

HA/AA/无机填料三元高吸水树脂的制备及性能

宋洁^{1,2}, 杨通^{1,2*}, 牛育华^{1,2}, 王晨¹, 李莹莹¹, 朱军峰¹

(1. 陕西科技大学陕西省轻工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021;

2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

摘要:以腐植酸(HA)为有机质, 丙烯酸为亲水改性单体, 凹凸棒石(ATP)、高岭土(KL)无机矿质及过硫酸钾(KPS)为引发剂, *N,N'*-二亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 采用水溶液合成法制备具有网络结构的HA/AA/ATP和HA/AA/KL 2种高吸水树脂。研究了单体质量、中和度、引发剂质量、交联剂质量对2种高吸水树脂吸水和吸盐性能的影响。对优化后的2种高吸水性树脂进行了结构及表面形貌表征, 考察了吸水过程及其吸水(盐水)率、吸水(盐水)速率。

关键词:高吸水树脂; 腐植酸; 凹凸棒土; 高岭土; 吸水率

中图分类号: TQ314

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)07-0122-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.07.026

Synthesis of HA/AA/inorganic filler ternary super absorbent polymers and properties

SONG Jie^{1,2}, YANG Tong^{1,2*}, NIU Yu-hua^{1,2}, WANG Chen¹, LI Ying-ying¹, ZHU Jun-feng¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Additives for Light Chemical Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: HA/AA/ATP and HA/AA/KL, two kinds of ternary super absorbent polymers (SAP) both with a network structure, are prepared through aqueous solution synthesis using humic acid, acrylic acid, attapulgite, kaolin as raw materials, potassium persulfate as initiator, *N,N'*-dimethylenebisacrylamide as cross-linking agent. The effects of neutralization degree of acrylic acid, monomer ratio, dosage of initiator and dosage of cross-linking agent on the performance of two kinds of SAP for absorbing water and brine are investigated. The structure and surface morphology of these two SAPs are characterized, and the water absorption process, water (saline) absorption rate and water (saline) absorption speed are studied.

Key words: super absorbent polymer; humic acid; attapulgite; kaolin; water absorption rate

高分子吸水树脂(SAP)是一种结构上含有大量的—COOH、—CONH₂、—OH等亲水基团的非水溶性高分子材料,能吸收比自身质量大数百倍甚至上千倍的水,且在受压下仍能保持所吸收的液体不被挤出,形成一种高含水的凝胶,广泛应用于农林、建筑、医疗等领域^[1-4]。

腐植酸(HA)是动植物遗骸经过微生物分解转化及地球发生化学反应而产生的一种天然大分子有机物质^[5-7],具有促进植物生长、改良土壤、增加农业产量等作用,其结构中含有—OH、—COOH、—SO₃H等活性基团,易于发生化学反应^[8-13]。凹凸棒土(ATP)是一种具有独特层链状结构的含水富镁铝硅酸盐矿物,由于其结晶形态、孔道分布等影响,使其具有良好的吸附性、热稳定性和脱色性,而且凹凸棒土成本较低、无毒、生物相容性好、应用价

值广泛^[14-16]。高岭土(KL)是一种主要成分为高岭石的层状多孔硅酸盐矿物,具有成型性好、流动性良好、机械强度高,可与多种极性有机物质反应生成高岭土-有机复合体系^[17-19]。

笔者通过“腐植酸+”理念,利用燃烧值较低的矿源腐植酸(HA)、ATP和KL中活性官能团及多孔结构和比表面积大的特点,首先对HA与亲水性单体共聚交联改性,再与ATP和KL结合,制备出具有空间网络结构的高吸水性树脂,使其在体现HA“五化四剂”的同时,提高离子交换能力,在农业中充分发挥作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

腐植酸钠、氯化钠,化学纯,天津市光复精细化

收稿日期:2018-11-01;修回日期:2019-05-08

基金项目:陕西省重点研发项目(2018ZDXM-NY-059);西安市农业科技创新计划[2017050NC/NY011(3)];教育厅产业化项目(17JF003);西安市科技引导项目[201805023YD1CG7(3)]

作者简介:宋洁(1982-),女,博士,副教授,研究方向为环境友好高分子材料, songj3587@163.com;杨通(1994-),男,硕士研究生,研究方向为环境友好高分子材料,通讯联系人, 1417022682@qq.com。

