

AMPS/CMC 改性丙烯酸吸水树脂的制备及其在土壤中的应用研究

廖露红¹ 陈 来^{1,2} 代 艺^{1,3} 周裕鑫^{1,3} 陈柏志¹ 黄思颖¹
袁 瑶¹ 吕 柯¹ 黄鹏宇¹ 董 礼¹

1. 重庆科技学院化学化工学院, 重庆;

2. 重庆玮司祺新材料科技有限公司, 重庆;

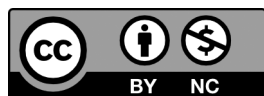
3. 重庆智油数岩科技有限公司, 重庆

摘 要 | 丙烯酸树脂 (PAA) 具有优良的吸水保水性能, 可作为保水剂应用到农业中, 但 PAA 树脂的耐盐性能及降解性能较差, 限制了其应用范围, 通常需对其改性。本论文以羧甲基纤维素钠 (CMC)、丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 (AMPS) 为改性剂, 采用水溶液聚合法制备的 AMPS/CMC 改性丙烯酸树脂, 其在蒸馏水中吸水倍率由改性前的 1929.3g/g 提高到 2847.17g/g, 在生理盐水中吸液倍率由改性前的 75.4g/g 提高为 130.9g/g。扫描电镜测试结果表明, AMPS/CMC 改性可明显增加吸水树脂的褶皱数量和空洞数量及直径, 使树脂具有更优良的吸水保水能力。土壤应用研究结果表明, 吸水树脂添加, 能提高绿豆的发芽率, 利用 0.5% 酶溶液降解 AMPS/CMC 改性树脂, 36℃ 下 9h 可降解 52%。由此表明, 其作为保水剂与土壤具有良好的协同作用, 其在农业土壤保水领域具有良好的推广应用前景。

关键词 | 高吸水树脂; 羧甲基纤维素; 土壤应用; 生物降解

Copyright © 2023 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



基金项目: 基于学科交叉融合的大学生创新创业能力培养模式研究与实践——重庆市教改一般项目 (213353); 新工科背景下化工专业学生“双创”能力培养研究与实践——重庆市教改一般项目。

作者简介: 廖露红, 女, 重庆彭水人, 重庆科技学院化学化工学院学生, 能源化学工程专业, 研究方向: 高分子材料结构与性能研究。

文章引用: 廖露红, 陈来, 代艺. AMPS/CMC 改性丙烯酸吸水树脂的制备及其在土壤中的应用研究 [J]. 材料科学与工程, 2023, 5 (1): 1-11.

<https://doi.org/10.35534/mse.0501001>

高吸水树脂 (SAP) 是一种具有三维网状结构的聚合物^[1], 它带有大量的亲水基团, 具有三维网络结构^[2], 能吸收自身重量的数百倍到数千倍, 具有优良的吸水保水性能, 被誉为“分子水库”^[3]。因此, 将高吸水保水性材料应用于农林业中^[4], 一方面可保水节水; 另一方面也可促进植被生长, 同时可以提高肥料的利用效率, 有助于生态环境的改善^[5]。传统的合成高吸水性树脂存在耐温性能不佳、耐盐性能差、凝胶强度低等缺点, 一直限制着其在农业中的应用^[6]。因此, 开发出具有良好的耐盐性能、优异的吸水保水性能, 特别是可被生物降解的复合高吸水性树脂更符合当前可持续发展的需求^[7], 这将在农林业现代化过程中起到举足轻重的作用。

羧甲基纤维素钠 (CMC) 是一种有羧甲基取代基的纤维素衍生物, 纤维素在保持环境友好的同时具有优异的溶解性和反应活性, 它属于一种阴离子型的醚, 它具有良好的水溶性, 它可在水溶液中与其他单体进行接枝共聚, 反应体系较为均衡且反应条件要求低, 可作为一种价廉有效的制备可降解性高吸水性树脂的基质^[8]。由于 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙烷磺酸 (AMPS) 上具有强亲水和耐盐基团——磺酸基团, 能在水溶液中完全离解, 所以它能和钙、镁、锌等阳离子碱类结合成相应的盐, 而这些盐在水中有一定的稳定性, 因此 AMPS 改性后的聚合物呈现良好的抗盐性, 而它在与单体反应时可改变产物结构中亲水基团的含量, 使其交联网状结构发生变化, 从而提升其吸水性能^[9, 10]。因此, 本文以 CMC 和 AMPS 为改性剂, 制备改性的丙烯酸高吸水树脂, 考察引发剂、中合度、交联剂、AMPS 和 CMC 等改性 PAA 吸水树脂吸水性的影响, 采用红外光谱法和扫描电镜分别对其结构和形貌进行分析, 同时对其在农业潜在应用进行探究。

