

# 紫外光引发制备 MCC-g-PAA/PVA/urea 高吸水性树脂及其缓释肥料性能研究

赵雨晨<sup>1</sup>, 朱紫雯<sup>1</sup>, 艾买提江·萨伍提<sup>1\*</sup>, 焦雪莹<sup>1</sup>, 排孜丽娅·库尔班<sup>2</sup>, 米热班·麦麦提<sup>2</sup>

(1. 新疆大学化学学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2. 新疆大学生命科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

**摘要:**以微晶纤维素(MCC)、聚乙烯醇(PVA)和丙烯酸(AA)为原料,不加任何交联剂和引发剂,经紫外光引发制备了具有缓释肥料功能的MCC-g-PAA/PVA/urea高吸水性树脂。采用SEM、FT-IR、XRD和TG等手段对其结构进行表征,并探讨了光照时间、物料比以及单体中和度对该树脂吸水性能的影响。结果表明,当MCC质量占AA质量的5%、PVA质量占AA质量的2%,且AA的中和度为55%时,所得MCC-g-PAA/PVA/urea在蒸馏水和0.9% NaCl溶液中的溶胀率分别为970 g/g和961 g/g。此外,在土壤保水率测试中,该树脂保持土壤湿润超过10 d;26 d后尿素缓释率约为90%;60 d后自然降解率达41%。最后,生长模拟实验验证了该树脂对植物生长具有积极影响。

**关键词:**微晶纤维素;高吸水树脂;缓释肥料;紫外光引发聚合;尿素

中图分类号:O63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)07-0187-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.030

## UV light induced preparation of MCC-g-PAA/PVA/urea superabsorbent resin and study on its performance for slow-release fertilizer

ZHAO Yu-chen<sup>1</sup>, ZHU Zi-wen<sup>1</sup>, SAWUT Amatjan<sup>1\*</sup>, JIAO Xue-ying<sup>1</sup>,

KURBAN Paiziliya<sup>2</sup>, MAIMAITI Mireban<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. College of Life Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** MCC-g-PAA/PVA/urea superabsorbent resin with slowly releasing fertilizer function is synthesized via UV light induced polymerization with microcrystalline cellulose (MCC), polyvinyl alcohol (PVA), and acrylic acid (AA) as raw materials, without any crosslinker and initiator. The structure of the resin is characterized by means of SEM, FT-IR, XRD, TG analyses etc. The influences of illumination time, material ratio, and monomer neutralization on water absorbency of the resin are explored. Results demonstrate that the swelling rates of MCC-g-PAA/PVA/urea prepared in a distilled water and a 0.9% NaCl solution are 970 g/g and 961 g/g, respectively when the mass of MCC accounts for 5% of AA mass, the mass of PVA accounts for 2% of AA mass, and the neutralization degree of AA is 55%. Furthermore, in soil water retention tests, the resin can effectively maintain soil moisture for over ten days. The sustained release rate of urea in the resin is approximately 90% after 26 days. Moreover, natural degradation of the resin reaches around 41% after 60 days. Finally, the growth simulation experiment confirms that the resin exhibits positive effect on plant growth.

**Key words:** microcrystalline cellulose; superabsorbent resin; slow-release fertilizer; UV light induced polymerization; urea

随着乡村振兴战略的提出,国家对农业农村的扶持力度不断加大,在此机遇背景下,我国的农业经济迎来大步发展。然而,不可否认的是,当前我国西部干旱地区的农业面临一些问题<sup>[1]</sup>。其中,水资源紧缺使得农业节水的紧迫性日益突显。旱地农业受干旱影响,主要表现为自然降雨与作物生长的水分需求不相协调。因此,如何促使土壤保留更多雨水以供植物“即需即用”,成为旱地保水的关键问题<sup>[2]</sup>。在干旱区农业中,使用高吸水树脂作为保水

剂已成为一项重要的节水技术。高吸水树脂是一种能够吸收自身质量数百倍乃至上千倍水的高分子聚合物,具有强大的吸水和保水能力,还能改善土壤物理性质、提高种子出苗率和发芽率、减少灌溉次数以及提高肥料养分利用率等多重功效<sup>[3]</sup>。另一方面,目前化肥施用存在用量大、利用率低的问题,且化肥施用不合理会造成环境污染,导致农产品品质降低,引发严重的食品安全问题<sup>[4-5]</sup>。缓控释肥料则是提高化肥利用率、降低肥料损失的有效技术<sup>[6-7]</sup>。通

收稿日期:2024-09-19;修回日期:2025-05-05

基金项目:新疆维吾尔自治区大学生创新训练计划项目(S202310755047);新疆大学博士启动基金项目(BS150229)

