

• 研究论文 •

## 芦荟基复合高吸水树脂的制备及性能研究

刘蓓, 崔淑珍, 桑武堂, 王向兵, 彭辉\*, 马国富\*

(生态功能高分子材料教育部重点实验室 甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

**摘要:**以芦荟 (Aloe)、丙烯酸 (AA) 为主要原料采用接枝共聚法合成了环境友好型高吸水树脂 (P(AA-g-Aloe))。通过红外光谱 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM) 等对高吸水树脂结构、形貌等进行了分析。探究了不同合成条件对高吸水树脂吸水(盐)性(蒸馏水 1194.2 g/g, 自来水 339.8 g/g, 0.9 wt% NaCl 103.3 g/g)的影响。同时在 pH=7 时溶胀性最好, 反复溶胀 5 次溶胀率仍达 70.8%, 在 80 °C 时经过 12 h 后, 其保水率达 31.67%。该高吸水树脂能够应用于干旱沙漠地区保水固沙、农林园艺、农业种植保水等方面。

**关键词:**高吸水树脂; 芦荟; 吸水性; 生物质; 环境友好

## Preparation and Properties of Aloe-based Composite Superabsorbent Resin

LIU Bei, CUI Shu-zhen, SANG Wu-tang, WANG Xiang-bing, PENG Hui\*, MA Guo-fu\*

(Key Laboratory of Eco-functional Polymer Materials, Ministry of Education, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Environmentally friendly and highly absorbent resin (P(AA-g-Aloe)) was synthesized by grafting copolymerization of Aloe and acrylic acid (AA). The structure and morphology of the superabsorbent resin were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of different synthetic conditions on the water absorption (salt) of the highly absorbent resin (distilled water 1194.2 g/g, tap water 339.8 g/g, 0.9 wt% NaCl 103.3 g/g) were investigated. Meanwhile, the swelling property was the best when pH=7, and the swelling rate was 70.8% after five times of repeated swelling, the water retention rate reached 31.67% after 12 h at 80 °C. The Aloe-based superabsorbent resin can be applied to water retention and sand fixation in arid desert areas, agriculture and forestry horticulture, water retention in agricultural planting and so on.

**Keywords:** Superabsorbent resin; Aloe; Water-absorbing quality; Biomass; Environmentally friendly

淡水资源短缺是中国乃至全球都十分关注的问题。近年来,中国的快速发展以及城镇化快速推进使淡水需求大幅度增长。此外,大量农田灌溉、工业用水以及家庭用水等,使得淡水资源更加短缺<sup>[1]</sup>,同时产生水污染等一系列问题<sup>[2]</sup>,对经济和社会的可持续发展产生了重大影响。因此,如何科学用水,使有限水资源高效、合理应用,引起了研究人员的广泛关注。高吸水树脂是一种具有

优异吸水能力和保水能力的新型功能高分子材料,其含有大量亲水基团和轻度交联的网络结构<sup>[3]</sup>。相比于传统吸水材料,高吸水树脂即使在一定压力、盐碱环境下,仍可以吸收和保留大量的水分<sup>[4]</sup>,甚至可以达到自身重量数百倍甚至上千倍,所以又被称为超强吸水剂或高保水剂<sup>[5]</sup>。

目前高吸水树脂主要包括天然及改性高分子类高吸水性树脂和人工合成高吸水性树脂。天然

收稿:2023-04-04;修回:2023-05-17

基金项目:国家自然科学基金(42167068,21664012),甘肃省教育厅产业支撑计划项目(2021CYZC-09),甘肃省基础研究创新团队资助项目(1606RJIA324)

\* 通讯联系人:彭辉,E-mail: penghui@nwnu.edu.cn;马国富,E-mail: magf@nwnu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.12.011

及改性高分子类高吸水性树脂包括淀粉系、纤维素系及其他天然产物系。人工合成高吸水性树脂包括聚乙烯酸盐系、聚乙烯醇系、聚氧乙烯系等<sup>[6]</sup>。最早报道的高吸水树脂是 1971 年美国农业部北方研究所 Fanta 等<sup>[7]</sup>采用淀粉接枝丙烯腈制备的高吸水性树脂。我国高吸水树脂研发始于 20 世纪 80 年代,最早的研究单位包括吉林省石油化工设计研究院、河南省化学研究院等<sup>[8]</sup>。目前高吸水树脂依然存在生产成本高、环境不友好、凝胶强度低、耐盐性差、粘结成团和凝胶堵塞等问题。因此,开发环境友好、高性能、低价格的高吸水树脂尤为重要。生物质材料具有结构与组成特殊、可降解、来源广泛、价格便宜等优点。因此,以生物质为原料制备高吸水树脂具有较广阔的应用前景。

芦荟已被栽培了多个世纪,在医疗和保健产品中得到广泛应用。芦荟含有大量羟基、氨基、羧基、酰胺基、醛基等基团,其成分包括维生素、纤维素、大黄素、矿物质、多糖、酚类化合物或酶(如碱性磷酸酶、淀粉酶和超氧化物歧化酶)等物质<sup>[9,10]</sup>。研究表明,添加芦荟制备的复合聚合物具有大量的亲水官能团和三维网络结构<sup>[11,12]</sup>,能够改善聚合物的亲水性能,对吸收水分等液体有较好的促进作用。Kudlacik-kramarczyk 等<sup>[13]</sup>利用提取的芦荟汁制备改性水凝胶,用于伤口敷料,其能较好吸收伤口液体,保持伤口相对干燥。Saha 等<sup>[14]</sup>通过在土壤中加入高吸水树脂提高土壤保水性,高吸水树脂被包裹在土壤颗粒中,形成阻水层,对延缓土壤水分的蒸发至关重要,土壤的保水保湿性能显著提高。但是目前市售高吸水树脂大多是部分中和的单一聚丙烯酸<sup>[15]</sup>,其成本高、凝胶强度低、重复吸水性差,不适合农业中大量使用。

本文使用芦荟和丙烯酸单体为主要原料,通过水溶液自由基接枝共聚,制备环境友好高吸水树脂并对其保水和溶胀性能进行研究,分析芦荟对改性高吸水树脂的物理性能、化学性能、吸水性等的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

