

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.02.034

羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂制备与性能表征

王宇欣 李雪嫒 赵亚楠 王平智
(中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083)

摘要: 以羟丙基甲基纤维素为骨架材料,丙烯酸为接枝共聚单体,过硫酸铵-亚硫酸氢钠为引发剂,聚乙二醇 200 二丙烯酸酯为交联剂,在微波辐射的条件下通过接枝聚合反应制备高吸水性树脂,并对高吸水性树脂的吸液倍率、吸液速率、保水性能以及红外光谱、热稳定性、表观形态进行表征。结果表明,羟丙基甲基纤维素与丙烯酸质量比为 1/7、中和度为 65%、引发剂与丙烯酸质量分数为 1%、交联剂与丙烯酸质量分数为 0.4%、反应时间为 4.5 min 是较优的制备方法,该条件下制备的羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂吸水倍率可达 497.13 g/g,吸盐倍率为 61.70 g/g; 35℃ 条件下,该高吸水性树脂可保水 48 h 以上;重复使用 6 次后,该高吸水性树脂仍具有较高的吸液倍率。

关键词: 羟丙基甲基纤维素; 高吸水性树脂; 微波法; 吸水性能; 形态表征

中图分类号: S278; TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)02-0297-10

Preparation and Performance Characterization of Hydroxypropyl Methyl Cellulose Based Super Absorbent Resin

WANG Yuxin LI Xueyuan ZHAO Ya'nan WANG Pingzhi
(College of Water Conservancy and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Super absorbent resin was prepared by graft copolymerization of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) with acrylic acid as graft copolymer, ammonium persulfate-sodium bisulfite as initiator and polyethylene glycol diacrylate as crosslinker under microwave radiation. The absorbent ratio, absorbent rate and crosslinking rate of super absorbent resin were studied. The water retention properties and IR spectra, thermogravimetric and apparent morphology were characterized. The results showed that the optimum preparation methods were as follows: the mass ratio of HPMC to acrylic acid was 1/7, the neutralization degree was 65%, the mass ratio of initiator to acrylic acid was 1%, the mass ratio of crosslinking agent to acrylic acid was 0.4%, and the reaction time was 4 min and 30 s. Under the optimum preparation conditions, the water absorption ratio of HPMC super absorbent resin could reach 497.13 g/g and the salt absorption ratio was 61.70 g/g. This hydroxypropyl methyl cellulose based super absorbent resin could absorb liquid to reach the state of preservation in 30 min quickly. The super absorbent resin could retain water for more than 48 h at 35℃, 6 h at 55℃ and 5 h at 75℃. After six times of reuse, the water absorption rate of the super absorbent resin could still reach 69.7% of the initial water absorption rate, and the salt absorption rate could still reach 44.2% of the initial salt absorption rate. The super absorbent resin had good reusability. Thermogravimetric analysis showed that the super absorbent resin had good stability at 330℃. The hydroxypropyl methyl cellulose based super absorbent resin had good water absorption, salt resistance, high water retention rate and excellent reusability.

Key words: hydroxypropyl methyl cellulose; super absorbent resin; microwave-assisted; water absorbency; morphological characterization

0 引言

我国是世界上 13 个人均水资源占有量贫困国家之一,水资源的短缺严重地影响了我国农业发展,据统计我国所需灌溉农业种植面积中用水缺口已超过 300 多亿立方米^[1]。高吸水性树脂是一种功能型

收稿日期: 2018-11-05 修回日期: 2018-12-18
基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201503137)
作者简介: 王宇欣(1967—),男,副教授,主要从事农业生物环境与能源工程研究,E-mail: meller@163.com

高分子材料,具有大量亲水基团,可以吸收自身几百甚至上千倍的水分,并在一定的条件下将水分缓慢释放。将高吸水树脂施用在土壤中可以提高土壤保水性能、增加土壤孔隙度,提高土壤微生物活性、增加土壤有机质含量、减少肥料淋失,有利于促进作物正常生长^[2-3]并减少水资源的浪费^[4]。林健等^[5]以弱淋溶土为试验土壤,测定对比了不同添加量下两种吸水树脂对土壤的影响,结果表明,施用两种吸水树脂均可改善土壤的持水、保水性,并提高土壤渗透性能和温度缓解能力。CAO 等^[6]将高吸水树脂施用于黄土高原梯田中,并模拟人工降雨,测定分析吸水树脂对土壤及植物生长状况的影响,结果表明,吸水树脂的施用可以减少降雨造成的地表径流和养分流失,提高土壤抗水侵蚀能力和保肥能力,改善土壤温湿度环境,提高生物量、植被覆盖率及植物种类。岳征文等^[7]通过整体法将尿素、磷酸铵和氯化钾与吸水树脂复合制备复合营养长效保肥吸水树脂,并通过黑小麦栽培试验对比探究了复合吸水树脂对黑小麦的影响,结果显示,施用适量复合吸水树脂可提高黑小麦的株高和生物量,也可提高对 N 和 P 的表观利用率,有利于减少肥料使用量。

高吸水树脂按原料来源可分为 3 类^[8-12],包括天然高分子类、合成聚合类和有机-无机复合类。其中,天然高分子类高吸水树脂是指以淀粉^[13]、纤维素^[14-16]、蛋白质^[17-18]、腐殖酸^[19]、果胶^[20]、壳聚糖^[21-22]、海藻酸^[23-24]、高岭土^[25]等天然有机高分子及其衍生物为原料,通过与丙烯酸、丙烯酰胺等具有亲水基团的单体进行接枝共聚反应制得的吸水树脂。天然分子类高吸水树脂因具有原料来源广、可再生、产物可降解、污染小、耐盐性较好、成本低等优点,已成为目前开发研究的重点。高吸水树脂的制备方法主要包括本体聚合法、溶液聚合法、反相悬浮聚合法、反相乳液聚合法和辐射法,其中辐射法中的微波辐射法^[19-24]具有效率高、速度快、清洁无污染等特点,是目前高吸水树脂制备方法研究的重点方向。与纤维素基高吸水性树脂相比,蛋白质类高吸水性树脂原料预处理复杂,玉米淀粉、马铃薯淀粉等淀粉类高吸水性树脂原料需取自粮食作物,不易于大量生产,壳聚糖、果胶等原料价格与纤维素相比较高。因此,纤维素基高吸水树脂是目前天然高分子类高吸水性树脂的主要研究方向^[26-31]。

