

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.005

HA-PAA-CMC 高吸水性树脂的制备及性能

李鑫¹, 王子儒², 赵冬冬¹, 牛育华³, 张祎³

(1. 西京学院, 西安 710123; 2. 中山永恒检测科技有限公司, 广东中山 528437;

3. 陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要:采用水溶液聚合法,以羧甲基纤维素(CMC)、腐殖酸(HA)为原料,部分中和的丙烯酸(AA)为接枝单体,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸钾($K_2S_2O_8$)为引发剂,制备HA-PAA-CMC复合高吸水性树脂。利用红外光谱、扫描电子显微镜、热重分析等分析手段对复合高吸水性树脂的结构和性能进行测试表征。结果表明,当温度为80℃,AA的中合度为75%,HA的用量为8%(相对于单体AA,下同),CMC的用量为8%, $K_2S_2O_8$ 用量为0.6%,MBA用量为0.12%时,合成的复合高吸水性树脂的吸水性能最佳,吸蒸馏水能力最高可达732 g/g,吸盐水电率可达70 g/g,且产物具有较好的耐热性能。应用结果表明,制得的高吸水性树脂具有良好的缓释控性能,不仅可以提高土壤的保水性能,而且可以改良土壤团粒结构,具有较好的松土效果。

关键词: 腐殖酸; 羧甲基纤维素; 高吸水性树脂; 吸水性能; 松土效果

中图分类号: TQ452 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0024-07

Preparation and Properties of HA-PAA-CMC Superabsorbent Resin

Li Xin¹, Wang Ziru², Zhao Dongdong¹, Niu Yuhua³, Zhang Yi³

(1. Xijing University, Xi'an 710123, China; 2. Forever Testing Int'l Co. Ltd., Zhongshan 528437, China; 3. Key Laboratory of Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Humic acid (HA)-polyacrylic acid (PAA)-carboxymethyl cellulose (CMC) superabsorbent resin was prepared by solution polymerization using HA, part of neutral AA and CMC as raw materials. *N, N'*-methylenebisacrylamide and ammonium persulfate were used as crosslinker and initiator, respectively. The structures and performance of composite resin were studied by FTIR, TG and SEM. The effects of HA content, CMC content, AA neutralization degree, reaction temperature on product water-absorbing performance were evaluated. The results showed that when the neutralization degree of AA was 75%, the polymerization temperature was 80 °C, the mass fraction of initiator was 0.6%, the mass fraction of cross-linker was 0.12%, the mass fraction of HA was 8% and the mass fraction of CMC was 8%, the maximum distilled water absorption ability of superabsorbent resin was 732 g/g, salt water absorption rate reached up to 70 g/g and had good heat resistance. The application experiments show that the superabsorbent resin prepared has good sustained release performance, not only can improve the water retention performance of the soil, but also can improve the soil aggregate structure, and has good loose soil effect.

Keywords: humic acid; carboxymethyl cellulose; superabsorbent resin; water absorption; soil loosening effect

高吸水性树脂是具有良好吸水、保水和释水性的高分子聚合物的总称,作为一种亲水性高分子材料,含有强亲水基团,经适度交联形成三维空间网状结构,通过水合作用可吸收自身几百倍乃至上千

倍的水成凝胶态^[1-3]。目前,合成类吸水性树脂主要运用于农业及园艺业,给生产生活带来了良好的效益,在农业上被誉为“微型水库”。目前,市场上的部分吸水树脂一味追求高吸水倍率,虽然有较好的

基金项目: 陕西省农业厅科技专项资金项目(NYKJ-2017-01),陕西省教育厅产业化项目(17JF003),西安市科学技术局主导产业技术创新与示范项目(2017050NC/NY011-03),榆林市科学技术局科技计划项目(2016-13-4),西京学院校级科研基金项目(XJ170127)

通讯作者: 李鑫,助教,研究方向为高分子吸水材料 E-mail: 346861777@qq.com

收稿日期: 2018-04-11

引用格式: 李鑫,王子儒,赵冬冬,等. HA-PAA-CMC 高吸水性树脂的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(7):24-30.

Li Xin, Wang Ziru, Zhao Dongdong, et al. Preparation and properties of HA-PAA-CMC superabsorbent resin[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):24-30.

