

环境友好丙烯酸高吸水树脂的制备及性能和应用研究

黄国俸¹ 孙章颖¹ 雷鑫¹ 秦雯霞¹ 崔琳¹ 陈会军¹
岳影¹ 陈颖¹ 廖露红^{1,2} 代艺^{1,3}

1. 重庆科技大学化学化工学院, 重庆;
2. 宁波金发新材料有限公司, 宁波;
3. 重庆建峰工业集团有限公司, 重庆

摘要 | 本文以含有强亲水和耐盐基团的2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸 (AMPS) 和羧甲基纤维素 (CMC) 为改性剂, 采用水溶液聚合法, 制备了改性丙烯酸高吸水树脂, 其在去离子水和生理盐水中的吸液倍率分别从改性前的1496 g/g和129 g/g提高到2944 g/g和275 g/g, 对土壤浸出液的吸收倍率为267.3 g/g。同时, 该吸水树脂用于豆类植物的种植研究发现, 使用改性吸水树脂的土壤能提高绿豆发芽率, 并且延长它的存活时间, 土埋20天后, 该吸水树脂能降解, 在38°C, 纤维素酶作用6 h, 改性丙烯酸树脂降解76%。由此可见, 改性提高了丙烯酸吸水树脂的吸液能力、耐盐性能和降解性能, 该吸水树脂作为土壤保水剂使用, 能改良土壤环境, 节约农业用水, 帮助农业发展, 具有重要的社会价值和环境意义。

关键词 | 吸水树脂; 丙烯酸; AMPS; CMC; 可降解

基金项目: 2023年重庆市高等教育教学改革研究项目(233443); 重庆科技大学2023年教学改革研究项目(202336)。

通讯作者: 黄国俸, 重庆科技大学化学化工学院学生, 研究方向: 高分子结构与性质。

文章引用: 黄国俸, 孙章颖, 雷鑫, 等. 环境友好丙烯酸高吸水树脂的制备及性能和应用研究[J]. 环境与资源, 2024, 6(4): 139-153.

<https://doi.org/10.35534/er.0604013>

Copyright © 2024 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/>



根据全球紧急灾难数据库显示, 全球干旱灾害的发生占比是全球总灾害占比的5%, 但干旱受灾的损失却占全球灾害总损失的30%^[1]。我国是一个干旱缺水严重的国家, 其中农业耗水量最多, 占总耗水量的70%以上^[2, 3], 如何提高水资源利用率, 减少农业耗水量是急需解决的问题。丙烯酸吸水树脂是一种功能高分子材料, 它能快速吸收水分达到自身重量几倍甚至几百倍以上, 同时具有不易失水和反复吸水的特性, 可以作为土壤保水剂使用^[4]。但未改性丙烯酸吸水树脂存在耐盐性差和生物降解困难等缺点, 常需对其进行改性。郭露露等以胡麻饼粕与丙烯酸(AA), 制备吸水树脂在蒸馏水中的吸液量1050g/g^[5]。黄强等利用甘蔗废渣研制的土壤改良材料, 在蒸馏水中的吸水量和吸盐水倍率分别为462g/g和115g/g; 反复使用5次后, 在蒸馏水中的吸水量仍可达到290g/g^[6]。郭玉等以羧甲基淀粉钠、羧甲基壳聚糖等为主链, 制备了多糖型高吸水树脂, 其在去离子水和生理盐水中的吸水率分别为594g/g和60g/g; 在55℃条件下持续失水16h, 保水率为25.6%^[7]。何源以壳聚糖、AA制备复合型降解材料, 其吸去离子水倍率为1747g/g, 土壤环境中98d后的降解率为35.60%, 在紫外光下48h的降解效率为28.76%^[8]。Hou等探究高吸收性聚合物对干旱地区土壤特性的影响。高吸水树脂的应用可以降低土壤散装密度, 显著提高土壤孔隙和土壤水土保持能力, 从而促进马铃薯生长^[9]。宁峰分别用改性竹屑和羟乙基纤维素为改性剂, 制备高吸水树脂, 其在去离子水中的吸水倍率和生理盐水中吸液倍率分别为1875g/g和97g/g^[10]。请补充完整的中文译名Yu, Z等分别采用AA、丙烯酰胺(AM)、AMPS为改性单体, 制备的改性树脂吸水率高, 保水性能良好^[11]。李华等通过田间试验法发现, 保水剂可以明显提高土壤水分含量和液相比重以及气相比重, 并能有效地减小土壤的孔隙率和容重^[12]。

