

腐植酸—纤维素复合农林保水剂的制备及性能

王昱程¹, 张玉斌^{1,2}, 邬乃鹏¹, 郭晋¹, 王斌¹, 刘鹏¹, 潘洪玉¹

(1. 吉林大学 植物科学学院, 吉林 长春 130062;

2. 中国科学院 水利部 水土保持研究所 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 为了改善现有农林保水剂制造成本高, 使用周期短, 实用性差的现状, 利用腐植酸(HA)和羧甲基纤维素(CMC)通过交联反应制得一种新型的农林保水剂(HA—CMC 复合吸水树脂)。研究了各原料最佳配比并进行反应条件优化, 随后通过红外光谱和扫描电镜研究产物的物质组成特点和表面结构特征, 并与已有的几种保水剂进行了性能比较。结果表明, 制备该保水剂各材料最佳配比为 CMC : MBA : HA : AM : KPS=1 : 0.015 : 0.2 : 6 : 0.2; 产物中 HA 和 CMC 交联结果理想, 产物表面结构符合一般高吸水材料的结构要求; 在与其它 4 种保水剂的比较中证实: HA—CMC 复合吸水树脂吸水能力明显优于其它 3 种保水剂, 与表现最好的地津保水剂无显著性差异, 其重复吸水能力则远优于其它受试保水剂。

关键词: 保水剂; 腐植酸; 纤维素; 吸水能力; 制备

文献标识码: B

文章编号: 1000-288X(2014)02-0134-05

中图分类号: TQ326.4, S152.7

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.02.029

Synthesis and Characteristics of Agriculture and Forestry Superabsorbent Compound from Humic Acid and Cellulose

WANG Yu-cheng¹, ZHANG Yu-bin^{1,2}, WU Nai-peng¹, GUO Jin¹, WANG Bin¹, LIU Peng¹, PAN Hong-yu¹

(1. College of Plant Science, Jilin University, Changchun, Jilin 130062, China; 2. Key Laboratory of Soil Erosion and Dry Land Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, CAS, MWR, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: A new kind of super absorbent polymers(SAP, superabsorbent) for agriculture and forestry, HA-CMC compound superabsorbent, was prepared by surface cross-linked reaction with humic acid and carboxyl methyl cellulose to improve the shortages of current SAP. The appropriate proportions of different stuffs and the best reacting conditions were optimized, and the characteristics of constituent and surface texture of the compound were studied by the infra-red spectrum and electron microscope. The abilities of water absorption and repeated water absorption of the compound were then compared with other four SAP. The results showed that the most appropriate mass ratio of CMC, MBA, HA, AM and KPS was respectively 1 : 0.015 : 0.2 : 6 : 0.2. The HA and CMC reacted well and form a kind of powerful-water-holding surface texture which can provide a high water absorption ability. Compared with other SAP, the compound performed well in water absorption and repeated water absorption. The water absorption ability of the compound was better than other three SAP and had no significant differences with Dijin polymers. The repeated water absorbency ability of the compound was significantly better than others.

Keywords: super absorbent polymers(SAP); HA; CMC; water absorption ability; synthesis

中国是世界上土地荒漠化和水土流失最严重的国家之一, 水土流失面积达 3.67×10^6 km², 约占国土面积的 38%, 荒漠化面积达 2.62×10^6 km², 约占国土面积的 27.3%, 且每年仍在不断扩大^[1]。治理水土流失和防治土地荒漠化, 已成为中国可持续发展

战略的重要内容。在水土保持的众多方法中, 施用高吸水性树脂(保水剂, SAP) 由于效果显著、使用方便等原因, 近来引起了广泛关注^[1-4]。保水剂是一类具有高吸水和保水能力的高分子聚合物, 能够吸收自身重量百倍甚至千倍的水分, 当环境相对湿度降低时,

收稿日期: 2013-05-15

修回日期: 2013-05-22

资助项目: “十二五”国家科技支撑计划项目“吉林省玉米主要病虫害防控技术与集成示范”(2012BAD19B04); “十二五”农村领域国家科技计划项目子专题(2012BAD04B02-3); “十二五”农村领域国家科技计划项目(2011BAD16B10-3)

作者简介: 王昱程(1989—), 男(汉族), 陕西省大荔县人, 硕士研究生, 研究方向为水土保持与土壤质量。E-mail: wyc661217@gamil.com。