吸水性能,却不能促进农作物的生长及改善土壤结构,应用受到很大限制^[4-5]。腐殖酸(HA)来源广泛,具有良好的生物活性和化学活性,既可以缓慢释放养分促进植物的生长发育,又能够改良土壤,提高土壤肥力^[6]。羧甲基纤维素(CMC)是天然纤维素的衍生物,具有良好的保水性能,将CMC与HA共混改性,综合两者的特有性能,研究开发复合保水剂对现代节水农业的发展和生态修复具有一定的促进意义^[7-11]。

1 实验部分

1.1 原材料

CMC, HA: 分析纯,天津市光复精细化工研究所;

丙烯酸(AA): 分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

过硫酸钾($K_2S_2O_8$): 分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

氢氧化钾(KOH): 分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA): 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

恒温水浴锅: B-260 型,上海亚荣生化仪器厂;

搅拌器: JB120-SH 型,上海力辰仪器科技有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

粉碎机: IBS-200 型,上海亮研智能科技有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: VECTOR22 型,德国 Bruker 公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): S-4800 型,日本理学株式会社;

热重(TG)分析仪: TGAQ500 型,美国 TA 公司。

1.3 制备方法

将一定量 CMC 置于装有 150 mL 水的三口烧瓶中,在搅拌和 N_2 保护的作用下逐渐升温至 40℃,恒温 30 min 进行糊化处理,引入少量的引发剂,对 CMC 进行预氧化。升温至 80℃,加入 HA 溶液,采用恒压滴液漏斗同时滴加 MBA 和 $K_2S_2O_8$ 的混合液、接枝单体 AA 的中和溶液,滴加速度: AA 15 滴/min、交联剂(MBA)与引发剂 $K_2S_2O_8$ 的混合液 10 滴/min。在 N_2 的保护作用下反应 3 h,待表现“爬

杆效应”,将粗产品使用乙醇进行洗涤,真空干燥处理,直到恒量为止,再进行粉碎与筛选,最终获得产物。

1.4 测试与表征

(1) 结构表征。

采用 FTIR 仪对产物结构进行测试,将样品与 KBr 压片,测试条件为 4000~400 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ;采用 SEM 对样品表面进行观测,称取少量样品并对其表面喷金处理,喷金厚度 10 nm;采用 TG 分析仪检测材料的热性能,温度范围是 25~600℃,升温速率 10℃/min。

(2) 吸(盐)水倍率测定。

称取质量 m_1 的树脂,置于 200 mL 盛有蒸馏水或 0.9% 的 NaCl 水溶液烧杯里,浸泡 24 h,通过 149 μm (100 目)尼龙袋将多余水分过滤,静止悬挂 3 h,对水凝胶进行称重,记为 m_2 。按式(1)计算吸水倍率 Q 。

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

(3) 重复吸水能力测定。

称取干燥的树脂样品 0.10 g,添加适量蒸馏水,在树脂吸水饱和之后进行滤干处理,计算吸水倍率,将吸水后的凝胶置于 70℃ 的恒温干燥箱中进行干燥处理,至质量恒定,针对干燥处理之后的样品重复第二步与第三步,对比每次产物吸水倍率的变化。

(4) HA 的缓释性能测试。

参照行业标准 NY 525-2012 对 HA-PAA-CMC 中 HA 的缓释性能进行测试。

(5) 保水性能。

称取 100 g 的干燥沙土 5 份,分别与相对于沙土质量 0.2%,0.4%,0.8%,1% 的 HA-PAA-CMC 混合均匀,将其置于相同规格的 500 mL 的烧杯中,注入 200 mL 自来水使其充分溶胀之后,进行称重记为 M_1 ,将其置于温度 25℃、湿度 28% 的环境中,每隔一段时间对其进行称重记为 M_2 ,同样的条件下用不含 HA-PAA-CMC 的干燥沙土作为参照对比组。沙土中的保水效率 B 按式(2)进行计算。

$$B = \left(1 - \frac{M_1 - M_2}{200}\right) \times 100\% \quad (2)$$

(6) 阴阳离子对高吸水树脂吸液能的影响。

分别配置阳离子摩尔浓度为 0.15 mol/L 的 NaCl, Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , $CuCl_2$, $FeCl_3$ 的水溶液 200 mL,测定对这六种溶液的吸液倍率。