作者简介:赵雨晨(2004-),女,本科生,主要从事功能高分子材料的制备;艾买提江·萨伍提(1980-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为功能高分子材料,通讯联系人,amatjansawut@xju.edu.cn。

过将肥料缓释技术与高吸水性树脂的吸水保水性相结合,研制保水型缓控释肥料,对于实现节水增效、提高肥料利用率具有重要的实际意义。

近期,生物质高吸水树脂凭借原料来源广泛且可再生、具有良好的生物降解性、成本相对较低以及性能优异等诸多优点成为了研究的热点<sup>[8-9]</sup>。目前,该材料在农业、卫生用品、工业以及环境等诸多领域都有着广泛的应用。纤维素作为自然界中存在量最丰富的生物质天然高分子,是制备纤维素基高吸水树脂的理想原料<sup>[10]</sup>。然而,纤维素由多糖经糖苷键连接而成,大量的羟基基团使其具有良好的亲水性,但氢键的形成使纤维素存在结晶区和无定形区<sup>[11]</sup>,只能在一定条件下部分溶胀,无法溶于水和有机溶剂。研究表明,利用强碱和尿素的协同作用破坏微晶纤维素(MCC)的氢键,并通过循环冻融得到澄清透明的纤维素溶液,可以提高纤维素溶解度<sup>[12]</sup>。

丙烯酸(AA)是制备高吸水树脂最常用的材料,相较于天然吸水材料和合成树脂,具有吸水率高、吸水速度快以及低成本等优点<sup>[13-14]</sup>。聚乙烯醇(PVA)作为具有良好水溶性和成膜性能的高分子材料被广泛应用于医疗行业。因其分子链上富含大量羟基而在自由基反应和交联反应中发挥重要作用。通过与三维聚合物网络缠绕结合,PVA以半互穿形式存在于高吸水性树脂体系中,从而显著增强了聚合物的力学性能,并提升了溶胀性能、力学特性以及生物相容性<sup>[15]</sup>。

本文在前期工作<sup>[16-19]</sup>的基础上,制备了具有吸水、保水和缓释肥料功能的MCC-g-PAA/PVA/尿素(urea)高吸水性树脂。研究了物料比、光照时间以及单体中和度对材料吸水性能的影响。尿素的添加不仅提高了MCC在树脂制备过程中的溶解度,还赋予了树脂控释肥料的特性。在紫外光引发作用下,AA发生自交联聚合,并与MCC接枝共聚,再与PVA形成半互穿网络,可提高合成高吸水性树脂的吸水率和缓释尿素效率。另外,还探讨了合成材料的吸水动力学、保水性、降解性和缓释性能,并进行了对照组生长实验来评价树脂对作物生长的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

MCC(97%~102%),成都市科隆化学品有限公司;AA(纯度99%)、对二甲氨基苯甲醛(*p*-DMAB,

纯度99%),上海麦克林生化科技有限公司;NaOH、盐酸、乙醇,均为分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;PVA(97%),尿素(99%),天津市致远化学试剂有限公司。

X射线粉末衍射仪(D8 Advance)、傅里叶红外光谱仪(VERTEX 70 RAMI),德国布鲁克公司;场发射扫描电子显微镜(SU8010)、热重-差热分析仪(STA7300),日本日立公司;紫外-可见分光光度仪(752),上海菁华科技仪器有限公司;光化学反应仪(CY-GHX-A),杭州川实验仪器有限公司。

### 1.2 MCC溶液的制备

取7 g NaOH和10 g 尿素溶于100 mL蒸馏水中,搅拌均匀,再称取一定量的MCC在磁子的作用下分散于配制的NaOH/urea溶液中,待MCC分散均匀后将悬浊液放入-20℃的环境下。当悬浊液冷冻完全后再解冻,反复多次冻融循环即可得到淡黄色的澄清透明的纤维素溶液MCC/NaOH/urea。

### 1.3 MCC-g-PAA/PVA/urea高吸水性树脂的制备

取一定量的PVA溶于5 mL的水中,80℃水浴条件下搅拌至完全溶解,冷却至室温。将5 mL AA和5 mL PVA溶液混合均匀后缓慢加入10 mL提前冻融制备的MCC/NaOH/urea溶液,再用浓度为5 mol/L的NaOH溶液调节AA的中和度,并配以剧烈搅拌,混合均匀后冷却至室温。将配制好的反应溶液转移到加入磁子的石英试管中,放入光化学反应仪中,控制反应冷却温度为15℃,紫外光照聚合的功率为1 000 W,反应结束成胶后将样品取出,切碎,在电热鼓风干燥箱中烘干48 h,再转移到真空干燥箱中,80℃下真空干燥2~4 h后取出研磨,备用。