通信作者: 潘洪玉(1961—), 男(汉族), 吉林省洮南市人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事植物保护方面的教学与科研工作。E-mail: panhongyu@jlu.edu.cn。

可缓慢释放其中水分供植物利用,并可重复吸释水^[2],在抗旱保墒、固土改土、控制水土流失和土地荒漠化等领域中都有十分广阔的应用前景^[3]。目前,市面上常见的保水剂虽然均有不错的吸水能力,但重复吸释水能力较弱,施用后效果持续时间短,而且长期使用会引起土壤板结、pH 值升高等不利影响,很难满足实际要求;并且现有保水剂的生产成本均较高,不利于大面积推广使用^[4]。因此,针对农林保水剂的特殊要求,研究和开发吸水性能优良、重复吸释水能力强、适于实际条件下使用的新型廉价保水剂意义重大。

腐殖酸(HA)是构成土壤的有机成分之一,它不仅刺激植物生长发育、增加作物的抗逆性、改善植物的营养状况,并能够提高土壤的保肥、保水能力,而且来源广泛、价格低廉,现已被制成各种土壤改良剂、增效剂广泛使用^[5]。纤维素是合成高吸水性树脂的三大原料之一,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^[6];但是,天然纤维素的高度结晶结构使大部分羟基处于氢键缔结状态,限制了其吸水能力,因此需通过接枝、交联等化学方法破坏这种结构以增强其吸水能力和吸水后的凝胶强度^[7]。目前,分别以腐殖酸或纤维素为原料制备保水剂的研究均较多,但所用的材料单一,产品性能不理想,而利用这 2 种材料复合制备保水剂的研究较少,尤其关于合成工艺和材料配比的研究鲜有报道^[8]。基于此,本研究试图探索利用腐殖酸和纤维素两种原料制备新型保水剂的方法,以期制备效果持续时间长,适合大范围推广,符合实际要求的新型廉价保水剂提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

腐植酸(HA,上海巨枫化学科技有限公司)、羧甲基纤维素(CMC,国药集团化学试剂有限公司)、丙烯酰胺(AM,广东汕头市西陇化工厂)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,国药集团化学试剂有限公司)、过硫酸钾(KPS,天津市科密欧化学试剂开发中心)、氢氧化钠(NaOH,北京北化精细化学品有限责任公司)。4 种已有的受试保水剂^[8]:地津牌高效抗旱保水剂(地津,天津三农金科技有限公司)、安信保水牌农林保水剂(安信,东莞市安信保水有限公司)、东营沃特牌农林保水剂(沃特,东营华业新材料有限公司)、早宝贝牌高效土壤保水剂〔早宝贝,法国 SNF(爱森)公司授权北京金易元生态工程技术中心生产〕。

试验仪器包括:电子天平,恒温水浴锅,恒温鼓风干燥箱,高纯氮气装置(长春巨洋气体有限责任公司),双排管真空装置,循环水真空泵(SHB-III A 型),烘箱,电动搅拌器,砂芯漏斗,粉碎机,温度计,三口瓶(500 ml)和 100 目尼龙网袋。

1.2 试验方法

保水剂制备利用溶液聚合法。分别称取将一定量的 CMC,AM 和 HA 溶于 100 ml 一定浓度 NaOH 溶液中,搅拌混匀。将溶液移入三口瓶中,分别加入一定量引发剂 KPS 和交联剂 MBA^[9-10],充分搅拌使均匀混合,置于水浴 60~65 °C^[11]条件下反应 4 h,冷却至室温。用蒸馏水反复洗涤后 50 °C 恒温烘干至恒重,用粉碎机造粒。

吸水能力以吸水倍率衡量,采用尼龙网袋法^[12]测试。准确称取 0.500 0 g 保水剂样品于烧杯中,加入 1 L 蒸馏水,室温下静置 24 h。待样品吸水饱和后,将其倒入 100 目尼龙网袋中,悬挂 30 min 以除去未吸收的水分,称其质量。根据公式(1)计算吸水倍率 $Q(g/g)$ 。

$$Q = \frac{M - N_1 - N_2}{N_1}$$

式中: M ——吸水后总质量(g); N_1 ——保水剂样品质量(g); N_2 ——湿尼龙网袋质量(g)。

重复吸释水能力测试方法:准确称取保水剂样品 0.300 0 g 测其吸水倍率,之后将吸水饱和的保水剂放回烧杯,50 °C 恒温烘干至恒重,再测其吸水倍率并烘干,重复该方法直至保水剂无法正常吸水为止。

