

# 农用低成本超强吸水剂的制备工艺

刘碧华, 汤培平, 林康英, 游淳毅, 刘瑞聪

(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 概述了合成类吸水树脂在农用上的进展, 提出采用低成本且工艺成熟的水溶液法, 以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)为基体、接枝可溶性淀粉进行三元单体共聚, 经钠基膨润土改性, 复合引发剂、复合交联剂制备低成本、易降解的合成类吸水性树脂。经实验改进和工艺条件优化后, 树脂吸去离子水倍率可达 1 940.9 g/g, 吸自来水 899.8 g/g。采用红外光谱仪、热重分析仪、扫描电镜、X 射线衍射仪等分析手段对合成树脂进行了分析表征, 证实了产物为淀粉、丙烯酸及丙烯酰胺的共聚物。

**关键词:** 淀粉; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 钠基膨润土; 生物降解性; 吸水剂

中图分类号: TQ 320.61

文献标识码: A

文章编号: 1005-9954(2013)03-0020-05

DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2013.03.005

## Preparation of agricultural low-cost super water absorbent

LIU Bi-hua, TANG Pei-ping, LIN Kang-ying, YOU Chun-yi, LIU Rui-cong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

**Abstract:** The utilization status of the synthetic absorbent resin in agricultural applications was summarized. An improved process of three monomer copolymer system was proposed by using an aqueous solution polymerization. These three monomers are soluble starch, acrylic acid and acrylamide, which are modified by sodium bentonite, using a composite initiator and cross-linker. By improving the experiments and optimizing the process conditions, the absorption rate of the synthetic absorbent resins is up to 1 940.9 g/g in deionized water, and 899.8 g/g in tap water. In addition, the structure and performance of the synthetic absorbent resin were characterized by using infrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis, scanning electron microscopy and X-ray diffraction, which shows that it is a copolymer of starch, acrylic acid and acrylamide.

**Key words:** starch; acrylic acid; acrylamide; sodium bentonite; biodegradable; synthetic absorbent resins

合成类吸水性树脂(简称 SAR)是近几十年迅速发展的一种新型功能高分子材料,轻度交联的网状高分子链具有线型和体型 2 种结构,具有吸水保水的作用。当凝胶中水分释放殆尽,只要分子链未被破坏,其吸水能力就可恢复<sup>[1-2]</sup>。我国干旱、少雨地区造林因缺水致使成活率甚低,急需低成本性能优良的吸水保水材料。

很多报道验证了吸水剂吸收的水分能被作物吸收利用。邹新禧<sup>[3]</sup>的研究表明:吸水饱和的吸水剂可成为一定弹性的凝胶,根据吸水特征曲线,在 0—15 MPa 所吸持的水分质量分数约占 98%。这表明从理论上来说,吸水剂所吸持的水分几乎可全部为植物吸收利用。李云开等<sup>[4]</sup>认为,吸水剂不仅能增

强土壤的吸水能力,提高土壤的吸水速度,而且能缓慢释放出大部分水量,成为作物吸收利用的有效水。因此,开发成本低、可降解、吸水性能好的农用吸水剂对全球生态平衡、可持续发展具有非常重要的意义。

我国的淀粉、黏土资源非常丰富,廉价易得。为改善合成类吸水剂生产成本高、不易降解等问题<sup>[5]</sup>,本文选用可溶性淀粉、钠基膨润土及其他单体接枝共聚,在此基础上采用复合引发剂和复合交联剂,制备低成本性能优良的农用吸水性树脂。由于多种基团的协同作用,使得吸水性能优良,成本低,且易降解为小分子<sup>[6]</sup>,最终可通过生物分解而彻底降解,对土壤影响小。

收稿日期: 2012-06-08

作者简介: 刘碧华(1988—),女,硕士研究生,研究方向为化工过程设计与开发; 汤培平(1956—),男,教授,通信联系人,电话: 15359864320, E-mail: pp\_tang@xmu.edu.cn。

