

SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂的溶胀及尿素缓释性能研究*

张学文¹,白波²,何云华²,王洪伦²,索有瑞²

(1 长安大学环境科学与工程学院,西安 710054;2 中国科学院西北高原生物研究所,西宁 810001)

摘要 以废弃沙棘枝糠粉为原料,丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体,通过溶液聚合法合成了一种 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂。采用 FT-IR 和 SEM 对样品的结构和表面形貌进行表征。溶胀性能测试研究表明 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的吸水倍率分别可达 130.0 g/g 和 25.0 g/g,在 60 °C 下仍具有较好的保水性能。以 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂在 0.5 mol/L 的尿素溶液中平衡溶胀后所得水凝胶(SRU)作为尿素在水溶液中的释放材料,实验考察了释放环境对尿素释放过程的影响,结果表明溶液介质温度越高,尿素的释放越快;酸性或碱性介质中,尿素的释放速率加快。

关键词 沙棘枝糠粉 高吸水树脂 尿素 缓释

中图分类号:S37 文献标识码:A DOI:10.11896/j.issn.1005-023X.2016.10.014

Swelling and Urea Slow Release of SBP/P(AA-co-AM) Composite Superabsorbent

ZHANG Xuewen¹, BAI Bo², HE Yunhua², WANG Honglun², SUO Yourui²

(1 College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054;2 Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001)

Abstract The sea-buckthorn branch powder was used as the raw material for aqueous polymerization in the presence of acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) monomers to prepare a SBP/P(AA-co-AM) composite superabsorbent, whose structure and morphology were characterized by FT-IR spectroscopy and scanning electron microscope. The equilibrium swelling ratios in distilled water and 0.9% NaCl solution were investigated, and the results suggested that the composite hydrogel had the best absorbency of 130.0 g/g in distilled water and 25.0 g/g in 0.9% NaCl solution, as well as a good water retention at 60 °C. The SBP/P(AA-co-AM) was swollen in urea solution (0.5 mol/L) until equilibrium swelling and then the hydrogel (SRU) was attained. The hydrogel was subsequently used as the release materials for urea in aqueous solution. The effects of release environment on the release process were investigated, verifying a promoted release rate at higher solution temperature or in acidic/alkaline media.

Key words sea-buckthorn branch powder, superabsorbent, urea, release

0 引言

水肥缓释技术是将灌溉与施肥融为一体的农业新技术,可有效解决由于挥发、淋溶、反硝化等作用造成的水分及肥料损失并产生严重环境污染的问题^[1]。研究表明^[2],通过控制释放条件诸如温度、压力、pH 等,可选择性、持续、缓慢地释放水与肥料,大大减轻植物的干旱损伤,减少土肥水流失,降低水域富营养化污染,同时还可增加土壤的通气与排水,为植物的生长提供连续适当的供给。在国际上水肥营养缓释剂已经被称为继化肥、农药、地膜之后第四个最有希望被农民接受的农用化学制品。目前,根据释放控制方式的不同,水肥缓释剂可划分为扩散型、侵蚀或化学反应型、膨胀型和渗透型 4 类。例如,Liang^[3]利用小麦秸秆接枝聚丙烯酸高吸水树脂技术,获得了新型的保水缓释氮肥复合基质。Liang

Rui 等^[4]利用脲甲醛和聚磷酸钾作肥芯,丙烯酸-丙烯酰胺共聚物/高岭土作外壳,制备了包膜保水控释肥料复合基质。Karadag 等^[5]通过 γ 辐射共聚反应合成了高膨胀性丙烯酰胺/丁烯酸保水保肥复合基质。Kay^[6]研究了海藻酸钠基缓释氮肥,这种肥料能显著降低氮素的淋失,还可延长土壤水分的有效期。

高吸水性树脂(SAP)分子结构中含有大量羧基、酰胺基和羟基^[7]等亲水性基团因而具有超强的吸水性及良好的保水性,可有效改善土壤持水量,降低土壤水分蒸发^[8]。另外,一些小分子如尿素可通过 SAP 的孔道进入到结构内部,溶胀的 SAP 将这些小分子包裹起来,然后再缓慢释放出来^[9]。因此,将高吸水树脂应用于农业,可提高土壤的保水能力和保肥能力^[10]。然而,高吸水性树脂在使用时存在生产成本高、耐盐性弱和可生化性差等缺点^[11-13]。近年来研究表明,

* 陕西省自然科学基金(2015JM2071);中央高校基本科研业务费专项资金(2013G2291015)