芦荟,中国新疆;丙烯酸(AR),上海麦克林生化科技有限公司;过硫酸铵(AR),天津大茂化学试剂有限公司; $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺(AR),上海中秦化学试剂有限公司;氢氧化钠(AR),国

药集团化学试剂有限公司;无水氯化铜(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三氯化铁(AR),天津市双船化学试剂厂;无水乙醇,广东光华化学试剂有限公司;氯化钠(AR),国药集团化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室自制。

扫描电子显微镜,Ultra plus 德国蔡司仪器公司;傅里叶红外光谱仪,VECTOR-22 型德国 Bruker 公司;热重分析仪,Pyris Diamond 型美国 Perkin Elmer 公司。

### 1.2 高吸水树脂的合成

采用自由基接枝聚合合法合成芦荟基环境友好型高吸水树脂。将一定量新鲜芦荟洗涤、去皮、冷冻干燥,粉碎成粉末待用。

将 0.144 g 过硫酸铵溶于 3 mL 蒸馏水,得到引发剂溶液 A。将 2.4 g 氢氧化钠溶于 6 mL 蒸馏水,冷却至室温后加入 7.2 mL 丙烯酸,混合均匀得到单体溶液 B。将 0.0086 g  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺溶于 2 mL 蒸馏水,得到交联剂溶液 C。

称取 0.3 g 干燥芦荟粉末加入 250 mL 四口烧瓶(带有搅拌装置,氮气装置)中,加入 30 mL 蒸馏水,均匀搅拌下升温至 70 °C,形成均一体系。将该体系在 70 °C 下继续搅拌 25 min 后,加入引发剂溶液 A,反应 15 min,然后再加入单体溶液 B 和交联剂溶液 C,继续反应 1 h。整个反应过程在氮气环境下进行。

反应结束后取出聚合物,用无水乙醇浸泡,除去可溶性物质,然后冷冻干燥、粉碎、筛分,获得直径为 20~50 目芦荟基高吸水树脂颗粒。高吸水树脂的合成过程如图 1 所示。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 溶胀性能测试

称取 0.1 g 完全干燥后的样品放于烧杯中,分别加入适量蒸馏水、自来水和 0.9 wt% NaCl 溶液,使样品完全浸泡在溶液中,室温下放置 4 h 使其达到溶胀平衡。将完全溶胀后的凝胶置于网筛中过滤,静置 10 min,滤出多余的水分,称量溶胀后样品的质量。吸水溶胀倍率  $Q_{eq}$  (g/g) 根据质量的变化计算,计算公式如下:

$$Q_{eq} = (M - M_0) / M_0 \quad (1)$$

式中: $M_0$  和  $M$  分别是干燥样品和溶胀后凝胶的质量(g)。本文所有的数据均为三次平行实验数据的平均值。

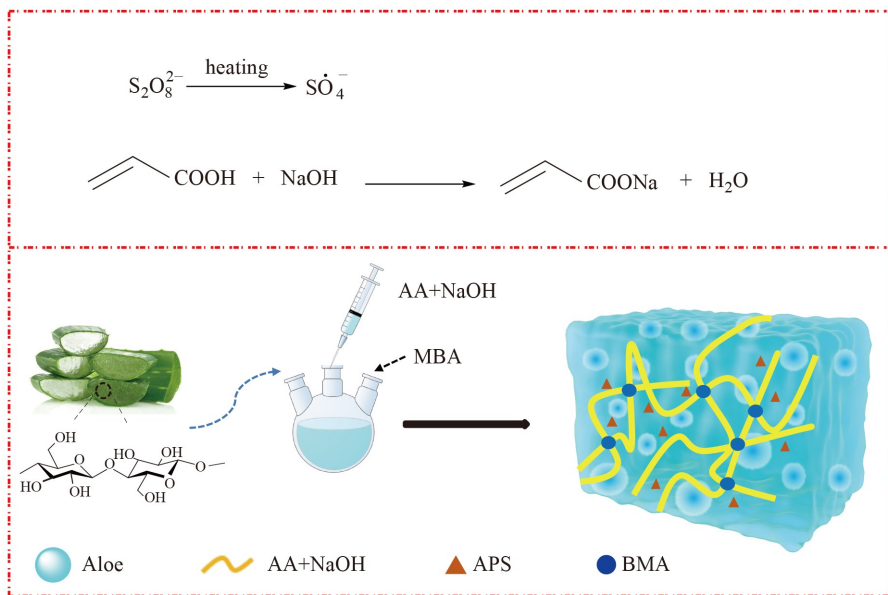


图 1 高吸水树脂制备流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of preparation process of superabsorbent resin

### 1.3.2 不同合成条件溶胀性能测试

含不同质量分数芦荟的高吸水树脂的溶胀性测试:在实验过程中探究芦荟质量分数对溶胀性的影响,分别加入 1.4 wt%、2.8 wt%、4.2 wt%、5.6 wt%、7.0 wt%、8.4 wt% 的芦荟进行聚合反应。实验结束后处理样品并进行溶胀性测试,称取 0.1 g 样品分别在蒸馏水、自来水、0.9 wt% NaCl 溶液中进行溶胀测试,根据公式(1)计算。

采用不同质量分数过硫酸铵(APS)引发剂制备的高吸水树脂的溶胀性测试:在实验过程中探究 APS 质量分数对溶胀性的影响,分别加入 1.7 wt%、1.8 wt%、1.9 wt%、2.0 wt%、2.1 wt%、2.2 wt% 的 APS 进行聚合反应。实验结束后处理样品并进行溶胀性测试,称取 0.1 g 样品分别在蒸馏水、自来水、0.9 wt% NaCl 溶液中进行溶胀测试。

采用不同质量分数  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)交联剂制备的高吸水树脂的溶胀性测试:在实验过程中探究 MBA 质量分数对溶胀性的影响,分别加入 0.10 wt%、0.12 wt%、0.14 wt%、0.16 wt%、0.18 wt%、0.20 wt% 的 MBA 进行聚合反应。实验结束后处理样品并进行溶胀性测试,称取 0.1 g 样品分别在蒸馏水、自来水、0.9 wt% NaCl 溶液中进行溶胀测试。

