

KGM/HA/AA 复合高吸水性树脂的制备及其性能

牛育华^{1,2}, 骆筱^{1*}, 廉玉起⁴, 王柯颖^{1,3}, 延小雨¹

- (1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021;
2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 铜川职业技术学院, 陕西 铜川 725000;
4. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要:以丙烯酸(AA)、魔芋葡甘聚糖(KGM)、腐植酸(HA)为原料, *N,N'*-二亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 过硫酸钾(KPS)为引发剂, 采用水溶液合成法制备具有半互穿网络结构的PAA/KGM/HA三元共聚吸水树脂。研究了丙烯酸中和度、单体配比、聚合温度、引发剂质量分数和交联剂质量分数对吸水树脂分别吸自来水和盐水的性能的影响, 并对产物分别进行FTIR, SEM等表征测试。结果表明:当丙烯酸中和度为80%, 温度为80℃, 制备材料的最佳配比为 $m(\text{AA}):m(\text{KGM}):m(\text{HA}):w(\text{APS}):w(\text{MBA})=10:1.5:0.1:1.6\%:0.8\%$, 此时吸自来水倍率最高可达1 012 g/g, 吸盐水倍率为112 g/g, 并且拥有较好的保水能力。

关键词:吸水树脂; 丙烯酸; 魔芋葡甘聚糖; 腐植酸; 半互穿网络

中图分类号: O06

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0125-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.030

Preparation and properties of KGM/HA/AA superabsorbent resin

NIU Yu-hua^{1,2}, LUO Xiao^{1*}, LIAN Yu-qi⁴, WANG Ke-ying^{1,3}, YAN Xiao-yu¹

- (1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Tongchuan Vocational Technical College, Tongchuan 725000, China; 4. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: Poly(acrylic acid)/poly(konjac glucomannan)/poly(humic acid) superabsorbent resin is prepared by solution polymerization using acrylic acid (AA), konjac glucomannan (KGM) and humic acid (HA) as raw materials, *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinking agent and ammonium persulfate (APS) as initiator, respectively. The effects of the neutralization degree of acrylic acid, the ratio of monomers, reaction temperature, the amount of initiator and cross-linking agent on the water absorbent ability are investigated. The optimal preparation conditions are 80% of the neutralization degree of acrylic acid, 85℃ of the polymerization temperature and 10:1.5:0.1:1.6:0.8 of $m(\text{AA}):m(\text{KGM}):m(\text{HA}):w(\text{APS}):w(\text{MBA})$. The superabsorbent resin obtained under the optimal condition has maximum water absorption ability up to 1012 g/g and salt water absorption rate up to 112 g/g, exhibiting good water retention performance.

Key words: water-absorbent resin; acrylic acid; konjac glucomannan; humic acid; semi-interpenetrating network

近年来,气候变暖,降水减少,加剧了西北地区气候和土壤的干旱,土地沙漠化越来越严重,研制超吸水树脂成为问题的解决方法之一^[1-3]。在超吸水树脂的研究中,高吸水倍率是大家共同关注的焦点,可是超高吸水倍率树脂难降解,高残留对环境造成巨大的污染^[4-6]。

笔者采用魔芋和腐植酸2种天然材料制备吸水树脂。绿色产物魔芋的主要成分葡甘聚糖由D-葡萄糖和D-甘露糖约按1:1.6的摩尔比结合成天然高分子^[7];腐植酸是构成土壤的有机成分之一,可以刺激植物生长,提高土壤保水保肥能力,防止土壤板结成块^[8-10]。而且魔芋葡甘聚糖和腐植酸均属天然高分子,对环境无污染,产物可降解。目前,分

别以腐植酸和魔芋粉作超级保水剂的材料均较多,但将腐植酸、魔芋粉和丙烯酸三者共混制备SAP的文献报道还没有,所以,将三者共混得到具有良好吸液能力的吸水树脂。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

丙烯酸AA(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司生产;魔芋粉(食品级);腐植酸钠(化学纯);氢氧化钠;过硫酸钾KPS(分析纯);*N,N'*-二亚甲基双丙烯酰胺NMBA(分析纯)。