(7) 松土效果。

称取 20 g 完全干燥的细土,分别放置到 100 mL 量筒中,观察细土高度,将相对于细土质量 0.1% 的 HA-PAA-CMC 混合均匀,再加水至量筒 100 mL 处用塞子堵住量筒口,上下转动 1 min,静置,土样随即向量筒底部沉降,记录土浆浸水后的高度。土壤的松土效果可以通过式 (3) 计算土壤的浸水容重来进行表征。

$$\rho_b = \frac{M}{V} \quad (3)$$

式中: ρ_b 代表土壤的浸水容重; M 代表完全干燥的细土质量; V 代表细土的体积。

2 结果与讨论

2.1 合成温度对产物吸水性能的影响

图 1 示出不同合成温度时产物的吸水性能。由图 1 可知,前期随着温度的升高,产物的吸水性能呈现递增的趋势,当反应温度为 80℃ 时,吸水性能达到最佳,之后随着反应温度的升高产物的吸水性能迅速降低。这主要是因为,在化学反应过程中,温度主要为活化分子提供能量,在反应液中总分子数保持不变的情况下,随着温度的升高,反应体系中活化分子的数量增多,有效的碰撞几率增大,链转移速度与自由基的碰撞结合加快,链终止几率增加,一定范围内自由基的接枝率增大^[12]。但是反应温度过高,则会导致反应发生暴聚,产物的分子量减小,同时 AA 自身也会发生均聚,由于产物的分子量较小,分子链较短,分子链之间无法形成相互交联和缠结的网状结构,产物吸水后没有完整的溶胀空间,吸水性能较差。为此,采取 80℃ 为反应温度进行合成实验。

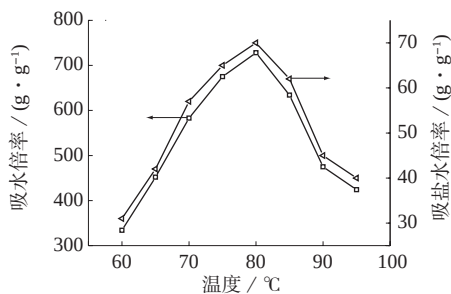


图 1 不同合成温度时产物的吸水性能

2.2 AA 中和度对产物吸水性能的影响

图 2 示出不同 AA 中和度时产物的吸水性能。由图 2 可知,前期随着 AA 中和度的增加,产物的吸水性能逐渐升高,当中和度达到 75% 时,产物的吸水性能达到最佳,之后随着中和度的增加,产物的吸

水性能逐渐降低。这主要是因为 AA 是一种非常活泼的亲水性单体,自身极易发生均聚反应,实验中通常采取稀释和部分中和的方法降低 AA 的活性,控制反应进程。研究采用 KOH 对 AA 进行部分中和。—COO—的亲水能力比—COOH 强,随着中和度的增加,产物分子链中—COO—的比例增加,解离产生的阳离子浓度增加,树脂内外渗透压差增大,—COO—离子键的静电排斥力使树脂的分子链发生扩张行为,形成更大的储水空间,使得产物的吸水性能增加。当反应物 AA 的中和度继续增大时,产物的吸水性能逐渐降低,主要是因为过高的中和度导致反应时间过长,产物无法形成高分子聚合物,同时大量的阳离子对分子链上的阴离子产生屏蔽作用,分子链之间的扩张受阻,产物的吸水性能降低^[13]。为此,采取中和度为 75% 的 AA 进行合成实验。

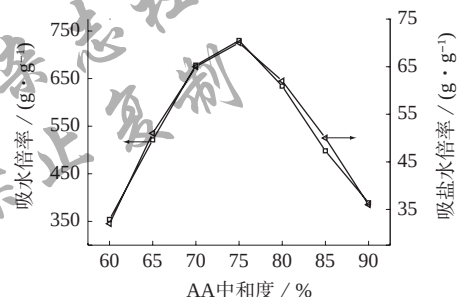


图 2 不同 AA 中和度时产物的吸水性能

2.3 HA 用量对产物吸水性能的影响

图 3 示出不同 HA 用量 (相对于单体 AA,下同) 时产物的吸水性能。由图 3 可知,在 HA 的用量小于 8% 时,随着 HA 用量的增加树脂的吸水倍率增加;HA 的用量为 8% 时,树脂的吸水性能达到最佳;HA 的用量大于 8% 时,树脂的吸水性能逐渐降低。HA 中含有大量的—OH,—NH—,—NH₂,—O—,—CO—等亲水性基团,有利于提高产物的亲水性能,作为反应基团有利于 AA 的接枝,产物形成完整的空间网状结构,提高产物的吸水性能。但引入

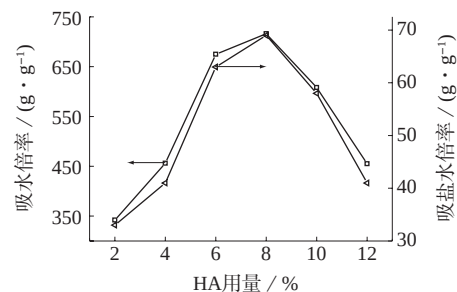


图 3 不同 HA 用量时产物的吸水性能

量过多, HA 无法完全反应, 残留的 HA 堵塞在产物的网络结构中, 阻碍水分子的进入, 降低产物的吸水性能。为此, 选取 HA 的用量为 8% 进行合成实验。