张学文:女,1990 年生,硕士生,主要从事新型功能材料方面的研究工作 E-mail:1573345486@qq.com 白波:通讯作者,男,1972 年生,博士生导师,主要从事纳米复合物的制备及应用 E-mail:baibochina@163.com

利用天然纤维和高吸水性树脂耦合可有效解决上述问题。例如,将淀粉^[14]、植物纤维^[15]、壳聚糖^[16]等引入到高吸水性树脂的合成制备中,明显降低了高吸水性树脂的生产成本,因而可规模化应用于改良土壤的物化结构,展现出了较好的应用前景。我国沙棘资源丰富,沙棘的枝果同采工序以及每年修枝、平茬和更新产生的大量沙棘枝干被直接丢弃或焚烧,造成很大的资源浪费和环境污染。研究表明^[17],沙棘枝中的复合纤维素含量高,纤维形态较好,体积干缩系数小,横纹抗压强度较大,从结构上预测应是制备纤维素系复合高吸水树脂的优质原料。

基于上述考虑,本工作以废弃沙棘枝糠粉为原料,丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体,通过溶液聚合法合成了一种 SBP/P(AA-co-AM) 复合高吸水树脂。测定了其在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的吸水保水能力,并将其浸泡在 0.5 mol/L 的尿素溶液中制得尿素在水溶液中的释放材料,考察释放环境对尿素释放过程的影响。结果表明,释放温度越高,尿素的释放越快;在酸性或碱性介质中,尿素的释放速率加快。

1 实验

1.1 原料和仪器

沙棘,产自青海德令哈区;丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和过硫酸铵(APS)均为分析纯,均来自天津市福晨化学试剂厂;尿素,天津市永大化学试剂开发中心;无水乙醇,安徽安特生物化学有限公司;氯化钠,西安化学试剂厂;氢氧化钠,郑州派尼化学试剂厂。

LDZ4-1.2 型台式低速自动平衡离心机;101-2AB 型电热鼓风干燥箱;AL204 型电子天平;DK-98-1 型电热恒温水浴锅;FZ102 微型植物粉碎机;752N 型紫外可见分光光度计。

1.2 SBP/P(AA-co-AM)高吸水树脂的制备和表征

将沙棘枝条清洗、烘干、粉碎、过筛,得沙棘枝糠粉。然后将其以质量比 1:10 加入到 2% 的 NaOH 溶液中,在 90 °C 中水浴 2 h 后离心分离出沉淀物,烘干后备用。

将 2.4 g 预处理的沙棘枝糠粉加入到安装有电动搅拌器、温度计和氮气导入管的三颈烧瓶中,加入一定量的过硫酸铵,在水浴锅中加热搅拌 15 min。然后加入一定量的丙烯酸(在冰浴中用 NaOH 水溶液中和后)、丙烯酰胺和交联剂(MBA),并将 5.0 mL 蒸馏水加入到上述溶液中。最后在氮气氛围中缓慢加热到 70 °C。反应 3 h 后,将产物倒出,在 70 °C 下烘干,研磨过筛后备用。按照上述实验装置与步骤,不添加沙棘枝糠粉,可制得 P(AA-co-AM)高吸水树脂,烘干、研磨、过筛后备用。

样品表征:将沙棘枝糠粉、SBP/P(AA-co-AM)高吸水树脂、P(AA-co-AM)高吸水树脂分别与溴化钾混合压成薄片,用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定各样品的红外光谱,仪器的分辨率为 4.0 cm⁻¹,扫描波数范围为 4000~400 cm⁻¹。将样品冷冻干燥,表面喷金,用扫描电镜(SEM)观察其表面形貌。

1.3 SBP/P(AA-co-AM)高吸水树脂溶胀性能的测定

平衡吸水量的测定:准确称取 0.05 g 样品颗粒置于茶包中,将其浸入 100 mL 蒸馏水(或 0.9% NaCl)溶液中,在室温下溶胀直至达到溶胀平衡。然后将茶包取出,悬挂一段时间直至无水滴落后称重。用式(1)计算其平衡吸水量:

$$Q_{eq} = \frac{m_{eq} - m_0 - 0.05}{0.05} \tag{1}$$

式中:Q_{eq}为平衡吸水量(g/g);m_{eq}为达到溶胀平衡后凝胶的质量(g);m₀为茶包质量(g)。

吸液倍率测定:称取 0.05 g SBP/P(AA-co-AM)高吸水树脂,置于足量液体中,每隔一段时间取出,按式(2)计算不同时间下的吸液倍率,并绘制溶胀动力学曲线。