VECTOR-22型红外光谱仪,德国Bruker公司生产;S4800型扫描电镜仪;Ultima IV型X光衍射

收稿日期:2016-09-05

基金项目:陕西省农业科技创新资助项目(2012NK02-09)

作者简介:牛育华(1962-),女,研究生,教授,研究方向为有机农业,niuyh@sust.edu.cn;骆筱(1992-),女,研究生,主要研究高吸水树脂,通讯联系人,1416242908@qq.cn。

仪,日本理学公司生产;TGAQ500 型热重分析仪,美国 TA 公司生产。

1.2 魔芋胶-腐植酸吸水树脂的制备

将溶解好的魔芋粉加入四口瓶中,通氮糊化,充分暴露出其活性部位,再加入部分引发剂和交联剂,引发数分钟后,加入腐植酸钠反应数分钟,最后滴加用氢氧化钠中和好的丙烯酸以及剩余的引发剂和交联剂,至爬杆时停止。将爬杆产物置于培养皿中,放入干燥箱内干燥至恒重,后取出用高速粉碎机粉碎即可。

1.3 测试与表征

1.3.1 魔芋胶腐植酸吸水倍率的测定

目前,吸水倍率还没有统一的测量方法,笔者借用尼龙网袋进行测试。取 500 mL 烧杯,加入 300 mL 自来水静置,再称取 0.1 g 粉碎产物,记作 M_1 ,加入烧杯中,待吸水剂吸水 24 h 后,用尼龙网袋装好吸水后的超吸水树脂(SAP),至无水滴滴下为止,称重,记作 M_2 。吸水树脂的吸水倍率为:

$$A = (M_2 - M_1) / M_1$$

式中: A 为吸水树脂的吸水倍率, g/g; M_1 为样品吸(盐)水前的质量, g; M_2 为样品吸(盐)水后的质量, g。

1.3.2 高吸水树脂反复溶胀性能的测定

准确称取一定质量的干燥吸水树脂,充分吸水,将吸水饱和的样品放置烧杯中,于 80℃ 烘干至恒重,再次充分吸水测吸水倍率,烘干,重复 4~5 次,对比每次树脂吸水倍率的变化。

1.3.3 红外光谱分析

将真空干燥的高吸水树脂样品用 KBr 晶体压

片,用红外光谱仪测定其红外光谱。

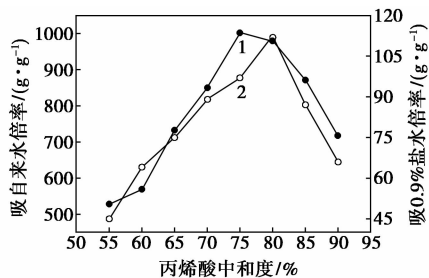
1.3.4 扫描电镜分析

利用扫描电镜观察样品的微观结构,试样镀金厚度约为 25 nm,电压为 25 kV。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸中和度对吸水倍率的影响

在单体质量为 10 g,其余变量均固定的条件下,考察丙烯酸中和度对吸水倍率的影响,结果如图 1 所示。



1—吸自来水倍率;2—吸 0.9% 盐水倍率

图 1 丙烯酸中和度对吸水树脂吸水倍率的影响

由图 1 可以看出,当中和度升至 75% 时溶液吸水倍率升至最高值,之后开始缓慢下降。随着丙烯酸中和度的增加,体系中 $-\text{COO}^-$ 的量也随之增多,吸水量增加,当超过 75% 以后,溶液中 Na^+ 含量过多,导致渗透压降低,形成反离子渗透,吸水倍率开始下降。

2.2 单体质量对吸水倍率的影响

在其他变量不变的情况下,考察单体质量对吸水倍率的影响,结果如图 2 所示。

atives[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 69(1/2): 119-125.

[16] L. C. Cotet, M. Gich, A. Roig, et al. Synthesis and structural characteristics of carbon aerogels with a high content of Fe, Co, Ni, Cu, and Pd[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(26/27): 2772-2777.

[17] 瞿静,付志兵,黄小丽,等. 镍掺杂三聚氰胺-甲醛气凝胶的浸渍-还原法制备[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(11): 118-122.