目前,纤维素基高吸水树脂主要以羧甲基纤维素为主。鲍莉等^[32]以羧甲基纤维素为骨架材料,丙烯酸为聚合接枝单体,制备了高吸水性树脂,最佳吸蒸馏水倍率达 401 g/g,吸生理盐水倍率达 53 g/g。张春涛等^[33]通过水溶液聚合法制备羧甲基纤维素

钠接枝 AA/AM/SSS 高吸水性树脂,吸水 97 min 后可达到吸水饱和状态,最大吸水倍率达 980 g/g。赵晓坤等^[34]采用溶液聚合法制备羧甲基纤维素-淀粉-丙烯酸超强吸水树脂,吸水 2 h 后达到饱和状态,最大吸水倍率达 600 g/g。咎丽娜等^[35]制备的羧甲基纤维素-丙烯酰胺高吸水树脂最佳吸水倍率达 513 g/g,重复 1 次吸水倍率达 475.6 g/g。以羧甲基纤维素为骨架材料的高吸水性树脂存在吸水倍率低或吸水速率小等问题,羟丙基甲基纤维素(Hydroxypropyl methylcellulose, HPMC)属于非离子型纤维素醚,与阴离子型的羧甲基纤维素相比具有较好的耐盐性,且保水性和 pH 值稳定性均优于羧甲基纤维素,具有制备高吸水性树脂的潜力和优势。本文以羟丙基甲基纤维素为骨架材料,丙烯酸为接枝共聚单体,采用高效清洁的微波辐射法制备羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂。通过单因素试验及正交试验筛选出较优的制备工艺,并对所制备的高吸水树脂进行性能测定及结构形态表征,以期制备出成本低、吸水率高、耐盐性好、保水性强的羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器

羟丙基甲基纤维素:采购。丙烯酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、过硫酸铵(分析纯)、亚硫酸氢钠(分析纯)、聚乙二醇 200 二丙烯酸酯(分析纯)、无水乙醇(分析纯):采购。

美的微波炉(最大功率 700 W,频率 2 450 MHz)、电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、干燥箱(上海福玛实验设备有限公司)。

1.2 羟丙基甲基纤维素高吸水树脂的制备

取适量质量分数为 50% 的丙烯酸溶液,冰水浴条件下用质量分数为 30% 的氢氧化钠溶液中和至适宜中和度。中和反应充分后,滴加适量过硫酸铵-亚硫酸氢钠引发剂溶液及适量聚乙二醇 200 二丙烯酸酯交联剂,混合均匀后加入适量羟丙基甲基纤维素,使之均匀分散于溶液中,得到混合反应体系。将混合反应体系置于微波炉中于 70 W 功率下活化 1 min,之后将活化后的粘稠状液态混合物置于微波炉中于 210 W 功率下反应适当时间,得到初产物。将反应得到的初产物用无水乙醇洗涤 2~3 次,浸泡 2~3 h,过滤取出后置于 50~60℃ 干燥箱中干燥至恒定质量,粉碎过 80 目筛得到羟丙基甲基纤维素高吸水树脂。

1.3 单因素及正交试验设计

为了探究制备条件对羟丙基甲基纤维素高吸水

树脂吸水倍率的影响,选取单体丙烯酸的质量比、中和度、引发剂与丙烯酸单体的质量比、交联剂与丙烯酸单体的质量比和反应时间这 5 种制备条件进行单因素试验,初始条件设为羟丙基甲基纤维素与丙烯酸单体的质量比为 1/6,中和度为 55%,引发剂与丙烯酸单体的质量分数为 1%,交联剂与丙烯酸单体的质量分数为 0.3%,反应时间为 5.5 min。

根据单因素试验结果,对羟丙基甲基纤维素与丙烯酸质量比(A)、中和度(B)、引发剂与丙烯酸质量比(C)、交联剂与丙烯酸质量比(D)和反应时间(E)这 5 个因素分别选取 3 个水平进行正交试验,进一步优化制备工艺,以制备出吸水倍率较高的羟丙基甲基纤维素高吸水树脂。正交试验表选用 7 因素 3 水平正交试验表,其中 2 个因素列设为空白列。

1.4 性能测定及表征

1.4.1 吸液倍率测定

高吸水性树脂的吸液能力一般用吸液倍率来表示,即单位质量高吸水性树脂吸水或 0.9% NaCl 溶液至饱和时所吸收液体的质量或者体积与未吸液前高吸水性树脂的质量之比,用符号 Q 表示,单位为 g/g 或 mL/g,本试验采用吸液前后树脂质量比表示吸液倍率。将一定质量的高吸水性树脂置于过量去离子水或 0.9% NaCl 溶液中浸泡,吸液饱和后,置于 200 目尼龙网袋中过滤至无液滴滴下,称量吸液饱和后的高吸水性树脂质量,吸液倍率计算式为

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \tag{1}$$

式中 m_1 ——高吸水性树脂吸液前质量,g
 m_2 ——高吸水性树脂吸液饱和后质量,g

1.4.2 吸液速率测定

吸液速率是指单位质量的高吸水性树脂在单位时间内所吸收液体的质量或者体积。称取一定量的高吸水性树脂,浸泡在过量的去离子水或 0.9% NaCl 溶液中,浸泡过程中,每 5 min 进行一次吸液倍率的测定,直至吸液饱和。以吸液倍率为纵坐标,吸液时间为横坐标,绘制高吸水性树脂吸液倍率随时间变化的曲线图,曲线斜率可反映高吸水性树脂吸液速率的大小。

1.4.3 保水率测定

高吸水性树脂的保水性能是指在环境变化的条件下,其对水分的保持能力^[36],可用保水率衡量。保水率指吸水饱和后的高吸水树脂在一定环境条件下存放一定时间后,仍保存于高吸水性树脂内的水分占初始总吸水量的百分比。本试验主要对不同温度下羟丙基甲基纤维素高吸水树脂的保水率进行测定,称取相同质量的已吸水饱和的高吸水性树脂,分

别置于 3 个大小相同的培养皿中,之后分别放入 35、55、75℃ 的干燥箱中,分别每隔 30、60、80 min 称取各培养皿中高吸水树脂质量,保水率计算式为

$$R = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\% \tag{2}$$

式中 R ——保水率,%
 m_3 ——恒温保存一定时间后的高吸水性树脂质量,g

1.4.4 重复吸液率测定

重复吸液率反映高吸水性树脂可重复利用的能力,具体表现为吸水树脂经过多次吸液-干燥-再吸液这一反复过程后吸液倍率的变化情况。取一定质量羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂,浸泡在过量的去离子水或 0.9% NaCl 溶液中至吸液饱和,测定其吸液倍率,然后将其放入 50~60℃ 的干燥箱中干燥至恒定质量,冷却至室温(25℃)后再次测定其吸液率,重复吸液 6 次,计算每次干燥后吸液倍率与最初吸液倍率的比值,公式为

$$q_i = \frac{Q_i}{Q_0} \times 100\% \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \tag{3}$$