本文以2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 和含耐温基团的乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 为共聚改性单体, 以天然可降解的羧甲基纤维素钠 (CMC) 为接枝改性剂, 制备了接枝改性的 PAA 吸水性树脂, 考察了改性剂对PAA树脂吸水能力、耐温、耐盐和可降解性的影响, 同时考察了其用作土壤保水剂的应用效果进行了初探。

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

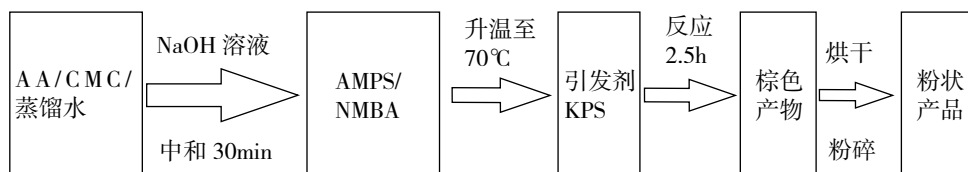


图 1 AMPS/CMC改性工艺流程图

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。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 吸水树脂在土壤中吸水量的测试

先用电子天平称取300g泥土, 装进茶袋放在足量的自来水中, 把茶袋提起再放入, 重复10次操作, 使土壤中离子进入到水中, 模拟土壤环境, 然后把提前称量好的未改性和改性的吸水树脂装入茶袋放入到烧杯中, 等待吸液, 每隔1h取出等不在有水滴时称量, 并记录数据。

1.2.4 吸水树脂在土壤中降解率的测试

采用土埋法, 称取适量改性和未改性的SAP样品放入茶袋后, 把该样品用铲子埋在室外泥土中, 深度为10cm以上, 等待一段时间后, 取出样品, 将其放入到烘箱中干燥, 等其完全干燥后称重, 再与之前重量作比较, 得出初步结论。

2 结果与分析

2.1 AMPS 对改性 PAA 吸水能力的影响

如图2为AMPS用量对改性丙烯酸吸水树脂吸水倍率的影响。由图可见随着AMPS用量的增多, PAA树脂吸水倍率先增大后降低, 在AMPS用量20%时, 吸水倍率最大为1951.5 g/g; 原因为AMPS共聚改性PAA后, 分子侧链上有强亲水基团磺酸基团, 因此, AMPS用量增加, 亲水基团数量增多, 吸水能力增强, 还有非离子基团丙烯酰胺基, 它能够提高改性丙烯酸吸水树脂的耐盐性; 在随着AMPS用量的增加, 其吸水倍率也在增强, 但当AMPS用量较大时, AMPS有着较大的空间位阻, 不易形成有效网络结构, 导致吸水倍率的减小^[13]。