[18] 黄小丽,付志兵,易勇,等. 镍掺杂碳气凝胶的买充电沉积制备及表征[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(3): 559-561.

[19] 张传香. 超级电容器 NiO/介孔碳复合电极材料的制备及其性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2008.

[20] 李学良,吴以洪,肖正辉,等. 碳气凝胶/氧化镍原位复合及超级电容性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 145-148.

[21] 陈永. 多孔材料的制备与表征[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2010: 6-12.

[22] 康伟伟,黄光许,张传祥,等. 西瓜皮基层孔炭的制备及其电化学性能[J]. 材料导报, 2015, 29(10): 18-21. ■

(上接第 124 页)

[9] Beguin F, Frackowiak E. Carbon/carbon supercapacitors [M]. Weinheim: Wiley, 2013: 131.

[10] Mirzaeian M, Hall P J. Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries [J]. Electrochim Acta, 2009, 54(28): 7444-7451.

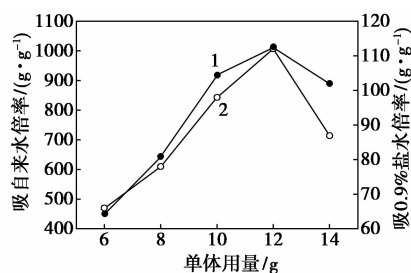
[11] 孙志鹏,王朝阳,韦建军,等. 三聚氰胺-甲醛气凝胶模板的结构与热稳定性[J]. 强激光与粒子束, 2012, 24(2): 379-382.

[12] Lin X X, Tan B, Peng L, et al. Ionothermal synthesis of microporous and mesoporous carbon aerogels from fructose as electrode materials for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 4497-4505.

[13] 徐子颀,吉涛,赵蕾,等. 碳气凝胶的结构重整及其电化学行为[J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 361-366.

[14] 陈胜洲,杨伟,郭娟,等. 钴掺杂碳气凝胶的制备及性能研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2009(A01): 66-67.

[15] Maldonado-Hódar F J, Moreno-Castilla C, Pérez-Cadenas A F. Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated deriva-



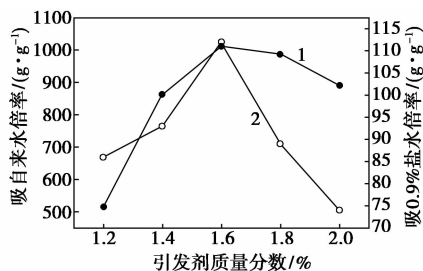
1—吸自来水倍率;2—吸0.9%盐水倍率

图2 单体质量对吸水倍率的影响

由图2可以看出,吸液倍率均随单体质量的增加先增大后减小,当单体质量为10 g时,吸自来水倍率最高,达1 012 g/g。丙烯酸是形成吸水树脂的接枝基体,当丙烯酸过少时,不能形成交联产物,接枝位点过少,致使产物不能形成网络状分子。随着丙烯酸的增多,接枝位点增多,网络状结构越易形成,但当丙烯酸过量时,即接枝位点趋于饱和后,单体浓度过高,阻碍自由基的运动,并且还易发生自聚,这些原因都使得吸水倍率降低。

2.3 引发剂质量分数对反应体系的影响

在其他条件不变的情况下,考察引发剂质量分数对吸水倍率的影响,结果如图3所示。



1—吸自来水倍率;2—吸0.9%盐水倍率

图3 引发剂质量分数对吸水倍率的影响

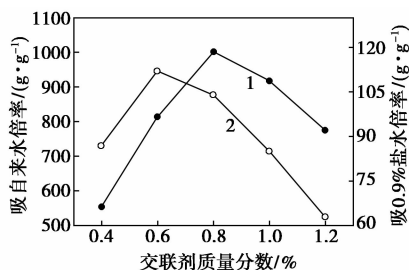
由图3可以看出,引发剂质量分数影响反应速率和产物的相对分子质量。随着 $K_2S_2O_8$ 质量的增加,反应体系自由基数目增加,接枝位点增加,链段数增加,反应速率增加,但当链段数过多时,小片段链段相撞易结合成相对分子质量较小的产物,使得吸水倍率出现下降。

