

功能型复合高吸水树脂的制备及其性能研究

郑优萍¹ 郁丽萍¹ 雷雨坤² 夏世斌^{1*}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070; 2. 鄂州市环境保护监测站, 鄂州 436000)

摘 要 以羧甲基纤维素钠(CMC)和丙烯酸(AA)为原料,过硫酸钾(KSB)为引发剂,*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,采用水溶液聚合法,制备了 CMC-AA 高吸水树脂;并在此基础上,向反应体系中引入氢氧化钾和尿素,分别制备出功能型复合吸水树脂 K-CMC-AA、UREA-CMC-AA。通过单因素试验,确定了 KOH 和尿素的最佳用量;采用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱对树脂产品形貌结构等进行了表征;利用动力学模型对其吸水过程进行拟合,探讨了其吸附过程及机理;研究了 UREA-CMC-AA 在水中的氮素缓释性能。结果表明:当 KOH 中和比为 10% 时,K-CMC-AA 在 0.9% NaCl 中的吸水倍率为 285.06g/g,比 CMC-AA 提高了约 80%;当尿素与单体 CMC 质量比为 1:1 时,树脂的吸水(盐水)率最高,同时树脂还具有很好的氮素缓释功能;3 种树脂产品在蒸馏水或盐溶液中的吸水动力学可用准二级动力学方程描述。

关键词 高吸水树脂,吸水性能,缓释氮素

Preparation and property of functional composite super absorbent resin

Zheng Youping¹ Yu Liping¹ Lei Yukun² Xia Shibin¹

(1. School of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070; 2. Ezhou Environmental Protection Monitoring Station, Ezhou 436000)

Abstract The carboxymethyl cellulose (CMC) and acrylic acid (AA) were used as raw materials, potassium persulfate (KSB) as the initiator, *N,N*-methylene diacrylamide (MBA) as crosslinking agent, and the water solution polymerization was adopted to prepare the CMC-AA high absorbent resin. On this basis, potassium hydroxide and UREA were introduced into the reaction system, and functional composite absorbent resin K-CMC-AA and UREA-CMC-AA were prepared respectively. The optimal dosages of KOH and urea were determined by single factor experiment. The morphology and structure of products were characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier infrared spectroscopy (FT-IR). The adsorption process and mechanism of the adsorption process were discussed by using kinetic model. The sustained release properties of UREA-CMC-AA in water were studied. The results showed that: when the blending ratio of KOH were 10%, the water absorption ratio of K-CMC-AA in 0.9% NaCl was 285.06g/g, which was about 80% higher than CMC-AA. When the quality ratio of urea and monomer CMC was 1:1, the water absorption (brine) rate of the resin was the highest, while the resin also has good nitrogen release function. The water absorption kinetics of three kinds of products in distilled water or salt solution can be described by quasi-second-order kinetic equation.

Key words super absorbent resin, water absorption, slow release of nitrogen

高吸水树脂(SAP)是一种具有高吸水性和保水性的新型高分子材料,它含有羧基、羟基、磺酸基等强亲水基团,同时还具有一定的三维网状结构,能快速吸收自身质量数百甚至上千倍的水分,因而被广泛应用于各行各业,尤其是在农业中,SAP 在节水抗旱、荒漠治理、保肥增效等方面的制备应用已成为

研究热点^[1-3]。李晗等^[4]用反相悬浮法制备了聚丙烯酸盐高吸水树脂,最佳条件下合成的产品在蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中的吸液倍率分别为 495g/g 和 68g/g。Satriani 等^[5]研究了可生物降解的纤维素基超吸水性聚合物在受水资源短缺影响地区水灌溉系统中的作用,结果表明在缺水灌溉条件下,土壤

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0502402)

作者简介:郑优萍(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为环境材料。

联系人:夏世斌(1968-),男,博士,教授,博士研究生导师,主要从事环境生物技术、废水与废弃物资源化新技术研究与开发等研究。

中施用水凝胶可获得最高的水分利用效率指数。传统的聚丙烯酸和聚丙烯酰胺类高吸水树脂虽然吸水性高,但存在生产成本低,耐盐性差,不易降解和功能单一等不足,若长期使用,还会使土壤板结和 pH 升高,使植物无法正常生长^[6-7]。因此,开发耐盐能力强且符合农业领域特殊使用要求的高吸水树脂具有重要意义。

