

# 聚丙烯酸钠农用高吸水树脂的辐射制备与性能测试

辜英杰<sup>1</sup> 邹伟权<sup>2</sup> 闫世平<sup>1</sup> 魏强<sup>1</sup> 郑家概<sup>1</sup> 牟德海<sup>1</sup>

(1. 广东省测试分析研究所 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070

2. 华南农业大学 广东省辐照技术开发中心, 广东 广州 510640)

**摘要:**本文提出了一种特殊的丙烯酸(钠)水溶液辐射聚合方法制备高吸水树脂:丙烯酸水溶液与有机溶剂形成稳定的O/W乳化体系,将该乳化体系按常规方式进行辐射聚合。小试结果表明,该聚合方式具有工艺简单、生产成本低、利于规模化生产等优点,克服了单纯水溶液聚合反应热难以排除、干燥十分困难的缺点。在常温常压下,该树脂可吸蒸馏水1200ml/g,吸自来水560ml/g,吸0.9%NaCl水溶液120ml/g;且吸液速度快,1min内可达饱和吸水量;压力及常温下常压且保水性能优良;完全能够满足农业抗旱保水的需要。

**关键词:**辐射聚合;聚丙烯酸钠;O/W乳化体系;高吸水树脂

## THE PREPARATION OF SODIUM ACRYLATE HIGH WATER-ABSORBING RESIN FOR AGRICULTURE BY RADIATION POLYMERIZATION AND ITS PROPERTIES

GU Ying-jie<sup>1</sup> ZOU Wen-quan<sup>2</sup> YAN Shi-ping<sup>1</sup> WEI Qiang<sup>1</sup> ZHENG Jia-gai<sup>1</sup> MU De-hai<sup>1</sup>

(1. Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test, Guangdong Institute of Analysis, Guangzhou, Guangdong, 510070;

2. Center of Radiation, South China Agric. Univ., Guangzhou, Guangdong, 510640)

**Abstract:** A new method for preparation of high water-absorbing resin was described. The aqueous solution of sodium acrylate was dispersed in organic solvent to form an O/W emulsification system, which was then polymerized by  $\gamma$ -ray irradiation. The method was of simple process, of low production cost and easy for commercial production; and was proved to be feasible for preparation of high water-absorbing resin by using existing  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray radiation system. The capacity of the water-absorption and water-holding power of the resin under various conditions were determined, and the results showed that the water absorbed by the resin was 1200ml/g in distilled water, 560ml/g in the tap water, 120ml/g in the water with 0.9% NaCl. The water absorption of the resin was rapid with the saturated absorption in 1 min. The water-holding capability was excellent under pressure.

**Key words:** irradiation polymerization; sodium acrylate; O/W emulsification system; high water-absorbing resin

高吸水树脂是具有超强吸水能力的新型功能高分子材料,被广泛用于农业、工业和医疗卫生等方面<sup>[1-4]</sup>。聚丙烯酸盐型吸水剂由于其优良的吸水性能得到了用户的青睐。聚丙烯酸盐高吸水树脂的辐射聚合,一般采用水溶液聚合和反相悬浮聚合,这种聚合虽然实施方法简单、体系纯净、交联结构均匀,但存在反应热难以排除、产物为团状的缺陷,需造粒、烘干等后处理<sup>[5,6]</sup>。且反相悬浮体系非常不稳定,需持续搅拌以分散物料<sup>[7,8]</sup>。由于现有的 $^{60}\text{Co}$ 射线辐照装置主要用于医疗用品、中成药、调味品等的辐照灭菌加工。为了利用现有的射线辐照装置进行高吸水树脂的开发,本文提出一种特殊的高吸水辐

收稿日期:2004-03-27

计划项目:广东省科技计划农业攻关项目(2002C20806)

作者简介:辜英杰(1970-),男,四川仁寿人,工程师,从事过辐射化学、辐射剂量学、分析化学等工作。Email:yingjiegu@21cn.com

射聚合方法:丙烯酸中和液在环己烷、煤油等有机溶剂中形成稳定的O/W乳化体系,该体系装桶后可按常规辐照加工的方式进行辐照聚合,聚合反应结束后,形成内含有机溶剂的水凝胶,并分析了该凝胶在不同条件下的性能。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

