

# Study on Water Absorption Performance and Water Absorption Dynamics of PAA-AMPS/HA/MMT Water Absorbent Resin

Lei Ge<sup>1,2,3,4\*</sup>, Zhen Guo<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>3</sup>Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, the Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

<sup>4</sup>Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi  
Email: gelei917@foxmail.com

Received: Feb. 21<sup>st</sup>, 2020; accepted: Mar. 9<sup>th</sup>, 2020; published: Mar. 16<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

A composite water retention composite was synthesized by using inverse suspension polymerization with acrylic acid (AA), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), humic acid (HA-K), and bentonite (MMT) as main raw materials. The agents PAA-AMPS/HA/MMT (PAAHM) and PAA-AMPS/MMT (PAAM) were tested and evaluated for their application performance, and the water-swelling kinetics of the superabsorbent resin was simulated. The results show that: PAAHM, PAAM and the market the Water-retaining agent sold has a good short-term water absorption rate, and the water absorption rate at 5 minutes reaches more than 80 g/g, and the PAAHM, PAAM, and water-retaining agent all reach the slow water absorption stage when they absorb water for 30~40 minutes. By quasi-first-order kinetic model fitting, the water-swelling behavior of PAAHM, PAAM, and Water absorbent resins can be fitted. It can be found that the water-swelling behavior of the three water-absorbing resins is non-Fick diffusion, and the water-absorbing swelling is affected by the penetration and diffusion of water molecules Behavior, elastic relaxation of the polymer gel network, and interactions between hydrophilic groups and water molecules. Compared with quasi-first-order kinetics, quasi-second-order kinetics is more suitable for describing the water-swelling behavior of PAAHM and water-absorbing resins, and the quasi-second-order kinetics model for the swelling equilibrium ratio and experiments of these two types of composite water-absorbing resins. The measured saturated water absorption ratios are very close.

## Keywords

Water-Absorbing Resin, Inverse Suspension Polymerization, Water Absorption Kinetics

---

\*通讯作者。

# PAA-AMPS/HA/MMT吸水树脂的吸水性能及吸水动力学研究

葛磊<sup>1,2,3,4\*</sup>, 郭振<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

<sup>2</sup>陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

<sup>3</sup>自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

<sup>4</sup>陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: gelei917@foxmail.com

收稿日期: 2020年2月21日; 录用日期: 2020年3月9日; 发布日期: 2020年3月16日

## 摘要

以丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、腐植酸(HA-K)及膨润土(MMT)为主要原料, 采用反相悬浮聚合, 合成了复合保水剂PAA-AMPS/HA/MMT (PAAHM)以及PAA-AMPS/MMT (PAAM), 分别对其应用性能进行测试评价, 并对高吸水树脂吸水溶胀动力学进行模拟, 结果表明: PAAHM、PAAM以及市售沃特保水剂具有较好的短时吸水速率, 在5 min时的吸水倍率达到80 g/g以上, 并且PAAHM、PAAM、沃特保水剂在吸水30~40 min时, 均达到慢速吸水阶段。通过准一阶动力学模型拟合能够PAAHM、PAAM以及沃特吸水树脂的吸水溶胀行为进行拟合, 可以发现3种吸水树脂的吸水溶胀行为均为非Fick扩散, 其吸水溶胀受到水分子渗透扩散行为、聚合凝胶网络弹性张弛以及亲水基团与水分子之间相互影响等因素。相比于准一阶动力学, 准二阶动力学更加适合对PAAHM以及沃特吸水树脂的吸水溶胀行为进行描述, 并且准二阶动力学模型对于这两种复合吸水树脂的溶胀平衡倍率与实验测得的饱和吸水倍率非常接近。

## 关键词

吸水树脂, 反相悬浮聚合, 吸水动力学

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

高吸水树脂作为一种具有适度交联的三维网络空间结构的高分子材料, 由于其分子结构充斥着由一定强度、长度的亲水、疏水长链形成的聚合弹性网络以及大量赋存的羟基、羧基、磺酸基等亲水基团, 因此造就了吸水树脂能够吸持自身成百上千倍水分而不溶解溃散的特性, 因而广泛应用于医疗卫生、农林园艺、环保等领域。高吸水树脂主要可以分为合成型、天然高分子改性、有机-无机复合型这三种类型, 其中有机-无机复合型吸水树脂因其引入了无机粘土矿物材料, 不仅能够增强吸水树脂的吸水倍率、保水率、稳定性等性能, 还能够有效降低成本[1] [2] [3]。

高吸水树脂的吸水溶胀行为可以近似的看成受水分子扩散输送以及聚合物网络的张弛变形控制, 因此通过调节吸水树脂中的原料组成或者改变分子结构中亲水长链的长度及其携带的亲水基团如羟基、羧基、磺酸基等的种类及数量能够达到改变吸水树脂性能。通过应用连续介质力学的理论方法, 可以对高吸水树脂的溶胀行为进行描述, 主要的模型有准一阶和准二阶方程[4] [5]。

本文在以往的研究基础上, 以自制的聚丙烯酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/腐植酸/膨润土复合吸水树脂, 聚丙烯酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/膨润土复合吸水树脂以及 2 种市售吸水树脂为例, 分别对其应用性能进行测试评价, 并对高吸水树脂吸水溶胀动力学进行模拟, 探讨准一阶和准二阶方程在复合吸水树脂溶胀行为描述的可行性, 并探讨了高吸水树脂的理论最大吸水能力。