采用 Excel 和 SPSS 18.0 软件进行数据处理与统计分析。

2 结果与分析

2.1 各材料最佳配比和反应体系优化

2.1.1 NaOH 质量分数 固定 KPS 用量为 0.5 g,AM 为 11 g,HA 为 0.2 g,MBA 为 0.12 g,CMC 为 2 g,研究 NaOH 溶液质量分数对产物吸水倍率的影响。由图 1 可知,初期随着 NaOH 浓度增大,产物吸水倍率增大;当 NaOH 质量分数为 1.5% 时产物达到最高吸水倍率,为 175 g/g;随后其吸水倍率呈下降趋势。一般而言,保水剂的吸水能力随亲水基团增加而增强。AM 水解后与 NaOH 反应生成羧基钠,其在水中的电离度比羧基大,与水的亲和力也更强,但是羧基与羧基钠协同作用的效果要比单一羧基钠好。因此,只有两者达到一定比例后,保水剂才具有最优的吸水性能^[9]。

2.1.2 CMC 用量 固定 NaOH 溶液浓度为 1.5%,

KPS 的用量为 0.5 g, AM 为 11 g, HA 为 0.2 g, MBA 为 0.12 g, 研究 CMC 用量对产物吸水倍率的影响。由图 1 可知, CMC 用量为 2 g 时可得到吸水性能最好的保水剂, 吸水倍率为 175 g/g。CMC 是合成吸水基团的骨架结构, 用量过少会影响复合效果而降低保水剂的吸水性能, 而随 CMC 用量的增加, 吸水倍率在超过最大值后开始下降, 这是因为当 CMC 足量以后, 多余的 CMC 会增大体系黏度而使单体碰撞减弱, 聚丙烯酰胺链变短, 不利于高分子三维网络的形成^[13]。

2.1.3 MBA 用量 固定 NaOH 溶液浓度为 1.5%, KPS 的用量为 0.5 g, AM 为 11 g, HA 为 0.2 g, CMC 为 2 g, 研究 MBA 用量对产物吸水性能的影响。由图 1 可知, 当 MBA 用量为 0.03 g 时产物的吸水率最高, 为 214 g/g。此试验中, MBA 为交联剂, 交联剂是形成网格大小的关键性因素, 交联剂用量太少, 不能使反应物很好地进行交联反应形成三维网络结构, 凝胶强度低, 吸水率小; 而交联剂浓度过大, 则导致交联点密度增大, 网络过于紧密而不利于水分进入和产物膨胀, 吸水性能变差^[11,14]。

2.1.4 HA 用量 固定 NaOH 溶液浓度为 1.5%, KPS 的用量为 0.5 g, AM 为 11 g, MBA 为 0.03 g,

CMC 为 2 g, 研究 HA 用量对产物吸水倍率的影响。由图 1 可知, 随着 HA 用量增加, 产物的吸水倍率先增大后减小; 当 HA 用量为 0.4 g, HA/CMC 为 0.2 时, 可得到最高的吸水倍率, 达到 283 g/g; 之后开始下降。HA 含有大量羧基、羟基和氨基等功能性基团, 可以与 AM, CMC 交联反应从而改善产品性能。但当 HA/CMC 比例超过 0.2 时, 吸水倍率开始下降, 导致这一现象的可能原因是过量的 HA 无法完全溶解并参与反应, 而是以物理填充形式存在于产物空间结构中, 影响聚合体的渗透压而引起保水剂吸水性能下降^[15]。

2.1.5 AM 用量 固定 NaOH 溶液浓度为 1.5%, KPS 的用量为 0.5 g, HA 为 0.4 g, MBA 为 0.03 g, CMC 为 2 g, 研究 AM 用量对产物吸水倍率的影响。由图 1 可知, 当 AM 用量为 12 g 时产物吸水性能最好, 达到 298 g/g。AM 具有很强的亲水性和接枝活性, AM/CMC 比例增加可使聚合反应加快, 从而使反应更加充分, 但反应进行到一定阶段后, 剩余的单体和自由基被前期形成的树脂三维网络包围, 聚合能力变弱^[16], 而过量的 AM 可能会使聚合体结构过于紧密而影响亲水集团的作用。因此, 在 AM 用量为 12 g 时效果达到最佳。