### 1.4 结构表征

SEM:将树脂溶胀至自身体积2~3倍大小后用液氮冷冻,并用冷冻干燥机干燥24 h,使用SEM观察记录样品的微形态。

FT-IR:MCC-g-PAA/PVA/urea在80℃条件下真空干燥24 h,将样品制成粉末与溴化钾混合压制成片后使用FT-IR扫描测试。

XRD:将MCC、PVA和MCC-g-PAA/PVA/urea的粉末分别在80℃真空干燥24 h。采用XRD扫描记录,测试衍射范围设定为 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ 。扫描速度设定为 $5^\circ/\text{min}$ 。

TG:将MCC-g-PAA/PVA/urea粉末在80℃下真空干燥24 h,采用热重-差热分析仪在氮气气氛下测试室温至600℃范围内树脂的失重情况。

### 1.5 吸水倍率的测定

在室温下称取 0.1 g 研磨过筛至 40~60 目的 MCC-g-PAA/PVA/urea 颗粒置入过量蒸馏水(500 mL)中,或称取 0.2 g 的样品置于过量 0.9% NaCl 溶液(250 mL)中,静置至样品吸液完全溶胀,而后经 100 目的尼龙网或筛子过滤,待胶体静置至无游离水滴下,称量树脂的质量,吸水倍率( $Q_{eq}$ , g/g)的计算如式(1)所示。

$$Q_{eq} = (W_1 - W_2) / W_2 \quad (1)$$

其中: $W_1$ 、 $W_2$  分别为吸液前后树脂的质量, g。

### 1.6 溶胀动力学测试

准确称取 0.1 g 的 MCC-g-PAA/PVA/urea 颗粒投入过量蒸馏水中,或称取 0.2 g 投入 0.9% NaCl 溶液中,间隔一定时间后由 100 目的尼龙网或筛子过滤至无游离水滴下,称重,用公式(1)计算得到该时刻树脂的溶胀率,通过计算不同时间段内树脂的溶胀率可以分析得到树脂的溶胀热力学曲线。

### 1.7 保水性能

取几个相同大小的杯子,各装 200 g 过 10 目筛的土壤,分别加入 0、0.2、0.8 g 和 1.2 g 的 MCC-g-PAA/PVA/urea 颗粒,混合均匀,再加入 200 mL 蒸馏水,每天固定对杯子进行称重和记录。取一个相同的杯子,将 0.1 g 样品完全溶胀后装入杯内,作为对照组每天进行称重和记录。保水率用式(2)计算:

$$W_r = [(W_i - W_0) / (W_1 - W_0)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $W_r$  为保水率,%; $W_i$  为烧杯实时质量, g; $W_0$  为未加水时烧杯、土壤和树脂的总重, g; $W_1$  为刚加完水时烧杯的总重, g。

### 1.8 缓释性能的测定方法

准确称取 0.1 g MCC-g-PAA/PVA/urea 颗粒置于 250 mL 蒸馏水中每隔一定时间后将树脂过滤捞出,再重新加入新的蒸馏水,持续缓释尿素。将过滤后的缓释液浓缩,加入 10 mL 的显色剂溶液后在 50 mL 容量瓶中定容,摇匀,静置 10 min 后测试吸光度,通过公式(3)可以计算得到缓释释放的尿素含量。

尿素和 *p*-DMAB 在酸性条件下通过紫外分光光度计测试,在吸收波长为 419 nm 处可见明显吸收峰,吸光度与尿素中的氮含量遵循朗伯比尔定律用式(3)计算:

$$A = \lg(1/T) = Kbc \quad (3)$$

式中: $A$  为吸光度; $T$  为透射比; $K$  为摩尔吸光系数,

$L$ /(mol·cm); $c$  为吸光物质的浓度, mol/L; $b$  为吸收层厚度, cm。

### 1.9 降解性能

将圆柱状 MCC-g-PAA/PVA/urea(约 1 g)放入 100 目尼龙网袋中后。在 250 mL 烧杯中,加入 200 g 完全干燥的土壤,将装有样品的尼龙袋埋于土壤下方 5 cm 以下,加入 200 mL 水浸润土壤后,每隔 5 d 将尼龙袋取出,用蒸馏水洗净,将样品烘干称重,记录失重情况。计算公式为式(4):

$$W_d(\%) = [(m_i - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (4)$$

式中: $W_d$  为失重率,%; $m_0$  为初始尼龙袋和树脂的总重, g; $m_i$  为降解一定天数后尼龙袋和树脂的总重, g。

### 1.10 生长实验

取大小、规格相同的花盆若干个,分别在每个盆中都加入 500 g 晒干的土壤,将花盆分为两组,一组不加入任何树脂,为空白对照组;另一组中每个花盆均加入 MCC-g-PAA/PVA/urea 颗粒 2 g。每个花盆中都均匀分散种植 10 颗高粱种子。花盆第一次浇水时,需将每个盆都完全浸润,之后每天都往盆中补充 50 mL 蒸馏水,此实验保证每组都至少有 3 个花盆,且实验持续 30 d。30 d 后将植株从花盆中取出,测量植株的苗长和鲜重,将植株放入 80℃ 鼓风干燥箱内 24~48 h 至植株恒重后,测量植株的干重。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MCC-g-PAA/PVA/urea 的形成机理探讨