2.4 CMC 用量对产物吸水性能的影响

图 4 示出不同 CMC 用量时产物的吸水性能及重复吸水性能。由图 4 可知, 随着 CMC 用量的增加, 产物的吸水倍率先增加后递减, 当 CMC 用量为 8% 时, 产物的吸水性能达到最佳。当 CMC 用量继续增加, 产物的吸水倍率逐渐降低, 这可能是因为随着 CMC 用量的增加, HA 的含量相对减少, 二者之间通过化学键和氢键形成的网状交链结构减少, 单一的 CMC 无法形成完整的三维空间网状结构, 产物的吸水性能降低。由图中重复吸水率的趋势可以发现, 产物的第二次吸水倍率大于第一次的吸水倍率, 主要是因为制得的产物没有进行提纯, 产物中含有一部分的自聚物、分子量较小的共聚物和未反应的 HA, 第一次吸水过程中这些自聚物、小分子的共聚物和残留的 HA 溶解在了水中, 实现了一种对产物的提纯, 随后的重复吸水过程中, 产物的吸水倍率逐渐降低, 从整体趋势上可以发现 CMC 用量为 8%, 在第五次吸水时, 吸水倍率仍然可达 345 g/g, 重复吸水性能良好。为此, 选取 CMC 的用量为 8% 进行合成实验。

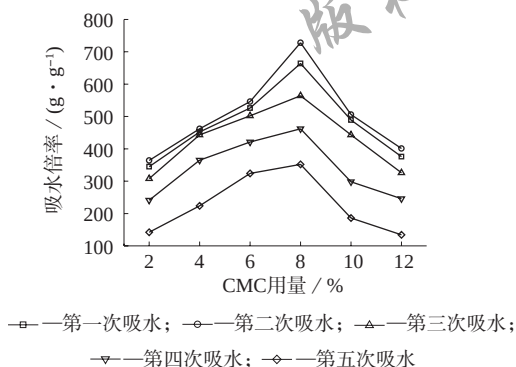


图 4 不同 CMC 用量时产物的吸水性能

2.5 $K_2S_2O_8$ 用量对产物吸水性能的影响

图 5 示出不同 $K_2S_2O_8$ 用量时产物的吸水性能。由图 5 可知, 随着 $K_2S_2O_8$ 用量的增加, 产物的吸水性能逐渐增加, 当 $K_2S_2O_8$ 用量为 0.6% 时, 产物的吸水性能达到最佳, 之后随着 $K_2S_2O_8$ 用量的增加产物的吸水性能逐渐降低。这主要是因为 $K_2S_2O_8$ 作为引发剂是反应中形成自由基的直接因素, 随着 $K_2S_2O_8$ 用量的增加, 反应物中自由基的量增多, 单体的接枝效率增大, 形成的产物分子量增大, 聚合物

具有较高的分子量, 分子链之间易发生交联和缠绕, 有利于分子链之间形成网状结构。但是, 随着反应液中 $K_2S_2O_8$ 含量的持续增多, 反应过程中活泼自由基的含量骤增, 链终结行为增多, 共聚反应中生成物的分子链无法实现持续增长, 产物的分子量多以小分子量为主, 反应呈现暴聚行为, 无法形成高分子聚合物, 产物不具备完整的网络结构, 吸水性能降低。综上所述, 采取 $K_2S_2O_8$ 用量为 0.6% 进行合成实验。