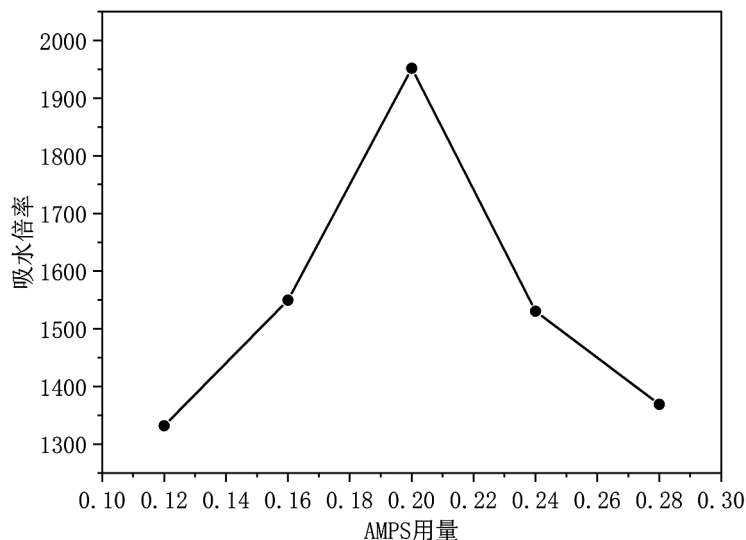


图2 AMPS用量对改性PAA吸水树脂吸水倍率的影响

Figure 2 Influence of AMPS on water absorption

2.2 CMC用量对改性PAA吸水树脂吸水倍率的影响

如图3 CMC用量对改性丙烯酸吸水树脂吸水倍率的影响。由图可见，CMC的作用是提供分子骨架，当CMC用量0.6%时，吸水倍率为1430.15 g/g，此时分子骨架少，AA接枝的概率加会减少，使得AA接枝率低，从而导致吸水倍率较低；随着CMC用量的增大，AA的接枝率的到提升，当CMC用量0.9%时，吸水倍率为1934.9 g/g，但同时CMC有着较高的粘度（在使用NDJ-8S转子粘度计，如图3.2CMC用量对改性丙烯酸吸水树脂吸水倍率的影响。由图可见，CMC的作用是提供分子骨架，当CMC用量0.6%时，吸水倍率为1430.15 g/g，此时分子骨架少，AA接枝的概率加会减少，使得AA接枝率低，从而导致吸水倍率较低；随着CMC用量的增大，AA的接枝率的到提升，当CMC用量0.9%时，吸水倍率为1934.9 g/g，但同时CMC有着较高的粘度（在使用NDJ-8S转子粘度计，在使用4号转子60转/min，的情况下，1%的粘度为842mpa·s、2%的粘度为1592mpa·s、2.5%的粘度为3640mpa·s、5%的粘度为9659mpa·s）因此，当CMC用量1.5%时，粘度较大使得反应速度降低，有效网状结构减少吸水倍率降低，同时过高的粘度会导致在反应过程中发生爆聚现象^[14]。

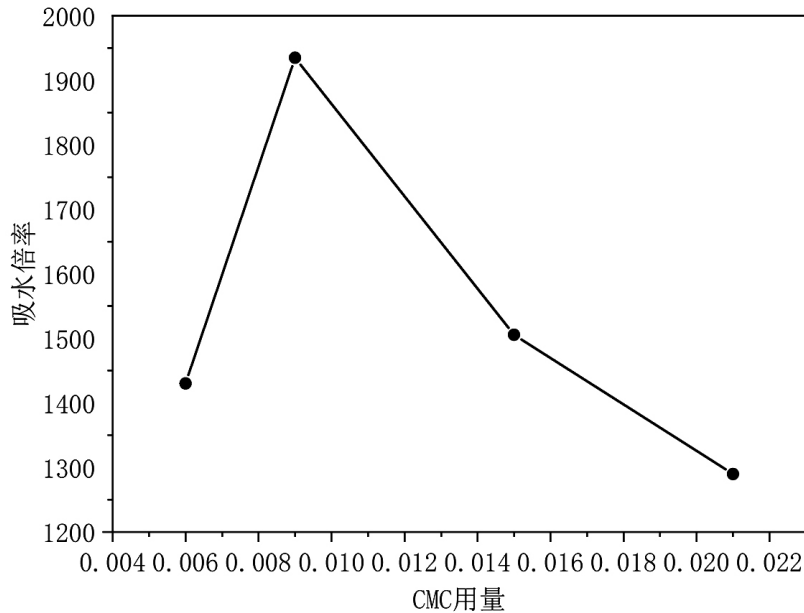


图3 CMC用量对改性PAA吸水树脂吸水倍率的影响

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

2.3 AMPS/CMC 改性对吸液倍率的影响

图4为不同样品在去离子水种的吸水倍率，由图可知，在未改性的PAA吸水树脂中受到 Na^+ 的影响，分子间静电斥力影响因素大，因此使得吸水倍率较小（1496 g/g）；单体接枝CMC使得其骨架增长，得到的网状结构也更为合理，吸水能力较之前要大（1951 g/g）；当使用AMPS改性时，其含的 $-\text{SO}_2\text{H}$ 具有强亲水性，因此吸水倍率较高（1934 g/g）；AMPS/CMC双改性，协同效应，形成有效网状结构较多，因此吸水倍率最好的（2944 g/g）。