在不加引发剂和交联剂的条件下,通过紫外光引发聚合反应制备了 MCC-g-PAA/PVA/urea 高吸水树脂。图 1 展示了该树脂的形成过程及其结构示意图。根据课题组前期研究成果<sup>[19]</sup>,AA 在紫外光引发作用下,能量被吸收并转化为 AA 单体自由基和羟基自由基。这些自由基不仅与周围的 AA 分子进行链增长和交联反应,还与 MCC 发生接枝反应,从而形成初级网络结构,并使主链上含有亲水性基团。随后,PVA 分子链与 MCC-g-PAA 物理混合,形成半互穿网络。在此过程中,部分 PVA 分子链上的羟基(—OH)与 AA 分子上的羧基(—COOH)发生轻度酯化反应<sup>[20]</sup>,逐步建立起聚合物三维网络。因此,所得吸水树脂具有较高的溶胀性,但不溶解、可生物降解。最终,在含尿素反应体系中生成了 MCC-g-PAA/urea。

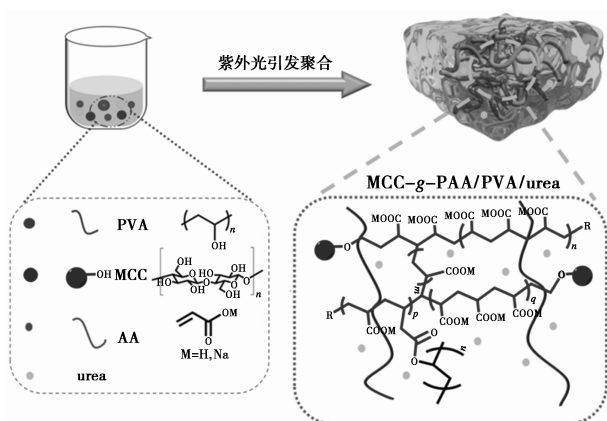


图 1 MCC-g-PAA/PVA/urea 的形成流程和推测的结构示意图

### 2.2 SEM 分析

图 2 为 MCC-g-PAA/PVA/urea 复合材料的表面微观形貌扫描电镜图。从图 2 可以观察到,该树脂具有三维多孔结构。通过紫外光辐照引发反应,使得体系内部形成均匀且连续的三维结构,并在树脂内部形成空隙,为吸收液体提供足够的容纳空间。同时,这些空隙还能促进树脂在水和土壤中实现尿素缓释和土壤保湿等功能。上述结构特征为 MCC-g-PAA/PVA/urea 复合材料在吸水保水方面和尿素缓释方面提供了理想场所。

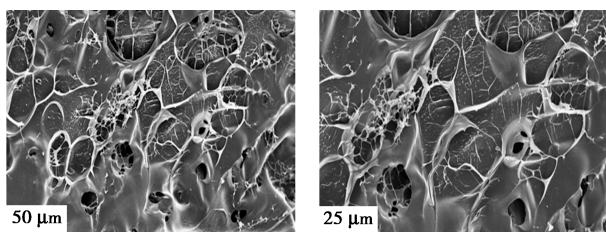
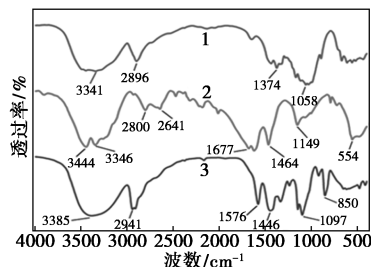