式中 q_i ——重复吸液率,%
 Q_i ——第 i 次重复吸液倍率,g/g
 Q_0 ——初始吸液倍率,g/g

1.4.5 热稳定性测定

利用热重分析仪对羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂的热稳定性进行测试,测试条件为空气气氛,升温速度为 10℃/min,温度范围为 30~600℃。

1.4.6 结构及形貌表征

通过傅里叶变换红外光谱仪对羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂的结构进行表征,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。利用扫描电子显微镜对羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂的表观形貌进行表征。

2 结果与分析

2.1 单因素试验分析

2.1.1 交联剂用量对吸水倍率的影响

固定其他变量,只改变交联剂用量(交联剂与丙烯酸单体的质量分数为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%),比较分析不同交联剂用量对吸水树脂吸水倍率的影响,结果如图 1 所示。随着交联剂用量的增加,高吸水性树脂的吸水倍率呈先增加后减少的趋势,在交联剂用量为 0.3% 时,吸水倍率达到最大,为 306.24 g/g。当交联剂用量较低时,交联点数量较少,形成的三维网络结构较大,对吸收进网络内的水分子阻滞作用小,吸水倍率低。随着交联

剂用量的增加,交联点增多,三维网络数目增多且规格适宜,吸水树脂吸水倍率逐渐提高。此时,交联剂用量进一步增加导致产物结构中交联点数目过多,交联密度过大,吸水树脂内部的网络结构空间变小且不易扩展,对水分子的吸收造成阻碍,高吸水树脂吸水倍率开始下降。由试验结果可知,较优的交联剂用量范围为 0.2% ~ 0.4%。

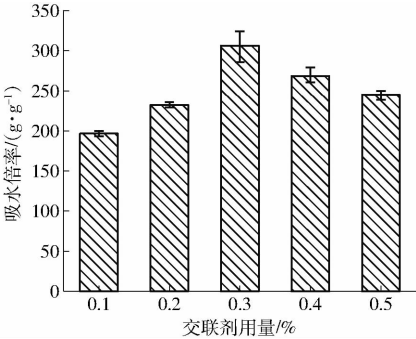


图 1 交联剂用量对吸水倍率的影响

Fig. 1 Effect of crosslinker contents on water absorption

2.1.2 引发剂用量对吸水倍率的影响

固定其他变量,只改变引发剂用量(引发剂与丙烯酸单体的质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%),比较分析不同引发剂用量对高吸水树脂吸水倍率的影响,结果如图 2 所示。随着引发剂用量的增加,吸水树脂吸水倍率呈先增大后减小的趋势,当引发剂与丙烯酸单体质量分数为 1.5% 时,吸水树脂吸水倍率达到最大值 367.58 g/g。当引发剂用量较小时,引发得到的自由基数量少,接枝聚合反应受到限制,所以吸水倍率较低。随着引发剂用量的增加,自由基数目增加,接枝聚合反应得以正常进行,吸水倍率逐渐提高。当引发剂用量过大时,自由基数目较多,接枝聚合反应较剧烈,甚至会引起爆聚现象,导致生成的聚合物分子量较低,无法形成三维网络结构,进而造成吸水倍率下降。由试验结果可知,较优的引发剂用量范围为 1.0% ~ 2.0%。

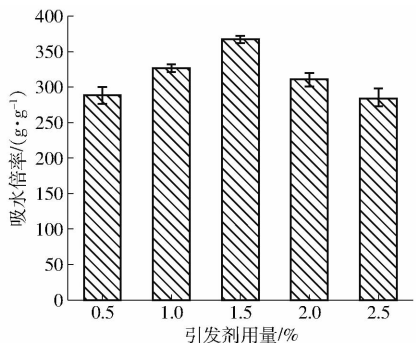


图 2 引发剂用量对吸水倍率的影响

Fig. 2 Effect of dosage of initiator on water absorption

2.1.3 中和度对吸水倍率的影响

固定其他变量,只改变丙烯酸中和度(45%、

55%、65%、75%、85%),比较分析不同中和度对高吸水树脂吸水倍率的影响,结果如图 3 所示。随着中和度的增大,高吸水性树脂的吸水倍率呈先增加后降低的趋势。当中和度较低时,反应体系中—COOH 基团浓度较大,聚合反应迅速,不易形成长链和三维网络结构,所以吸水倍率较低。随着中和度的增加,聚合物中具有较强亲水性能的一COONa 基团数量增加,三维网络中离子浓度增加,聚合物渗透压也增加,所以吸水倍率提高。而当中和度过大时,聚合物网状结构中 Na⁺ 离子浓度过大,离子与水分子间形成的氢键数量增加,彼此间相互作用增强,干扰聚合物链的自由运动和对外界水分子的进一步吸收,导致吸水倍率下降。当中和度为 55% 时,高吸水性树脂的吸水倍率可达 375.15 g/g。由试验结果可知,较优的中和度范围为 45% ~ 65%。

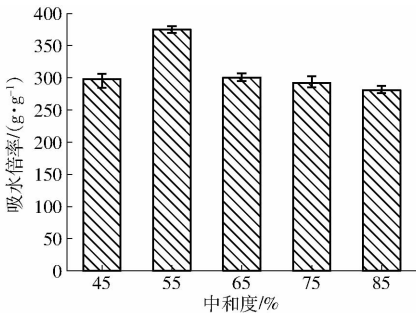


图 3 中和度对吸水倍率的影响

Fig. 3 Effect of neutralization degree on water absorption

2.1.4 羟丙基甲基纤维素用量对吸水倍率的影响

固定其他变量不变,只改变羟丙基甲基纤维素用量(羟丙基甲基纤维素与丙烯酸单体的质量比为 1/4、1/5、1/6、1/7、1/8),分析比较不同羟丙基甲基纤维素用量对高吸水树脂吸水倍率的影响,结果如图 4 所示。随着羟丙基甲基纤维素占丙烯酸单体质量比的减小,吸水树脂吸水倍率呈先增大后减小的趋势,当羟丙基甲基纤维素质量与丙烯酸质量比为 1/6 时吸水倍率最大,可达 385.49 g/g。当反应体系中羟丙基甲基纤维素与丙烯酸单体质量比较大时,体系中丙烯酸含量相对较小,接枝聚合反应速率慢,形成聚合物分子量低,不宜形成三维网络结构,所以吸水倍率较低。随着羟丙基甲基纤维素与丙烯酸单体质量比的降低,丙烯酸单体含量相对增加,接枝聚合反应顺利进行,有利于三维网络吸水结构的形成,吸水倍率逐渐增大。而随着羟丙基甲基纤维素与丙烯酸单体质量比的进一步降低,丙烯酸单体含量过大,使得接枝共聚反应剧烈进行,链转移和链终止速度加快,聚合物分子量再次降低,不利于三维网络的形成,导致吸水倍率降低。由试验结果可知,较优的羟丙基甲基纤维素与丙烯酸质量比范围为 1/7 ~ 1/5。