不同中和度对高吸水树脂溶胀性影响:在实验过程中探究中和度对溶胀性的影响,分别利用 50%、55%、60%、65%、70%、75% 的中和度进行

聚合反应。实验结束后处理样品并进行溶胀性测试,称取 0.1 g 样品分别在蒸馏水、自来水、0.9 wt% NaCl 溶液中进行溶胀测试。

### 1.3.3 反复溶胀性能测试

称取 0.1 g 完全干燥后的样品置于烧杯中,加入适量蒸馏水,室温下静置 4 h 使样品完全溶胀,过滤出多余水分并称量其质量。之后使其完全干燥,再加入等量的蒸馏水进行溶胀平衡,再进行过滤出多余水分并称重、干燥,如此反复 5 次,计算式同(1)。

### 1.3.4 不同温度下保水性测试

称取 50 g ( $Q_0$ ) 完全溶胀的样品放于烧杯中,分别放在 25、35、45、60、80 °C 烘箱中,每隔 2 h (2、4、6、8、10 和 12 h) 测量一次样品 ( $Q_R$ ) 质量。保水率  $Q$  (%) 计算公式如下:

$$Q = Q_R / Q_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中  $Q_0$  和  $Q_R$  分别是已经溶胀的样品和在不同温度下间隔 2 h 后样品的质量。

### 1.3.5 不同压力下保水性测试

将完全蒸馏水溶胀的高吸水树脂放入烧杯中,使用不同质量的砝码对其施压,每隔 2 h 对高吸水树脂被按压后的剩余质量进行测试。保水率  $Q$  (%) 计算如公式(2)。

### 1.3.6 溶胀动力学测试

称取 0.1 g 样品浸泡在蒸馏水中,每间隔 5 min 称量一次 (5、10、15、20、25……240 min) 高吸水树脂,进行溶胀性测试。吸水性计算方法同

公式(1)。

## 1.4 结构及形貌分析

### 1.4.1 红外光谱分析

将干燥的样品与溴化钾按照 1 : 100 的比例混合并研磨均匀,然后压制成高透光薄片进行红外光谱测试,波数为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.4.2 扫描电子显微镜分析

采用德国蔡司 Ultra plus 场发射扫描电子显微镜对样品进行形貌特征分析,先对样品表面进行喷金处理,真空加高压(5 kV)后在不同放大倍数下进行测试。

### 1.4.3 热重分析

采用 Pyris Diamond 热分析仪对样品进行热重分析。温度范围为  $25 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的氮气气氛下,测定样品的降解温度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 高吸水树脂 P(AA-g-Aloe) 结构及形貌分析

#### 2.1.1 红外光谱分析

图 2 为芦荟(Aloe)、单一聚丙烯酸(PAA)树脂和高吸水树脂(P(AA-g-Aloe))的红外光谱图。在 Aloe 谱图中, $3415 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于芦荟纤维表面的一OH 伸缩振动, $2923 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C—H 键的伸缩振动, $1605 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是一COO<sup>-</sup> 的不对称拉伸<sup>[16]</sup>;在 PAA 树脂谱图中, $3501 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是丙烯酸—OH 的伸缩振动, $2931 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是 C—H 键的伸缩振动, $1590 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是一COO<sup>-</sup> 的不对称拉伸<sup>[17]</sup>;在 P(AA-g-Aloe)谱图中  $3441 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是聚

合物表面—OH 的伸缩振动<sup>[18]</sup>,发生了偏移,表明芦荟与丙烯酸单体发生了聚合反应, $1566 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是聚合物中—COO<sup>-</sup> 反应发生了偏移<sup>[19]</sup>。通过红外光谱测试分析,说明芦荟成功接枝到了聚合物上。

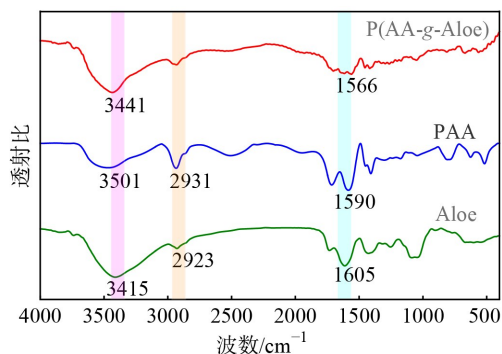


图 2 Aloe、PAA、P(AA-g-Aloe)的红外光谱图  
Figure 2 FTIR spectra of Aloe, PAA and P(AA-g-Aloe)

#### 2.1.2 扫描电子显微镜分析

图 3 是 Aloe 和 P(AA-g-Aloe)的扫描电子显微镜图。图 3(a)和 3(b)是干燥后的芦荟的扫描电镜图,可观察到经干燥后芦荟形貌呈花瓣片状结构,表面光滑,薄厚均匀。图 3(c)和 3(d)是合成的高吸水树脂,从图中可观察到其表面粗糙,形成分布均匀的多孔结构使聚合物能够吸收和存储水溶液,以提高高吸水树脂的溶胀性能。

#### 2.1.3 热重分析

图 4 是聚丙烯酸树脂(PAA)和芦荟基高吸水树脂(P(AA-g-Aloe))的热稳定性分析曲线。PAA 和 P(AA-g-Aloe)均出现三个失重区,在初始阶段的第一失重区,即低于  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  失重是高吸水树脂表面自由水的蒸发造成的;第二失重区

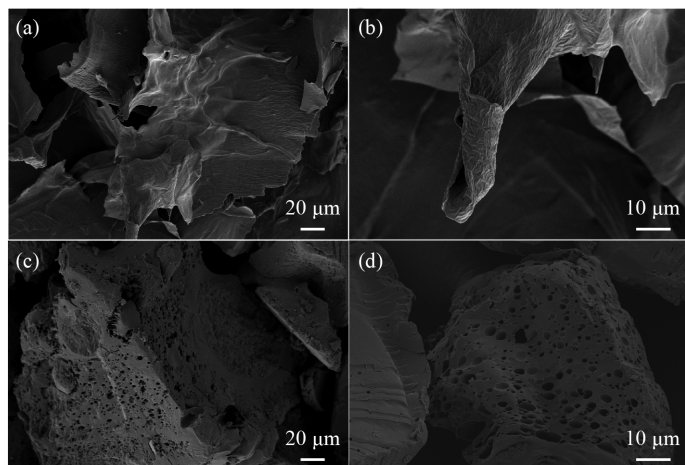


图 3 (a, b) Aloe, (c, d) P(AA-g-Aloe)的扫描电镜图

Figure 3 SEM images of (a, b) Aloe and (c, d) P(AA-g-Aloe)

