

磺化腐植酸保水剂的制备及其性能研究

张爱平¹ 慎雅倩¹ 吕 培² 李 民¹

(1.四川师范大学化学与材料科学学院,成都 610068;

2.昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500)

摘 要 采用溶液聚合法制备了磺化腐植酸保水剂,探讨了影响磺化腐植酸保水剂制备的因素,采用扫描电镜、红外光谱和 X 射线衍射仪等手段对制备的保水剂进行表征,并用吸水倍数对保水剂在不同介质中的吸水时间、不同温度条件下的吸水性能和沙土的保水性能进行分析。结果表明:在磺化腐植酸投加量为 0.3g、中和度为 60%、 $n(\text{KPS})/n(\text{AA})$ 为 0.002、 $n(\text{MBA})/n(\text{AA})$ 为 0.0003 时,其吸水倍数高达 1034g/g;腐植酸在接枝前后,表面形貌发生变化,且其表面积明显增大;腐植酸接枝后具有丙烯酸的特征基团,磺酸基团可能被负载;腐植酸在磺化前后以及接枝前后性质发生了改变。所制保水剂在吸水 2h 后趋于饱和,在蒸馏水中的吸水效果最好,较低温度时吸水效果也较好。随使用时间的延长,在沙土中吸水倍数逐渐下降。

关键词 磺化腐植酸,保水剂,制备,性能,吸水倍数

Preparation of sulfonated humic acid aquasorb and its performance

Zhang Aiping¹ Shen Yaqian¹ Lv Pei² Li Min¹

(1.College of Chemistry and Material Science,Sichuan Normal University,Chengdu 610068;

2.College of Environmental Science and Engineering,Kunming University of
Science and Technology,Kunming 650500)

Abstract The sulfonated humic acid aquasorb was prepared by solution polymerization method. The factors affecting the preparation were discussed. The prepared aquasorb was characterized by SEM, FT-IR and XRD. The water absorption time of aquasorb in different mediums, the water absorption capacity under different temperature conditions and the water holding capacity of sandy soil were analyzed. The results of single factor test showed that when the dosage of sulfonated humic acid was 0.3g, the degree of neutralization was 60%, $n(\text{KPS})/n(\text{AA})$ was 0.002, $n(\text{MBA})/n(\text{AA})$ was 0.0003, the water absorption capacity was 1034g/g. SEM images showed that the surface morphology of humic acid changed before and after grafting, and its surface area increased obviously. FT-IR showed that the humic acid grafts had characteristic groups of acrylic acid, and the sulfonic acid groups may be supported. The XRD showed that the properties of humic acid changed after sulfonation and grafting. Application performance tests showed that the aquasorb tends to be saturated after 2h of water absorption, the best water absorption effect was in distilled water, and the lower temperature was better. With the extension of use time, the water absorption in the sand gradually decreased.

Key words sulfonated humic acid, aquasorb, preparation, performance, absorption capacity

由于土壤荒漠化和水资源短缺等生态环境问题日益加剧,利用高吸水性树脂控制水土流失、土地荒漠化等已成为土地治理研究的新方向^[1]。保水剂是一种具有超高吸水保水能力的高分子聚合物,含有大量结构特异的强吸水基团,可吸收自身质量百倍至千倍的纯水。保水剂施入土壤之后能够减少水分渗漏和流失,又能促进土壤团粒体的形成,改善土壤结构。此外,保水剂对 N、P 和 K 有较强的吸附作

用,能减少营养物质的流失。一方面,当土壤中养分较充足时,保水剂吸附养分起保蓄作用^[2-3];另一方面,当植物生长需要土壤供给养分时,保水剂又能将吸附的养分通过交换作用供给植物。因保水剂良好的吸水、保水和释水性能,已被广泛应用于农林、园艺和建筑材料等各个领域,在农业上人们甚至将保水剂比喻为“微型水库”。因此,保水剂是低碳研究领域中最引人关注的方向之一^[4-5]。

