

^{60}Co - γ 射线辐照合成 P(AA-co-AM)/FA 高吸水性复合材料

刘 颖, 杨平华*, 魏 敏, 严庆海

四川省农业科学院 生物技术核技术研究所, 四川 成都 610066

摘要: 利用 ^{60}Co - γ 射线引发合成聚丙烯酸/丙烯酰胺/黄腐酸(P(AA-co-AM)/FA)高吸水性复合材料。探讨了在室温下, 吸收剂量、黄腐酸的添加量对高吸水性复合材料吸水倍率的影响, 研究在 60 °C 环境下的保水率, 同时利用红外分析(FTIR)、扫描电镜(SEM)对复合材料进行结构分析。结果表明: 高吸水复合材料在去离子水和 $\omega=0.9\%$ NaCl 溶液中最好吸水倍率分别为 437 倍、61 倍, 当黄腐酸添加质量分数为 15% 时, 在 60 °C 环境下放置 12 h, 其保水率为 54%。该方法提高了材料的吸水保水性能, 克服了传统合成方法污染大、能耗高等问题, 合成的高吸水性材料适合制作农林保水剂。

关键词: 辐照源 ^{60}Co ; 高吸水性复合材料; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 黄腐酸

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)03-0252-05

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016013

Preparation of P(AA-co-AM)/FA Super Water Absorbent Composite by ^{60}Co - γ Irradiation

LIU Ying, YANG Ping-hua*, WEI Min, YAN Qing-hai

Biotechnology and Nuclear Technology Research Institute,
Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China

Abstract: P(AA-co-AM)/FA super water absorbent(SWA) composite have been prepared using γ -irradiation from a ^{60}Co source. The effects of the absorbed dose, amount of fulvic acid on the swelling behavior of the SWA as well as water-retention rate were studied. The structure of SWA was investigated by FTIR and SEM. The results show that the SWA can absorb 437 times in deionized water and absorb 61 times in $\omega=0.9\%$ NaCl solution. The water-retention rate of the SWA is 54% in an environmental temperature of 60 °C for 12 h. The SWA which improves the swelling ratio and retention properties, overcome the problems in traditional method of more serious pollution and higher energy consumption. The polymer is suitable for preparing agriculture and forestry super water absorbent.

收稿日期: 2016-02-23; **修订日期:** 2016-05-11

基金项目: 四川省重大产业技术创新专项资助项目(2014CD00074); 四川省科技支撑计划资助项目(2014NZ0095); 四川省财政创新能力提升工程青年基金资助项目(2014QNJJ-003)

作者简介: 刘 颖(1986—), 女, 四川遂宁人, 硕士, 助理研究员, 主要从事高吸水性材料研究, E-mail: yew1100@126.com

* **通信联系人:** 杨平华(1962—), 男, 四川巴中人, 副研究员, 主要从事辐照加工与农业技术应用研究, E-mail: yph7762@vip.sina.com

Key words: radiation source ⁶⁰Co; super water absorbent (SWA); acrylic acid; acrylamid; fulvic acid

⁶⁰Co γ射线是一种电磁波,具有较强的穿透性,通过传给被辐照物的辐射能产生的次级电子与物质分子相互作用而引起辐射聚合^[1]。与传统化学聚合方法相比,辐射聚合无需加热保湿,辐射能利用率高,能源消耗低;辐射聚合中γ射线取代引发剂,操作简单,无引发剂残留;辐射聚合具有清洁、高效、能耗低、污染小等特点,是一种绿色加工技术,将是未来的发展方向。

