

硼缓释型高吸水性树脂制备与性能表征

王宇欣 李雪媛 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:以硼酸、丙三醇为原料,通过微波酯化法制备了硼酸双甘酯。以硼酸双甘酯和丙烯酰氯为原料合成了硼酸甘油丙烯酸酯,以此作为含硼功能单体,成功制备了以羟丙基甲基纤维素为骨架的硼缓释型高吸水性树脂。根据吸水倍率筛选含硼功能单体最佳添加量,并对产物的吸液倍率、吸液速率、保水性能以及基团结构和表观形貌进行了表征。由红外光谱曲线可以看出,试验成功制备了具有双键结构的硼酸甘油丙烯酸酯,并通过接枝聚合反应合成了含硼高吸水性树脂;当含硼功能单体添加量为丙烯酸质量的1%时,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸水倍率为344.06 g/g、吸盐倍率为44.71 g/g;35℃条件下,该含硼高吸水性树脂可保水72 h;重复使用6次后,该高吸水性树脂重复吸水率仍可达到60%以上,重复吸盐率仍可达到40%以上;该高吸水性树脂具有良好的硼缓释性,在去离子水中可持续缓释10 d,缓释硼总质量达182.77 μg,在育苗基质中可持续释放25 d,当添加量为育苗基质质量的0.5%时,混合基质淋溶硼量比普通基质多0.80 μg/g。此外,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂还具有良好的热稳定性,其表观形貌特征有利于促进对液体的吸收。

关键词: 硼;高吸水性树脂;缓释;性能表征;制备

中图分类号: S278 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)07-0340-09

Preparation and Performance Characterization of Boron Sustained-release Super Absorbent Resin

WANG Yuxin LI Xueyuan ZHAO Ya'nán WANG Pingzhi

(College of Water Conservancy and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Diglyceride borate was successfully prepared from boric acid and glycerol by clean and efficient microwave esterification. Then glycerol propylene borate was synthesized successfully from glycerol borate and acryloyl chloride. Boron sustained-release super absorbent resin with hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) as the framework was successfully prepared using propylene glycerol borate as the functional monomer containing boron. At the same time, the water absorption ratio, water absorption rate, water holding capacity, structure and morphology of the product were characterized. From the results of infrared spectra, it can be seen that glycerol propylene borate with double bond structure was successfully prepared and boron-containing super absorbent resin was successfully synthesized by graft copolymerization. The results showed that with the increase of boron-containing functional monomers, the absorption ratio of boron-containing HPMC superabsorbent resin was decreased gradually. When the addition of boron-containing functional monomers was 1% of the mass of acrylic acid, the water absorption ratio of HPMC boron-containing super absorbent resin was 344.06 g/g and the salt absorption ratio was 44.71 g/g. When the amount of boron-containing functional monomers was 5% of the mass of acrylic acid, the water absorption ratio of HPMC boron-containing super absorbent resin was decreased to 213.69 g/g and the salt absorption ratio was decreased to 26.03 g/g. The super absorbent resin had good water retention and could hold water for more than 72 h at 35℃. The super absorbent resin had good water retention. The water retention rate could still reach 23.46% after 72 h of water absorption to saturation at 35℃. The super absorbent resin had good reusability. After 6 times of reuse, the repetitive absorbent water could still reach more than 60% and the repetitive salt absorption rate could still reach more than 40%. The super absorbent resin had good sustained-release property of boron, and it could

收稿日期: 2019-04-06 修回日期: 2019-04-29

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

sustainably release boron in deionized water for 10 d. The sustained release amount of boron reached 182.77 μg . It could sustainably release boron in seedling matrix for more than 25 d. When the addition amount was 0.5% of the quality of seedling matrix, boron leaching from mixed substrates was 0.80 $\mu\text{g/g}$ more than that from common substrates. In addition, HPMC boron-containing super absorbent resin also had good thermal stability, and its morphological characteristics were conducive to promoting the absorption of liquids.

Key words: boron; super absorbent resin; sustained-release; performance characterization; preparation

0 引言

高吸水性树脂是一种功能型高分子聚合物,具有三维网络结构和大量亲水基团,能够吸收大量水分并缓慢释放。将高吸水性树脂施用在土壤中可以有效提高土壤持水量^[1-3]、减缓水分的流失和蒸发^[4],还能改善土壤温度调节能力^[5],已被应用于农业节水工程。文献[6]制备了瓜尔胶基高吸水性树脂,并通过对比试验探究了其对土壤性质的影响,结果表明,向土壤中添加0.3%的高吸水性树脂可使土壤最大持水量提高53.5%、容重降低8.7%,并可以显著提高相同外力下土壤的保水率。文献[7]以风沙土及3种不同吸水树脂为试验材料,测定了不同吸水树脂添加量、不同吸力时土壤的含水率。试验结果显示,吸水树脂可以增加土壤中、低水吸力段的持水容量,当吸水树脂添加量为0.05%时,可有效改善土壤重力水含量,当添加量大于0.05%时,则会有效改善土壤有效水含量。高吸水性树脂除能调节土壤含水率外,还具有促进土壤团粒结构的形成、增加土壤孔隙度、提高土壤有机质含量、增强土壤微生物活性等改善土壤环境的作用^[8-10],从而促进作物健康生长^[11-12]。文献[13]将2种不同高吸水树脂施用于冬小麦田间种植。研究结果表明,吸水树脂的添加能够增加孕穗灌浆期的土壤含水率和最大吸湿量,同时促进土壤团粒结构的形成、提高土壤微生物量碳含量、增强微生物呼吸作用,进而提高冬小麦的产量。文献[14]通过对比试验探究了玉米淀粉基高吸水性树脂对温室中栽培基质的影响,结果显示,在施加生物炭的条件下,添加高吸水性树脂可以有效减弱生物炭引起的基质pH值和电导率的升高,同时还可以有效提高菠菜的发芽率。