在 445~484 °C 之间是由于高吸水树脂中链的脱水作用,主要是大分子链上的 C—O—C 的断裂以及聚合物链上相邻羧基的脱水所致<sup>[20]</sup>;在第三失重区,高吸水树脂在高于 484 °C 失重,是因为羧基基团的破坏导致聚合物主链及交联结构的断裂。而 P(AA-g-Aloe) 在第二失重区出现了温度延迟现象,可以看出 P(AA-g-Aloe) 呈现出了较慢的热解速率和较高的热解温度<sup>[21,22]</sup>。因此,可以看出添加芦荟后对聚合物的稳定性影响不大,形成的高吸水树脂结构稳定。

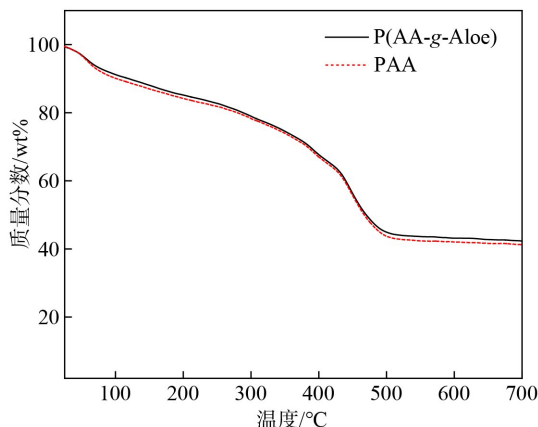


图 4 热重分析性能曲线

Figure 4 Thermogravimetric analysis performance curves

## 2.2 合成条件对高吸水树脂 P(AA-g-Aloe) 吸水(盐)的影响

### 2.2.1 不同质量分数芦荟对吸水(盐)的影响

图 5(a) 是不同质量分数芦荟对合成高吸水树脂溶胀倍率的影响。从图中可以看出,芦荟的引入提高了树脂的吸水性。随着芦荟含量的增多,高吸水树脂吸水(盐)也逐渐增大,当芦荟含量为 4.2 wt% 时高吸水树脂溶胀性能最好。在蒸馏水、自来水、0.9 wt% NaCl 中高吸水树脂溶胀率分别是 1162.5、318.1、120.4 g/g。当芦荟质量低于 4.2 wt% 时溶胀性逐渐增大,是由于芦荟中丰富的羟基吸水基团数量增多,且与丙烯酸接枝共聚形成发达的网状结构,能够改善高吸水树脂的表面和空间结构<sup>[23]</sup>。但当芦荟质量高于 4.2 wt% 时溶胀性能下降,这可能是由于芦荟含量过高时会出现团聚,影响树脂的网络结构,导致较低的溶胀性能<sup>[24,25]</sup>。

### 2.2.2 不同引发剂含量对吸水(盐)的影响

图 5(b) 是不同引发剂含量对吸水(盐)的影响。当引发剂含量增加时,高吸水树脂吸水(盐)

倍率呈现先上升后下降的趋势。当引发剂含量低于 2.0 wt% 时,活性中心数量不足,反应迅速完成,许多未被引发的可溶性物质的积累使吸水(盐)倍率较低。引发剂含量超过 2.0 wt% 时,单体与多余自由基之间的碰撞增加,将产生额外的低聚物<sup>[23,26]</sup>,限制了高吸水树脂网络膨胀,导致吸水(盐)倍率下降。因此,引发剂含量为 2.0 wt% 时,吸水(盐)倍率最好,在蒸馏水、自来水、0.9 wt% NaCl 中溶胀率分别是 1163.8、338.9、106.1 g/g。

### 2.2.3 不同交联剂含量对吸水(盐)的影响

图 5(c) 是探究交联剂含量对吸水(盐)的影响。随着交联剂含量的增加,高吸水树脂的吸水(盐)倍率呈现先上升后降低的趋势,当交联剂含量为 0.12 wt% 时,吸水(盐)倍率最佳,在蒸馏水、自来水、0.9 wt% NaCl 中溶胀率分别是 1105.6、308.8、96.3 g/g。当交联剂含量从 0.12 wt% 增加到 0.20 wt% 时,反应过程中交联密度增加产生更多交联,从而减小了高吸水树脂凝胶网络体积膨胀<sup>[27,28]</sup>,水分子无法渗透进而限制了高吸水树脂的吸水能力。同时,聚合物凝胶强度增加,吸水(盐)倍率显著降低。当交联剂含量小于 0.12 wt% 时,聚合物交联不充分,网络结构松散,不足以使大量的短链交联形成长链进而产生无定形高溶胀吸水树脂。所以,当交联剂含量为 0.12 wt% 时为最佳比例。

### 2.2.4 不同中和度对吸水(盐)的影响

图 5(d) 是不同中和度对吸水(盐)的影响。随着丙烯酸中和度的增加,吸水(盐)倍率呈现先上升后下降的趋势。当丙烯酸中和度为 60% 时,聚合物吸水(盐)倍率最好,在蒸馏水、自来水、0.9 wt% NaCl 中溶胀率分别是 1099.3、413.9、112.2 g/g。当丙烯酸中和度小于 60% 时,随着丙烯酸中和度的增加,羧酸基团数量增加,使其吸附在聚合物链上并产生静电作用<sup>[29,30]</sup>,导致基团之间的静电斥力增加,吸水(盐)倍率增加。同时,丙烯酸和氢氧化钠中和形成的羧酸钠使得聚合物网络结构的内外渗透压差增加,吸水(盐)倍率增加<sup>[12]</sup>。丙烯酸中和度超过 60%,过量的 Na<sup>+</sup> 会屏蔽聚合物网络中的羧酸根,阻碍羧酸根之间的排斥,且羧酸阴离子自由基与水之间的氢键作用减弱,导致聚合物吸水(盐)倍率降低。所以,实验中选择丙烯酸中和度为 60% 进行后续实验。

