

# 改性聚丙烯酸钠-LiCl 共混物的恒湿性能研究

尹振东, 王晓梅

(解放军军械工程学院, 石家庄 050003)

**摘要:** 以有机高分子吸水树脂对水分子的强吸附能力为启示, 以改性聚丙烯酸钠吸水树脂为基础, 研究了该树脂与 LiCl 共混物在不同相对湿度条件下的吸湿性能, 分析了该共混物对密闭容器相对湿度的影响。在此基础上, 提出了对该共混物的平衡吸湿量及密闭空间内吸湿平衡点进行理论预测的方法。利用该方法, 通过调整吸湿材料的用量, 可将空间湿度控制在实际需要的范围。

**关键词:** 改性聚丙烯酸钠; LiCl; 吸湿; 恒湿

**中图分类号:** TB485.5; TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)15-0070-04

## Study of Constant Humidity Capability of Modified Sodium Polyacrylate and LiCl Mixture

YIN Zhen-dong, WANG Xiao-mei

(Shijiazhuang Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

**Abstract:** The moisture absorption property of the mixture of modified sodium polyacrylate and LiCl under different relative humidity was studied. The influence of the mixture to relative humidity of the environment was analyzed. The theoretical method of predicting environmental relative humidity at the balance state was proposed. The environmental relative humidity can be controlled at certain range by adjusting the dosage by this method.

**Key words:** modified sodium polyacrylate; lithium chloride; moisture absorption property; constant humidity capability

湿度是表示大气干湿程度的物理量, 适宜的相对湿度对人类生产生活至关重要。湿度过低, 会引起物品开裂、脆化, 还会引发静电现象; 湿度过高, 会引起霉菌繁殖、金属锈蚀、电器绝缘性能下降, 从而引发各种问题, 给国民经济造成重大的损失。比如弹药贮存环境的相对湿度一般要求控制在 40%~70% 范围内, 环境湿度过高或过低都将影响其贮存可靠性和可靠贮存寿命<sup>[1-2]</sup>, 所以湿度控制是装备保障工作中需要解决的一个重要问题。

常用吸湿材料主要分为特种硅胶、无机盐类、无机矿类和有机高分子类等 4 种。硅胶是一种具有微孔结构的无定形二氧化硅 ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 能吸收质量为其自身一半的水分。目前, 人们正在通过改变硅胶的颗粒直径、孔径大小和分布等措施来提高其吸湿容量和响应速度<sup>[3-4]</sup>。无机盐类吸湿材料主要包括

LiCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  等, 具有吸湿速率快、吸湿容量高的特点, 但大部分固体无机盐随吸湿量的增加自身将缓慢潮解, 且在常温下不稳定, 极易产生盐析, 其应用受到了一定的限制。无机矿物类吸湿材料主要包括海泡石、高岭土、沸石等, 多用于调节室内湿度的建筑材料<sup>[5-7]</sup>。这类无机矿物的主要特点是内部微孔多、比表面积大、吸附能力强, 作用机理与硅胶基本相同, 也是依靠表面物理吸附和毛细凝聚来完成, 具有吸放湿速度快、放湿滞后小的优点, 问题是吸湿容量有限。

有机高分子吸水树脂 (SAP) 的成功开发为有机高分子恒湿材料的研究提供了基础。SAP 具有轻度交联的三维网状结构, 网络内部含有大量羧基、胺基、羟基等亲水基团, 能吸收自身重量几百乃至上千倍的水, 同时膨胀为一种与水牢固结合的水凝胶。SAP 特殊的分子结构使其对气态水分子也具有较强的吸附