高吸水性复合材料(SWA)因含有大量的亲水基团,并具有三维网络结构,能吸比自身重几百甚至上千倍的水。在1962年Walrach等^[2]率先利用γ射线辐射制备丙烯腈与淀粉聚合物;随后Suda等^[3]研究了⁶⁰Co γ射线辐射法将丙烯腈与木薯淀粉合成高吸水性树脂;Zhang等^[4]利用⁶⁰Co γ射线为引发剂,高岭土为交联剂,将丙烯酰胺、丙烯酸、淀粉辐射接枝共聚,合成超吸水性材料;El-Mohdy等^[5]利用⁶⁰Co γ射线引发聚合聚丙烯酰胺/羧甲基纤维素凝胶,作为硝酸钾的缓释材料。国内以哈鸿飞、吴季兰^[1]为代表,利用核技术合成了纤维素^[6]、丙烯酸、淀粉^[7]等一系列高分子材料。

黄腐酸(fulvic acid, FA)是相对分子质量为400~900的高分子有机化合物^[8],因具有改良土壤、调节作物营养吸收、刺激作物生长、提高作物抗旱能力、提高抗逆能力等一系列特性^[9-12],而被化学家、土壤学家、植物生理学家们关注。

本研究拟利用⁶⁰Co辐射源产生的γ射线引发聚合反应制备聚丙烯酸/聚丙烯酰胺/黄腐酸(P(AA-co-AM)/FA)高吸水性复合材料,以克服传统化学合成方法带来的产品弊端,同时引入黄腐酸天然材料,以提高材料降解性能,降低材料施用对环境的污染,同时黄腐酸对植物生长、土壤的优化都有改良作用,合成的复合材料适合制作农林保水剂。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;黄腐酸(FA),天津市光复精细化工研究所;氯化钠(NaCl),化学纯,上海国药集团化学

试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),化学纯,成都市科龙化工试剂厂。

⁶⁰Co辐射源,四川农业科学院生物技术核技术研究所;恒温鼓风干燥箱,上海琅环实验设备有限公司;土壤水分速测仪,浙江托普仪器有限公司;NEXUS-470傅立叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司;HITACHI S-3500N扫描电镜,日本Hitachi公司。

1.2 高吸水性复合材料的制备

将丙烯酸配制成 $w=10\%$ 水溶液,缓慢滴加入氢氧化钠至溶液成中性,恒温搅拌30 min;先后加入丙烯酰胺($m(\text{AM}):m(\text{AA})=1:1$)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺($w=0.2\%$)、黄腐酸,搅拌均匀;将混合液放入⁶⁰Co辐射源中在室温下辐照,剂量率为2 kGy/h,分别辐照处理0、1、2、3、4、5 h,每组处理重复3次。反应完毕后,凝胶放置4~5 h,放置在80℃的恒温干燥箱中烘至恒重,粉碎成20~80目颗粒(粒径0.177~0.84 mm)。

1.3 红外光谱分析(FTIR)

将经充分干燥后的样品与大约是样品100倍的KBr混合,在红外灯下充分研磨并制片。随后,采用傅立叶变换红外光谱仪对样品结构进行分析。

1.4 溶胀倍率的测定

将凝胶切成小块在无水乙醇中浸泡,脱水2 d,放置在80℃的恒温干燥箱中烘至恒重,取烘干的保水剂(质量 m_d)浸泡入去离子水或不同浓度的氯化钠溶液中24 h,以达到溶胀平衡。将充分溶胀后的水凝胶过滤称重 m_s 。按公式(1)计算水凝胶的平衡溶胀倍率(equilibrium swelling ratio, ESR):

$$\text{ESR} = \frac{m_s - m_d}{m_d} \quad (1)$$

1.5 保水率测定

称取保水剂样品1 g,加入去离子水,待其充分溶胀后,去除多余的水称重(m_b),放入60℃恒温干燥箱中,每隔2 h称重(m_x)并按公式(2)计算保水率;此外以质量为500 g去离子水为对照,放在相同环境下,每隔2 h称重计算剩余水分百分比(P)。