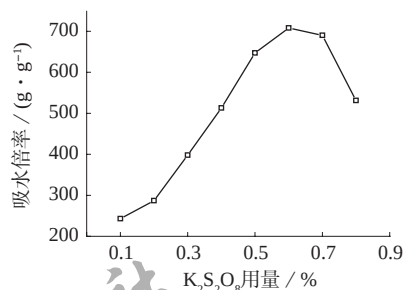


图 5 不同 $K_2S_2O_8$ 用量时产物的吸水性能

2.6 MBA 用量对产物吸水性能的影响

图 6 示出不同 MBA 用量时产物的吸水性能。由图 6 可知, 随着 MBA 用量的增加, 产物的吸水性能逐渐增加, 当 MBA 用量为 0.12% 时, 产物的吸水性能达到最佳, 之后随着 MBA 用量的增加产物的吸水性能逐渐降低。这主要是因为交联剂对产物网状结构的形成有决定性作用, 当交联剂用量较少时, 产物结构中交联行为较少, 无法形成独立完整的网络结构, 产物吸水后溶胀空间较小, 吸水性能不足。随着交联剂的用量增多, 产物结构中交联行为增多, 逐渐形成完整的网状结构, 构成完整的吸水溶胀空间, 产物的吸水性能达到最佳, 当交联剂用量过多时, 产物结构中交联行为骤增, 产物分子链之间相互作用力增大, 吸水后溶胀行为受阻, 使得产物分子链形成的网络空间发生收缩现象, 产物在吸水溶胀过程中, 分子链的扩张受阻, 储水的网络空间减少, 导致产物的吸水性能降低。综上所述, 采取交联剂的用量为 0.12% 进行合成实验。

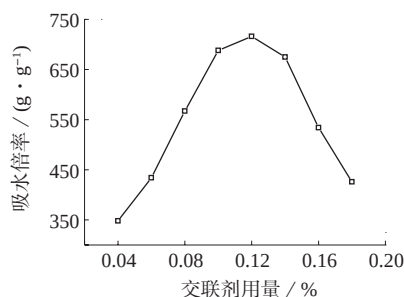


图 6 不同 MBA 用量时产物的吸水性能

2.7 结构表征

(1) 红外结构表征。

图7为HA, CMC和HA-PAA-CMC的FTIR谱图。HA的谱图中, 3465 cm^{-1} 处为氢键缔合—OH振动峰, 1587 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处为芳香共轭双键、羧基共轭双键的伸缩振动峰, 1380 cm^{-1} 处为芳醚、酯、羧酸的弯曲振动峰, 1106 cm^{-1} 处是烷氧基、酚、醇的伸缩振动峰, 1035 cm^{-1} 处为氨基、酸酐的羧基、酯的弯曲振动峰, 540 cm^{-1} 处为磺基、硫醇基等含硫化合物振动及酰胺的伸缩振动峰。说明HA是一种含有大量亲水性官能团的高分子物质。CMC的谱图中, 3444 cm^{-1} 处是CMC的羟基吸收峰, 1560 cm^{-1} 处是羧酸盐中羧基的反对称吸收振动峰, 1400 cm^{-1} 处是羧酸盐中羧基的对称吸收振动峰。说明CMC中含有大量的羟基和羧基。合成产物的谱图中, 在 3548 cm^{-1} 处出现羟基的分子间缔合峰, 峰形变宽, 表明分子链之间的羟基发生较大的缔合作用, 2934 cm^{-1} 处亚甲基的不对称振动吸收峰明显增强, 1109 cm^{-1} 处羟基中C—O键的伸缩振动吸收峰明显增强, 官能团吸收峰的偏移和加强, 表明原料的分子间发生了较强的相互作用, 反应成功制备了HA-PAA-CMC吸水树脂。

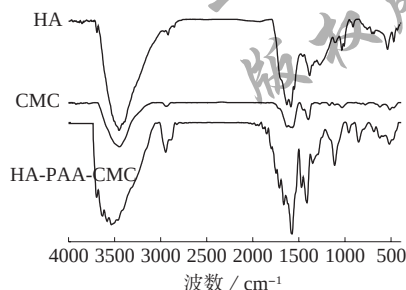
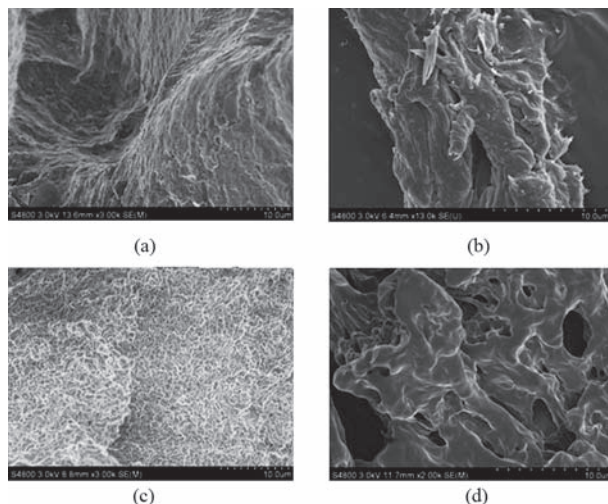


