自 20 世纪 70 年代初问世以来^[1-2], 因其奇特的性能和可观的应用前景, 发展极其迅速, 特别是生物可降解性树脂在以“环境友好”为主题的今天引起人们极大的兴趣。聚天门冬氨酸高吸水性树脂是一种含有强亲水性基团, 具有良好生物可降解性的新型功能高分子材料。吸水率是衡量高吸水性树脂吸水性能的一项基本指标, 至今仍未有统一的测定方法及条件。目前国内对聚天门冬氨酸高吸水性树脂这种新型的超强吸水剂研究的比较少, 国外有采用茶袋法测定吸水率的报道^[3-4], 但没有对测定条件进一步优化。本文就聚天门冬氨酸高吸水性树脂的吸水率测定方法和条件进行研究, 望能为吸水率的测定提供一种方便快捷的方法。

1 实验部分

1.1 样品

采用自制的不同形态的聚天门冬氨酸高吸水性树脂: 凝胶态和白色块状(不同致密程度)。

1.2 实验仪器与设备

分析天平, 真空烘箱, 量筒(500, 100, 50 mL), 烧杯(1000 mL), 自制滤袋(滤布为 0.05 mm, 袋上无

缝), 秒表。

1.3 吸水率测定方法

制得的树脂量少(不适于搅拌停止法)、吸水速率不快(不适于毛细管法)、粒径较小等特点, 采用普遍使用的过滤法^[2, 5-9]、茶袋法^[9-12]和凝胶烘干法^[13]测定产品的吸水率, 最终确定最适合于聚天门冬氨酸高吸水性树脂的吸水率测定方法, 并确定此法的最适条件。

1.3.1 不同吸水时间下的吸水率 在干树脂质量 0.2 g、起始加水量 2000 倍、沥干 10 min 的条件下, 用茶袋法和过滤法分别测定凝胶态和白色块状(不同致密程度)两种形态的吸水树脂在不同吸水时间下的吸水情况, 在 0~24 h 内每隔 2 h 测一次吸水率。

1.3.2 不同干树脂质量下的吸水率 起始加水量为 2000 倍、沥干 10 min、在选定的饱和吸附时间下, 用茶袋法和过滤法分别考察致密程度中等的白色块状与凝胶态的自制聚天门冬氨酸高吸水性树脂在 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0 g 不同干树脂质量下的吸水率。

1.3.3 不同起始加水量下的吸水率 干树脂质量 0.2 g、沥干 10 min、在选定的饱和吸附时间下, 用茶袋法和过滤法分别考察致密程度中等的白色块状与凝胶态的自制聚天门冬氨酸高吸水性树脂在 750, 1000, 1250, 1500, 2000 倍的不同起始加水量下的吸水率。

1.3.4 茶袋法与凝胶烘干法的比较 首先用茶袋法在温度为 23℃、湿度为 55%、干树脂量为 0.2 g、

收稿日期: 2004-03-09

基金项目: 国家“十五”攻关项目(2002BA313B02); 国家自然科学基金项目(50373003)

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

E-mail: zhaoyingbio@sina.com

起始加水量 2 000 倍、沥干 10 min 的条件下测定两种白色块状树脂的吸水率后,把它们分别倒入两个培养皿中,在自然干以及常压、80 的条件下采用凝胶烘干法测其吸水率。

1.4 数据处理

分别以吸水时间、干树脂质量、起始加水量为横坐标,吸水率为纵坐标作图。

过滤法测吸水率的计算公式

吸水率(g/g) = [加入水的质量(g) - 沥出水的
质量(g)] / 干树脂质量(g)

茶袋法、凝胶烘干法测吸水率的计算公式

吸水率(g/g) = [凝胶质量(g) - 干树脂质量
(g)] / 干树脂质量(g)

2 实验结果与讨论

2.1 茶袋法与过滤法的比较

对于同一种高吸水性树脂来说,影响其吸水率的因素有树脂形态、干树脂质量、起始加水量等;而不同形态树脂的饱和吸附时间不同。通过上述的过滤法与茶袋法,考察以上诸多因素对树脂吸水性能的影响,从而进一步比较这两种分析方法。

2.1.1 不同吸水时间下的吸水率 如 1.3.1 所述,结果如图 1~3 所示。从图 1 可知,对于凝胶态的聚天门冬氨酸高吸水性树脂来说,用过滤法和茶袋法得到的饱和吸附时间分别为 16 h 和 10 h。