收稿日期: 2011-06-03

作者简介: 尹振东 (1961-), 男, 河北人, 硕士, 解放军军械工程学院工程师, 主要从事装备管理和装备防护新材料研究。

能力。研究发现,有机高分子吸水树脂虽然具有较高的理论吸湿容量,但吸湿动力不足,吸湿速率较慢。

笔者以实验室前期合成的改性聚丙烯酸钠为基础,研究改性聚丙烯酸钠与 LiCl 共混物的吸湿和恒湿性能以及其在防护包装方面的应用潜力。

## 1 实验

### 1.1 主要原料及设备

改性聚丙烯酸钠的制备:配制 23% 的 NaOH 溶液,在冰水浴中,边搅拌边缓慢滴加适量丙烯酸。中和完毕后加入交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺,充分搅拌使之完全溶解,然后加入硅藻土粉体,剧烈搅拌,再加入引发剂过硫酸钾水溶液,配制成适当比例的丙烯酸单体待聚合溶液,再超声数分钟后,放入设定 80 °C 的烘箱中加热聚合,5 h 后取出。样品经鼓风干燥、粉碎,最后真空干燥装袋备用。

LiCl,分析纯;FC204 型电子天平,上海精密科学仪器有限公司;TPJ-20 型电子温湿度记录仪,杭州托普仪器有限公司;DZF 型高低温交变湿热试验箱,上海林频设备有限公司。

### 1.2 吸湿性能测定

将改性聚丙烯酸钠树脂粉末(60 目以上)与 LiCl 按一定比例充分混合均匀,取 1 g 样品均匀平铺于 5 cm 直径的表面皿上,置于高低温交变湿热箱内,设置湿度分别为 90%,70%,50%,40%,温度 25 °C,定期取出称重。

$$\text{吸湿量} = \text{吸湿后质量} - \text{吸湿前质量}$$

### 1.3 恒湿性能测定

将 1 g 测试样品置于体积为 6 L 的装有温湿度记录仪的密闭容器中,将一根浸渍有 1 g H<sub>2</sub>O 的布条悬挂于该容器内,记录容器内湿度变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性聚丙烯酸钠-LiCl 共混物的吸湿性能

吸湿材料的吸湿动力为水蒸汽压力差,设  $p_A$  为环境空气中水蒸汽压, $p$  为吸湿材料吸湿后产生的水蒸汽压,若  $p_A > p$ ,则发生吸湿;若  $p_A < p$ ,则发生干燥;若  $p_A = p$ ,则达到吸湿平衡,吸湿速率为零。因此吸湿材料吸湿能力受环境相对湿度影响较大,为此比较了在不同相对湿度下改性聚丙烯酸钠-LiCl 共混物

的吸湿性能,结果见图 1 和 2。

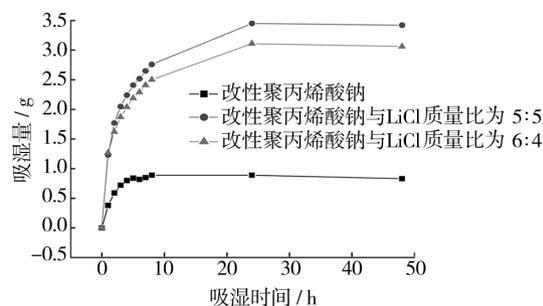


图 1 相对湿度 90% 条件下改性聚丙烯酸钠-LiCl 共混物的吸湿性能

Fig. 1 Moisture absorption capability of modified sodium polyacrylate mixed with LiCl at 90% RH

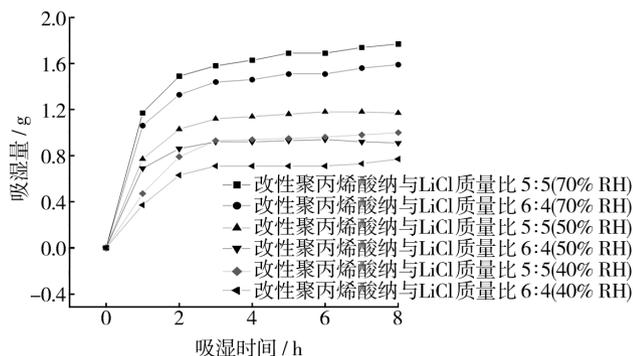


图 2 改性聚丙烯酸钠-LiCl 共混物在不同相对湿度条件下的吸湿性能

Fig. 2 Moisture absorption capability of modified sodium polyacrylate mixed with LiCl at different relative humidity