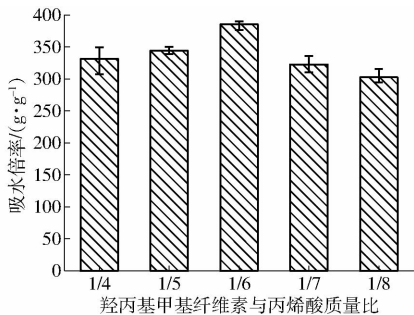


图 4 羟丙甲基纤维素用量对吸水倍率的影响
Fig. 4 Effect of dosage of HPMC on water absorption

2.1.5 反应时间对吸水倍率的影响

固定其他变量,只改变活化后微波反应时间(4.5、5.5、6.5、7.5、8.5 min),比较分析不同反应时间对高吸水树脂吸水倍率的影响,结果如图 5 所示。吸水倍率随着反应时间的增加呈先升高后降低的趋势,当加热时间为 5.5 min 时,吸水倍率最大,达到 376.16 g/g。当反应时间较短时,接枝聚合反应进行不彻底,反应不完全,可溶性产物多且无法形成三维网络结构,所以吸水倍率低。随着反应时间的延长,反应进行彻底,吸水网络逐渐完善,吸水倍率增大。而当反应时间过长时,反应不会进一步进行,但继续接受微波辐射会破坏高吸水树脂骨架结构,使得吸水倍率下降。由试验结果可知,较优的反应时间范围为 4.5~6.5 min。

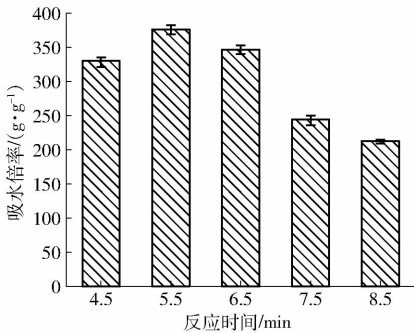


图 5 反应时间对吸水倍率的影响
Fig. 5 Effect of reaction time on water absorption

2.2 正交试验

依据单因素试验结果设计的正交试验因素水平如表 1 所示,正交试验结果及分析如表 2 所示,表中 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_5 分别表示羟丙甲基纤维素与丙烯酸质量分数、中和度、引发剂与丙烯酸质量分数、交联剂与丙烯酸质量分数和反应时间的水平值。

如表 2 所示,根据 R 可知,5 种因素对羟丙甲基纤维素高吸水树脂吸水倍率影响由大到小依次为 E 、 C 、 A 、 B 、 D 。通过 F 检验对正交试验结果进行分析,进一步分析 5 种因素之间的差异性,方差分析如表 3 所示。

如表 3 所示,5 种因素中反应时间对羟丙甲基

表 1 正交试验因素与水平

Tab.1 Factors and levels of orthogonal experiment					
水平	因素				
	A	B/%	C/%	D/%	E/min
1	1/5	45	1.0	0.2	4.5
2	1/6	55	1.5	0.3	5.5
3	1/7	65	2.0	0.4	6.5

基纤维素高吸水性树脂的吸水倍率具有显著影响,而其他 4 种因素无显著影响,其原因可能是该试验自由度较小,检验的灵敏度低,掩盖了考察因素的显著性。根据表 2 中 t_i 值可知,羟丙甲基纤维素与丙烯酸质量比为 1/7、中和度为 65%、引发剂与丙烯酸质量分数为 1%、交联剂与丙烯酸质量分数为 0.4%、反应时间为 4.5 min 是较优的制备方案,以此制备方案制备的羟丙甲基纤维素高吸水性树脂吸水倍率可达 497.13 g/g,吸盐倍率可达 61.70 g/g。

2.3 吸水性能表征

2.3.1 吸液速率分析

优化条件下制备的羟丙甲基纤维素高吸水树脂吸液速率如图 6 所示,由图可知,羟丙甲基纤维素高吸水树脂的吸水速率和吸盐速率均呈先快后慢的趋势,具体可分为快速上升、缓慢增加和吸水饱和 3 个阶段。由图 6 吸水速率曲线可知,0~10 min 为快速上升阶段,吸水速率最大,吸水 10 min 后的吸水倍率达到 434.94 g/g;10~30 min 为缓慢增加阶段,这一阶段高吸水性树脂持续吸水但吸水速率较小;在吸水 30 min 后,吸水倍率几乎不再变化,为吸水饱和阶段,吸水倍率为 497.13 g/g。由图 6 吸盐速率曲线可知,0~20 min 为快速上升阶段,此阶段的吸盐速率较大,20 min 时吸盐倍率达到 59.27 g/g;20~30 min 为缓慢增加阶段,此阶段吸盐倍率持续增加,但增速缓慢;30 min 后为吸盐饱和阶段,此时吸盐速率基本稳定,吸盐倍率达 61.70 g/g。

试验制得的羟丙甲基纤维素高吸水树脂吸水速率较快,吸水饱和时间约为 25 min,与张春涛等^[33]制备的羧甲基纤维素钠接枝 AA/AM/SSS 高吸水性树脂和赵晓坤等^[34]制备的羧甲基纤维素-淀粉-丙烯酸超强吸水树脂相比,吸液速率大大加快。

2.3.2 保水能力分析

图 7 是羟丙甲基纤维素高吸水树脂在 35、55、75℃ 下的保水率曲线,由图可知,温度对高吸水树脂保水性能影响较大,随着环境温度的增加,高吸水树脂的保水率下降速度逐渐增大,保水时间逐渐缩短。在 35℃ 环境条件下,高吸水性树脂的保水时间最长,吸水饱和后 48 h 时保水率仍达 27.8%;在 55℃ 环境条件下,高吸水性树脂的保水率下降迅速,