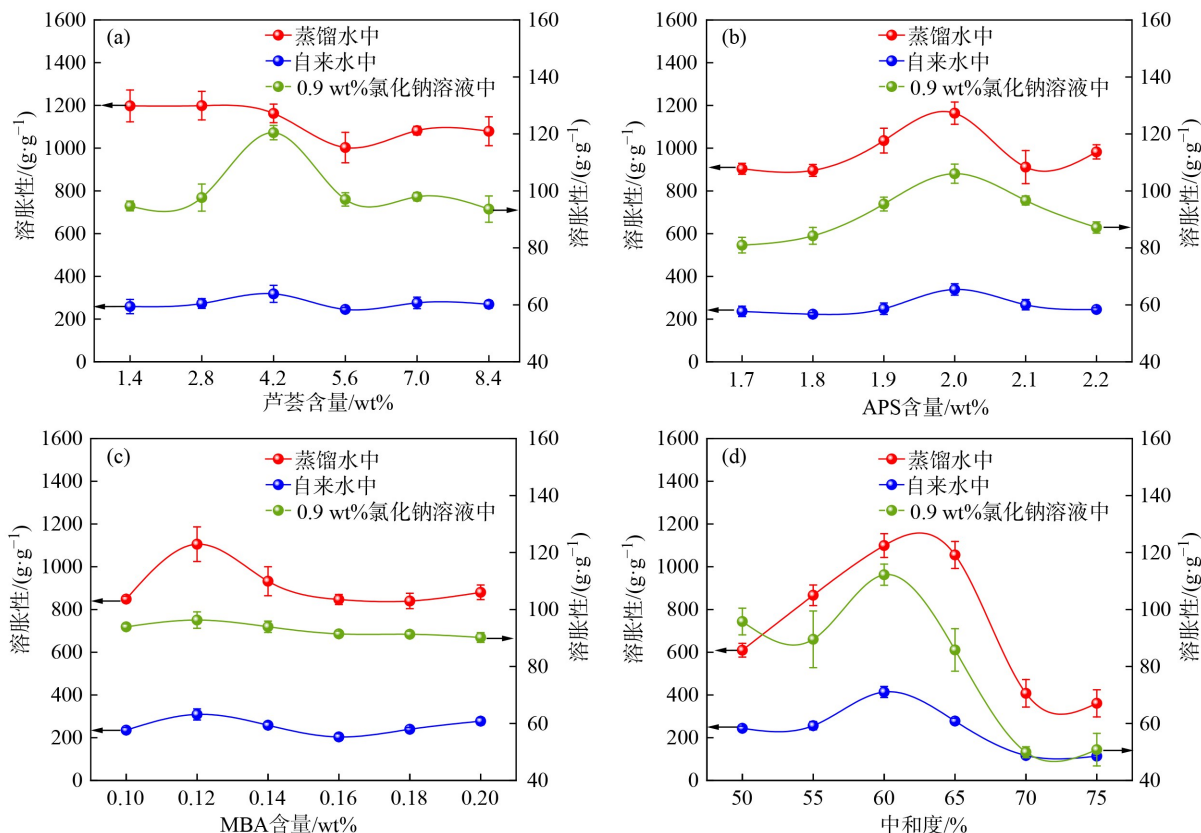


图5 合成条件对P(AA-g-Aloe)吸水(盐)的影响:(a)Aloe的质量分数,(b)APS/AA,(c)MBA/AA和(d)AA的中和度

Figure 5 Effects of synthetic conditions on water absorption (salt) of P(AA-g-Aloe): (a) Aloe mass score, (b) APS/AA, (c) MBA/AA and (d) neutralization of AA

## 2.3 高吸水树脂 P(AA-g-Aloe) 的性能

### 2.3.1 不同 pH 溶液中的溶胀性能

图6(a)是高吸水树脂在不同pH溶液中的溶胀性能图。当pH值为3~7时,溶胀率呈上升趋势,而溶胀率随着pH值的进一步升高呈下降趋势。当pH值为7.0时,聚合物的溶胀率最高,这种溶胀行为主要是由树脂链结构中 $-\text{COO}^-$ 与 $-\text{COOH}$ 转变引起的<sup>[23]</sup>。在酸性环境形成大量的 $-\text{COOH}$ ,其含量越高聚合物材料亲水性越差<sup>[31,32]</sup>,因此表现出较差的溶胀性能。然而,当溶液 $\text{pH}>7$ ,外部溶液的离子强度随着pH值的增加而增加,导致吸水树脂网络内部的渗透压迅速下降。同时,在碱性条件下,NaOH中 $\text{Na}^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 之间的电荷屏蔽效应使聚合物链间的斥力减弱,降低了吸水树脂的溶胀能力<sup>[33,34]</sup>。

### 2.3.2 反复溶胀性能

图6(b)是高吸水树脂在蒸馏水中进行的反复溶胀性能图。首先对高吸水树脂在蒸馏水中进行完全溶胀,然后干燥,再进行溶胀干燥,如此反复进行5次<sup>[35]</sup>。从图中可以看出,高吸水树脂在循

环5次后其溶胀倍率仍可以达到初始溶胀值的70.8%。这一结果表明该高吸水树脂具有较好的循环使用性。同时,也表明该高吸水树脂能够很好地应用于农业或园艺的土壤保水,促进植物生长<sup>[26]</sup>。

### 2.3.3 不同温度下的保水性能

图6(c)是完全溶胀的样品在不同温度下的保水能力测试图。图中可以看出,高吸水树脂的保水能力随着温度的升高呈现出明显的下降趋势。在25、35、45、60和80℃下经过12h后,其保水率分别为70.64%、66.46%、62.13%、33.68%和31.67%。高吸水树脂在不同温度下具有良好的保水率主要是水分子和溶胀凝胶网络之间的氢键作用和范德华力所致<sup>[31,36]</sup>。结果表明,高吸水树脂具有良好的保水能力,能够满足实际应用。