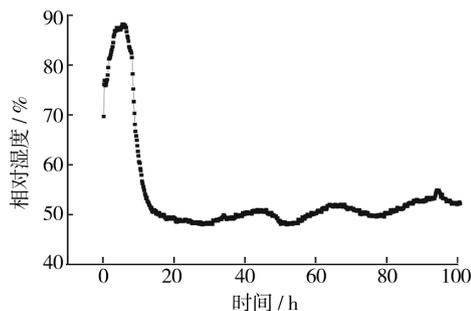
实验结果表明,与改性聚丙烯酸钠本身相比,共混物的吸湿速率和平衡吸湿量显著提高,且共混物吸湿后树脂正常溶胀,呈现出透明凝胶状,具有良好的物理状态,克服了 LiCl 吸湿后液解的问题。50% 的 LiCl 共混物在相对湿度 90%,70%,50%,40% 下的平衡吸湿倍率分别为 3.45,1.77,1.17,0.92;40% 的 LiCl 共混物的平衡吸湿倍率分别为 3.11,1.59,0.91,0.68。由此可见,环境湿度和共混物中 LiCl 含量对材料的吸湿性能影响较大,环境湿度越大,平衡吸湿量越高,达到吸湿平衡时间越长;LiCl 含量越高,平衡吸湿量越大,说明该体系中 LiCl 为主要吸湿动力,将吸收的水分再传递给聚丙烯酸钠,聚丙烯酸钠吸水溶胀,使整个体系保持良好的物理状态。

### 2.2 改性聚丙烯酸钠-LiCl 共混物的恒湿性能

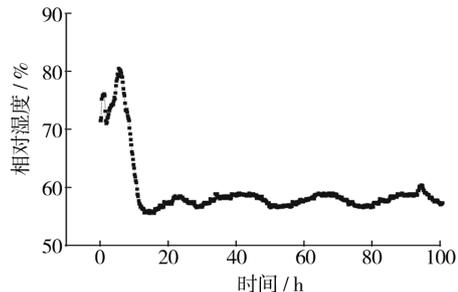
在密闭空间中,吸湿材料吸湿可将空间内相对湿度维持在某一范围或某一点,称之为恒湿范围或恒湿

点,该恒湿范围取决于密闭空间内水的含量及吸湿材料的恒湿能力。文中研究改性聚丙烯酸钠-LiCl 共混物对密闭容器相对湿度的影响。

在 25 °C, 6 L 相对湿度为 100% 密闭环境中绝对含水量约为 0.138 g, 由于实际应用环境中可能存在冷凝水, 因此主要研究绝对含水量对材料吸湿平衡的影响。将 1 g 测试样品置于体积为 6 L 的放有温湿度记录仪的密闭容器中, 该容器含水量为 1 g, 温度为 25 °C, 容器内湿度变化见图 3。



a 0.5 g 改性聚丙烯酸钠与 0.5 g LiCl 的共混物



b 0.6 g 改性聚丙烯酸钠与 0.4 g LiCl 的共混物

图 3 不同质量配比的改性聚丙烯酸钠与 LiCl 共混物的恒湿性能

Fig. 3 Constant humidity capability of the mixture of 0.6 g modified sodium polyacrylate and 0.4 g LiCl

实验结果表明,空间中含有 1 g 水的情况下,含有 50% 的 LiCl 共混物的恒湿点在 50% 附近波动,含有 40% 的 LiCl 共混物的恒湿点在 55% 附近波动,吸湿平衡点与共混物中 LiCl 含量有关,这是因为密闭空间吸湿平衡点主要由 LiCl 吸湿后形成的 LiCl 溶液蒸汽压控制。

## 2.3 平衡吸湿量与密闭空间恒湿点的理论预测

### 2.3.1 共混物平衡吸湿量理论预测

吸湿材料的吸湿动力为水蒸汽压力差,当吸湿达到平衡后,吸湿材料吸湿后产生的水蒸气压等于环境空气中水蒸气压,而共混物的水蒸气压主要由 LiCl 溶液浓度决定,参考 LiCl 溶液的蒸汽压图<sup>[8]</sup>,可由环

