

# 丙烯酸类树脂的静态吸湿和动态吸湿过程

张春晓<sup>1</sup>, 白福臣<sup>2</sup>, 潘振远<sup>2</sup>, 张万喜<sup>3</sup>, 刘健<sup>3</sup>

(1. 温州大学 浙江省皮革工程重点实验室, 温州 325027; 2. 中国科学院 长春应用化学研究所, 长春 130022;  
3. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022)

**摘要:** 基于吸附动力学模型, 以丙烯酸类树脂为研究对象进行吸附动力学分析。吸附动力学数据的拟合结果显示: 无论静态吸湿还是动态吸湿, 丙烯酸类树脂的吸湿均遵循准二级吸附动力学模型, 即影响吸湿率的主要因素为湿度和树脂自身的吸附性能。静态吸湿平衡实验表明: 在封闭空间内丙烯酸-甲基丙烯酸-丙烯酰胺三元共聚物 P(AA-MA-AM) 的饱和吸湿率最高达 0.049 g/g; 其静态吸附速率按快慢顺序排列为: 聚丙烯酰胺(PAM), 丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物 P(AA-MA), 丙烯酸-丙烯酰胺共聚物 P(AA-AM), P(AA-MA-AM), 聚丙烯酸钠(PAA)。动态吸湿平衡实验表明: 开放空间中 P(AA-AM) 吸湿性能最佳, 其饱和吸湿率达 0.92 g/g; 其动态吸附速率按快慢顺序排列为: PAM, P(AA-AM), P(AA-MA), P(AA-MA-AM), PAA。再生试验表明, 经再生处理有机高分子吸湿材料的平衡吸湿率下降不超过 2%, 性能依旧稳定。

**关键词:** 有机高分子吸湿材料; 静态吸湿; 动态吸湿; 吸附动力学

**中图分类号:** TQ325    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1671-5497(2011)05-1317-05

## Numerical analysis of static moisture absorption and dynamic moisture absorption process of acrylic resin

ZHANG Chun-xiao<sup>1</sup>, BAI Fu-chen<sup>2</sup>, PAN Zhen-yuan<sup>2</sup>, ZHANG Wan-xi<sup>3</sup>, LIU Jian<sup>3</sup>

(1. Leather Engineering Laboratory, College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China; 2. Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;  
3. College of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Acrylic acid resins were analysed based on adsorption kinetics model. Under the circumstances of static moisture absorption and dynamic moisture absorption, the adsorption kinetics data showed the moisture adsorption process of organic moisture absorbents could be better described by the pseudo-second-order model. The properties of organic moisture absorbents were influenced by two main factors, which were relative moisture and adsorption properties of polymer resin itself. Equilibrium experiments of static moisture absorption demonstrated that the maximal moisture absorbency of P(AA-MA-AM) reached 0.049 g/g in enclosed space. The sequence of static absorption rate was as follows: PAM, P(AA-MA), P(AA-AM), P(AA-MA-AM), PAA. Equilibrium experiments of dynamic moisture absorption indicate that the highest moisture absorbency of P(AA-AM) was 0.92 g/g. The sequence of dynamic absorption rate was as follows: PAM, P(AA-AM), P(AA-MA), P(AA-MA-

**收稿日期:** 2010-09-24.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(31070841).

**作者简介:** 张春晓(1982-), 女, 博士研究生. 研究方向: 功能高分子材料. E-mail: abc8202@tom.com

AM), PAA. Regeneration experiments proved that equilibrium moisture absorbency of organic moisture absorbents decreased no more than 2% after regeneration treatment and its property was still steady.