纤维素是合成高吸水性树脂的三大原料之一^[8],与合成类和淀粉类保水剂相比,其耐盐性和抗生物降解能力较好,且来源丰富,易于获取^[9-10]。本研究在前期的工作基础之上^[11],引入氢氧化钾中和丙烯酸,有效提高了吸水树脂的耐盐性,将尿素复合到高吸水树脂中,赋予吸水树脂缓释氮素的功能。这对提高我国干旱半干旱地区的水资源利用率,缓解农林业的水资源供需压力具有重大意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

羧甲基纤维素钠(CMC)、丙烯酸(AA,分析纯)、尿素(分析纯)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,分析纯)、过硫酸钾(K₂S₂O₈,分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、氢氧化钾(分析纯)、乙醇(分析纯)、氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,JSM-IT300型),日本电子公司;美国产傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet6700型),美国热电公司。

1.2 高吸水树脂的合成

1.2.1 CMC-AA 的合成

在500mL三口烧瓶中加入60mL蒸馏水,称取4.5g CMC放入烧瓶中,在室温下搅拌至糊化,再向烧瓶中加入40mL已经被氢氧化钠中和的丙烯酸(中和度80%),待溶液混合均匀后,加入15mL溶解有0.02g MBA和0.16g K₂S₂O₈的蒸馏水,接着将装有反应体系混合液的三口烧瓶转移至75℃恒温水浴锅中,通N₂除氧,反应至爬杆时停止。待其变为棕黄色胶体后,取出反应产物,用乙醇和蒸馏水浸泡、洗涤,再放入恒温烘箱中干燥至恒重,粉碎、筛分得到颗粒状吸水树脂。

1.2.2 耐盐型高吸水树脂(K-CMC-AA)的合成

取一定量的丙烯酸于烧杯中,用事先配制好的20% NaOH溶液或20% KOH溶液按照一定的比例,慢慢中和丙烯酸至一定的中和度。其余步骤和CMC-AA合成方法一致。

1.2.3 尿素缓释型高吸水树脂(UREA-CMC-AA)的合成

取一定质量的尿素于烧杯中,溶解完全后,加入装有CMC与AA的三口烧瓶中,加入一定质量的MBA和KSB溶液,移至一定温度水浴锅中进行反应。其余步骤和CMC-AA合成方法一致。

1.3 树脂吸水(盐水)率的测定

准确称取0.1g(W₀)干燥树脂置于500mL烧杯中,加入蒸馏水(0.9% NaCl溶液),待树脂吸收饱和后用尼龙网袋滤出,称重(W₁,g),重复实验3次,产物的吸水(盐水)倍率(Q,g/g)计算见式(1)。

$$Q = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (1)$$

树脂对蒸馏水的吸水倍率用Q_d表示,对0.9% NaCl溶液的吸水倍率用Q_s表示。

1.4 树脂吸水(盐水)动力学研究

取3种树脂产品在吸水过程中0min至60min间的数据点,采用准二级动力学方程(式2)对树脂产品在水中的吸水过程进行拟合^[12-13]。

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

式中,Q_t为某时刻的吸液倍率,g/g;Q_e为吸附平衡时的吸液倍率,g/g;k₂Q_e²为起始吸液速率;t为吸水时间,min。

1.5 UREA-CMC-AA树脂中氮素缓释功能的测定

通过碱性过硫酸钾紫外分光光度法(HJ 636—2012)测定水中的总氮。称取0.5g UREA-CMC-AA树脂于烧杯中,加入500mL蒸馏水,每隔一定时间取样25mL溶液,并向烧杯中补加25mL蒸馏水。

2 结果与讨论

2.1 高吸水树脂的表征分析

2.1.1 FT-IR 分析

图1为CMC、CMC-AA和UREA-CMC-AA的FT-IR谱图。由图可知,在CMC的FT-IR谱图中,3423cm⁻¹为CMC中N—H、O—H的伸缩振动吸收峰,2922cm⁻¹为C—H伸缩振动吸收峰,1617cm⁻¹为C=O伸缩振动峰,1421cm⁻¹为C—H弯曲振动吸收峰,1119cm⁻¹为纤维素分子中醚键的伸缩振动峰,1056cm⁻¹为C—O骨架振动吸收峰,712cm⁻¹、670cm⁻¹和593cm⁻¹处为—CH₂摇摆振动吸收峰。与CMC相比,在CMC-AA的FT-IR谱图中,1577cm⁻¹和1455cm⁻¹处出现了O—C—O对称和不对称振动吸收峰,说明在CMC的羟基

