

AA/AM/AMPS 高吸湿性树脂的制备及其吸湿放湿性能研究

蒋磊¹, 黄红军¹, 李志广¹, 万国顺¹, 王冠²

(1. 军械工程学院先进材料研究所, 河北石家庄 050003;
2. 山东德州实华化工有限公司, 山东德州 253007)

摘要: 采用水溶液聚合, 以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为原料, 合成了AA/AM/AMPS高吸湿性树脂, 对其吸放湿性能进行了测试, 分析了其吸放湿机理, 发现该材料能够随着环境湿度的变化, 自发且快速地吸湿放湿, 在90%相对湿度(RH)下其平衡吸湿量可达2.19 g/g, 且在吸湿48 h内即可达到1.04 g/g, 其性能优于无机吸湿材料、部分文献所载高分子吸湿材料及前期制备的AA/AM高吸湿性树脂, 可广泛应用于防潮及防腐蚀包装中。

关键词: 高吸湿性树脂; 丙烯酸(AA); 丙烯酰胺(AM); 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS); 吸湿性能
中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4320(2011)01-0059-02

Preparation of AA/AM/AMPS high moisture absorptive resin and study on its capability in moisture absorption and desorption

JIANG Lei¹, HUANG Hong-jun¹, LI Zhi-guang¹, WAN Guo-shun¹, WANG Guan²

(1. Institute of Advanced Materials, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;
2. Shandong Dezhou Shihua Chemical Industry Co., Ltd., Dezhou 253007, China)

Abstract: By means of water solution polymerization, a high moisture absorptive resin is prepared by acrylic acid (AA), acrylamide (AM) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS). This resin can absorb and release humidity quickly by itself with the environmental humidity changing. The maximum absorbency of this hygroscopic resin is 2.19 g/g in 90% RH, and its absorbency before 48 hours can reach 1.04 g/g. Its capability is better than inorganic hygroscopic material, and other polymer materials in some papers and our pre-prepared AA/AM high moisture absorptive resin. It can be widely used in moistureproof or anti-corrosion packaging.

Key words: high moisture absorptive resin; acrylic acid (AA); acrylamide (AM); 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS); moisture absorptive capability

在武器装备的储存和运输过程中, 湿度变化是普遍存在且影响较大的一个因素。事实表明, 随着储存环境湿度的改变, 弹药的性能也会发生变化, 使其可靠性降低^[1]。目前, 军械包装防潮采取的主要措施是密封包装和在包装容器内加入硅胶、氯化钙等, 存在湿容量小或重复利用率低等缺点, 故需要开发新型材料以适应弹药储运要求。高吸湿性树脂是一种新型功能高分子材料, 它以高吸水性树脂为基础, 具有优异的吸湿、保湿性能。相对于无机吸湿材料如变色硅胶、无机盐等, 高吸湿性树脂具有湿容量大、无腐蚀、无污染且可重复利用等一系列优点^[2]。笔者在前期研究基础上, 以AA、AM、AMPS为原料, 合成了一种新型高吸湿性树脂。

1 实验部分

1.1 主要原料

AA、AMPS, 均为工业级; AM、过硫酸钾、N、N'-

亚甲基双丙烯酰胺、氢氧化钠, 均为分析纯; AA/AM高吸湿性树脂, 自制; 变色硅胶; 矿物干燥剂。

1.2 高吸湿性树脂的制备

在磁力搅拌下, 将AMPS水溶液与AA以一定比例混合, 用NaOH水溶液滴定至一定中和度, 加入一定量AM继续搅拌至完全溶解。之后放入70℃烘箱中加热, 待溶液升温至70℃时, 加入交联剂N、N'-亚甲基双丙烯酰胺和引发剂过硫酸钾, 反应5 h。经100℃干燥后粉碎、过筛即得产品。

1.3 吸湿性能测定

准确称取一定量样品均匀平铺于直径10 cm的培养皿上, 培养皿和温湿度记录仪置于25℃、90% RH的环境中, 定期取出样品称重, 当质量不再变化时即达吸湿平衡。

产品吸湿量按式(1)计算。

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

式中, Q为样品的吸湿量(g/g); m₁为样品干燥时

质量(g); m_2 为样品吸湿后质量(g)。

1.4 放湿性能测定

将经过吸湿性能测定达到吸湿平衡的样品培养皿置于 25℃、40% RH 的环境中放湿, 定期取出称重, 以式(1)计算其 Q 值。

2 结果与讨论

2.1 材料的吸、放湿性能测定结果

图 1 为制备的 AA/AM/AMPS 高吸湿树脂的吸湿及放湿曲线。曲线 1 为干燥样品在 25℃、90% RH 下吸湿量 Q 随时间 t 变化的曲线; 曲线 2 为吸湿平衡后样品在 25℃、40% RH 下含湿量随 t 变化的曲线。经对比发现, 样品初期吸、放湿速率较快, 2 天内吸湿量即达 1.04 g/g。后期速率逐渐变慢并趋于恒定。放湿较快, 1 天内即可达放湿平衡。另外, 由放湿曲线还可以看出, 在放湿平衡时, 树脂还有 0.3 g/g 的含湿量, 说明其在 25℃、40% RH 下具备一定的保湿能力。