工研究所生产;丙烯酸、*N,N'*-二甲基双丙烯酰胺(MBA)、氢氧化钠、过硫酸钾(KPS),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;凹凸棒土(ATP)、高岭土(KL),实验试剂,天津市滨海科迪化学试剂有限公司生产。

1.2 高吸水树脂的制备

称取适量 HA 和 ATP(KL) 加水制备成一定浓度的溶液,搅拌下加入至三口烧瓶中。在冰水浴下用适量 2% NaOH 溶液将 AA 中和至一定中和度,冷却至室温,加入三口烧瓶中。将一定量的引发剂 KPS 和交联剂 MBA 分别制备成 1% 的水溶液,缓慢滴加至三口瓶中,于 80℃ 下反应 3 h 后放入干燥箱中烘干至恒重,即得 HA/AA/ATP、HA/AA/KL 2 种高吸水树脂。

1.3 结构表征与性能测试

利用傅里叶变换红外光谱仪对高吸水性树脂的结构进行表征。

采用扫描电子显微镜观察干燥的高吸水树脂粉末表面形貌。

吸水率及吸盐率测试:将质量 m_1 的高吸水树脂浸泡于自来水(0.9% NaCl 溶液)中使其充分溶胀后取出,用纱布滤去多余水分,于室温放置至质量恒重,记为 m_2 。吸水率及吸盐率由 $Q = (m_2 - m_1) / m_1$ 计算。

吸水速率及吸盐速率测试:称取一定质量树脂,用纱布包裹浸泡于自来水(0.09% NaCl)中,1、3、7、10、24、48 h 后分别取出滤干称重,记录树脂吸液倍率随时间的变化,即得复合吸水树脂的吸水速率及吸盐速率。

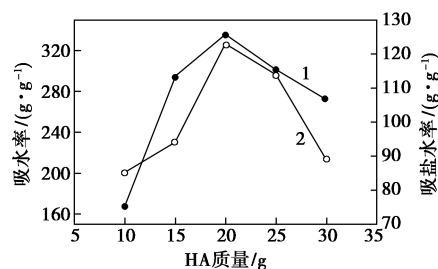
2 结果与讨论

2.1 反应条件的考察

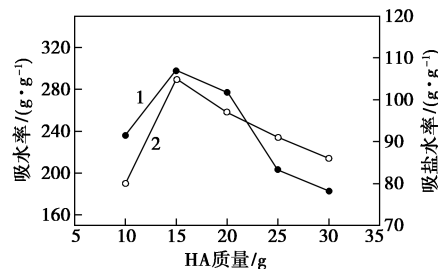
2.1.1 HA 质量对吸水率/吸盐率的影响

在其余变量均固定的情况下,考察 HA 对吸水率与吸盐率的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,HA/AA/ATP 和 HA/AA/KL 2 种高吸水性树脂的吸水率及吸盐率均随 HA 质量的增大呈现先增加后减小的趋势。这是因为当 HA 质量增加时,其含有的大量的亲水基团进入到高吸水树脂当中,使得高吸水树脂的吸水能力显著增加,直至最大吸水率和吸盐率,其耐盐性能也最显著。但当腐植酸钠质量继续增加时,AA/HA 减小即 AA 所能提供的接枝位点不足,从而影响了高吸水树脂的网络结构,吸水率及吸盐率降低。



(a) HA/AA/ATP



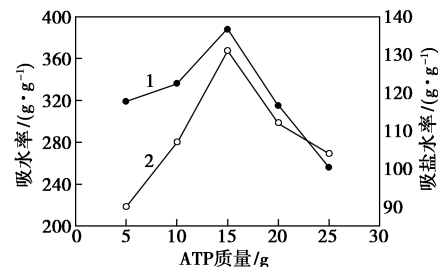
(b) HA/AA/KL

1—吸水率;2—吸盐率

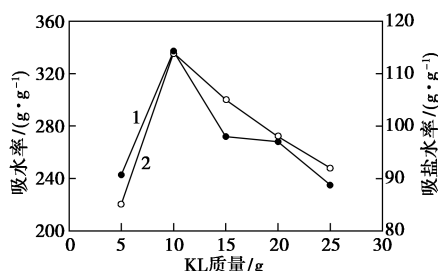
图 1 HA 质量对产物吸水率和吸盐率的影响

2.1.2 凹凸棒土及高岭土质量对吸水率/吸盐率的影响

在其他变量均固定的情况下,考察 ATP(KL) 对吸水率与吸盐率的影响,结果如图 2 所示。



(a) HA/AA/ATP



(b) HA/AA/KL

1—吸水率;2—吸盐率

图 2 ATP 及 KL 质量对产物吸水率和吸盐率的影响

由图 2 可以看出,高吸水性树脂吸水率及吸盐率随着 ATP(KL) 质量的增加呈现先上升后下降的趋势,这是因为随着 ATP(KL) 质量的增加,活性基团参与聚合反应,使 ATP(KL) 通过化学键接枝到