上成功接枝了丙烯酸。在添加尿素的 UREA-CMC-AA 的 FT-IR 谱图中, 1721cm^{-1} 为尿素中 —C=O— 的收缩振动峰, 由于尿素中的 N—H 和 —C=O— 在合成的高吸水树脂 CMC-AA 中同样存在, 未出现明显的尿素 N—H 特征吸收峰。

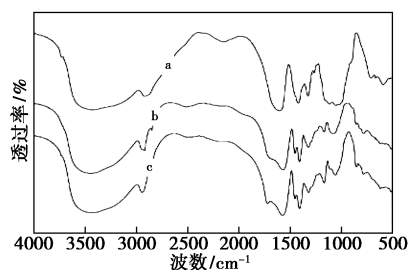


图 1 CMC(a)、CMC-AA(b)和 UREA-CMC-AA(c)的 FT-IR 谱图

2.1.2 SEM 分析

CMC-AA、K-CMC-AA 和 UREA-CMC-AA 的 SEM 图见图 2。由图可知, 3 种树脂表面凹凸不平, 具有深浅不一的褶皱和孔洞, 增大了树脂的比表面积, 有利于水分子的渗透、扩散。K-CMC-AA 的表面形貌相比于 CMC-AA 有更多的沟壑褶皱, 能更好的为金属离子提供空间, 从而提高了树脂的吸盐性能。UREA-CMC-AA 表面具有层次分明的交联骨架, 尿素分布在骨架结构中, 使得树脂在溶胀过程中能缓慢地释放氮素。

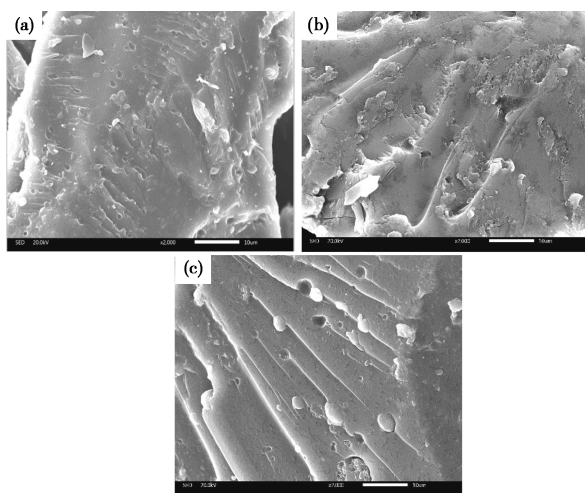


图 2 CMC-AA(a)、K-CMC-AA(b)、UREA-CMC-AA(c)的 SEM 图

2.2 KOH 中和比和尿素投加比分别对 K-CMC-AA 和 UREA-CMC-AA 树脂吸水(盐水)性能的影响

KOH 中和比和尿素投加比对 K-CMC-AA 树脂吸水(盐水)性能的影响见图 3。由图可知, 随着

KOH 中和比的增大, 即 —COONa 逐渐被 —COOK 取代, 在蒸馏水中, K-CMC-AA 树脂的吸水倍率急速线性下降; 在 0.9% NaCl 溶液中, 其吸水倍率呈现出先增高后降低的趋势。在 KOH 中和比为 10% 时, 吸盐水倍率最大, 为 285.06g/g , 相比未加 KOH 的 CMC-AA 吸盐水倍率提高了约 80%, 耐盐性明显提高。这是因为 —COOK 与 —COONa 的协同作用导致 K-CMC-AA 树脂在 0.9% NaCl 溶液中吸水性能有所提升。其次, 引入带正电荷的 K^+ , 减小了树脂产品在 NaCl 溶液中的同离子效应, 致使耐盐性提高^[14-16]。