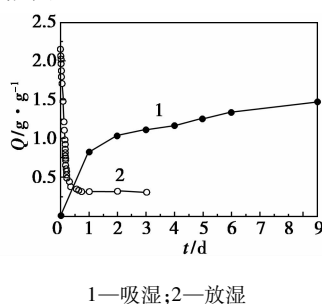
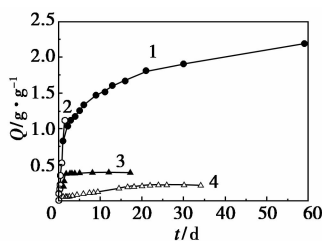


图 1 AA/AM/AMPS 高吸湿性树脂的吸湿及放湿曲线

2.2 与无机吸湿材料吸湿性能的比较

图 2 是在 25℃、90% RH 下本品和部分无机吸湿材料的吸湿曲线。从图 2 可以看出, 吸湿初期, 本吸湿树脂与无水氯化钙几乎具有相同的吸湿速率和吸湿量, 而变色硅胶和矿物干燥剂吸湿较慢。约 1 天之后, 氯化钙完全潮解变成溶液。继续吸湿一段时间后, 变色硅胶与矿物干燥剂陆续达到吸湿平衡,



1—AA/AM/AMPS; 2—无水氯化钙; 3—硅胶; 4—矿物干燥剂

图 2 AA/AM/AMPS 高吸湿树脂与部分无机吸湿材料的吸湿曲线

其平衡吸湿量分别为 0.39 g/g 和 0.22 g/g, 此时吸湿树脂的吸湿量仍在缓慢增加, 至 59 天时, 达到 2.19 g/g, 且仍保持凝胶状态。

由此可见, AA/AM/AMPS 高吸湿性树脂在吸湿速率和吸湿量方面都优于目前常用的变色硅胶和矿物干燥剂; 同时, 在初期吸湿速率相近的前提下, 其吸湿量、持续吸湿时间和吸湿后状态优于无水氯化钙。

本材料吸湿性能优于无机吸湿材料的原因在于物理吸附和化学吸附作用的“协同效应”。无机吸湿材料, 如硅胶、矿物等, 在吸湿时主要依靠自身结构中大量的毛细孔吸附水分子, 待孔隙填满即无法继续吸湿; 而氯化钙等无机盐, 主要通过潮解来吸湿, 吸湿后即成为溶液。而高吸湿性树脂分子具有三维网格结构, 可进行物理吸附, 又能依靠分子链上大量的亲水性基团进行化学吸附, 故其前期吸湿速度快且平衡吸湿量大; 大分子不易溶于水, 故其吸湿后状态较稳定。

2.3 与其他吸湿树脂吸湿性能的比较

表 1 为本材料与前期制备的 AM/AA 吸湿性树脂及部分文献[3-6]所载高分子吸湿材料的部分参数比较。从表 1 可以看出, 本材料在吸湿速率和吸湿量方面仍然具有一定优势。其原因可能是树脂中引入了具有更强亲水能力的磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)以及各种亲水基团协同作用所致。

表 1 本材料与一些高分子吸湿树脂的吸湿量比较

吸湿材料名称	24 h 吸湿量/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	最大吸湿量(25℃, 90RH)/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
AA/AM/AMPS 高吸湿性树脂	0.83	2.19
AA/AM 高吸湿性树脂	0.20	2.18
PVA 吸附性树脂	≤ 0.15	0.93
壳聚糖基调湿材料	≤ 0.40 (70RH)	0.476 (70RH)
魔芋超强吸水剂	≤ 0.45	≤ 1.50
聚丙烯酰胺(PAM)	≤ 0.55	≤ 0.55

3 吸湿性树脂的吸放湿机理分析

高吸湿性树脂的吸、放湿过程可以从 2 个方面来解释。即物理吸附过程和化学吸附过程。其中化学吸附过程为主要过程^[7]。

物理吸附过程是指空气中的水分子扩散到吸湿性树脂表面的过程, 由于高吸湿性树脂是网状的 (下转第 62 页)

原料的转化反应;第 3 部分是热交换部分,考虑煤层气的转化反应为放热反应,需要把过热的气体进行利用与热交换,主要设备是废热炉和冷却塔;最后一部分是甲醇的合成和精馏,得到目的产品,主要的步骤是首先对合成气脱硫净化,然后在合成塔中合成产品,最后对合成产品进行精馏。具体流程见图 1。