图5为不同样品在生理盐水中的吸水倍率，购买的PAA吸生理盐水的能力差，只有60.1 g/g，未改性PAA吸生理盐水的倍率为129.7 g/g，双改性PAA吸生理盐水的倍率为275.3 g/g。双改性PAA采用AMPS为改性剂，其特有的非离子基团丙烯酰胺基，提高PAA树脂的耐盐性，同时有强亲水基团磺酸基团，提高吸生理盐水的倍率。

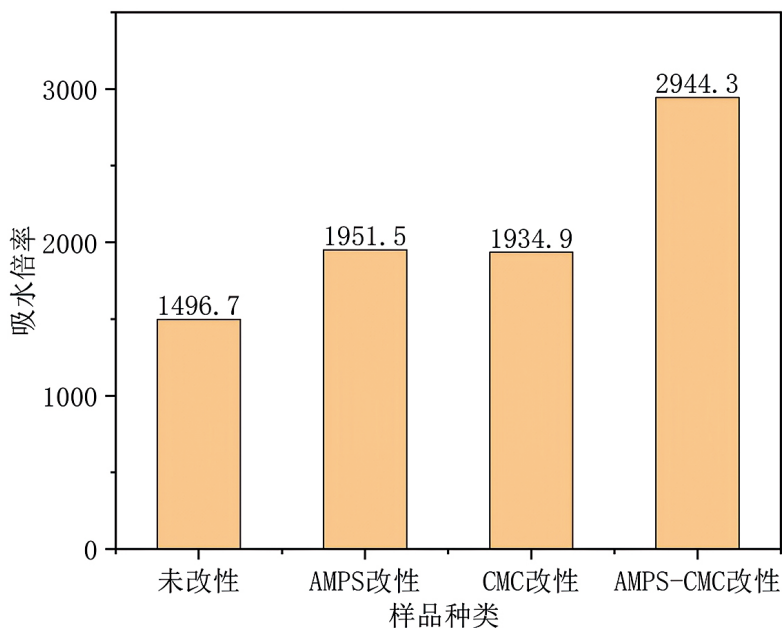


图4 不同样品在去离子水中的吸水倍率

Figure 4 Water absorption rates of different samples in water

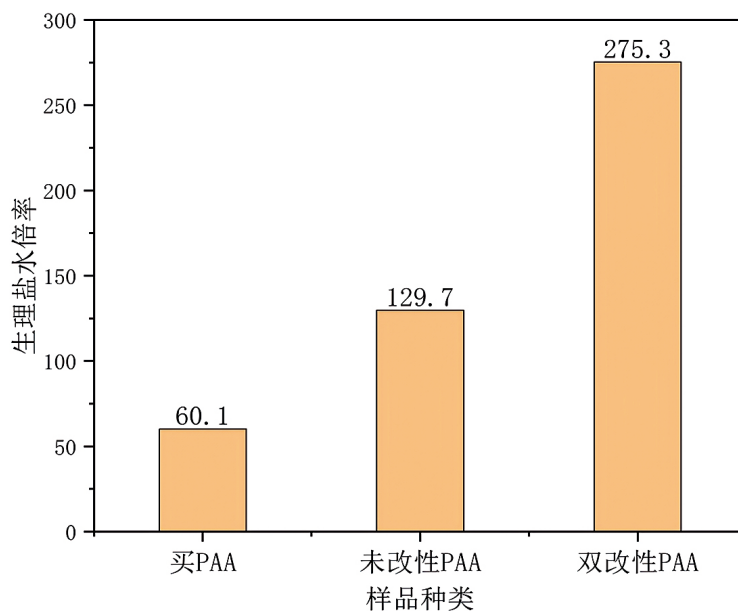
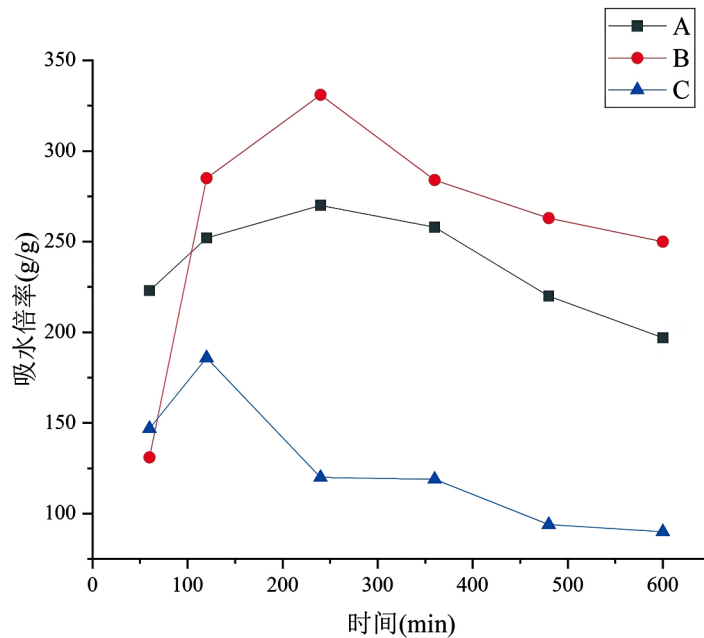


图5 不同样品在生理盐水中的吸水倍率

Figure 5 Water absorption rates of different samples in sanitary

2.4 改性吸水树脂在土壤环境中的吸液表现

如图6所示,未改性和改性吸水树脂在土壤中吸液240min时,吸液倍率分别为270g/g, 330g/g,在市场上购买的其他吸水树脂产品吸液倍率为120g/g。在实验初期,这些因素可以有助于树脂的网络撑开,但是也会逐步地将一部分网络破坏,水在里面锁不住,导致吸收速率开始降低。