境湿度推算出吸湿平衡时 LiCl 溶液浓度,进而计算出共混物的平衡吸湿量。以湿度 90% 为例,0.5 g LiCl 达到吸湿平衡后溶液质量分数为 10%,意味着吸收了 4.5 g 的水,即 1 g 共混物(0.5 g LiCl 与 0.5 g 树脂共混)平衡吸湿量理论预测值为 4.5 g。共混物理论平衡吸湿量和实测平衡吸湿量的对比见表 1。

表 1 改性聚丙烯酸钠与 LiCl 共混物理论平衡吸湿量和实测平衡吸湿量的对比

Tab. 1 Theoretic and experimental moisture absorption capability comparison of the modified sodium polyacrylate mixed with LiCl

		环境相对湿度/%			
		90	70	50	40
吸湿平衡时盐溶液质量分数/%		10	19	25	30
0.5 g LiCl 与 0.5 g 树脂共混	理论平衡吸湿量/g	4.50	2.13	1.50	1.16
	实测平衡吸湿量/g	3.45	1.77	1.17	0.92
	误差/%	23.3	16.9	22.0	20.7
0.4 g LiCl 与 0.6 g 树脂共混	理论平衡吸湿量/g	3.60	1.70	1.20	0.93
	实测平衡吸湿量/g	3.11	1.59	0.91	0.68
	误差/%	13.6	6.4	15.8	26.8

结果表明,实测平衡吸湿量小于理论平衡吸湿量,误差一般在 30% 之内。产生误差的主要原因是不同湿度条件下吸湿平衡时盐溶液质量分数值较为粗略,另外共混物组分间有一定的相互作用。在实际应用中,可利用此规律对吸湿材料在不同湿度环境下的平衡吸湿量进行预测。

### 2.3.2 共混物平衡控湿点理论预测

密闭空间吸湿平衡点主要由 LiCl 吸湿后形成的 LiCl 溶液蒸汽压控制,根据共混物中 LiCl 含量及空间绝对含水量,可预测吸湿平衡后空间的相对湿度,理论预测基础为 LiCl 溶液的蒸汽压图。在某特定温度下,根据 LiCl 用量及空间绝对含水量,假设空间内水分全部被 LiCl 吸附形成溶液,如果溶液为饱和盐溶液,根据密闭空间中饱和 LiCl 溶液在不同温度下的恒湿点可查出相应温度下空间的相对湿度;如果溶液为不饱和盐溶液,可根据 LiCl 溶液的蒸汽压图进行预测。

如 30 °C 条件下,将 0.5 g LiCl 与 0.5 g 树脂共混物置于含 1 g 水的密闭空间中,吸湿平衡后 LiCl 溶液质量分数略低于 33%,据 LiCl 溶液的蒸汽压图,空间相对湿度理论预测应介于 40%~50%,图 3 实测值为 45%。将 0.4 g LiCl 与 0.6 g 树脂共混物置于含 1 g 水的密闭空间中,吸湿平衡后 LiCl 溶液质量分数略低于 28%,据 LiCl 溶液的蒸汽压图,空间相对湿度理

论预测应介于 50%~60%,图 4 实测值为 55%。

该方法只能粗略预测空间内的相对湿度,且在湿度高于 90%或低于 20%时误差较大。

### 3 结论

1) 与改性聚丙烯酸钠本身相比,共混物的吸湿速率和平衡吸湿量显著提高,且共混物吸湿后树脂正常溶胀,呈现出透明凝胶状,具有良好的物理状态,克服了 LiCl 吸湿后液解的问题。

传统的吸湿材料吸湿容量一般为自重的 30%~50%,研究制备的吸湿材料共混物中 5 g 的 LiCl 共混物在 90%,70%,50%,40%湿度条件下的平衡吸湿容量分别为 345%,177%,117%,92%;4 g 的 LiCl 共混物分别为 311%,159%,91%,68%。