1 材料与方 法

1.1 材料

丙烯酸 (AA), N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA), 过硫酸钾 (KPS), 氢氧化钠 (NaOH), 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS), 羧甲基纤维素

钠（CMC），无水氯化钠（NaCl），分析纯，成都市科隆化学品有限公司。

1.2 方法

1.2.1 AMPS 改性吸水树脂的制备

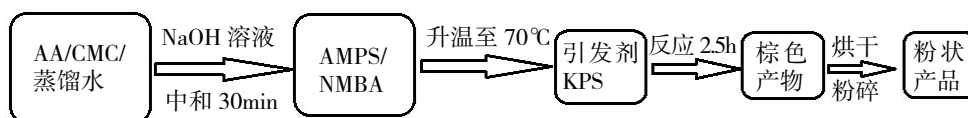


图 1 AMPS/CMC 改性工艺流程图

Figure 1 AMPS/CMC modification process flow chart

1.2.2 吸水树脂吸水倍率的测试

用电子天平称取一定量的粉状产品放入茶袋，再将其置于大容量容器中，加入大量去离子水，待产品达到吸液平衡后，从水中取出茶袋悬挂，等到茶袋不再长时间滴水，称量茶袋，记下数据^[11]。计算公式如下：

$$Q = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \quad \text{式 (1)}$$

式 (1) 中，Q——吸液倍率，g/g；

M_1 ——润湿的茶袋及标签质量，g；

M_2 ——溶胀后样品质量，g；

M_0 ——溶胀前样品质量，g。

1.2.3 扫描电镜分析

扫描电子显微镜（SEM）使用电子束扫描待测样品表面以产生物理信号，而后通过信号成像来显示反应样品表面特征的图像。

将 AMPS/CMC 改性前后的丙烯酸树脂吸水后冷冻干燥，再将处理后的样品经表面喷金后，用电子显微镜进行表面形貌的观察。

1.2.4 吸水树脂降解性测试

将相同重量的改性树脂溶胀后，3 份未改性样品和 3 份改性样品在同一时间放入同一浓度（0.5%）的酶溶液（36℃）中，再将同样多的样品放入同

一蒸馏水中,每隔 3h 提起每种环境下样品各一份,共 3 份,悬挂至不易滴水称重,放入烘箱中烘干称其干重,计算降解率,画图分析。降解率计算公式如下:

$$PD(\%) = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \times 100\% \quad \text{式(2)}$$

式(2)中,PD——样品降解率, %;

M_t ——t 时刻样品质量, g;

M_0 ——降解前样品质量, g。

2 结果与分析

2.1 AMPS 对改性 PAA 吸水能力的影响

AMPS 易溶于水,其水溶液为酸性,其中带有的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 属于有强极性空间位阻的带电基团,具有强阴离子性,其中的酰胺基团具有稳定性,可以抗酸碱、耐热。一方面,它能够影响聚合体系中分子链的增长,使得分子量减少,但能够使聚合物耐温性能增强;另一方面,其亲水基可使聚合物在水中更易伸展空间网络结构,水分子更易进入聚合物内部,从而提高 AMPS 改性 PAA 树脂的吸水性能水平。如图 2 所示,当 AMPS 为 AA 的 8% 时,制备的 AMPS 改性树脂吸水倍率为 1892.7g/g,此时 AMPS 浓度低,网络结构中的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 较少,产生的亲水作用较小;当 AMPS 用量增加到 22%,吸水倍率也增加到 2696.5g/g,加入的 AMPS 可适当增加反应体系酸性,增强反应活性,提高反应速率,使其形成适宜的网络结构,且内部增加的亲水基可帮助改性树脂吸水,提高吸水倍率;AMPS 用量为 25%,由于 AMPS 引入的 2-甲基丙磺酸是一个具有位阻效应的大基团,它会在反应聚合时,不利于有效网络结构的形成,使得吸水倍率下降到 2436.5g/g。

