

陈晓宇. γ 射线辐射制备纤维素吸水材料[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(23): 267–270.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.23.073

γ 射线辐射制备纤维素吸水材料

陈晓宇

(金陵科技学院材料工程学院, 江苏南京 211169)

摘要: 吸水材料对于干旱地区发展节水农业具有重要意义。利用 ^{60}Co γ 产生的射线引发羧甲基纤维素钠与丙烯酰胺的接枝聚合反应制备吸水材料, 研究辐照剂量、丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠的质量比对吸水材料吸水性能的影响。结果表明: 辐照剂量为 10 kGy, 羧甲基纤维素钠与丙烯酰胺的质量比为 1:2 时, 制备的吸水材料达到其最大吸去离子水倍率 138.4; 辐照剂量为 10 kGy, 羧甲基纤维素钠与丙烯酰胺的质量比为 1:1 时, 对 0.9% NaCl 水溶液的吸水倍率最大, 达到 42.2。由结果可以看出, 制备的吸水材料具有适宜的吸水性和耐盐性。

关键词: 吸水材料; 羧甲基纤维素钠; 聚丙烯酰胺; 吸水性; 耐盐性; 盐渍干旱地区; 节水农业; γ 射线; 辐射制备

中图分类号: Q691.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)23-0267-03

高分子吸水材料具有亲水基团并具有三维网状结构, 可吸收自身质量数 10 倍至数百倍的水, 吸水后呈凝胶状, 在干燥环境中可以缓慢释放出所吸收的水^[1-3]。由于高分子吸水材料既有很高的吸水能力, 又有较强的保水性能, 适合作为土壤保水剂和种子包衣剂等, 因此研究开发高吸水性材料对于利用水资源及发展节水农业具有重要意义^[4-6]。

高分子吸水材料主要分为合成聚合物类、天然高分子类。纤维素是地球上最丰富的天然高分子, 无毒, 价格低廉, 可生物降解^[7]。但是, 由于纤维素不溶于普通溶剂, 使其利用较困难。羧甲基纤维素是以天然纤维素为基本原料, 经过醚化反应生成的一种水溶性纤维素衍生物。刘翠云等采用羧甲基纤维素、丙烯酰胺为原料, 接枝共聚制备了高吸水树脂, 吸水倍率可达 400 左右, 吸收 0.9% NaCl 的倍率在 100 以下^[8]。王丹等将羧甲基纤维素与丙烯酰胺、甲基丙烯酸氧乙基三甲基氯化铵接枝共聚, 合成的吸水材料耐盐性好, 吸蒸馏水倍率为 657, 吸 0.9% NaCl 溶液倍率为 116^[9]。但是, 上述吸水材料的吸水能力太强, 如用于农业会将植物生长所需的水分也过度吸收, 而水分过度吸收对植物生长不利^[4]。

吸水材料可吸收农林肥料水等, 对植物耐盐性具有重要的现实意义。通过接枝共聚在分子链引入非离子基团如酰胺基, 可以提高吸水材料的耐盐性和吸水性^[10]。高分子吸水材料大多数需要引发剂引发接枝共聚, 残留的引发剂对土壤及植物生长有一定毒性。辐照接枝聚合利用 ^{60}Co 产生的 γ 射线辐照引发接枝聚合反应, 不含引发剂, 操作简便, 可常温进行, 接枝效率高^[11-13]。此外, γ 射线穿透力强, 可以在原料中均匀地形成自由基, 便于接枝反应的有效进行, 并可通过改变辐照剂量控制吸水性能。

收稿日期: 2016-08-09

基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目(编号: 12KJD150006); 金陵科技学院博士科研启动基金(编号: jlt-b-201415)。

作者简介: 陈晓宇(1979—), 男, 河北保定人, 博士, 讲师, 主要从事天然高分子材料研究。Tel: (025) 86188587; E-mail: chxy@jlt.edu.cn。

关于 γ 射线辐照制备羧甲基纤维素钠接枝聚丙烯酰胺吸水材料尚未见报道。本研究利用 γ 射线辐照引发羧甲基纤维素钠接枝丙烯酰胺, 在羧甲基纤维素钠分子链上引入非离子基团——酰胺基, 以增强耐盐性, 通过控制辐射剂量来调节吸水能力。对制备的吸水材料的形貌结构进行表征, 并研究原料配比、辐照剂量对吸水材料吸水能力的影响, 以期应用于盐渍干旱地区的节水农业。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