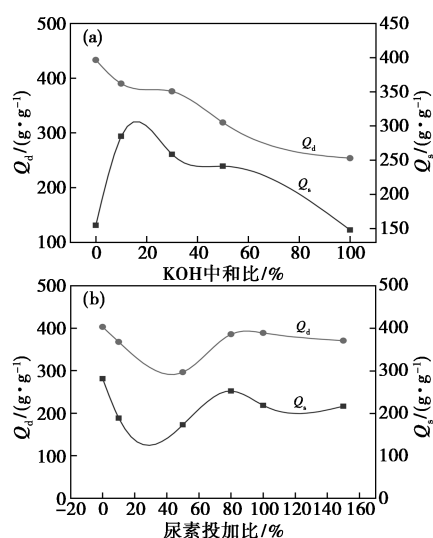


图 3 KOH 中和比(a)和尿素投加比(b)对树脂吸水(盐)倍率的影响

由图还可知, 当尿素投加比为 CMC 单体质量 50% 时, 在蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中吸水倍率都取得最低值, 当尿素投加比继续增加时, 吸水倍率攀升至基本稳定, 但总体吸水倍率仍低于不添加尿素时的吸水倍率。这是由于尿素的添加改变了外界溶液中的离子强度, 导致外界离子强度增大, 同时降低了树脂内部的静电斥力, 所以吸水树脂产品所包裹的溶液量减小, 吸水倍率降低^[17-19]。综合考虑树脂产品中营养元素添加量及在不同溶液中的吸水表现, 当添加量为 100% 时, 所得产品在蒸馏水、0.9% NaCl 中的吸水倍率分别为 358.94g/g 和 148.58g/g , 故选取添加量为 100% 时的树脂产品 UREA-CMC-AA。

2.3 在蒸馏水中的吸水动力学

CMC-AA、K-CMC-AA 和 UREA-CMC-AA 这 3 种高吸水树脂在蒸馏水中不同时间的吸水倍率变化情况见图 4。由图可知, 在水分子与高吸水树脂

开始接触的 10min 内,由于产品内部亲水基团的作用和树脂网络结构内外渗透压差的增大,高吸水树脂快速地吸水,随着树脂吸水量的不断增加,水分不断进入树脂内部扩散并转化为凝胶,网络内外渗透压差不断减小,水进入树脂中的动力变小,使得吸水速率减慢。其中 K-CMC-AA 树脂在 50min 时吸水倍率下降,这是由于 K^+ 与树脂内部功能性基团发生络合反应,使树脂网络结构收缩,从而导致水分被挤出,吸水倍率减小。当树脂内外离子浓度差逐渐趋于零时,吸水量在 60min 时逐渐达到饱和,完成树脂吸水过程。

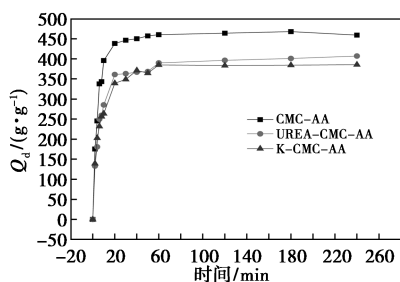


图4 3种高吸水树脂产品在蒸馏水中的吸水倍率变化趋势图

以吸水时间 t 为横坐标, t/Q_t 为纵坐标,3 种高吸水树脂产品吸水过程的准二级动力学拟合图和拟合参数分别见图 5 和表 1。由图 5 和表 1 可知,3 种高吸水树脂的相关系数 R^2 都接近于 1。另外,速率常数 $k_2 Q_e^2$ 表明 3 种树脂产品的初期吸水速率的大小为: CMC-AA > UREA-CMC-AA > K-CMC-AA, 通过准二级动力学方程计算出的理论平衡吸水倍率与实验中得到的平衡吸水倍率相吻合。以上结果说明 3 种高吸水树脂的吸水过程符合准二级动力学模型。

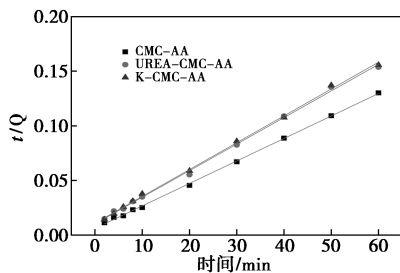


图5 3种高吸水树脂产品在蒸馏水中准二级动力学拟合曲线图

表1 3种高吸水树脂产品在蒸馏水中准二级动力学拟合参数

溶液	树脂产品	$k_2 Q_e^2$	$Q_e / (g \cdot g^{-1})$	R^2
H_2O	CMC-AA	161.29	485.44	0.9992
	UERA-CMC-AA	95.97	411.52	0.9980
	K-CMC-AA	90.99	406.50	0.9984

