Research on Synthesis and Property of Poly (Acrylic Acid-Acrylamide) Humidity Constant Resin

Guo-shun Wan, Lei Jiang, Zhi-guang Li, Chuan-wen Liu, Hong-jun Huang
Staff room of Physics-Chemistry, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang, China, 050003
Email: wanshunzi@yahoo.com.cn

Abstract: A poly(acrylic acid-acrylamide)(P(AA-AM)) resin was systhesized from acrylic acid (AA) and acrylamide (AM), with N,N'-methylenebisacrylamide as crosslinking agent, potassium persulfate as initiator by water solution polymerization. The resin has excellent moisture absorption and desorption property respectively in 100%RH and 20%RH, 25℃. The spongy material can automatically absorb or desorb moisture while the environment humidity changing, and then the environment humidity of sealed desiccator could be kept at (49±2)%RH while the initial humidity is in the range of 20%RH～100%RH. It's so easy and cheap to preparation that such material can be widely used in materials packaged and corrosion inhibited while they are stored and transported.

Keywords: acrylic acid; acrylamide; moisture absorption and desorption; preparation; humidity constant property

聚丙烯酸/丙烯酰胺恒湿树脂的制备及其性能研究

万国顺，蒋磊，李志广，刘川文，黄红军 *
军械工程学院基础部理化教研室，石家庄，中国，050003
E-mail: wanshunzi@yahoo.com.cn

摘 要：采用水溶液聚合法，以丙烯酸和丙烯酰胺为原料，以过硫酸钾作引发剂，N,N′-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂制备了聚丙烯酸/丙烯酰胺吸附性树脂。该树脂在30℃，100%RH下具有较高的吸湿倍率和初期吸湿速率，且在20%RH下能快速放湿。该树脂可根据环境湿度变化自动吸湿或放湿。在30℃时，当环境湿度在20%RH～100%RH范围内变化时，材料通过自动吸湿或放湿，可使得密闭环境湿度恒定在(49±2%)RH。该材料在我军武器装备和民用产品的恒湿包装中有很大的应用价值。

关键词：丙烯酸；丙烯酰胺；吸湿放湿；制备工艺；恒湿性能

1 引言

环境中的湿度是影响我军武器装备完好的一个重要因素，由于湿度大，很多武器装备在储存和运输过程中，会出现金属的锈蚀、材料的老化、霉变等现象[1]。然而，湿度过低也会引弹丸膛压和初速升高等一系列问题[2]。由此可见，包装环境内的恒湿是目前武器装备保障急需解决的一个问题。实践表明，目前大多数军用器材包装储存环境的最佳相对湿度范围为40%～60%。

交联聚丙烯酸类树脂是一种带有强亲水基团，具有空间网络结构的功能高分子材料，国内外对其吸水性能研究较多[3]，但对其吸湿、放湿尤其是恒湿性能的相关研究较少。本研究采用水溶液聚合法，通过添加丙烯酰胺对其进行改性，得到了一种凝胶强度较好的聚丙烯酸/丙烯酰胺树脂材料，并研究了其吸放湿及恒湿性能。

2 实验部分

2.1 主要试剂及实验设备

丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、过硫酸钾、N,N′-亚甲基双丙烯酰胺、氢氧化钠均为分析纯。FC204型电子天平，上海精密科学仪器有限公司；TPJ-20型温湿度记录仪，杭州托普仪器有限公司。

2.2 聚丙烯酸/丙烯酰胺树脂的制备

2.2.1 制备方法

本产品的制备采用水溶液聚合法，在磁力搅拌条件下，将40份NaOH溶于233份蒸馏水配制成NaOH溶液，用NaOH溶液中和滴定75份丙烯酸(AA)溶液至一定中和度，加入25份丙烯酰胺(AM)继续搅拌至完全溶解。将混合溶液置于70℃烘箱中加热1h，然后加入0.02份交联剂(N,N′-亚甲基双丙烯酰胺)和0.1份引发剂(过硫酸钾)

进行聚合与交联反应，保温5h，然后在100℃条件下干燥，干燥后将其粉碎、过筛即得产品。

2.2.2 制备工艺流程

产品的制备工艺流程见图1所示。

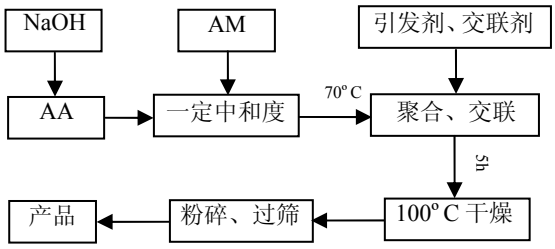

Figure 1. Preparation technology flow chart of the P(AA-AM) resin

图1 P(AA-AM)树脂的制备工艺流程

2.3 吸、放湿性能测试的方法

准确称取一定量样品均匀平铺于直径10cm的培养皿上，培养皿和温湿度记录仪置于一密闭干燥器内的隔板上，干燥器置于30℃的环境中，底部为适量的蒸馏水以保持相对湿度为100%，定期取出样品称重。产品吸湿倍率按下式计算：