羧甲基纤维素钠(分析纯, 上海三浦化工有限公司); 丙烯酰胺(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)。傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10, Thermo Scientific, United States); 热重分析仪(Pyris 1, Perkin Elmer, United States); 扫描电子显微镜(S-3400N II, 日本 Hitachi 公司)。辐照源为 ^{60}Co γ 放射源(南京航空航天大学辐照中心), 活度为 1.48×10^{16} Bq, 剂量率为 1 kGy/h。

1.2 羧甲基纤维素钠接枝丙烯酰胺吸水材料的制备

将羧甲基纤维素钠溶于去离子水中, 配成质量分数为 3% 的羧甲基纤维素钠水溶液, 然后加入丙烯酰胺。羧甲基纤维素钠、丙烯酰胺的质量比分别为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5, 搅拌均匀。将上述 5 种样品依次用 ^{60}Co 产生的 γ 射线辐照 10、20、30、40、50 kGy 剂量, 得到接枝共聚物并干燥后粉碎。丙烯酰胺质量分数为 10.77% (用去离子水配制), 用 10 kGy 剂量的 γ 射线辐照, 得到聚丙烯酰胺, 干燥后粉碎作为对照样品。

1.3 形貌及结构检测

对羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺、接枝聚合物的粉末喷金后, 用扫描电子显微镜观察表面形貌, 并分别与 KBr 压片进行红外光谱扫描, 分别利用热重分析仪进行热重分析。热重分析测试条件: 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$; 温度范围 $25 \sim 700^\circ\text{C}$; N_2 气氛。

1.4 吸水性能测定

称取干燥粉碎后的聚合物, 放入烧杯中, 加入去离子水,

静置 24 h, 用 200 目尼龙筛网滤去未吸收的水, 按下式计算接枝聚合物的吸水倍率: $Q = (W_1 - W_0) / W_0$ 。式中: Q 为吸水倍率; W_0 为吸水材料吸水前的质量; W_1 为吸水材料吸水后的质量。取 0.9 g NaCl, 放入 99.1 mL 去离子水中充分溶解, 配制 0.9% NaCl。聚合物对 0.9% NaCl 水溶液的吸水倍率的检测方法同去离子水。

2 结果与分析

2.1 羧甲基纤维素钠接枝丙烯酰胺吸水材料的制备

在 ^{60}Co 产生的 γ 射线辐照下, 羧甲基纤维素钠分子链产生自由基, 与丙烯酰胺单体发生接枝共聚反应, 形成三维网络交联结构。羧甲基纤维素中的羧甲基、羟基及聚丙烯酰胺中

的酰胺基都是亲水基团, 有利于结合水分子^[14]; 接枝聚合物中的羧甲基钠 ($-\text{COONa}$) 基团离解出 Na^+ 阳离子, 导致 $-\text{COO}^-$ 阴离子间产生静电斥力, 引起三维网络结构的扩张^[15-16]; 三维网络内外的 Na^+ 离子浓度差, 产生了内外的渗透压。亲水基团、网络结构扩张和渗透压促使水分子向高分子网络中渗透, 使接枝聚合物具有高吸水能力。

2.2 形貌观察

刚制备的接枝聚合物、干燥粉碎后的接枝聚合物、吸水后的接枝聚合物的形貌分别如图 1-A、图 1-B、图 1-C 所示, 刚制备的接枝聚合物呈凝胶状, 干燥粉碎后的聚合物呈粉末状, 吸水后的聚合物又成为凝胶状, 体积增大。

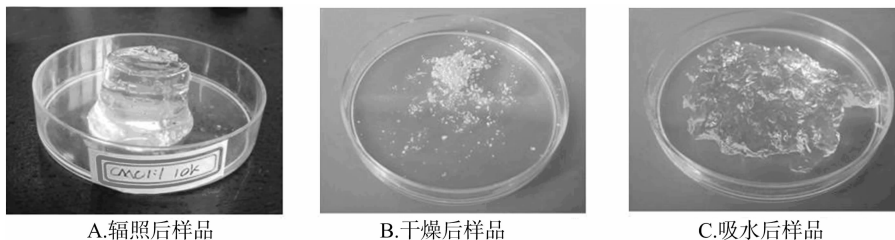


图1 羧甲基纤维素钠接枝丙烯酰胺的形貌(质量比 1:1, 辐照剂量 10 kGy)

羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺、干燥后的接枝聚合物(质量比 1:1, 辐照剂量 10 kGy)的扫描电镜结果如图 2 所示。

由图 2-A、图 2-B 看出, 羧甲基纤维素钠和聚丙烯酰胺

表面均较粗糙; 由图 2-C 看出, 接枝聚合物表面均匀, 表明羧甲基纤维素钠和丙烯酰胺完全溶解于反应体系中, 并反应完全。

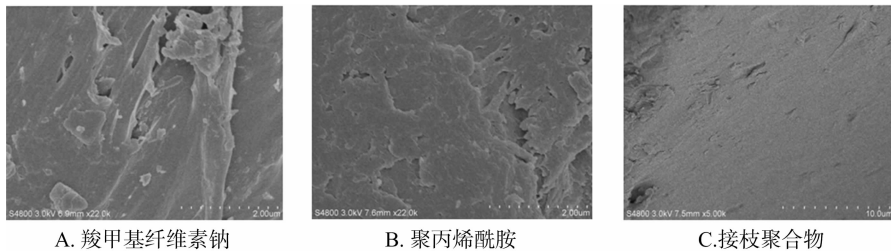


图2 扫描电镜结果

2.3 红外光谱分析

聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素钠、接枝聚合物(质量比 1:1, 辐照剂量 10 kGy)的红外光谱如图 3 所示, 其中在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 左右的宽峰为羧甲基纤维素钠中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰; $1\,052\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为羧甲基纤维素钠中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰; $1\,649$ 、 $1\,598\text{ cm}^{-1}$ 处对应聚丙烯酰胺中酰胺基 ($-\text{CONH}_2$) 的特征吸收峰, 其中 $1\,649\text{ cm}^{-1}$ 对应 $-\text{CONH}_2$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰^[17]; 在 $1\,591\text{ cm}^{-1}$ (与酰胺 $1\,598\text{ cm}^{-1}$ 叠加)、 $1\,409\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羧酸盐中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。羧甲基纤维素钠接枝聚丙烯酰胺的红外光谱图中既有羧甲基纤维素钠的红外特征吸收峰, 也有聚丙烯酰胺的红外特征吸收峰, 表明丙烯酰胺已经接枝聚合到羧甲基纤维素钠上。

2.4 热失重分析

热失重测量材料质量随温度的变化, 可表征材料结构。分别对羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺、接枝聚合物(质量比 1:1, 辐照剂量 10 kGy)的热失重行为进行了测试。由图 4 可见, 羧甲基纤维素钠的主要热失重的温度范围是 $250 \sim 320\text{ }^\circ\text{C}$; 聚丙烯酰胺主要热失重发生在 $350 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右; 接枝聚合物的降解存在 2 个快速失重阶段, 第 1 个阶段温度范围 $250 \sim 320\text{ }^\circ\text{C}$, 归因于羧甲基纤维素钠主链的降解, 第 2 个

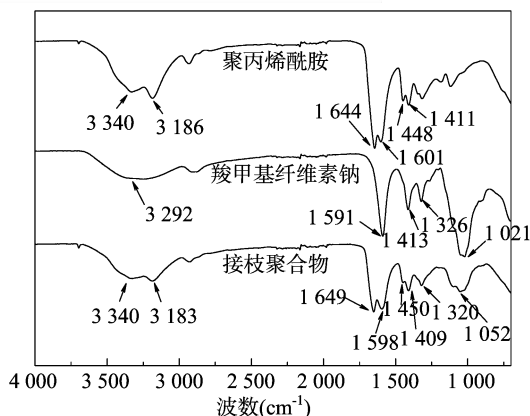


图3 聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素钠、接枝聚合物的红外光谱结果

阶段温度范围是 $320 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 归因于接枝的聚丙烯酰胺的降解。热失重结果证实了接枝反应的发生。

2.5 丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠的质量比及辐照剂量对接枝聚合物吸去离子水倍率的影响

从图 5 中可以看出, 在不同辐照剂量下, 接枝聚合物的吸去离子水倍率都随丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠质量比的增加