**Key words:** organic moisture absorbents; static moisture absorption; dynamic moisture absorption; adsorption kinetics

湿度是指一定温度下、一定体积的空气中水汽的含量<sup>[1]</sup>。1974年,Fanta等学者成功制备出超强吸水性树脂,其主成分为糊化淀粉-丙烯腈接枝共聚物,吸水容量可达自身重量的数百倍,这种特殊性能迅速地引起业内人士的关注<sup>[2-4]</sup>。从原理上讲,高分子吸水材料和有机高分子吸湿材料相同点是两种高分子材料均吸附水分,不同点为高分子吸水材料直接浸泡于水溶液中,为固-液相反应,且可吸收达自重几百至几千倍的水而形成凝胶体。但高分子吸湿材料却与气相水分子接触反应,为固-气相反应<sup>[5-7]</sup>。从功能上讲,二者具有不同的吸附曲线,主要体现在:一方面,两类材料的吸水倍数不具有等同性,即吸水容量大的吸水材料未必其吸湿容量大;另一方面,两类材料的吸湿速率不具有等同性。

本文在分子结构和吸湿理论的基础上,采用水溶液聚合法制备聚丙烯酸钠(PAA)、聚丙烯酰胺(PAM)、丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物P(AA-MA)、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物P(AA-AM)、丙烯酸-甲基丙烯酸-丙烯酰胺三元共聚物P(AA-MA-AM)五类树脂。依据吸附动力学模型,对其静态吸湿和动态吸湿过程进行吸附动力学研究,可为研制具有优异吸湿性能的有机高分子吸湿材料提供理论指导,也可为静态吸湿和动态吸湿的实际应用提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与试剂

$\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)(AR,北京益利精细化学品有限公司),用前减压蒸馏;氢氧化钠(AR,北京北化精细化学品有限公司);过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)和脲(AR,北京化工厂);变色硅胶(A型)(青岛海洋化工有限公司);N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)(AR,北京红星金星精细化学品厂);分子筛(3A)(大连海鑫化工有限公司)。

### 1.2 实验仪器

CS501型超级恒温水浴锅(重庆实验设备

厂);DHG-9070型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);PW100型粉碎机(天津华鑫仪器厂);HC100智能湿度传感器(长春气象仪器研究所)。

### 1.3 实验过程

#### 1.3.1 有机高分子吸湿材料的合成

将适量单体置于烧杯中,依次加入交联剂和引发剂后搅拌,再用NaOH溶液将其中和。接着将反应溶液移到三口烧瓶中,然后将其置于所需温度的恒温水浴锅中充氮排氧后加热聚合,最后得到透明凝胶状产物。样品用丙酮浸泡,用无水乙醇抽提,真空干燥后即得所需产物。再经切片、造粒、烘干、粉碎和过筛步骤最终获得样品。

#### 1.3.2 静态吸湿平衡实验

经雾化器将去离子水雾化成水蒸气通入到容器中,待显示屏的湿度输出信号在80%~90%稳定后,停止通入水蒸气。分别将5种试样置于密闭容器(体积为0.013 m<sup>3</sup>)中后将其密封。当输出的湿度信号不再降低,即该种材料达到静态吸湿平衡,从而得到湿度与时间关系的变化曲线。

#### 1.3.3 动态吸湿平衡实验

试样烘至质量不变,称取适量置于恒温恒湿箱内吸湿。每隔1 h称量一次,直至试样达吸湿饱和。

### 1.4 平衡吸湿率测试

在相对湿度下,平衡吸湿率 $q_1$ 为

$$q_1 = \frac{m_e - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_e$ 、 $m_0$ 分别为试样的平衡吸湿量和初重。

### 1.5 再生性能测试

为了考察有机高分子吸湿材料的再生性能,对其再生后的吸湿性能进行测试。再生条件:烘干温度为120~140℃,烘至样品质量接近初重结束。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸湿动力学模型