$$Q = (m_t - m_0) / m_0 \qquad (1)$$

式中：Q为样品的含湿量，g/g；m_0为样品干燥时的重量，g；m_t为t时刻样品及其所含水的总重量，g。

将30℃、100%RH下吸湿10天的树脂置于30%RH环境中进行放湿性能测试，定期取出样品称重，环境湿度由饱和氯化镁溶液提供。含湿量按公式（1）计算。

2.4 恒湿性能测试的方法

准确称取一定量样品均匀平铺于直径10cm的培养皿上，在30℃、100%RH环境下预吸湿一定时间，迅速取出置于相对湿度为100%RH的6L干燥器内，待湿度不再变化时即达到吸放湿平衡。采取同样的方法将其置于20%RH的6L干燥器内（低湿空气由醋酸钾提供），待湿度不再变化时即达到吸放湿平衡。

3 结果与讨论

3.1 等温吸、放湿性能

恒湿材料的吸放湿性能是其恒湿性能的基础。因此，湿容量和吸放湿响应速率对恒湿材料具有重要的意义。图2为干燥样品在30℃、100%RH条件下测得的含湿量随时间t变化曲线；图3为样品在30℃、100%RH下吸湿后，于30%RH条件下放湿所测得的含湿量随时间t变化曲线。从以上两图可以看出，初期吸（放）湿速率较快，吸（放）湿达到一定时间后，速率变缓，并趋于恒定，平衡含湿量可达2.18g/g以上。从时间来看，树脂吸湿需要较长的时间，平均吸湿速率较慢，而放湿时间较短，平均放湿速率较快。从图3还可以看出，该树脂在30℃、30%RH条件放湿后，还具有0.1g/g的含湿量，说明该树脂具有一定的保湿能力。

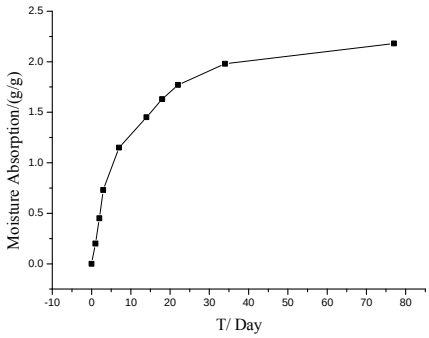

Fig.2 Moisture absorption curve of the P(AA-AM) resin

图2 P(AA-AM)树脂的等温吸湿曲线

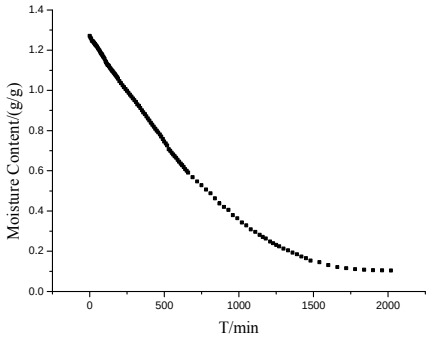

Figure 3. Moisture desorption curve of the P(AA-AM) resin

图3 P(AA-AM)树脂的等温放湿曲线

树脂具有良好吸湿能力的基础在于其具有很大的表面积，这些表面上分布着亲水性的极性基团（主要是酰胺基和羧基），吸附作用主要是靠这些基团（吸附位点）与极性水分子形成的氢键[4,5]，该过程属于物理吸附过程，一般为扩散控制，只要水分子到达表面吸附位点即被迅速吸附[6]。研究表明，吸附树脂颗粒外表面很小，而内表面却很大[7]。也就是说材料的大部分吸附位点在网络内部，水分子能否快速进入网络内部和进入的多少，将影响材料的吸湿速度和吸湿量。

在吸湿初期，水分子从外界运动到树脂表面，一部分被表面吸附位点吸附，另一部分水分子则从外表面向内部扩散，到达内部吸附位点被吸附。随着吸附过程的进行，外表面吸附的水分子越来越多，使网络孔径缩小，外界水分子向内部迁移越来越困难，这就导致了吸湿速率先快后慢。反之，当树脂放湿时，表面的水分子将优