$$P = \frac{m_x}{m_b} \times 100\% \quad (2)$$

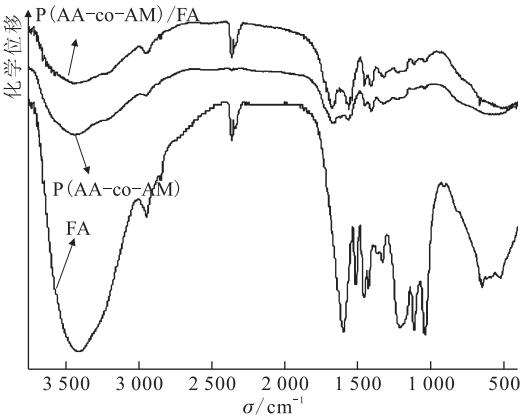
1.6 扫描电镜分析(SEM)

将经充分吸水至溶胀平衡的凝胶,放入冷冻干燥机中1周以保证其已充分干燥。将干燥样品切成小块,将其表面处理后,放入扫描电子显微镜中,观察其结构形貌。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1为P(AA-co-AM)/FA高吸水性复合材料的红外光谱分析,复合材料明显表现出了P(AA-co-AM)特征峰:3 437 cm^{-1} O—H 伸缩振动峰,2 900 cm^{-1} C—H 对称伸缩振动峰,1 612 cm^{-1} —CONH₂ 羰基吸收峰,1 566 cm^{-1} 、1 403 cm^{-1} 分别是一COO⁻ 羰基的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,1 412 cm^{-1} C—N 伸缩振动峰;同时复合材料也表现出FA特征峰:2 854 cm^{-1} 为脂肪簇的C—H 伸缩振动,1 610 cm^{-1} 为芳环的骨架C=C 振动、氢键结合的C=O 振动、酰胺键等叠加吸收峰,1 106 cm^{-1} 为芳香环的C—H 面内变形振动峰。



$w(\text{FA})=15\%$,吸收剂量 6 kGy

图1 高吸水性复合材料红外光谱分析
Fig.1 FTIR spectra of the SWA

2.2 吸收剂量对复合材料吸水性能的影响

利用⁶⁰Co 辐射源产生的 γ 射线作为引发剂,不同吸收剂量对复合材料溶胀倍率的影响结果示于图2。由图2可知,当吸收剂量在0~10 kGy时,高吸水性复合材料在去离子水和 $w=0.9\%$ NaCl 溶液中的溶胀倍率都是先上升后下降的趋势。这是因为自制凝胶的引发剂为 γ 射线,当吸收剂量小于6 kGy 时,即引发剂投入量少,导致聚合反应不完全,无法有效地形成三维网络结构;

当吸收剂量大于6 kGy,即引发剂投入量大,聚合反应速率过快,使得凝胶的网络空间体积减少,凝胶可膨胀空间小。故吸收剂量过高或过低都会导致凝胶溶胀倍率降低。

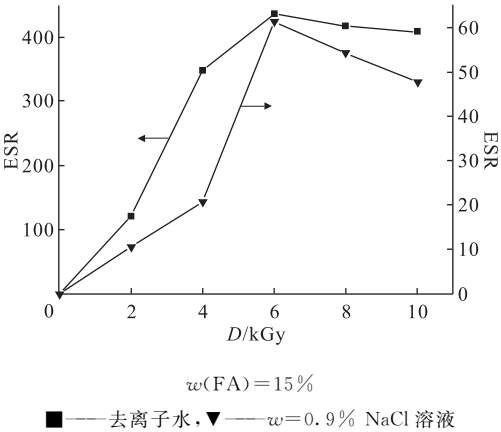


图2 不同吸收剂量对复合材料溶胀倍率的影响
Fig.2 Swelling ratio of the SWA prepared at different absorbed dose

2.3 黄腐酸添加量对复合材料吸水性能的影响

图3为黄腐酸添加量对复合材料溶胀倍率的影响结果。从图3可知,当黄腐酸添加量为0~15%(质量分数,下同)时,凝胶溶胀倍率随添加量增加而增大,当黄腐酸添加量为15%时,复合材料在去离子水和 $w=0.9\%$ NaCl 溶液中的溶胀倍率达到437和61倍;当黄腐酸添加量为15%~25%时,溶胀倍率下降。黄腐酸是较小的高分子有机物,结构中含有一OH、—COOH 等亲水官能团,官能团的引入有利于提高凝胶的溶胀倍率,但