$$Q_t = \frac{m_t - m_0 - 0.05}{0.05} \tag{2}$$

式中:Q_t为 t 时刻的吸水量(g/g);m_t为 t 时刻凝胶溶胀后的质量(g)。

保水性能测定:将饱和吸水后的复合高吸水树脂置于烘箱中,在 60 °C 下,每隔一段时间称量其质量,绘出保水率与时间之间的关系曲线。保水率的计算公式如下:

$$WR = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \tag{3}$$

式中:m₁为达到溶胀平衡后复合物的质量(g);m₂为溶胀不同时刻复合物质量(g)。

1.4 缓释尿素的制备

准确称取一定量的 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂,将其浸入 0.5 mol/L 的尿素溶液中溶胀 12 h 至平衡。然后用 100 目的筛将其分离出来,置于烘箱中,在 40 °C 下干燥 3 d 便可获得缓释尿素 SRU。SRU 的平衡溶胀率可用式(1)计算,负载率用式(4)计算:

$$\text{Loading} = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100\% \tag{4}$$

式中:W₁为干燥样品质量(g);W₂为达到溶胀平衡后样品的质量(g)。

1.5 缓释尿素在水溶液中的缓释研究

准确称取一定质量按 1.4 节制备的 SRU,将其浸入 100 mL 一定条件下的蒸馏水中进行缓释实验。每隔一段时间取 1 mL 上层清液用紫外分光光度法测量溶液中尿素的浓度。每组实验平行 3 次,取其实验结果的平均值进行数据分析。尿素的释放率 F 由式(5)计算:

$$F = M_t / M_{eq} \tag{5}$$

式中:M_t和 M_{eq}分别为 t 时刻尿素的释放量和平衡时尿素的释放量。

$$M_t = V_n \cdot C_n + \sum_{i=1}^n C_i \cdot V_i \tag{6}$$

式中:V_n与 C_n分别为第 n 次取出样品溶液后所剩尿素溶液的体积及浓度,V_i与 C_i分别为第 i 次取出样品溶液的体积及相应的浓度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 分别为 SBP、P(AA-co-AM) 和 SBP/P(AA-co-AM) 的红外光谱图。图 1(a) 为 SBP 的红外光谱图。3420 cm^{-1} 处为木质素、纤维素和半纤维素中 O-H 的伸缩振动吸收峰；2930 cm^{-1} 附近为纤维素和半纤维素中 $-\text{CH}_2$ 基团的 C-H 伸缩振动吸收峰；1632 cm^{-1} 处为纤维素缩醛和戊半缩醛的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰；1060 cm^{-1} 和 892 cm^{-1} 处为 β -1,4-糖苷键伸缩振动峰；1403 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动峰。图 1(b) 为 P(AA-co-AM) 的红外光谱图，其特征吸收峰如下：3429 cm^{-1} 处为被测样品中 O-H 和 N-H 伸缩振动吸收峰；1718 cm^{-1} 和 1562 cm^{-1} 处为 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{COOH}$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰；1665 cm^{-1} 处为 $-\text{CONH}_2$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。图 1(c) 为 SBP/P(AA-co-AM) 的红外光谱图，3443 cm^{-1} 处为 AM 中的 N-H 伸缩振动吸收峰，与纤维素、丙烯酸酯中的 O-H 伸缩振动吸收峰重合。对比图 1(a) 可以看出，SBP/P(AA-co-AM) 中出现了 AA 和 AM 的特征吸收峰，表明该高吸水性树脂是由 AA、AM 和 SBP 共同组成的。

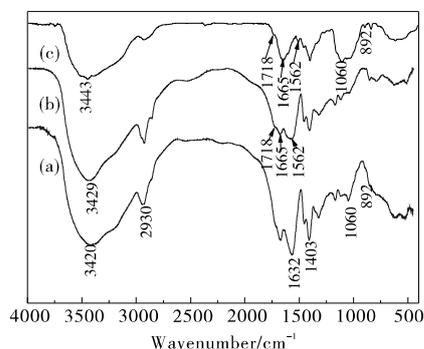


图 1 SBP(a)、P(AA-co-AM)(b) 和 SBP/P(AA-co-AM)(c) 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of SBP (a), P(AA-co-AM) (b) and SBP/P(AA-co-AM) (c)