表 2 正交试验结果与分析

Tab.2 Orthogonal test results and analysis

试验号	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	空白列 1	空白列 2	吸水倍率/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	1	1	1	1	1	1	1	350.27
2	1	2	2	2	2	2	2	333.92
3	1	3	3	3	3	3	3	247.50
4	2	1	1	2	2	3	3	340.40
5	2	2	2	3	3	1	1	274.72
6	2	3	3	1	1	2	2	404.20
7	3	1	2	1	3	2	2	283.85
8	3	2	3	2	1	3	3	297.68
9	3	3	1	3	2	1	1	472.09
10	1	1	3	3	2	2	2	248.12
11	1	2	1	1	3	3	3	289.30
12	1	3	2	2	1	1	1	402.46
13	2	1	2	3	1	3	3	380.33
14	2	2	3	1	2	1	1	296.58
15	2	3	1	2	3	2	2	276.07
16	3	1	3	2	3	1	1	298.11
17	3	2	1	3	1	2	2	461.73
18	3	3	2	1	2	3	3	341.69
T_1	1 871.57	1 901.08	2 189.86	1 965.89	2 296.67	2 094.23	1 788.55	
T_2	1 972.30	1 953.93	2 016.97	1 948.64	2 032.80	2 007.89	2 177.95	
T_3	2 155.15	2 144.01	1 792.19	2 084.49	1 669.55	1 896.90	2 031.52	
t_1	311.93	316.85	364.98	327.65	382.78	349.04	298.09	
t_2	328.72	325.66	336.16	324.77	338.80	334.65	362.99	
t_3	359.19	357.34	298.70	347.42	278.26	316.15	338.75	
R	47.26	40.49	66.28	22.64	104.52	32.89	64.90	

注： T_i ($i=1,2,3$) 表示各因素同一水平吸水倍率之和； t_i 表示各因素同一水平吸水倍率的平均值； R 表示第 j 列中所对应的 t_i 的极差。

表 3 正交试验方差分析

Tab.3 Orthogonal test variance analysis

变异来源	平方和	自由度	均方	F	$F_{0.05}$
A	6 888.79	2	3 444.40	1.49	
B	5 441.03	2	2 720.51	1.18	
C	13 253.25	2	6 626.62	2.87	4.74
D	1 823.26	2	911.63	0.39	
E	33 047.64	2	16 523.82	7.15	
误差	16 167.56	7	2 309.65		
总变异	60 453.97	17			

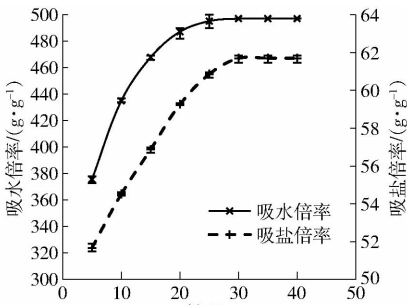


图 6 吸液速率曲线

Fig.6 Rate of liquid aspiration

吸水饱和后 240 min 时保水率为 42.2% ,吸水饱和

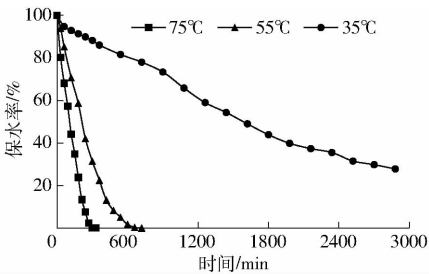


图 7 保水率曲线

Fig.7 Curves of water retention rate

后 6 h 时已失去所有吸收的水分;在 75℃ 环境条件下,高吸水性树脂的保水率下降更为迅速,吸水饱和后 2 h 时保水率已下降至 44.12% ,5 h 时保水率几乎为 0。

2.3.3 重复吸液能力分析

由图 8 可知,羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂的重复吸液率随着重复使用次数的增加而下降,且吸盐倍率下降较吸水倍率下降程度明显。羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂干燥 1 次后再次吸水,重复吸水率达 99.53% ,高于咎丽娜等^[35] 制备的羧甲基纤维素-丙烯酰胺高吸水树脂,且经 6 次重复使用后,羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂的吸水倍率仍

可达到初始吸水倍率的 69.7%，吸盐倍率仍可达到初始吸盐倍率的 44.2%。羟丙甲基纤维素高吸水性树脂的结构在吸水和干燥的重复过程中发生变化，三维网络结构可能遭到破坏，使得重复吸液率逐渐降低。而重复吸盐率降低程度较明显可能是因为干燥过程中水分蒸发后，盐溶液中的部分盐分留存于吸水树脂内部或表面，当再次吸收盐溶液时，除吸水树脂结构的变化会影响吸液能力外，留存的盐离子也会对吸液过程造成影响，进而使得重复吸盐率下降更快。

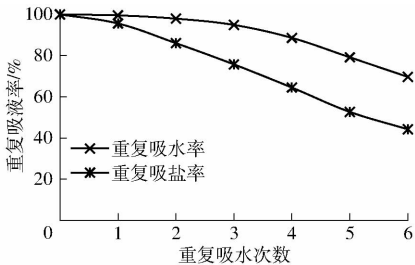


图 8 重复吸液率曲线

Fig. 8 Curves of repeated liquid absorption rate

2.4 高吸水性树脂的结构性表征

2.4.1 扫描电镜 (SEM) 分析

图 9 为羟丙甲基纤维素和羟丙甲基纤维素高吸水性树脂的扫描电镜图，从图中可以看出，两种材料的表面形态存在明显差异。羟丙甲基纤维素呈长短不一的棒状形态，表面结构较致密，断面处也较为平滑，表面和断面处均无明显孔隙结构。羟丙甲基纤维素高吸水性树脂形状呈不规则碎块状，表面无明显孔隙，但其表面存在丝条状褶皱，断面处凹凸不平，存在大量包状突起，使其具有较大的比表面积，对液体的吸收和保存有一定的促进作用。