基金项目:四川师范大学实验室与设备管理处开放实验项目(KFSY2017021);四川师范大学实验室与设备管理处自制仪器项目(ZZYQ2017005)

作者简介:张爱平(1979-),女,教授,主要研究方向为特种废水处理与再生资源化技术。

腐植酸是一类由动植物残体经微生物分解转化形成的大分子混合物,其溶液具有良好的缓冲性能,又具有刺激植物生长发育、改善植物营养状况的功效^[6]。其广泛存在于土壤、河水底泥和褐煤等物质中,且腐植酸因含有羧基、酚羟基和羰基等基团,具有良好的亲水性、络合性以及生化活性。目前,保水剂大多以有机单体的形式聚合而成,产品种类少,成本相对较高。将腐植酸作为原料加入到丙烯酸盐型高吸水性树脂中,在节约成本的同时,增加了土壤的保水、保肥性能,为植物生长提供营养,促进生长。

鉴于此,本研究通过水溶液聚合法合成了腐植酸-丙烯酸型复合保水剂,讨论了腐植酸用量、中和度、引发剂和交联剂等因素对反应的影响,并对优化制备条件下所制产品的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

腐植酸($C_9H_9NO_6$, 化学纯),天津市光复精细化工研究所;氢氧化钠、硫代硫酸钠、过硫酸钾(KPS)、盐酸、丙烯酸(AA)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、氯化钠,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9101.3 型),上海三发科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-5900LV 型),日本 JEOL 公司;X 射线衍射仪(XRD, SmartLab 型),日本 Rigaku 公司;红外光谱仪(FT-IR, VERTEX 70 型),德国 Bruker 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 磺化腐植酸的制备

称取 20g 腐植酸(S1)于 500mL 烧杯中,加入 250mL 蒸馏水,搅拌放入 50℃ 恒温水浴锅中,再加入 1.5g 氢氧化钠和 0.25g 硫代硫酸钠,搅拌 2h 后将溶液过滤,取上清液用盐酸(1:1)调至有沉淀析出,放置 12h 后离心 20min(4000r/min),取沉淀于烘箱中 80℃ 下烘干,即得到磺化腐植酸(S2)。

1.2.2 磺化腐植酸保水剂的制备

在冰水浴的条件下使氢氧化钠溶液与 AA 反应得到丙烯酸钠,取一定量的磺化腐植酸于 12.5mL 蒸馏水中溶解并剧烈搅拌,水浴加热;将一定量 KPS 和 MBA 分别溶于 2mL 蒸馏水中,依次缓慢加入到聚乙烯烧杯中,控制温度 80℃,继续搅拌至变

为凝胶状,保温 90min;反应结束后于烘箱 80℃ 烘干后粉碎,制得腐植酸保水剂粉末(S3)。

1.3 吸水倍数

称取 0.5g 粉状固体保水剂,均匀铺洒于装有 1000mL 蒸馏水的烧杯中,吸水饱和后,用 100 目过滤袋过滤至没有水滴下,称取滤袋及凝胶的质量,按式(1)计算保水剂的吸水倍数(g/g)。

$$Q = (m_3 - m_2) / m_1$$

式中, m_1 为称取的保水剂的质量,0.5g; m_2 为滤袋的质量,g; m_3 为滤袋和凝胶的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 影响保水剂制备的因素

考察磺化腐植酸的投加量、中和度、KPS 与 AA 的摩尔比(引发剂)、MBA 与 AA 的摩尔比(交联剂)等因素对腐植酸保水剂吸水性能的影响,结果见表 1。

表 1 不同单因素条件下保水剂的吸水倍数

因素	S3 吸水倍数/ (g·g ⁻¹)	因素	S3 吸水倍数/ (g·g ⁻¹)
S2 投加 量/g	0.1	0.001	839
	0.2	0.002	909
	0.3	0.003	652
	0.4	0.004	452
	0.5	0.005	411
中和度/ %	40	0.0001	619
	50	0.0002	802
	60	0.0003	1034
	70	0.0004	926
	80	0.0005	719

