

# 抗旱保水剂膨润土-聚丙烯酸盐吸水树脂研究

刘建朝<sup>1,3</sup>, 左可胜<sup>2</sup>, 李绍卿<sup>1</sup>, 李剑敏<sup>1</sup>

(1. 长安大学 地球科学与国土资源学院, 西安 710054; 2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 3. 北京师范大学 教育学院, 北京 100875)

[摘要] 利用聚丙烯酸盐在蒙脱石层间进行原位聚合, 研究开发一种适用于农林业的抗旱保水剂。实验结果表明: 聚合产物的综合性能较为理想, 吸水树脂的保水作用主要体现在能够吸收大量的水, 并且在压力下不脱水。

[关键词] 膨润土; 聚丙烯酸盐; 吸水树脂; 保水剂

[中图分类号] TB34 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2005)04-0058-05

[作者简介] 刘建朝(1955-), 男, 河南三门峡人, 教授, 北京师范大学博士研究生, 从事成矿规律与成矿预测和工业矿物研究。

## 0 引言

中国是一个水资源非常贫乏的国家, 西北地区更为严重, 由于干旱缺水, 该地区植被覆盖率低, 水土流失严重, 荒漠化扩张迅速, 生态环境脆弱。为了改变该地区的生态面貌, 中国采取了退耕还林、退牧还草等措施。同时, 中国在干旱地区植物的抗旱保水方面做了大量的研究工作。高吸水性树脂能够吸收自身质量几十到几百倍的水<sup>[1]</sup>, 在一定压力下不会脱水, 可广泛应用于干旱地区农林业。

高倍率吸水树脂是在不溶于水的情况下处于最低交联度的树脂<sup>[2]</sup>。但是, 用于农林业的高吸水树脂有它自身的一些要求: 一定的吸水能力、较快的吸水速度、较高的凝胶强度<sup>[3]</sup>、较好的耐光性能、较低的成本。要同时实现以上要求是很困难的, 所以, 在开发过程中, 应该注重其综合性能, 而不是某一方面的性能。

高性能吸水树脂研究较多的是淀粉接枝丙烯酸盐高吸水树脂<sup>[4-7]</sup>。淀粉原料易得, 成本低廉, 淀粉接枝聚丙烯酸盐具有较好的强度、高的吸水倍率, 但其耐光性差, 见光易分解。由于淀粉自身容易分解, 其有效期一般为1~2 a<sup>[8]</sup>。

膨润土是一种层状硅酸盐矿物, 分布广泛, 价格低廉。聚丙烯酸盐在蒙脱石层间进行原位聚合反应, 可以得到一种乳白色半透明的吸水树脂。图1和图2是反应前后蒙脱石的X射线衍射图。从图1图2中可见, 在反应前, 蒙脱石层间距有两个值, 而反应后则变为一个值, 表明聚丙烯酸根离子与蒙脱石层间电荷有较强的静电作用, 反应所得产物有较高的凝胶强度与耐光性能。与淀粉系吸水树脂相比, 膨润土吸水树脂成本更低廉, 工艺过程也更为