高吸水性树脂可以吸收大量水分,还可以通过表面吸附、网络结构束缚以及官能团络合等作用进行离子吸附和交换作用。根据高吸水性树脂具有离子吸收和缓释的特性,研究人员开展了具有肥料缓释性的高吸水性树脂的研究,主要的方法包括吸附法^[15]和混合合成法^[16]等。文献[17]采用吸附法制备了具有尿素缓释性的植酸改性玉米秸秆复合高吸水性树脂,最佳制备条件下树脂对尿素的吸附量为

3.81 g/g,树脂在土壤中5 d尿素释放率为47.6%。文献[18]制备了鸡蛋白接枝聚丙烯酸钾-聚乙烯醇高吸水性树脂,通过化学键和物理嵌入作用引入尿素和磷酸氢二钾,产物在土壤中30 d后氮、磷最大释放率分别为69.46%和65.23%。目前,具有肥料缓释性的高吸水性树脂主要以大量元素氮^[19-20]、磷^[21]、钾^[22]和微量元素锌^[23-24]为主,有关缓释其他微量元素的研究较少。硼元素是作物生长发育所必需的微量元素之一,对作物生长过程中多种生理功能有着重要影响^[25-27],缺硼会阻碍作物正常生长,而我国缺硼现象最为普遍^[28]。制备一种具有硼缓释性能的高吸水树脂,可以在实现土壤保水的同时提高土壤含硼量,对缓解土壤缺硼问题具有重要意义。

本文在原有研究基础上^[29],通过化学合成法制备具有硼缓释性能的高吸水性树脂,以硼酸、丙三醇、丙烯酰氯为主要原料制备含硼功能单体,通过接枝聚合将其引入以羟丙基甲基纤维素为骨架的高吸水性树脂。通过单因素试验筛选功能单体最佳添加量,以期制备具有良好吸水性、耐盐性和硼缓释性的含硼高吸水性树脂。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

羟丙基甲基纤维素(化学纯);丙烯酸(分析纯);丙烯酰胺(分析纯);氢氧化钾(分析纯);过硫酸铵(分析纯);亚硫酸氢钠(分析纯);柠檬酸(分析纯);磷酸二氢钠(分析纯);无水乙醇(分析纯);硼酸(分析纯);丙三醇(分析纯);丙烯酰氯(分析纯);吡啶(分析纯);二氯甲烷(分析纯);环己烷(分析纯)。

美的微波炉(最大功率700 W,频率2450 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);数显电动搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司);数显电热套(邦西仪器科技上海有限公司)。

1.2 含硼功能单体的制备

以硼酸和丙三醇为原料,通过微波酯化法制备硼酸双甘酯,再与丙烯酰氯反应制备具有双键结构

的硼酸甘油丙烯酸酯。称取适量丙三醇置于反应容器中,加入物质的量为丙三醇物质的量 1/2 的硼酸并加热搅拌至全部溶解。将盛有混合物的反应容器置于微波炉中,350 W 功率下加热反应 3~4 min,反应完毕后,迅速取出烧杯并置于干燥器中冷却至室温(25℃)。取 1.91 g 自制硼酸双甘酯置于三口烧瓶中,加入 1 mL 吡啶并混合均匀。取 10 mL 二氯甲烷加入盛有硼酸双甘酯与吡啶混合液体的三口烧瓶中,利用电动搅拌机加速搅拌至硼酸双甘酯与吡啶均匀分散在二氯甲烷液体中。另取 10 mL 二氯甲烷置于玻璃烧杯中,向其添加 0.812 mL 丙烯酰氯混合均匀备用。冰水浴条件下,缓慢向三口烧瓶中滴加丙烯酰氯二氯甲烷溶液,滴加过程中开启电动搅拌机不断搅拌,同时收集反应生成的 HCl,滴加完毕后,继续搅拌反应 1~2 h。反应完毕后,撤去冰水浴,加热反应体系至 40~45℃,同时不断搅拌,使反应体系中的二氯甲烷挥发。待反应体系中二氯甲烷基本挥发去除完毕后,向体系中加入 1 mL 环己烷,并加热至 50~60℃,使吡啶与环己烷共沸挥发,吡啶去除完毕后所剩产物即为含硼功能单体硼酸甘油丙烯酸酯。

1.3 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水树脂的制备

按照羟丙基甲基纤维素高吸水树脂合成工艺制备含硼高吸水树脂,制备过程中按不同添加量添加硼酸甘油丙烯酸酯,由于含硼功能单体具有双键结构,所以可与其它单体发生接枝聚合反应。取一定质量的丙烯酸于烧杯中,在冰水浴条件下缓慢滴加适量质量分数为 50% 的氢氧化钾溶液至中和度达到 65%。中和反应充分后,加入丙烯酰胺和自制含硼功能单体并搅拌至全部溶解,其中丙烯酰胺与丙烯酸质量比为 1:4.5,含硼功能单体质量分别取丙烯酸质量的 10%、5%、2%、1% 和 0.5%。混合均匀后加入过硫酸铵-亚硫酸氢钠引发剂,其中过硫酸铵占丙烯酸质量的 0.9%,亚硫酸氢钠与过硫酸铵物质的量相等。之后加入羟丙基甲基纤维素,羟丙基甲基纤维素与丙烯酸质量比为 1:5.5,不断搅拌使之溶解于混合液体中。将搅拌均匀的混合物置于微波炉中,70 W 条件下糊化 1 min 后取出。向糊化后的混合物中滴加交联剂(柠檬酸与磷酸二氢钠的混合溶液,二者物质的量相等),其中柠檬酸质量为丙烯酸质量的 1.1%。将所得混合物置于微波炉中,在 560 W 功率下反应 1.5 min,得到初产物。将初产物用乙醇过滤洗涤 2~3 次,之后置于干燥箱于 50~60℃ 条件下干燥至质量恒定。将干燥后的初产物置于研钵中研磨粉碎,过 80 目筛,得到含硼羟丙基甲基纤维素高吸水树脂粉末终产物。

