

王中华,刘咏梅,吴限彩,等. 水稻秸秆基高吸水树脂的制备及其性能研究[J]. 江苏农业科学,2019,47(13):277-280.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.13.066

水稻秸秆基高吸水树脂的制备及其性能研究

王中华^{1,2}, 刘咏梅², 吴限彩², 李言言², 朱亮¹

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 2. 泰州职业技术学院药学院, 江苏泰州 225300)

摘要:以经预处理的水稻秸秆为原料,采用水溶液聚合法,以过硫酸钾为引发剂、*N*-羟甲基丙烯酰胺为交联剂,将单体丙烯酸接枝共聚到秸秆纤维素中合成高吸水树脂,设计单因素试验优化制备条件,通过红外光谱、扫描电镜对其进行结构表征。结果表明,在 $m_{\text{水稻秸秆}}:m_{\text{单体丙烯酸}}$ 为 1:7、交联剂用量为 0.15%、单体中和度为 65%、引发剂用量为 0.5% 的条件下合成的水稻秸秆基树脂吸水性能最佳,对蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液的吸水倍率分别达 362.57、93.95 g/g,且保水和重复吸水性能良好。

关键词:水稻秸秆;丙烯酸;高吸水树脂;吸水倍率

中图分类号: TQ321.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)13-0277-03

高吸水性树脂是近 40 年发展起来的一种新型功能高分子材料,具有低交联密度的三维空间网状结构,分子中含有大量亲水性基团,能吸收相当于自身质量几百倍甚至几千倍的水^[1]。因其超常的吸水性能,已被广泛应用到农林、建筑、医药卫生及日常用品等领域^[2-3]。高吸水树脂的合成途径主要有 2 种:一种是合成系树脂,主要利用具有双键结构的亲水性单体进行共聚;另一种是利用淀粉、纤维素、壳聚糖、藻酸等天然多羟基化合物与亲水性功能单体进行接枝共聚^[4]。

我国是一个农业大国,每年产生的植物秸秆数量巨大。秸秆中含有半纤维素、纤维素、木质素等成分,其中纤维素作为地球上最大的可再生资源,具有来源广、价格低、生物降解性好等特点。纤维素类吸水树脂的耐盐性好,pH 值易于调节,抗生物降解的性能比较好^[5]。利用植物秸秆中的纤维素制备高吸水树脂,不仅可使天然资源得到有效利用,还可以降低高吸水性树脂的成本,从而更容易在农业中推广^[6]。

本研究采用经过预处理的水稻秸秆为原料,采用水溶液聚合法将单体丙烯酸接枝共聚到秸秆纤维素骨架中,制备新型水稻秸秆基高吸水树脂。自 2017 年 10 月起通过单因素试验确定树脂制备的最佳工艺条件,并对其吸液性能、结构形态进行研究和表征,试验地点为江苏泰州。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

原料:水稻秸秆,取自江苏泰州地区农田。

试剂:丙烯酸[化学纯(CP级)];过硫酸钾[分析纯(KSP,

AR级)];95%乙醇(AR级),购自国药集团化学试剂有限公司;*N*-羟甲基丙烯酰胺(NMA,CP级),购自天津市化学试剂研究所有限公司;氢氧化钠(AR级),购自西陇化工股份有限公司。

仪器:XKG-100A 高速粉碎机,购自姜堰市新康医疗器械有限公司;HH-S1 数显恒温水浴锅,购自江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;电动搅拌器,购自江苏省金坛市荣华制造有限公司;DHG-9015A 烘箱,购自上海一恒科学仪器有限公司;50、100、200 目筛,购自浙江省上虞市道墟张兴纱筛厂;Nicolet is10 傅里叶变换红外光谱仪,购自美国赛默飞世尔科技公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本日立)。

1.2 水稻秸秆预处理

将水稻秸秆洗净、剪成长度约为 1 cm 的小段,粉碎后过 50 目筛,称取一定量的水稻秸秆粉末置于烧杯中,按质量比 1:12 加入 10% NaOH 溶液,95℃水浴下搅拌碱煮 2 h,水洗至中性,烘干备用。