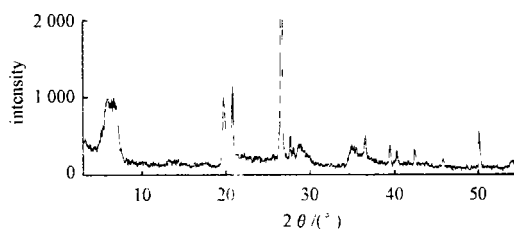


图1 反应前膨润土X衍射分析图

Fig.1 XRD Pattern of Bentonite Before Reaction

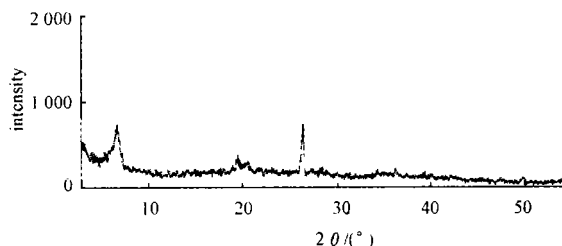


图2 反应后膨润土X衍射分析图

Fig.2 XRD Pattern of Bentonite After Reaction

简单。以下就膨润土-聚丙烯酸盐吸水树脂的研究进行探讨。

# 1 吸水树脂制备

实验试剂: 膨润土(吐鲁番柯尔碱膨润土矿)、氢氧化钠、丙烯酸、过硫酸铵、交联剂、引发剂、氮气等。

实验设备: 水浴、天平、烘箱等。

膨润土-聚丙烯酸盐吸水树脂的实验流程如图 3。

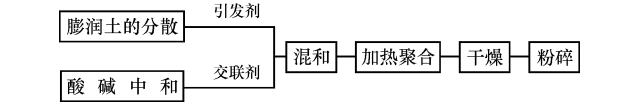


图 3 膨润土-聚丙烯酸盐吸水树脂的实验流程  
Fig.3 Process Chart of Bentonite Polyacrylate Absorbent Resin Preparation

对反应有影响的因素有 pH 值、反应温度、引发剂的加入量、交联剂的加入量、膨润土的加入量。

## 1.1 pH 值影响

以 pH=7 为宜, 实验时, 量取 40 mL 丙烯酸, 实验丙烯酸的用量均为 40 mL, 实验表明, 当 NaOH 加入量为 17 g 时, pH=7。pH 过高, 反应物交联困难, 凝胶强度差; pH 过低, 酸用量过多, 不论从成本还是从土壤改良的角度来看都不合算。

## 1.2 反应温度影响

从理论上说, 低温反应可以得到较高聚合度的产物, 反应温度以低温为好。为了聚合完全, 最后温度范围为 20 ℃~80 ℃<sup>[2]</sup>。实验表明, 反应过程中, 反应体系放出大量的热, 局部温度很快上升到 100 ℃, 要将反应温度控制在 20 ℃~80 ℃范围内, 简单的水浴是无法达到要求的。而要将温度控制在该范围内, 反应体系中必须加入更多的水, 这样势必会使反应产物体积浓度降低, 同样也会导致产物吸水性能恶化, 而且加入过多的水会使反应速度变慢, 干燥过程消耗更多的能量。由于工业生产工艺上的考虑, 这里并未在水的加入量上作定量研究, 只是作了定性的工作。实验表明, 反应温度在 150 ℃以下, 都可以得到吸水倍率在 100 以上的反应产物。

## 1.3 引发剂的加入量影响

实验 1: 称取膨润土 15.0 g, 氢氧化钠 17.0 g, 引发剂 0.2、0.4、0.6、0.8 g, 量取丙烯酸 40 mL。聚合

干燥后, 称取 1.0 g 吸水产物, 吸水 2 h 后, 在 100 目筛中滤去水, 称取吸水凝胶重量, 结果如图 4。

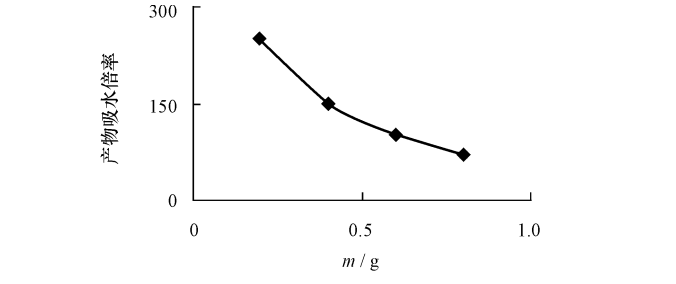


图 4 引发剂加入量-吸水倍数关系曲线  
Fig.4 Influence of Addition of Initiator on the Absorption Ability of the Absorbent Resin

