

科学研究

腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的制备 及吸液性能研究

李 坤¹ 张金池² 王炜强¹ 徐桂明¹ 朱丽珺^{1*}

(1.南京林业大学理学院,南京 210037;2.南京林业大学林学院,南京 210037)

摘 要 以丙烯酸、丙烯酰胺和腐植酸钾为原材料,过硫酸钾为激发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用溶液聚合法制备腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂,加入腐植酸钾,既降低成本又提高保水剂的性能及增强土壤肥力,可获得保水增肥的效果。并对保水剂进行表征。研究表明:在单体丙烯酸质量为基准,腐植酸钾用量为 3%(wt,质量分数),过硫酸钾用量为 0.3%(wt,质量分数), N,N' -亚甲基双丙烯酰胺用量为 0.03%(wt,质量分数),反应温度为 40℃,反应时间为 2h 条件下,共聚合成的腐植酸钾保水剂的吸去离子水倍率为 821g/g,吸 0.9% 盐水的倍率为 81g/g,保水性能较好。

关键词 腐植酸钾,保水剂,吸液性能

Study on preparation and property of humic acid based water-conservation agent

Li Kun¹ Zhang Jinchi² Wang Weiqiang¹ Xu Guiming¹ Zhu Lijun¹

(1.College of Science,Nanjing Forestry University,Nanjing 210037;
2.College of Forestry,Nanjing Forestry University,Nanjing 210037)

Abstract Using acrylic acid, acrylamide and potassium humic acid as raw materials, potassium persulfate as initiator, N,N' -methylenebisacrylamide as crosslinking agent, the humic acid-based agricultural water-conservation agent was prepared by solution polymerization. Adding potassium humate not only reduced costs, but also improved the performance of water-conservation agent and enhanced soil fertility, the purposes of water and fertilizer were achieved. The water-conservation agent was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The experiment showed that the dosage of potassium humate was 3% (wt, mass fraction), the amount of initiator was 0.3% (wt, mass fraction), the amount of crosslinking agent was 0.03% (wt, mass fraction), the reaction temperature 40℃, the reaction time was 2h, the deionized water absorption rate of super absorbent polymer was 821g/g, 0.9% brine suction rate of 81g/g, which had good water retention.

Key words potassium humate, water-conservation agent, liquid absorption property

保水剂是一类具有超吸水和保水能力的高分子聚合物,能够吸收自身质量数百倍乃至千倍的水分,在环境相对湿度降低条件下,可缓慢释放其中水分供植物利用,并可重复吸释水^[1]。1950 年初,美国农业部北方研究中心的研究人员通过淀粉接枝丙烯腈,制备出了部分水解的淀粉接枝丙烯腈共聚物高吸水性保水剂^[2]。Sun 等^[3]以丙烯酸、淀粉和膨润

土为原料制备了复合型保水剂。王启强等^[4]制得保墒剂,土壤保水能力达 22d。王丹菊等^[5]采用尿素、聚乙烯醇和丙烯酸合成了高吸水树脂。近年来,采用丙烯酸^[6-7]、丙烯酰胺^[8]、乙醇^[9-10]、淀粉^[11]和纤维素^[12-13]等材料接枝或共聚合成保水剂的研究逐渐增加。

腐植酸钾是构成土壤的有机成分之一,具有提

基金项目:国家林业局林业公益性行业科研专项(201504406);江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政文发[2018]87 号)

作者简介:李坤(1991-),男,硕士,主要从事环境友好型复合材料研究。

联系人:朱丽珺(1960-),女,博士,教授,主要从事环境化学及环境友好材料的研究应用。

高土壤保肥、保水能力^[14-16],且来源广泛、价格低廉^[17]。本研究以丙烯酸、丙烯酰胺和腐植酸钾为原材料,过硫酸钾为激发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用溶液聚合法,制备腐植酸基保水剂,对研究开发腐植酸保水剂在我国现代节水农林业的发展和生态恢复领域具有重要意义^[18]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸(化学纯)、过硫酸钾(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;丙烯酰胺、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;腐植酸钾(化学纯)、去离子水,上海巨枫化学科技有限公司;氢氧化钠、氯化钠,均为分析纯,南京化学试剂股份有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市英峪高科仪器厂;数显直流无级调速搅拌器(SXJQ-I 型),郑州长城科工贸有限公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9030A 型),南京同皓干燥设备有限公司;电子天平(BS214D 型),北京赛多利斯仪器系统有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERITEX80/80v 型),德国布鲁克光谱仪器公司;X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 型),日本电子株式会社;扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200 型),美国 FEI 公司。