1.3 高吸水树脂的制备

称取一定量预处理后的秸秆粉末加入盛有 100 mL 蒸馏水的 250 mL 烧杯中,75℃水浴下恒温搅拌 30 min,糊化。依次加入引发剂过硫酸钾、不同中和度的丙烯酸、交联剂 *N*-羟甲基丙烯酰胺,封住烧杯口,持续搅拌至样品呈凝胶状,保持 75℃水浴恒温放置 3 h,取出用 95%乙醇清洗数次,烘干至恒质量。粉碎,过 100~200 目筛,得到树脂产品。

1.4 性能测试

1.4.1 吸水性能的测定 称取高吸水树脂约 0.3 g,记作 m_0 ,加至盛有 150 mL 蒸馏水的烧杯中,20℃恒温吸水一定时间,取出倒置于 200 目筛网上,筛网质量记作 m_1 ,静置一段时间等水沥干后称质量,记作 m_2 ,高吸水树脂的吸水倍率 $Q = (m_2 - m_1 - m_0)/m_0$ 。吸盐水性性能的测定步骤同上,使用 0.9% NaCl 溶液。

1.4.2 保水性性能的测定 保水性能是指吸水材料在充分吸水饱和后,当所处环境(如温度)变化时,仍可以保持一定的水分。称取高吸水树脂 0.3 g,加至盛有 150 mL 蒸馏水的烧杯中浸泡 30 min,倒入 200 目筛网,待水沥干后称质量。将筛

收稿日期:2018-03-21

基金项目:江苏高校“青蓝工程”(编号:1320712004);泰州市科技支撑(农业)项目(编号:TN201601)。

作者简介:王中华(1979—),男,江苏高港人,博士研究生,副教授,主要从事光催化氧化技术和生物质综合利用研究。E-mail: wzhhtzy@126.com。

通信作者:朱亮,博士,教授,主要从事水环境保护与生态修复、水污染控制理论与技术的教学及研究工作。E-mail: zhulianghu@163.com。

网放置于 60 ℃ 烘箱中,每隔 30 min 取出称质量 1 次。

保水率 R 的计算公式为

$$R = (m_4 - m_3) / (m_5 - m_3) \times 100\%。$$

式中: m_3 为筛网的质量,g; m_4 为某一时间段高吸水树脂和筛网的质量和,g; m_5 为吸水饱和的高吸水树脂和筛网的质量和,g。

用一定时间内保水率的变化情况来评价高吸水树脂的保水性能。

1.4.3 重复吸水性能的测定 称取高吸收树脂约 0.9 g,加至盛有 450 mL 蒸馏水的烧杯中,吸水 30 min,倒入 200 目筛网中,待水沥干后称质量,测定吸水倍率。将吸水后的树脂于 60 ℃ 烘干至恒质量后,称取一定量树脂,按树脂质量与水体积比 1 : 500 进行重复吸水试验,测其吸水倍率,重复数次。

1.5 结构表征

红外光谱:采用 Nicolet is10 傅里叶变换红外光谱仪对高吸水树脂样品进行分析,用溴化钾压片测试,扫描波束范围为 4 000 ~ 500 cm^{-1} 。

扫描电镜:将样品表面喷金后用日本日立场发射扫描电镜 S-4800 观察树脂的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