2.4 交联剂质量分数对反应体系的影响

在其他条件同不变的情况下,考察交联剂质量分数对吸水倍率的影响,结果如图4所示。

由图4可以看出,交联剂质量分数过小,使得较多树脂未交联于吸水树脂内部结构中,可溶成分增加,吸水倍率较小;随着交联剂质量分数的增加,交联位点增多,交联链增长,形成三维网络状交联结

构,可溶性降低;当交联剂质量分数增加过大,交联位点过多,交联形成较短的链,形成的网格过密,不易于水分子的进入,吸水倍率降低。

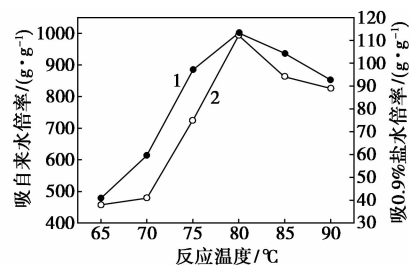


1—吸自来水倍率;2—吸0.9%盐水倍率

图4 交联剂质量分数对吸水倍率的影响

2.5 反应温度对反应体系的影响

在其他变量不变的情况下,考察反应温度对吸水倍率的影响,结果如图5所示。



1—吸自来水倍率;2—吸0.9%盐水倍率

图5 反应温度对吸水倍率的影响

由图5可以看出,反应温度对反应的影响最大,反应中聚合物的微观结构取决于温度,过硫酸钾是热分解型引发剂,温度升高,引发剂的分解速率加快,链引发及链增长反应也随之加快;当温度高于85°C时,反应内部短时间温度过高,容易出现爆聚产物,使得聚合不均匀,吸水倍率降低。反应温度同时还影响着反应的时间,当温度较低时,活化能较高,反应时间较长,反之,温度升高,反应时间缩短,爬杆较快。

2.6 反复溶胀性能

复合吸水树脂的反复溶胀能力的测试结果如表1所示。

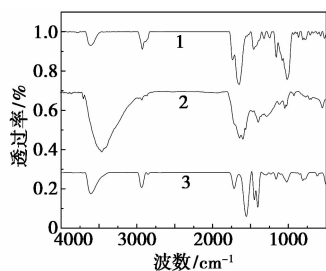
表1 树脂的反复溶胀测试

溶胀次数	1	2	3	4	5
吸自来水能力/(g·g ⁻¹)	1012	1001	997	995	992
吸0.9%盐水能力/(g·g ⁻¹)	112	98	95	91	80