1.4 性能测定与表征

1.4.1 吸液倍率

高吸水性树脂的吸液能力常用吸液倍率来表示,即单位质量高吸水性树脂吸水或 0.9% NaCl 溶液至饱和过程中所吸收液体的质量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。将一定质量的含硼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的质量,吸液倍率计算式为

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

式中 m_0 ——高吸水性树脂吸液前的质量, g

m_1 ——高吸水性树脂吸液后的质量, g

1.4.2 吸液速率

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,反映了高吸水性树脂吸液的速度大小。称取适量含硼高吸水性树脂,浸泡在过量的去离子水或 0.9% NaCl 溶液中,每 5 min 测定一次吸液倍率直至吸液饱和。分别以吸液倍率和吸液时间为纵坐标和横坐标,绘制高吸水性树脂吸液倍率随时间变化的曲线,曲线斜率即为含硼高吸水性树脂的吸液速率。

1.4.3 保水率

保水率反映高吸水性树脂对水分的保持能力,指吸水饱和的高吸水树脂经过一定时间后所持水分质量占初始总吸水量的百分比。取一定质量的含硼高吸水性树脂,置于过量去离子水中充分吸水至饱和并称量,之后将饱和的含硼高吸水性树脂置于 35℃ 干燥箱中保存,每隔一定时间取出称量,保水率计算公式为

$$R = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 R ——保水率, %

m_2 ——恒温保存一段时间后高吸水性树脂的质量, g

1.4.4 重复吸液率

重复吸液率指高吸水性树脂经过多次吸液-干燥-再吸液这一反复过程后吸液倍率的变化情况,反映了高吸水性树脂可重复利用能力。取一定质量的含硼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,而后将其置于 50~60℃ 的干燥箱中干燥至质量恒定,冷却至室温后再次测定其吸液倍率,重复吸液 6 次,重复吸液率计算式为

$$q_i = \frac{Q_i}{Q_0} \times 100\% \quad (i = 0, 1, \dots, 6) \quad (3)$$

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 硼缓释性

取 1 g 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂置于烧杯中, 逐渐加入去离子水至高吸水性树脂吸水饱和, 之后另加入 100 mL 去离子水。每天吸取烧杯中 10 mL 液体, 采用甲亚胺-H 分光光度计法测定样品硼质量浓度, 之后计算缓释硼累计总质量。取样后再向烧杯中加入 10 mL 去离子水, 保证吸水饱和的羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂一直浸泡在 100 mL 去离子水中。缓释硼累计总质量计算式为

$$C_i = 100c_i + \left(\sum_{n=1}^{i-1} c_n \right) \times 10 \quad (i = 1, 2, \dots, 10) \quad (4)$$

式中 C_i ——浸泡 i 天后缓释硼累计总质量, μg

c_i ——浸泡 i 天后溶解液硼质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$

将羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂与普通育苗基质混合, 其中含硼高吸水性树脂质量为基质质量的 0.5%。取 20 g 添加了含硼高吸水性树脂的育苗基质和普通育苗基质进行土柱淋洗试验, 每隔 3 d 浇水 20 mL, 收集滤液, 使用甲亚胺-H 分光光度计法测定滤液硼质量浓度。

1.4.6 热稳定性

利用热重分析仪对羟丙基甲基纤维素含硼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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $30 \sim 600^\circ\text{C}$ 。

1.4.7 结构与形貌

通过傅里叶变换红外光谱仪对硼酸双甘酯、硼酸甘油丙烯酸酯、羟丙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的结构进行表征, 扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 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和羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的表现形貌进行表征。

2 结果与分析

2.1 吸液性能表征

2.1.1 吸液倍率

羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的吸液倍率(吸水倍率、吸盐倍率)随不同含硼功能单体添加量的变化情况如图 1 所示, 由图 1 可知, 含硼高吸水性树脂的吸液倍率随着含硼功能单体添加量的增加而减小。当硼酸甘油丙烯酸酯添加量为丙烯酸质量的 0.5% 时, 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸水倍率降至 400.15 g/g, 吸盐倍率降至 50.67 g/g。当

硼酸甘油丙烯酸酯添加量为丙烯酸质量的 5% 时, 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸水倍率降至 213.69 g/g, 吸盐倍率降至 26.03 g/g。原因可能是硼酸甘油丙烯酸酯双键会与纤维素醚、丙烯酸或丙烯酰胺反应, 在一定程度上会破坏原本的三维网络吸水结构, 随着用量的增加, 对结构的扰乱程度加剧, 使得含硼高吸水性树脂吸液倍率逐渐下降。由于硼元素属于植物所需微量元素, 添加量不宜过多, 选择硼酸甘油丙烯酸酯添加量为丙烯酸质量 1% 的含硼高吸水性树脂进行后续的测试试验, 在此添加量下含硼高吸水性树脂的吸水倍率和吸盐倍率分别为 344.06 g/g 和 44.71 g/g。