为了探讨水稻秸秆用量、交联剂用量、单体中和度和引发剂用量对高吸水树脂吸水倍率的影响,设置单因素试验,将试

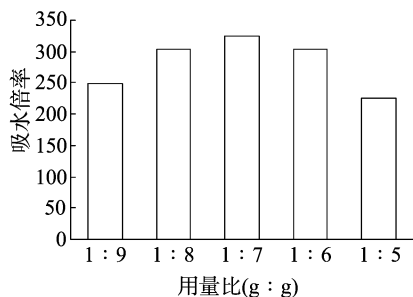


图1 水稻秸秆用量对吸水倍率的影响

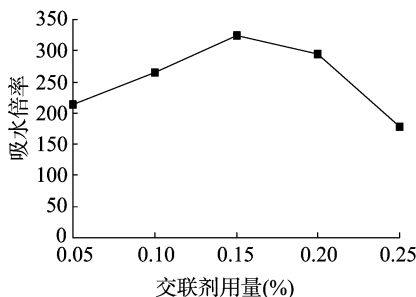


图2 交联剂用量对吸水倍率的影响

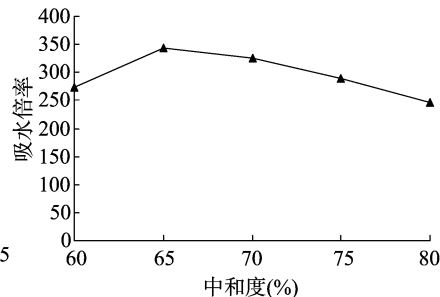


图3 单体中和度对吸水倍率的影响

2.1.4 引发剂用量对吸水倍率的影响 单体中和度设为 65%,其他条件不变,改变引发剂用量,合成高吸水树脂,吸水性能测试结果见图 4。可以看出,高吸水树脂的吸水倍率随着引发剂量的增加先增大而后降低,引发剂用量为 0.5% 时吸水倍率最大。引发剂用量过高时,活性中心数量较多,生成的低分子聚合物多,不利于形成大分子网络,不利于水分的保持,吸水倍率低。

2.2 吸水性能测试

图 5 为最佳条件下制备的高吸水树脂吸水倍率随时间的变化曲线。可以看出,高吸水树脂的吸蒸馏水倍率随着时间的延长而逐渐增加,前 15 min 吸水速率较快,树脂中含有羧基、羟基等大量亲水基团,能够很快吸收周围的水分,吸水倍率最大可达 362.57 g/g,30 min 时吸水倍率趋于稳定。高吸水树脂在 0.9% NaCl 溶液中的吸盐吸水倍率也随着时间的延长逐渐上升,最大可达 93.95 g/g,但相对于吸蒸馏水倍率要明显低很多,这是因为溶液中盐离子的存在使树脂内外渗透压减小,向树脂内渗透的水分减少,从而使吸水能力降低。

验条件初定为 $m_{\text{水稻秸秆}} : m_{\text{单体丙烯酸}}$ 为 1 : 7,交联剂用量为 0.15% (N -羟甲基丙烯酰胺与单体的质量比),单体中和度为 70%,引发剂用量为 0.8% (过硫酸钾与单体的质量比)。

2.1.1 水稻秸秆用量对吸水倍率的影响 改变水稻秸秆用量,按照前述合成方法制备高吸水树脂,测定其吸水性能。由图 1 可知,高吸水树脂的吸水倍率随着水稻秸秆用量的增加先升高后降低。在 $m_{\text{水稻秸秆}} : m_{\text{单体丙烯酸}}$ 为 1 : 7 时,吸水倍率最大,达 324.33 g/g。随着水稻秸秆用量增加,接枝的骨架增多,吸水倍率增加;当秸秆用量过大时,骨架结构过于紧密,单体丙烯酸含量降低,使树脂的羧基数量减少,吸水倍率呈下降趋势。

2.1.2 交联剂用量对吸水倍率的影响 从图 2 可以看出,随着交联剂用量的增加,吸水倍率先增加后下降,交联剂用量为 0.15% 时吸水效果最佳。这是由于交联剂用量较小时,交联密度不大,很难形成合适的网络结构,吸水倍率较低;随着交联剂用量增加,聚合物网络结构形成,吸水效果变好;但交联剂用量过大时,交联点数量增多,树脂交联密度过大,三维网络结构中的微孔变小,不利于对液体的吸收,吸水倍率反而降低^[7]。

2.1.3 单体中和度对吸水倍率的影响 改变单体中和度,合成高吸水树脂,吸水性能测试结果见图 3。可以看出,单体丙烯酸的最佳中和度为 65%。由于丙烯酸的活性大于丙烯酸盐,中和度低时,丙烯酸含量高,聚合反应速度快,反应不易控制,形成的聚合物交联度高;中和度过大时,树脂水溶性增大,导致吸水倍率降低^[8]。