2.2 SEM 分析

沙棘枝糠粉、预处理的沙棘枝糠粉、P(AA-co-AM) 和 SBP/P(AA-co-AM) 的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)、(b) 比较可以看出，经过预处理的沙棘枝糠粉变得比较光滑，表面杂质减少，并出现了一些空心区域，这是在碱蒸煮过程中溶解了一部分有机或无机杂质并且改变了纤维的有序度所导致的结果。图 2(c) 表示的是 P(AA-co-AM) 高吸水树脂的表面形貌，可以看出 P(AA-co-AM) 的表面比较光滑和紧致。图 2(d) 表示的是 SBP/P(AA-co-AM) 高吸水树脂的表面形貌图，与图 2(c) 相比，SBP/P(AA-co-AM) 高吸水树脂表面变得粗糙并出现褶皱，说明有机单体已经接枝到沙棘枝糠粉末表面。由形貌分析可以得出，样品表面形成了许多具有大微孔和小毛细孔的凝胶团聚体，有利于水分子和尿素分子通过这些微孔间隙快速扩散到凝胶的网络结构中，大幅度提高凝胶的吸收能力。

2.3 SBP/P(AA-co-AM) 复合高吸水树脂的溶胀性能

图 3 为 SBP/P(AA-co-AM) 和 P(AA-co-AM) 的溶胀动

力学曲线。由图 3 可知，两种水凝胶的溶胀动力学曲线增长趋势是非常相似的。在溶胀初始阶段，两种水凝胶吸水量快速增加，在去离子水中 100 min 左右达到溶胀平衡，在 0.9% NaCl 溶液中 50 min 左右达到溶胀平衡。溶胀初始阶段，水分子通过氢键与水凝胶的亲水基团相互作用，使离子型的亲水基团发生离解，阳离子作为可移动离子在树脂内部维持其电中性，而阴离子则固定在高分子链上。随着溶胀过程的进行，离子间静电斥力的加大迫使树脂网络不断扩张，为维持

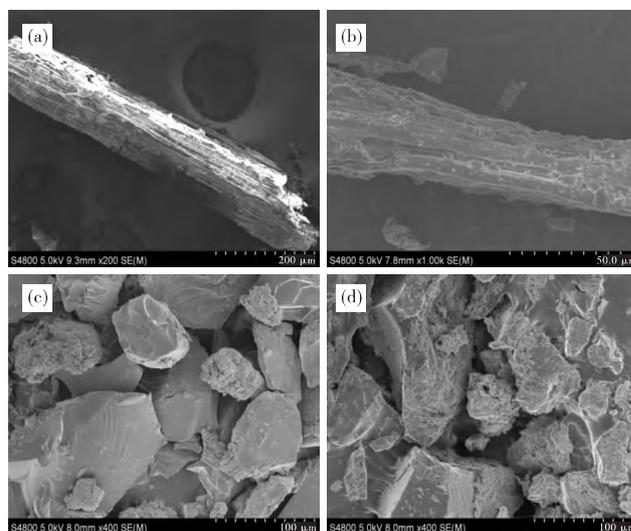


图 2 SBP(a)、PTSBP(b)、P(AA-co-AM)(c)、SBP/P(AA-co-AM)(d) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of SBP (a), PTSBP (b), P(AA-co-AM) (c), SBP/P(AA-co-AM) (d)

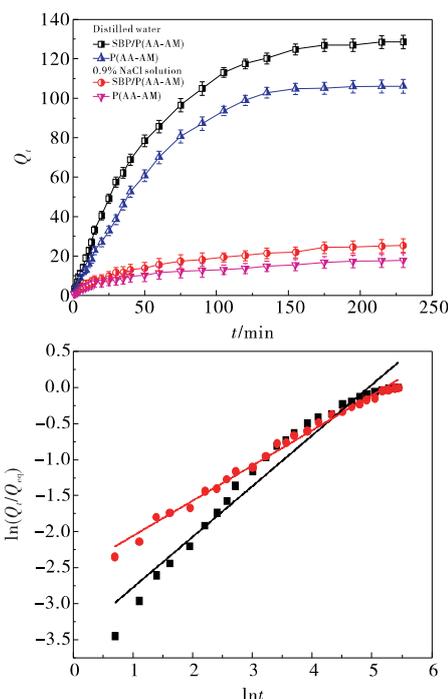


图 3 SBP/P(AA-co-AM) 和 P(AA-co-AM) 的溶胀动力学曲线
Fig. 3 Swelling kinetic curves of SBP/P(AA-co-AM) and P(AA-co-AM)