1.2 保水剂的合成

称取一定质量的腐植酸钾于四口烧瓶,加适量去离子水,将腐植酸钾与去离子水混合均匀。加入适量丙烯酸,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)冰水浴条件下,边搅拌边缓慢逐滴加入 2mol/L 氢氧化钠至所需中和度,加入适量丙烯酰胺、过硫酸钾,在水浴 40℃ 下搅拌,再加入适量交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺反应 2h。取出产品,采用电热鼓风干燥箱(DHG-9030A 型,南京同皓干燥设备有限公司)60℃ 干燥至恒重,粉碎研磨,即制得腐植酸基的腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂。

1.3 样品的测试

1.3.1 保水剂的吸液性能测试

称取适量试样,记其质量为 m ,将其放入烧杯中,加入 1000mL 去离子水,充分搅拌均匀。静置至少 24h 后,让其充分吸水膨胀。将吸水膨胀平衡的试样移入已知质量的标准试验筛(0.18mm)中,将

试验筛放置,自然过滤 30min,再将试验筛倾斜放置,再自然过滤 30min,称量吸水饱和后保水剂的质量,记其质量为 M 。根据式(1)求出保水剂的吸水倍率 A ^[19]。

$$A = \frac{M - m}{m} \quad (1)$$

式中, A 为保水剂的吸水倍率, g/g; M 为保水剂吸水饱和后的质量, g; m 为保水剂吸水前的质量, g。

以同样的方式,以生理盐水(0.9%的氯化钠水溶液)代替蒸馏水,求保水剂的吸盐水倍率^[20]。

1.3.2 保水剂的结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERITEX80/80v 型,德国布鲁克光谱仪器公司)对样品进行测试,KBr 压片法,扫描范围 400~4000 cm^{-1} ,能量狭缝宽度为 $E/4$,透光率扩展因素为 1,时间常数为 0.5s,扫描时间为 5min,波数扩展因素为 1,参比光路为空气。采用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 型,日本电子株式会社)对样品进行测试,将样品置于凹槽内,均匀压实,铜为靶材,连续扫描,管电压 30kV,管电流 20mA,采样时间 0.2s,步进角度 0.04°,扫描范围为 10~80°。采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200 型,美国 FEI 公司)对样品的形貌进行观察,将干燥的样品粉末固定在样品台上,真空喷金,放大倍数分别为 1000 倍、2000 倍、5000 倍和 8000 倍。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

保水剂、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物和腐植酸钾的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,与纯腐植酸钾比较,腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂在 $2\theta=26.2^\circ$ 和 $2\theta=32.3^\circ$ 具有强烈的聚合物结晶峰,而纯的腐植酸钾只在 $2\theta=27.1^\circ$ 具有较强的结晶峰出现;丙烯酸-丙烯酰胺共聚物有一定的结晶度,但是结晶程度

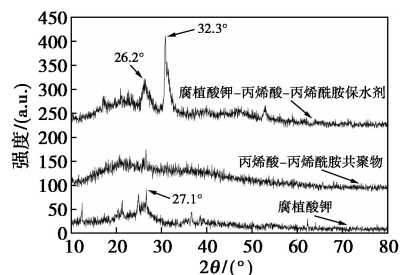


图 1 保水剂、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物和腐植酸钾的 XRD 谱图

不够强烈,比较平缓;在添加腐植酸钾制得的腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂,在 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ 范围内,结晶程度明显提高,说明腐植酸钾的加入促进了聚合物结晶度的增强。

2.2 SEM 分析

保水剂的 SEM 图见图 2。从图可以看出,腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂表面粗糙凹凸不平且疏松,具有明显的层状结构,存在大量不规则孔洞,形成完整有序的三维立体网络结构,说明丙烯酸、丙烯酰胺交联共聚接枝腐植酸钾形成了聚合物,其中部分腐植酸钾无规则地分散在聚合物基体中,部分腐植酸钾则与聚合物发生了接枝共聚反应,层状结构和表面孔洞使保水剂形成了较大的比表面积,从而改善了吸水量。

