

泡沫材料吸湿机理研究进展

周浩, 王冬梅

(深圳职业技术学院, 深圳 518055)

摘要: 重点对经典吸附理论、泡沫材料吸湿影响因子以及泡沫材料吸湿机理研究新技术的应用等进行了综述, 提出了今后对发泡聚乙烯醇(PVOH)泡沫材料吸湿机理进行研究的思路, 试图在泡沫材料吸湿机理及吸湿能力评价方面开展探索性研究。

关键词: 泡沫材料; 吸湿机理; PVOH

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0012-04

Research Progress in Moisture Absorption Mechanism of Foam Material

ZHOU Hao, WANG Dong-mei

(Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The classic adsorption theory, influencing factors of moisture absorption, new technologies used in moisture absorption research were summarized. Research thought of expanded PVOH's moisture absorption mechanism was put forward. The purpose was to provide reference for moisture absorption mechanism and absorption ability evaluation of foam material.

Key words: foam material; moisture absorption mechanism; PVOH

泡沫材料作为一种轻质、疏松、蜂窝状材料,其比强度高、抗疲劳性能好,具有高压缩比、良好的冲击吸能性、隔音和绝热等特性^[1-2]。制造固体泡沫材料的原料包括聚合物、金属和陶瓷材料^[2]。常见的泡沫材料有金属泡沫材料(如泡沫铝、泡沫钛、泡沫铅、泡沫镁、泡沫锌等)、陶瓷泡沫材料、聚合物泡沫材料(如聚氯乙烯、聚氨酯泡沫材料)、复合泡沫材料等,它们在缓冲吸能、隔音、隔热、热交换及分离技术等应用领域广泛^[2]。目前,国内外关于泡沫材料的研制,微观结构、能量吸收以及声波吸收等方面的研究很多,但针对泡沫材料吸湿机理的研究文献较少。笔者重点对国内外关于吸附理论、泡沫材料吸湿影响因子及泡沫材料吸湿机理研究新技术进行综述,为笔者开展环保型发泡聚乙烯醇(PVOH)泡沫材料吸湿机理的研究打下理论基础,并为从事泡沫材料吸湿性能及吸湿后力学性能变化等相关领域研究者提供参考,对缓冲吸能效果好、吸液速率快的环保型缓冲吸液发泡材料的

开发与应用具有指导意义。

1 吸附理论综述

泡沫材料吸收水分子属于分子吸附范畴。人们对吸附理论模型的探索分析已经进行了近百年^[3],总结出了多种经典吸附模型。Freundlich(1906)提出的粗糙表面多层吸附经验方程,即 Freundlich 方程是最早的吸附模型^[4]。Langmuir(1918)基于固体表面的吸附能力只能进行单分子层吸附和固体表面各处的不饱和力相等、表面均匀的假设,导出了吸附等温线方程,即 Langmuir 方程^[5]。Brunauer, Emmett 和 Teller(1938)3人在 Langmuir 理论上,基于固体表面是均匀的,发生多层吸附,除第一层的吸附热外其余各层的吸附热等于吸附质的液化热的假设前提,提出了 BET 多分子层吸附理论并建立了吸附等温方程式。Sips(1948)通过在 Langmuir 方程的基础上引入

收稿日期: 2012-11-15

基金项目: 广东省高等学校高层次人才项目

作者简介: 周浩(1984-),男,湖北人,博士研究生,深圳职业技术学院助理研究员,主要研究方向为包装材料。

通讯作者: 王冬梅(1976-),女,河北人,博士,深圳职业技术学院教授,主要研究方向为包装结构设计、运输包装、多孔材料力学性能表征。

参数的方法,推导出了 Sips 吸附等温线。Dubinin 和 Radushkevich(1975)基于吸附剂表面是不均匀的,吸附是吸附质填充吸附剂孔的过程的假设,提出了 Dubinin-Radushkevich 方程^[6]。Wojciechowski 等人(1989)基于 Langmuir, Freundlich 吸附等温线,推导获得了 Langmuir-Freundlich (LF) 方程式^[7-8]。Toth(1995)在 Langmuir 方程的基础上引入参数的方法,推导出了 Toth 三参数吸附方程式^[9]。研究者们还针对不同的吸附环境,通过引入更多参数的方法,提出了四参数、五参数等更多的吸附理论,并对上述经典吸附理论开展了大量的修正研究,使得吸附理论得到了良好发展与应用。