电中性,树脂网络内部的阳离子浓度进一步增大,导致网络内外因离子浓度的不同而产生渗透压,使得水分子更快地向网络内部渗入。随着吸水量不断增加,网络内外的渗透压差逐渐减小甚至趋向于零。同时,阴离子间静电斥力逐渐减弱,多重作用下,水凝胶的溶胀率越来越小,最终达到溶胀平衡。由图 3 还可以看出,沙棘枝糠粉的加入提高了水凝胶的吸水倍率。SBP/P(AA-co-AM)在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的平衡吸水倍率分别为 130 g/g 和 25 g/g,而 P(AA-co-AM)的平衡吸水倍率分别为 106 g/g 和 17 g/g。这是因为沙棘枝糠粉表面的一些亲水集团,例如-COO⁻、-CHO、-OH,增强了水凝胶网络结构中的静电斥力,使得网络结构内外渗透压差增大,大量水分子渗入到网络结构中。两种水凝胶在盐溶液中的溶胀能力都较低,这种现象通常归因于盐溶液中含有钠离子和氯离子,导致水凝胶的内部网络结构和外部溶液之间的渗透压降低,从而减弱其溶胀行为。

SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂的吸水溶胀是一个非常复杂的过程,其溶胀初期动力学过程可用以下指数模型进行描述^[18]:

$$\frac{Q_t}{Q_{eq}} = k \cdot t^n \quad (7)$$

对式(7)求对数,可得:

$$\ln \frac{Q_t}{Q_{eq}} = \ln k + n \cdot \ln t \quad (8)$$

式中: k 为网络结构参数; t 为溶胀时间(min); n 为凝胶溶胀特征指数。由 $\ln(Q_t/Q_{eq})$ 对 $\ln t$ 作图,结果如图 3 所示,得到的相关参数列于表 1。

高吸水树脂凝胶内水分扩散速率可用 Scott 二阶溶胀动力学模型进行描述^[19]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K \cdot (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (9)$$

对式(9)作变换,令 $K=1/A \cdot Q_{eq}^2$, $B=1/Q_{eq}$,可得:

$$\frac{t}{Q_t} = A + B \cdot t \quad (10)$$

式中: A 和 B 是两个常数,它们的物理意义如下:在一个相当长的溶胀内, $Bt \gg A$,则有 $B=1/Q_t=1/Q_{eq}$,即它是凝胶达到溶胀平衡时吸水量的倒数;相反在一个很短时间内 $A \gg Bt$,通过线性分析,则截距 A 表示初始溶胀速率的倒数,其结果列于表 1。

表 1 中两种动力学模型的相关系数 (R_1^2 和 R_2^2) 都在 0.95 以上,证实了这两种模型描述 SBP/P(AA-co-AM) 吸水溶胀过程的可行性。去离子水中高吸水树脂的吸水溶胀特征指数 n 值在 0.5~1 之间,遵循 Non-Fickian 模式,说明水分子的扩散速率与聚合物网络的松弛速率基本上在同一个数量级或溶剂的扩散速率大于聚合物网络的松弛速率;而在 0.9% NaCl 溶液中 n 值小于 0.5,说明在这种环境中水分子的扩散满足 Fickian 扩散规律,属于扩散控制的过程。

表 1 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂的吸水溶胀动力学参数

Table 1 Swelling kinetics parameters of SBP/P(AA-co-AM) superabsorbent

溶液	Scott 二阶溶胀动力学模型参数			指数模型参数		
	1/B/(g/g)	1/A/(g·min ⁻¹)	R_1^2	n	k	R_2^2
去离子水	175.4	2.6288	0.9793	0.7028	0.0310	0.9568
0.9% NaCl 溶液	28.24	0.7487	0.9874	0.4876	0.0785	0.9904

2.4 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂的保水性

60 °C 下,在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的 SBP/P(AA-co-AM)和 P(AA-co-AM)的保水性能曲线如图 4 所示。从图 4 可看出,SBP/P(AA-co-AM)的保水性能明显强于 P(AA-co-AM)。去离子水中的 SBP/P(AA-co-AM)在 60 °C 下保温 300 min 后保水率仍然高于 45%,而 P(AA-co-AM)的保水率已降至 20% 以下,这是因为树脂吸水过程中羧基阴离子相互排斥,导致树脂骨架膨胀,同时亲水基团与水分子发生氢键等作用,使得水分子在一定的温度范围内很难从吸水后的高吸水树脂网络结构中逃逸出来。脱水时处于树脂网状结构空隙中的自由水分子首先失去,其次是通过氢键等与复合高吸水树脂作用的键合水,键合水相比自由水较难逃逸出来。沙棘枝糠粉的加入固化了高吸水树脂的结构,增强了它的刚性和紧密度,使得水分子更难逃逸出来,从而提高了树脂的保水性能。此外,SBP/P(AA-co-AM)和 P(AA-co-AM)在去离子水中的保水率明显高于在 0.9% NaCl 溶液中。这是因为去离子水会在 SBP/P(AA-co-AM)和 P(AA-co-AM)表面形成一层膜,阻止水分的蒸发。以上研究结果表明 SBP/P(AA-co-AM)具有良好的保水性能。