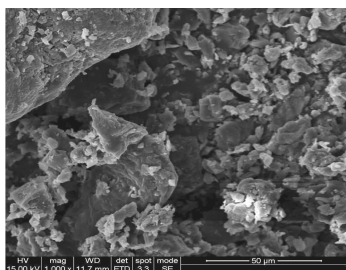


图2 保水剂的 SEM 图

2.3 FT-IR 分析

保水剂的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出, 3419cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,氢键的存在导致频率降低,谱峰变宽,积分强度增加, 2933cm^{-1} 处是腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂中 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动吸收峰,说明丙烯酸和丙烯酰胺发生了共聚合反应; 2230cm^{-1} 处是腐植酸钾中 $\text{Si}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, 1450cm^{-1} 、 1550cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 处是苯环的振动频区峰,说明腐植酸钾接枝了丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物; 1430cm^{-1} 处是羧酸盐 $-\text{COONa}$ 的伸缩振动吸收峰, 1230cm^{-1} 处是丙烯酸中的羧基中的 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 803cm^{-1} 处是 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的变形振

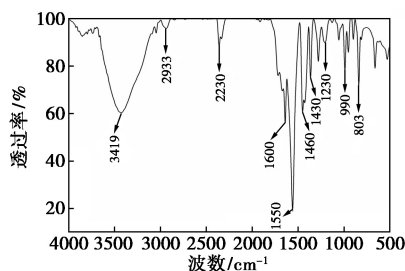


图3 保水剂的 FT-IR 谱图

动吸收峰, 990cm^{-1} 处是 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺和丙烯酰胺中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰。

2.4 保水剂的吸液性能影响因素分析

2.4.1 激发剂用量对吸水倍率的影响

采用过硫酸钾为激发剂,主要是因其具有较高的激发效率,而且不会导致实验温度的剧烈变化,有利于实验的进行。激发剂用量对保水剂吸水倍率的影响见图 4。从图可以看出,激发剂硫酸钾的用量对腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的吸液倍率会产生较大影响,在激发剂用量过少条件下,反应体系中产生的活性自由基就比较少,从而单体的转化率和交联度均较低,导致内部的交联网络结构难以形成,因此吸水倍率比较低;而在激发剂用量过多条件下,反应体系中产生大量的活性自由基,反应速率加快,以致生成大量的小分子聚合物,难以形成大分子网络结构,因此吸液倍率比较低。在激发剂硫酸钾用量占单体丙烯酸用量的 0.3% (wt, 质量分数,下同) 条件下,腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的吸水倍率最大达到 821g/g ,对 0.9% 盐水的吸水倍率为 81g/g 。

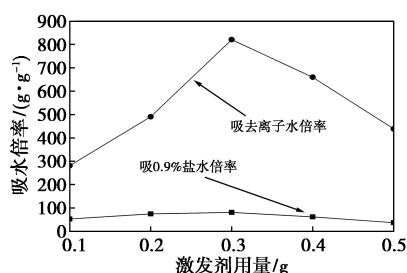


图4 激发剂用量对保水剂吸水倍率的影响

2.4.2 交联剂用量对吸水倍率的影响

交联剂用量对保水剂吸水倍率的影响见图 5。从图可以看出,随着交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺用量的增加,腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的吸水倍率呈升高态势,在交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺用量为 0.03% 条件下,腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的吸水倍率较好达到 821g/g ,对 0.9% 盐水的吸水倍率为 81g/g ,随着交联剂用量的增加,保水剂的吸水倍率呈下降态势。这是因为保水剂的吸水倍率与保水剂的三维网络空间的大小有紧密的关系。交联剂的用量对保水剂三维网络空间的大小也有很大的影响。交联剂是形成网格大小的关键性因素,交联剂用量太少,不能使反应很好地进行交联形成三维网格立体结构,凝胶强度低,保水剂的吸水倍率小;而交联剂用量过多,则导致交联点密度增多,网络过于紧密而不利于水分子进入和产物