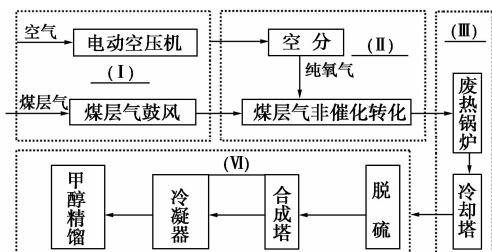


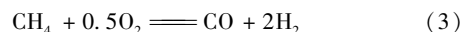
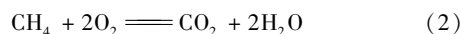
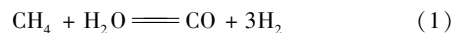
图 1 煤层气非催化转化制甲醇生产工艺流程图

3 工艺物料衡算

根据表 1 所提供的数据和图 1 设计的生产工艺,下面对煤层气非催化转化制甲醇生产工艺中所涉及的物料进行逐一计算。

3.1 转化炉物料衡算

按照图 1 可知,原料气首先进入转化炉。查阅文献可知,原料气在转化炉内主要发生下列 3 个反应:



在转化炉的物料计算,根据煤层气最大化综合利用的原则,笔者以甲烷和氧气完全转化进行计算,设计 45% 的甲烷按反应 (1) 进行,20% 的甲烷按反应 (2) 进行,35% 甲烷按反应 (3) 进行,则需通入氧气 3 372 m³/h;需加入水蒸气 375 m³/h;产生 CO₂ 1 500 m³/h;产生 CO 6 000 m³/h;产生 H₂ 15 375 m³/h。

转化炉内各物料衡算见表 2。

表 2 转化炉物料平衡表

项目	CH ₄	CO ₂	CO	N ₂
加入量/m ³ ·h ⁻¹	7500.0	15.0	0.0	6544.5
加入量/kg·h ⁻¹	5357.1	29.5	0.0	8180.6
流出量/m ³ ·h ⁻¹	0.0	1515.0	6000.0	6544.5
流出量/kg·h ⁻¹	0.0	2975.9	7500.0	8180.6
项目	H ₂ O	O ₂	H ₂	合计
加入量/m ³ ·h ⁻¹	375.0	4312.5	0.0	19217.25
加入量/kg·h ⁻¹	301.3	6160.8	0.0	20029.3
流出量/m ³ ·h ⁻¹	0.0	0.0	15375.0	29449.5
流出量/kg·h ⁻¹	0.0	0.0	1372.8	20029.3

注:体积流量与质量流量间换算按照:质量流量=(体积流量×气体分子质量)/22.4。

(上接第 60 页)

大分子,具有很大的表面积,有助于快速吸湿;化学吸附过程是水分从树脂表面扩散到内部的过程,由于高吸湿性树脂的外表面和内表面都富含强亲水性基团,如—SO₃H 和—COOH 基团等。水分子易于被吸附。同时,内表面的负离子基团间强烈的静电排斥作用使大分子链趋于伸展构象,水分子更容易进入凝胶内部,故初期吸湿较快且吸湿量较大。后期,随着水分子的进入,交联网络的孔隙变小,水分子扩散越发困难,导致吸湿变慢。

当树脂放湿时,树脂表面的水分子扩散到空气中,将使交联网络孔隙变大,树脂内部的水分子更易于脱附,故放湿过程较快。

树脂具有保水能力,是因为高吸湿性树脂结构中大量的亲水性基团与水分子形成了结合力较强的氢键的缘故^[8]。

4 结语

①以 AA、AM、AMPS 为原料,采用水溶液聚合方法制备了 AA/AM/AMPS 高吸湿性树脂。并对材料的吸湿放湿性能进行了测定。结果表明,该材料具有良好的吸湿放湿性能,且初期吸湿速率较快。当

处于低湿环境时,又可以迅速放湿,对环境湿度变化可以快速响应,且具有一定保湿能力。②与无机吸湿材料和现有的一些高分子吸湿树脂材料相比,本材料都具有更快的初期吸湿速率和高的吸湿量。因而可广泛地应用于民用和武器装备产品的防潮及防腐包装中。③对材料的吸放湿机理进行了简要分析,说明了强亲水基团的引入和多种基团的协同作用有助于吸湿量和吸湿速度的提高。

参考文献

- [1] 刘川文,黄红军,李志广,等. 我军弹药防潮技术的现状与发展[J]. 包装工程,2006,27(2):73-75.
- [2] 张春晓,张万喜,刘健,等. 有机高分子吸湿材料的研究进展[J]. 现代化工,2008,28(10):14-17.
- [3] 刘川文,黄红军,李志广,等. 聚乙烯醇吸附性树脂的制备及其吸湿放湿性能研究[J]. 科学技术与工程,2007,7(2):242-244.
- [4] 曹嘉洲,罗曦芸,张文清,等. 壳聚糖基调湿材料的制备及性能[J]. 化工新型材料,2009,37(3):94-96.
- [5] 李万芬,汪超,李红斌,等. 魔芋超强吸水剂吸湿性能研究[J]. 食品工业科技,2006,27(6):93-95.
- [6] 张春晓,张万喜,潘振远,等. 聚丙烯酰胺及其多孔材料吸湿性能研究[J]. 功能材料,2009,40(8):42-46.
- [7] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [8] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2001. ■