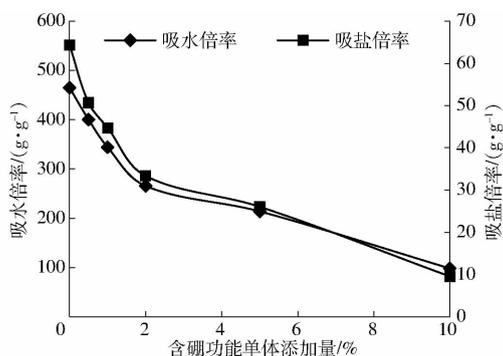


图 1 含硼功能单体添加量对吸液倍率的影响

Fig. 1 Effect of boron-containing functional monomers on liquid absorption ratio

2.1.2 吸液速率

含硼高吸水性树脂吸水速率和吸盐速率曲线如图 2 所示, 由图 2 可知, 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸液速率均呈现先快后慢的趋势, 可分为快速吸液、吸液速率缓慢下降和吸液饱和停止 3 阶段。通过曲线可以看出, 5 ~ 15 min 阶段为羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂快速吸液阶段, 此阶段的吸水速率最大, 吸水 15 min 后吸水倍率达到 325.28 g/g; 15 ~ 25 min 阶段为羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸水速率缓慢下降阶段, 此阶段的吸水倍率仍然逐渐上升, 但是吸水速率缓慢下降, 吸水 25 min 时吸水倍率达到 345.04 g/g; 吸水 25 min 后, 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂进入吸水

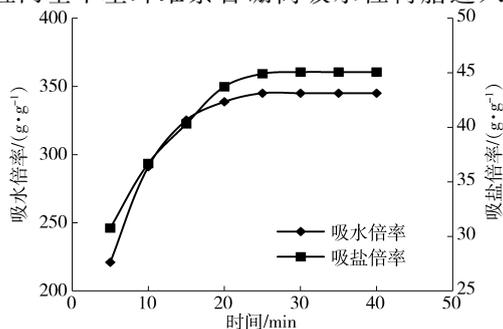


图 2 吸液速率曲线

Fig. 2 Rate of liquid aspiration

饱和阶段,吸水倍率不再增加。由曲线可知,5~20 min阶段为羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂快速吸盐阶段,吸盐倍率达到43.37 g/g;20~30 min阶段为吸盐速率缓慢下降阶段,在此阶段内羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸盐倍率仅增加至45.07 g/g;30 min后,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂达到吸盐饱和状态,吸盐倍率不再增加。

将吸水速率曲线和吸盐速率曲线进行对比,可以发现羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸水至饱和和所需时间少于吸盐至饱和和所需时间,主要是由于盐溶液中电解质离子强度大,对高吸水性树脂吸液造成阻碍,使得吸液倍率和吸液速率下降。

2.1.3 保水率

羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂在35℃环境下的保水率变化情况如图3所示,由图3可以看出,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂失水过程呈现先快后慢的趋势。35℃条件下,吸水饱和后0~6 h时间内,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂保水率下降较快,6 h时保水率降至89.15%;吸水饱和和24 h后,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂保水率下降速率逐渐减小,失水速度减缓,吸水饱和后72 h时羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂保水率降至23.46%。羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂均可保水3 d,具有较好的水分保持性能。

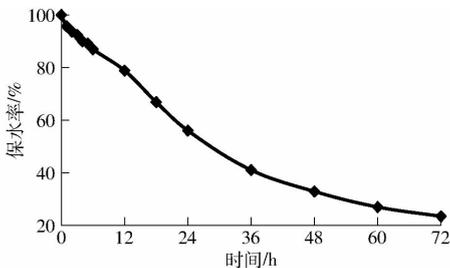


图3 保水率曲线

Fig. 3 Curve of water retention rate

2.1.4 重复吸液率

羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂重复吸液率变化情况如图4所示,由图4可知,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的重复吸液率随着重复使用次数的增加而降低,即含硼高吸水性树脂的吸液倍率随重复使用次数的增加逐渐降低。由重复吸水率曲线可知,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的重复吸水率降低速度呈现缓慢增加的趋势。重复使用1次后,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂重复吸水率为97.64%,重复使用6次后,重复吸水率仍可达到66.75%。由重复吸盐率曲线可知,重复使用1次后,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂重复吸盐率为91.08%,重复使用6次后,重复吸盐

率仍可达到46.24%。

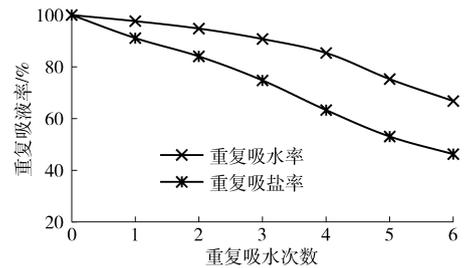


图4 重复吸液率曲线

Fig. 4 Curves of repeated liquid absorption rate

在吸液、干燥、再次吸液等重复使用的过程中,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的三维网络吸水结构会发生变化,原有结构遭到破坏,使得吸液倍率逐渐降低。此外,由图4可知,重复吸盐率下降程度大于重复吸水率,可能是由于吸盐饱和后的含硼高吸水性树脂在干燥过程中留存了部分盐离子,当再次吸收盐溶液时,吸水树脂表面残留盐离子可能会造成盐溶液离子强度增加,导致吸盐倍率下降程度加重。