图 2 MCC-g-PAA/PVA/urea 的 SEM 图

### 2.3 FT-IR 分析

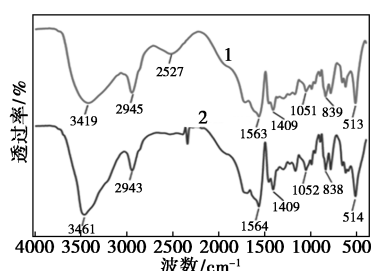
通过 FT-IR 对 MCC-g-PAA/PVA/urea 及各原料进行表征,如图 3 所示。由图可知,3 461、3 419、3 341、3 385  $\text{cm}^{-1}$  均为 -OH 的伸缩振动特征峰,由于分子间的氢键作用, MCC 和 PVA 的吸收峰变宽。PAA 中 1 714  $\text{cm}^{-1}$  和 1 409  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于羧基的 C=O 和 C-O 的伸缩振动产生的, 1 563  $\text{cm}^{-1}$  处为 -COONa 的特征峰<sup>[21]</sup>, 该峰在 MCC-g-PAA/PVA/urea 上也有体现。2 945、2 943、2 941、2 896  $\text{cm}^{-1}$  为 -CH<sub>2</sub> 的特征峰。在 1 454  $\text{cm}^{-1}$  和 1 297  $\text{cm}^{-1}$  处出现羧酸酯的特征峰,说明 PVA 中的 -OH 与 AA 发生了酯化反应<sup>[20]</sup>, PVA 为体系交联做出贡献。PAA 在 1 051  $\text{cm}^{-1}$  和 MCC-g-PAA/PVA/urea 在 1 052  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为酯和醚的

C—O—C 结构的伸缩振动,证明聚合物体系交联结构的存在,说明 MCC-g-PAA/PVA/urea 制备成功。



1—MCC; 2—urea; 3—PVA

(a) MCC, urea 和 PVA 的 FT-IR 图



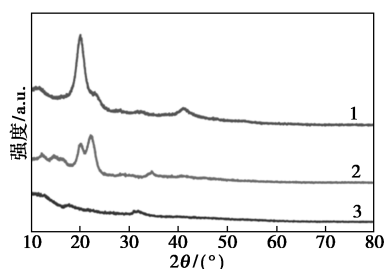
1—PAA; 2—MCC-g-PAA/PVA/urea

(b) MCC-g-PAA/PVA/urea 和 PAA 的 FT-IR 图谱

图 3 FT-IR 图谱

### 2.4 XRD 分析

通过 XRD 对 MCC、PVA、MCC-g-PAA/PVA/urea 的结构进行表征,如图 4 所示。MCC 的衍射峰是自身分子内外氢键相互结合,形成的规整结晶结构的体现。将 MCC 冻融于 NaOH/urea 溶液后,氢键被打开,光引发制备 MCC-g-PAA/PVA/urea 时,产物中未有明显结晶峰出现,说明在此过程中体系内没有出现明显结晶反应。同理,PVA 的特征衍射峰在 MCC-g-PAA/PVA/urea 上也无明显体现,说明 PVA 在体系中也未与其他结构形成明显结晶结构,氢键不会对体系的结合反应造成较大影响。



1—PVA; 2—MCC; 3—MCC-g-PAA/PVA/urea

图 4 MCC-g-PAA/PVA/urea、PVA 和 MCC 的 XRD 图谱

## 2.5 TG 分析

对 MCC-g-PAA/PVA/urea 进行热重分析,如图 5 所示。其失重一共可分为以下几个阶段:第 1 阶段失重约为 1.3%(100℃以内),其主要是由于后处理过程中存在少量水在升温过程中缓慢释出,接着失重约为 7.2%(168℃以内),主要是由于体系中水分的进一步流失和氢键结合尿素的流失;第 2 阶段为失重 21.8%(168~290℃),主要原因是合成组分中纤维素葡萄糖单元的裂解与损失;第 3 阶段失重为 26.7%(290~417℃),主要是由于聚合物链分子内和分子间的脱水反应;最后一阶段的失重 10.4%(417~500℃),主要是由于聚合物网络结构的坍塌。

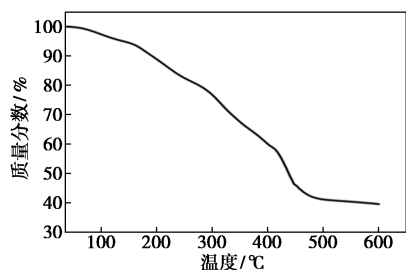
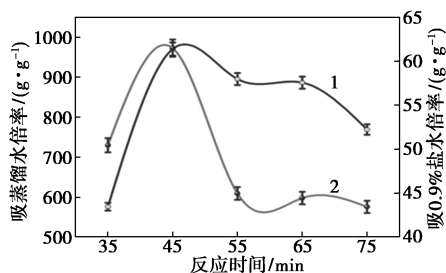


