

聚乙烯接枝马来酸盐离聚体吸水性能的研究^{*}

席世平 周健华 刘振兴

(中山大学化学与化工学院, 广州 510275)

摘 要 系统地研究了多种不同聚乙烯接枝马来酸盐离聚体中不同金属离子、不同中和摩尔比、不同羧基含量随时间变化对离聚体吸水性能的影响规律, 为离聚体的性能表征和应用提供必要的参数.

关键词 离聚体, 吸水性能

分类号 O 631.2

离聚体是近年来发展迅速的一类高分子材料, 由于高分子链上可离子化基团被金属离子中和形成了相应的结构单元及相互聚集构成的离子聚集微区, 赋予离聚体许多独特的性能^[1~5]. 下面从离聚体的化学物理功能的角度, 研究了一类新型离聚体—马来酸盐型离聚体对吸水性能的影响规律. 这对离聚体的性能表征和提供应用参数方面有着重要的意义.

1 实验部分

1.1 离聚体的制备 在合成聚乙烯接枝马来酸酐的基础上, 控制不同金属盐的用量, 经溶液法制得相应不同羧基含量及不同中和度的离聚体^[6].

1.2 实验方法 在油压机上, 将离聚体压成片状, 于 60℃ 下真空干燥至恒重, 置于有饱和水蒸气气氛的容燥器内, 在不同时间内取出吸水试样, 迅速用滤纸吸除表面水分后称重, 并按下列公式计算:

$$\text{吸水率} = \frac{\text{吸水后试样重} - \text{吸水前试样重}}{\text{吸水前试样重}} \times 100$$

2 结果与讨论

马来酸盐型离聚体是不溶于水的, 但由于羧酸盐链节的存在和它们所含有的金属离子以及基体中不同含量的羧基, 都在不同程度上赋予离聚体一定的吸水性, 从而影响离聚体的性能, 因此有必要认识其吸水规律.

2.1 不同离聚体对吸水性的影响 在一定温度下具有相同羧基含量及中和摩尔比的碱金属、碱土金属、过渡金属离聚体, 随时间的增加, 其吸水率的相应变化规律如图 1 所示. 实验表明, 各离聚体的吸水率随时间的增加而增加, 开始时, 吸水速率增加很快, 但达到一定值后, 变化趋于平稳. 三者中, 碱金属离子离聚体的吸水性尤为显著, 碱土金属离子离聚体次之, 过渡金属离子离聚体的吸水性最弱. 它们的吸水率大小顺序为: 钾离聚体 > 钠离聚体 >> 钙离聚体 > 镁

^{*} 广东省自然科学基金 (960008) 资助项目

收稿日期: 1996-09-23 席世平, 女, 59 岁, 教授

离聚体 $\gg$ 锌离聚体 $>$ 镉离聚体。

这是由于碱金属离子和碱土金属离子离聚体中,通过偶极-偶极相互作用形成的离子聚集体,一般比较松散,水分子易于扩散和渗透,故吸水性较强;因为碱土金属离子离聚体的静电作用比碱金属离子离聚体的更强,其离子聚集体的结构较为紧密,所以吸水性相对不如碱金属离子离聚体。对于过渡金属离子离聚体,由于配位结构单元形成及其在库仑力作用下,其离子聚集体较前两者更为紧密,在一定程度上制约了水分子的扩散和渗透,因而吸水性最差。

从硬、软酸碱理论的角度来看, H_2O 是硬碱,碱金属离子 (Na^+ , K^+) 和碱土金属离子 (Mg^{2+} , Ca^{2+}) 均为硬酸,根据“硬亲硬”和“软亲软”的原则,它们与水结合的能力较强,故吸水性较大;而过渡金属离子 (Zn^{2+} , Cd^{2+}) 是软酸,它与水的配位能力很弱,所以吸水性很差。

由实验可见,离聚体的等温吸水过程包含着快慢两个方面。在水蒸气气氛中,水分子首先吸附在裸露于表面易于接触的离子聚集区,破坏了其相对的有序结构,这是一个快过程;继而水分子逐渐扩散和渗透到离聚体基体中,进一步与原先不易接触的分散于基体内部的离子聚集微区相缔合,这是一个慢过程。因而呈现出开始时随时间延长,吸水量迅速增大,继而逐步趋缓,饱和吸附后达到最大值。