1.1.1 化学药剂 丙烯酸、吐温 60、吐温 80、羟乙基纤维素、氢氧化钠、环己烷、丙酮均为 CP 级;甲叉双丙烯酰胺为 LG 级。

1.1.2 仪器设备 华南农业大学<sup>60</sup>Co 射线辐照装置、FTW 型辐射显色薄膜剂量计、ZGF-102 型高剪切乳化机、LD4-2X 型离心机、高速粉碎机等。

### 1.2 方 法

将预配的 NaOH 水溶液放入平底烧瓶内,在搅拌下缓慢加入新鲜的丙烯酸,冷却后往中和液中加入交联剂待用。取一定量的有机溶剂加入适量的乳化剂吐温 60,搅拌均匀后,加入上述丙烯酸中和液,在高速剪切机上乳化一段时间,形成稳定 O/W 乳化液后倒入辐照瓶中。辐照瓶置于<sup>60</sup>Co 射线辐照场中辐照,吸收剂量率控制在 0.13~1.05 Gy/s,辐照时间控制在 0.85~6.8h,进行辐照聚合反应。聚合结束后,粉碎成小粒,经乙醇洗涤干燥粉碎后得到粒状高吸水树脂。

### 1.3 性能测定

1.3.1 吸液率的测定 准确称取一定质量的树脂放入烧杯中,加入一定量的液体,加盖在室温下放置 1h,用 200 目的筛网滤去剩余液体,按下式计算吸水率:

$$\text{吸液率} = (\text{加入液体体积} - \text{滤出液体体积}) / \text{干燥聚合物质量}$$

1.3.2 吸液速率的测定 将待测液体注入 3 号玻璃沙芯漏斗,抽滤,将漏斗称质量( $m_1$ ,g),然后将定量的树脂( $m_2$ ,g)置于漏斗中,注入较多量的待测液体,隔一定时间( $t$ ,min)抽滤,将漏斗称质量( $m_3$ ,g),如此反复,即得吸液率与时间的关系曲线:

$$\text{吸液速率} = (m_3 - m_1) / (m_2 \times t)$$

### 1.3.3 保水性能测定

1.3.3.1 压力下的保水性能 将离心试管称质量( $m_4$ ,g),加入少量已吸水饱和的树脂放入其中称量( $m_5$ /g),然后置于离心机中离心一定时间,弃去分离出的液体,再称质量( $m_6$ ,g),则:

$$\text{保水率} = (m_6 - m_4) / (m_5 - m_4) \times 100\%$$

1.3.3.2 温度下的保水性能 将烧杯称质量( $m_7$ ,g),取一定量已饱和吸水的树脂(水凝胶)放入烧杯重称其质量( $m_8$ ,g),然后置于恒温水浴锅中恒温,隔一定时间取出称其质量( $m_9$ ,g),则:

$$\text{保水率} = (m_9 - m_7) / (m_8 - m_7) \times 100\%$$

1.3.3.3 水分散失通量 取一合适烧杯,用游标卡尺测量其内直径( $d$ ,cm),并称其质量( $m_{10}$ ,g)。取一定量已饱和吸水的树脂(水凝胶)放入烧杯称其质量( $m_{11}$ ,g),然后置于恒温水浴锅中恒温,隔一定时间( $t$ ,min)取出称其质量( $m_{12}$ ,g),测定吸水凝胶在一定时间段内单位面积的水分散失量:

$$\text{水分散失通量} = (m_9 - m_7) / [t \cdot (d/2)^2]$$

1.3.3.4 自然条件下的保水性能 称取一定质量的饱和吸水树脂( $m_{10}$ ,g),放入直径  $d = 150\text{mm}$  培养皿中,铺成一薄层,称取此时的质量( $m_{11}$ ,g),以后逐日定时称其质量( $m_{12}$ ,g),则:

$$\text{保水率} = [m_{10} - (m_{11} - m_{12})] / m_{10} \times 100\%$$

## 2 结果与分析

### 2.1 吸收剂量、吸收剂量率对树脂吸水性能的影响

在吸收剂量率为 0.18Gy/s 条件下,随着吸收剂量的增大,树脂的吸水率逐渐升高,在吸收剂量为 3.2kGy 左右时吸水率达到最大值。然后随着吸收剂量的增加吸水率明显降低(图 1)。在吸收剂量均为 3.2kGy 的条件下,在不同吸收剂量率(0.13~1.05Gy/s)条件下进行辐照聚合,树脂的吸水能力基本相同,与吸收剂量率无明显关系(图 2)。有关研究表明,聚合物交联度仅与吸收剂量有关而与吸收剂量率无关<sup>[10]</sup>。当吸收剂量较小时,聚合物的交联度太小,形成的三维网络结构太少而不足以阻滞大量的自由水分,而且聚合物易溶解于水,故树脂吸水率较低;而当吸收剂量很大时,聚合交联密度过大,吸水后聚合物链难以充分伸长,溶胀空间有限,故树脂吸水率也较低。当吸收剂量相同时,聚合物的交联度以及形成网络结构基本一致,故树脂的吸水性能与吸收剂量率的大小无关。同时,实验表明为了防止在辐照聚合过程中产生暴聚,同时又为了节省辐照时间,选择适宜的吸收剂量率也是非常重要的。

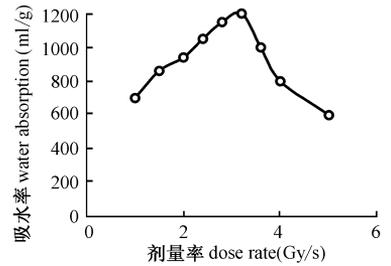


图 1 吸收剂量对树脂吸水率的影响  
Fig. 1 Effect of irradiation dose on water absorption of resin

### 2.2 吸液速度与吸液率

样品的吸液速度与吸液率是衡量高吸水树脂性能的重要指标。选取在最佳工艺条件下制备的高吸水树脂样品,干燥粉碎后,过筛选取 60~80 目粒径的树脂测定其对不同类型水溶液的吸收能力。由图 3 可知,高吸水树脂对去离子水 1min 内可达吸水饱和,吸液率为 1200ml/g;对自来水 1.5min 内可达吸收饱和,吸液率为 560ml/g;对 0.9%NaCl 水溶液,1.5min 内可到吸水饱和,吸液率为 120ml/g。结果表明,该高吸水树脂具有快速吸水、储水的能力,这种特性可满足缺水地区农作物抗旱的需要。当降水或浇水时,施用了吸水树脂的农田就可以将水迅速收集、储存起来。

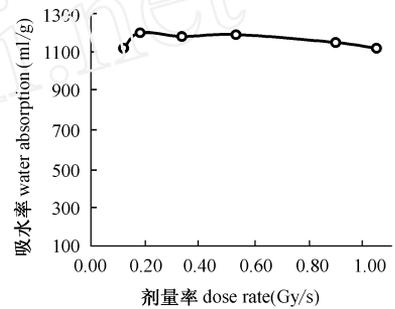


图 2 吸收剂量率对树脂吸水率的影响(3kGy)  
Fig. 2 Relationship of water absorption of resin and irradiation dose rate (3kGy)

### 2.3 保水性

2.3.1 压力下的保水性能 高吸水树脂的吸水性能是靠化学吸附、物理吸附以及轻度交联高分子网络结构的联合作用<sup>[7]</sup>。高吸水树脂的三维网状结构网络了大量的水分,同时也极大地限制了水分子的运动,故吸收的水在加压下不会被挤出,显示出良好的压力保水性能<sup>[11~14]</sup>。由图 4 可见,在 4000r/min 的离心压力下,高吸树脂的保水率仍可达到 98% 以上。可见压力对高吸水树脂保水性能影响不大。