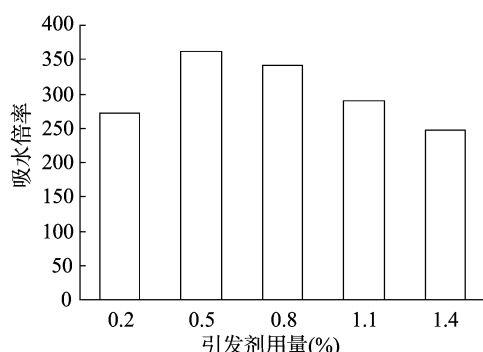


图4 引发剂用量对吸水倍率的影响

2.3 保水性能测试

由图 6 高吸水树脂在 60 ℃ 时的保水率变化曲线可以看出,高吸水树脂的保水率随着保温时间的延长逐渐降低,前 3 h 保水率降至 52.34%,下降速度较快,3 h 后树脂保水率下降速度变慢,7 h 时保水率下降到 20.75%,13 h 时保水率基本降低为 0。树脂表层含有较多自由水,容易蒸发,故试验前

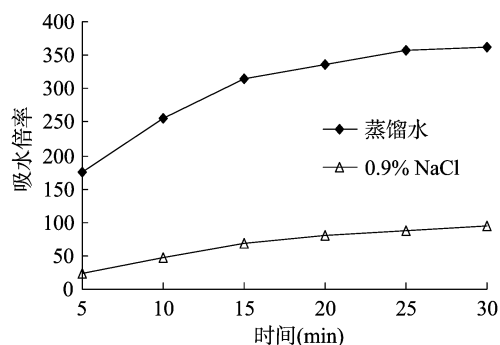


图5 高吸水树脂的吸水性能

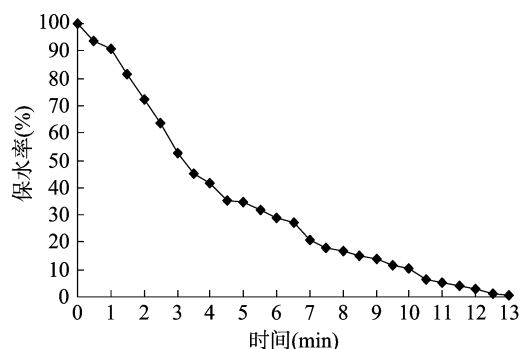


图6 高吸水树脂的保水性能曲线

期保水率下降明显,3 h 后树脂内部的结合水由于受高分子网状结构束缚及化学键作用,结合牢固,较难失去,此外高吸水性树脂在脱水过程中形成 1 层膜,抑制了水分的蒸发,导致保水率下降速度变慢。总的来说,高吸水树脂在 60 ℃时可持续保水 13 h。

2.4 重复吸水性能分析

从图 7 可以看出,随着使用次数的增加,水稻秸秆基高吸水树脂的吸水倍率逐渐降低。重复吸水时树脂网络容易断裂,产生部分损耗,导致吸水倍率降低,但重复利用 4 次后树脂仍保持较高的吸水倍率,这表明树脂具有良好的重复吸水性能,能够被循环使用,具有较好的实际利用价值。

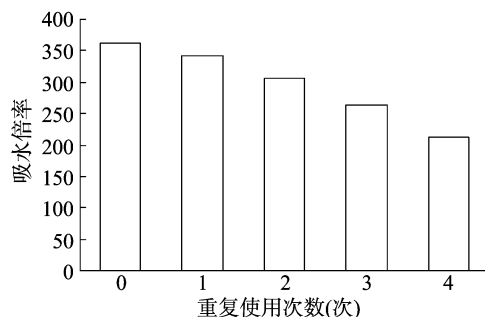


图7 高吸水树脂的重复吸水能力

2.5 红外光谱表征

从图 8 的水稻秸秆与丙烯酸接枝产物的红外谱图可知,3 255.47 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动吸收峰,2 931.92、1 402.94 cm^{-1} 处为亚甲基中 C—H 伸缩振动吸收峰及弯曲振动吸收峰,1 704.27 cm^{-1} 处出现的是羧酸基中的羰基伸缩振动吸收峰,1 164.90、1 026.18 cm^{-1} 处是 C—O 伸缩振动吸收峰,说明纤维素上的羟基和 N-羟甲基丙烯酸酰胺上的羟基反应以及乙烯基和纤维素发生接枝共聚形成醚键,837.26 cm^{-1} 处存在纤维素的特征吸收峰。基于以上分析结果,说明高吸水树脂是由水稻秸秆纤维与丙烯酸单体共同聚合形成的交联网状高分子材料。