2.1.5 硼缓释性

羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂在去离子水中硼缓释总质量随时间的变化情况如图5所示。由于缓释液硼离子质量浓度随着缓释时间的延长呈现先增加后减小的趋势,所以羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂在去离子水中硼缓释速率均呈现先快后慢的趋势。缓释初期,硼离子大量释放,缓释液硼离子质量浓度逐渐增大;缓释后期,硼离子缓释量逐渐减小,缓释液硼离子由于不断加入纯净去离子水而被稀释,所以硼离子质量浓度逐渐减小。由图5可以看出,浸泡1 d后,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂硼缓释量占总量的29.92%;浸泡3 d后,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂缓释硼总质量已超过总含硼量的50%。浸泡8 d后,硼缓释累计总质量几乎不再随浸泡时间的增加而上升,含硼高吸水性树脂所含硼离子基本缓释完毕。浸泡10 d后,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂缓释硼累计总质量为182.77 μg。羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂内含硼单体上的硼离子通过水解作用溶解在水中,其中位于树脂表面的硼元素优先释放到水溶液中,而树脂内部的硼元素溶解在树脂吸收的水中后,与外界溶液进行动态交换从而逐渐释放。随着树脂内部离子逐渐释放到外界溶液中,树脂内部离子浓度逐渐下降,渗透压的影响将导致树脂内部的离子不易继续向外部释放。同时,由于羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂具有离子吸附性能,一定程度上减缓了树脂内部离子向外释放,所以具有

离子缓释性能。

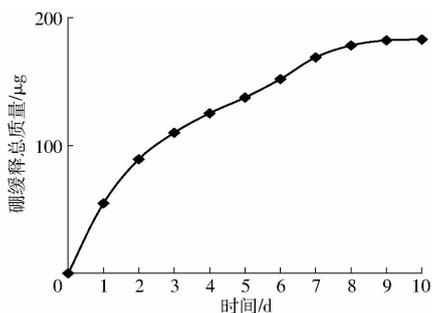


图 5 溶液硼缓释总质量变化曲线

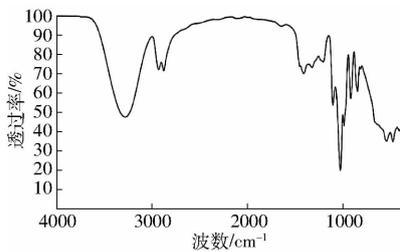
Fig. 5 Total mass of sustained-release boron in solution

普通育苗基质和添加了羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的育苗基质淋溶硼总质量随时间变化曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,育苗基质中的淋溶硼总质量随时间缓慢增加,增加的速度逐渐减小,且添加了含硼高吸水性树脂的育苗基质淋溶量大于普通基质。浇水使得含硼高吸水性树脂中含硼功能单体上的硼离子水解,之后随浇灌的水溶液淋出。淋溶第 1 天时,普通基质和添加了含硼高吸水性树脂的基质淋溶硼质量分别为 8.04 μg 和 11.53 μg。淋溶第 25 天时,普通基质和添加了含硼高吸水性树脂的基质淋溶硼质量分别为 33.91 μg 和 49.84 μg,即基质质量 20 g 的条件下,添加了含硼高吸水性树脂的基质淋溶硼量比普通基质多 0.80 μg/g。

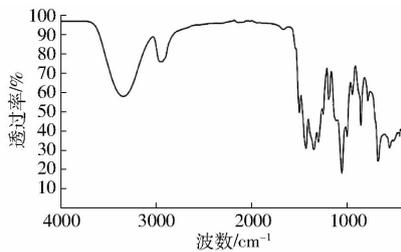
2.2 结构性能表征

2.2.1 热稳定性

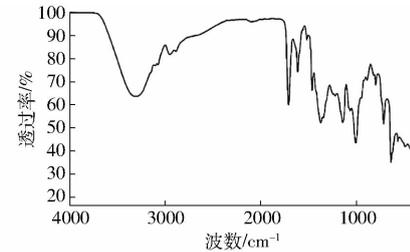
羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂热重曲线如图 7 所示。由图 7 可知,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂失重过程可分为 3 次较明显的失重阶段。在 100℃ 左右开始出现质量减少现象,这是



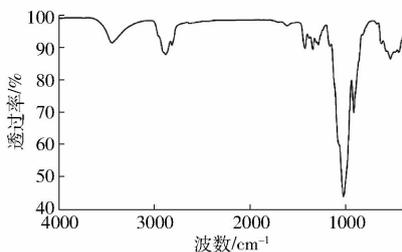
(a) 丙三醇



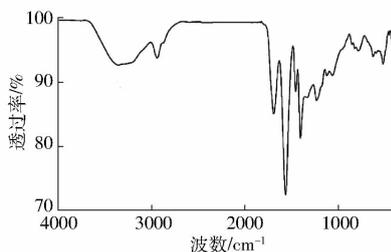
(b) 硼酸双甘肟



(c) 硼酸甘油丙烯酸酯



(d) 羟丙基甲基纤维素



(e) 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂

图 8 红外光谱曲线

Fig. 8 Infrared spectrum curves

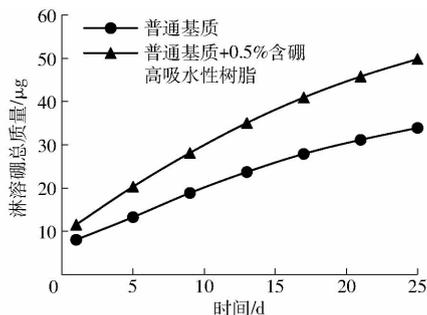


图 6 基质硼缓释总质量变化曲线

Fig. 6 Total mass of sustained-release boron in substrate

聚合物内自由水和结晶水的失去造成的失重现象。200 ~ 400℃ 范围内出现迅速失重现象,这一阶段的失重主要是羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂内部聚合物链的断裂和纤维素醚骨架裂解造成的。400 ~ 500℃ 范围内出现第 3 次热失重现象。