## 1 实验

### 1.1 SAR 的制备

其工艺流程如图 1 所示。

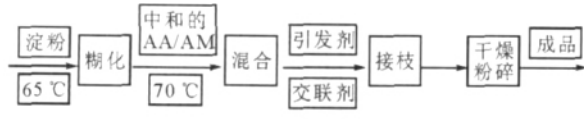


图1 SAR 制备工艺流程图

Fig. 1 Process flowsheet of SAR

吸水倍率  $A$  ( $g/g$ ) 按下面公式计算:

$$A = \frac{m_1}{m} \quad (1)$$

式中:  $m_1$  为树脂吸的水的质量,  $g$ ;  $m$  为树脂的质量  $g$ 。

### 1.2 工艺条件的选择

影响吸水剂性能的因素主要有单体质量分数、糊化水量、引发剂用量、反应温度、交联剂用量等<sup>[7-9]</sup>。在正交实验的基础上,对影响显著的因素进行“单因素考察实验”。

#### (1) 单体质量分数对 SAR 吸水性能的影响

实验结果如图 2 所示。单体质量分数太低,合成诱导期长,不易交联,SAR 水溶性较大。增加单体质量分数可加快反应速度,当达到 19% 时最佳。但若继续加大单体质量分数,不仅聚合过程散热困难,易起爆聚,且各物质间自交联程度也加大,反而降低吸水倍率。

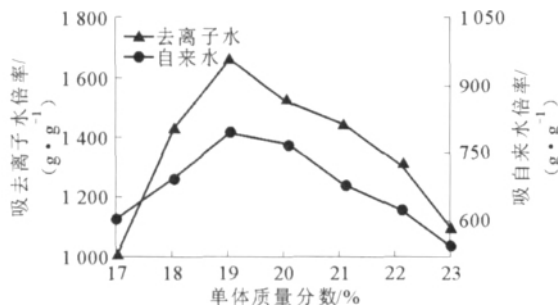


图2 单体质量分数对 SAR 性能的影响

Fig. 2 Effect of monomer mass fraction on performance of SAR

#### (2) 糊化水量对 SAR 吸水性能的影响

结果如图 3 所示,当糊化水量过低,淀粉颗粒吸水不充分,不能充分膨胀,不利于溶剂的渗入和分子间氢键的断裂及胶束结构的破坏,部分淀粉没有糊化,接枝效果不佳;随着糊化水量增加,淀粉逐渐糊化成均匀的胶体溶液,40 g 时效果最佳。而当糊化水量过多时,引发剂质量分数降低,聚合反应不易进行,引起吸水量降低。

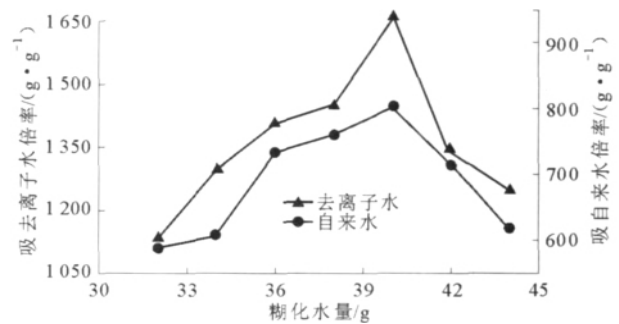


图3 糊化水量对 SAR 性能的影响

Fig. 3 Effect of gelatinized water's mass on performance of SAR

#### (3) 引发剂用量对 SAR 吸水性能的影响

如图 4 所示,引发剂用量关系吸水性能和反应速率。太少时,反应体系活性中心少,聚合慢,交联度低;加大用量可加快聚合,同时过量的引发剂与活性链会发生链转移和链终止,单体聚合度降低,相对分子质量减小,降低吸水率。用量为 0.11 g 时最优。

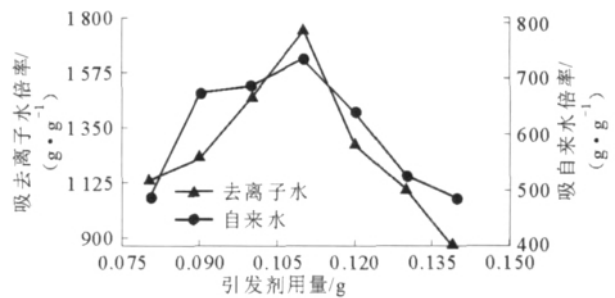


图4 引发剂用量对 SAR 性能的影响

Fig. 4 Effect of initiator's mass on performance of SAR

#### (4) 聚合接枝温度对 SAR 吸水性能的影响

如图 5 所示,70℃ 为最优。当温度高时,引发剂分解速率提高,聚合快,但同时链转移的可能性亦随之增加,导致聚合物相对分子质量偏小。而相对分子质量对吸水性能的影响尤为显著。因此过高的反应温度会降低产品吸水率。当温度过低时,反应聚合过慢,降低了时空产率。