2.6 扫描电镜分析

从图 9 可以清晰地看出,高吸水树脂呈现接枝共聚物的

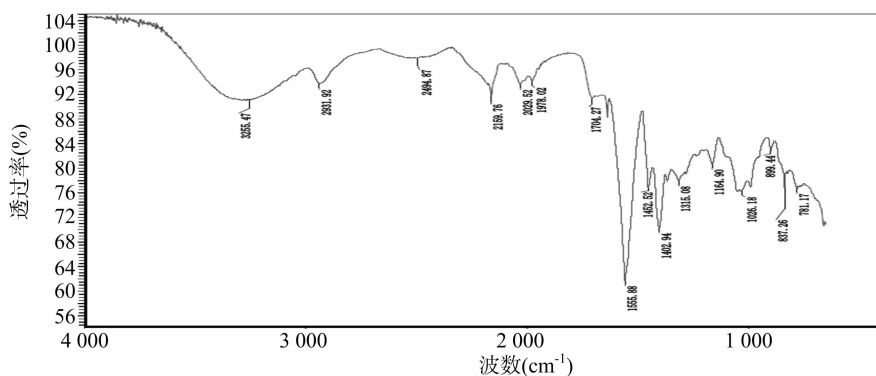


图8 高吸水树脂的红外谱

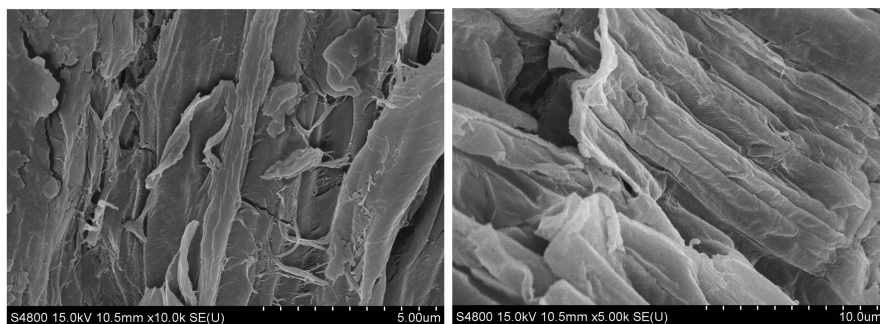
a. 放大 10 000 倍,比例尺 5.00 μm b. 放大 5 000 倍,比例尺 10.0 μm

图9 高吸水树脂的扫描电镜结果

韦小了,何季,何腾兵,等. 种植年限对刺梨园土壤微生物数量和酶活性的影响[J]. 江苏农业科学,2019,47(13):280-284.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.13.067

种植年限对刺梨园土壤微生物数量和酶活性的影响

韦小了¹, 何季¹, 何腾兵^{1,2}, 向仰州³, 易维洁¹

(1. 贵州大学农学院, 贵州贵阳 550025; 2. 贵州大学新农村发展研究院, 贵州贵阳 550025;
3. 贵州省林业调查规划院, 贵州贵阳 550003)

摘要:以种植 4、9、15 年的刺梨园土壤为研究对象,测定 0~20、20~40 cm 土层土壤微生物数量和酶活性,旨在探究种植年限对刺梨园土壤微生物数量和酶活性的影响,为刺梨种植的土壤养分管理和科学施肥等提供依据。结果表明,0~20、20~40 cm 土层土壤细菌和放线菌数量、过氧化氢酶和脲酶活性、细菌与真菌以及放线菌与真菌数量比随着种植年限增加呈先增加后减少的趋势,种植年限为 9 年时最大,真菌数量随着种植年限的增加而增加,而酸性磷酸酶活性则随种植年限的增加呈下降的趋势;0~20 cm 土层土壤微生物数量和酶活性高于 20~40 cm 土层。随着种植年限的增加,土壤细菌与真菌以及放线菌与真菌数量比先增加后降低,说明种植年限较长会抑制细菌和放线菌的生长而促进真菌的生长,以及降低酶活性进而使土壤质量下降,因此建议长期种植的刺梨园土壤采取施肥、更换耕作方式等管理措施增加土壤肥力。