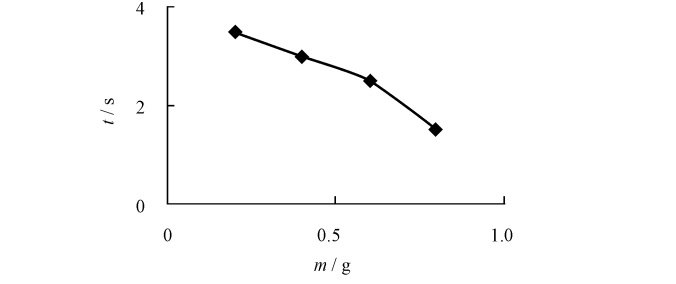


图 5 引发剂加入量-聚合时间关系曲线  
Fig.5 Influence of Addition of Initiator on the Polyreaction Time

实验表明, 引发剂对聚合反应速度有着决定性的影响, 引发剂使用量越多, 反应时间越短, 图 5。但也应该看到, 随着引发剂量的增加, 产物呈现蜂窝状的现象越明显, 吸水速度虽然变快, 但吸水后的强度和吸水倍率都有所下降。加大引发剂的用量会降低吸水倍率, 引发剂的用量应低于 0.4 g。

实验 2: 称取膨润土 15.0 g, 氢氧化钠 17.0 g, 引发剂 0.3 g, 量取丙烯酸 40 mL。聚合干燥后, 称取 1.0 g 吸水树脂, 吸饱水后, 24 h 后所得产物吸水倍率为 780/350 (蒸馏水/自来水)。以下实验的引发剂加入量均为 0.3 g。

文献[3]认为 O<sub>2</sub> 会对反应有阻聚效应, 因此, 通入 N<sub>2</sub> 排除 O<sub>2</sub>。对照实验表明, O<sub>2</sub> 对产物性能的影响几乎可以忽略不计。因此, 在实验过程中, 并未采用 N<sub>2</sub> 保护。

## 1.4 膨润土加入量影响

膨润土的类型、用量、粒度对产物的吸水性能都有影响。

实验 3: 称取膨润土 8, 10, 13, 20, 28, 32 g、氢氧化钠 17.0 g(6 份), 引发剂 0.3 g(6 份), 量取丙烯酸 40 mL(6 份), 聚合反应。可以看出, 加入膨润土量较

多的混合物聚合反应过程比较温和,但吸水后强度很差,呈半胶水状。所得产物性能如图 6,图 7。

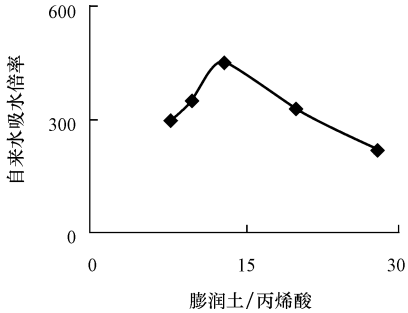


图 6 膨润土量-吸水倍数的关系曲线

Fig. 6 Influence of Addition of Bentonite on the Tap Water Absorption Ability of the Absorbent Resin

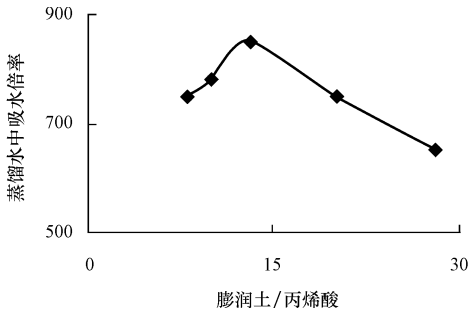


图 7 膨润土加入量-吸水倍数曲线

Fig. 7 Influence of Addition of Bentonite on the Distilled Water Absorption Ability of the Absorbent Resin

在实验中,注意到聚合产物上部的吸水性能较下部好,原因是膨润土的粒度不均,粒度较大的先沉淀到下部,使得下部膨润土的含量大于上部。在取样时,一般取中部试样,但是这样也可能造成取样的无代表性,即使如此,这些数据也可以为本研究提供其吸水能力的一个参数。