(1)准一级吸附动力学方程<sup>[8]</sup>

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_i - q_1) \quad (2)$$

式中:  $q_1$  和  $q_t$  分别为平衡吸附量与时间  $t$  时的吸附量;  $k_1$  为准一级吸附速率常数。

根据边界常数  $t = 0$  时  $q_t = 0$ , 可得

$$\log(q_1 - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

将  $\log(q_1 - q_t)$  对  $t$  作图, 若能获得一条直线, 证明其吸附机理遵循准一级动力学模型。

(2) 准二级吸附动力学方程<sup>[9]</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_\infty - q_t)^2 \quad (4)$$

同样, 可得线性方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_\infty^2} + \frac{t}{q_\infty} \quad (5)$$

式中:  $k_2$  为二级吸附速率常数。

若吸附过程遵循二级吸附动力学模型, 把  $t/q_t$  对时间  $t$  作图, 获得一条直线, 无需其他参数。与一级动力学模型比较, 二级吸附模型反映整个过程的吸附行为, 且与速率控制步骤保持一致。

## 2.2 静态平衡吸湿

图 1 为 5 种样品的静态吸湿性能曲线。由图可知, 吸湿最显著的为 P(AA-MA-AM), 0~18 h 使封闭空间内湿度迅速由 83.7% 降到 28%, 湿度减少 55.7%。PAA、P(AA-AM)、P(AA-MA) 和 PAM 在此期间分别使湿度降低了 40.7%, 47.2%, 53.8% 和 52.6%。封闭空间内的湿度 180 h 后不再降低, 体现了高分子吸湿材料长效吸湿的优越性。

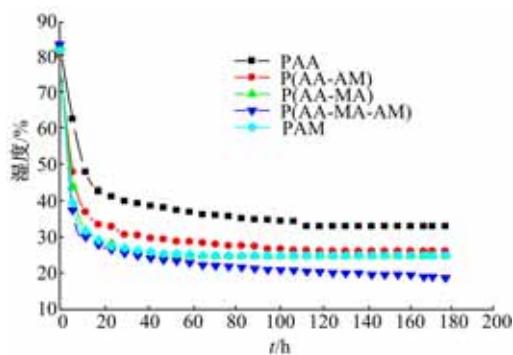


图 1 静态吸湿下湿度随时间的变化曲线

Fig. 1 Moisture versus time curves of static moisture absorption

为了得到有机高分子吸湿材料的静态吸湿性能曲线, 采用式(6)换算各类材料的吸湿率随时间变化的性能曲线。 $p_1$  为空气水汽压强;  $p_2$  为同温度下饱和水汽压强相对温度 RH 可表示为

$$RH = p_1 / p_2 \times 100\% \quad (6)$$

采用克拉佩龙方程计算含水量, 表达式为

$$pV = nRT \quad (7)$$

式中:  $p$  为压强;  $V$  为气体体积;  $n$  为气体物质的量;  $T$  为温度;  $R$  为比例系数。

图 2 为有机高分子吸湿材料分别达到静态吸湿平衡后得到的性能曲线。在 0~18 h 内 5 类高分子吸湿材料的吸附速率都较快, 180 h 后才接近吸湿平衡。初始发生物理吸附时, 其吸附速率较快, 而后水分子缓慢向高分子网络内渗透。P(AA-MA-AM) 的饱和吸湿率最高达 0.049 g/g。由表 1 参数可知, 根据静态吸附速率常数  $k_2$  的值排出的 5 种材料吸湿由快到慢的顺序为: PAM, P(AA-MA), P(AA-AM), P(AA-MA-AM), PAA; 根据饱和吸湿率  $q_e$  的值从大到小排出的 5 种材料的顺序为: P(AA-MA-AM), P(AA-MA), PAM, P(AA-AM), PAA。由 5 类高分子吸湿材料的吸附特点, 可选择满足不同应用需求的产品。

