

腐植酸保水剂的制备及性能测试

杨恩威, 高丽娟*, 李海茹, 李雪, 孟凡童, 李秋菊 (辽宁科技大学化工学院, 辽宁鞍山 114051)

摘要 [目的]为了提供农林用的优质保水保肥材料。[方法]以丙烯酸-丙烯酰胺和腐植酸为原料,采用水溶液聚合法合成聚(丙烯酸-丙烯酰胺-腐植酸)型多功能复合保水剂,利用红外光谱和吸水倍率对所制备的保水剂进行表征。[结果]制备的腐植酸保水剂具有良好的耐温耐盐性,对蒸馏水的吸收倍率为 1 180 g/g,达 50% 饱和吸水量的时间是 6.5 min,达 90% 饱和吸水量的时间是 22.0 min,对 0.9% 盐水吸收倍率为 110 g/g;红外光谱分析表明,腐植酸参与聚合反应,与高吸水树脂接枝到一起,所制备的腐植酸型保水剂是化学键合型腐植酸保水剂。[结论]该工艺制备的保水保肥剂能够很好地适用于农林。

关键词 腐植酸;保水剂;接枝;吸水倍率

中图分类号 S181.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)14-06117-02

Synthesis and Characterization of Humic Acid Superabsorbent

YANG En-wei et al (School of Chemical Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114051)

Abstract [Objective] The research aimed to provide high quality fertilizer and water superabsorbent polymer for agriculture and forestry. [Method] Humic acid superabsorbent polymer (P(AA/AM-HA)) and superabsorbent polymer (P(AA/AM)) were synthesized by aqueous solution polymerization method using acrylic acid (AA), acrylamide (AM) and humic acid (HA) as raw material. P(AA/AM-HA) and P(AA/AM) were characterized by Fourier translation infrared spectroscopy. [Result] P(AA/AM-HA) synthesized had a good saline tolerance. Its water absorbency in distilled water and 0.9% saline solution was 1 180 and 110 g/g, respectively. P(AA/AM-HA) achieved half saturation in 6.5 min and 90% saturation in 22 min. Graft rization between P(AA/AM) and HA was demonstrated by infrared spectrum. [Conclusion] The superabsorbent polymer synthesized by this method could be used in agriculture and forestry.

Key words Humic acid; Water retention agent; Grafting; Water absorbency

低碳经济是以低能耗、低污染、低排放为基础的经济模式,更是一场涉及生产方式、生活方式和价值观念的全球性革命。腐植酸具有刺激植物生长、增强作物抗逆性、改善土壤结构、提高土壤的保水保肥能力等作用^[1]。同时,它利用其缓释作用与肥料、农药复合,减少肥料和农药的使用,是天然的低碳材料^[2]。

保水剂作为一种亲水性高分子材料,相对于传统保水材料具有更强的吸水保水能力。保水剂施入土壤之后能够减少灌溉次数,防止水分渗漏和流失,而且可以促进土壤团粒体的形成,改善土壤结构,多次重复吸水。此外,保水剂对 N、P、K 有较强的吸附作用,降低其流失量。当土壤中养分较充足时,保水剂吸附养分起保蓄作用。当植物生长需要土壤供给养分时,保水剂将其吸附的养分通过交换作用供给植物。因此,保水剂是低碳研究领域引人注目的方向之一^[3-4]。普通保水剂对环境中的电解质很敏感,同时成本高,限制其广泛应用。笔者以丙烯酸、丙烯酰胺和腐植酸为原料,采用水溶液聚合法合成了聚(丙烯酸-丙烯酰胺-腐植酸)型多功能复合保水剂,并且通过与非腐植酸型保水剂对比证实了腐植酸型保水剂的保水耐盐能力,为农业生产提供优质保水保肥材料。

1 材料与方法

1.1 原料和仪器 丙烯酸 AA(化学纯)使用前减压蒸馏;丙烯酰胺 AM(分析纯)、N-N 亚甲基双丙烯酰胺 MBA(分析纯)、过硫酸钾 KPS(分析纯),均从上海阿拉丁试剂购得。供

试腐植酸 HA 从褐煤中提取。其他试剂均为分析纯。傅里叶红外光谱仪 WQF-200,由北京第二光学仪器厂生产。

1.2 腐植酸的制备 称取褐煤 15 g,加入 200 ml 浓度 1.5% NaOH 溶液,在 50 °C 条件下搅拌 1 h,离心,过滤得到腐植酸钠溶液,加适量盐酸,离心,过滤,得到腐植酸沉淀,用蒸馏水洗涤若干次后干燥,得到腐植酸备用。