1.5 交联剂的影响

以上实验中,虽然产物的吸水倍率较高,但其吸水后强度较差。当反应体系中膨润土的量加到一定时,反应体系就会因为丙烯酸的体积浓度过低而使得聚丙烯酸的自交联困难,从而导致吸水性能恶化,产物吸水后呈胶水状。如果加入一定的交联剂,产物就会因为交联度的提高强度得到改善。在丙烯酸量不改变的前提下,可以加入更多的膨润土。虽然,膨润土保水剂的吸水倍数会因为交联度的提高而下降,但是,它的成本会因为膨润土的大量加入而大幅度降低。

实验 4: 称取膨润土 20, 40, 50, 60, 80, 100 g, 氢氧化钠 17.0 g(6 份), 引发剂 0.3 g(6 份), 量取丙烯酸 40 mL(6 份), 称取交联剂 0.03 g, 聚合反

应。产物吸水性能如图 8 图 9。与图 6 图 7 相比不难发现,加入交联剂后,吸水树脂吸水倍率明显降低。这是由于高吸水倍率的吸水剂是低交联度的树脂,加大交联剂的用量后,使交联度增大,从而使吸水倍率大幅度降低。

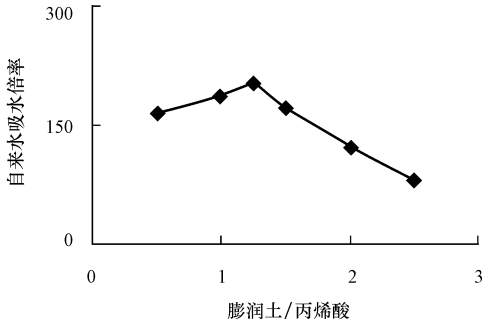


图 8 膨润土-吸水倍率曲线

Fig. 8 Influence of Addition of Bentonite on the Tap Water Absorption Ability of the Absorbent Resin When the Cross Linking Agent was Added

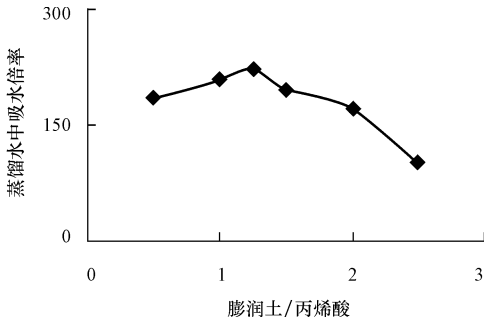


图 9 膨润土-吸水倍率曲线

Fig. 9 Influence of Addition of Bentonite on the Distilled Water Absorption Ability of the Absorbent Resin When the Cross Linking Agent was Added

实验中,当膨润土加到 100 g 时,产物的吸水性能明显降低,部分呈胶水状,而膨润土量加到 80 g 时,产物吸水性能良好。因此,在配方选择上,膨润土量采用 80 g 的方案。

2 性能测试

2.1 吸水速率

将实验 2 所得的吸水树脂烘干粉碎,分别过 20, 40, 60 目筛,各称取 0.1 g,分别置于 3 个 20 mL 量筒中,每隔 1 min 记取吸水树脂膨胀上升的读数,得出如下曲线:①60~40 目吸水树脂的吸水速率曲线;②40~20 目吸水树脂的吸水速率曲线;③粒径小于 60 目吸水树脂的吸水速率曲线;④粒径大于 20 目吸水树脂的吸水速率曲线(图 10)。

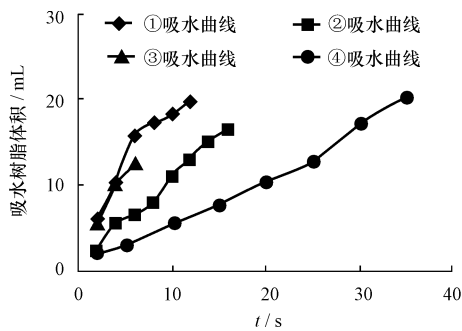


图 10 吸水速率-吸水树脂粒径的关系

Fig. 10 Influence of Absorbent Resin Particle Size of the Absorbing Rate Which was Prepared in Experiment