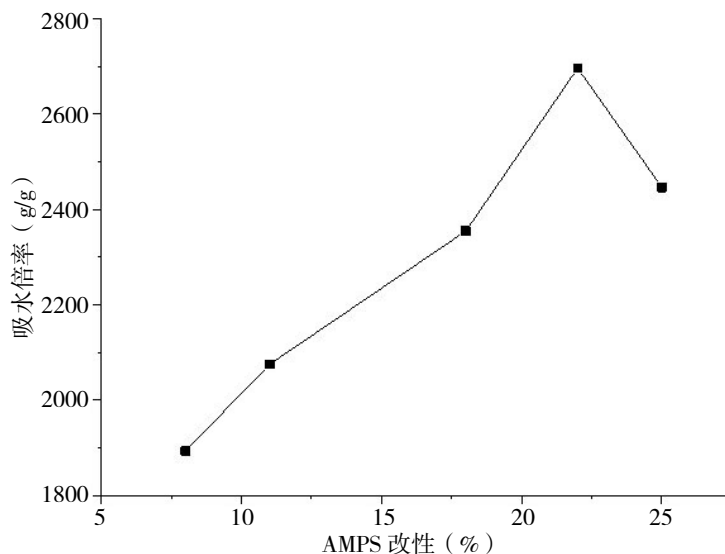


图 2 AMPS 对吸水倍率的影响

Figure 2 Influence of AMPS on water absorption

2.2 CMC 改性对 PAA 吸水树脂吸水能力的影响

CMC 属于天然纤维素, 可以进行酯化、醚化等反应, 可与许多单体进行接枝共聚, 还能在不同条件下发生降解反应, 作为天然高分子它可以为树脂的网络结构提供骨架, 本身吸水保水性不好^[12, 13]。CMC 用量增加时, 使树脂网络结构更丰富, 当 CMC 用量增加到较大程度时, 反应体系更具有分散性, 聚合不够均匀, 使得接枝率降低, 吸水性能下降^[14]。如图 3 所示, CMC 为 AA 的 0.3% 时, 其吸水倍率为 1522.7g/g, 此时 CMC 用量较少, 中和时的偏碱性条件会使其水解严重, 自生网络结构被破坏, 且反应中接枝点太少, 这些都不利于反应聚合成三维网状结构, 导致最开始的吸水倍率低于未改性之前的吸水倍率; 当 CMC 用量升至 1.8% 时, 吸水倍率最高为 2163.6g/g, 原因是 CMC 用量增加, 纤维素结构趋于稳定, 少量被破坏也不影响聚合物总体的骨架形成, 形成合理的交联网状结构, 使得吸水倍率逐渐增高; 当 CMC 用量持续增加, 使得反应体系黏度增大, 聚合物分子量过大, 单体活性碰撞次数减少, 反应速率下降, 不利于形成易扩展网状结构, 使得吸水性减弱^[15]。