关键词:种植年限;刺梨园;土壤酶活性;土壤微生物

中图分类号:S154.2;S154.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)13-0280-05

刺梨(*Rosa roxbunghii* Tratt),学名缙丝花,为蔷薇科多年生落叶小灌木,最早开始生长于我国,以贵州省盛产,被赋予“三王水果”的称号^[1]。刺梨适合生长在微酸性土壤中,贵州大部分地区的土壤都具备刺梨生长条件。刺梨的经济、生态

与社会效益较好,是贵州石漠化地区生态修复的一种重要经济树种^[2]。此外,刺梨生长迅速,易于繁殖,因此被广泛地引种种植^[3]。但是,随着人口增长和人为活动对环境的破坏以及病虫害的发生,刺梨产量下降^[4]。有些刺梨生长在质量差的土壤上,植株生长不好,产量少,果实品质和口感不佳。

土壤是植物生长的基础,为植物生长提供必需的水、肥、气、热等。土壤酶活性能反映微生物数量和分布状况,而土壤微生物是土壤质量以及健康的评价指标之一,因此两者可以共同作为评价土壤肥力的一种评价指标^[5-8]。有研究表明,土壤肥力对作物产量及品质有重要影响^[9-10]。种植年限的延长会导致土壤质量下降^[11]。而土壤质量下降会抑制放线菌、细菌生长,酶活性降低,土壤相应功能也会随之下降^[12]。而随着种植年限的延长,细菌与真菌数量比值下降,说明土壤

收稿日期:2018-06-27

基金项目:贵州大学引进人才科研基金(编号:贵大人基合字[2015]08号);贵州省林业厅项目(编号:黔林科合[2015]6号);国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府喀斯特科学研究中心项目(编号:U1612442)。

作者简介:韦小了(1993—),女,贵州三都人,硕士研究生,主要从事土壤学方向研究。E-mail:1285733928@qq.com。

通信作者:何季,博士,讲师,主要从事农业资源与环境等研究。E-mail:heji15@163.com。

交联网络结构,其结构表面比较粗糙,存在一定褶皱和孔隙,说明单体接枝到了纤维素骨架上,使样品表面的多孔结构增加,这种结构有利于水分子的渗入与保持,增强了树脂的吸水保水能力。

3 结论

以经过预处理的水稻秸秆为原料,采用水溶液聚合法,以过硫酸钾为引发剂,*N*-羟甲基丙烯酸酰胺为交联剂,将单体丙烯酸接枝共聚到秸秆纤维素骨架中,合成水稻秸秆基高吸水树脂。树脂制备的最佳工艺条件为 $m_{\text{水稻秸秆}}:m_{\text{单体丙烯酸}}=1:7$ 、交联剂用量 0.15%、单体中和度 65%、引发剂用量 0.5%。水稻秸秆基高吸水树脂具有良好的吸水性和保水性能,可重复利用,有着很好的应用前景。

参考文献:

[1]余响林,曾艳,李兵,等. 新型功能化高吸水性树脂的研究进

展[J]. 化学与生物工程,2011,28(3):8-12.

[2]Liu Z X, Miao Y G, Wang Z Y, et al. Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on chemically modified pulverized wheat straw and acrylic acid[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(1):131-135.

[3]祝宝东,马东卓,何乾坤,等. 玉米秸秆接枝丙烯酸-丙烯酰胺树脂的制备与吸水性能[J]. 化工进展,2015,34(1):198-202.

[4]金鑫,王可答,刘利军,等. 玉米秸秆制取高吸水树脂及性能研究[J]. 化学世界,2008,49(10):598-600,597.

[5]王可答,鲍迪,刘利军,等. 不同方法制备高吸水性树脂性能的研究[J]. 应用化工,2010,39(9):1296-1299.

[6]郭焱,李小燕,李存本,等. 小麦秸秆制备农用高吸水性树脂[J]. 精细化工,2006,23(4):322-326.

[7]戴勋,张娜,苏阔伟. 棉花秸秆接枝丙烯酸制备高吸水性树脂[J]. 化学工程与装备,2012(10):27-30.

[8]孙琳,王存国,刘维,等. 小麦秸秆接枝丙烯酸制备高吸水性树脂[J]. 化工科技,2008,16(2):18-19.