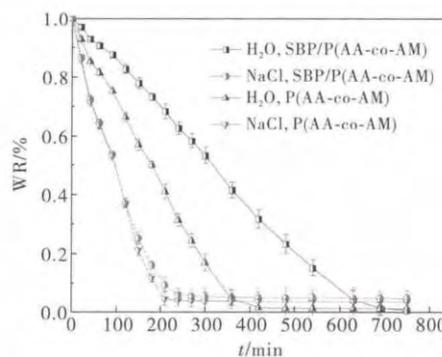


图 4 60 °C 下,SBP/P(AA-co-AM)和 P(AA-co-AM)在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的保水性能曲线

Fig. 4 Water retention ability of P(AA-co-AM) and SBP/P(AA-co-AM) superabsorbent in distilled water and 0.9% NaCl solution at 60 °C

2.5 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂在尿素溶液中的溶胀

SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂在尿素溶液中的溶胀及尿素的负载如图 5 所示。由图 5 可知,随着尿素溶液浓

度增大,平衡溶胀率有所下降,但都保持在 90 g/g 以上,而尿素负载率急剧上升,从 0 升高到 75.6%。这是因为随着尿素溶液浓度的增大,越来越多的尿素分子进入到 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂的微孔结构中,占据吸收空位,使得平衡溶胀率下降。一方面,由于尿素是中性分子,不会影响聚合物链上 -COO^- 的静电排斥作用;另一方面,尿素分子中含有亲水基团(如氨基),因此在水中加入尿素也不会改变该体系的聚合物-溶剂相互作用。因此不同浓度的尿素水溶液对溶胀过程的影响较小。但是当 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂溶胀在较高浓度的尿素水溶液中时,会有更多的尿素分子随水进入到聚合物网络中。干燥后,这些尿素分子会被留在三维网络结构中,则尿素的负载率相应提高,反之亦然。这表明 SBP/P(AA-co-AM) 可以作为一种较好的保水保肥剂。

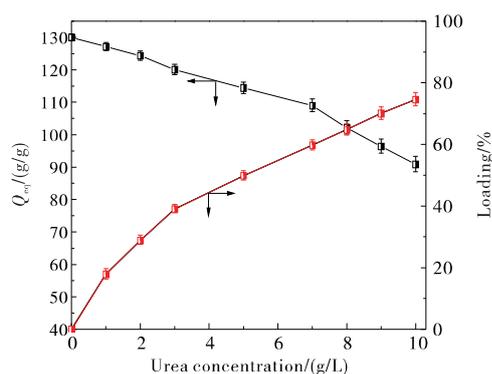


图 5 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂在尿素溶液中的溶胀及尿素的负载

Fig. 5 Urea loading and swelling behaviors of the SBP/P(AA-co-AM) superabsorbent

2.6 释放介质的温度对尿素释放的影响

取一定质量的 SRU 作为尿素的缓释材料,将其置于不同温度的去离子水溶液中进行释放试验,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着去离子水溶液温度的升高,尿素的释放速率相应加快,在 40 °C 和 50 °C 条件下 30 min 左右即达到释放平衡。这主要是由于随着温度的升高,介质中水分子运动变得剧烈,从而能够更好地进入到缓释材料的凝胶结构中,使得停留在其中的尿素快速溶解释放出来;同时温度的升高可能会破坏凝胶结构中亲水基团间的氢键作用,使得