### 2.3.4 不同离子溶液下溶胀性能

图6(d)是高吸水树脂在不同浓度的NaCl、CuCl<sub>2</sub>和FeCl<sub>3</sub>溶液中的溶胀性能图。从图中可以看到,随着电解质溶液浓度的增加,高吸水树脂溶胀倍率呈下降趋势,这可能是“电荷屏蔽效应”-

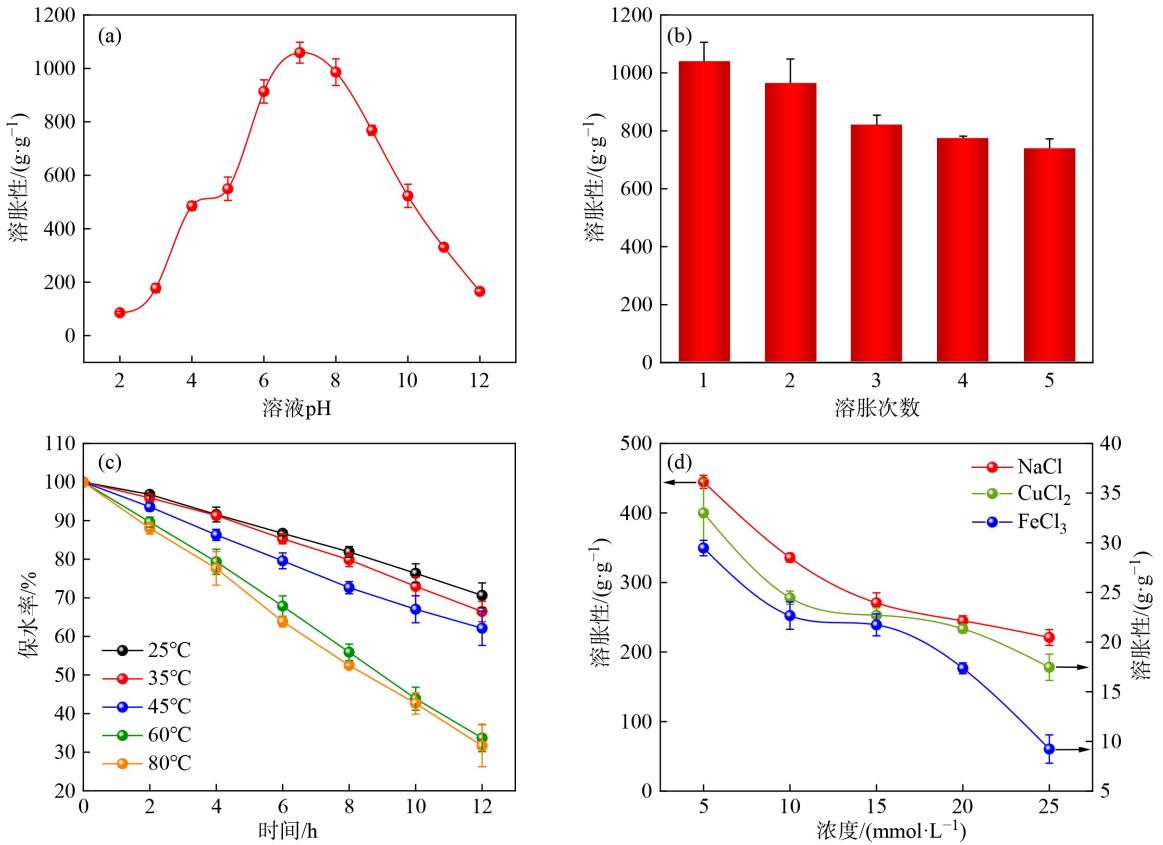


图 6 P(AA-g-Aloe)的性能:(a)不同 pH 的溶胀性能,(b)反复溶胀性能,(c)不同温度溶胀性能,(d)不同溶液中的溶胀性能

Figure 6 P(AA-g-Aloe) performance: (a) swelling properties at different pH values, (b) repeated swelling properties, (c) swelling properties at different temperatures, (d) swelling properties in different solutions

额外的阳离子导致阴离子之间的静电排斥作用减弱,使凝胶网络内部和外部溶液之间的渗透压降低造成的<sup>[37]</sup>。对比相同浓度不同价态的溶液,高吸水树脂的溶胀性随阳离子价态升高而降低。Fe<sup>3+</sup>变化尤其明显,主要是阳离子可以交联树脂中的羧基使其溶胀下降得更快<sup>[38]</sup>。

### 2.3.5 溶胀平衡性能

图 7 是高吸水树脂在蒸馏水中的溶胀平衡性能图。实验结果显示,该吸水树脂在蒸馏水中 70 min 时,可基本达到溶胀平衡,70 min 后溶胀率基本保持稳定,且  $T/Q_t$  与  $t$  之间存在良好的线性关系,线性相关系数 ( $R^2 = 0.98513$ ) 接近于 1<sup>[39]</sup>。结果表明,高吸水树脂的溶胀动力学曲线更符合拟二阶关系<sup>[40]</sup>,溶胀吸水的过程主要受化学吸附控制。

### 2.3.6 不同压力下的保水性能

图 8 是高吸水树脂在不同压力下的保水性能图。如图所示,分别用 100、200、500 g 砝码施压

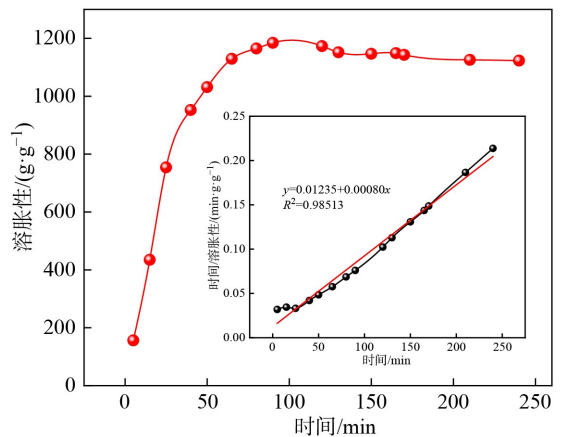


图 7 P(AA-g-Aloe)在蒸馏水中的溶胀动力学

Figure 7 Kinetics of P(AA-g-Aloe) swelling in distilled water

12 h 后,高吸水树脂保水率为 64.14%、60.35%、56.22%。通过不同压力进行的保水率测试说明即使在较大压力时,该吸水树脂仍保持较高保水率,同时也说明了其具有较高的抗压性能。