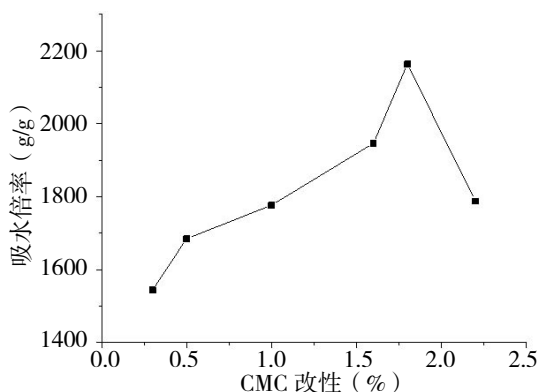


图 3 CMC 用量对 PAA 吸水倍率的影响

Figure 3 Influence of CMC dosage on water absorption ratio of PAA

2.3 AMPS/CMC 改性吸水树脂的吸水性

在 AMPS 和 CMC 同时对 PAA 树脂改性时,既增长了聚合物大骨架,又能对 PAA 结构的排列进行改变。如图 4 所示,当 AMPS 和 CMC 共同作用,与 AA 单体接枝共聚,CMC 量不变,改变 AMPS 的用量,使得 CMC 提供的大骨架影响相同,加入 AMPS 后,反应液的 pH 值一直在改变,但常为弱酸性,使得反应速率较快。从 22% 一直增加 AMPS 的量,当 AMPS 为 AA 的 26%,CMC 为 1.8% 时,吸水倍率最高为 2847.17g/g。如果过量加入 AMPS,增加到 34% 时,由于分子链侧基上引入的 2- 酰胺基-甲基丙磺酸数量增多,其具有位阻效应增大,交联反应不利于有效且合理的网络结构形成,此时 CMC 虽然增长主骨架,但网状结构在水中不易伸展,不能提高吸液倍率。

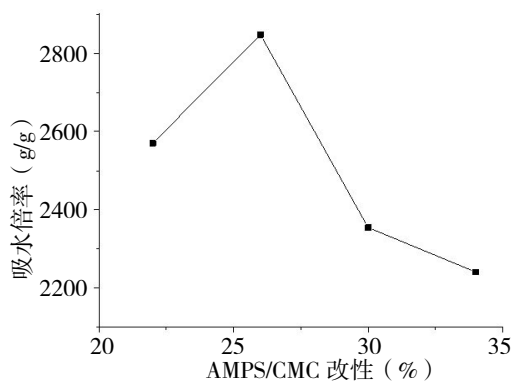
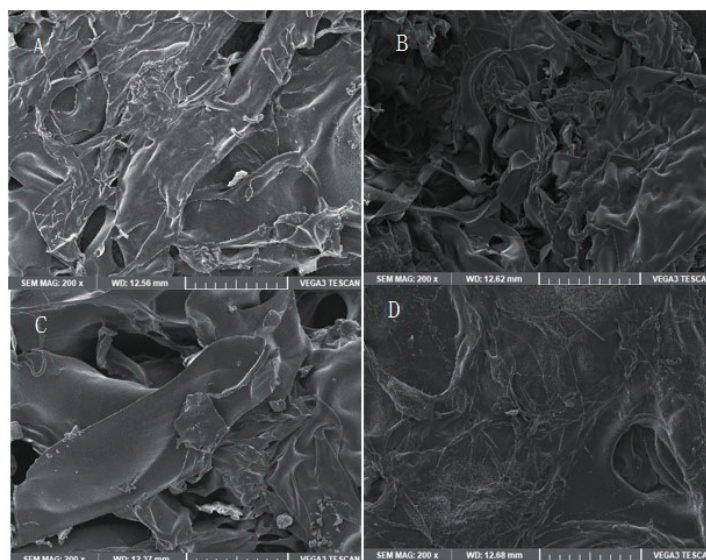


图 4 AMPS/CMC 改性对吸水倍率的影响

Figure 4 Effect of AMPS/CMC modification on water absorption ratio

2.4 扫描电镜分析

将 PAA 树脂、AMPS 改性 PAA 树脂、CMC 改性 PAA 树脂和 AMPS/CMC 改性 PAA 树脂冷冻干燥后放大 200 倍电镜扫描得到的形貌图如图 5 所示,能明显观察到树脂表面凹凸不平,分布着无规则的褶皱和孔洞,AMPS 改性后,吸水树脂表面的褶皱与空洞增加;发现 AMPS/CMC 改性可明显增加吸水树脂的褶皱数量和空洞数量及直径,研究表明,孔洞可以增强毛细管作用,减少扩散距离,使树脂具有更优良的吸水保水能力^[16]。