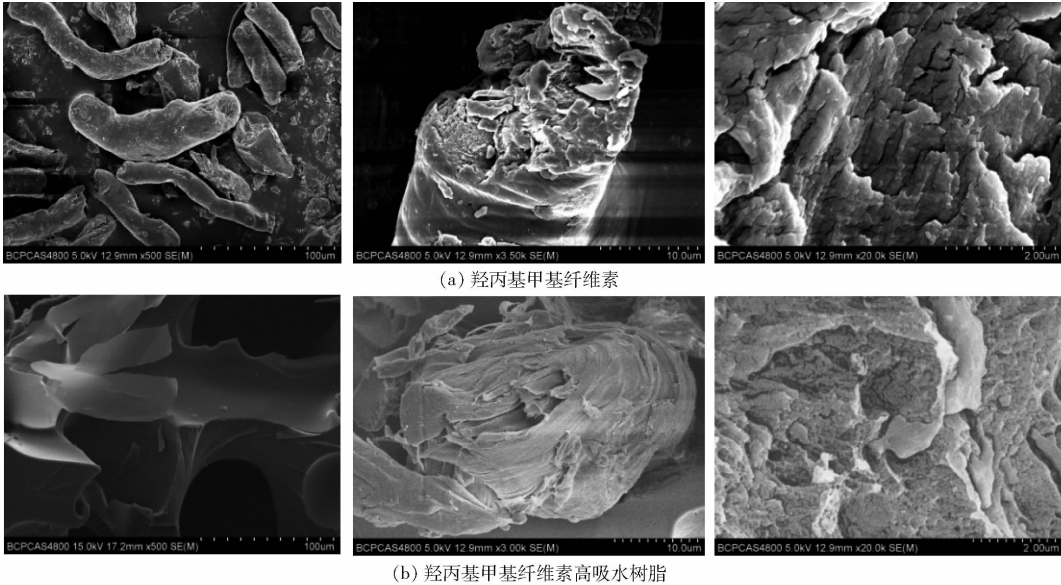


图 9 羟丙甲基纤维素和羟丙甲基纤维素高吸水性树脂扫描电镜

Fig. 9 SEM images of HPMC and HPMC based super absorbent resin

2.4.2 红外光谱 (FTIR) 分析

图 10 是羟丙甲基纤维素和羟丙甲基纤维素高吸水性树脂的红外光谱图。由图 10a 可看出， $3\,443\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收带是由—OH 键的伸缩振动引起的， $2\,901\text{ cm}^{-1}$ 处是—CH₂—的伸缩振动特征峰， $1\,048\text{ cm}^{-1}$ 处为伯仲羟基上—COC—和—CO 的伸缩振动特征吸收峰， $1\,452$ 、 $1\,373$ 、 $1\,314$ 、 946 cm^{-1} 处分别为—CH₃的非对称变形振动、对称变形振动、面内和面外弯曲振动特征吸收峰。由图 10b 可看出，产物仍有羟丙甲基纤维素具有的 $3\,383\text{ cm}^{-1}$ 附近的—OH 伸缩振动特征峰、 $2\,931\text{ cm}^{-1}$ 附近的—CH₂—的伸缩振动特征峰、 $1\,042\text{ cm}^{-1}$ 附近的—COC—和—CO 的伸缩振动特征吸收峰，且在 $1\,689\text{ cm}^{-1}$ 附近出现丙烯酸中—C=O 基吸收峰，在 $1\,402\text{ cm}^{-1}$ 处出现丙烯酸中—OH 基的弯曲振动吸收峰，以及 $1\,556\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 附近的丙烯酸钠的—COO⁻的反对称伸缩振动吸收峰和对称振动吸收峰。以上特征说明丙烯酸及丙烯酸钠均成功地接枝在羟丙甲基纤维素上，经过接枝聚合反应生成了羟丙甲基纤维素高吸水性树脂。

2.4.3 热重 (TG) 分析

图 11 是羟丙甲基纤维素高吸水性树脂的热重曲线。由曲线可以看出，羟丙甲基纤维素高吸水性树脂在 100°C 起开始出现较明显的失重现象， $330\sim 450^{\circ}\text{C}$ 间出现了最大幅度的失重现象， $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ 间出现了第 3 次较为明显的失重现象。 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 间，羟丙甲基纤维素高吸水性树脂失重约 4.5%，主要是聚合物中自由水和结合水的脱去； $330\sim 450^{\circ}\text{C}$ 间该高吸水性树脂失重约 48.03%，是吸水树脂主要失重阶段，主要是聚合物链断裂以及羟丙基

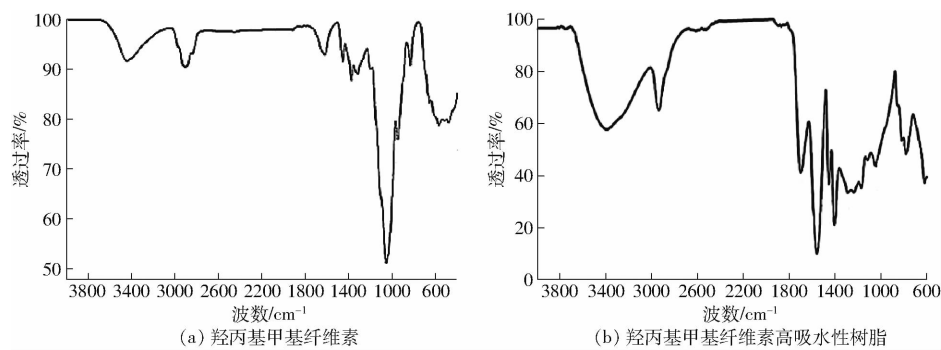


图 10 红外光谱图

Fig. 10 FTIR spectra

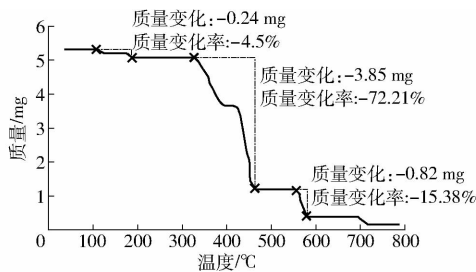


图 11 羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂热重曲线

Fig. 11 TG curves of HPMC based super absorbent resin

甲基纤维素骨架的裂解。结果表明羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂具有较好的热稳定性,可使用于较高的温度环境中。

3 结论

(1)以羟丙基甲基纤维素为骨架材料,丙烯酸为接枝聚合单体,过硫酸铵-亚硫酸氢钠为引发剂,聚乙二醇 200 二丙烯酸酯为交联剂,采用清洁高效的微波辐射法,合成了羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂。正交试验结果表明,羟丙基甲基纤维素与丙烯酸质量比为 1/7、丙烯酸中和度为 65%、引发剂

与丙烯酸质量分数为 1%、交联剂与丙烯酸质量分数为 0.4%、反应时间为 4.5 min 是较优的制备方法,该条件下制备的羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂吸水倍率可达 497.13 g/g,吸盐倍率可达 61.70 g/g。