膨胀,吸水性能也变差^[21-24]。

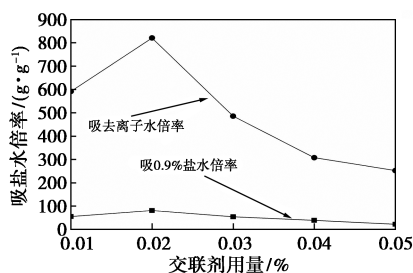


图5 交联剂用量对保水剂吸水倍率的影响

2.4.3 腐植酸钾用量对吸水倍率的影响

在腐植酸钾用量增加条件下,腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的吸水倍率呈增长态势,在腐植酸钾的用量为3%条件下,腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的吸水倍率为821g/g,对0.9%盐水的吸水倍率为81g/g,在腐植酸钾的用量超过3%条件下,腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的吸水倍率呈下降态势。这是因为在腐植酸钾用量较低条件下,其在树脂的网络结构中起到了连接点的作用,可以有效参与接枝共聚反应和三维亲水网络的构建,形成以腐植酸钾为连接点的复合树脂;但在腐植酸钾用量过高条件下,有效接枝点并没有增加,过量的腐植酸钾只起到物理填充的作用,造成聚合物网络与外在溶液间的渗透压减小,且腐植酸钾表面活性基团与丙烯酸等形成分子间或分子内的氢键,反而限制了树脂的溶胀,导致树脂的吸水(或盐水)性能下降。

3 结论

采用溶液聚合法成功制得腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂,分析了腐植酸钾、引发剂、交联剂对保水剂吸液性能的影响,得到了适宜的制备条件。以单体丙烯酸质量为基准,在腐植酸钾用量为3%,引发剂用量为0.3%,交联剂用量为0.03%,反应温度为40℃,反应时间为2h条件下,制得的腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂对水的吸水倍率为821g/g、对0.9%盐水的吸水倍率为81g/g,具有较好的吸液性能。

参考文献

[1] Entry J A, Sojka R E, Watwood M, et al. Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants[J]. Environmental Pollution, 2002, 120(2): 191-200.

[2] 吴季怀, 林建明, 魏月林. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业

出版社, 2005, 21-25.

[3] Sun R J, Li M Y, Zhang J C, et al. The synthesis and properties of the modified bentonite-starch absorbent polymer[J]. Advanced Materials Research, 2013, 726: 511-515.

[4] 王启强, 邵水源. 尿素/丙烯酸合成保墒剂在碱性土壤中的应用研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 232-234.

[5] 王丹菊, 杨文武, 林洁. 高吸水尿素-聚乙烯醇-丙烯酸树脂的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 102-104.

[6] Ahmed E M. Hydrogel: preparation, characterization and applications: a review[J]. Journal of Advanced Research, 2015, 6(2): 105-121.

[7] Sawut A, Yimit M, Sun W F, et al. Photopolymerisation and characterization of maleylated cellulose-g-poly (acrylic acid) superabsorbent polymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101(30): 231-239.

[8] Kilic A G, Malci S, Celikkicak O, et al. Gold recovery onto poly (acrylamide-allylthiourea) hydrogels synthesized by treating with gamma radiation[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 547(1): 18-25.

[9] El-Refaie K, Elbadawy A, Mohamed S, et al. Physically crosslinked poly (vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: synthesis and characterization for biomedical applications[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 7(3): 372-380.

[10] Tong I J, Krittiya K, Kitiya N, et al. Kinetics and mechanism of adsorptive removal of copper from aqueous solution with poly (vinyl alcohol) hydrogel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(10): 3386-3393.

[11] Tang L H, Kumar R N, Rozman H D. GMA grafted sago starch as a reactive component in ultra violet radiation curable coatings[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 54(4): 509-516.

[12] Raafat A I, Eid M. Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications[J]. Nuclear Instruments and Method in Physics Research B, 2012, 283(1): 71-76.

[13] 郭军, 黄劲松, 吴小说, 等. 辐照水稻秸秆制备吸水性树脂的研究[J]. 核农学报, 2015, 29(3): 478-483.

[14] 高丽娟, 刘焕, 徐妍, 等. 褐煤磺化腐植酸型超强保水剂的制备与表征[J]. 洁净煤技术, 2015(1): 64-68.

[15] Li A, Zhang J, Wang A. Synthesis characterization and water absorbency properties of poly (acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2005, 16: 675-680.

[16] 初莱, 朱书全, 李华民, 等. 腐植酸-聚丙烯酸盐表面交联吸水性树脂的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(3): 369-373.

[17] Peuravuori J, Zbankkova P, Pihlaja K. Aspects of structural features in lignite and lignite hemic acids[J]. Fuel, 2006, 87(9): 829-839.

[18] 郑易安, 张俊平, 王爱勤. 腐植酸保水剂的研发现状与发展趋势[J]. 腐植酸, 2011(2): 1-5.

(下转第 133 页)