图7 HA, CMC和HA-PAA-CMC的FTIR谱图

(2) SEM分析。

图8为HA, PAA, CMC和HA-PAA-CMC的SEM照片。由图8可知, HA晶粒表面平滑且均匀分布, 不同颗粒之间紧密结合, 几乎没有微孔存在, 水很难渗入到颗粒之间。PAA表面结构凹凸不平, 部分表现层状机构。CMC表面相对平滑, 存在一定数量的棒状结构, 未见孔洞, 从而难以大量吸收与保持水分。通过接枝共聚之后形成的HA-PAA-CMC, 其表面存在大量孔洞, 同时表现出裂缝与蓬松之下的层状结构, 为水分子进入聚合物内部提供了通道, 层状结构迅速膨胀, 加大层间距, 使得树脂和水分能够充分接触, 进而提升吸水速率与倍率。



a—HA ; b—PAA ; c—CMC ; d—HA-PAA-CMC

图8 HA, PAA, CMC和HA-PAA-CMC的SEM照片

(3) 热性能分析。

图9是合成产物HA-PAA-CMC的TG曲线。由图9可知, 产物在 100°C 内有5%的质量损失, 这主要是因为产物内含有少量的结晶水和自由水分的蒸发所致。产物在 250°C 后, 质量损失加重, 分为两个阶段, 第一阶段 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 失重35%, 这一阶段主要是产物分子的化学键裂解分解所致。第二阶段 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 失重25%, 这一阶段主要是分子间的化学交联键受热断裂所致。当温度升高到 400°C 以后, 产物的质量损失速率降低, 且残留质量保持在20%以上, 因为 400°C 以后的剩余物质以小分子量为主, 物质分子结构稳定, 分子间作用力增强, 分子链不易再断裂, 物质不再发生分解。TG分析结果表明, 产物具有较好的热性能, 可以满足农业使用要求。

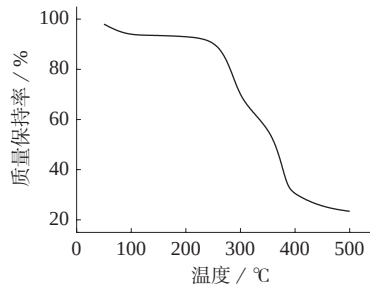


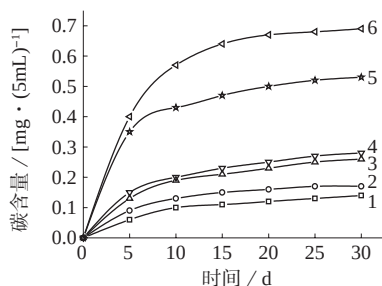
图9 合成产物的TG曲线

2.8 HA-PAA-CMC的实际应用分析

(1) HA的缓释性能。

图10示出合成产物的HA缓释性能。由图10可知, 随着HA含量的增加, 溶液中HA的浓度在一个月后依次递增。曲线的斜率代表HA的释放速率, 前期溶液内HA的浓度增长加快是因为反应的产物

中含有未参与反应的 HA。由于研究采用的 HA 是可以水溶的富里酸,产物形成过程中,没有参与反应的 HA 吸附在产物表面和共混在产物中,在接触水的条件下迅速溶解,导致溶液中 HA 的浓度迅速增大。同样这也是导致 HA 含量越多前期的释放速率越快的原因。后期由于 HA 以生成物的形式转化为聚合物的形式,HA 的释放需要经过分子链的断裂及聚合物的生物降解等地球化学作用才能得到有效的释放,使得 HA 的释放速率降低。

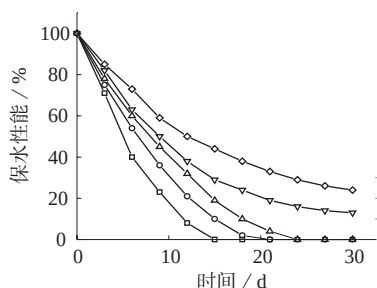


HA 含量: 1—2%; 2—4%; 3—6%; 4—8%; 5—10%; 6—12%

图 10 合成产物的 HA 缓释性能

(2) 沙土中的保水性能。

图 11 示出 HA-PAA-CMC 在沙土中的保水性能。由图 11 可知,随着 HA-PAA-CMC 的比例增多,沙土的保水性能增加,储水时间延长。表明 HA-PAA-CMC 可以提高沙土的保水性能,这主要是由于沙土中的水分与 HA-PAA-CMC 形成水凝胶并均匀分散在沙土中,水分的蒸发不仅要克服沙土的阻力,还要脱离树脂凝胶形成的空间网络结构,克服分子链收缩的阻力才能进入外界沙土环境进行吸热蒸发,树脂内的一些结合水还要克服与分子官能团之间形成的氢键作用力才能变成自由水向外界渗透,这也是水分的蒸发速率会随着时间的延长而降低的原因^[14-15]。