图 5 MCC-g-PAA/PVA/urea 的 TG 曲线

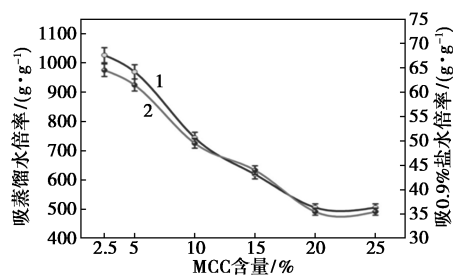
## 2.6 单因素条件优化

本实验探究了影响 MCC-g-PAA/PVA/urea 溶胀率的因素,包括光照时长、MCC 含量、PVA 用量和中和度。

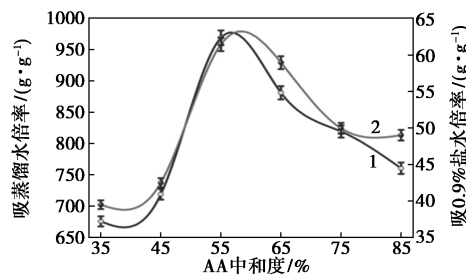
如图 6(a) 所示, MCC-g-PAA/PVA/urea 在紫外光照射 45 min 时具有最大溶胀率。这是由于体系是由紫外光辐照引发聚合的,当紫外光照射到反应液时,AA 分子被激发,双键断开,生成自由基,在体系中攻击纤维素分子, MCC 和 PVA 发生链增长和交联反应。当紫外光照射强度固定时,随着光照时长的增加,体系中活性自由基被持续诱导激发,当光照时间少于 45 min 时,自由基数目的增加有利于体系的链增长和交联的进行;但当光照时长大于 45 min 时,自由基引发强烈,体系过度反应,使交联结构过于紧密,导致溶胀率下降。



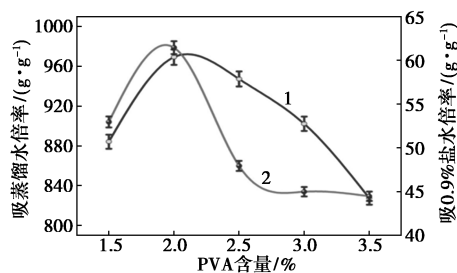
(a) 反应时间



(b) MCC 含量



(c) AA 中和度



(d) PVA 含量

1— $Q_{eq}$  蒸馏水; 2— $Q_{eq}$  0.9% NaCl

图 6 合成条件对 MCC-g-PAA/PVA/urea 吸水性的影响(含量均为与 AA 质量百分比)

如图 6(b) 所示,随着纤维素含量的增加,溶胀率不断下降。这是由于 MCC 含量的增加会使反应体系的不透明性增加,在紫外光照射时被折射或反射,体系中 AA 分子的引发变缓,且 MCC 在体系中会阻碍自由基的扩散,使体系更倾向于生成短链分子或聚合物交联度降低。当 MCC 含量少于 5% 时,溶胀率所受影响较小,综合来看,当 MCC 含量为 5% 时, MCC-g-PAA/PVA/urea 具有较佳溶胀率。

AA 中和度的不同主要决定了反应体系中—COOH 和—COONa 的含量。如图 6(c) 所示,当 AA 中和度持续增加的时候,—COOH 的量减少,—COONa 的量增大,离子基团之间的相互排斥能在聚合过程中保证链段之间具有足够的空间位阻,可以形成三维网络而不至于过度交联。但当中和度大于 55% 时,—COONa 的量过高,离子之间的斥力使得交联位点过于薄弱,交联密度过低,溶胀过程中,水分子扩散时容易流失,无法有效保水,使溶胀率下

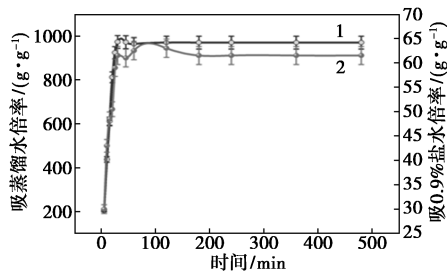
降。所以,当中和度为 55%时,MCC-g-PAA/PVA/urea 具有最大溶胀率。

PVA 含量在体系中的影响如图 6(d) 所示。当 PVA 含量低于 2%时,随着 PVA 含量的增加,AA 与 PVA 发生的酯化反应增多,体系中的交联密度增加,聚合物结构更规整,更有利于溶胀后的保水。但当 PVA 的含量持续增加,长链 AA 无法再与更多的 PVA 分子交联,PVA 长链在三维网络中穿插缠绕。虽然 PVA 具有良好的亲水性,但过量的 PVA 在树脂内部占据了相当多的空间,影响了三维网络的伸展,限制了水的吸收和保留。综上,MCC-g-PAA/PVA/urea 在 PVA 含量为 2%时具有最大溶胀率。

通过以上单因素条件优化得到 MCC-g-PAA/PVA/urea 的最佳合成条件为:1 000 W 的紫外光照引发时长 45 min, MCC 含量为 5%, AA 中和度为 55%, PVA 用量为 2%。在此条件下制备得到的 MCC-g-PAA/PVA/urea 在去离子水中的溶胀率为 970 g/g,在 0.9% NaCl 溶液中的溶胀率为 961 g/g。