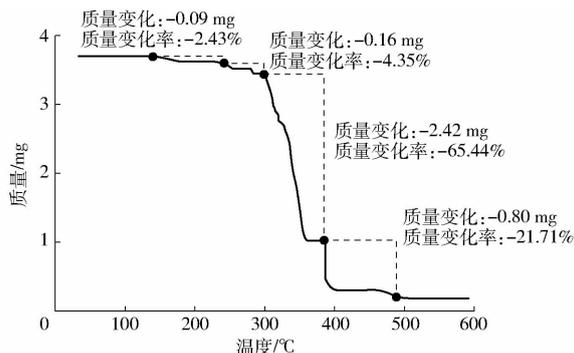


图 7 热重曲线

Fig. 7 Thermogravimetric curves

2.2.2 基团结构

含硼功能单体制备原料及产物、羟丙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的红外光谱透过曲线如图 8 所示。

图 8a 中位于 3 282 cm⁻¹ 的吸收峰、图 8b 中位

于 $3\ 319\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰和图 8c 中位于 $3\ 282\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰均为化合物中—OH 伸缩振动峰,图 8a 中位于 $2\ 932\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 878\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰、图 8b 中位于 $2\ 917\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰和图 8c 中位于 $2\ 946\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰均为化合物中 C—H 伸缩振动峰。图 8a 中位于 $1\ 029\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为醇类 C—O 伸缩振动峰,位于 $548\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为—OH 面外弯曲振动峰。通过对比图 8b 与图 8a 可以看出,图 8b 位于 $1\ 327\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为硼酸双甘酯中 C—H 变形振动峰,位于 $1\ 277\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为硼酸双甘酯的 C—O 伸缩振动峰,位于 $1\ 406\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为一O—CH₂ 伸缩振动峰,位于 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为醇类 C—O 伸缩振动峰,位于 $651\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为硼螺环结构骨架振动吸收峰, $832\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为硼螺环结构中半极性键伸缩振动峰,这些特征峰均表明试验成功制得了硼酸双甘酯。通过图 8b 与图 8c 对比可以看出,图 8c 在 $1\ 728\ \text{cm}^{-1}$ 处存在 C=O 特征峰, $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 处存在 C=C 特征峰, $1\ 174\ \text{cm}^{-1}$ 处存在 C—O—C 特征峰,同时,在 $678\ \text{cm}^{-1}$ 处和 $834\ \text{cm}^{-1}$ 处仍存在硼螺环特征峰,这说明试验成功制得了硼酸甘油丙烯酸酯。由图 8d 可知, $3\ 458\ \text{cm}^{-1}$ 处为—OH 伸缩振动吸收峰, $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 835\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—H 伸缩振动吸收峰, $1\ 453\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 373\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为—CH₂

剪切振动吸收峰和—OH 的弯曲振动吸收峰, $1\ 052\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—O 伸缩振动吸收峰。由图 8e 可知, $3\ 352\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰增强,是由于高吸水性树脂中丙烯酰胺单体内具有 N—H 键; $1\ 683\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,是丙烯酸和丙烯酰胺单体中 C=O 键伸缩振动吸收峰; $1\ 448\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,是丙烯酰胺单体 C—N 伸缩振动吸收峰; $618\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,是功能单体硼酸甘油丙烯酸酯中硼螺环结构中骨架振动吸收峰。红外光谱曲线结果表明,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂已成功合成。

2.2.3 表观形貌

羟丙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的扫描电镜结果如图 9 所示。由图 9 可知,羟丙基甲基纤维素与羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的表观形貌存在较大的差别。由图 9a 可知,羟丙基甲基纤维素呈现长短不一的长条圆柱体状,外表面和横向断面结构较为致密,均有凹凸不平的起伏,但无贯穿至内部的孔洞。由图 9b 可知,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂均呈现外形不规则碎块状,外表面较平滑,断面处有较多的凹凸不平的突起和稀少孔洞,这样的结构特点有利于增加比表面积,进而增强吸水能力。

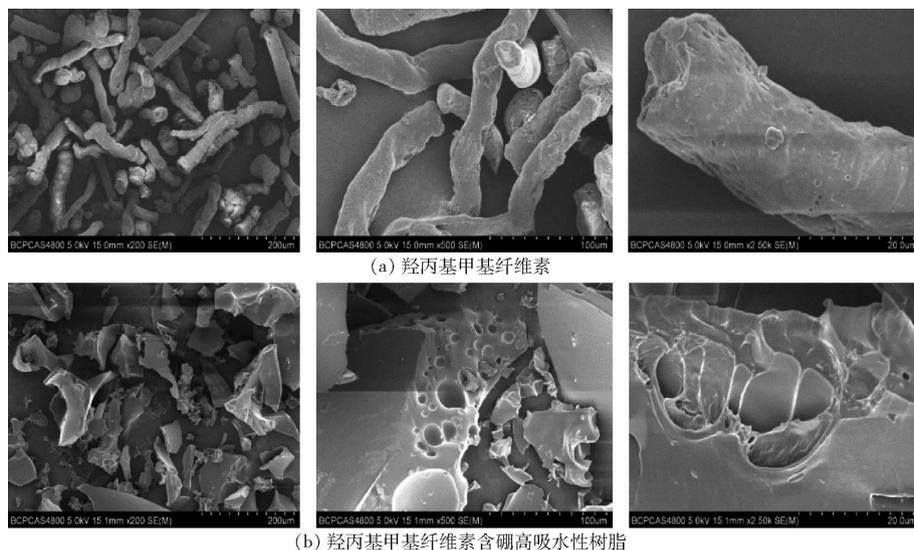


图 9 扫描电镜图

Fig. 9 SEM photographs

3 结论

(1) 以硼酸、丙三醇和丙烯酰氯为原料成功合成了带有双键结构的含硼功能单体,并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,柠檬酸-磷酸二氢钠为交联剂,采用清洁高效的微波辐射法,合成了羟丙基