将实验 4 中加入 80 g 膨润土所得的样品烘干粉碎, 分别过 20, 40, 60 目筛, 各称取 0.1 g, 分别置于 3 个 20 mL 量筒中, 每隔 1 min 记取吸水树脂膨胀上升的读数。得到如下曲线: ①60~40 目吸水树脂的吸水速率曲线; ②40~20 目吸水树脂的吸水速率曲线; ③粒径小于 60 目吸水树脂的吸水速率曲线; ④粒径大于 20 目吸水树脂的吸水速率曲线(图 11)。

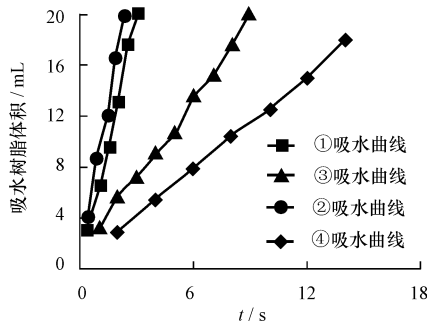


图 11 吸水速率-吸水树脂粒径的关系

Fig. 11 Influence of Absorbent Resin Particle Size on the Absorbing Rate Which was Prepared in Experiment

实验表明: 在未加交联剂的情况下, 吸水树脂的吸水速率与其粒径关系密切。粒径较粗的吸水树脂吸水很慢, 但粒径太小, 在水中容易形成团状, 反而大大减缓了吸水速率。粒径过大、过小对吸水都不利, 一般以 40 目到 60 目为宜。

2.2 保水性能测试

将实验所得产物(①)与国外某企业产品(②)及国内某公司(③)保水剂各取 1.0 g 吸饱水, 各称 100 g 分别放入 100 mL 烧杯中。放置于室内, 进行观察, 曲线如图 12。由图 12 可知。3 种保水剂的保水性能比较接近。由图 13 可知, 相同实验条件下, 吸水树脂中水的蒸发速度并不比天然状态下水的蒸发速度慢。

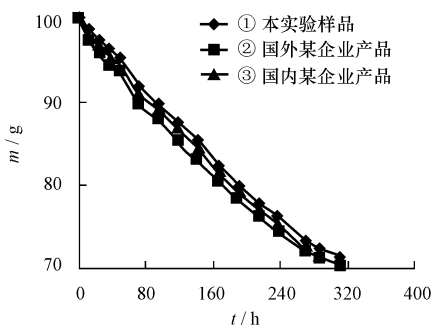


图 12 3 种不同保水剂的保水性能对比实验

Fig. 12 Water-Keeping Ability of Three Products

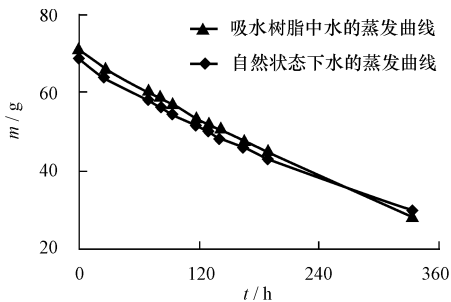


图 13 吸水树脂中与自然状态下水的蒸发曲线

Fig. 13 Evaporation Data of Water in Natural Condition and Water Kept in the Absorbent Resin