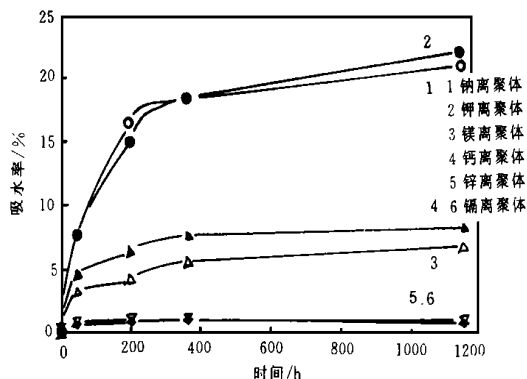


图 1 不同离聚体的吸水率曲线

Fig. 1 The curve of water absorption of the different ionomers

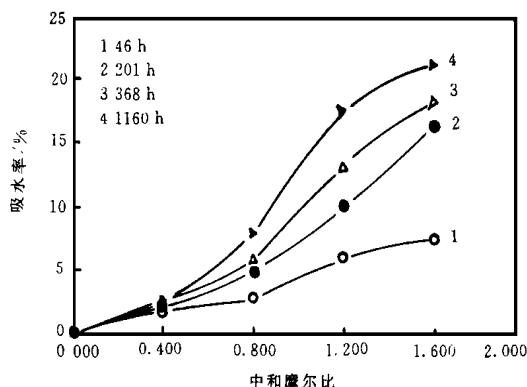


图 2 不同中和摩尔比的钠离聚体的吸水率曲线

Fig. 2 The curve of water absorption of Na-ionomers at varying degree of neutralization

2.2 不同中和程度的离聚体对吸水性的影响 具有不同中和摩尔比的钠离聚体在 $20^{\circ}C$ 时的等温吸水性规律如图 2 所示。实验表明,钠离聚体随中和程度的增加,其吸水率呈相应增加趋势。这是因为中和程度增加,钠离聚体的离子聚集微区随之增大,有利于水分子的吸收与渗透。同时也看到,在离子浓度较低时,离聚体的吸水量较少,此时多重离子对起主要作用;离子浓度超过一定量时,吸水量就增加较多,此时离子簇起主要作用,增强了离聚体的吸水能力。

2.3 不同羧基含量的离聚体对吸水性的影响 具有不同羧基含量的离聚体在 $20^{\circ}C$ 时对吸水性的影响如表 1 所示。

表 1 不同羧基含量的钠离子聚体对吸水率的影响

Tab. 1 Effect of Na-ionomer of carboxylic content
on the water absorption /%

羧基含量 /(mol ^o kg ⁻¹)	时 间 /h			
	46	201	368	1 160
51. 8	3. 90	6. 89	9. 05	11. 37
70. 0	7. 62	16. 40	18. 35	21. 28

中和度为 100% ,温度为 20℃

由表 3所示，随羧基含量的增大，在不同时间下均呈现吸水率持续增大的规律。这是由于羧酸含量增大，离子微区的密度增加，从而导致吸水率增大。

参 考 文 献

1 Holliday L. Ionic Polymer. London: Applied Science Publishers, 1975. 143
2 王洪祚, 杨廷武. 离子聚合物的结构表征 (II). 功能高分子学报, 1989, 2 (3): 211
3 Earnest T R Jr, Macknight W J. Effect of hydrogen bonding and ionic aggregation on the melt rheology of an ethylene- methacrylic acid copolymer and its sodium salt. J Polym Sci (Aphysics Edition), 1978, 16 (1): 143
4 谢洪泉. 弹性体的改性技术. 合成橡胶工业, 1990, 13 (6): 442
5 王洪祚, 宋桂珍. 离子聚合物的化学物理功能研究. 高分子学报, 1991 (6): 733
6 周健华, 席世平, 刘振兴. 聚乙烯接枝马来酸盐离子聚体 FTIR 的研究. 功能高分子学报, 1997, 10 (2): 265- 271

Studies on Water Absorption of the Ionomers Based
on Polyethylene Grafted Maleate

Xi Shiping^{} Zhou Jianhua Liu Zhenxing*

Abstract The effects of metal ionic, degree of neutralization, carboxylic content on water absorption of ionomers based on polyethylene grafted maleate were studied in detail in this paper.

Keywords ionomer, water absorption