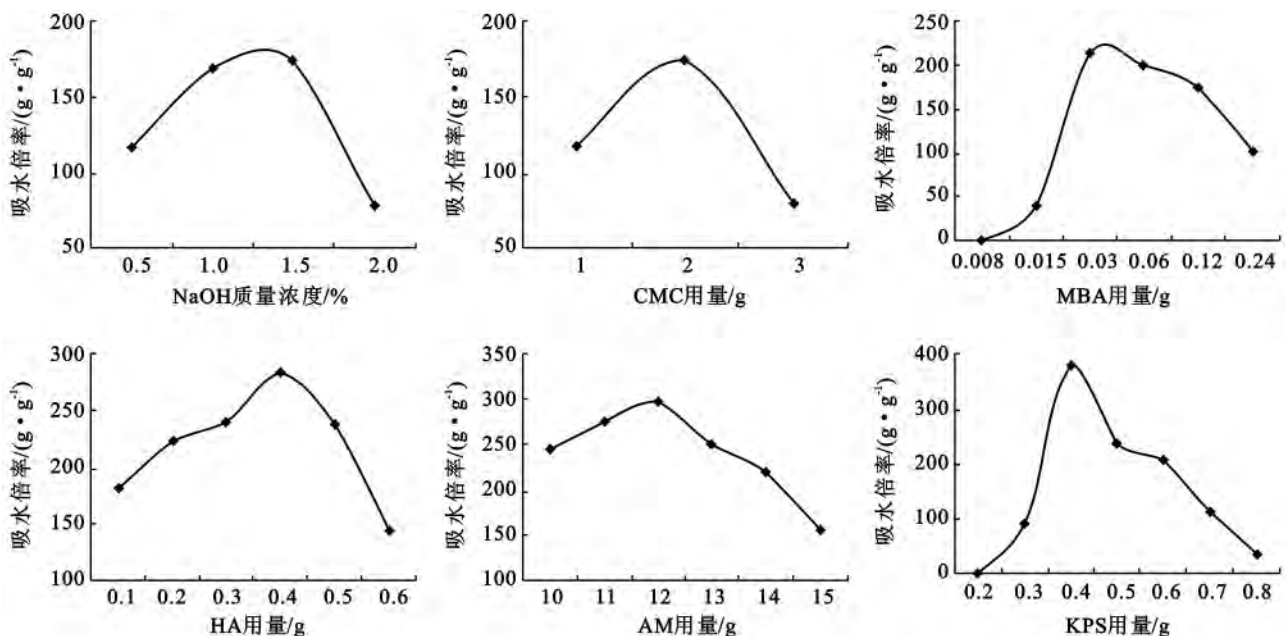


图 1 不同材料用量对吸水倍率的影响

2.1.6 KPS 用量 固定 NaOH 溶液浓度为 1.5%, AM 的用量为 12 g, HA 为 0.4 g, MBA 为 0.03 g, CMC 为 2 g, 研究 KPS 用量对产物吸水性能的影响。由图 1 可知, 随着引发剂 KPS 用量增加, 产物的吸水倍率先增大后减小。当 KPS/CMC 大于 0.1 时可引

发反应; 而 KPS 用量为 0.4 g, KPS/CMC 为 0.2 时得到最高的吸水倍率, 达到 377 g/g; 之后开始下降。这是因为引发剂浓度较小时, CMC 形成的接枝点较少, 交联程度低, 导致产物中的可溶性高聚物增加, 产物吸水性能降低; 而当引发剂浓度过大时, 聚合反应

反应速度加剧,形成聚合物的分子量小、黏性强,正常的交联反应无法继续进行导致产物吸水能力下降^[17]。

2.1.7 对反应体系的优化 通过上述研究可以得出,当 CMC : MBA : HA : AM : KPS = 1 : 0.015 : 0.2 : 6 : 0.2, 并且 NaOH 质量分数为 1.5% 时,产物吸水能力最强。因为空气中的氧在聚合反应中会与自由基快速加成,使之转化为活性较低、较为稳定的过氧化物,从而影响反应进行,起到阻聚剂或缓聚剂的作用^[8]。因此,可将反应置于氮气保护下进行,以去除空气中氧的不利影响。试验结果表明,在氮气保护条件下,所得产物的吸水倍率达到 855.6 g/g ($\sigma = 77.58$),较在空气中的所得产物的吸水倍率提高 2 倍以上。在此工艺条件下制得的 HA—CMC 复合保水剂比利用腐殖酸与其它材料复合制得的保水剂(吸水倍率一般为 400 g/g 左右^[15,18],一些可以达到 700 g/g^[3,9])吸水能力更强,同时也比一般的纤维素类保水剂(吸水倍率一般为 400~500 g/g^[6,13,16])吸水能力更强。虽然在合成过程中经过一些特殊处理(如皂化反应^[7])或在特殊的条件下(如超声辐照^[19])反应制得的纤维素类保水剂的吸水倍率可以达到 1 000 g/g 左右,但这些复杂的反应和严格的条件要求会使保水剂的制造成本大幅提高,不利于大范围推广;同时,由于腐殖酸和纤维素均是土壤自然组分,因此理论上 HA—CMC 复合保水剂引起的土壤不良反应要比其它保水剂小。