A. 未改性 PAA; B.AMPS 改性 PAA; C.CMC 改性 PAA; D.CMC/AMPS 改性 PAA

图 5 改性 PAA 吸水树脂电镜图

Figure 5 Electron microscopy of modified PAA absorbent resin

2.5 AMPS/CMC 改性对吸水树脂降解性能的影响

如图 6 所示,在 0.5% 纤维素酶作用 3h 时,未改性丙烯酸吸水树脂的降解率为 31.3%,CMC 改性树脂降解率为 39.7%,作用 9h 后,未改性和 CMC 改性吸水树脂的降解率分别 35% 和 52%,由此可见,CMC 改性能提高 PAA 的降解能力。

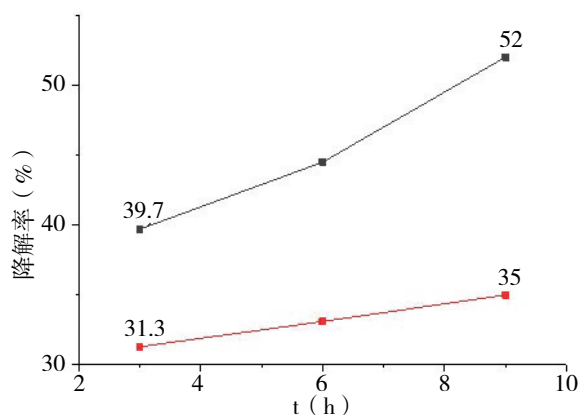
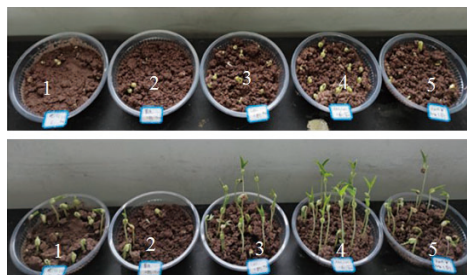


图 6 CMC 改性对 PAA 降解性能的影响

Figure 6 Effect of CMC modification on PAA degradation performance

2.6 改性 AMPS/CMC 在土壤中的应用

如图 7 所示, 绿豆在土壤中的应用实验。第二天有少数发芽情况; 第三天发芽情况较为明显, 发芽最多的是 4 号, 1 号和 2 号发芽率较低, 1 号发芽率为 40%, 4 号发芽率为 70%; 第四天绿豆均生长到一定高度, 1、2 号实验土中绿豆芽约有 2 ~ 3cm, 3、4 号实验土中绿豆芽高度约有 5 ~ 10cm, 由此可见, 吸水树脂在土壤应用中都发挥了明显作用, 其中 AMPS/CMC 改性树脂在土壤中的应用效果最优。在空白对照的 1 号实验土, 且土壤有干裂和结块情况, 但添加了吸水树脂的保持了一定的土壤松散程度。AMPS/CMC 改性吸水树脂可以增加土壤含水量, 增加土壤孔隙, 改变通气性, 提高土壤保水率, 可以增加发芽率, 且维持植物良好的长势。



1 空白对照; 2 未改性树脂; 3 CMC 改性树脂; 4 AMPS/CMC 改性树脂; 5 AMPS 改性树

图 7 土壤应用试验图 (1-4d)

Figure 7 Soil application test diagram (1-4d)

3 结论

未改性树脂吸水倍率为 1929.3g/g, CMC 改性 PAA 的吸水倍率为 2163.6g/g, AMPS 改性 PAA 的吸水倍率为 2696.5g/g, AMPS 和 CMC 共同改性 PAA 时, 吸水树脂的吸水倍率为 2847.2g/g, 由此可见, AMPS 和 CMC 改性, 可显著提高 PAA 的吸水能力, 且二者可协同作用时, 使 PAA 树脂吸水性能更加优良。改性 PAA 吸水树脂应用到土壤中, 能提高种子的发芽率, 改良土壤环境, 减少土壤流失, 减少农业灌溉次数, 节约农业用水, 帮助农业发展。