2 泡沫材料吸湿影响因子

目前,国内外关于泡沫材料吸湿机理的研究文献较少,部分学者针对某种聚合物泡沫材料,探讨一种或几种影响因子对其吸湿速率、吸湿量等的影响,尚无对泡沫材料吸湿影响因子系统性的分析研究。现有研究文献主要将以下 7 个方面影响因子纳入泡沫材料吸湿机理的研究。

2.1 温湿度

温度、湿度是泡沫材料吸湿机理探索中的重要影响因子。X. Lefebvre^[10](2009)等构建了以环氧树脂、聚丙烯和聚氨酯为基体材料的 3 种复合泡沫塑料与橡胶的吸水对比试验模型,发现温度是影响泡沫材料吸液行为的重要影响因子。Zhang 等人^[11](2009)对 FT30 和 LF10 2 种复合泡沫塑料的吸湿性能进行了比较研究,得到了吸湿量与相对湿度之间的关系曲线,在相对低的湿度条件下,关系曲线满足 Langmuir 吸附等温线,在相对高的湿度条件下则满足 Flory-Huggins(1953)理论。李敬明等人^[12]研究发现增强硬质聚氨酯泡沫塑料的吸湿率随温度和湿度呈二元线性变化关系,随着环境温度和环境湿度的升高,增强硬质聚氨酯泡沫塑料的吸湿率明显增大。陶萍等人^[13]采用卡尔·费休库仑法对聚氨酯泡沫和硅泡沫材料中水分含量进行检测,对 2 种材料的吸释水性能进行研究,在同一温度(约 20 ℃)条件下,2 种泡沫材料中的水分含量随相对湿度升高而增大;在温度为 20 ℃、相对湿度变化不大的情况下,随着温度升高,材料中水分含量明显增大。刘建华等人^[14]研究了单向铺层的 T300/5405 复合材料在 6 种湿热环境中的

吸湿行为,得出了在较高的温度和湿度下,水分的扩散速率会增加的结论。

2.2 压强

梅启林等人^[15]研究了增强聚氨酯泡沫复合材料(不带表皮)的吸水率与水压之间的关系,发现压强对材料的吸水率影响很大,当水压升高时,水分更容易沿着材料内部微孔及微珠与基体结合不紧密的截面向材料内部渗透,甚至使材料表面一些较薄弱的泡孔壁破裂,导致材料的吸水率迅速增大,但增大的趋势随着压强的升高逐渐减缓。X. Lefebvre 等人^[15]的研究也发现,压强对泡沫材料吸液行为有较大影响,因此,在泡沫材料吸液规律研究探索中,压强也应作为重要参考因素之一。

2.3 亲水性基团

高吸水性树脂是一类具有强亲水性和特殊吸湿能力的低交联度的三维空间网络高聚物,含有大量的亲水性基团(如羟基、羧基、羧酸盐基、酰胺基等),具有高吸水性和高保水性的特点。李鑫等人^[16]研究了不同吸湿官能团对高分子调湿材料吸湿和放湿性能的影响,发现含离子性基团的树脂吸湿率高于含非离子性基团的树脂吸湿率,含强极性离子基团($-\text{COOH}$ 和 $-\text{SO}_3^-$)高分子调湿材料吸湿能力明显大于含非离子基团($-\text{CONH}_2$, $-\text{OH}$ 及 $-\text{COOCH}_3$)材料的吸湿能力。水分子具有极性,而含有强极性或离子性基团的单体易于与水形成氢键,增加材料与水分子之间的结合力,进而增加复合材料的吸湿率^[17]。笔者所在课题组对发泡聚乙烯醇(PVOH)材料吸水 and 酒精前后进行红外光谱分析,发现发泡聚乙烯醇吸液前后没有出现新的波峰,说明在吸水或吸酒精后没有发生化学反应,属于物理吸附。在 3400 cm^{-1} 左右是 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰,吸液后这个波段的峰变宽和变高,主要是由于水和酒精分子均含有 $-\text{OH}$ 羟基结构,吸液后 $-\text{OH}$ 基团加强,同时分子间还能形成氢键。

