

# 聚丙烯酸钾与腐植酸复合高吸水性树脂的合成研究

朱红, 邹静, 王芳辉, 焦元刚, 张永明

(北京交通大学理学院, 北京 100044)

**摘要:**以腐植酸与丙烯酸聚合制备了高吸水性树脂, 讨论了交联剂、引发剂以及 KOH 用量对聚丙烯酸与腐植酸高吸水性树脂吸水率的影响, 结果显示在  $n(\text{MBA}):n(\text{AA})=0.0005$ 、 $n(\text{KPS}):n(\text{AA})=0.0075$ 、 $n(\text{KOH}):n(\text{AA})$  约为 0.70、温度为 80℃ 的条件下合成时, 其吸水倍率可达到最优值。而且在接近自然条件下(35℃)失水速度慢, 保水时间可达 100 h 以上, 重复吸水性能好。运用红外光谱分析了腐植酸与丙烯酸的反应机理。

**关键词:**高吸水性树脂; 腐植酸; 丙烯酸; 吸水率

**中图分类号:**TQ321; TQ325.7

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2006)11-0042-03

## Synthesis of a high water absorbent resin composed of potassium polyacrylate and humic acid

ZHU Hong, ZOU Jing, WANG Fang-hui, JIAO Yuan-gang, ZHANG Yong-ming

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract:** A high water absorbent resin was synthesized using humic acid and acrylic acid by the polymerization. The effects of cross-linking agent, initiator and potassium hydroxide contents on water absorbency are studied. The results show that the composite resin prepared under conditions as  $n(\text{MBA}):n(\text{AA})=0.0005$ ,  $n(\text{KPS}):n(\text{AA})=0.0075$  and  $n(\text{KOH}):n(\text{AA})=0.70$  at 80℃ will have the highest water-absorbing capacity. Water missing of the swollen resin is slow at 35℃, and the water-remaining time can reach more than 100 h. The re-swelling capability is very good, its water absorbency can be still high (was 526.43) after 20 times of re-swelling. And the reaction mechanism is also analyzed with the infrared spectra.

**Key words:** high water-absorbent resin; humic acid; acrylic acid; water absorbency

高吸水性树脂是一种新型功能高分子材料, 一般都含有羧基、羟基等强吸水性基团, 具有良好的吸水、保水性能, 应用领域广泛。聚丙烯酸类高吸水性树脂广泛应用于医疗卫生、建筑、植树造林等方面<sup>[1-4]</sup>, 其中在土壤中的应用备受关注, 将聚丙烯酸类高吸水性树脂与土壤混合, 可增强土壤保水性, 改良土壤结构, 减少水的深层渗漏和土壤养分流失, 提高水分利用率, 还可调节土壤的气、热状况, 提高土壤肥力<sup>[5-9]</sup>。我国煤炭储量丰富, 煤炭腐植酸含量高, 特别是风化煤中腐植酸含量更高, 与丙烯酸复合制备高吸水性树脂, 能蓄水保肥, 减少氮、磷养分的挥发流失, 在促进植物生长方面有显著的作用<sup>[10]</sup>。笔者采用风化煤腐植酸钾与丙烯酸进行聚合制备高吸水性树脂, 由于腐植酸钾的加入, 可以促进树脂保水的同时保肥增肥。关于丙烯酸与腐植酸钾聚合制备高吸水性树脂的研究尚未见国内外报道。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

丙烯酸(AA)、氢氧化钾、过硫酸钾(KPS)、N,

N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、正己烷, 均为分析纯; Span-60, 化学纯; 腐植酸(HA), 从含腐植酸为61%的风化煤中提取。

### 1.2 实验方法

称取风化煤 20 g, 加入 0.1 mol/L 的 KOH 溶液 300 mL, 搅拌 2 h, 在 4 800 r/min 下离心 10 min, 过滤, 得到腐植酸钾溶液, 备用。

在装有搅拌器、回流冷凝器的三口烧瓶中加入一定量的分散剂(Span-60)和一定量的正己烷(作为油相), 水浴加热到 50℃, 搅拌 30 min 使分散剂充分溶解, 然后加入一定量的腐植酸钾溶液。称取一定量的丙烯酸, 保持 30℃ 以下, 滴加 6.0 mol/L 的 KOH 水溶液, 中和至所需的中和度, 再分别加入定量的引发剂(过硫酸钾)、交联剂(N, N'-亚甲基双丙烯酰胺), 混合均匀作为水相。用滴液漏斗滴加至三口烧瓶内, 再搅拌 30 min, 升温至 80℃, 恒温搅拌反应 2 h, 过滤, 80℃ 干燥, 用高速万能粉碎机粉碎, 按一定粒级筛分, 即得到不同粒径的黄褐色颗粒状产物。