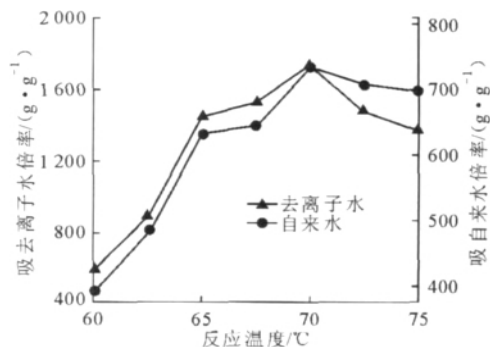


图5 反应温度对 SAR 性能的影响

Fig. 5 Effect of polymerization temperature on performance of SAR

(5) 交联剂用量的实验

如图 6 所示,用量太少致交联密度低,聚合物中可溶性线型大分子较多,未形成坚实的网络结构,吸水率小。随着用量增加,构建了合适的大分子网络结构,吸水增加;但当用量过大时,交联密度太大导致聚合物网络空间变小,溶胀性变差,吸水倍率也随之减小。故最优用量为 0.011 g。

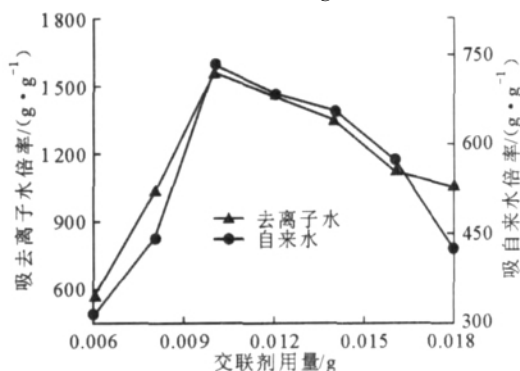


图 6 交联剂用量对 SAR 性能的影响

Fig. 6 Effect of cross-linker's mass on performance of SAR

1.3 工艺条件的改进与优化

(1) 添加钠基膨润土

以期通过加入无机盐改善吸水树脂的综合性能,降低成本,扩大其应用领域。钠基膨润土可发挥其多官能团作用(层状结构、表面活性点、层间永久电荷和可变电荷等),可和交联剂共同对树脂的交联密度发挥协同作用。Flory 在研究其溶胀能力时,提出了式(2)<sup>[10]</sup>:

$$Q_m^{5/3} = \frac{[i\sqrt{S}/(2V_n)]^2 + (1/2 - X_1)/V_1}{V_e/V_0} \quad (2)$$

式中:  $Q_m$  为吸水倍率, mL/g;  $V_n$  为结构单元体积;  $S$  为外部溶液的电解质的离子强度;  $i/V_n$  为固定在高分子上的电荷浓度;  $V_e/V_0$  为树脂的交联密度;  $(1/2 - X_1)/V_1$  为水与高分子电解质的亲和力。

根据 Flory 关系式可知 SAR 吸水能力与离子渗透压成正比,与树脂对水的亲和力成正比,与材料的交联密度成反比。

如图 7 所示,添加钠基膨润土可使树脂网络中的电荷浓度增大,从而渗透压增大。在引发剂、交联剂作用下,高岭土可以利用表面和层间的活性点与单体反应,形成以膨润土细粉为网络交联点的适度交联的吸水网络,因此添加适量是有益于吸水剂性能的提升。从图 7 可知,1 g 为最佳,若超过 1 g 时,交联密度太大,该因素对树脂吸水性能占主导作用,且膨润土的空间阻碍性也很大,因此随着膨润土加