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

先脱附，使表面网络孔径变大，内部水分子向外扩散变得越来越容易，使得放湿速率加快[8]。

3.2 等温恒湿性能

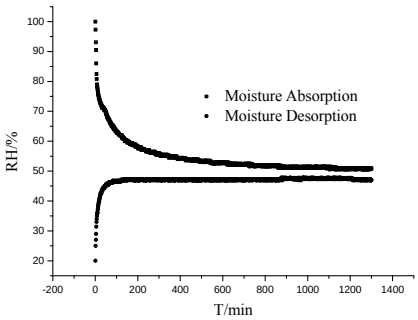

Figure 4. Humidity constant curve of the P(AA-AM) resin
图4 P(AA-AM)树脂的等温恒湿曲线

恒湿实验结果如图4所示，该材料预吸湿一定时间后，在100%高湿条件下可快速吸湿，使体系环境湿度迅速下降，10h后恒定在51%RH。在20%RH低湿条件下可快速放湿，使环境湿度迅速升高并恒定于47%RH。

由此可见，该材料在30℃、20%～100%RH的条件下具有优异的恒湿性能。材料在100%RH的环境中预吸湿4h，此时其含湿量为0.134g/g（对应的平衡相对湿度约为50%），将其迅速转移至100%RH（或20%RH）的环境中时，环境湿度升高（或降低），原有的吸放湿平衡被破坏，材料快速吸湿（或放湿），经一定时间后重新达到吸放湿平衡。因此，当环境湿度在20%RH～100%RH范围内变化时，材料通过自动吸湿或放湿，可使得密闭环境湿度恒定在(49±2%)RH，且该材料生产工艺简单，原料价廉，具有很高的的生产使用价值，是理想的用于腐蚀防护的恒湿材料。

4 结 论

（1）采用水溶液聚合法，以丙烯酸和丙烯酰胺为原料，以过硫酸钾作引发剂，N,N′-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂制备了交联聚丙烯酸/丙烯酰胺吸附性树脂。该材料生产工艺简单，原料价廉，具有很高的的生产使用价值，可广泛应用于我军武器装备和民用产品的恒湿包装中。

（2）对该树脂的吸湿、放湿性能进行了测试，结果表明：该树脂在30℃、100%RH下具有较高的吸湿倍率和初期吸湿速率，平衡含湿量可达2.18g/g以上。在20%RH下能快速放湿，30h内既可达到放湿平衡。

（3）该树脂可根据环境湿度变化自动吸湿或放湿，使得密闭容器中的湿度下降或升高，30℃时，当环境湿度在20%RH～100%RH范围内变化时，材料通过自动吸湿或放湿，可使得密闭环境湿度恒定在(49±2%)RH。

References（参考文献）

[1] Hua Li. Anti-corrosion Package and Weapon Equipment[J]. Packaging Engineering, 1993, 14(2): 77-80 (Ch).
李华. 防腐包装与武器装备[J]. 包装工程，1993，14(2)：77-80 (Ch).

[2] Yinjun Cao, Shiguo Du, Qiwen Han. Study on Influence of Powder Property to Press of Chamber and Initial Velocity[J]. Powder & Detonator Transaction, 2002, (1): 7-11.
曹营军，杜仕国，韩其文. 火药性能对膛压及初速的影响研究[J]. 火炸药学报，1992，(1)：7-11.

[3] Zhenyu Jia, Yingde Cui, Xinming Li, Guoqiang Yin. Progress in Modification of Poly-AA-Na Super Absorbent Polymer[J]. Chemical Industry and Engineering Progress.2004, 23(5): 468-471.
贾振宇，崔英德，黎新明，尹国强.聚丙烯酸钠高吸水性树脂的改性研究进展[J]. 化工进展，2004，23(5)： 468-471.

[4] Zhenguo Zhao. Sorption and Application Principle[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 441-444.
赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京：化学工业出版社，2005：441-444.

[5] Chunxiao Zhang, Wanxi Zhang, Zhenyuan Pan, Fu-chen Bai. Research on the moisture absorption properties of polyacrylamide and its porous material[J]. Function Material, 2009, 8(40): 42-46.
张春晓，张万喜，潘振远，白福臣. 聚丙烯酰胺及其多孔材料吸湿性功能研究[J]. 功能材料，2009，8(40): 42-46.

[6] Myers D. Surface, Interphase and Colloid—Principle and Application[M]. Wu Da-cheng, translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 142-144.
Myers D.表面、界面和胶体—原理及应用[M].吴大诚，等译.北京: 化学工业出版社，2005：142-144.

[7] Wenqiang Huang, Chenxi Li. Absorption and Desorption Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 36-37.
黄文强，李晨曦. 吸附分离材料[M]. 北京：化学工业出版社，2005：36-37.

[8] Chuanwen Liu, Hongjun Huang, Zhiguang Li, Jianjiang Wang. Preparation of polyvinyl alcohol-acrylamide graft copolymerization and study of its capability[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(1): 56-58.
刘川文，黄红军，李志广，王建江. 聚乙烯醇-丙烯酰胺接枝共聚物的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料，2007, 35(1)：56-58.