先增大后减小。当辐照剂量为 10 kGy, 丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠质量比为 2 : 1 时, 接枝聚合物对去离子水的吸水倍率最高, 可达 138.4。吸水倍率与 Teli 等制备的小麦淀粉与丙烯酰胺和丙烯酸接枝共聚吸水材料接近, 后者吸蒸馏水倍率可达 150^[18]。丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠质量比过小时, 丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠交联不充分, 导致样品吸水后成为水溶性树脂或吸水倍率较低; 丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠质量比过大时, 羧甲基纤维素钠含量相对减少, 造成—COO⁻阴离子减少, 导致网状结构在空间的扩张减少, 造成网络内外的渗透压减小, 同时丙烯酰胺相对含量大, 形成的交联网络过密, 最终导致吸水倍率减小。

由图 5 还可以看出: 10 kGy 辐照剂量制备的吸水倍率最大, 随辐照剂量的增加, 吸水倍率逐渐减小。辐照剂量的大小影响接枝聚合物的三维交联网络结构。当辐照剂量过小时, 羧甲基纤维素钠及聚丙烯酰胺未交联形成网络结构, 接枝产物溶于水; 辐照剂量较小时, 羧甲基纤维素钠产生的自由基较少, 形成的接枝产物三维网络松散, 吸水倍率不高; 辐照剂量

过大时, 羧甲基纤维素钠产生的自由基较多, 网络密集, 网状结构不易扩张, 吸水倍率也不高。可以看出, 只有辐照剂量合适时, 吸水倍率才会达到最大值。

2.6 丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠质量比和辐射剂量对盐水吸水倍率的影响

图 6 表明, 接枝聚合物的吸水倍率随辐照剂量的增大而减小, 与吸去离子水类似。丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠的质量比对盐水吸水倍率的影响较小。当丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠的质量比为 1 : 1、辐照剂量为 10 kGy 时, 吸 0.9% NaCl 水溶液的吸水倍率最大, 达到 42.2。吸水倍率与马松梅等用丙烯酸盐与丙烯酰胺制备的共聚耐盐性高吸水材料相当(对 0.9% NaCl 水溶液的吸水倍率为 50)^[19]。本研究中接枝聚合物的吸盐吸水倍率稍低于陈志龙等制备的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酰胺辐照交联共聚农用保水剂(对 0.9% NaCl 吸水倍率为 76~84)^[20], 也低于张秀兰等利用微波辅助合成的羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺-膨润土复合保水剂(对 0.9% NaCl 水溶液的吸水倍率为 84)^[21]。

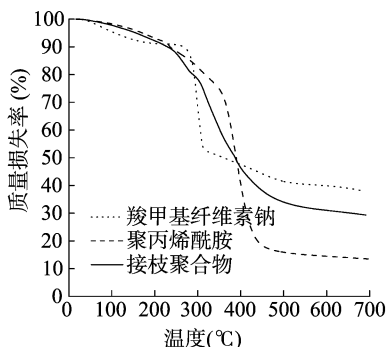


图4 羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺、接枝聚合物的热重图谱

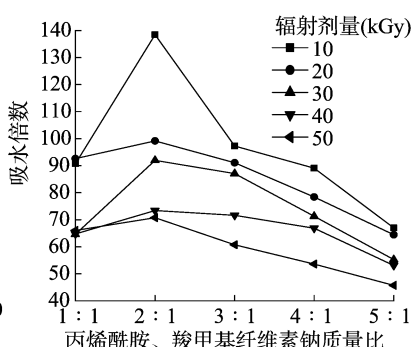


图5 不同配比及辐照剂量制备的接枝聚合物的吸去离子水倍率

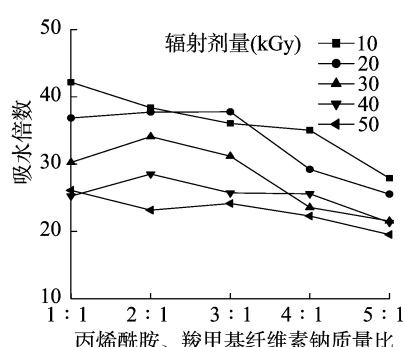


图6 不同质量比及辐照剂量制备的接枝聚合物对 0.9% NaCl 的吸水倍率

可以看出, 接枝聚合物对盐水的吸水倍率小于对去离子水的吸水倍率。由于 NaCl 是强电解质, 在溶液中完全离解产生 Na⁺ 离子, 使接枝聚合物中—COONa 基团的离解度降低, 从而减少了一COO⁻的量, 接枝聚合物网络结构扩展的程度减小, 不利于水分子的进入; 同时, 盐溶液也会降低材料内外的渗透压, 从而使吸水能力下降。由于引入的酰胺基是非离子型亲水基团, 在水中几乎不离解, 盐溶液对其吸水能力影响较小, 使接枝聚合物的耐盐性增强^[19]。