(2)优化条件下制备的羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂可在 30 min 内吸液饱和,吸液速率较快;在 35℃下该高吸水性树脂可保水 48 h 以上,55℃下可保水 6 h,75℃下可保水 5 h;经过 6 次重复使用后,该高吸水性树脂吸水倍率仍可达到初始吸水倍率的 69.7%,吸盐倍率仍可达到初始吸盐倍率的 44.2%,具有较好的可重复利用性能;热重测试表明,该高吸水性树脂在 330℃以下具有良好的稳定性。

(3)优化条件下制备的羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂具有较高的吸液倍率、较快的吸液速率、较稳定的保水能力以及较优的重复利用性能,与现有羧甲基纤维素接枝丙烯酸类高吸水树脂相比具有更大的吸液倍率、更快的吸液速率及更优的重复吸液率,与合成聚合类高吸水性树脂相比减少了丙烯酸类化合物的用量,降低了生产成本。

参 考 文 献

[1] 刘海书. 中国水资源现状分析与可持续发展对策研究[J]. 黑龙江科技信息, 2017(9): 243.
LIU Haishu. Analysis of China's water resources status and countermeasures for sustainable development [J]. Heilongjiang Science and Technology Information, 2017(9): 243. (in Chinese)

[2] 李希, 刘玉荣, 郑袁明, 等. 保水剂性能及其农用安全性评价研究进展[J]. 环境科学, 2014(1): 394-400.
LI Xi, LIU Yurong, ZHENG Yuanming, et al. Characterization and soil environmental safety assessment of super absorbent polymers in agricultural application[J]. Environmental Science, 2014(1): 394-400. (in Chinese)

[3] 杨永辉, 武继承, 毛永萍, 等. 利用计算机断层扫描技术研究土壤改良措施下土壤孔隙[J]. 农业工程学报, 2013, 29(23): 99-108.
YANG Yonghui, WU Jicheng, MAO Yongping, et al. Using computed tomography scanning to study soil pores under different soil structure improvement measures[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(23): 99-108. (in Chinese)

[4] 廖人宽, 杨培岭, 任树梅. 高吸水树脂保水剂提高肥效及减少农业面源污染[J]. 农业工程学报, 2012, 28(17): 1-10.
LIAO Renkuan, YANG Peiling, REN Shumei. Review on super absorbent polymer application for improving fertilizer efficiency and controlling agricultural non-point source pollutions[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(17): 1-10. (in Chinese)

[5] 林健, 牟国栋, 杨雪. 吸水树脂用作土壤持水保墒剂的试验研究[J]. 水土保持通报, 2010, 30(4): 167-170.
LIN Jian, MOU Guodong, YANG Xue. Agricultural application study of super absorbent resin[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2010, 30(4): 167-170. (in Chinese)

- [6] CAO Y, WANG B, GUO H, et al. The effect of super absorbent polymers on soil and water conservation on the terraces of the loess plateau[J]. Ecological Engineering, 2017, 102: 270 – 279.
- [7] 岳征文, 王百田, 王红柳, 等. 复合营养长效保肥保水剂应用及其缓释节肥效果[J]. 农业工程学报, 2011, 27(8): 56 – 62. YUE Zhengwen, WANG Baitian, WANG Hongliu, et al. Application of nutrient and super absorbent polymer compound and effect of fertilizer slow-release[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(8): 56 – 62. (in Chinese)
- [8] 谢修银, 宛方, 张艳, 等. 保水剂的研发现状与展望[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(4): 8 – 13. XIE Xiuyin, WAN Fang, ZHANG Yan, et al. Research and development situation and prospect of water retention agent[J]. Chemistry and Bioengineering, 2013, 30(4): 8 – 13. (in Chinese)
- [9] 孙宾宾, 孟龙. 微波辐射制备合成聚合物系列高吸水树脂研究进展[J]. 化学工程师, 2014(11): 37 – 39. SUN Binbin, MENG Long. Research advances in preparation of synthetic polymer series super-absorbent resin by microwave irradiation[J]. Chemical Engineer, 2014(11): 37 – 39. (in Chinese)
- [10] 李晓璐, 鲍艳, 马建中. 无机-有机纳米复合高吸水性树脂研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 43 – 45. LI Xiaolu, BAO Yan, MA Jianzhong. Research advances in inorganic-organic nanocomposite superabsorbent resin[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(2): 43 – 45. (in Chinese)
- [11] 孙宾宾, 孟龙. 微波辐射制备有机-无机复合高吸水树脂研究进展[J]. 当代化工, 2015, 44(2): 278 – 281. SUN Binbin, MENG Long. Research progress in preparation of organic-inorganic super-absorbent composite resin by microwave irradiation[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(2): 278 – 281. (in Chinese)
- [12] SAGAR P, GHORAI S, CHINMOY D, et al. Carboxymethyl tamarind-g-poly(acrylamide)/silica: a high performance hybrid nanocomposite for adsorption of methylene blue dye[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(48): 15546 – 15556.
- [13] 张铭, 胡达, 邓仕英, 等. 玉米淀粉接枝高吸水树脂的制备研究[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(16): 238 – 242. ZHANG Ming, HU Da, DENG Shiyang, et al. Study on the preparation of corn starch grafted high water absorption resin[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(16): 238 – 242. (in Chinese)
- [14] 陈启虎. 纤维素类保水材料的制备新工艺及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2012. CHEN Qihu. Preparation process and properties of cellulose water retention material [D]. Taiyuan: North University of China, 2012. (in Chinese)
- [15] 虞素飞. 一种纤维素改性土壤保水剂的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2013. YU Sufei. Preparation and performance of a soil aquasorb modified by cellulose [D]. Shanghai: Donghua University, 2013. (in Chinese)
- [16] 王艳丽, 赵南, 何涛, 等. 静置热聚合法合成 AMPS/AM/CMC 三元共聚高吸水树脂[J]. 化工新型材料, 2016, 44(1): 86 – 88. WANG Yanli, ZHAO Nan, HE Tao, et al. Synthesis of AMPS/AM/CMC ternary copolymer superabsorbent via static thermal polymerization [J]. New Chemical Materials, 2016, 44(1): 86 – 88. (in Chinese)
- [17] 何明, 尹国强, 王品, 等. 羽毛蛋白接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂的吸附性能[J]. 化工新型材料, 2010, 38(8): 69 – 72. HE Ming, YIN Guoqiang, WANG Pin, et al. Adsorption behavior of FP-P(AA-AM) superabsorbent resin[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(8): 69 – 72. (in Chinese)
- [18] 晏凤梅, 窦瑶, 孙凯, 等. 改性羽毛蛋白接枝丙烯酸高吸水性树脂的制备及生物降解性能研究[J]. 广东化工, 2011, 38(9): 13 – 14. YAN Fengmei, DOU Yao, SUN Kai, et al. Preparation and biodegradation of the modified feather protein grafted acrylic acid superabsorbent resin[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(9): 13 – 14. (in Chinese)
- [19] 刘焕梅, 孙晓然, 刘焕昱, 等. 反相悬浮聚合法制备腐殖酸高吸水性树脂进展[J]. 化学世界, 2013, 54(1): 54 – 58. LIU Huanmei, SUN Xiaoran, LIU Huanyu, et al. Progress in humic acid super-absorbent resin prepared by inverse-phase suspension polymerization[J]. Chemistry World, 2013, 54(1): 54 – 58. (in Chinese)
- [20] 周爱军, 管政, 张皖苏, 等. 黄原胶改性三元共聚高吸水树脂的制备及其生物降解性能[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 143 – 145. ZHOU Aijun, GUAN Zheng, ZHANG Wansu, et al. Preparation and biodegradability of terpolymer super absorbent resin by blending modification with xanthan gum[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(4): 143 – 145. (in Chinese)
- [21] 王开明, 黄惠莉, 王忠敏. 羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的制备及抑菌性能[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(9): 4 – 8. WANG Kaiming, HUANG Huili, WANG Zhongmin. Synthesis and antibacterial activity of the carboxymethyl chitosan graft poly(acrylic acid) superabsorbent resins [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9): 4 – 8. (in Chinese)
- [22] 赵婧, 梁飞, 苗艳青, 等. 耐盐型壳聚糖高吸水树脂的制备及其性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 160 – 162. ZHAO Jing, LIANG Fei, MIAO Yanqing, et al. Preparation and property of superabsorbent resin with salt resistance based on chitosan[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1): 160 – 162. (in Chinese)
- [23] ZHAO Y, CHEN Y, ZHAO J, et al. Preparation of SA-g-(PAA-co-PDMC) polyampholytic superabsorbent polymer and its application to the anionic dye adsorption removal from effluents[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 188(29): 329 – 340.
- [24] 霍全, 刘冬, 赵晶晶, 等. 海藻酸钠/羧甲基纤维素/丙烯酸双母系高吸水性树脂的合成与表征[J]. 燕山大学学报, 2016,