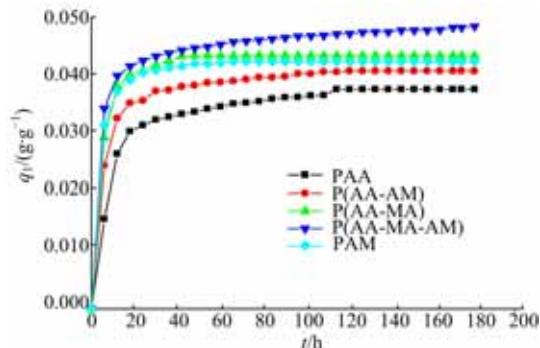


图 2 静态吸湿平衡曲线

Fig. 2 Static moisture absorption property curves

根据准一级吸附动力学方程和准二级吸附动力学方程, 对该条件下所得数据进行拟合, 拟合的吸附动力学曲线如图 3 所示, 拟合后所得的准一级动力学和准二级动力学模型的相关参数如表 1 所示。

表 1 有机高分子吸湿材料的静态吸附动力学参数

Table 1 Parameters of static moisture absorption kinetics of organic moisture absorbents

材料	$q_e$ $/(g \cdot g^{-1})$	准一级动力学模型		准二级动力学模型	
		$k_1$ $/(g \cdot g^{-1} h^{-1})$	$R^2$	$k_2$ $/(g \cdot g^{-1} h^{-1})$	$R^2$
PAA	0.0377	0.0276	0.9163	3.4853	0.9996
PAM	0.0425	0.0773	0.9456	20.0310	1
P(AA-AM)	0.0409	0.0368	0.9125	5.9393	0.9999
P(AA-MA)	0.0435	0.1128	0.9374	19.3383	0.9999
P(AA-MA-AM)	0.0486	0.2095	0.9140	4.7167	0.9998

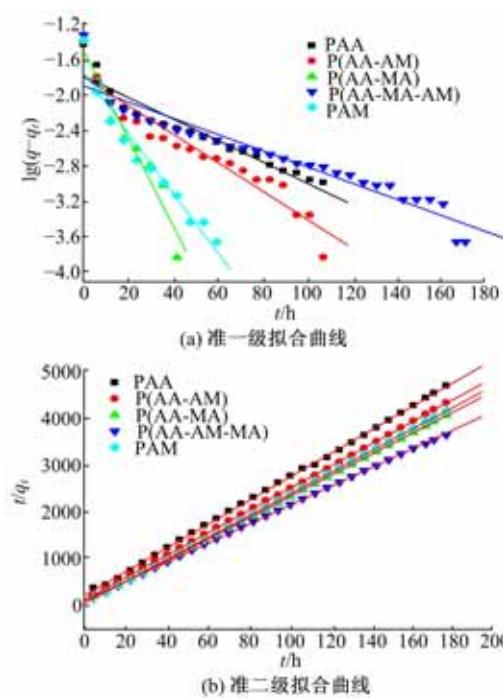


图 3 有机高分子吸湿材料吸湿动力学拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of moisture absorption kinetics of organic moisture absorbents

表 1 数据证实 5 类有机高分子吸湿材料的准二级动力学模型的  $R^2$  数值均大于准一级动力学模型的,且接近 1。说明二级吸附模型的结果线性相关性更好,该静态吸湿过程遵循准二级动力学模型,即影响吸湿率的主要因素为湿度和高分子树脂自身的结构性能。由二级吸附速率常数  $k_2$  看,分子链上引入不同的亲水基团,相互协同使其吸湿性能提高。从  $k_2$  和  $q_e$  综合看,P(AA-MA) 静态吸湿效果最好。故封闭空间中,选择 P(AA-MA) 高分子树脂吸湿。

### 2.3 动态平衡吸湿

图 4 为 PAA、PAM、P(AA-MA)、P(AA-AM) 和 P(AA-MA-AM)5 种高分子吸湿材料的动态吸湿性能曲线。初始时有机高分子吸湿材料的吸湿量随时间的增加显著提高,而后趋于平缓。近 70 h 才达吸湿平衡。P(AA-AM) 吸湿性能最佳,其饱和吸湿量最高达 0.92 g/g,吸湿速率达 0.3373 g ·  $\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。