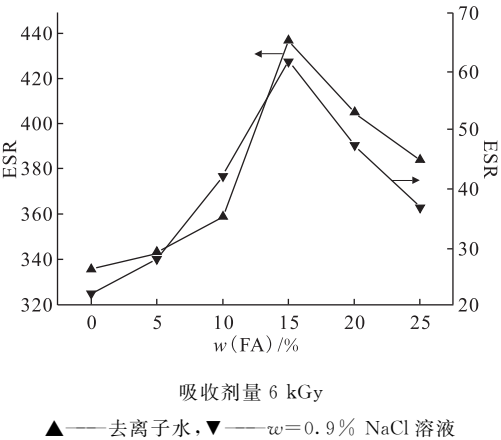


图3 黄腐酸添加量对复合材料溶胀倍率的影响
Fig.3 Swelling ratio of the SWA prepared at various fulvic acid compositions

当黄腐酸添加量超过 15% 时,这些官能团消耗自由基,造成链的转移,使聚合物的聚合度降低,影响网络结构,不利于凝胶溶胀。

2.4 复合材料的保水性能

保水剂的保水性能可反映水分能否长时间被保水剂储存并持续释放水分供植物生长。图 4 为含黄腐酸 15% 和 0% 复合材料在 60 ℃ 环境下保水率与时间的关系曲线。由图 4 可知,在 60 ℃ 下放置 12 h 后,复合材料保水率为 50% 以上,而对照组去离子水仅余 18.9%。不管有无添加黄腐酸的复合材料都形成了三维网络结构,保固水的性能较好,阻碍水的流动,蒸发时需要消耗较多的能量,使干燥速率减慢。含黄腐酸 15% 复合材料保水率为 54%,这是因为当引入黄腐酸时可增加大量亲水基团,提高了保水剂吸水保水能力,故添加黄腐酸的复合材料干燥速率最慢。

2.5 扫描电镜分析

图 5(a)是复合材料达到溶胀平衡后的凝胶样品图,图 5(b)为复合材料达到溶胀平衡后用

冻干机冻干的样品电镜图。由图 5 可以看出,复合材料呈现出三维的网络状结构,具有高吸水性树脂的基本结构特征,具有较强的吸水保水性能。

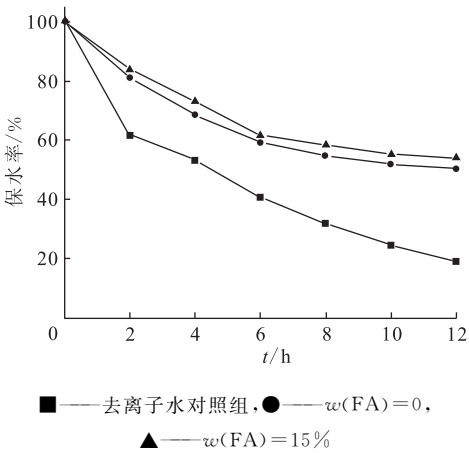
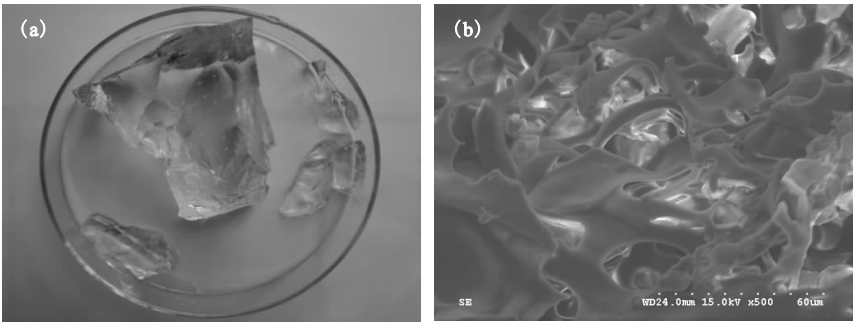