参考文献

- [1] 吴沐霜, 龙逢兴, 赵尧. 高吸水性树脂产业现状及前景展望 [J]. 四川化工, 2017, 20 (5): 21-23+33.
- [2] 邓琦子, 汪天. 高吸水性树脂在无土栽培中的应用与展望 [J]. 中国农学通报, 2013 (13): 90-94.
- [3] 杨晓明. 新时期农业种植高效节水灌溉技术选择研究 [J]. 农业开发与装备, 2021 (4): 80-81.
- [4] 刘荷, 邓晨晖, 邵景安, 等. 1964—2017年秦岭山地降水时空变化特征及其南北差异 [J]. 水土保持研究, 2021, 28 (2): 210-216, 223.
- [5] 谷肄静. 亚麻屑纤维素基土壤保水剂的制备及性能表征 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2009.
- [6] Wenbo Wang, Aiqin Wang. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82 (1).
- [7] 徐继红, 彭成松, 丰芸, 等. 微波辐射CMC-g-PAMPS/APT高吸水树脂的制备及表征 [J]. 精细化工, 2014, 31 (4): 427-431.
- [8] 杨小敏, 刘建平, 金睿, 等. 高岭土复合AMPS/AA高吸水性树脂的合成与性能研究 [J]. 江西农业大学学报, 2009, 31 (1): 173-177.
- [9] 贾红兵, 宋晔, 王经逸. 高分子材料 [M]. 南京: 南京大学出版社, 2019.

- [10] 冯依呈, 邹黎明, 许永静, 等. P (AA-co-AMPS) /Kaolin复合高吸水树脂的制备及结构性能研究 [J] . 合成纤维工业, 2020, 43 (3) : 22-26.
- [11] 赵月. 淀粉复合丙烯酸制备耐盐型高吸水树脂的工艺研究 [D] . 沈阳: 沈阳化工大学, 2018.
- [12] Lijie H, Yuanyuan C, Ming L. Preparation of superabsorbent resin from carboxymethyl cellulose grafted with acrylic acid by low-temperature plasma treatment [J] . New Chemical Materials, 2015, 9 (2) : 2987-2999.
- [13] 王国贺, 王趁义, 郝琦玮, 等. SA-P (AA/AMPS) 高岭土耐盐性高吸水性树脂的制备及性能研究 [J] . 化工新型材料, 2021: 1-6.
- [14] 杨芳, 黎钢, 宋晓峰, 等. 改性纤维素的发展现状及展望 [J] . 天津化工, 2004 (5) : 22-24.
- [15] 胡茜. 微波辐射制备 (AA-AMPS-CMC) /MDS高吸水树脂及其性能研究 [D] . 武汉: 武汉工程大学, 2019.
- [16] K Kabiri, H Omidian, S A, et al. Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate [J] . European Polymer Journal, 2003, 39 (7) : 1341-1348.

Preparation of AMPS/CMC Modified Acrylic Water Absorbent Resin and its Application in Soil

Liao Luhong¹ Chen Lai^{1,2} Dai Yi^{1,3} Zhou Yuxin^{1,3}

Chen Baizhi¹ Huang Siying¹ Yuan Yao¹ Lv Ke¹

Huang Pengyu¹ Dong Li¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of

Science and Technology, Chongqing;

2. Chongqing Weisiqi New Material Technology Co., LTD., Chongqing;

3. Chongqing Zhiyou Suyan Technology Co., LTD., Chongqing

Abstract: Acrylic resin (PAA) has excellent water-absorbing and water-retaining properties and can be used as a water-retaining agent in agriculture. However, its poor salt-resisting and degradation properties limit its application, it usually needs to be modified. In this thesis, the modified acrylic resin was prepared by aqueous solution polymerization with sodium carboxymethyl cellulose (CMC), acrylamide-isobutane methylene propane sulfonic acid AMPS, in distilled water, the water absorption ratio was increased from 1929.3g/g to 2847.17g/g, and in normal saline, the water absorption ratio was increased from 75.4g/G to 130.9g/g. The results of SEM showed that AMPS/CMC modification could increase the number of folds and voids, and increase the diameter of the resin. The results of soil application showed that AMPS/CMC modified resin could be degraded by 52% at 36 °C for 9h, when the germination rate of soybean was added and the AMPS/CMC modified resin was degraded by 0.5% enzyme solution. Therefore, as a water-retaining agent, it has a good synergistic effect with soil, and has a good application prospect in the field of agricultural soil water-retaining.

Key words: High-absorbent; Methyl; Cellulose-soil; Application-biodegradation