由表 2 可知,根据动态吸附速率常数  $k_2$  的值排出的 5 种材料吸湿由快到慢的顺序为:PAM, P(AA-AM), P(AA-MA), P(AA-MA-AM), PAA。根据饱和吸湿率  $q_e$  的值从大到小排出的 5 种材料的顺序为:P(AA-AM), P(AA-MA), PAA, P(AA-MA-AM), PAM, 并非吸湿速率快其饱和吸湿率就

大。根据准一级和准二级吸附动力学方程,对所得数据进行拟合,拟合所得吸附动力学曲线如图 5 所示,所得相应的相关参数值如表 2 所示。

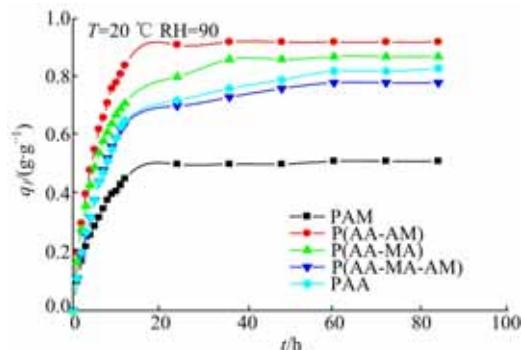


图 4 动态吸湿性能曲线

Fig. 4 Dynamic moisture absorption property curves

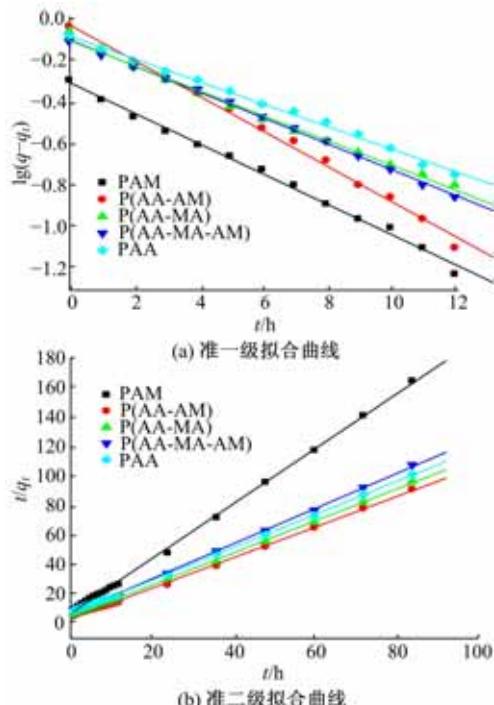


图 5 有机高分子吸湿材料吸湿动力学拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of moisture absorption kinetics of organic moisture absorbents

表 2 有机高分子吸湿材料的动态吸附动力学参数

Table 2 Parameters of dynamic moisture absorption kinetics of organic moisture absorbents

材料	$q_e$ $/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型		准二级动力学模型	
		$k_1$ $/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{h}^{-1})$	$R^2$	$k_2$ $/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{h}^{-1})$	$R^2$
PAA	0.83	0.1225	0.9960	0.1815	0.9991
PAM	0.51	0.1634	0.9977	0.5264	0.9991
P(AA-AM)	0.92	0.1899	0.9976	0.3373	0.9987
P(AA-MA)	0.87	0.1146	0.9801	0.2650	0.9995
P(AA-MA-AM)	0.78	0.1430	0.9985	0.2205	0.9986

由表2可知,5类有机高分子吸湿材料的准二级动力学模型的 $R^2$ 数值均大于准一级动力学模型的 $R^2$ 数值,说明动态吸湿过程符合准二级动力学模型,即影响吸湿率的因素主要为湿度和高分子树脂自身的结构性能。由吸附速率常数 $k_2$ 可以看出,通过调控湿度条件、高分子吸湿材料的种类和粒径可改变有机高分子吸湿材料的吸湿速率。综合考虑 $k_2$ 和 $q_e$ ,P(AA-AM)的动态吸湿效果最好。在开放空间下,选择P(AA-AM)和P(AA-MA)皆可。