HA-PAA-CMC 含量: —□—0%; —○—0.2%;
—△—0.4%; —▽—0.8%; —◇—1%

图 11 HA-PAA-CMC 在沙土中的保水性能

(3) 阴阳离子对产物吸水性能的影响。

图 12 示出不同盐溶液中 HA-PAA-CMC 的吸

液性能。由图 12 可知,相同阳离子浓度、不同阴离子的条件下,产物的吸液性能变化较小。对比相同阴离子浓度、不同价态的阳离子溶液可以发现,产物的吸液性能随着阳离子价态的升高而降低,这主要是由于高价态的阳离子会与产物分子结构中的亲水性基团发生络合反应,形成络合物,降低了亲水性基团的亲水性能,使得产物的吸液性能降低^[16-17]。同时这种现象也表明 HA-PAA-CMC 对土壤中的重金属具有吸附效应,可以用来对重金属污染的土壤和水资源进行修复和净化。

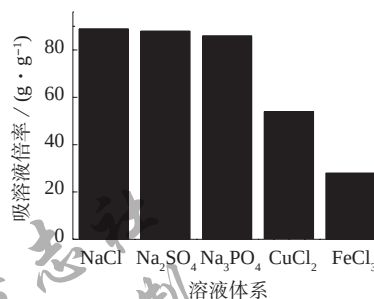


图 12 不同阴离子浓度时产物的吸水性能

(4) 松土效果。

土壤的容重越小,说明土壤通透性越好,可以用此法表明在土壤淹水的情况下的抗涝性能,同时也可以反映出土壤具有良好的团粒结构。表 1 示出产物的松土效果实验数据对比。目前,市场上效果较好的松土剂的主要成分大都是以聚丙烯酰胺为主,故选取天津市富宇精细化工有限公司生产的聚丙烯酰胺(分析纯)进行性能对比,同时以清水作为空白组。研究结果表明,聚丙烯酰胺的松土仍然是最好的,土壤容重为 0.63 g/cm³,使用 HA-PAA-CMC 的土壤容重由空白组的 0.85 g/cm³降低到 0.71 g/cm³。虽然 HA-PAA-CMC 的松土效果不如聚丙烯酰胺,但是选用天然高分子 HA 为基体可降低化学药剂的使用量,HA 的主要成分腐殖质属于土壤有机质,属于天然有机肥料,不仅具有保水抗旱的效果,同时可以增加土壤成分中腐殖质成分,促进农作物生长,提高土壤通透性,改良土壤结构,仍然具有一定的应用价值。

表 1 HA-PAA-CMC 的松土效果

处理体系	土重 / g	细土高度 / cm	浸水后高度 / cm	土壤容重 / (g · cm ⁻³)
清水	20.00	17.52	23.56	0.85
聚丙烯酰胺	20.00	17.54	31.82	0.63
HA-PAA-CMC	20.00	17.53	28.33	0.71

3 结论

(1) 以 HA 和 AA 为原料,引入羧基及纤维素为

基体材料,分别采用 $K_2S_2O_8$ 和 MBA 为引发剂和交联剂,成功制备了具有多孔结构的 HA-PAA-CMC 高吸水性树脂。

(2) HA-PAA-CMC 高吸水性树脂的最佳合成工艺条件为:温度 80°C , AA 的中合度 75%, HA 的用量 8%, CMC 的用量 8%, 引发剂用量 0.6%, 交联剂用量 0.12%。

(3) 在最佳工艺条件下获得的 HA-PAA-CMC 高吸水性树脂,微观表面呈现多孔洞的结构,具有良好的耐热性能,吸蒸馏水能力最高可达 732 g/g , 吸盐水倍率可达 70 g/g 。