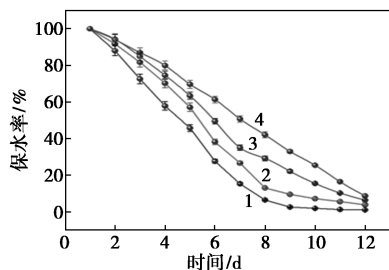
### 2.7 MCC-g-PAA/PVA/urea 性能测试

图 7(a) 为 MCC-g-PAA/PVA/urea 在蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中的溶胀动力学曲线。由图中可以看到, MCC-g-PAA/PVA/urea 在蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中的溶胀趋势基本相同,即在溶胀发生的前 1 h 之内树脂就已基本上达到完全溶胀的 90%以上,基本趋于溶胀平衡。基于此现象,说明该树脂能在短时间内达到对水分的快速吸收。



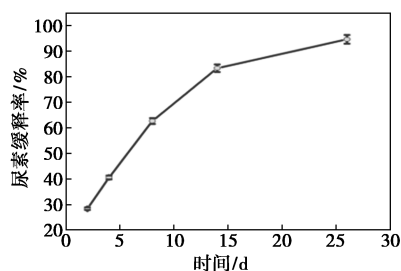
1—蒸馏水;2—0.9% NaCl

(a) 溶胀动力学

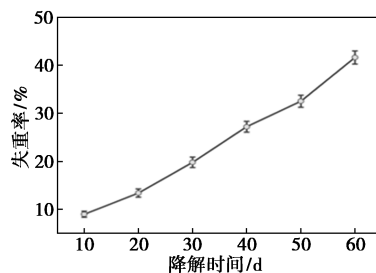


1—0 g/200 g 土壤;2—0.2 g/200 g 土壤;  
3—0.8 g/200 g 土壤;4—1.2 g/200 g 土壤

(b) 在土壤中的保水能力



(c) 缓释性能



(d) 降解性能

图 7 MCC-g-PAA/PVA/urea 性能测试

分别对 MCC-g-PAA/PVA/urea 在不同情况下的保水性能进行了测试,如图 7(b) 所示。在无 MCC-g-PAA/PVA/urea 的条件下,土壤持水达不到 10 d。而在有保水树脂的情况下,树脂在土壤中的保水能力与其用量成正比。另外土壤的重力和土壤中的可溶性成分(如重金属离子等)导致树脂的溶胀能力远小于其在去离子水中的自然溶胀。

对 MCC-g-PAA/PVA/urea 在水中的缓释性能进行测试,如图 7(c) 所示。该树脂在水中的初期缓释具有突释性,这是因为在初期树脂的溶胀作用导致其迅速膨胀,孔洞迅速张开,由于渗透压的作用,树脂内部存在的大量尿素会跟水分子发生动态物质交换,在溶胀的同时迅速将尿素大量释放出来。待缓释一定时间后,内外渗透压趋于相近,缓释速度明显变慢,故而缓释初期缓释速率明显大于后期,当缓释进行到 26 d 之后,缓释量已达到 90%左右。

MCC-g-PAA/PVA/urea 的降解性能如图 7(d) 所示。可以看出,树脂的质量损失随着降解时间的延长而增加,在土壤中掩埋 60 d 后,MCC-g-PAA/PVA/urea 的质量损失达到 41%,这是由于该树脂在成胶过程中的凝胶状态相对较差,在土壤掩埋的过程中,分子链更容易断键降解。故本实验制备的树脂具有良好的生物降解性。

生长实验如表 1 所示。通过对比可以看出, MCC-g-PAA/PVA/urea 对植物生长具有一定的促进作用。施用该树脂的植株鲜重、苗长和干重均比空白组高,这表明, MCC-g-PAA/PVA/urea 在实际

应用中也具有保水性能,有助于植株吸收更多的水分,且具有辅助固定植物养分的功能。

表 1 高粱生长实验

组别	平均发芽率/%	鲜重/g	干重/g	茎叶长度/cm
空白组	50	0.46	0.11	26.84
MCC-g-PAA/PVA/urea 实验组	60	0.65	0.14	36.74

### 3 结论

本研究以 MCC 和 PVA 为基材,AA 作为聚合单体,在不加任何交联剂和引发剂条件下,通过紫外光引发 AA 的自交联反应,成功制备了具有缓释肥料功能的新型高吸水性树脂 MCC-g-PAA/PVA/urea。

对 MCC 和 PVA 含量、AA 中和度以及紫外光辐照时间进行了优化,并对树脂的聚合机理进行了探讨,对树脂在不同测试下的溶胀性能、保水性能、降解性、缓释性能和在实际生长中的应用进行了测定。

(1)当 MCC 和 PVA 分别占 AA 质量的 5% 和 2%、AA 的中和度为 55% 时,聚合得到的 MCC-g-PAA/PVA/urea 在蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中的溶胀率分别达到 970 g/g 和 961 g/g,显示出良好的吸水性能。