#### 2.4 再生性能测试

有机高分子吸湿材料经过再生处理其性能是否下降,是衡量其能否满足应用性能需求的重要指标之一。再生吸湿倍率的计算式为

$$q_{\text{再生}} = \frac{q_n}{q_0} \times 100\% \quad (8)$$

式中: $q_0$ 为再生前试样的平衡吸湿率; $q_n$ 为再生n次后试样的平衡吸湿率( $n=1,2,\dots$ )。

从图6可以看出,经数次再生的有机高分子吸湿材料的平衡吸湿率会稍微降低,再生5次后的平衡吸湿率下降不超过2%。经再生处理,其吸湿性能依旧稳定,满足循环使用的要求。

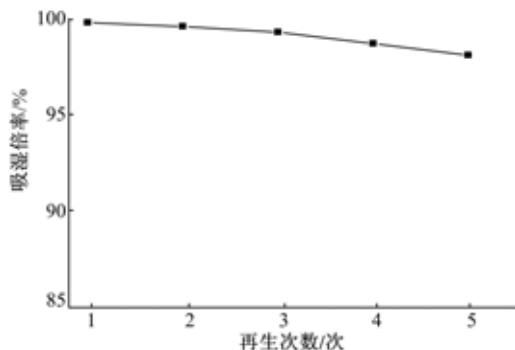


图6 再生次数与吸湿倍率的关系

Fig. 6 Relationship between regeneration frequency and moisture absorption rate

### 3 结束语

基于吸附动力学模型,无论静态吸湿还是动态吸湿,有机高分子吸湿材料的吸附过程均遵循

准二级动力学方程,即影响吸湿率的主要因素为湿度和高分子树脂自身的结构性能。静态吸湿实验表明,P(AA-MA)的静态吸湿性能较好,饱和吸湿率达0.049 g/g。动态吸湿实验表明,P(AA-AM)的动态吸湿性能较好,饱和吸湿率达0.92 g/g。高分子吸湿材料经再生后性能仍稳定,可循环使用,以降低成本。

#### 参考文献:

- [1] 赵振国.界面化学基础[M].北京:北京大学出版社,1996.
- [2] 邹新禧.超强吸水剂[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 李云开,杨培岭.保水剂农业应用及其效应研究进展[J].农业工程学报,2002,18(2):182-187.  
Li Yun-kai, Yang Pei-ling. Review on superabsorbent polymers application in agriculture and its effects[J]. Transactions of Chinese Society of Agricultural Engineering, 2002, 18(2): 182-187.
- [4] 邹新禧.两性淀粉螯合剂吸附性能的研究[J].功能高分子学报,1996,9(3):468-474.  
Zou Xin-xi. Study on the amphoteric starch chelate agent for the sorption of heavy metal ions[J]. Journal of Functional Polymers, 1996, 9(3): 468-474.
- [5] Nishida R, Oku-gun J P. Moisture-absorbing and desorbing polymer and compositions derived therefrom [P]. US:6429265,2002-03-12.
- [6] Xu Kun, Wang Ji-hua, Xiang Sheng. Polyampholytes superabsorbent nanocomposites with excellent gel strength[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15/16):3480-3486.
- [7] Mathiowitz E, Jacob J S, Jong Y S, et al. Novel desiccants based on designed polymeric blends[J]. Novel Desiccants, 2001, 80(3):317-327.
- [8] Ho Y S, Ng J C Y, McKay G. Kinetic of pollutant sorption by biosorbents: review[J]. Separation and Purification Methods, 2000, 29(2):189-232.
- [9] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second-order model for sorption process[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5):451-465.