2.2 红外光谱、扫描电镜分析

为了验证 HA 与 CMC 发生了聚合反应,并研究

聚合产物的表面结构,对产物进行了红外光谱和扫描电镜分析。分析产物、CMC 和 HA 的红外光谱发现,产物的吸收谱带震动比两种主要原料均有所减少,说明发生了聚合反应;同时有新谱带产生(在 1 450, 1 354, 535 cm^{-1} 等处),说明各材料之间有化学键生成;对比产物和两种主要原料的红外光谱可以发现,产物中以 CMC 结构为主,HA 次之,主要为 CMC 和 HA 的复合物。通过分析产物、CMC 和 HA 的扫描电镜图发现,产物表面为致密的不规则网状结构,有大量孔隙,表面结构特点使材料有较好的吸液能力;CMC 表面为不规则的片状突起结构,HA 表面则为堆积较为紧密的珊瑚状结构,这也进一步说明产物主要为 CMC 和 HA 的聚合物。

2.3 自制保水剂与常见保水剂性能比较

为了验证自制保水剂的性能,选择常见的 4 种保水剂进行比较研究,测试项目包括吸水性能和重复吸释水性能。为了使结果更加可信,将自制产品研磨成与所购 4 种保水剂粒径一致的小颗粒(10~20 目)保水剂,由于粒径变小使其吸水倍率有所下降^[8]。由图 2 可知,地津和自制保水剂的吸水性能较好,吸水倍率分别达到 568.3 和 529.1 g/g,两者之间无显著性差异,其次分别为安信(458.0 g/g)、旱宝贝(269.7 g/g)和沃特(258.8 g/g)。各保水剂的吸水能力均随重复吸释水次数增加而下降;其中,地津初始吸水倍率最高,但随重复次数增加迅速下降,7 次后就不能再吸水,随后依次为安信(8 次)、旱宝贝(9 次)和沃特(10 次),而自制保水剂在重复 11 次时,吸水倍率仍保持在 276 g/g,重复吸释水性能明显优于其它保水剂。

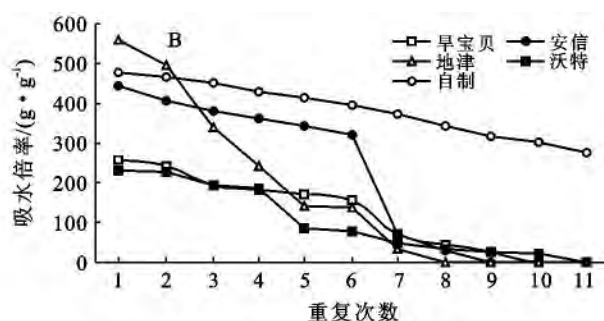
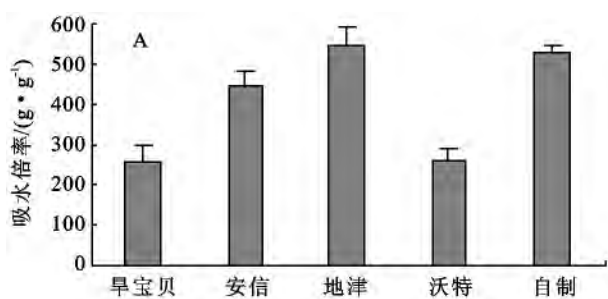


图 2 各种保水剂性能比较

3 结论

(1) 按照本研究所述方法,在氮气保护条件下制备腐殖酸(HA)—纤维素(CMC)复合保水剂各材料最佳配比为:CMC : MBA : HA : AM : KPS = 1 : 0.015 : 0.2 : 6 : 0.2, NaOH 溶液最佳浓度为 1.5%,