2) 对改性聚丙烯酸钠-LiCl 共混物的平衡吸湿量及密闭空间内吸湿平衡点提出了理论预测方法。在实际应用中可利用该方法,根据空间内含水量,调整吸湿材料的用量,从而将空间湿度控制在实际需要的范围。

(上接第 28 页)

$N_B$  的值变大时,EDF2 质量会下降,而提取出来的水印将会比较清楚;反之当  $N_B$  的值变小时,情况则相反。对于最佳的噪声  $N_B$  值,还需要进一步的讨论。根据对比观察,不经过二次加网成像的直接检测技术,即在高光相纸上打印出分色后合成的彩色图,在光滑透明的 PP 材料上面打印解码图,其叠加后的防伪效果略优于扫描叠加的防伪效果,略低于计算机直接模拟的防伪效果,可以在实际印刷图像中推广运用。

#### 参考文献:

- [1] MESE M, VAIDYANATHAN P P. Recent Advances in Digital Halftoning and Inverse Halftoning Methods[J]. Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications, IEEE, 2002(49):790-805.
- [2] 赵小梅,陈骏骢. 数字加网图像的质量评价研究[J]. 包装工程, 2009, 30(1):93-95.
- [3] 钟云飞,游诗英. 数字印前包装防伪技术[J]. 包装工程, 2006, 27(3):82-84.
- [4] SUN F Ming, AU O C. Data Hiding by Smart Pair Toggling for Halftone Images[J]. ICASSP '00, IEEE, 2000 (4):2318-2321.
- [5] SUN F Ming, AU O C. Data Hiding in Halftone Images

#### 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] 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, 2002(1):7-11.
- [3] JIANG Hong-yi, WANG Yi-ping. Pore-structure and Humidity Controlling Characteristics of Mesoporous Silica Synthesized in Acid Medium[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46:244-245.
- [4] 朱培怡,王海增,李溪. 氯化镁改性硅胶的吸水等温线及脱附性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4):735-740.
- [5] GAO N F, KUME S, WATARI K. Zeolite-carbon Composites Prepared from Industrial Wastes: (1) Effects of Processing Parameters[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 404 (122):274.
- [6] 吕荣超,冀志江,张连松,等. 海泡石应用于调湿材料的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(4):329.
- [7] 姜洪义,栾聪梅. 改性海泡石粉体的孔结构与调湿性能[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(5):9-11.
- [8] 赵云,施明恒. 太阳能液体除湿空调系统中除湿剂的选择[J]. 工程热物理学报, 2001, 22(增刊):165-168.
- [9] by Stochastic Error Diffusion[J]. ICASSP '01, IEEE, 2001(3):1965-1968.
- [6] SUN F Ming, AU O C. Data Hiding in Halftone Images by Conjugate Error Diffusion[J]. ISCAS '03, 2003 (2): 920-923.
- [7] SUN F Ming, AU O C. Correlation-based Watermarking for Halftone Images[J]. ISCAS '04, 2004(2):II-21-4
- [8] LIU Zhen, REN L. Study of Anti-counterfeit Printing with Cylindrical Lens Sheet Basic on Screening Copy[J]. In 2010 China Academic Conference on Printing and Packaging, 2011:140-143.
- [9] PARK Soo-Chang, GU Jing-Ming. Hybrid Pixel-based Data Hiding and Block-based Watermarking for Error-diffused Halftone Images[J]. Circuits and Systems for Video Technology, IEEE, 2003(13):867-884.
- [10] 王强,洪杰文. 彩色数字图像分色机制[J]. 印刷杂志, 2002(9):48-52.
- [11] SUN F Ming, AU O C. A Robust Public Watermark for Halftone Images[J]. ISCAS 2002, IEEE, 2002: 639-642.
- [12] GU J-M, TSAI J-J. Data-Hiding in Halftone Images Using Adaptive Noise-Balanced Error Diffusion [J]. Multimedia, IEEE, 2011(18):48-59.