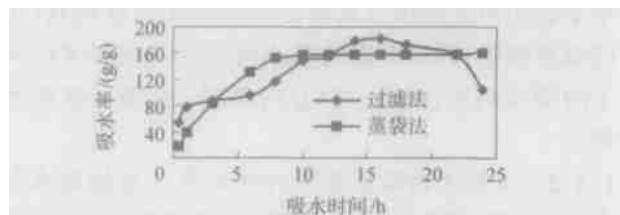


图 1 吸水时间对凝胶态树脂吸水率的影响

Fig. 1 Effect of water-absorbent time on water absorption capacity of the glue-shape resin

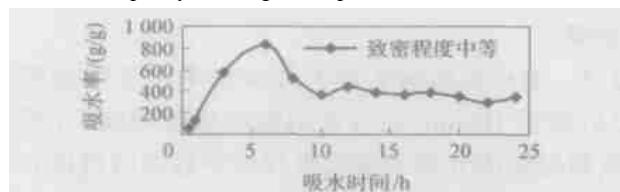


图 2 过滤法测吸水时间对白色块状树脂吸水率的影响

Fig. 2 Effect of water-absorbent time on water absorption capacity of the white cube-shape resin determined by filtration method

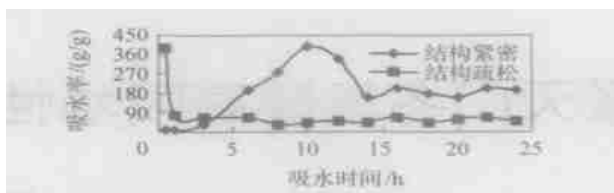


图 3 茶袋法测吸水时间对白色块状树脂吸水率的影响

Fig. 3 Effect of water-absorbent time on water absorption capacity of the white cube-shape resin determined by tea-bag method

针对图 3 中结构疏松的白色块状树脂,进一步细化 6 h 以前的吸水率数据,结果发现其吸水率最高出现在 20~25 min。由图 2 和图 3 可知,对于白色块状树脂来说,随着致密程度的降低其饱和吸附时间缩短。这是因为结构越疏松,越易形成小块,其比表面积越大,与水接触的面积越大,单位时间内的吸水量就越多,即吸水速度越快,从而达到吸水率最大的时间就短。

从图 1 至 4 中可知,特别是白色块状树脂,达到饱和吸附时间以后吸水率下降很快。从表面结构上看,树脂从水凝胶变成了溶胶。这主要因为:树脂交联聚合程度较低,随着浸泡时间的延长,从微观结构上说,键与键之间的作用力变小,高分子网络结构开始疏松,这会使吸水率下降,因此结构越疏松的树脂吸水率下降越快。

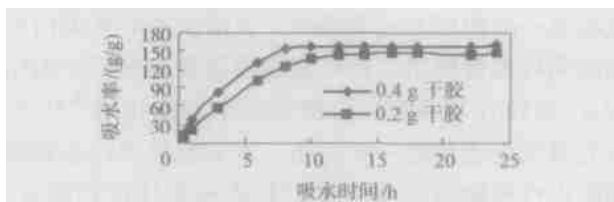


图 4 不同干树脂质量下的凝胶态树脂的吸水率

Fig. 4 Water absorption capacity of the glue-shape resin under different dry masses

2.1.2 不同干树脂质量下的吸水率 首先考察饱和和吸附时间是否受干树脂质量的影响。采用茶袋法测不同质量的凝胶态树脂的饱和吸附时间,结果如图 4 所示。可见,干树脂质量的变化对树脂饱和吸附时间的影响并不显著。

如 1.3.2 所述,结果如图 5 和 6 所示。实验中发现,白色块状的聚天门冬氨酸高吸水性树脂干树脂量越少,测得的吸水率越高。但是随着浸泡时间的延长,白色块状树脂的可溶部分增多,干树脂量太小很难准确反映其吸水性能,因此选定粉末状树脂的最适干树脂量为 0.2 g。对于凝胶态的树脂来说,