2.4 密度、开孔率

泡沫材料的性能主要取决于相对密度,其权重超出所有的其他影响因素^[18]。泡沫材料的吸水性能受到开孔率的影响,泡沫材料的初始结构包括开孔、闭孔或混合孔^[19]。开孔率规定为筛板上筛孔的总面积与开孔区面积的比值^[20]。吸水量与表面开孔体积(或称切割面泡孔体积)成正比,这是一个快过程,继而水分子逐渐扩散和渗透进入基体,这是一个慢过程。泡沫材料之所以会吸放水分,是由于开孔所致,

开孔率越高则吸水率越大^[21]。在基体材料一定的情况下,孔隙率越大,密度越小,那么泡沫材料的吸湿率就越大。Tagliavi 等人^[22]研究了吸湿对乙烯基酯树脂复合泡沫塑料的弯曲性能的影响,认为泡沫材料不同的层结构对吸水量贡献不同,通过对比试验发现,微孔容积率是水分在泡沫材料内扩散速率的重要影响因子,微孔厚度则是次要影响因子。

2.5 孔径、比表面积

代文彦等人^[23]研究了具有不同孔径和比表面积的介孔二氧化硅 SBA-145 对溶菌酶的吸附行为,发现材料对溶菌酶的最大吸附量受控于材料的比表面积,且吸附量与比表面积之间呈线性关系。在一定孔径范围内,整体吸附速率和外扩散初始吸附速率随孔径的增加而快速增大,粒内扩散速率则缓慢增加。

2.6 表面状态

陈晓丽等人^[21]研究了硬质聚氨酯泡沫塑料、硅橡胶泡沫和半硬质自结皮聚氨酯泡沫的吸、放湿性能,发现材料的表面状态对吸水率的大小有直接影响,当泡沫材料表面镀金属膜层后,其吸水量很小,而且分布在金属表面,由于金属材料的渗水率极低,起到了阻隔层的作用。

2.7 吸附-解吸附

Sabbahi 等人^[24-25]对聚氨酯泡沫材料的吸水性进行了试验,将同一聚氨酯泡沫材料多次重复进行吸附与解吸附,发现其扩散率不断改变。其中,首次吸附水时的吸附动力最低,水分在泡沫材料表层的扩散系数很小,需要较长时间才能达到饱和和吸附,而之后的吸附速率增大,在较短时间内能达到饱和和吸附,但未对上述现象产生的原因进行分析。笔者所在课题组在对环保型发泡聚乙烯醇(PVOH)泡沫材料的吸湿性能进行试验时也发现了上述类似现象,初步推测是由于吸附-解吸附过程使得泡沫材料内部水分扩散路径畅通所致,但尚缺乏理论依据,笔者也将对该泡沫材料的再生吸湿倍率及速率进行进一步比较研究,找到规律。

3 泡沫材料吸湿机理研究技术创新

重量分析法、傅里叶变换红外线光谱分析仪(FT-IR)与电子扫描显微镜(SEM)等技术广泛应用于材料科学领域研究。磁共振成像(MRI)技术在生物医学领域应用广泛,较少应用于材料科学领域。Braun 等人^[26]首次采用磁共振成像(MRI)技术对聚亚胺酯泡

沫材料的吸液行为进行无损、三维立体监控分析,对泡沫材料不同部分的吸液行为进行了直观观测,但是,磁共振成像技术使用成本较高。Cnudde 等人^[27]将高速中子探伤法应用于多孔材料吸液研究,取得了较好的效果。核反应分析(NRA)出现于 19 世纪 70 年代,80 年代后,逐渐被用于高分子材料领域的研究。Pilli 等人^[28]将核反应分析(NRA)技术应用了石墨/环氧树脂的吸湿研究。