3 结论

用⁶⁰Co γ 射线辐射法成功制备了羧甲基纤维素钠接枝丙烯酰胺吸水材料。红外光谱及热重分析表明, 丙烯酰胺已接枝到羧甲基纤维素钠。接枝聚合物的吸水倍率随丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠的质量比及辐照剂量而变化, 当丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠的质量比为 2 : 1、辐照剂量为 10 kGy 时, 吸去离子水的吸水倍率最大, 可达 138.4; 当丙烯酰胺与羧甲基纤维素钠的质量比为 1 : 1、辐照剂量为 10 kGy 时, 吸 0.9% NaCl 水溶液的吸水倍率最大, 可以达到 42.2。

参考文献:

[1] Yang H X, Wang W B, Wang A Q. A pH-sensitive biopolymer-based superabsorbent nanocomposite from sodium alginate and

attapuligite: synthesis, characterization, and swelling behaviors [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2012, 33 (8): 1154-1162.
[2] Zohuriaan - Mehr M J, Omidian H, Doroudiani S, et al. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45 (21): 5711-5735.
[3] Zhao L, Xiong Y, Liu M Z, et al. Study on superabsorbent of maleic anhydride/acrylamide semi-interpenetrated with poly(vinyl alcohol) [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21 (7): 483-489.
[4] 王 毓, 王身玉, 陈洪事, 等. 新型含磷温敏智能保水剂的制备及性能 [J]. 江苏农业科学, 2015, 43 (6): 353-355, 443.
[5] 池文泽, 周 斌, 盛 玮, 等. 保水剂在棉花生产上的应用 [J]. 江苏农业科学, 2013, 41 (5): 73-75.
[6] Zhong K, Lin Z T, Zheng X L, et al. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92 (2): 1367-1376.
[7] Bao Y, Ma J Z, Sun Y G. Swelling behaviors of organic/inorganic composites based on various cellulose derivatives and inorganic particles [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88 (2): 589-595.
[8] 刘翠云, 陆 昶, 宋文生, 等. 羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺高吸水树脂的制备 [J]. 广州化工, 2007, 35 (3): 35-37.
[9] 王 丹, 商士斌, 宋湛谦, 等. 羧甲基纤维素改性高吸水树脂合成及性能研究 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27 (5): 6-10.

张 怡. 气候变化对冬小麦生产潜力的影响——以豫东为例[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(23): 270–274.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.23.074

气候变化对冬小麦生产潜力的影响——以豫东为例

张 怡^{1,2}

(1. 南京信息工程大学应用气象学院, 江苏南京 210000; 2. 河南省永城市气象局, 河南永城 476600)

摘要:使用豫东地区代表站点近 50 年的气象观测资料和冬小麦的农业气象观测资料, 分析了该地区近 50 年来的气候变化特征, 结合农业气象观测资料, 利用气候适宜度函数和农业生态区域法(AEZ), 计算冬小麦气候适宜度和气候生产潜力, 分析该地区气候变化对冬小麦的产量和气候适宜性的影响, 并提出相应的生产建议。结果表明, 随着耕植传统改进, 经济投入和技术水平大幅提升, 实际产量与气候生产潜力仅相差 20% 左右, 有些年份甚至反超。自然降水和土壤肥力的制约条件已经越来越弱, 相对于充裕光照资源而言, 热量条件则成为决定灌溉农田最高生产力水平的主要因素。在 21 世纪气候整体向“暖湿型”变化的情况下, 研究地区冬小麦光温生产潜力和气候生产潜力均会维持增加, 有利于豫东地区冬小麦产量的提高。建议进一步加大对农业生产的投入, 通过扩大农田有效灌溉面积、秸秆覆盖保水或冬小麦覆膜、选育抗逆品种、加强突发病虫害防控和提高土地规模化经营等措施, 提升生产单体应对气候变化的能力。