图 4 60 ℃ 下复合材料保水率与时间的关系
Fig. 4 Relation of water-retention rate with time at 60 ℃



w(FA)=15%, 吸收剂量 6 kGy

图 5 高吸水性复合材料达溶胀平衡时的凝胶图(a)和扫描电镜图(b)(×500)
Fig. 5 Hydrogel(a) and SEM(b) photograph of SWA (×500)

3 结 论

(1) 从红外分析可以明显看出聚合物同时具有 P(AA-co-AM)、黄腐酸的特征吸收峰,说明实验所得产物为目前产生的 P(AA-co-AM)/FA 复合材料;扫描电镜图表明复合材料具有三维网络结构,具有高吸水性复合材料的基本结构特征。

(2) ⁶⁰Co 辐射源产生的 γ 射线引发聚合反应,制备 P(AA-co-AM)/FA 高吸水性复合材料,当辐照剂量为 6 kGy、m(AA) : m(AM)=1 : 1、FA 添加量为 15% 时,溶胀性能最好,去离子水中溶胀倍率为 437 倍,0.9% NaCl 溶液中溶胀倍率

为 61 倍。

(3) 黄腐酸的添加,有效改善了复合材料的溶胀倍率和重复吸水性能,有添加黄腐酸的复合材料在 60 ℃ 下放置 12 h 后,复合材料保水率为 54%,比零添加的性能有所提高。

参考文献:

[1] 哈鸿飞,吴季兰. 高分子辐射化学:原理与应用[M]. 北京:北京大学出版社,2002:10-106.
[2] Walrach A T, Combe E. Acrylonitrile- and vinyl chloride-containing polymers and fibrous articles thereof: US, 3053806[P]. 1962-9-11.

- [3] Suda K, Wararuk C, Manit S. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide radiation[J]. *Phys Chem*, 2000, 59: 413-427.
- [4] Zhang J P, Li A, Wang A Q. Study on superabsorbent composite VI: preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgate superabsorbent composite[J]. *Carbohydr Polym*, 2006, 65: 150-158.
- [5] Abd El-Mohdy H L. Water sorption behavior of CMC/PAM hydrogels prepared by γ -irradiation and release of potassium nitrate as agrochemical[J]. *React Funct Polym*, 2007, 67: 1049-1102.
- [6] 刘鹏飞, 彭静, 吴季兰. 辐射交联制备改性 CMC 水凝胶的溶胀行为研究[J]. *高分子学报*, 2002, 12(6): 756-760.
- [7] 郭军. ^{60}Co γ 射线辐照引发淀粉接枝物的制备及其性质的研究[D]. 安徽: 安徽农业大学, 2009.
- [8] 樊兴明, 张义超, 张钊, 等. 腐植酸的选择性降解及其分子量测定研究[J]. *腐植酸*, 2011(1): 20-34.
- [9] Li A M, Xu M J, Li W H, et al. Adsorption characterizations of fulvic acid fractions onto kaolinite[J]. *J Environ Sci*, 2008, 20: 528-535.
- [10] Plankey B J, Patterson H H, Cronan C S. Kinetic analysis of aluminum complex formation with different soil fulvic acids[J]. *Anal Chim Acta*, 1995 (300): 227-236.
- [11] 唐晓乐, 李兆君, 马岩, 等. 低温条件下黄腐酸和有机肥活化黑土磷素机制[J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(4): 893-899.
- [12] 刘景辉, 贺丽萍, 申逸杰, 等. 黄腐酸浸种浓度对旱作燕麦出苗率的影响[J]. *东北农业大学学报*, 2015, 46(6): 9-15.