2.4 在盐溶液中的吸水动力学

CMC-AA、K-CMC-AA 和 UREA-CMC-AA 这 3 种高吸水树脂在 0.9% NaCl 溶液中的吸水倍率随时间变化的情况见图 6。由图可知,3 种树脂产品在 0.9% NaCl 溶液中的吸水倍率均随着浸泡时间的增长而增大,并在某一时刻吸水趋于平衡。其中, UREA-CMC-AA 树脂在 45min 时吸水倍率降低,这是由于尿素部分发生水解,破坏了树脂网络结构,使得网络内外渗透压减小,吸水倍率减小。3 种树脂产品在 0.9% NaCl 溶液中的最终吸水倍率大小关系为: K-CMC-AA > CMC-AA > UREA-CMC-AA。这表明 K-CMC-AA 在 CMC-AA 制备的基础上,引入 KOH,提高了高吸水树脂产品的耐盐性。

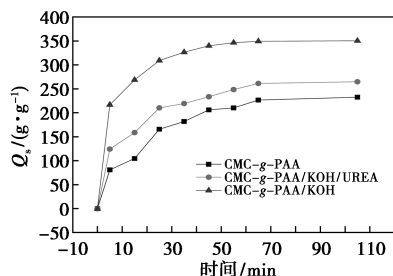


图6 3种高吸水树脂产品在 0.9% NaCl 溶液中的吸水倍率变化趋势图

以吸水时间 t 为横坐标, t/Q_t 为纵坐标,3 种树脂产品在 0.9% NaCl 溶液中吸水过程的二级动力学拟合图和拟合参数分别见图 7 和表 2。由图 7 和表 2 可知,3 种高吸水树脂的相关系数 R^2 都接近于 1。另外,吸水速率常数 $k_2 Q_e^2$ 表明树脂产品初期吸水速率的大小为: K-CMC-AA > UREA-CMC-AA >

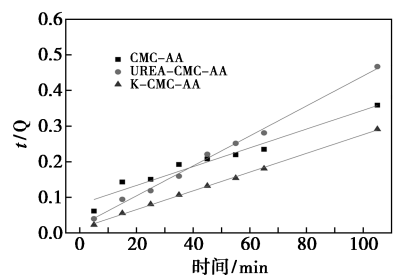


图7 3种高吸水树脂产品在 0.9% NaCl 中准二级动力学拟合曲线图

表2 3种高吸水树脂产品在 0.9% NaCl 中准二级动力学拟合参数

溶液	树脂产品	$k_2 Q_e^2$	$Q_e / (g \cdot g^{-1})$	R^2
0.9% NaCl	CMC-AA	12.36	378.79	0.9465
	UERA-CMC-AA	49.19	238.10	0.9949
	K-CMC-AA	75.99	380.23	0.9987

CMC-AA,通过准二级动力学方程计算出的在 0.9% NaCl 溶液中理论平衡吸水倍率与实验中得到的平衡吸水倍率相吻合。以上结果说明 3 种高吸水树脂在 0.9% NaCl 溶液中的吸水过程符合准二级动力学模型。

2.5 UREA-CMC-AA 在水中的缓释性能

将 50%、100% 和 150% 不同尿素添加量的营养型树脂产品 UREA-CMC-AA 置于蒸馏水中,其氮素累计释放曲线见图 8 所示。由图可见,随着时间的延长,UREA-CMC-AA 高吸水树脂中的氮素逐渐向水中释放,大约 5d 后释放量达到平衡。相比于未负载的纯尿素颗粒放入水中后迅速溶解释放,UREA-CMC-AA 高吸水树脂中氮素释放速率大大降低。当将 UREA-CMC-AA 高吸水树脂放入水中时,树脂逐渐吸水溶胀,同时将氮素扩散释放到水中,由于 UREA-CMC-AA 高吸水树脂的聚合物交联网状结构对氮素的扩散起到了物理阻碍作用,从而使氮素向水中的释放速率大大降低。