4 展望

国内外学者对部分典型泡沫材料(如复合泡沫材料、PVC 泡沫材料和聚氨酯等)的吸液影响因子开展了探索性研究,尚未对多影响因子开展系统性研究分析,并且,国内外关于泡沫材料吸湿机理及吸湿能力评价的研究尚不多,完整的吸、放湿机理理论的研究和科学系统的吸湿评价体系的建立是当务之急。笔者所在课题组正在对发泡聚乙烯醇(PVOH)泡沫材料的缓冲吸液性能进行研究^[29],通过引入多种影响因子对比试验,得出该泡沫材料的吸液曲线与吸液速率变化规律,揭示该泡沫材料的吸液特性及影响因子,提出增强吸液速率的方法与举措,结合微观结构与扩散理论,提出发泡聚乙烯醇(PVOH)泡沫材料的吸液模型,并对其吸液前后缓冲吸能性能进行比较研究与评估。基于影响因子对该泡沫材料进行改性,使之具备理想的缓冲吸液性能,实现其在生物制剂、危险品缓冲防漏包装领域的应用价值。

参考文献:

- [1] KIM Ho Sung, PLUBRAI Pakorn. Manufacturing and Failure Mechanisms of Syntactic Foam under Compression [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004 (35): 1009-1012.
- [2] BECKMANN C, HOHE J. Assessment of Material Uncertainties in Solid Foams Based on Local Homogenization Procedures. Int [J]. Solids Struct, 2012 (1): 1.
- [3] 郝怡佳. 单孔-多孔材料的分子吸附模型 [J]. 青海大学学报(自然科学版), 2001 (12): 34.
XI Yi-jia. The Absorption Model of Single-aperture and Multi-aperture Material [J]. Journal of Qinghai University (Science and Technology), 2001 (12): 34.
- [4] MANNARSWAMY A. D-optimal Experimental Designs for Freundlich and Langmuir Adsorption Isotherms [J]. Che-

- metrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009, 97: 146-151.
- [5] CAMPBELL L S, DAVIES B E. Soil Sorption of Caesium Modelled by the Langmuir and Freundlich Isotherm Equations [J]. Applied Geochemistry Applied Geochemistry, 1995, 10: 7163.
 - [6] DUBININ M M, ASTAKHOV V A, RADUSHKEVICH L V. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, Progress and Membrane Science [M]. New York: Academic Press, 1975: 1-70.
 - [7] WOJCIECHOWSKI B W, HSU C C, RUDZINSKI W. Adsorption from Multicomponent Gas Mixtures on the Heterogeneous Surfaces of Solid Catalysts [J]. Can J Chem Eng, 1989, 63: 789.
 - [8] RUDZINSKI W. Mixed-gas Adsorption on Real Solid Surfaces: Lack of Correlations between Adsorption Energies of Various Components Related to the Wide Applicability of the Generalized Langmuir-Freundlich Isotherm Equation [J]. The Chemical Engineering Journal, 1996, 64: 85.
 - [9] TOTH J. Adv Colloid Interface Sci, 1995, 55: 1. (余不详)
 - [10] LEFEBVRE X. Durability of Syntactic Foams for Deep Off-shore Insulation: Modelling of Water Uptake under Representative Ageing Conditions in Order to Predict the Evolution of Buoyancy and Thermal Conductivity [J]. Oil & Gas Science and Technology: Rev IFP, 2009, 64: 2.
 - [11] ZHANG X. Absorption of Water in the Active Layer of Reverse Osmosis Membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 331: 143-151.
 - [12] 李敬明, 周筱雨, 颜熹琳, 等. 增强硬质聚氨酯泡沫塑料的吸湿效应研究 [J]. 塑料工业, 2009, 37(S1): 54.
LI Jing-ming, ZHOU Xiao-yu, YAN Xi-lin. Moisture Absorption Effect Study of Reinforced Rigid Polyurethane Foams [J]. China Plastics Industry, 2009, 37(S1): 54.
 - [13] 陶萍. 聚氨酯泡沫与硅泡沫材料吸释水性能初步研究 [J]. 计测技术, 2010, 30(增刊): 17-20.
TAO Ping. Principium Study of Water Absorption-Desorption of Polyurethane and Silicon Foam [J]. Surveying Calculation Technique, 2010, 30(S1): 17-20.
 - [14] 刘建华. 树脂基复合材料 T300/5405 的吸湿性能及湿热环境对力学性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2010, 30(4): 75.
LIU Jian-hua. Influence of Hygrothermal Environment on Absorption and Mechanical Properties of Advanced Composite T300/5405 [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(4): 75.
 - [15] 梅启林. 增强聚氨酯泡沫复合材料耐深水性能的研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(3): 12-15.
 - MEI Qi-lin. Research on the Behavior of Reinforced Polyurethane Foam Composite Under Deep Water [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(3): 12-15.
 - [16] 李鑫, 李慧玲, 冯伟洪, 等. 不同吸湿官能团对高分子调湿材料吸湿和放湿性能的影响 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(1): 30.
LI Xin, LI Hui-ling, FENG Wei-hong, et al. Effect of Different Hygroscopicity Groups on Moisture Absorption/Release of Polymer Humidity Control Materials [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(1): 30.
 - [17] XIE Jian-jun, LIU Xin-rong, LIANG Ji-fu. Absorbency and Adsorption of Poly (acrylic acid-co-acrylamide) Hydrogel [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(3): 1606-1613.
 - [18] 吉布森, 阿什比. 多孔固体: 结构与性能 (第 2 版) [M]. 刘培生, 译. 北京: 清华大学出版社, 2003.
GIBSON L J, ASHBY M F. Cellular Solides: Structure and Properties (Seconde Edition) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2003.
 - [19] 胡文军. 孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料性能的影响 [J]. 橡胶工业, 1998, 45: 647.
HU Wen-jun. Effect of Porosity on Properties of Open Cell Silicone Rubber Foam Materials [J]. Rubber Industry, 1998, 45: 647.
 - [20] 陈敏恒. 化工原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
CHEN Ming-heng. Principles of Chemical Industry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
 - [21] 陈晓丽, 王彤伟, 蒋荣峰, 等. 三种泡沫材料的吸放水性及微观结构 [J]. 塑料, 2003, 32(4): 40.
CHEN Xiao-li, WANG Tong-wei, JIANG Rong-feng, et al. Water Absorption-Desorption and Microstructure of Three Types of Foam Materials [J]. Plastics, 2003, 32(4): 40.
 - [22] TAGLIAVIA G. Influence of Moisture Absorption on Flexural Properties of Syntactic Foams [J]. J Composites: Part B, 2012, 43: 115-123.
 - [23] 代文彦. 孔径和比表面积调控对 SBA-15 上溶菌酶吸附动力学的影响 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2011(1): 139-143.
DAI Wen-yan. Effects of Regulation of Specific Surface Area and Pore Diameter on Adsorption Kinetics of Lysozyme on SBA-15 [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2011(1): 139-143.
 - [24] SABBAHI A, BOUZON J, Vergnaud J M. Absorption-desorption History of Water at 100 °C by Polyurethane Foam [J]. European Polymer Journal 1994, 30(5): 657-660.

复合膜分别对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率为 49.89% 和 52.28%。以上结果表明聚乙烯醇抑菌复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有良好的抑菌效果。

4 结论

当盐酸浓度为 0.40 mol/L,壳聚糖和双胍胺的反应官能团物质的量比为 1:5,反应时间为 20 min 时,制备的壳聚糖双胍盐酸盐产率达到 92.96%。对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度分别为 1.4 mg/mL 和 1.2 mg/mL,大大优于壳聚糖的抑菌性。

当壳聚糖双胍盐酸盐含量为 10%,聚乙烯醇抑菌复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到 95.67% 和 97.45%,作为食品包装膜有良好的抑菌性。

参考文献:

- [1] 李慧,王利强,卢立新.微波处理对海藻酸钠可食性包装膜性能的影响[J].包装工程,2009,30(9):10-12.
LI Hui,WANG Li-qiang,LU Li-xin. Inference of Microwave Treatment on Sodium Alginate Based Edible Packaging Film [J]. Packaging Engineering,2009,30(9):10-12.
- [2] 彭珊珊,江松坚.调味料膜包装的研究[J].包装工程,2005,26(5):93-94.
PENG Shan-shan,JIANG Song-jian. Study of Packaging of Flavoring with Film [J]. Packaging Engineering,2005,26(5):93-94.
- [3] JEON Y J,PARK P J,KIM S K. Antimicrobial Effect of Chitooligosaccharides Produced by Bioreactor[J]. Carbohydrate Polymers,2001,44:71-76.

- [4] YUDOVIN-FARBER Ira,BEYTHAE Nurit,WEISS Ervin I, et al. Antibacterial Effect of Composite Resins Containing Quaternary Ammonium Polyethyleneimine Nanoparticles [J]. J Nanopart Res,2010(12):591-603.
- [5] ZHANG Yu-mei,JIANG Jian-ming,CHEN Yanmo. Synthesis and Antimicrobial Activity of Polymeric Guanidine and Biguanidine Salts[J]. Polymer,1999(40):6189-6198.
- [6] 乔真真.壳聚糖双胍盐的合成及在羊毛抗菌和染色中的应用[D].上海:东华大学,2010.
QIAO Zhen-zhen. Synthesis of Chitosan Biguanidine Hydrochloride and Its Application in Antimicrobial Finishing and Dyeing of Wool Fabric [D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [7] 展义臻,赵雪,乔真真.壳聚糖双胍盐酸盐的合成及其在羊毛织物染色上的应用[J].现代纺织技术,2010(1):8-13.
ZHAN Yi-zhen,ZHAO Xue,QIAO Zhen-zhen. Synthesis of Chitosan Biguanidine Hydrochloride and Its Application in Dyeing of Wool Fabric [J]. Modern Textile Technology, 2010(1):8-13.
- [8] 陈冬梅.壳聚糖的降解及其抑菌性、抗氧化性研究[D].重庆:重庆工商大学,2009.
CHEN Dong-mei. The Research of the Degradation, Antimicrobial, and Antioxidant of Chitosan [D]. Chongqing: Chongqing Technology and Business University, 2009.
- [9] 方媛.抗菌敷料用淀粉-聚乙烯醇水凝胶的制备及性能研究[D].南昌:东华理工大学,2011.
FANG Yuan. Study on Preparation of Antimicrobial Starch-PVA Hydrogel Dressings and Their Properties [D]. Nanchang: East China Institute of Technology, 2011.
- [10] HU Ying,DU Yu-min,YANG Jiang-hong. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Guanidinylated Chitosan [J]. Carbohydrate Polymers,2007,67:66-72.

(上接第 15 页)

- [25] SABBAHI A, VERGNAUD J M. Absorption of Water by Polyurethane Foam. Modelling and Experiments [J]. European Polymer Journal,1993,29(9):1243-1246.
- [26] BRAUN J. Non-destructive, Three-dimensional Monitoring of Water Absorption in Polyurethane Foams Using Magnetic Resonance Imaging [J]. J Polymer Testing,2003,22:761-767.
- [27] CNUDE V. High-speed Neutron Radiography for Monitoring the Water Absorption by Capillarity in Porous Materials [J]. J Nucl Instr and Meth in Phys Res B,2008,266:155-163.
- [28] PILLI S P. A Novel Accelerated Moisture Absorption Test and Characterization [J]. J Composites: Part A 40,2009:1501-1505.
- [29] 王冬梅,李云,柏子游.发泡聚乙烯醇缓冲特性研究[J].包装工程,2012,33(7):1-3.
WANG Dong-mei,LI Yun,BAI Zi-you. Research on Cushioning Characteristics of Expanded Polyvinyl Alcohol [J]. Packaging Engineering,2012,33(7):1-3.