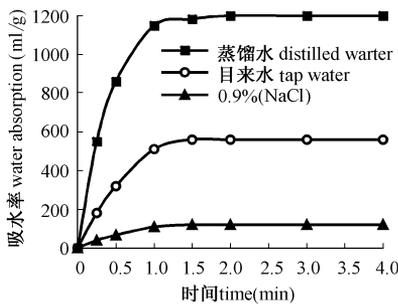


图 3 树脂对不同类型水溶液的吸收  
Fig. 3 Water absorption of resin of different aqueous solutions

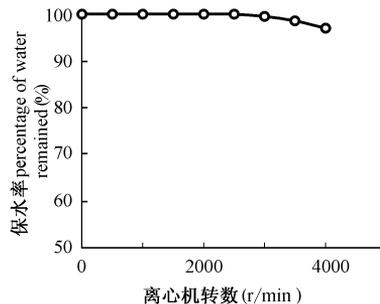


图 4 树脂的压力保水性能  
Fig. 4 Water-holding capacity of resin under pressure

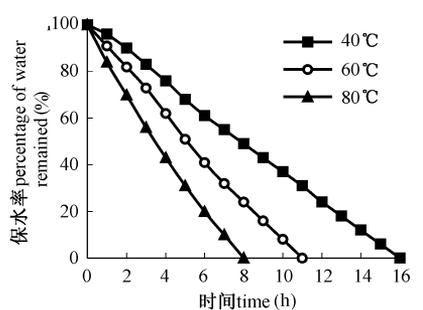


图 5 树脂在不同温度下的保水性能  
Fig. 5 Water-holding capacity of resin at different temperature

2.3.2 不同温度下的保水性 高吸水树脂在农业方面的应用,更注重的是其对所吸收水分的保持性能。保水性能一般用保水率来描述。恒温水浴条件下,吸水凝胶的保水率与温度和时间的变化关系如

图 5。由图可知,温度对吸水凝胶的保水性能影响较大,保水率随温度的升高而明显变差。在恒温水浴条件下,水凝胶中水分的散失与时间基本呈线性关系,这与水凝胶表面风干成膜后内部水分的保持机理有着明显的不同(图 6)。

**2.3.3 树脂的水分散失通量** 同样实验条件下(水浴温度 60<sup>o</sup>),水凝胶中水分的完全散失要比单纯的水延迟 4h 左右(图 7)。然而,对于相同样品,不同样品量、不同的暴露面积所导致的水分完全散失延迟的时间显然是不同的。可见,单纯地用保水率这一指标并不能完全反映高吸水树脂保水性能的强弱。水分散失通量(单位时间、单位暴露面积的水分散失量)不随样品量、容器大小变化及时间的影响,所以用一定温度下水凝胶的水分散失通量来描述高吸水树脂的保水性能更为客观<sup>[9]</sup>。

水凝胶中水分散失通量与单纯水的差异随温度的升高而加大(图 8),也就是说,在较高温度情况下,水凝胶的保水作用更明显。

**2.3.4 自然条件下的保水性能** 聚丙烯酸钠高吸水树脂吸水后,在相同自然条件下干燥 90% 的水需要 20d 左右,而纯水只需要 9d 左右,其自然保水性非常优越(图 9)。吸水树脂在自然干燥条件下,吸水树脂的粒子表面形成了膜,阻碍了水分的蒸发;另一方面由于吸水与水形成氢键,将水固定在高分子链上,蒸发相同量的水要消耗更多的能量;最主要的是吸水树脂都具有低交联密度的三维网状结构,阻碍了水的通过,使得干燥速度减慢。可见,吸水树脂具有优良的缓释能力,将其施入农田里可以减少水分的挥发,提高农作物的抗旱保水能力。

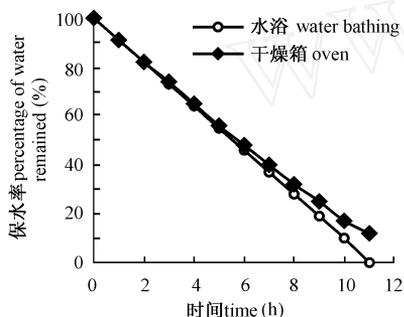


图 6 不同干燥条件下树脂的保水性能(60<sup>o</sup>)

Fig. 6 Water-holding capacity of resin under different conditions(60<sup>o</sup>)