了聚合物高分子链上,且 ATP(KL)本身所具有的结构和吸附性能使得高吸水性树脂的吸水能力及耐盐性能大大提高。但随着 ATP(KL)质量的进一步增加,ATP(KL)作为高吸水性树脂的物理交联点增多、交联密度过大,使得有效空间网络结构减少,吸水率和吸盐水率下降。

2.1.3 中和度对吸水率/吸盐水率的影响

在其他变量均固定的情况下,考察中和度对吸水率与吸盐水率的影响,结果如图 3 所示。

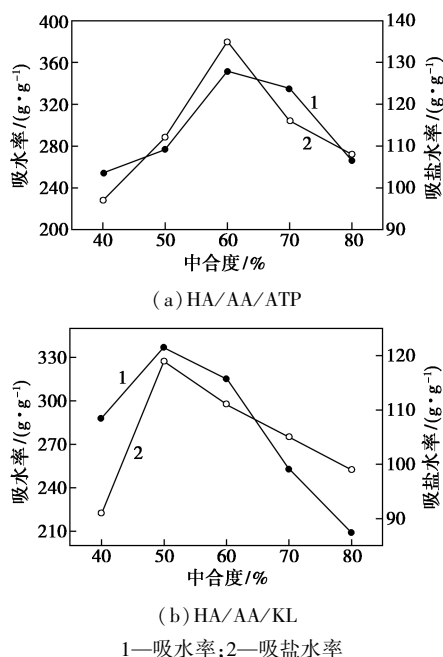


图 3 中和度对产物吸水率和吸盐水率的影响

从图 3 中可以看出,在中和度从 40% 升高到 80% 时,HA/AA/ATP 和 HA/AA/KL 高吸水树脂的吸水率和吸盐水率随着中和度的增加均呈现先增大后减小的趋势。这是因为当中和度增加时,高分子三维网络结构中的羧酸根离子增多,更有利于链的伸展。因此,吸水率和吸盐水率会随着中和度的增加而增大。但中和度过高时,网络结构中离子浓度增大,可溶性组分增多,交联度降低,得到的树脂会部分溶解,从而使得两者又有所降低。

2.1.4 引发剂质量对吸水率/吸盐水率的影响

在其他变量均固定的情况下,考察 KPS 对吸水率与吸盐水率的影响,结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,HA/AA/ATP 和 HA/AA/KL 2 种高吸水树脂的吸水率及吸盐水率均随着引发剂质量的增大呈现先升高后降低的趋势。当引发剂质量较小时,高吸水性树脂反应体系的活性中心少,反应速率较慢,导致单体的转化率与交联度都相对较低,因而吸水率和吸盐水率也较低。而引发剂

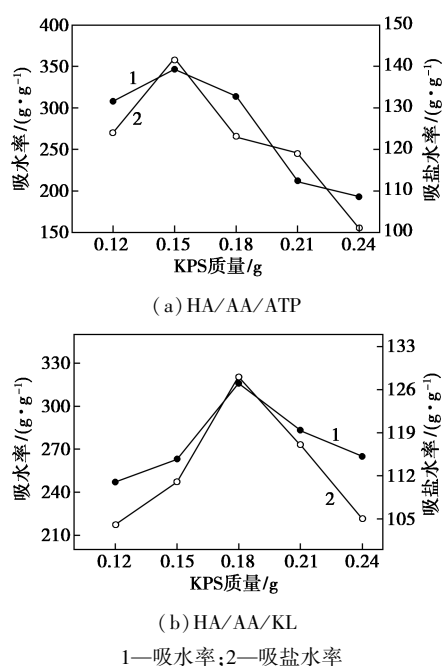


图 4 KPS 质量对产物吸水率和吸盐水率的影响

质量过多时,体系反应活性中心增多,反应速率加快,转化率也明显提高,但由于反应速率快,局部产生的大量热来不及散失,会产生暴聚现象,因而使得吸水率和吸盐水率也有所降低。