入量的增大,吸水倍率降低。

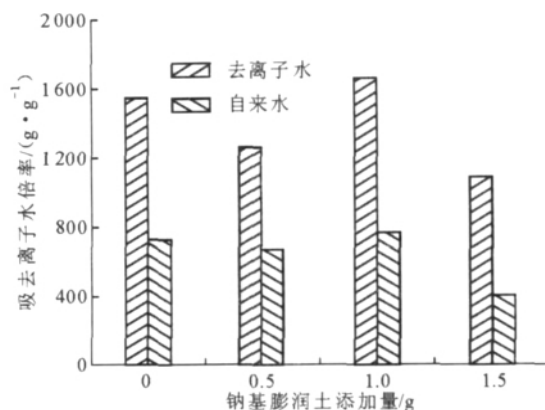


图 7 钠基膨润土添加量对 SAR 性能的影响

Fig. 7 Effect of sodium bentonite's mass on performance of SAR

(2) 复合引发剂

引发剂是指靠自身分解来引发链式聚合的物质。共复合引发剂可以改善高吸水性树脂的性能,是开发高性能树脂的一个途径。本实验考察不同配比的水溶性引发剂和氧化还原引发剂。

实验结果如表 1 所示。实验发现,亚硫酸氢钠比过硫酸铵的引发速率要快,将聚合接枝反应时间由 30 min 缩短到约 15 min。若只加亚硫酸氢钠引发剂,反应很快出现黏稠,但是交联成的凝胶水溶性较大,强度差。实验表明过硫酸铵和亚硫酸氢钠质量比以 0.08:0.08 为配比最佳。

表 1 引发剂对 SAR 性能的影响

Table 1 Effect of initiators on performance of SAR

引发剂种类	引发剂加入量/g	吸去离子水倍率/(g·g <sup>-1</sup> )	吸自来水倍率/(g·g <sup>-1</sup> )
过硫酸铵	0.11	1 663.7	766.8
亚硫酸氢钠	0.11	不能生成水不溶性的凝胶状吸水剂	
过硫酸铵/亚硫酸氢钠	0.11/0.11	1 488.9	704.3
过硫酸铵/亚硫酸氢钠	0.08/0.08	1 713.4	797.9
过硫酸铵/亚硫酸氢钠	0.055/0.055	1 130.8	674.4

(3) 复合交联剂

超强吸水剂是含有强亲水基团、轻度交联的三维网状结构。大小适中、均匀的网络结构有利于吸水,而交联剂是形成三维网状结构的关键。几种交联剂混合使用,可获得最佳综合效果。本实验选择加入硼酸与 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),按一定配比达到最佳的交联效果。

从表 2 可知,复合交联剂的效果明显优于单一交联剂。这是由于小分子硼酸与大分子长链的 MBA 协同作用使交联网状不至于过密或过松。二者质量比为 0.010:0.010 时,树脂性能最优,吸去离子水达 1 940.9 mL/g,自来水 899.8 mL/g。

表 2 交联剂对 SAR 性能的影响

Table 2 Effect of cross-linkers on performance of SAR

交联剂种类	交联剂 加入量/g	吸去离子水 倍率/(g·g <sup>-1</sup> )	吸自来水 倍率/(g·g <sup>-1</sup> )
MBA	0.010	1 713.4	797.9
MBA& 硼酸	0.010 + 0.005	1 850.6	894.6
MBA& 硼酸	0.010 + 0.010	1 940.9	899.8
MBA& 硼酸	0.010 + 0.015	1 808.1	590.1

## 2 仪器分析及表征

### 2.1 SAR 的红外表征

将淀粉、SAR 经 KBr 压片制样后测 IR 谱图,如图 8 所示。二者均在 3 400 cm<sup>-1</sup> 左右有很强的—OH 特征峰,在 2 950 cm<sup>-1</sup> 和 2 900 cm<sup>-1</sup> 附近有亚甲基伸缩振动峰,只是吸收强弱不同。SAR 的图谱除保留了淀粉特征峰之外,在 1 562, 1 671 cm<sup>-1</sup> 内出现羧酸和酰胺基的 C=O 伸缩振动吸收谱带,在 1 407 cm<sup>-1</sup> 出现伯酰胺的 C—N 伸缩振动谱带,3 212 cm<sup>-1</sup> 附近出现 AM 中—NH 伸缩振动峰。由此可以初步证明,该 SAR 为淀粉和 AA,AM 的接枝物。