(4) 制得的 HA-PAA-CMC 具有较好的缓释性能,可起到修复土壤作用,提高土壤的通透性,降低土壤容重,有效改良土壤结构,改善土壤生态环境。

参考文献

- [1] 张敏,杨鱼,李成涛,等. 酵母菌发泡 PVAL/CMC 多孔复合材料的制备[J]. 工程塑料应用,2016,44(11):22-26.
Zhang Min, Yang Yu, Li Chengtao, et al. Preparation of PVAL / CMC porous composite materials by yeasts[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):22-26.
- [2] Liu Z S, Rempel G L. Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 64(7):1 345-1 353.
- [3] He G, Ke W, Chen X, et al. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels[J]. Reactive & Functional Polymers, 2017, 111:14-21.
- [4] 张艳霞,杨燕,周林,等. 交联剂种类及用量对淀粉类吸水树脂吸水性能的影响[J]. 工程塑料应用,2013(5):34-37.
Zhang Yanxia, Yang Yan, Zhou Lin, et al. Effects of crosslinking agent types and dosage on water absorption properties of starch absorbent resin[J]. Engineering Plastics Application, 2013(5):34-37.
- [5] 牛育华,骆筱,廉玉起,等. KGM/HA/AA 复合高吸水性树脂的制备及其性能[J]. 现代化工,2017(3):125-128.
Niu Yuhua, Luo Xiao, Lian Yuqi, et al. Preparation and performance of KGM/HA/AA composite high absorbent resin[J]. Modern Chemical Engineering, 2017(3):125-128.
- [6] 赵冬冬,牛育华,宋洁,等. 季铵化壳聚糖包覆腐殖酸微胶囊的制备及性能[J]. 精细化工,2017,34(9):967-974.
Zhao Dongdong, Niu Yuhua, Song Jie, et al. Preparation and performance of quaternary ammonium chitosan coated humic acid microcapsules[J]. Fine Chemical, 2017, 34(9):967-974.
- [7] 南鹏林,张维磊,赵彦生,等. 改性聚天冬氨酸/聚丙烯酸/羧甲基纤维素复合高吸水性树脂的制备及其性能[J]. 精细化工, 2017, 34(7):751-759.
Nan Penglin, Zhang Weilei, Zhao Yansheng, et al. Preparation and performance of modified polyaspartic acid / polyacrylic acid / carboxymethyl cellulose composite high absorbent resin[J]. Fine Chemical, 2013, 34(7):751-759.
- [8] 石亮,张晓梅,陈超越,等. 微波辐射交联羧甲基纤维素接枝丙烯酸酰胺制备高吸水性树脂及溶胀性能[J]. 化工新型材料,2016(9):208-210.
Shi Liang, Zhang Xiaomei, Chen Chaoyue, et al. Microwave irradiated crosslinked carboxymethyl cellulose grafting acrylamide to prepare high absorbent resin and swelling properties[J]. New Chemical Materials, 2016(9):208-210.
- [9] 刘方方,杜丛会,张紫恒,等. SSS 单体引入半纤维素-AA 系高吸水树脂的吸水性探讨[J]. 化工新型材料,2016(10):176-178.
Liu Fangfang, Du Conghui, Zhang Ziheng, et al. SSS monomer introduces the water absorption of semi-cellulose-AA series high absorbent resin[J]. New Chemical Materials, 2016(10):176-178.
- [10] 刘方方,张紫恒,杜丛会,等. TEGDA 改性半纤维素-AA 高吸水树脂的合成及性能研究[J]. 现代化工,2016(6):109-112.
Liu Fangfang, Zhang Ziheng, Du Conghui, et al. Synthesis and performance of TEGDA modified semi-cellulose-AA high absorbent resin[J]. Modern Chemical Engineering, 2016(6):109-112.
- [11] 郑易安,王文波,王爱勤. 腐植酸高吸水性树脂研究进展[J]. 高分子通报,2011(8):38-47.
Zheng Yian, Wang Wenbo, Wang Aiqin. Research progress of humic acid high absorbent resin[J]. Polymer Bulletin, 2011(8):38-47.
- [12] Lee W F, Lin G H. Superabsorbent polymeric materials VIII:Swelling behavior of crosslinked poly(sodium acrylate-co-trimethyl methacryloyloxyethyl ammonium iodide) in aqueous salt solutions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 79(9):1 665-1 674.
- [13] He G, Ke W, Chen X, et al. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels[J]. Reactive & Functional Polymers, 2017, 111:14-21.
- [14] Yang Y, Zhang S, Yang J, et al. Superabsorbent hydrogels coating increased degradation and decreased bound residues formation of carbendazim in soil[J]. Science of the Total Environment, 2018, 630:1133-1142.
- [15] Dehkordi D K. Evaluation of two types of superabsorbent polymer on soil water and some soil microbial properties[J]. Paddy & Water Environment, 2018, 16(1):143-152.
- [16] 石亮,张晓梅,陈超越,等. AM-g-CCMC 树脂的制备及其吸附性能[J]. 工程塑料应用,2016,44(9):18-22.
Shi Liang, Zhang Xiaomei, Chen Chaoyue, et al. Preparation of AM-g-CCMC resin and its adsorption properties[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):18-22.
- [17] Ni N, Zhang D, Dumont M J. Synthesis and characterization of zein-based superabsorbent hydrogels and their potential as heavy metal ion chelators[J]. Polymer Bulletin, 2017, 21:1-15.