由图可知,吸水树脂由改性前270 g/g提高至改性后的331 g/g,说明改性可以提高吸水树脂在土壤中的吸液能力。前期改性的吸水树脂没有未改性的快,这是因为改性加入了具有位阻效应的AMPS,网络结构扩展得比较慢,固故吸液的速率减慢。另外,AMPS具有络合金属离子、减少中阳离子对吸附能力的作用,不仅可以提高植物的耐盐能力,而且可以提高土壤的酸度,从而抑制微生物的降解;CMC作为天然高分子它可以为树脂的网络结构提供骨架,在微生物作用下也很容易被降解,这一方面提高了树脂的降解能力。



注: A- 未改性吸水树脂样品, B- 改性吸水树脂样品, C- 市售吸水树脂样品。

图 6 不同样品在土壤中吸液倍率的影响

Figure 6 Water absorption rates of different samples in soil

2.5 改性吸水树脂在土壤反复吸水的影响

吸水树脂在土壤中反复吸水的吸液倍率由图7所示，由图可见，随着吸水树脂使用重复次数的增加，其吸液倍率也逐渐下降，改性后的树脂比改性前吸液更好，说明改性不仅可以提高在土壤中的吸液能力，还可以增加重复使用次数。AMPS/CMC改性吸水树脂的交联网状结构更合理，能够应对土壤中复杂的离子环境，在土壤中的吸液量一直保持一个较高水平，且能将水牢牢锁住。