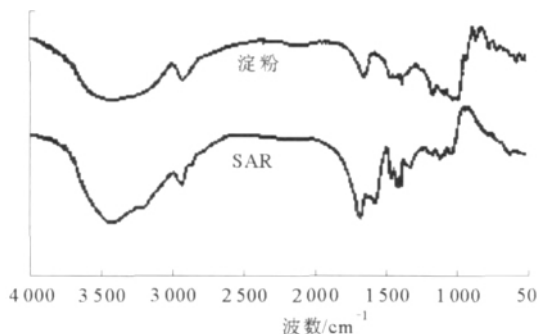


图 8 可溶性淀粉及 SAR 的 FTIR 图

Fig. 8 FTIR Spectrum of starch and SAR

### 2.2 SAR 的热重表征

热重表征结果如图 9 所示。SAR 在 0—120 °C 质量损失 0.48%,这可能是由于样品中含水和其他低沸点溶剂挥发引起的;在 120—240 °C 时样品无明显质量损失,仅为 4.72%,是因为该阶段温度还没达到样品分解温度;而 240 °C 之后,样品出现明显分

解,质量损失是 50.41%,且这个分解范围比较大,一直到 500 °C 才结束。这是由于样品中淀粉和接枝的丙烯酸(钠)/AM 分解引起;当超过 500 °C 一直到 600 °C,被测样品质量趋于稳定,质量损失仅 2.1%,说明这个阶段基本没有分解。因此,SAR 热稳定性能很好。

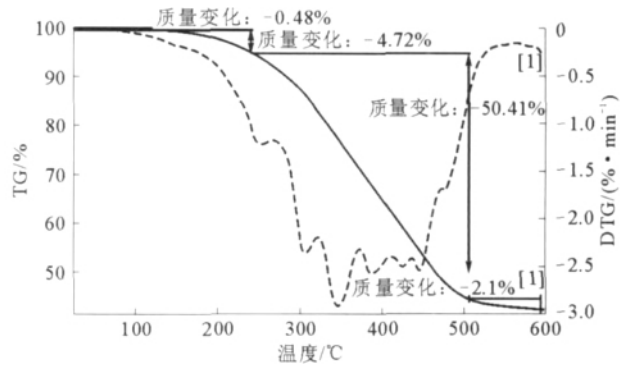


图 9 SAR 的 TG-DTG 曲线

Fig. 9 TG-DTG curve of SAR

### 2.3 SAR 的 X 射线衍射表征

从淀粉、SAR 的 X 射线衍射谱图(图 10) 可得,淀粉的 X 射线衍射图在 14.060 7°, 16.960 9°, 19.608 3°, 22.150 7° 和 24.128 9° 处分别存在结晶峰,说明淀粉中存在一定的结晶结构;而 SAR 衍射图中没有出现明显结晶峰,只在 19.898 8° 和 26.820 5° 处稍呈现吸收峰。说明接枝共聚后,破坏了淀粉的结晶结构,变成无定型结构。这说明干燥后的 SAR,单体淀粉颗粒的结晶结构已受到破坏,使其结晶度降低,接枝产物趋于无定型,由此也可说明淀粉与其他单体发生接枝反应。

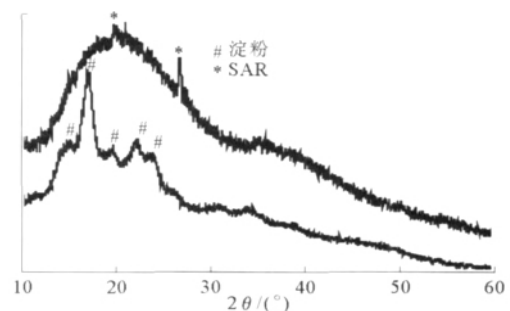


图 10 淀粉及 SAR 的 X 射线衍射图

Fig. 10 X-Ray diffraction pattern of SAR

### 2.4 SAR 的扫描电镜表征

由图 11,12 可知,AA/AM 支链分子有的紧密包裹在淀粉颗粒表面上,有的已渗透到淀粉颗粒的内部。SAR 表面有褶皱,凸起和空洞,具有网状机构,这种结构有利于吸水过程的发生。



图 11 SAR 的扫描电镜照片 (×2 000)

Fig. 11 SEM photo of SAR (×2 000)