两种方法都是在干树脂质量 0.1 ~ 0.4 g 范围内的吸水率变化不大,出于节省原料的角度考虑,同样选择在 0.2 g 的干树脂量下测吸水率。

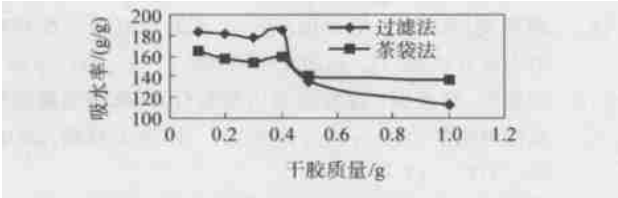


图 5 干树脂质量对凝胶态树脂吸水率的影响
Fig. 5 Effect of dry mass on water absorption capacity of the glue-shape resin

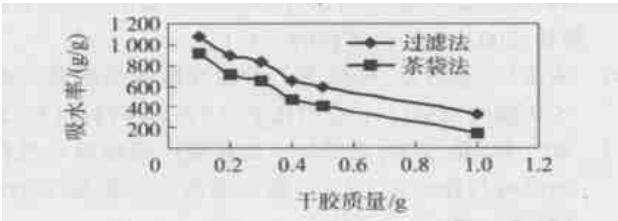


图 6 干树脂质量对白色块状树脂吸水率的影响
Fig. 6 Effect of dry mass on water absorption capacity of the white cube-shape resin

2.1.3 不同起始加水量下的吸水率 如 1.3.3 所述,结果如图 7 和 8 所示。可以看出起始加水量越大越有利于准确反映树脂的吸水性能,因此应保证起始加水过量的情况,但从节约能源的角度来说又

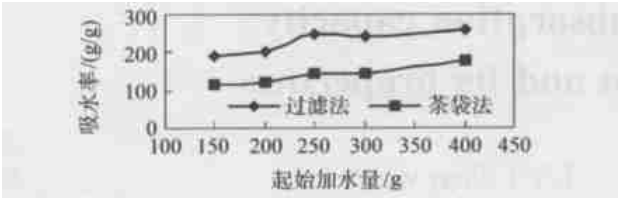


图 7 起始加水量对凝胶态树脂吸水率的影响
Fig. 7 Effect of initial water volume on water absorption capacity of the glue-shape resin

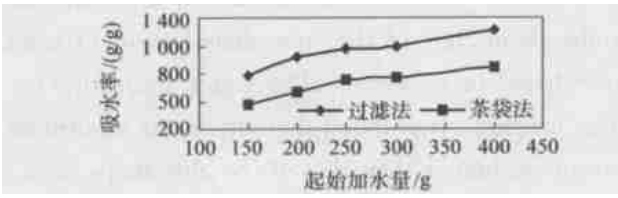


图 8 起始加水量对白色块状树脂吸水率的影响
Fig. 8 Effect of initial water volume on water absorption capacity of the white cube-shape resin

不能无限加大起始加水量。本文选定在一个大水槽上标好刻度,同时考察若干个样品的吸水性能,这样既可以保证起始加水量足够大,又能使滤袋每次的

浸泡位置一致,从而消除同一批样品测量时的系统误差。

2.1.4 不同形态树脂的吸水率 综合以上数据可知,白色块状和粉末状树脂的吸水率和吸水速度高于凝胶态树脂,树脂外观结构越疏松吸水速度越快。这是由于白色块状和粉末状树脂交联密度低,水分子容易渗入树脂中使树脂膨胀,进一步亲水而凝胶化,其吸水倍率高;而且其颗粒小,比表面积比凝胶态树脂大,因此吸水速度快。然而,凝胶态的吸水树脂交联密度高,没有水进入的余地,或者说水渗入使其膨胀的能力很低,所以吸水能力差。另外,由 Flory Huggins 公式可知,吸水树脂的吸水倍率 ($Q^{5/3}$) 与交联密度 (V_e/V_o) 成反比^[9]。

2.2 茶袋法与凝胶烘干法的比较

如 1.3.4 所述,将两种方法测得的吸水率加以对比,结果见表 1。在自然干燥的条件下,凝胶烘干法测得的吸水率比茶袋法小 14.2 %。由于干燥时间较长,培养皿敞口放置,干树脂中夹杂一些灰尘会使干树脂质量偏大,即吸水率公式中的分母偏大,计算出的吸水率偏小。与此相反,在常压、80 的条件下,凝胶烘干法测得的吸水率是茶袋法的 2.1 倍。这是因为大于 40 的高温使树脂严重降解,造成干燥后的干树脂质量减少很多,则测得的吸水率数据误差很大。