### 1.3 性能测定和表征

测定吸水率:吸水率  $Q = (m_1 - m_2) / m_1$ , 式中  $m_2$  为树脂吸水后的质量,  $m_1$  为树脂吸水前的质量。

保水性能的测试:保水性是指吸水后的膨胀体积能保持其水溶液不离析状态的能力。①失水性能的测试:称取 200.00 g 充分吸水后的树脂于相同口径的烧杯中,将烧杯放置于烘箱中定温 35℃,定时称重并记录数据。②重复吸水性能的测试:称取 0.1 g 干燥吸水性树脂于烧杯中,加入蒸馏水,使其充分吸水后过滤,称取树脂的质量,然后将其于 80℃ 烘干,再加入蒸馏水,如此反复测试。

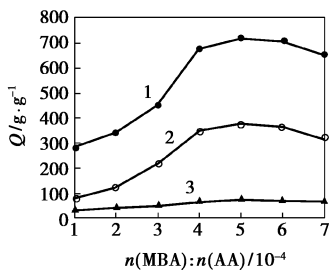
试样用 KBr 压片,在美国伯乐公司 FTS3000 型红外分光光度计上记录其红外光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联剂、引发剂以及 KOH 用量对吸水率的影响

#### 2.1.1 交联剂用量对吸水率的影响

保水剂的吸水性能与交联密度有很大的关系。图 1 是交联剂(MBA)与丙烯酸的物质的量之比对吸水率的影响。从图 1 可见,在  $n(\text{MBA}):n(\text{AA}) = 0.00045 \sim 0.00055$  时,所制得的保水剂的吸水率达到最高值;当  $n(\text{MBA}):n(\text{AA}) < 0.0005$  时,随着交联剂用量的增加,吸水率也增加;当  $n(\text{MBA}):n(\text{AA}) > 0.0005$  时,随着交联剂用量的增加,吸水率则降低。



1—蒸馏水;2—自来水;3—1%质量分数的 NaCl 溶液

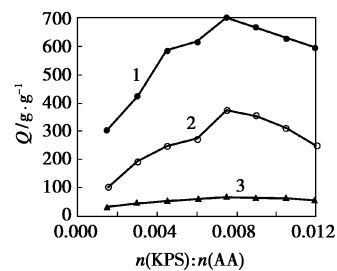
图 1 交联剂 MBA 与丙烯酸物质的量之比对吸水率的影响

由此可以说明,交联剂用量大时聚合产物的交联点多,靠交联点形成的聚合物网络空间变小,所能容纳的液体量也相应减少,吸水倍率降低。相反,交联剂用量少时交联密度低,水分子容易渗入聚合物中使其膨胀,进一步亲水而凝胶化,成为高吸水性的状态。但交联密度不能太低,否则聚合物中可溶解部分增多,致使吸水率下降并直接影响到吸水后的凝胶强度,吸水后的保水剂成为无强度稀糊状。因

此在不溶于水的情况下处于最低交联度的保水剂才有可能成为高吸水性的保水剂。

#### 2.1.2 引发剂用量对吸水率的影响

引发剂的用量直接影响到树脂的相对分子质量和自交联程度,图 2 为引发剂对吸水率的影响。可知当  $n(\text{KPS}):n(\text{AA}) < 0.0075$  时,吸水率随着引发剂用量的增加而上升;当  $n(\text{KPS}):n(\text{AA}) > 0.0075$  时,随着引发剂用量的增加,吸水率反而降低。

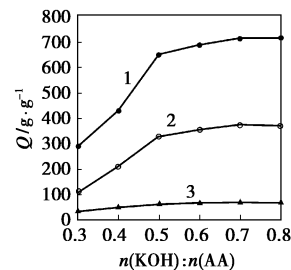


1—蒸馏水;2—自来水;3—1%质量分数的 NaCl 溶液

图 2 引发剂 KPS 与丙烯酸的物质的量之比对吸水率的影响

#### 2.1.3 KOH 用量对吸水率的影响

高吸水性树脂的吸水能力与高分子电解质的电荷密度有关,因此 KOH 的用量对吸水率有较大影响。



1—蒸馏水;2—自来水;3—1%质量分数的 NaCl 溶液

图 3 KOH 与丙烯酸的物质的量之比对吸水率的影响

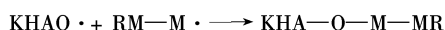
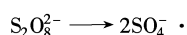
图 3 表明,在  $n(\text{KOH}):n(\text{AA}) = 0.30 \sim 0.70$  时,树脂的吸水率随 KOH 用量的增加先快速增加而后趋于平缓;在  $n(\text{KOH}):n(\text{AA})$  达到 0.70 左右时,吸水率达到最佳。亲水性基团的比例越大,树脂的吸水能力越强。羧基钾在水中的电离程度比羧基大,使其与水的亲和力也强。但是单一羧基钾的作用没有羧基钾和羧基的协同效果好,只有当 2 种基团数量达到一定的比例时,吸水性树脂才具有最优的吸水性能。

### 2.2 反应机理

腐植酸是一种天然的有机大分子化合物,一般认为它是复杂的、分子质量不均一的羟基苯羧酸的

混合物。组成腐植酸的元素有碳、氢、氧、氮、硫以及少量的磷。腐植酸中含有多种官能团,这些官能团与腐植酸的性质和应用有很大关系,其中主要的官能团有羧基、酚羟基、醌基、甲氧基、羰基等。