(2)在水体系中,MCC-g-PAA/PVA/urea 展现了一定的缓释效果。土壤中降解实验说明,该树脂 60 d 后自然降解率达 41%。保水实验说明 MCC-g-PAA/PVA/urea 仍能在 10 d 以上的时间内保持土壤湿润,并通过生长实验验证了其在实际土壤中对植物生长有积极影响。MCC-g-PAA/PVA/urea 在农业保水缓释领域具有应用前景。

### 参考文献

- [1] 努尔艾拉·依斯皮力,依力塔比尔提肯·吐尔逊.乡村振兴背景下新疆农业经济的问题及策略[J].农经研究,2023,16(4):57-59.
- [2] 朱法厅,张保林,程亮,等.具有保水功能的缓释肥料的制备研究[J].中国土壤与肥料,2013,(3):100-105.
- [3] Zhang Z, Abidi N, Lucia L, et al. Cellulose/nanocellulose superabsorbent hydrogels as a sustainable platform for materials applications: A mini-review and perspective[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 299: 120140.
- [4] Chen F, Miao C, Duan Q, et al. Developing slow release fertilizer through in-situ radiation synthesis of urea-embedded starch-based hydrogels[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 191: 115971.
- [5] Kassem I, Ablouh E H, Bouchtaoui F Z, et al. Biodegradable all-cel-

lulose composite hydrogel as eco-friendly and efficient coating material for slow-release MAP fertilizer[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 162: 106575.

- [6] Wu J X, Sheng X, Li L, et al. Rational design of a multifunctional hydrogel trap for water and fertilizer capture: A review[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(31): 17176-17190.
- [7] Abhisekh S, Sreedeeep S, Uttam M. Superabsorbent hydrogel (SAH) as a soil amendment for drought management: A review[J]. Soil & Tillage Research, 2020, 204: 104736.
- [8] Channab B E, Idrissi A, Essamlali Y, et al. Nanocellulose: Structure, modification, biodegradation and applications in agriculture as slow/controlled release fertilizer, superabsorbent, and crop protection: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 352: 119928.
- [9] Zhang H W, Liang H X, Xing L B, et al. Cellulose-based slow-release nitrogen fertilizers: Synthesis, properties, and effects on pak-choi growth[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 244: 125413.
- [10] Khan R, Jolly R, Fatima T, et al. Extraction processes for deriving cellulose: A comprehensive review on green approaches[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33(7): 2069-2090.
- [11] Lupidi G, Pastore G, Marcantoni E, et al. Recent developments in chemical derivatization of microcrystalline cellulose (MCC): Pretreatments, functionalization, and applications[J]. Molecules, 2023, 28(5): 1-21.
- [12] 吕昂,张俐娜.纤维素溶剂研究进展[J].高分子学报,2007,38(10):937-944.
- [13] 郭一凡.高吸水性树脂研究进展及发展趋势[J].化工新型材料,2019,47(5):23-26,31.
- [14] Zhang M, Hou S Y, Li Y, et al. Swelling characterization of ionic responsive superabsorbent resin containing carboxylate sodium groups[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 170: 105144.
- [15] Li H, Wu C W, Yu, X G, et al. Recent advances of PVA-based hydrogels in cartilage repair application[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 2279-2298.
- [16] Sawut A, Yimit M, Sun W, et al. Photopolymerisation and characterization of maleylated cellulose-g-poly(acrylic acid) superabsorbent polymer[J]. Carbohydrate Polymers 2014, 101: 231-239.
- [17] Liu L, Sawut A, Abliz S, et al. Ultraviolet-induced polymerization of superabsorbent composites based on sodium humate and its urea release behavior[J]. RSC Advances. 2016, 6(103): 101123-101132.
- [18] Zhu Z W, Sawut A, Simayi R, et al. Preparation of hypromellose-graft-polyacrylic acid superabsorbent resin by ultraviolet polymerization and its slow-release performance[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(6): 3128-3138.
- [19] Sawut A, Simayi, R, Zhang X, et al. Preparation, properties, self crosslinking mechanism, and characterization of UV initiated polyacrylic acid superabsorbent resins[J]. Polymer for Advanced Technology, 2022, 33(10): 3666-3680.
- [20] 斯玛伊力·克热木,买买提江·依米提,司马义·努尔拉,等.互穿网络耐盐性高吸水性树脂的紫外光聚合及性能研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,2010,20(2):91-97.
- [21] Liu J, Su Y, Li Q, et al. Preparation of wheat straw based superabsorbent resins and their applications as adsorbents for ammonium and phosphate removal[J]. Bioresour Technol, 2013, 143: 32-39.