1.3 腐植酸保水剂的制备 分别将 1.166 6 g NaOH、0.258 9 g AM、0.008 7 g MBA 和蒸馏水加入小烧杯中,再分别加入 0.262 5 g HA、19 ml 浓度 15.18% 的 AA。最后,加入 0.023 1 g KPS,搅拌均匀后转入 250 ml 三口烧瓶中,通入氮气,40 °C 温度下磁力搅拌 20 min 后开始升温,直至生成胶团状物质无法搅拌。将反应产物用蒸馏水清洗以除去残留的试剂、单体等物质,干燥后备用。

1.4 腐植酸保水剂的性能检测

1.4.1 吸水倍率的测定。采用自然过滤法,测试吸水性树脂的吸水倍率。称 0.15 g 树脂(40~60 目),放入 1 L 烧杯中,加入去离子水,室温下静置待溶胀饱和,用筛网将剩余的水滤去。吸水倍率以 Q 表示。

$$Q = (m_1 - m_2) / m_1$$

式中, m_2 为树脂吸水后的质量; m_1 为树脂吸水前的质量。向上述 1 L 烧杯中加入浓度 0.9% 生理盐水,按以上方法测定吸盐倍率。

1.4.2 吸水速率的测定。称取 0.100 0 g 样品于 100 目筛网中,然后将其浸在足量的蒸馏水中,每过一段时间将其取出,滤干水分后称重,研究吸水倍率与时间的关系。

1.4.3 释水速率的测定。取定量样品,加入蒸馏水中,待其饱和后过滤掉剩余的蒸馏水,将样品放置在空气中干燥,每过一段时间称重,研究释水倍率与时间的关系。

1.4.4 红外光谱的测定。采用溴化钾压片法,测定腐植酸

基金项目 辽宁科技大学创新创业资助项目。

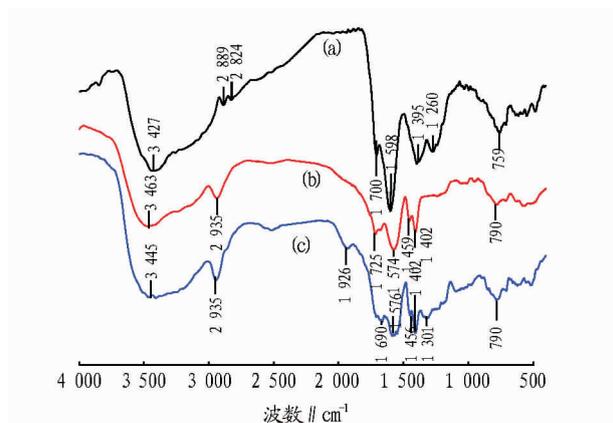
作者简介 杨恩威(1990-),男,辽宁大石人,本科生,专业:应用方面的化学。*通讯作者,教授,博士,硕士生导师,从事褐煤腐植酸的提取与应用方面的研究,E-mail:gljbz@sina.com。

收稿日期 2013-03-03

保水剂的红外光谱。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析 从图1可以看出,a为HA的红外光谱曲线,3 300~3 500 cm^{-1} 为氢键OH结合的特征吸收峰,1 700 cm^{-1} 为羧基、羰基和醛基的C=O伸缩振动,1 598 cm^{-1} 为芳香性C=C振动峰,1 395 cm^{-1} 为羟基-OH振动和酚羟基的C-O振动,1 260 cm^{-1} 为磺基振动,HA中存在羧基、羟基、酚羟基、磺酸基。b为SAP树脂红外光谱曲线,其中3 500~3 300 cm^{-1} 归因于丙烯酸-OH和丙烯酰胺-NH₂,2 935 cm^{-1} 为脂肪C-H的伸缩振动,1 725 cm^{-1} 为羧基的C=O伸缩振动,1 459 cm^{-1} 为脂肪CH₂变形,1 402 cm^{-1} 为酰胺基C-N伸缩吸收。c为SAP/HA树脂红外光谱曲线,其中3 500~3 300 cm^{-1} 归因于丙烯酸-OH和丙烯酰胺-NH₂和HA中氢键结合的-OH的特征峰,2 933 cm^{-1} 为脂肪C-H的伸缩振动,1 680 cm^{-1} 为羧基的C=O伸缩振动,1 576 cm^{-1} 为芳香性C=C振动峰,1 456 cm^{-1} 为脂肪CH₂变形,1 402 cm^{-1} 为酰胺基C-N伸缩吸收,1 301 cm^{-1} 为烷基芳基醚振动,表明HA接枝到树脂内部,而不是物理填充在树脂中。