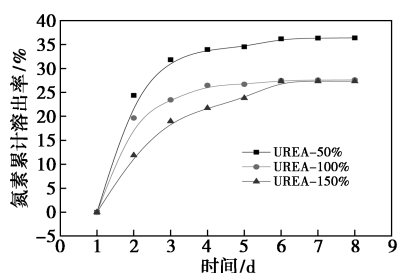


图 8 UREA-CMC-AA 在水中的氮素释放曲线图

3 结语

以 CMC 和 AA 为原料,采用水溶液聚合方法,制备了 CMC-AA 高吸水树脂,在此基础上,采用向反应体系中引入氢氧化钾和尿素,分别制备出耐盐型、营养型复合吸水树脂 K-CMC-AA 和 UREA-CMC-AA。K-CMC-AA 的耐盐性有了很大提高,UREA-CMC-AA 具有良好的氮素缓释性能,3 种树脂产品在蒸馏水或 0.9% NaCl 溶液中的吸水动力学可用二级动力学方程描述。这两种功能型高吸水树脂分别具备耐盐性和氮素缓释性能,在农林领域具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] 党民团,李吉锋.我国农用超强吸水树脂的研究进展[J].陕西农业科学,2016,62(2):83-85,88.
[2] Zohuriaan-Mehr M J, Kabiri K. Superabsorbent polymer ma-

terials: a review, Iran[J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(6):451-477.

- [3] 周昌,曾永明,张宏喜,等.可降解高吸水树脂及其在农业中的应用研究进展[J].广州化工,2016,44(9):21-24,48.
[4] 李哈,罗爱情,李金霞,等.反相悬浮法制备聚丙烯酸盐高吸水树脂的研究[J].广州化工,2016,44(21):59-61.
[5] Satriani A, Catalano M, Scalcione E. The role of superabsorbent hydrogel in bean crop cultivation under deficit irrigation conditions: a case-study in Southern Italy[J]. Agricultural Water Management, 2018, 195(1):114-119.
[6] Raju M P, Raju K M. Design and synthesis of superabsorbent polymer[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80(14):2635-2639.
[7] 康红梅,谢建军,刘洋.耐盐性丙烯酸系吸水树脂的合成及吸液性能[J].高分子材料科学与工程,2003,19(6):84-87.
[8] Xiong L R, Wei W J. Study and development on super absorbent resin[J]. Polymer Bulletin, 2000, 14(2):85-93.
[9] 王艳.纤维素系高吸水树脂的合成及种类[J].化工时刊,2010,24(12):48-50.
[10] 张铭,胡达,邓仕英,等.玉米淀粉接枝高吸水树脂的制备研究[J].科学技术与工程,2016,16(16):238-242.
[11] 余云祥,许丹,张义,等.生物质纤维丝制取高吸水性树脂的研究[J].化工新型材料,2014,42(9):86-88.
[12] 卢从从,赵妍嫣,郑志.小麦淀粉基高吸水树脂的吸盐热力学及动力学[J].功能材料,2015,46(15):15084-15089.
[13] Elliott J E, Macdonald M, Nie J, et al. Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure[J]. Polymer, 2004, 45(5):1503-1510.
[14] 买买提江·依米提,斯玛伊力·克热木,司马义·努尔拉.紫外聚合高吸水高耐盐性聚丙烯酸盐树脂的制备研究[J].新疆大学学报(自然科学版),2010,27(1):76-80.
[15] 张学文,白波,何云华,等.SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂的溶胀及尿素缓释性能研究[J].材料导报,2016,30(10):61-66.
[16] Sheu J J. Cables such as optical fiber cables including superabsorbent polymeric materials which are temperature and salt tolerant; US, US 5163115 A[P]. 1992-11-10.
[17] Liu M, Liang R, Zhan F, et al. Preparation of superabsorbent slow release nitrogen fertilizer by inverse suspension polymerization[J]. Polymer International, 2007, 56(6):729-737.
[18] 张峰,李伟,岳美辰,等.尿素/秸秆基高吸水树脂的一步制备及其缓释性能[J].功能材料,2017,48(12):12166-12170.
[19] Li X, Li Q, Su Y, et al. A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 55:170-179.

收稿日期:2018-04-27