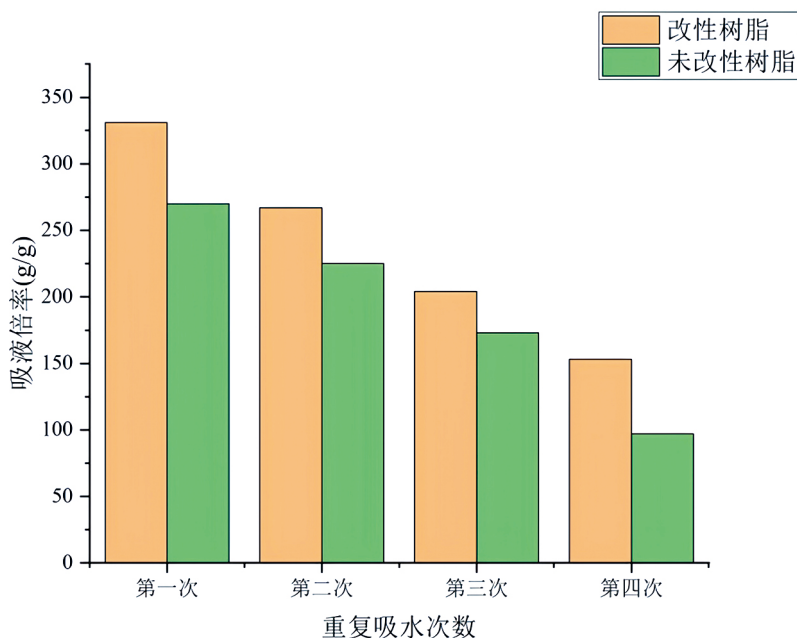


图7 吸水树脂在土壤中反复吸水的吸液倍率影响

Figure 7 Effect of repeated water absorption by absorbent resin in soil on liquid absorption rate

2.6 在室外土壤中的降解情况

对合成的高吸水树脂进行土壤微生物降解性能测试，将0.1g重量的未改性树脂、CMC改性树脂和AMPS/CMC改性树脂溶胀后进行土埋，等待一周后将样品挖出，茶袋完好，可以排除样品并未自行露出。由于茶袋表面泥土附着过多，则不采用清洗烘干称重的后续工作。直接剪开茶袋后，茶袋内已经没有剩余树脂

样品,判定所有树脂样品均在一周内被土壤微生物降解,7d内0.1g三种吸水树脂的降解效率为100%。

将等量改性前后的树脂进行浸泡,使其完全溶胀,再套三层茶袋再用土壤掩埋,深度为5–10cm,2d后挖出测量其降解率,如图8所示,由未改性树脂降解率67.5%升至AMPS/CMC改性树脂降解率84.5%,表明AMPS/CMC改性可使吸水树脂降解率有明显上升,实验制备的高吸水树脂对环境十分友好,易在土壤微生物环境被降解完全^[15]。

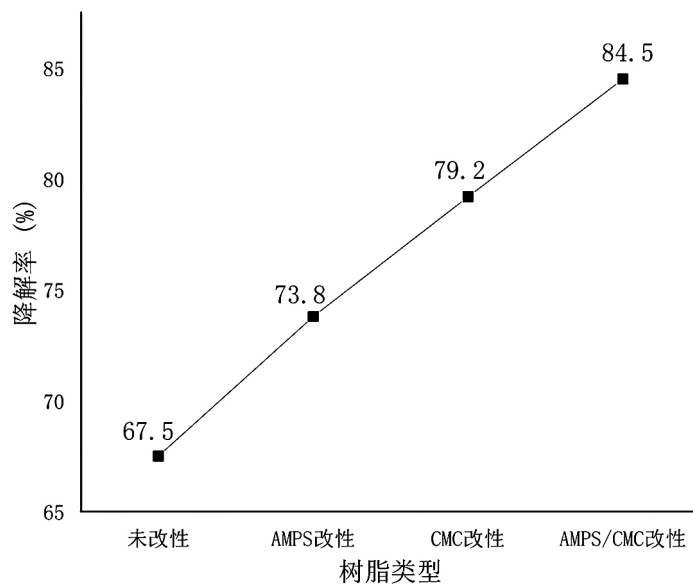


图8 不同树脂用土埋法的降解情况

Figure 8 Degradation of different resins using the soil burial method

2.7 土壤保水剂对绿豆种植生长的影响

为了考察吸水树脂用作土壤保水剂的效果,将其应用于绿豆的室内种植试验。由图9可以观察得到,在加入同样130mL水的情况下,添加了改性高吸水树脂土壤保水剂的3号碗中,表面看不到水,全部吸进土壤中,且土壤膨胀体积更大。而未添加土壤保水剂的空白样土壤,由于吸水能力弱,大量的水留在土壤表面,可见土壤保水剂具有明显的吸水保水、固土作用。