2.3 耐光性能测试

将实验室所得产物在阳光下晒干, 可反复吸水, 而对照样淀粉接枝聚丙烯酸盐则发生分解, 晒干后成为一层膜, 不具有吸水性能。

3 结论

利用丙烯酸在膨润土层间的插层效应, 研制开发了膨润土-聚丙烯酸盐吸水树脂, 作为抗旱保水剂应用时, 对影响其综合性能的因素进行了探讨。

(1)pH=7 比较合适。pH 过高, 反应物交联困难, 凝胶强度差; pH 过低, 酸用量过多, 不论从成本, 还是从土壤改良的角度来看都不合算。

(2)反应温度应在 150 ℃以下较好。

(3)引发剂加入量应不多于单体加入量的百分之一, 过多产物性能恶化, 过少反应难以进行。

(4)交联剂的加入可以提高水凝胶的强度, 加大膨润土的加入量, 提高聚合产物的吸水速率, 但同时也会降低产物的吸水能力。

(5)膨润土的加入可以在保持吸水树脂较好吸水性能的同时, 大幅度降低成本, 但是过量的加入会导致聚合反应难以进行, 聚合产物性能恶化。

当膨润土∶丙烯酸∶氢氧化钠∶引发剂∶交联剂(质量比)=80∶40∶17∶0.3∶0.03 时,聚合产物的综合性能较为理想。

吸水树脂吸水速率与粒径相关,粒径过小,吸水树脂在水中易产生团聚现象,吸水速率减缓。吸水树脂的粒径在 60~40 目,有较高的吸水速率。

[ 参 考 文 献 ]

[1] 林建明, 杨正方, 普敏莉, 等. 膨润土/聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 427-430.

[2] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.

[3] 印天寿. 超强吸水剂的开发与应用[J]. 安徽技术师范学院学报, 2001, 15(4): 1-4.

[4] 邹黎明, 高德川, 王依民. 制备工艺对农林用高吸水材料凝胶强度的影响[J]. 东华大学学报, 2001, 27(1): 10-13.

[5] 刘嵩, 李磊. 合成高吸水聚合物的进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 11-14.

[6] Athawale V D, Vidyagauri Lele. Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogen[J]. Carbohydrate polymers, 1998, 35(01): 21-27.

[7] Kiatkamjornwong Suda, Chomsaksakul Wararuk, Sonsuk Manit. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/amide[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 59(4): 413-427.

[8] 刘效军, 王子峰. 施用保水剂应注意的几个问题[J]. 河北果树, 2001(3): 53-54.

Research on Bentonite Polyacrylate Absorbent Resin

LIU Jian chao<sup>1,3</sup>, ZUO Ke sheng<sup>2</sup>, LI Shao qing<sup>1</sup>, LI Jian min<sup>1</sup>

(1. School of Earth Sciences and Resources Management, Chang'an University, Xi'an 710054, China;  
2. School of Material Sciences and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;  
3. School of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract** Acrylate polymerizes in situ among the layers of Bentonite, and the mineral polymer composite is an ideal water keeping resin that can be used in the arid area. The absorbent resin can absorb water over 200 times of its own weight and keep the water under pressure force.

**Key words:** Bentonite; acrylate; absorbent resin; water keeping resin

[ 英文审定: 周军 ]

欢 迎 订 阅

2006 年《地球科学与环境学报》

《地球科学与环境学报》1979 年创刊, 是教育部主管、长安大学主办的地学综合类学术期刊。

本刊刊登内容主要有基础地质、矿产地质、水文地质、工程地质、环境地质(含生态地质和灾害地质)、资源勘查、测绘工程、地理信息系统等及地质领域的边缘学科, 突出西部大开发中资源勘查、干旱与半干旱地区地质与生态环境保护以及国家重要基础工程建设中重大地质科技问题。

《地球科学与环境学报》的主要读者对象为从事地质矿产勘查、地质工程、矿业开发、测绘工程、水资源与环境工程等系统的生产、科研人员及大专院校师生。

《地球科学与环境学报》为季刊, 大 16 开本, 96 页, 每期定价 8.00 元, 全年定价 32.00 元, 国内邮发代号 52-280, 国外代号 Q4115, 全国各地邮局均可订阅, 漏订者亦可直接同本刊编辑部联系。

本刊地址: 西安市雁塔路南段 126 号长安大学雁塔校区 邮政编码: 710054  
电话: (029)82339978 E-mail: dkyhxb@chd.edu.cn.