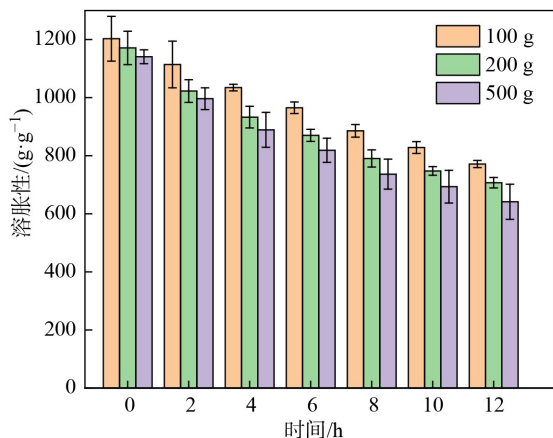


图 8 不同压力下高吸水树脂保水性能

Figure 8 Water retention performance of highly absorbent resin under different pressures

### 3 结论

本论文以芦荟(Aloe)、丙烯酸(AA)为主要原料,采用接枝共聚的方法合成了环境友好型高吸水树脂。利用单因素变量法讨论了高吸水树脂的合成条件,对其进行了结构、形貌表征,以及吸水性、反复溶胀性、保水性等测试。

(1)P(AA-g-Aloe)高吸水树脂最佳合成条件为:芦荟 4.2 wt%,引发剂(过硫酸铵)2.0 wt%,交联剂(*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺)0.12 wt%,反应温度为 70 °C。优化制备的高吸水树脂的吸水(盐)能力最高可达到:蒸馏水 1194.2 g/g,自来水 339.8 g/g,0.9 wt% NaCl 103.3 g/g。

(2)采用 FTIR、SEM、TGA 分别对高吸水树脂结构、形貌和热稳定性进行表征,溶胀性能测试表明该树脂符合拟二阶溶胀动力学模型,具有优异的热稳定性和抗压性能。

(3)结构表征及性能分析表明该高吸水树脂可应用在干旱地区保水固沙、农业种植、农林园艺等领域。

#### 参考文献:

[1] Wang, Y. T.; Sun, M. X.; Song, B. M. Public perceptions of and willingness to pay for sponge city initiatives in China. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2017**, 122, 11-20.

[2] Liu, D.; Roberts, E. P. L.; Martin, A. D.; Holmes, S. M.; Brown, N. W.; Campen, A. K.; de las Heras, N. Electrochemical regeneration of a graphite adsorbent loaded with Acid Violet 17 in a spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.*, **2016**,

304, 1-9.

[3] Yu, Y. L.; Zhang, Y.; Yang, X. G.; Liu, H. Y.; Shao, L.; Zhang, X. M.; Yao, J. M. Biodegradation process and yellowing mechanism of an ecofriendly superabsorbent based on cellulose from flax yarn wastes. *Cellulose*, **2015**, 22(1), 329-338.

[4] Zhang, H.; Luan, Q.; Huang, Q. D.; Tang, H.; Huang, F. H.; Li, W. L.; Wan, C. Y.; Liu, C. S.; Xu, J. Q.; Guo, P. M.; Zhou, Q. A facile and efficient strategy for the fabrication of porous linseed gum/cellulose superabsorbent hydrogels for water conservation. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 157, 1830-1836.

[5] 宁峰. 纤维素基超强吸收性聚合物的制备和表征. 南昌: 南昌大学, **2020**.

[6] 李双双. 聚丙烯酸类高吸水树脂的附着性能研究. 长春: 长春工业大学, **2020**.

[7] Fanta, G. F.; Burr, R. C.; Russell, C. R.; Rist, C. E. Graft copolymers of starch with mineral acid salts of dimethylaminoethyl methacrylate. Preparation and testing as flocculating agents. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, 15(8), 1889-1902.

[8] 汪晓鹏, 黄新明. 绿色高吸水树脂的研发和应用. 西部皮革, **2021**, 43(13), 34-35.

[9] 孙凉爽, 莫春源. 芦荟在化妆品中的应用. 中国食品药品监管, 2018,(6), 79-83.

[10] 原凤蕉. 芦荟大黄素衍生物的合成及其抗肿瘤活性的研究. 沈阳: 沈阳化工大学, **2021**.

[11] Hanif, W.; Hardiansyah, A.; Randy, A.; Asri, L. A. T. W. Physically crosslinked PVA/graphene-based materials/aloë vera hydrogel with antibacterial activity. *RSC Adv.*, **2021**, 11(46), 29029-29041.

[12] 张帆, 徐桂明, 朱丽珺, 姜姜. 水解对 SL-g-P(AA-AM)/PVP 半互穿高吸水树脂结构与性能的影响. 精细化工, **2022**, 39(9), 1794-1804.

[13] Kudłacik-Kramarczyk, S.; Drabczyk, A.; Głab, M.; Alves-Lima, D.; Lin, H.; Douglas, T. E. L.; Kuciel, S.; Zagórska, A.; Tylińczak, B. Investigations on the impact of the introduction of the *Aloë vera* into the hydrogel matrix on cytotoxic and hydrophilic properties of these systems considered as potential wound dressings. *Mater. Sci. Eng. C*, **2021**, 123, 111977.