表 1 茶袋法与凝胶烘干法得到的吸水率

干燥条件	吸水率(g/g)	
	凝胶烘干法	茶袋法(23℃,湿度为 55 %)
自然干	557.24	649.48
常压、80	1962.83	935.94

2.3 适合于聚天门冬氨酸高吸水树脂的吸水率测定方法及吸水时间的确定

实验过程中发现对于交联程度较小的白色块状树脂来说,过滤法比茶袋法更容易兜水而引起误差,因此过滤法所测数值比茶袋法所测数值偏高,一般相对误差在 27 %左右;本文改进了茶袋法中减量法得到吸水量这一步骤,使兜水引起的误差基本消除。另一方面,茶袋法可以一次测定多个吸水时间下的吸水量,同时得出不同时间段下的吸水速度,有利于树脂性能的进一步研究;其余两种方法只能一次测定一个吸水时间点,造成实验繁琐且原料需要量更

多。现今国内外普遍使用的茶袋法虽然也存在一些局限性,但数据误差更小,操作更方便,更适合于对聚天门冬氨酸高吸水树脂性能的研究。本文在选择吸水时间时,既要考虑到能反映出树脂的吸水性能(吸水速度和饱和吸附时间),又能反映树脂质量的优劣(吸水率开始下降和降到最低点的时间)。因此,凝胶态树脂在吸水 1,6,24 h 后测定吸水率;白色块状(含粉末状)树脂在吸水 10,30 min,10,22 h 后测定吸水率。

参 考 文 献

- [1] 林润维,黄毓礼. 吸水性树脂吸水性及保水性的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(4):117-118
- [2] 闫 辉,张丽华,周秀苗. 高吸水性树脂吸水率过滤法测定条件的标准化研究[J]. 应用化工,2001,30(2):38-41
- [3] Tomida Masayuki, Yabe Masayoshi, Arakawa Yukiharu, *et al.* Preparation conditions and properties of biodegradable hydrogels prepared by γ -irradiation of poly(aspartic acid)s synthesized by thermal polycondensation[J]. Polymer, 1997, 38(11): 2791-2795
- [4] Nagatomo Akinori, Tamatani Hiroaki, Ajioka Masanobu, *et al.* Superabsorbent polymer and process for producing same[P]. USA, 5525682. 1996-01-11
- [5] 张玉红,邹其超,何本桥,等. CPE/P(AA-AM)吸水膨胀弹性体吸水性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(6):171-173
- [6] 路建美,朱秀林,纪顺俊,等. 二元共聚高吸水性树脂的合成及性能[J]. 石油化工,1998,27(5):332-335
- [7] 李登好,赵登山. 淀粉接枝丙烯酸/丙烯酰胺类超强吸水性树脂的合成与性能研究[J]. 化学工程师,2001,84(3):12-13
- [8] 蒋笃孝,宗岭瑛,罗新祥. 高吸水性树脂的制备及交联剂对树脂吸水性能的影响[J]. 化学与粘合,1998(1):1-3
- [9] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 第二版. 北京:化学工业出版社,2002,404-405;380-381
- [10] 宋彦凤,崔占臣,陈欣芳. 耐盐性聚丙烯酸盐类高吸水树脂的制备[J]. 应用化学,1995,12(1):117-118
- [11] 翟 鹏,徐茂田,姜芳婷. 交联聚丙烯酸吸水性树脂的结构与性能研究[J]. 商丘师范学院学报,2000,16(4):79-82
- [12] 程伟红. 高分子吸水树脂的特性及测定方法[J]. 分析检验,2002(2):55-56
- [13] 杨艳春,于 秦,王志诚,等. 高吸水性树脂吸水能力的测定方法探讨[J]. 河南化工,1999(2):29-30

Measurement of water absorption capacity of polyaspartic acid resin and its properties

ZHAO Ying FANGLi TAN Tian-wei

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Different methods for determining the water absorption capacity and rate of polyaspartic acid resins were studied, and the results show that the tea-bag method is optimum. The optimum conditions are: the water-absorbent time of the glue-shape resin 1,6,24 h; the water-absorbent time of the cube-shape (powder) resin 10,30 min,10,22 h; the dry mass 0.2 g; the initial water volume should be excessive. The water absorption capacity tests were conducted on the polyaspartic acid resins by this method. It is found that the water absorption capacity and rate of the cube-shape (powder) polyaspartic acid resin are higher than that of the glue-shape resin. The looser the resin structure is, the higher the water absorption rate is.

Key words: polyaspartic acid; high water-absorption capacity resin; water-absorption property; analysis

(责任编辑 云志学)