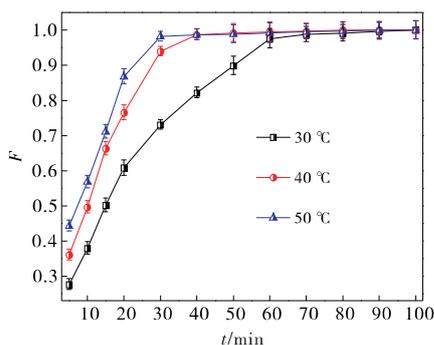


图 6 温度对尿素释放过程的影响

Fig. 6 Effect of temperature on release of urea

凝胶结构收缩,尿素分子被挤压出来,因此释放速率加快。随着释放过程的进行,SRU 内外溶液尿素的浓度差逐渐减小,释放速率降低直至达到释放平衡。

2.7 释放介质的 pH 值对尿素释放的影响

30 °C 下,取一定量的 SRU 置于不同 pH 的去离子水溶液中进行尿素的缓释实验,实验结果如图 7 所示。由图 7 可知,释放初始阶段尿素在不同 pH 值的溶液中的释放速率都较快,之后随着反应的进行逐渐达到释放平衡。置于去离子水中的 SRU 吸水溶胀,使得水分子进入到凝胶内部,尿素开始快速溶解释放出来,随着释放过程的进行,尿素分子和去离子水之间不停地进行吸收和解吸过程,导致尿素的释放速率降低,最终达到释放平衡。由图 7 还可以看出,尿素在 pH=2 和 pH=11 的溶液中的释放速率较快,40 min 左右即达到释放平衡,而在 pH=7 的溶液中大约需要 60 min 才能达到。这是由于在酸性条件下,溶液中的 H^+ 和 SRU 结构中的 -COO^- 结合形成 -COOH , 并与周围的 -COOH 和 -CONH_2 通过氢键作用构成物理交联,增大 SRU 的交联度,减小其溶胀程度,由此部分尿素被挤压出来,导致释放速率加快。在碱性条件下,溶液中大量 Na^+ 的存在对 -COO^- 产生屏蔽效应,减弱阴离子间的静电排斥作用,导致凝胶网络结构收缩,尿素扩散距离相应降低,因而大量的尿素被挤压出来,释放速率加快。

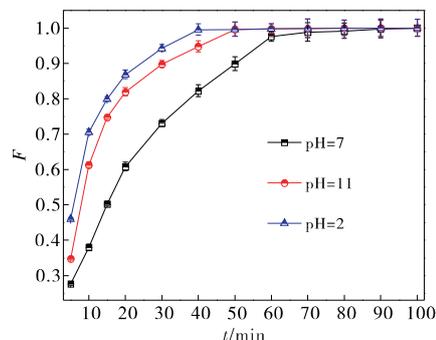


图 7 pH 值对尿素释放过程的影响

Fig. 7 Effect of pH value on release of urea

3 结论

(1)以废弃沙棘枝糠粉为原料,通过溶液聚合法合成了一种 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂,它在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的吸水倍率分别可达 130.0 g/g 和 25.0 g/g,在 60 °C 下保温 300 min 后保水率仍然高于 45%,具有较好的保水性能。

(2)溶胀动力学模型研究表明 Scott 二阶溶胀动力学模型和指数模型可以很好地描述溶胀过程。去离子水中高吸水树脂的吸水溶胀遵循 Non-Fickian 模式,说明水分子的扩散速率与聚合物网络的松弛速率基本上在同一个数量级或溶剂的扩散速率大于聚合物网络的松弛速率;而在 0.9% NaCl 溶液中,水分子的扩散满足 Fickian 扩散规律,属于扩散控制的过程。

(3)以 SBP/P(AA-co-AM)复合高吸水树脂在 0.5 mol/L 的尿素溶液中平衡溶胀后所得水凝胶(SRU)为尿素在水

溶液中的释放材料, 尿素从 SRU 中的释放过程受溶胀率和释放环境的影响。介质温度越高, 尿素的扩散越快; 在酸性或碱性介质中, 尿素释放速率加快。

参考文献

1 Ni K, Ding W X, Cai Z C. Ammonia volatilization from soil as affected by long-term application of organic manure and chemical fertilizers during wheat growing season [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2009, 28(12): 2614 (in Chinese)

倪康, 丁维新, 蔡祖聪. 有机无机肥长期定位实验土壤小麦季氮挥发损失及其影响因素研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(12): 2614

2 Liang X T, Hu H Y, Zhang Y J, et al. Preparation of mechanically activated starch-based composite hydrogel for controlled release of urea [J]. *J Chem Ind Eng (China)*, 2013, 64(9): 3428 (in Chinese)

梁兴唐, 胡华宇, 张燕娟, 等. 机械活化淀粉制备水凝胶及其尿素的控释性 [J]. *化工学报*, 2013, 64(9): 3428

3 Liang R, Yuan H B, Xi G X, et al. Synthesis of wheat straw-g-poly (acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it [J]. *Carbohydr Polym*, 2009, 77(2): 181

4 Liang R, Liu M Z, Wu L. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention [J]. *React Funct Polym*, 2007, 67(9): 769

5 Karadag E, Saraydin D, Caldiran Y, et al. Swelling studies of copolymeric acrylamide/crotonic acid hydrogels as carriers for agricultural uses [J]. *Polym Adv Technol*, 2000, 11(2): 59

6 Kay A N. An alginate-based fertilizer to reduce eutrophication of aquatic environments [J]. *Trans Kansas Academy Sci*, 2004, 107(3): 155

7 Bao Y, Ma J Z, Li N. Preparation and properties of super absorbent acrylic resin [J]. *J Funct Mater*, 2011, 42(4): 116 (in Chinese)