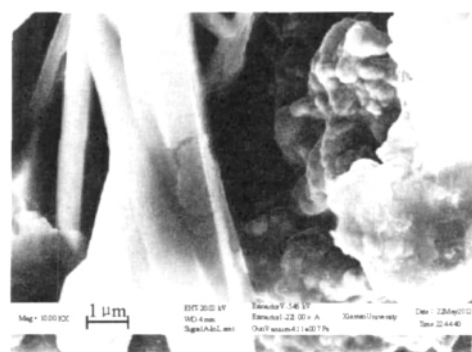


图 12 SAR 的扫描电镜照片 (×10 000)

Fig. 12 SEM photo of SAR (×10 000)

### 3 结论

(1) 最优工艺条件: 淀粉 3.0 g, AA 13.0 g, AM 19.0 g, NaOH 6.14 g, 纳基膨润土 1.0 g, 过硫酸铵、亚硫酸氢钠各 0.08 g, MBA 和硼酸各 0.01 g; 糊化温度 65 °C, 聚合温度为 70 °C。制备的 SAR 性能稳定, 吸去离子水达 1 940.9 mL/g, 吸自来水 899.8 mL/g。

(2) 通过 FTIR 光谱表征可知淀粉与 AA/AM 发生了接枝共聚反应。

(3) 对样品的 TG-DTG 分析可知, SAR 在 600 °C 之内的质量损失仅为 57.7%, 热稳定性佳。

#### 【上接第 19 页】

均粒径仅为 22.18 nm, 即在实验条件为: 助表面活性剂 3.0 g, 搅拌时间 12 min, 温度 30 °C, 搅拌速度 300 r/min, 甲醇质量分数为 5% 制备得到的甲醇微乳柴油黏度指数最稳定。

#### 参考文献:

[1] 潘芝贵, 邵毅明, 吴岳伟. 柴油-甲醇混合燃料对发动机性能的影响研究[J]. 公路与汽运, 2009, 13(1): 16-20.  
 [2] 李忠, 谢克昌. 煤基醇醚燃料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.  
 [3] 裴玉姣. 甲醇在柴油机上应用的技术进展[J]. 内燃机

(4) 对样品进行 XRD 分析得, 淀粉与其他单体发生接枝反应而破坏了晶体结构, 趋于无定形态。

(5) 从产物 SEM 图可知, AA/AM 支链分子已接枝在淀粉上, SAR 表面有褶皱, 凸起和空洞, 具有吸水保水的网状结构。

#### 参考文献:

[1] BENHUR M, KEREN R. Polymer effects on water infiltration and soil aggregation [J]. Soil Science Society of America Journal, 1997, 61(2): 565-570.  
 [2] LEVIN J, BENHUR M, GAL M, et al. Rain energy and soil amendments effects on infiltration and erosion of three different soil types [J]. Australian Journal of Soil Research, 1991, 29(3): 455-465.  
 [3] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.  
 [4] 李云开, 杨培岭, 刘洪禄. 保水剂农业应用及其效应研究进展[J]. 农业工程学报, 2002, 18(2): 182-187.  
 [5] ZHENG Yian, LI Ping, ZHANG Junping, et al. Study on superabsorbent composite. XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites [J]. European Polymers Journal, 2007, 43(5): 1691-1698.  
 [6] 童旭卿, 张小红. 生物降解高吸水性树脂的研究进展[J]. 化工进展, 2005(5): 1-3.  
 [7] 原金海, 龙彦辉, 卢明海. 淀粉-膨润土系超强吸水剂的研制[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2008, 45(6): 1375-1381.  
 [8] 魏月琳, 吴季怀, 黄昀昉. 高岭土/聚丙烯酸高吸水材料合成及表面改性[J]. 矿物学报, 2005, 25(4): 379-384.  
 [9] 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]. 长春: 吉林大学, 2011.  
 [10] FLORY P J. Principles of polymer chemistry [M]. New York: Cornell University Press, 1953.

与配件, 2011(9): 27-29.

[4] 袁凯. 微乳化油的配制与性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.  
 [5] 余锦锦. 超声及表面活性剂对柴油微乳化的影响[D]. 南京: 南京工业大学, 2005.  
 [6] 牛建娜. 乳化柴油的制备原理及工艺研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2005.  
 [7] CHIARAMONTI D. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25(6): 85-99.