[14] Saha, A.; Rattan, B.; Sekharan, S.; Manna, U. Quantifying the interactive effect of water absorbing polymer (WAP)-soil texture on plant available wa-

- ter content and irrigation frequency. *Geoderma*, **2020**, 368, 114310.
- [15] Rodrigues Sousa, H.; Lima, I. S.; Neris, L. M. L.; Santos Silva, A.; Santos Nascimento, A. M. S.; Araújo, F. P.; Ratke, R. F.; Silva, D. A.; Osajima, J. A.; Bezerra, L. R.; Silva-Filho, E. C. Superabsorbent hydrogels based to polyacrylamide/cashew tree gum for the controlled release of water and plant nutrients. *Molecules*, **2021**, 26 (9), 2680.
- [16] 张昌辉, 阮欢, 牛育华, 宋洁, 任军哲. 互穿网络型腐植酸保水材料的制备及其性能. 陕西科技大学学报, **2019**, 37(5), 95-100.
- [17] Zhang, Y. Q.; Liu, Y.; Liu, J. Q.; Guo, P.; Heng, L. P. Super water absorbency OMMT/PAA hydrogel materials with excellent mechanical properties. *RSC Adv.*, **2017**, 7 (24), 14504-14510.
- [18] 陶玲, 杨欣, 吕莹, 曹田, 张文杰, 任珺. 凹凸棒基高分子固沙材料的表征及性能研究. 硅酸盐通报, **2018**, 37(2), 547-552.
- [19] Guan, H. L.; Yong, D. L.; Fan, M. X.; Yu, X. L.; Wang, Z.; Liu, J. J.; Li, J. B. Sodium humate modified superabsorbent resin with higher salt-tolerating and moisture-resisting capacities. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135(48), 46892.
- [20] Wang, W. S.; Yang, Z. L.; Zhang, A. P.; Yang, S. Q. Water retention and fertilizer slow release integrated superabsorbent synthesized from millet straw and applied in agriculture. *Ind. Crops Prod.*, **2021**, 160, 113126.
- [21] Chen, M. N.; Chen, X. L.; Zhang, C. Y.; Cui, B. Z.; Li, Z. W.; Zhao, D. Y.; Wang, Z. Kaolin-enhanced superabsorbent composites: synthesis, characterization and swelling behaviors. *Polymers*, **2021**, 13(8), 1204.
- [22] Tan, T.; Zhou, J. L.; Gao, X.; Tang, X. N.; Zhang, H. Synthesis, characterization and water-absorption behavior of tartaric acid-modified cellulose gel from corn stalk pith. *Ind. Crops Prod.*, **2021**, 169, 113641.
- [23] 袁盼盼, 袁玲, 袁代昌, 南一. 芦荟的本草源流考释. 亚太传统医药, **2022**, 18(4), 207-212.
- [24] Kenawy, E. R.; Seggiani, M.; Hosny, A.; Rashad, M.; Cinelli, P.; Saad-Allah, K. M.; El-Sharnouby, M.; Shendy, S.; Azaam, M. M. Superabsorbent composites based on rice husk for agricultural applications: swelling behavior, biodegradability in soil and drought alleviation. *J. Saudi Chem. Soc.*, **2021**, 25(6), 101254.
- [25] Liu, Y.; Zhu, Y. F.; Wang, Y. S.; Quan, Z. J.; Zong, L.; Wang, A. Q. Synthesis and application of eco-friendly superabsorbent composites based on xanthan gum and semi-coke. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 179, 230-238.
- [26] 李龙剑. 芦荟苷氧化石墨烯凝胶的制备及其对创伤修复作用的研究. 杭州: 浙江大学, **2017**.
- [27] Xi, S. B.; Wang, L. L.; Xie, H. Q.; Yu, W. Superhydrophilic modified elastomeric RGO aerogel based hydrated salt phase change materials for effective solar thermal conversion and storage. *ACS Nano*, **2022**, 16(3), 3843-3851.
- [28] Saha, A.; Gupt, C. B.; Sekharan, S. Recycling natural fibre to superabsorbent hydrogel composite for conservation of irrigation water in semi-arid regions. *Waste Biomass Valori.* **2021**, 12 (12), 6433-6448.
- [29] Sand, A.; Vyas, A. Superabsorbent polymer based on guar gum-graft-acrylamide: synthesis and characterization. *J. Polym. Res.*, **2020**, 27(2), 43.
- [30] 赵俭波, 罗楠, 曹辉. PASP/PAA 互穿网络水凝胶的制备及其作为保水剂的应用. 精细化工, **2020**, 37(8), 1601-1607.
- [31] Mohammadbagheri, Z.; Rahmati, A.; Hoshyarmansh, P. Synthesis of a novel superabsorbent with slow-release urea fertilizer using modified cellulose as a grafting agent and flexible copolymer. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 182, 1893-1905.
- [32] Kenawy, E. R.; Seggiani, M.; Cinelli, P.; Elnaby, H. M. H.; Azaam, M. M. Swelling capacity of sugarcane bagasse-g-poly(acrylamide)/attapulgit superabsorbent composites and their application as slow release fertilizer. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 133, 109769.
- [33] 冉飞天. 黏土基高分子复合材料的制备及其保水固沙性能研究. 兰州: 西北师范大学, **2016**.
- [34] 王婷婷, 李元, 杨莉莉, 鲍昌昊, 程寒. 碳纤维微电极负载金纳米粒子用于芦荟多糖的在体动态监测. 高等学校化学学报, **2020**, 41(1), 87-93.
- [35] 吴秋雯. 芦荟大黄素/碳球水凝胶的构建及其协同抗菌性能研究. 扬州: 扬州大学, **2019**.
- [36] Li, L. B.; Chen, M. X.; Zhou, X. M.; Lu, L. C.; Li, Y. L.; Gong, C. C.; Cheng, X. A case of water absorption and water/fertilizer retention performance of super absorbent polymer modified

- sulphoaluminate cementitious materials. *Constr. Build. Mater.*, **2017**, 150, 538-546.
- [37] Wei, P.; Chen, W. W.; Song, Q. H.; Wu, Y. B.; Xu, Y. J. Superabsorbent hydrogels enhanced by quaternized tunicate cellulose nanocrystals with adjustable strength and swelling ratio. *Cellulose*, **2021**, 28(6), 3723-3732.
- [38] Zhao, J. J.; Qiu, X. Y.; Liu, X. M.; Ye, X.; Xiong, H. R.; Liang, Y.; Lei, Z. Q. Preparation and anti-evaporation properties of organic-inorganic superabsorbent based on Tragacanth gum and clay. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(32), e 50777.
- [39] He, G. H.; Ke, W. W.; Chen, X.; Kong, Y. H.; Zheng, H.; Yin, Y. H.; Cai, W. Q. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *React. Funct. Polym.*, **2017**, 111, 14-21.
- [40] Zhang, J. P.; Zhang, F. S. A new approach for blending waste plastics processing: superabsorbent resin synthesis. *J. Clean. Prod.*, **2018**, 197, 501-510.