- 40(2):184–188.
- HUO Quan, LIU Dong, ZHAO Jingjing, et al. Synthesis and characterization of double matriarchal SSA/CMC/AA absorbent resin [J]. Journal of Yanshan University, 2016, 40(2):184–188. (in Chinese)
- [25] 贺龙强, 胡鹏, 刘中阳. 利用高岭土和玉米秸秆制备复合高吸水性树脂[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(23):296–298.
- HE Longqiang, HU Peng, LIU Zhongyang. Preparation of composite super absorbent resin from kaolin and cornstalk [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2017, 45(23):296–298. (in Chinese)
- [26] 谭德新, 王艳丽, 陈秀. 高吸水树脂 PAMPS 的微波制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6):67–69.
- TAN Dexin, WANG Yanli, CHEN Xiu. Preparation and property of superabsorbent PAMPS by microwave irradiation polymerization[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(6):67–69. (in Chinese)
- [27] SONSNIK A, GOTELLI G, ABRAHAM G A. Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: how new and how powerful[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(8):1050–1078.
- [28] CHENG D, LIU Y, YANG G, et al. Preparation of low cost superabsorbent hydrogel by urea and acrylic acid[J]. Materials Letters, 2017, 204(Supp. C):16–18.
- [29] 刘方方, 齐秀锋, 杜丛会, 等. 微波技术在合成半纤维素高吸水树脂中的研究[J]. 高分子通报, 2016(4):88–94.
- LIU Fangfang, LIN Xiufeng, DU Conghui, et al. Research of microwave technology in synthesis of hemicellulose super absorbent resin[J]. High Scores, 2016(4):88–94. (in Chinese)
- [30] 徐继红, 李慧玲, 许华炎, 等. 微波辐射海泡石基耐盐型高吸水树脂制备及性能[J]. 应用化工, 2016, 45(1):111–115.
- XU Jihong, LI Huiling, XU Huayan, et al. Preparation and characterization of sepiolite-basdiated salt-tolerant superabsorbent resin by microwave irradiation[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(1):111–115. (in Chinese)
- [31] 王越, 王宇欣, 时光营. 纤维素保水剂对基质特性和黄瓜幼苗生长的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(1):162–169. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160121&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.01.021.
- WANG Yue, WANG Yuxin, SHI Guangying. Effects of cellulose aquasorb on properties of substrate and growth of cucumber seedling[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(1):162–169. (in Chinese)
- [32] 鲍莉, 申艳敏, 张胜利. 羧甲基纤维素接枝丙烯酸高吸水性树脂的研究[J]. 化工进展, 2010, 29(增刊1):606–608.
- BAO Li, SHEN Yanmin, ZHANG Shengli. Study on carboxymethyl cellulose graft acrylic super absorbent resin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(Supp. 1):606–608. (in Chinese)
- [33] 张春涛, 韩福芹, 林铁华. 羧甲基纤维素钠接枝 AA/AM/SSS 高吸水树脂的制备[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11):71–73.
- ZHANG Chuntao, HAN Fuqin, LIN Tiehua. Preparation of superabsorbent resin based on carboxymethyl cellulose grafted acrylamide/acrylic acid/sodium p-styrene sulfonate[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(11):71–73. (in Chinese)
- [34] 赵晓坤, 温国华, 张良, 等. 羧甲基纤维素-淀粉双母体超强吸水树脂的合成及性能研究[J]. 内蒙古石油化工, 2004, 30(1):5–7.
- ZHAO Xiaokun, WEN Guohua, ZHANG Liang, et al. Synthesis and properties of carboxymethyl cellulose and starch super absorbent polymer with double parent materials[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2004, 30(1):5–7. (in Chinese)
- [35] 咎丽娜, 袁强, 彭龙贵. 羧甲基纤维素-丙烯酰胺吸水性树脂的制备及性能研究[J]. 西安科技大学学报, 2011, 31(2):209–213.
- ZAN Li'na, YUAN Qiang, PENG Longgui. Preparation and properties of CMC–acrylamide copolymer[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2011, 31(2):209–213. (in Chinese)
- [36] 赵利. 磷酸酯双淀粉复合保水剂及其缓释肥的制备与性能研究[D]. 吉林: 吉林农业大学, 2015.
- ZHAO Li. Preparation and properties of distarch phosphate composite water-retaining agent and its slow release fertilizer[D]. Jilin: Jilin Agricultural University, 2015. (in Chinese)