甲基纤维素含硼高吸水性树脂。试验结果表明,含硼功能单体可以成功与高吸水性树脂进行接枝聚合。随着含硼功能单体添加量的增加,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸液倍率逐渐下降。当硼酸甘油丙烯酸酯添加量为丙烯酸质量的 1% 时,羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂的吸水倍率为 $344.06\ \text{g/g}$,吸盐倍率为 $44.71\ \text{g/g}$ 。

(2) 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂吸液速率呈现先快后慢的趋势, 吸水 25 min 后达到饱和, 吸盐 30 min 后达到饱和。吸水饱和后 0 ~ 6 h 内, 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂保水率下降较快, 吸水饱和 6 h 后, 保水率下降速率逐渐减小。羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂可保水 3 d 以上, 吸水饱和后 72 h 时, 保水率降至 23.46%。试验结果表明, 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂具有良好的重复使用性, 重复使用 6 次后重复吸水率仍可达到 66.75%, 重复吸盐率仍可达到 46.24%。此外, 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树

脂还具有较好的热稳定性。

(3) 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂在去离子水和育苗基质中具有较好的硼缓释性能, 硼缓释速率均呈现先快后慢的趋势。在去离子水中浸泡 10 d 后, 羟丙基甲基纤维素含硼高吸水性树脂硼缓释总质量基本不再增加, 所含硼元素基本释放完毕, 硼缓释质量为 182.77 μg 。添加了含硼高吸水性树脂的育苗基质淋溶硼质量大于普通育苗基质, 可持续缓释 25 d。在育苗基质中缓释 25 d 后, 添加了含硼高吸水性树脂的育苗基质淋溶硼量比普通育苗基质多 0.80 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

参 考 文 献

- [1] 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)
- [2] 谢建军, 韩心强, 何新建. PAAM 高吸水树脂的土壤保水性能[J]. 材料工程, 2010(3): 84-88. XIE Jianjun, HAN Xinqiang, HE Xinjian. Water retention capacity of soil for high absorbing water resin of PAAM[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(3): 84-88. (in Chinese)
- [3] 李杨, 王百田. 高吸水性树脂对沙质土壤物理性质和玉米生长的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2012, 43(1): 76-82. LI Yang, WANG Baitian. Influence of superabsorbent polymers on sandy soil physical properties and corn growth[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(1): 76-82. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20120115&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.01.015. (in Chinese)
- [4] 李桦军, 刘东辉, 王平艳, 等. 马铃薯淀粉接枝丙烯酸制备高吸水树脂的合成及应用[J]. 化工科技, 2014, 22(1): 197-200. LI Huaqun, LIU Donghui, WANG Pingyan, et al. The preparation and application of potato starch-graft-acrylic acid superabsorbent resin[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2014, 22(1): 197-200. (in Chinese)
- [5] 纪冰祎, 李娜, 王云跃. 保水剂对土壤物理性质影响的研究进展[J]. 水土保持应用技术, 2018(5): 31-33. JI Bingyi, LI Na, WANG Yunyue. Research progress on the effect of water-retaining agents on soil physical properties[J]. Technology of Soil and Water Conservation, 2018(5): 31-33. (in Chinese)
- [6] THOMBARE N, MISHRA S, SIDDIQUI M Z, et al. Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 185: 169-178.
- [7] 冉艳玲, 王益权, 张润霞, 等. 保水剂对土壤持水特性的作用机理研究[J]. 干旱地区农业研究, 2015, 33(5): 101-107. RAN Yanling, WANG Yiquan, ZHANG Runxia, et al. Research on the mechanism of super absorbent polymer to soil water-holding characteristic[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2015, 33(5): 101-107. (in Chinese)
- [8] 马鑫, 魏占民, 于健, 等. 保水剂对土壤特性长效影响的研究[J]. 灌溉排水学报, 2013, 32(3): 117-120. MA Xin, WEI Zhanmin, YU Jian, et al. The long-term effect of superabsorbent polymers on soil properties[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2013, 32(3): 117-120. (in Chinese)
- [9] 刘玉贵, 张瑾, 朱忠其, 等. 聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水树脂吸水保水性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(13): 1842-1846. LIU Yugui, ZHANG Jin, ZHU Zhongqi, et al. Water absorption and retention properties of poly(acrylic acid-acrylamide)[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(13): 1842-1846. (in Chinese)
- [10] 胡鹏, 贺龙强, 刘中阳. 纤维素/膨润土复合高吸水性树脂的制备及农业应用[J]. 焦作大学学报, 2016, 30(3): 73-75. HU Peng, HE Longqiang, LIU Zhongyang. Preparation and agricultural application of cellulose/bentonite based composite super absorbent resin[J]. Journal of Jiaozuo University, 2016, 30(3): 73-75. (in Chinese)
- [11] 刘方明, 高玉山, 孙云云, 等. 干旱胁迫条件下高吸水性树脂对玉米出苗和生长的影响[J]. 东北农业科学, 2018, 43(4): 5-8. LIU Fangming, GAO Yushan, SUN Yyunyun, et al. Effects of four super absorbent polymers applied on maize emergence and growth indices under drought stress[J]. Journal of Northeast Agricultural Sciences, 2018, 43(4): 5-8. (in Chinese)
- [12] 赵元霞, 贾立国, 樊明寿. 保水剂在马铃薯种植上的应用研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(3): 61-65. ZHAO Yuanxia, JIA Liguoguo, FAN Mingshou. Research progress of the application of super absorbent polymers in potato planting[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2016, 32(3): 61-65. (in Chinese)
- [13] LI X, HE J Z, HUGHES J M, et al. Effects of super-absorbent polymers on a soil-wheat (*Triticum aestivum* L.) system in the field[J]. Applied Soil Ecology, 2014, 73: 58-63.
- [14] FAN Ruqin, LUO Jia, YAN Shaohua, et al. Effects of biochar and super absorbent polymer on substrate properties and water