注:a~c分别表示HA、SAP、SAP/HA。

图1 红外光谱曲线

2.2 保水剂的吸水速率与失水速率 从图2可以看出,腐植酸型保水剂(SAP/HA)比非腐植酸型保水剂(SAP)的吸水速率快,在最初20 min内SAP/HA吸水倍率上升很快,且基本达到饱和,但在20~80 min内存在缓慢上升趋势;而SAP在40 min才基本达到饱和。产生这种现象的原因在于:在SAP/HA中腐植酸与高吸水性树脂混合均匀,它们之间形成的烷基芳基醚交联结构在整个加腐植酸的树脂颗粒中均匀地分布,并且这种交联结构具有一定的疏水性,均匀地降低了加腐植酸高吸水性树脂吸水后产生糊化现象的可能性,使水分子能够快速渗透到高吸水树脂颗粒内部,因而其吸水速率比SAP快。当SAP/HA吸水达到一定程度后,其三围交联网络

的膨胀速率较慢,此时其吸水速率较慢,因而存在吸水倍率缓慢上升的区域。从图3可以看出,SAP/HA的释水速率比SAP慢。从吸水 and 释水速率2个因素来看,SAP/HA更有利于吸水保水,更适合作农业保水剂。

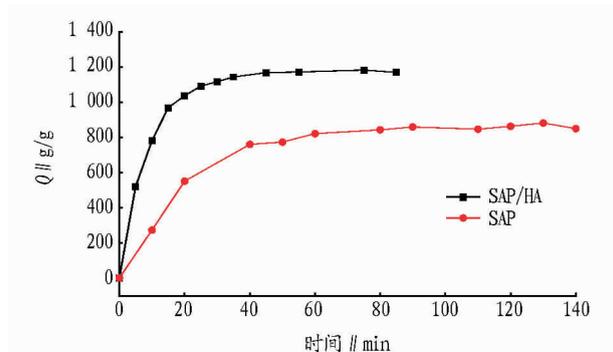


图2 保水剂的吸水速率曲线

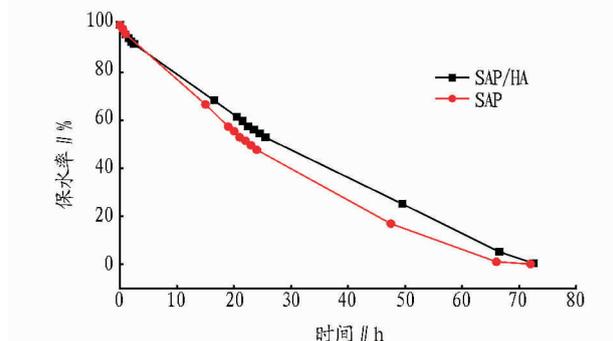


图3 保水剂的释水速率

3 结论

该工艺制备的腐植酸保水剂具有良好的耐温耐盐性,对蒸馏水的吸收倍率为1 180 g/g,达50%饱和吸水量的时间是6.5 min,达90%饱和吸水量的时间是22.0 min,对0.9%盐水吸收倍率为110 g/g;红外光谱分析结果表明,腐植酸参与聚合反应,与高吸水树脂接枝到一起,所制备的腐植酸型保水剂是化学键合型腐植酸保水剂。

参考文献

- [1] 李仲谨,李铭杰,王海峰,等. 腐植酸类物质应用研究进展[J]. 化学研究,2009,20(4):103-107.
- [2] 许恩光. 低碳经济模式下腐植酸类农药的作用[J]. 腐植酸,2010(5):1-4.
- [3] 宫丽丹,殷振华. 保水剂在农业生产上的应用研究[J]. 中国农学通报,2009,25(22):174-177.
- [4] XIE L H, LIU M Z, NI B, et al. New environment-friendly use of wheat straw in slow-release fertilizer formulations with the function of superabsorbent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(10):3855-3862.
- [5] 崔爱军,陈香宝,董晶,等. 保水剂在果林育苗中的应用[J]. 园艺与种苗,2011(1):37-38.
- [6] 邹静. 腐植酸保水剂的制备研究[D]. 北京:北京交通大学,2007.