2.1.5 交联剂质量对吸水率/吸盐水率的影响

在其他变量均固定的情况下,考察 MBA 对吸水率与吸盐水率的影响,结果如图 5 所示。

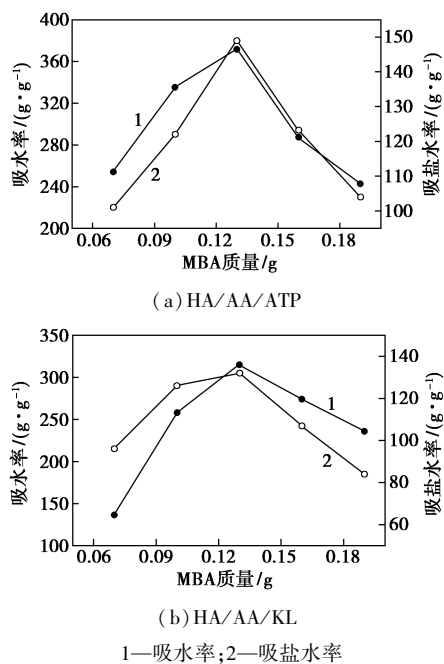


图 5 MBA 质量对产物吸水率和吸盐水率的影响

从图 5 中可以看出,HA/AA/ATP、HA/AA/KL 2 种高吸水树脂的吸水率及吸盐水率同样随着 MBA

质量的增大呈现先升高后降低的趋势。交联剂在高吸水树脂的制备过程中起到产生交联节点的作用,当体系中没有交联剂时,反应得到线性大分子产物,随着交联剂质量的增加,反应产物逐渐变成具有一定交联密度的聚合物,树脂的吸水能力增加。但当交联剂质量过大时,交联点不断增多,高分子交联密度过大,所形成的三维网络网孔过小,不利于水分子的进出,从而使得高吸水树脂的吸水率及吸盐率降低。

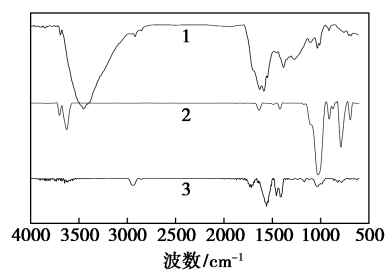
HA/AA/ATP、HA/AA/KL 2种高吸水树脂的较优配方和较佳吸水率及吸盐率如表1所示。

表1 2种高吸水树脂的较优合成方案及性能

高吸水性树脂	HA/AA/ATP	HA/AA/KL
$m(\text{HA})/\text{g}$	20	15
$m(\text{AA})/\text{g}$	10	10
$m[\text{ATP}(\text{KL})]/\text{g}$	15	10
中和度/%	60	50
$m(\text{KPS})/\text{g}$	0.15	0.18
$m(\text{MBA})/\text{g}$	0.13	0.13

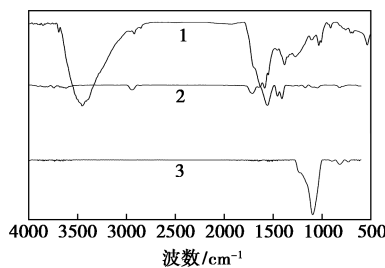
2.2 红外光谱

2种最优高吸水树脂的红外光谱图如图6所示。由图6可以看出,HA在 3420 cm^{-1} 处宽峰是—OH的伸缩振动吸收峰, 1610 、 1578 cm^{-1} 处2个强的吸收峰为芳香环的特征吸收峰。由图6(a)可以看出, 1025 cm^{-1} 处的吸收峰归属于Si—O键的不对称伸缩振动, 790 cm^{-1} 处的吸收峰归属于Al—O键的特征吸收峰, 518 cm^{-1} 处的吸收峰归属于