在此条件下制得的保水剂吸水倍率可以达到 855.6 g/g,比目前大部分应用腐殖酸或纤维素与其它材料经过常规方法复合制成的保水剂吸水性能优越。

(2) 通过红外光谱和电镜图片分析可以证实,CMC 和 HA 两种材料在本研究反应条件下可以很好地发生交联反应,生成表面具有大量孔隙的致密不规

则网状结构产物,这一结构使得产物具有极强的吸水能力和保水能力。

(3) 通过与市面上常见保水剂的对比测试,证实腐殖酸(HA)—纤维素(CMC)复合农林保水剂性能十分优越,其吸水性能明显优于安信、沃特和旱宝贝保水剂,与地津保水剂无显著性差异;而重复吸释水能力则远优于其它 4 种保水剂,因此施用后效用持续时间更长。腐殖酸和纤维素均为天然材料,腐殖酸更是土壤主要的有机组成成分,因此施用后引起的土壤不良反应应较一般的人工合成类物质弱。同时,由于腐殖酸和纤维素均为来源广泛、易获取的材料,因此,腐殖酸(HA)—纤维素(CMC)复合吸水树脂比一般的保水剂成本低,更适于大范围推广使用。

[参 考 文 献]

- [1] 陈茂铨,岳春雷,朱荫滢. 保水剂及其在水土保持和造林绿化中的应用[J]. 林业科技开发,2002,16(4):12-14.
- [2] Entry J A, Sojka R E, Watwood M, et al. Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants[J]. Environmental Pollution, 2002,120(2):191-200.
- [3] 初荣,朱书全,李华民,等. 腐殖酸—聚丙烯酸表面交联吸水性树脂的合成与性能[J]. 化工学报,2005, 56(10):2004-2007.
- [4] 贾振宇,崔英德,黎新明,等. 聚丙烯酸钠高吸水性树脂的改性研究进展[J]. 化工进展,2004,23(5):468-471.
- [5] Peuravuori J, Zbankova P, Pihlaja K. Aspects of structural features in lignite and lignite hemic acids[J]. Fuel, 2006,87(9):829-839.
- [6] 陆爱霞,黄淼. 农用纤维素基高吸水性树脂的制备与研究湖北农业科学[J]. 湖北农业科学,2011(7):2948-2962.
- [7] 李建法,宋湛谦. 纤维素制备高吸水材料研究进展[J]. 林产化学与工业,2002(6):81-85.
- [8] 王斌. 农用保水剂的制备及其在松嫩平原风沙瘠薄农田的应用研究[D]. 吉林 长春:吉林大学,2011:18-32.
- [9] 朱红,邹静,王芳辉,等. 聚丙烯酸钾与腐植酸复合高吸水性树脂(PKA/HA)的合成研究[J]. 现代化工,2006, 26(11):42-44.
- [10] 杨芳,黎钢,任凤霞,等. 羧甲基纤维素与丙烯酰胺接枝共聚及共聚物的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007,23(4):78-85.
- [11] 易菊珍,梁子倩,张黎明. 腐植酸钠/聚丙烯酰胺水凝胶吸水性能的研究[J]. 中山大学学报:自然科学版, 2007,46(2):36-40.
- [12] 马凤国,宋毅,多英全,等. 羧甲基纤维素与丙烯酸和丙烯酰胺共聚接枝研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003,19(1):81-83.
- [13] 白国强,李仲谨,李建成. 纤维素接枝高吸水树脂的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报,2003,21(6):34-38.
- [14] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry[M]. Cornell; Cornell University Press, 1954:391-393.
- [15] 华水波,郑易安,王爱勤. 聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/腐植酸钠/高岭土复合高吸水性树脂的制备及溶胀行为[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(7):155-158.
- [16] 刘翠云,陆昶,宋文生,等. 羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺高吸水树脂的制备[J]. 广州化工,2007(3):35-37.
- [17] 吕爱敏,孙喜龙,侯占忠,等. 溶液聚合法制备高岭土高吸水树脂[J]. 河北北方学院学报:自然科学版,2010,26(6):36-39.
- [18] 侯小溪,孙晓然,尚宏周,等. 腐植酸—黏土高吸水性树脂的制备研究[J]. 化工新型材料,2012,40(10):147-149.
- [19] 金凤友,王可答,刘利军,等. 超声辐照纤维素基高吸水树脂的合成[J]. 河北大学学报:自然科学版,2012,32(5):499-505.