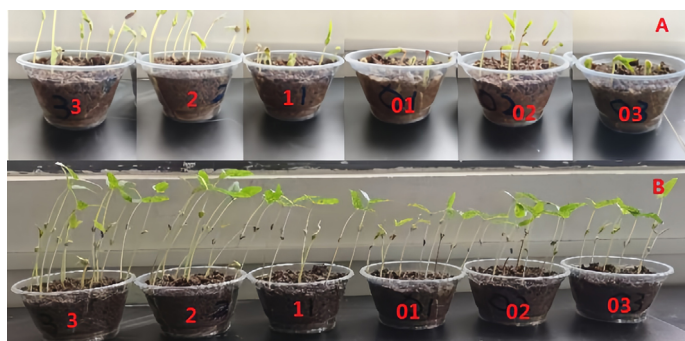


注：第1天，3为添加土壤保水剂，03为空白样。

图9 加入相同水量后土壤的吸水状态

Figure 9 The state of water absorption of the soil when the same amount of water is added

如图10所示，添加土壤保水剂的绿豆生长得更好，发芽率和生长高度也更高。研究分析得出，树脂与土壤混合吸收水分时，可以吸收大量土壤中的自由水，当环境缺水时，溶胀的吸水树脂可释放出水分，在试验后期向豆芽供水，从而使豆子后期持续生长，且生长速度比同期更快。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。



注：1，2，3为添加土壤保水剂，01，02，03为空白样 A组种植4天，B组种植6天。

图10 土壤保水剂用于绿豆的种植试验

Figure 10 Soil water-retaining agent was used in experiments with mung beans

图11为保水剂对绿豆根系的影响。由图可见，添加了土壤保水剂的根系发达，未改性组的根系比较光洁，代表改性树脂的土壤组可以提高绿豆苗根系汲取营养的能力，除此之外施加了改性树脂的样品和未改性样品相比，根茎生长高度和发芽率

都有明显提升，高吸水树脂作为土壤保水剂可以促进根系发育，促进植物生长。



图 11 土壤保水剂对绿豆根系生长的影响（第8天）（A加了土壤保水剂样品，B为空白样品）

Figure 11 Effect of soil water retaining agent on root growth of mung bean (A is the experimental group, B is blank group)

3 结论

（1）经过土壤环境吸液测试，研究表明树脂在泥水环境中吸液能力较强，吸液最多的是AMPS改性树脂；树脂与土壤混合物吸水时，通过空白对照，发现AMPS/CMC改性树脂能够更好地帮助土壤吸水；结合混合物保水实验，与不加土壤保水剂的土壤进行对比，AMPS/CMC改性树脂可有效帮助土壤吸水和保水，延长水分自然蒸发的时间，可应用在农业中，减少土壤灌溉次数，还能保持土壤湿润松散。

（2）研究吸水树脂在土壤中的应用，经AMPS/CMC任意一种或两种改性剂改性的吸水树脂都可有效帮助绿豆发芽，改良土壤结构，吸收土壤中的自由水来防止水分蒸发，还用这些水延长豆芽生长时间，保持豆芽活力，促进植物根系生长。