鲍艳, 马建中, 李娜. 丙烯酸类高吸水树脂的制备及性能研究 [J]. *功能材料*, 2011, 42(4): 116

8 Du T S, Kang S Z, Zhang F C, et al. Study on water retaining properties of solid water and its effect on soil and crops [J]. *Agric Res Arid Areas*, 2002, 20(3): 49 (in Chinese)

杜太生, 康绍忠, 张富仓, 等. 固体水的吸水特性及其抗旱节水效应 [J]. *干旱地区农业研究*, 2002, 20(3): 49

9 You J, Li Y S, Zhu G P, et al. Research and application status and

development of super absorbent polymers in agriculture [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2012, 39(12): 76 (in Chinese)

尤晶, 李永胜, 朱国鹏, 等. 保水剂农业应用研究现状与展望 [J]. *广东农业科学*, 2012, 39(12): 76

10 Zohuriaan-Mehr M, Omidian H, Doroudiani S, et al. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials [J]. *J Mater Sci*, 2010, 45(21): 5711

11 Eljazi I, Al-afaleq. Preparation and characterization of saponified delignified cellulose polyacrylonitrile-graft copolymer [J]. *Carbohydr Polym*, 2002, 48(1): 1

12 Shogren R L, Willett J L, Biswas A. HRP-mediated synthesis of starch-polyacrylamide graft copolymers [J]. *Carbohydr Polym*, 2009, 75(5): 189

13 Zhang J P, Li A, Wang A Q. Study on superabsorbent composite. V. Synthesis, swelling behaviors and application of poly (acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate/attapulgite superabsorbent composite [J]. *Polym Adv Technol*, 2005, 16(11-12): 813

14 Li A, Zhang J R, Wang A Q. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite [J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(2): 327

15 Suo A L, Qian J M, Yao Y, et al. Synthesis and properties of carboxymethyl cellulose-graft-poly (acrylic acid-co-acrylamide) as a novel cellulose-based superabsorbent [J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(3): 1382

16 Kiuchi H, Kai W H, Inoue Y. Preparation and characterization of poly (ethylene glycol) crosslinked chitosan films [J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(6): 3823

17 Tai Y L, Chang J M, Yi S L, et al. Research on the manufacturing process of flakeboard produced by seabuckthorn [J]. *Global Seabuckthorn Res Develop*, 2003, 1(1): 27 (in Chinese)

邵源临, 常建明, 伊松林, 等. 沙棘枝干制作人造板的研究 [J]. *国际沙棘研究与开发*, 2003, 1(1): 27

18 Kabra B G, Gehrke S H, Hwang G S T. Modification of the dynamic swelling behavior of poly (2-hydroethyl methacrylate) in water [J]. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(9): 2409

19 Schott H J. Kinetics of swelling of polymers and their gels [J]. *J Pharm Sci*, 1992, 81(5): 467

(责任编辑 房威)

(上接第 41 页)

9 Zhao P, Song X, Lv Z, et al. Preferential localizations of super-conductive carbon black in natural rubber compounds and their effects on the electromagnetic properties of materials [J]. *J Funct Mater*, 2015(S1): 92 (in Chinese)

赵鹏飞, 宋喜梅, 吕臻, 等. 天然橡胶共混物中导电炭黑的偏聚及其对电磁性能的影响 [J]. *功能材料*, 2015(S1): 92

10 Cao J P, Zhao X, Zhao J, et al. Improved thermal conductivity and flame retardancy in polystyrene/poly(vinylidene fluoride) blends by controlling selective localization and surface modification of SiC nanoparticles [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(15): 6915

11 Jiang M J, Dang Z M, Bozlar M, et al. Broad-frequency dielectric behaviors in multiwalled carbon nanotube/rubber nanocomposites [J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(8): 084902

12 Chen Q, Xi Y, Bin Y, et al. Electrical and dielectric properties in

carbon fiber-filled LMWPE/UHMWPE composites with different blend ratios [J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2008, 46(4): 359

13 Paton K R, Windle A H. Efficient microwave energy absorption by carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2008, 46(14): 1935

14 Fang X Y, Cao M S, Shi X L, et al. Microwave responses and general model of nanotetranneedle ZnO: Integration of interface scattering, microcurrent, dielectric relaxation, and microantenna [J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(5): 054304

15 Song H, Zhou W, Luo F, et al. Metamaterial absorber: present status and prospect [J]. *Mater Rev: Rev*, 2015, 29(9): 43 (in Chinese)

宋荟荟, 周万城, 罗发, 等. 超材料吸波体研究进展与展望 [J]. *材料导报: 综述篇*, 2015, 29(9): 43

(责任编辑 房威)