由表可知,吸水倍数随 S2 投加量的增加先增后减,当投加量为 0.3g 时吸水倍数达到最高 834g/g,这是由于 S2 可与溶液中的丙烯酸盐形成规则的空间网状形态,提高吸水性能;但当其投加量大于 0.3g 时,因为过量的 S2 可能会使分子间的结合不稳定,空间构型无序,导致吸水倍数下降。改变 NaOH 与 AA 的中和度,在一定中和度范围内,保水剂的吸水倍数随中和度的增大而增大。当中和度为 60% 时,吸水倍数达 1029g/g,这是由于中和度适宜,溶液呈弱酸性,树脂交联程度高,其吸水性能较好;当中和度超过 60% 时,吸水倍数反而急剧降低,这是由于中和度过高,过碱性条件使得保水剂部分溶解,降低了其吸水性能。改变 $n(KPS)/n(AA)$ 比例(即引发剂的用量),吸水倍数呈先增加后急剧降

低的趋势,在比例为 0.002 时保水效果最佳,吸水倍数为 909g/g。一方面,引发剂的用量决定了合成反应的速率以及形成聚合物的紧密程度,用量太少,反应进行缓慢,形成的聚合物分子量大,分子间空隙小,不利于吸水;另一方面,引发剂投加量太高会使聚合反应进行得过快,聚合物疏松,分子间结合不稳定,不利于保水。可见,适量的引发剂对于保水剂的制备及其吸水性能至关重要。在一定的范围内,改变 $n(\text{MBA})/n(\text{AA})$ 的比例(即交联剂的用量),吸水倍数随交联剂用量的增加而增加,且在 $n(\text{MBA})/n(\text{AA})=0.0003$ 时达到最佳,吸水倍数达 1034g/g;而当比值超过 0.0003 后,吸水倍数呈直线下降的趋势。一方面,交联剂用量不足时,聚合物的交联程度低,水分子容易渗入聚合物使其膨胀,导致网状结构不稳定,吸水效果差;另一方面,当交联剂用量过高时,聚合物的交联点多,使得交联程度过高,保水剂网络结构之间的空隙小,反而不利于吸水。

综上,通过单因素试验分析,最优工艺为:S2 投加量为 0.3g、中和度为 60%、 $n(\text{KPS})/n(\text{AA})$ 为 0.002、 $n(\text{MBA})/n(\text{AA})$ 为 0.0003 时,S3 的吸水倍数高达 1034g/g。

2.2 磺化腐植酸保水剂的结构形貌分析

2.2.1 SEM 分析

S1 和 S3 的 SEM 图见图 1。由图可知,S1 在接枝前表面较为粗糙,呈不规则形状。接枝后,表面形貌显著改变,形成较为规则的网状结构,说明 S2 参与了交联反应,因为多分子的聚合形成高分子的长链并相互交联形成三维网络结构,故最终形成了一种整体的紧固状态^[6]。这种结构显然有利于提高 S3 的吸水能力及保水能力。

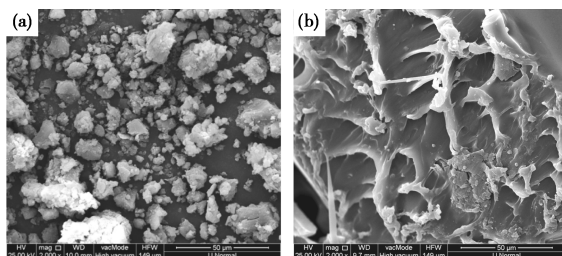


图 1 S1(a)和 S3(b)的 SEM 图($\times 2000$)

2.2.2 FT-IR 分析

S1、S2 和 S3 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知,S2 没有 3693cm^{-1} 的 O—H 伸缩振动峰,可能是磺酸基将 O—H 上的氢取代了, 2360cm^{-1} 处可能受到空气中 CO_2 的吸收干扰,并在 1190 和 1035cm^{-1} 处