- spinach growth[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(5): 737 - 748.
- [15] 邱朝霞, 张若冰, 邱海霞, 等. 含多种天然组分保水剂的制备及其对 KH_2PO_4 的缓释效果研究[J]. *中国土壤与肥料*, 2013(5): 86 - 91.
QIU Zhaoxia, ZHANG Ruobing, QIU Haixia, et al. Super absorbents containing a variety of natural components: preparation and slow-release characteristics of monopotassium phosphate[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2013(5): 86 - 91. (in Chinese)
- [16] 李琦琛, 茹旭东, 师中国, 等. 保水型高分子缓释氮钾肥的制备及性能研究[J]. *现代化工*, 2017, 36(6): 103 - 106.
LI Qichen, RU Xudong, SHI Jinguo, et al. Preparation and performance of polymeric slow-release NK fertilizer with water absorbency[J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 36(6): 103 - 106. (in Chinese)
- [17] 覃莉莉, 万涛, 熊磊, 等. 改性玉米秸秆复合高吸水树脂的尿素吸收及缓释性能[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(21): 188 - 193.
QIN Lili, WAN Tao, XIONG Lei, et al. Urea solution absorbency and release properties of phytic acid-modified corn stalk composite super absorbents[J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(21): 188 - 193. (in Chinese)
- [18] KONG W, LI Q, LI X, et al. A biodegradable biomass-based polymeric composite for slow release and water retention[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 230: 190 - 198.
- [19] LI X D, LI Q, SU Y, et al. A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 55: 170 - 179.
- [20] WEN P, HAN Y, WU Z, et al. Rapid synthesis of a corncob-based semi-interpenetrating polymernetwork slow-release nitrogen fertilizer by microwave irradiation to control water and nutrient losses[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10(7): 922 - 934.
- [21] RASHIDZADEH A, OLAD A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114: 269 - 278.
- [22] OLAD A, ZEBHI H, SALARI D, et al. Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 90: 333 - 340.
- [23] 徐浩龙. 一种淀粉基互穿网络型富锌高吸水树脂的制备及其性能研究[J]. *应用化工*, 2011, 40(11): 1909 - 1910, 1914.
XU Haolong. Preparation and properties of an amylose-based inorganic zinc-rich/superabsorbent IPN-resin[J]. *Applied Chemical Industry*, 2011, 40(11): 1909 - 1910, 1914. (in Chinese)
- [24] 党民团, 徐浩龙, 李雅丽. 含锌复合吸水树脂的合成及性能研究[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(7): 4222 - 4223.
DANG Mintuan, XU Haolong, LI Yali. Synthesis and properties of an inorganic zinc-rich/superabsorbent resin[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(7): 4222 - 4223. (in Chinese)
- [25] 刘桂东, 胡萍, 张婧卉, 等. 缺硼对脐橙幼苗硼分配及叶片细胞壁组分硼含量的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24(1): 179 - 186.
LIU Guidong, HU Ping, ZHANG Jinghui, et al. Effect of boron deficiency on boron distribution in different plant parts and boron concentration in leaf cell wall components in navel orange plants[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2018, 24(1): 179 - 186. (in Chinese)
- [26] 张丽, 郭素娟, 孙慧娟, 等. 硼砂和蔗糖对板栗果实非结构性碳水化合物含量的影响[J]. *果树学报*, 2018, 35(3): 319 - 325.
ZHANG Li, GUO Sujuan, SUN Huijuan, et al. Effects of borax and sucrose on the non-structural carbohydrate content in Chinese chestnut fruit[J]. *Journal of Fruit Science*, 2018, 35(3): 319 - 325. (in Chinese)
- [27] 董肖昌, 姜存仓, 刘桂东, 等. 低硼胁迫对根系调控及生理代谢的影响研究进展[J]. *华中农业大学学报*, 2014, 33(3): 133 - 137.
DONG Xiaochang, JIANG Cuncang, LIU Guidong, et al. Advances on regulation and physiological metabolism of roots under the boron deficiency[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2014, 33(3): 133 - 137. (in Chinese)
- [28] 解峰. 我国土壤中硼元素现状及对策分析[J]. *陕西农业科学*, 2010(1): 139 - 141.
XIE Feng. Current situation and countermeasure analysis of boron in soil in China[J]. *Shaanxi Journal of Agricultural Sciences*, 2010(1): 139 - 141. (in Chinese)
- [29] 王宇欣, 李雪嫒, 赵亚楠, 等. 羟丙基甲基纤维素高吸水性树脂制备与性能表征[J/OL]. *农业机械学报*, 2019, 50(2): 297 - 306.
WANG Yuxin, LI Xueyan, ZHAO Ya'nan, et al. Preparation and performance characterization of hydroxypropyl methyl cellulose based super absorbent resin[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2019, 50(2): 297 - 306. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20190234&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2019.02.034. (in Chinese)