1—HA;2—ATP;3—HA/AA/ATP

(a) HA/AA/ATP



1—HA;2—KL;3—HA/AA/KL

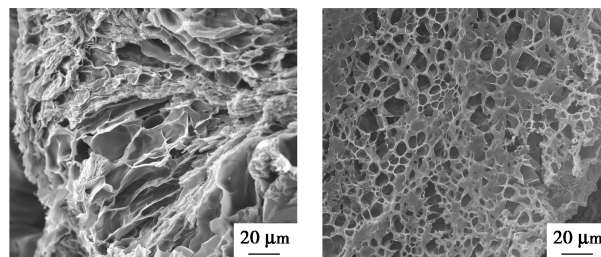
(b) HA/AA/KL

图6 2种最优高吸水树脂的红外光谱图

Mg—O键的特征吸收峰。而HA/AA/ATP高吸水性树脂中 1625 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰,归属于芳香环及C=C、C=O、COO⁻等的伸缩振动吸收峰, 1025 cm^{-1} 处的吸收峰比ATP中的弱,且 3420 cm^{-1} 处—OH的伸缩振动吸收峰基本消失,可以看出,HA、AA和ATP进行了化学交联。由图6(b)可以看出,KL在 1561 cm^{-1} 处有1个较强的吸收带,为Si—O—Si的不对称伸缩振动和O—Si—O的伸缩振动的吸收带。而HA/AA/KL高吸水树脂中 1561 cm^{-1} 处吸收峰消失,在 1093 cm^{-1} 处出现了新的KL的Si—O的伸缩振动峰,同样 420 cm^{-1} 处—OH的伸缩振动吸收峰基本消失,表明HA、AA和KL成功进行了共聚反应。

2.3 表面形貌

2种最优高吸水性树脂的SEM图如图7所示。



(a) HA/AA/ATP

(b) HA/AA/KL

图7 2种最优高吸水性树脂的SEM图

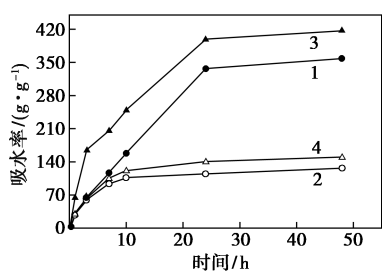
由图7(a)可以看出,HA/AA/ATP高吸水树脂褶皱较多,且存在较大的孔洞,这些褶皱和孔洞较大程度地增加了高吸水树脂的比表面积,提高了高吸水性树脂的吸水能力。由图7(b)可以看出,HA/AA/KL高吸水树脂呈网状结构、孔隙较多,大空洞可以作为疏水通道,小空洞可以通过毛细管作用进行保水,使水分子更容易进入树脂内部,提高树脂的吸水能力。

2.4 吸水过程及吸水(盐水)率、吸水(盐水)速率

2种树脂在溶胀过程中体积不断增大,且溶液颜色逐渐变浅,说明在高吸水性树脂溶胀的过程中,有游离的小分子从高吸水性树脂中溶出,能够在展现高吸水功能性的同时体现腐殖酸“五化四剂”功能性,在适当的应用领域发挥双功能性。其中2种高吸水性树脂均在吸水前期体积变化明显,后期吸水速度变缓直至达到溶胀平衡。

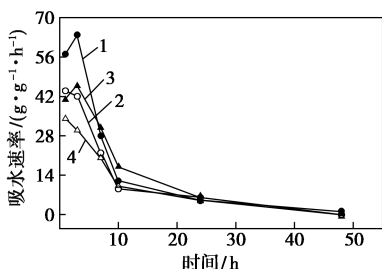
吸水(盐水)率及吸水(盐水)速率与时间的关系如图8所示。

由图8可以看出,HA/AA/ATP、HA/AA/KL高吸水性树脂的吸水率及吸盐率均随着时间的增加而增大,24 h后变化不大,达到溶胀平衡。其中,



1—HA/AA/KL 吸水率;2—HA/AA/KL 吸盐水率;
3—HA/AA/ATP 吸水率;4—HA/AA/ATP 吸盐水率

(a) 吸水(盐水)率与时间的关系



1—HA/AA/ATP 吸水速率;2—HA/AA/ATP 吸盐水速率;
3—HA/AA/KL 吸水速率;4—HA/AA/KL 吸盐水速率

(b) 吸水(盐水)速率与时间的关系

图 8 吸水(盐水)率及吸水(盐水)速率与时间的关系

HA/AA/ATP 的吸水率与吸盐率为 417、150 g/g, HA/AA/KL 的吸水率与吸盐率分别为 358、127 g/g, HA/AA/ATP 高吸水性树脂的吸水及吸盐水能力要优于 HA/AA/KL 高吸水性树脂。

2 种高吸水树脂在起始 1 h 时,吸水速率较高而吸盐水速率最大,HA/AA/ATP 高吸水性树脂的最高吸盐水速率为 44 g/(g·h),HA/AA/KL 高吸水性树脂的最高吸盐水速率为 34 g/(g·h);在吸水 3 h 后,2 种树脂的吸水速率达到最大,HA/AA/ATP 高吸水性树脂的吸水速率为 64 g/(g·h),HA/AA/KL 高吸水性树脂的吸水速率为 64 g/(g·h);3 h 后 2 种高吸水性树脂的吸水速率及吸盐水速率随着时间的增加逐渐减缓,最终达到溶胀平衡,该趋势与其吸水过程相符。