由表1可以看出,吸水树脂在自来水和盐水中第1次与反复5次之后的吸液量相差不大,因此,该吸水材料有良好的使用性能。

2.7 红外光谱分析

原料及树脂的红外光谱如图 6 所示。



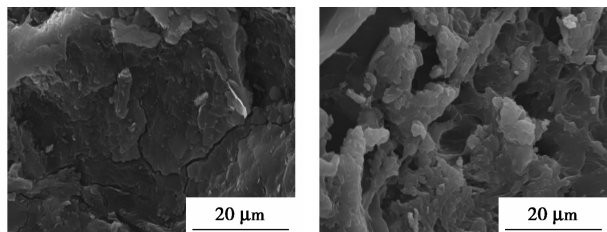
1—KGM; 2—HA; 3—KGM + HA + AA

图 6 KGM、HA 及产物(KGM + HA + AA) 红外光谱图

由图 6 的谱线 1 可以看出, 3600 cm^{-1} 处的宽峰为未中和的—OH 伸缩振动吸收峰, 2929 cm^{-1} 为—CH 的收缩振动峰, 1733 cm^{-1} 为—O—的吸收振动峰, 1652 cm^{-1} 为—COO⁻ 双键的伸缩振动峰, 1411 cm^{-1} 为—CH₃、—CH₂ 的弯曲振动峰; 由图 6 的谱线 2 可以看出, 3420 cm^{-1} 处的宽峰是—OH 的伸缩振动吸收峰, 2836 、 2908 cm^{-1} 2 处峰分别为饱和与不饱和 H 的伸缩振动峰, 1610 、 1578 cm^{-1} 处 2 个强的吸收峰为芳香环的特征吸收峰; KGM—HA—AA 复合材料的吸收曲线中, 羟基吸收峰的透过率较 KGM 略有增强, 较 HA 则有减少, 而在 1710 cm^{-1} 处出现 KGM 特有的—O—的吸收振动峰, 表明合成物质中有 KGM 的反应, 在 1457 、 1565 cm^{-1} 处再次出现 HA 的特征吸收峰, 并且向高波数方向移动, 说明此复合材料将 KGM 和 HA 进行了充分化学交联。

2.8 SEM 分析

KGM 和 KGM—HA—AA 的 SEM 照片如图 7 所示。



(a) KGM

(b) KGM—HA—AA

图 7 KGM 和 KGM—HA—AA 的 SEM 照片

从图 7 中可以看出, 纯的 KGM 表面虽然粗糙, 但未形成孔洞结构, 而合成树脂表面有孔洞状结构, 增加了吸水材料的比表面积, 进而增加了材料的吸(盐)水能力。

3 结论

(1) 确定了魔芋粉、腐植酸与丙烯酸三元共聚物反应的最佳工艺条件: 在反应温度为 80°C , 反应时间为 2 h, 丙烯酸中和度为 65%, 各反映材料的配比为 $m(\text{AA}) : m(\text{KGM}) : m(\text{HA}) : m(\text{APS}) : m(\text{MBA}) = 10 : 1.5 : 0.1 : 1.6\% : 0.8\%$ 时, 制得的 SAP 吸自来水可达 1012 g/g , 吸 0.9% 的 NaCl 溶液为 112 g/g 。

(2) 用水溶液聚合法制备魔芋、腐植酸、丙烯酸三元共聚物的高吸水性树脂是完全可行的。魔芋属于天然产物, 原料价廉易得, 生产工艺简单, 无环境污染又可自然降解; 腐植酸制备的高吸水性材料可应用于个人卫生用品、保鲜材料, 改造沙漠、园林绿化、种子发芽等工农业生产和生活用品等方面。因此, 魔芋接枝丙烯酸-丙烯酰胺类高吸水性材料具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 贺龙强, 胡鹏, 刘中洋. 绿色耐盐性淀粉/膨润土基复合高吸水性树脂的制备[J]. 现代化工, 2015, 35(6): 66-69.
- [2] 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(02): 83-85, 88.
- [3] Chu Mo, Huang Zhanbin, Xu Bang, *et al.* Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite [J]. Mining Science and Technology, 2010, 20(6): 864-871.
- [4] Gao Lijuan, Wang Shiqiang, Zhao Xuefei. Synthesis and characterization of agricultural controllable humic acid superabsorbent [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(1): 69-76.
- [5] Sanju Francis, Manmohan Kumar, Lalit Varshney. Radiation synthesis of superabsorbent poly (acrylic acid)-carrageenan hydrogels [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 69(6): 481-486.
- [6] 刘方方, 张紫恒, 杜丛会, 等. TEGDA 改性半纤维素-AA 高吸水树脂的合成及性能研究[J]. 现代化工, 2016, 06: 109-112.
- [7] Li Jing, Li Jie, Xia Jun, *et al.* Preparation of konjac glucomannan-based superabsorbent polymers by frontal polymerization [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 757-763.
- [6] 程伟, 路遥, 等. 腐植酸/丙烯酸型吸水树脂的合成及吸水性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(02): 79-80, 100.
- [7] Liu Zuoxin, Miao Yonggang, Wang Zhenying, *et al.* Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on chemically modified pulverized wheat straw and acrylic acid [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(1): 131-135.
- [8] 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.
- [9] Ge Huacai, Wang Senkang. Thermal preparation of chitosan-acrylic acid superabsorbent; Optimization, characteristic and water absorbency [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 113: 296-303.
- [10] Song X F, Wei J F, He T S H. A method to repair concrete leakage through cracks by synthesizing super-absorbent resin in situ [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(1): 386-391. ■