出现了磺酸基振动峰,表明腐植酸改性成功。而 S3 在 1643cm^{-1} 处有碳碳双键的特征吸收峰,在 1400cm^{-1} 处有一 CH 变形振动吸收峰,说明 AA 也参加了聚合反应,且 $1350\sim 500\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显增强,这是醚键振动产生的,说明 S1 接枝成功。

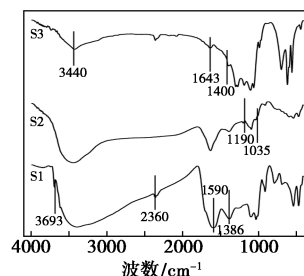


图 2 S1、S2 和 S3 的 FT-IR 谱图

2.2.3 XRD 分析

S1、S2 和 S3 的 XRD 谱图见图 3。由图可知,S2 在 $2\theta=12.42^\circ$ 、 20.92° 、 24.94° 和 50.20° 等处有新峰出现,说明其在改性后化学性质发生了明显变化。在本实验中,S2 接枝后,其转换为无定型态,而原来的特征峰也受到了极大的影响,弱化甚至消失,说明在聚合过程中,其结构被破坏,形成了新的复合材料。

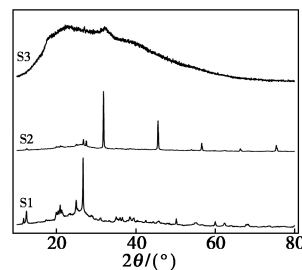


图 3 S1、S2 和 S3 的 XRD 谱图

2.3 保水性能分析

2.3.1 吸水时间与重复使用次数对 S3 保水性能的影响

吸水时间与重复使用次数对 S3 保水性能的影响见图 4。由图 4(a)可知,前 0.5h 内,保水剂在各介质中的吸水倍数均急剧增加,呈近线性增长,2h 后趋于饱和,之后吸水倍数不再增加,此时在蒸馏水、自来水和盐水中吸水倍数分别为 1034、631 和 185g/g。蒸馏水中的吸水效果明显优于其他介质,可见吸水效果与介质种类有较大关系。在高浓度含盐水(6% NaCl)中,由于渗透压较大,不易将水分聚集,对 S3 的吸水效果影响较大。所以盐水浓度越高,越不利于其吸水。另外,保水剂的保水性能是由保水剂中亲水基团决定的,而介质中盐浓度越高即

阳离子浓度越高,阳离子会与保水剂结合,与阳离子亲水基团排斥,促使接枝展开,从而影响保水剂的吸水效果。

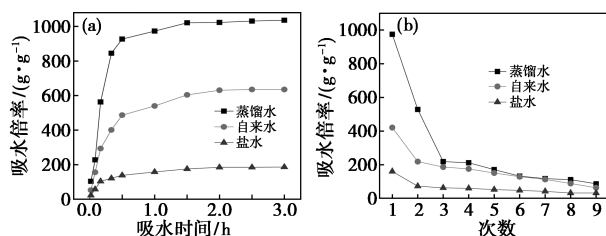


图4 吸水时间(a)与重复使用次数(b)对S3保水性能的影响

由图4(b)可知,S3重复使用3次后,其在蒸馏水、自来水和盐水中的吸水倍数分别为219、186和63g/g。在重复使用8次后基本不再吸水。原因可能是在进行重复吸水测定过程中将保水剂放入烘箱烘干,温度使保水剂的亲水结构受到破坏,从而使保水剂的重复保水性能大幅度降低直至失效。

姚越^[7]制备的保水剂在重复使用6次后吸水倍率即降至100倍以下。白文波等^[8]制备的高分子树脂,重复使用5次后保水效果就急剧降低了63.9%~83.1%,而本研究制备的保水剂在重复使用5次后,其吸水倍数依旧能维持在171倍。