3 结论

(1)HA/AA/ATP 高吸水树脂的较优合成方案为:HA 为 20 g、AA 为 10 g、ATP 为 15 g,中和度为 60%、KPS 为 0.15 g、MBA 为 0.13 g;HA/AA/KL 高吸水树脂的较优合成方案为:HA 为 15 g、AA 为 10 g、ATP 为 10 g、中和度为 50%、KPS 为 0.18 g、MBA 为 0.13 g。红外光谱显示,HA、AA 和 ATP (KL) 成功进行了化学交联;扫描电镜显示,HA/AA/ATP 高吸水树脂中的褶皱和孔洞增加了树脂的

比表面积,提高了其吸水能力。

(2)2 种高吸水性树脂的吸盐水速率在 1 h 时最大,3 h 后吸水速率达到最大后逐渐减缓。HA/AA/ATP 高吸水性树脂的 24 h 的吸水率与吸盐率分别为 417、150 g/g,HA/AA/KL 高吸水性树脂的吸水率与吸盐率分别为 358、127 g/g,HA/AA/ATP 高吸水性树脂的吸水及吸盐水能力要优于 HA/AA/KL 高吸水性树脂。

参考文献

- [1] Li L, Chen M, Zhou X, *et al.* A case of water absorption and water/fertilizer retention performance of super absorbent polymer modified sulphoaluminate cementitious materials [J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 150: 538-546.
- [2] Zhuo Y, Liu J, Yang F, *et al.* Preparation and characterization of PVA/P(AA-AM) super absorbent polymer [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2017, 179(1): 166-172.
- [3] 杨本宏. 超强高分子吸水材料的研究进展与应用 [J]. *合肥学院学报(自科版)*, 2002, 12(3): 97-102.
- [4] 张春晓, 张万喜, 刘健, 等. 有机高分子吸湿材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2008, 28(10): 14-17.
- [5] Amir S, Lemee M H, Merlina G, *et al.* Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(2): 410-422.
- [6] 石冰, 章卫星. 腐殖酸在农业生产与土壤修复领域的作用和建议 [J]. *化肥工业*, 2015, (3): 86-89.
- [7] 周霞萍. 腐植酸应用中的化学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [8] Wang F, He J, He B, *et al.* Formation process and mechanism of humic acid-kaolin complex determined by carbamazepine sorption experiments and various characterization methods [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 69(7): 251-259.
- [9] Lee S B, Dong I H, Seong K C, *et al.* Temperature/pH-sensitive comb-type graft hydrogels composed of chitosan and poly(*N*-isopropylacrylamide) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92: 2612-2620.
- [10] 黄占斌, 张博伦, 田原宇, 等. 腐植酸在土壤改良中的研究与应用 [J]. *腐植酸*, 2017, (5): 1-4.
- [11] 杨恩威, 高丽娟, 李海茹, 等. 腐植酸保水剂的制备及性能测试 [J]. *安徽农业科学*, 2013, (14): 6117-6118.
- [12] Ge H, Wang S. Thermal preparation of chitosan-acrylic acid superabsorbent: Optimization, characteristic and water absorbency [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 113(113): 296-303.
- [13] Song X F, Wei J F, He T S. A method to repair concrete leakage through cracks by synthesizing super-absorbent resin in situ [J]. *Construction & Building Materials*, 2009, 23(1): 386-391.
- [14] 胡涛, 钱运华, 金叶玲, 等. 凹凸棒土的应用研究 [J]. *中国矿业*, 2005, 14(10): 76-79.
- [15] 赵娉芳, 周杰, 刘宁. 凹凸棒石改性机理研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2005, 24(3): 67-69.
- [16] Wang L, Sheng J. Preparation and properties of polypropylene/org-atapulgite nanocomposites [J]. *Polymer*, 2005, 46(16): 6243-6249.
- [17] 施惠生, 袁玲. 高岭土应用研究的新进展 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2002, (6): 11-16.
- [18] 程宏飞, 刘钦甫, 王陆军, 等. 我国高岭土的研究进展 [J]. *化工矿产地质*, 2008, 30(2): 125-128.
- [19] Murray H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview [J]. *Applied Clay Science*, 2000, 17(5): 207-221. ■