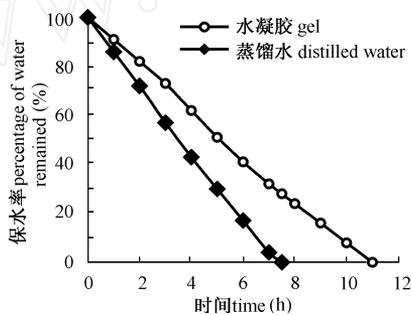


图 7 保水率随时间的变化曲线(60<sup>o</sup>水浴)

Fig. 7 Variation of water contents of gel with time under 60<sup>o</sup>-water bathing

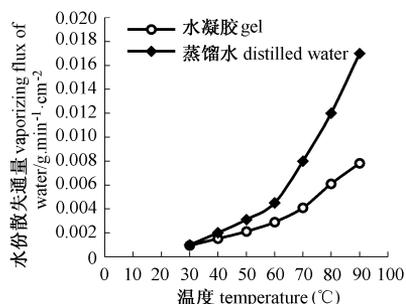


图 8 水凝胶和水散失通量曲线  
Fig. 8 Water vaporizing flux of gel and water

## 2.4 高吸水树脂粒径与吸水性能的关系

**2.4.1 粒径对高吸水树脂吸水率的影响** 树脂粒径大,水树脂表面渗透到内部的距离大,高分子网络收缩能力增大,链不能充分扩展,因此吸水能力相对粒径小的要小些。但当树脂粒径太小时,可溶部分的量增多,导致吸水能力有所下降;另一方面,粒径太小,与水接触时易产生“团粒”现象,从而增加了吸水阻力<sup>[13,14]</sup>。实验表明,粒径在 40~100 目的范围内,加水很容易分散,吸水率基本相同(图 10)。

**2.4.2 粒径对高吸水树脂保水性能的影响** 由图 11 可知,保水性与树脂粒径有关,树脂粒径越大,保水性越好。这是因为吸水树脂失去的水分是通过树脂表面逸出的,粒径大的树脂比表面积小,水从树脂内部向外渗透距离大,时间长。

综合上述,高吸水树脂的吸水保水性能不仅与树脂结构有关,还与树脂粒径密切相关。实验表明本项目制备的农业抗旱保水用高吸水树脂的粒径在 60~80 目时,综合性能最佳。

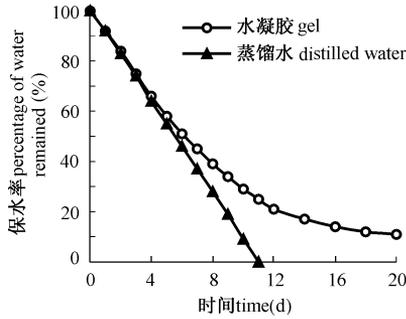


图9 水凝胶、蒸馏水在自然条件的保水性能

Fig. 9 Water-holding capacity of gel and distilled water under nature condition

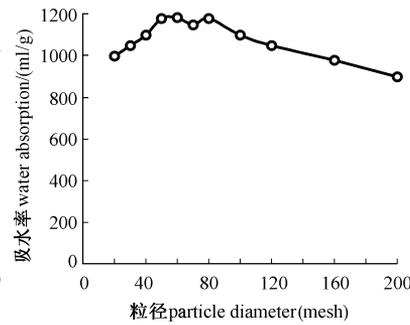


图10 粒径与树脂吸水性能  
Fig. 10 Particle diameter vs. water absorption of resin

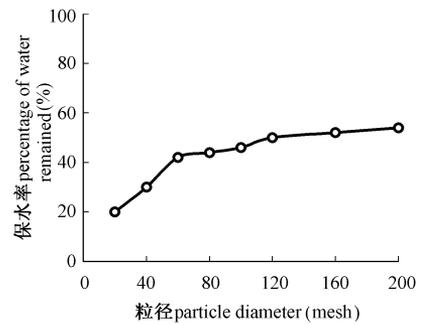


图11 粒径与树脂保水性能(水浴 60 目, 6h)