2.3.2 温度对S3保水性能的影响

温度对S3保水性能的影响见图5。由图可知,在相同介质及温度下,保水剂的吸水倍数随放置时间的延长而逐渐降低,在蒸馏水中保水剂吸水倍数由1025倍逐渐降低到564倍(放置13h后),这是由于水分子的运动,当某些水分子运动速度达到一定

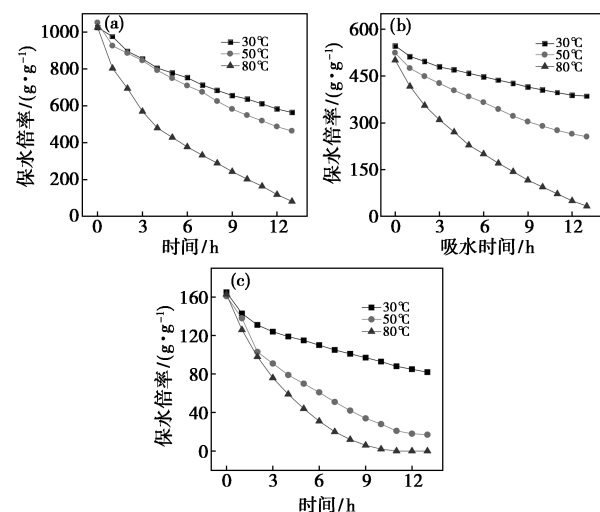


图5 温度对S3保水性能的影响
[(a)蒸馏水;(b)自来水;(c)盐水]

程度时,水分子能够摆脱表面张力和分子间引力而逸出。在相同介质不同的温度下,其保水剂的吸水倍数随温度的升高而逐渐降低,这是因为提高温度,运动速度增大,蒸发速度加快,吸水倍数降低。另外,随着温度升高保水剂的三维网状结构逐渐板结,其吸水效果逐渐变差,导致了吸水倍数的大幅度降低。在不同介质条件下,其变化趋势基本相似。

但在盐水中,水分的蒸发速率较蒸馏水和自来水低,这是因为在高浓度盐水中,水分子不仅仅要克服表面张力和分子间引力,还要克服氯离子和钠离子的束缚。

2.3.3 应用

时间对S3在沙土中保水性能的影响见图6。由图可知,前5d,混合物质量从开始的1.480g下降至1.374g,基本呈逐渐减少的趋势,这是因为初期受到阳光照射和温度的影响,且沙土中含有大量的盐分,渗入保水剂中,使得阳离子浓度逐渐增加,导致保水剂吸水倍数降低。另外,保水剂可降解程度高,能够被土壤中的微生物快速分解,这些都是保水剂吸水性能下降的原因。

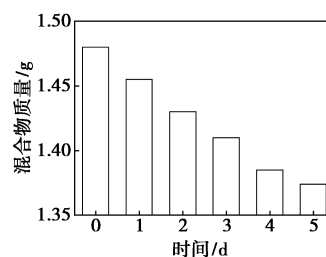


图6 时间对S3在沙土中保水性能的影响

3 结论

(1)在S2投加量为0.3g、中和度为60%、 $n(\text{KPS})/n(\text{AA})$ 为0.002、 $n(\text{MBA})/n(\text{AA})$ 为0.0003时,S3的吸水倍数可高达1034g/g。

(2)SEM结果显示S1在接枝前表面粗糙,没有明显的规则形状,但是在接枝后,其表面形成一种较为规则的网络状结构,比表面积显著增大。XRD和FT-IR结果显示,接枝前后S1的性状有较大程度改变。

(3)保水性能分析结果表明,保水剂在吸水达到2h时基本趋于饱和,且重复使用3次后,S3的吸水能力趋于稳定。在不同温度条件下,温度逐渐升高,其吸水倍数逐渐降低,且制备的保水剂在沙土中具有较好的应用性能。

(下转第262页)