关键词:气候变化; 冬小麦; 气候生产潜力; 产量

中图分类号: S162.5⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)23-0270-05

气候变化在全球范围内引起了政府部门、学术界乃至社会公众的广泛关注。从农业生产的角度来看, 气候变化对粮食生产产生了显著影响: 农作物在生长发育过程中热量、水分、光照等气候要素的分配改变, 是气候变化影响作物生产力的主要方式, 作物生长期中气象条件与作物生长的不匹配变得越来越突出, 更进一步是对农作物的农业布局与种植制度

收稿日期: 2016-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 41140019); 中国气象局关键技术集成与应用项目(编号: CMAGJ2015M36); 河南省气象局项目(编号: Z201401); 河南省强对流创新团队和商丘市科技公关项目(编号: 141061)。

作者简介: 张 怡(1981—), 男, 河南柘城人, 硕士, 工程师, 主要从事气象预报预测与灾害防护研究。E-mail: zhangyi8733873@sina.com。

产生气候变化方面的影响^[1-9]。气候变化对农业生产的种植制度、作物的生产潜力和作物产量的影响具有明显的地域性^[10-14], 地区的气候变化造成该地区的气象灾害频率与强度不断加大, 从而形成的不稳定性体现在了地区社会生产, 尤其是农业生产方面。研究表明, 冬小麦在生长发育过程中, 受到各种气象要素尤其是热量、水分、光照等气候要素的影响^[10-12], 对冬小麦产量变化的气候影响分析显得尤其重要。

豫东地区地处黄淮海平原的中心地区, 属暖温带季风性气候, 四季变化明显, 土层深厚, 土壤肥力较高, 加之光热资源充足, 雨热同期, 光热水资源匹配较好, 是我国冬小麦生产的优势产区之一。本研究利用该地区 8 个代表气象观测站点近 50 年的气象观测资料, 通过研究该地区的气候变化、气候生产潜力和产量的响应变化, 以期为该地区应对未来气候变化,

[10] 柳 婵, 管仁贵, 辛志荣, 等. 高岭土改性蓄热保温吸水树脂的性能[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(1): 354–355.

[11] Alla S G A, Sen M, El-Naggar A W M. Swelling and mechanical properties of superabsorbent hydrogels based on Tara gum/acrylic acid synthesized by gamma radiation[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(2): 478–485.

[12] 汪昌保, 赵永富, 葛才林, 等. 辐照制备两种淀粉基高吸水树脂的性能研究[J]. 核农学报, 2013, 27(1): 42–46.

[13] 刘秀清, 冯 建, 潘海发, 等. ⁶⁰Co γ 射线辐照淀粉接枝丙烯酸制备高吸水树脂[J]. 核农学报, 2010, 24(2): 325–328.

[14] Berthold J, Olsson R J O, Salmén L. Water sorption to hydroxyl and carboxylic acid groups in carboxymethylcellulose (CMC) studied with NIR-spectroscopy[J]. Cellulose, 1998, 5(4): 281–298.

[15] 吕鸣群, 陈晓宇, 王殿君, 等. 用辐照甘蔗渣接枝法制备高吸水剂初探[J]. 核农学报, 2006, 20(3): 222–224.

[16] Wu J H, Lin J M, Li G Q, et al. Influence of the COOH and COONa

groups and crosslink density of poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent composite on water absorbency[J]. Polymer International, 2001, 50(9): 1050–1053.

[17] Song Y, Zhou J, Zhang L, et al. Homogenous modification of cellulose with acrylamide in NaOH/urea aqueous solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(1): 18–25.

[18] Teli M D, Waghmare N G. Synthesis of superabsorbent from carbohydrate waste[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(3): 492–496.

[19] 马松梅, 柳明珠, 曹丽欲, 等. 丙烯酸盐与丙烯酰胺共聚制备耐盐性高吸水树脂[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(4): 502–506.

[20] 陈志龙, 李布青, 王雪原, 等. 辐照法合成农用保水剂(中试 I)[J]. 核农学报, 2012, 26(5): 792–797.

[21] 张秀兰, 栗印环, 孙俊勇, 等. 微波辅助羧甲基纤维素接枝丙烯酸酐/膨润土复合保水剂的研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(6): 45–48.