Fig. 11 Particle diameter vs. water-holding capacity of resin (60 mesh-water bathing 6h)

### 3 结论和讨论

本研究得出以下结论: 1)  $^{60}\text{Co}$  射线辐射引发丙烯酸钠水溶液与有机溶剂形成的 O/W 乳化体系聚合制备高吸水树脂, 具有工艺简单、生产成本低、利于规模化生产等优点, 克服了单纯水溶液聚合的反应热难以排除、干燥困难的缺点, 并克服了辐射反相悬浮聚合需要连续搅拌的不利因素, 是利用现有  $^{60}\text{Co}$  射线辐照装置进行高吸水树脂辐射聚合的切实可行方法; 2) 性能测试表明, 高吸水树脂的吸水率高、吸水速度快、保水性能良好, 完全可以满足农业抗旱保水的需要; 3) 高吸水树脂的性能不仅与树脂结构有关, 还与树脂粒径密切相关。当高吸水树脂用于农业抗旱保水时, 树脂最佳粒径在 60 ~ 80 目; 4) 采用高吸水树脂水分散失通量作为评价树脂保水性能的指标, 与传统的保水率指标相比更加严格, 物理意义也更加明确。

总之, 该方法与常规水溶液辐照聚合相比, 克服了辐射水溶液聚合易粘壁、脱料困难、反应热难以排除的缺点。制备的水凝胶由于含有有机溶剂, 易于粉碎造粒; 凝胶粒子干燥仅需 3 ~ 4h, 大大低于常规水溶液辐照聚合制备吸水凝胶的干燥时间 10 ~ 12h, 能耗小, 且有机溶剂可回收利用, 无环境污染问题; 吸水凝胶内的有机溶剂挥发后, 形成多孔性树脂, 高吸水树脂的吸水性能明显提高。小试表明, 本文提出的高吸水树脂辐射制备方法是切实可行的。

### 参考文献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂. 北京: 化学工业出版社, 1991, 52 ~ 99
- [2] 郭建维. 高吸水树脂的现状与发展方向. 广州化工. 2000, 28(4): 136 ~ 138
- [3] 林润雄, 王基伟. 高吸水树脂合成与应用. 高分子通报, 2000, (2): 83 ~ 92
- [4] Shimomura T. The Preparation and Application of High Performance Superabsorbent. Polymer, 1998, 39(26): 6697 ~ 6701
- [5] 杨通在, 何成, 刘亦农, 等. 高吸水树脂的辐射接枝制备和结构表征. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(7): 123 ~ 124
- [6] 邵赛, 邓钢桥. 高分子吸水剂的辐射聚合及其性能研究. 弹性体, 2000, 10(3): 21 ~ 22
- [7] 华峰君, 钱孟平, 谭春红. 辐射法合成超强吸水凝胶. 华东理工大学学报, 1996, 22(3): 362 ~ 367
- [8] 陈长钢, 邵赛, 王芊, 等. 辐射悬浮聚合法制备高吸水树脂. 精细化工中间体, 2001, 31(6): 26 ~ 27
- [9] 郑彤, 王鹏, 张志谦, 等. 纤维素接枝丙烯酸制备高吸水树脂及树脂保水性能的研究. 2002, 18(2): 192 ~ 196
- [10] 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学-原理与应用. 北京: 北京大学出版社, 2002, 75 ~ 106
- [11] Kristi S A, Robert A S, Nikolaos A Peppas. Effect of ionization on the reaction behavior and kinetics of acrylic acid polymerization. Macromolecules, 1996, 29(26): 8308 ~ 8306
- [12] Athawale V D, Rathi S C. Syntheses and Characterization of Starch-poly (methacrylic acid) Graft Copolymer. Science, 1997, 66(11): 1339 ~ 1403
- [13] Schosseler F, Ilmain F, Candau S F. Structure and Properties of Partilly Neutralized Poly(acrylic acid) gels. Macromolecules, 1991, 24(1): 225 ~ 231
- [14] Onidian H, Hashemi S A, Sammes P G, et al. A Model for The Swelling of Superabsorbent Polymers. Polymer, 1998, 39(26): 6697 ~ 6702