（3）土壤微生物降解实验表明，AMPS和CMC改性的吸水树脂都具有较强的可降解性能。

参考文献

- [1] 陆焯嘉. 未来气候变化对全球干旱及粮食作物需水量的影响评估 [D]. 西北农林科技大学, 2021.
- [2] 国家统计局. 供水用水情况 [DB/OL]. [2022-03-21]. <https://data.stats.gov.cn/easyquery.htm>.
- [3] 陈亚宁, 李玉朋, 李稚, 等. 全球气候变化对干旱区影响分析 [J]. 地球科学进展, 2022, 37 (2): 111-119.
- [4] 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.
- [5] 郭露露. 胡麻饼粕基高吸水树脂的制备及应用研究 [D]. 西北师范大学, 2022.
- [6] 黄强. 一种新型土壤改良剂的制备及性能研究 [J]. 环境污染与防治, 2022, 44 (1): 55-60, 91.
- [7] 郭玉. 耐盐性高吸水树脂的制备及对高盐废水的吸附行为研究 [D]. 青岛科技大学, 2022.
- [8] 何源. 有机无机复合环境友好型可降解高吸水树脂的制备及性能研究 [D]. 武汉工程大学, 2017.
- [9] Hou Xianqing, Li Rong. Effects of Autumn Tillage with Mulching on Soil Water, Temperature and Nutrient and Potato Growth (Article) [J]. Nongye Jixie Xuebao/Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51 (12): 262-275.
- [10] 宁峰. 纤维素基高吸水树脂的制备及其性能表征 [D]. 南昌大学, 2020.
- [11] YuZ, LiuC, He J, et al. Effect of clay on AA-AM-AMPS porous superabsorbent resin (Article) [J]. Hecheng Shuzhi Ji Suliao/China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 34 (6): 39-42.
- [12] 李华. 保水剂对土壤性质及含水量的影响研究 [J]. 农业与技术,

- 2023, 43 (18) : 22–25.
- [13] Ma M, Mukerabigwi J F, Huang R, et al. Eco-Friendly Superabsorbent Synthesis Based on Polysaccharides [J] . J Polym Environ, 2020 (28) : 2801–2809.
- [14] Dongdong Cheng, Yan Liu, Guiting Yang, et al. Water- and Fertilizer- Integrated Hydrogel Derived from the Polymerization of Acrylic Acid and Urea as a Slow-Release N Fertilizer and Water Retention in Agriculture [J] . J. Agric. Food Chem, 2018 (66) : 5762–5769.
- [15] 王丹. 纤维素改性耐盐性高吸水树脂的合成及性能研究 [D] . 中国林业科学研究院, 2006.

Preparation and Performance and Application Research of Environmentally Friendly Acrylic Superabsorbent Resin

Huang Guofeng¹ Sun Zhangying¹ Lei Xin¹ Qing Wenxia¹
Cui Lin¹ Chen Huijun¹ Yue Ying¹ Chen Ying¹
Liao Luhong^{1,2} Dai Yi^{1,3}

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing;
2. Ningbo Jingfa New Material Technology Co., LTD., Ningbo;
3. Chongqing Jianfeng Industrial Co., LTD., Chongqing

Abstract: The modified acrylic super absorbent resin was prepared by aqueous

solution polymerization with 2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid (AMPS) and carboxymethyl cellulose (CMC) containing strong hydrophilic and salt tolerant groups as modifiers. the absorption ratio of the prepared resin in deionized water and normal saline increased from 1496 g/g and 129 g/g before modification to 2944 g/g and 275g / g respectively, and the absorption ratio of soil leaching solution was 267.3 g/g. At the same time, the study on the application of the water absorbent resin in the planting of legumes found that the soil using the modified water absorbent resin can improve the germination rate of mung beans and soybeans and prolong its survival time. After 20 days of soil burial, the water absorbent resin can be degraded. At 38 °C , the modified acrylic resin can be degraded by 76% under the action of cellulase for 6 hours. It can be seen that the modification improves the liquid absorption capacity, salt resistance and degradation performance of acrylic water absorbent resin. As a soil water retaining agent, the water absorbent resin can improve the soil environment, save agricultural water and help agricultural development. It has important social value and environmental significance.

Key words: Water absorbent resin; Acrylic acid; 2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid (AMPS); Carboxymethyl cellulose (CMC); Biodegradable