腐植酸中含有一定量的半醌自由基和高含量的酚羟基<sup>[11-12]</sup>。在腐植酸钾与丙烯酸聚合生成高吸水性树脂时,首先是丙烯酸自聚,之后腐植酸与聚丙烯酸发生接枝共聚反应,最后聚丙烯酸侧链间进行交联,形成不溶于水的网络结构。主要反应如下:



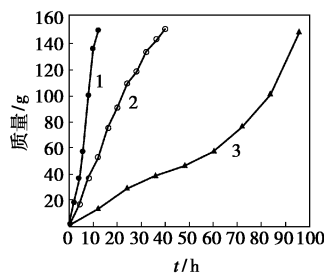
式中, M 代表丙烯酸单体, KHA 代表腐植酸钾。

为了验证腐植酸钾与丙烯酸发生了聚合反应,对聚丙烯酸与腐植酸钾合成产品进行了红外光谱分析。红外光谱显示聚丙烯酸和腐植酸钾产品的谱图在波数  $1240\text{ cm}^{-1}$  处出现属于烷基芳基醚的吸收峰,而此峰在聚丙烯酸中并未出现,这说明腐植酸钾与丙烯酸可能发生了聚合反应,生成了醚键。

### 3 高吸水性树脂的吸水保水性能

#### 3.1 高吸水性树脂的失水速率

高吸水性树脂吸水后凝胶中的水可分为 3 类:结合水、半结合水和自由水。相对于结合水和半结合水,自由水具有较大的流动性,而且更容易失去<sup>[3]</sup>。能否将吸收的水释放出来是评价吸水性树脂的重要指标之一,释放速度越慢,其保水性能就越好。图 4 给出了不同温度下该吸水树脂的失水曲线,失水速度随温度升高而加快,100℃ 时吸水性树脂可保持约 13 h,50℃ 时可保持 42 h,35℃ 其保水时间可达 100 h 以上。由此说明在自然条件下该树脂的失水速度慢,具有很好的适用性。



1—100℃; 2—50℃; 3—35℃

图 4 高吸水性树脂的失水性能

#### 3.2 高吸水性树脂的重复吸水性能

吸水性树脂重复吸水情况与自身交联度大小有密切关系,重复使用次数及重复吸水倍率可以说明其持续有效期及作用效果。聚丙烯酸钾与腐植酸高吸水性树脂吸水率随着吸水次数的增加依次降低,原因是树脂在一次吸水后部分凝胶溶解,下降趋势并不是十分明显,说明该吸水性树脂的重复吸水性能好,反复利用率高。在经过 20 次吸水后,其吸水率仍高达 526.43 倍。

### 4 结语

腐植酸钾与丙烯酸聚合生成高吸水性树脂时,首先是丙烯酸自聚,之后腐植酸与聚丙烯酸发生接枝共聚反应,最后聚丙烯酸侧链进行交联,形成不溶于水的高聚物。在  $n(\text{MBA}) : n(\text{AA}) = 0.0005$ 、 $n(\text{KPS}) : n(\text{AA}) = 0.0075$ 、 $n(\text{KOH}) : n(\text{AA})$  约为 0.70 的条件下合成时,其吸水倍率可达到最优值。聚丙烯酸与腐植酸钾吸水性树脂在自然条件下(35℃)失水速度慢,保水时间可达 100 h 以上,且重复吸水性能好,反复利用率高。

#### 参考文献

- [1] 刘瑞兴.高吸水性树脂应用研究进展[J].现代化工,1989,9(2):36-38.
- [2] 林润雄,黄毓礼,牛爱杰.丙烯酸-丙烯酸钠共聚合生成高吸水性树脂的研究[J].北京化工大学学报,1998,25(1):35-38.
- [3] 邹新禧.超强吸水剂[M].北京:化学工业出版社,1991:404.
- [4] Raju M P, Raju K M. Design and synthesis of superabsorbent polymer[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80:2635-2639.
- [5] 陈雪萍,翁志学.高吸水性树脂的研究进展和应用[J].化工生产与技术,2000,7(1):17-19.
- [6] Wallace A. Effects of energy level of a polymer as a soil conditioner on yield and mineral nutrition of plants[J]. Soil Sci, 1986, 141(5):89-92.
- [7] 刘效瑞,伍克俊,王景才,等.土壤保水剂对农作物的增产增收效果[J].干旱地区农业研究,1993,11(2):32-35.
- [8] Wallace A. Amelioration of soils with polymers[J]. Oil Sci, 1986, 141(5):121-125.
- [9] Mithell A R. Polyacrylamide application in irrigation water to increase infiltration[J]. Soil Sci, 1986, 141(5):51-57.
- [10] 李淑琴,朱书全,黄占斌,等.聚丙烯酸钠/腐植酸型高吸水性树脂的合成与应用[J].石油化工,2004,33(3):244-248.
- [11] 宋绮,郑平.腐植酸与丙烯腈接枝共聚的研究[J].高分子学报,1982,5:388-391.
- [12] 余小春,侯贵,张德和.腐植酸与苯乙烯的接枝共聚改性[J].应用化学,1989,6(1):36-40. ■