## 2. 实验部分

### 2.1. 材料与试剂

实验具体所需试剂及原料见表 1。

**Table 1.** Reagents and raw materials

**表 1.** 试剂及原料

试剂名称	规格	生产厂家
钠基膨润土	工业品	灵寿县燕新矿产加工厂
腐植酸钾	AR	天津市光复精细化工研究所
丙烯酸	AR	天津市大茂化学试剂有限公司
司班 80	AR	天津市天力化学试剂有限公司
吐温 80	AR	国药集团化学试剂有限公司
2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸	AR	广东翁江化学试剂有限公司
N,N-亚甲基双丙烯酰胺	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
过硫酸钾	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	AR	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
环己烷	AR	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
沃特吸水树脂		东营华业新材料有限公司

### 2.2. PAAAMPS/HA/MMT 吸水树脂的制备

腐植酸钾溶液制备: 将 0.2 g 氢氧化钾与 1.0 g 腐植酸均匀混合, 加入适量去离子水超声搅拌均匀备用;

水相制备: 称取 20 g 丙烯酸加入 50 ml 烧杯中, 在冰水浴下用适量氢氧化钾溶液中和至预定中和度 60%, 再依次加入腐植酸钾溶液, 5 g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 AMPS 以及适量引发剂过硫酸钾 KPS 和交联剂 N-N-2 亚甲基双丙烯酰胺 MBA, 搅拌均匀后, 得水相备用;

油相制备: 向装有电动搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗和和 N<sub>2</sub> 导管的 250 mL 四口烧瓶中加入 120 mL 环己烷作为油相, 然后加入混合分散剂 0.7 g Span80 和 0.7 g Tween80, 在 40℃ 恒温水浴搅拌 0.5 h, 后再加入适量钠基膨润土 MMT, 剧烈搅拌后得油相;

反应步骤: 在 N<sub>2</sub> 保护的条件下, 用滴液漏斗缓慢将水相滴入油相中, 滴加完毕后升温至 67℃ 时, 保温反应 2.5 h。反应结束后, 陈化 30 min, 然后将产物取出, 洗涤, 干燥, 粉碎, 过筛后得产品聚丙烯酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/腐植酸/膨润土复合高吸水树脂(PAAHM), 同时以相同实验步骤制备出未添加腐植酸的复合高吸水树脂聚丙烯酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/膨润土(PAAM)。

## 2.3. 性能测试

### 2.3.1. 吸水倍率

吸水倍率测定采用茶袋法, 称取 1.00 g 吸水树脂置于尼龙袋中, 置于装有 1000 ml 去离子水的烧杯中, 待树脂充分溶胀后取出, 滤干水分后称重, 按照下列公式计算高吸水树脂的吸液倍率。

$$Q_{eq} = (m_2 - m_1) / m_1$$

式中:  $Q_{eq}$  为高吸水树脂的吸液倍率, g/g;

$m_1$  为吸水树脂起始质量, g;

$m_2$  为吸水树脂吸水溶胀后的质量, g。

### 2.3.2. 吸水速率

吸水速率测定采用茶袋法, 称取 1.00 g 吸水树脂置于 100 目茶袋中, 置于 1000 ml 去离子水中进行吸水溶胀, 每隔一段时间后取出、称重。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 吸水树脂的红外光谱分析

图 1 为高吸水性树脂的红外光谱图, 其中 PAAM 为聚丙烯酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/膨润土 AA-AMPS/MMT, PAAHM 为未表面交联的复合吸水树脂 AA-AMPS/HA/MMT。

PAAM 的红外光谱中  $3695 \text{ cm}^{-1}$  处出现的强尖峰为膨润土中 Si-H 的伸缩振动吸收峰,  $1552 \text{ cm}^{-1}$  属于 -COONa 的 C=O 反对称伸缩振动峰,  $1722 \text{ cm}^{-1}$  为 -COO- 中的 C=O 对称伸缩振动峰, 说明生成了 AA-AMPS/MMT 复合吸水树脂。

而在 PAAHM 的红外指纹区可以发现,  $1163$ 、 $1041$ 、 $903$ 、 $804$ 、 $630 \text{ cm}^{-1}$  均出现较强吸收峰, 其中  $1163 \text{ cm}^{-1}$  处可能属于腐植酸中酯基的 C-O-C 的伸缩振动峰; 其中  $1041 \text{ cm}^{-1}$  处可能属于腐植酸中饱和醇的 C-O 伸缩振动;  $804 \text{ cm}^{-1}$ 、 $630 \text{ cm}^{-1}$  处可能为腐植酸中芳环上的 C-H 弯曲的面外振动, 说明生成了 AA-AMPS/HA/MMT 复合吸水树脂。

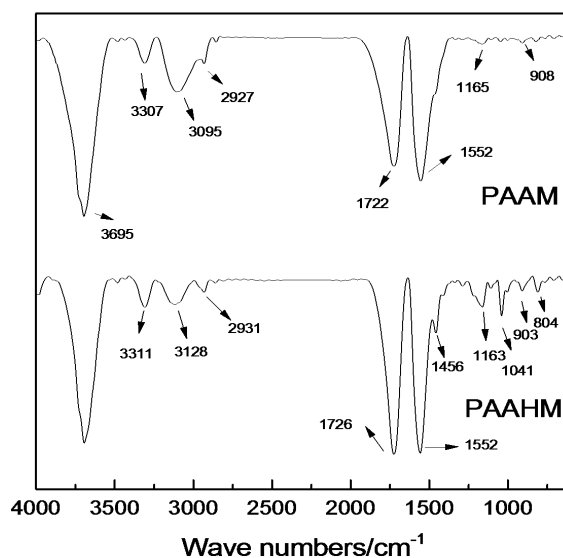


Figure 1. FTIR spectra of PAAM、PAAHM

图 1. PAAM、PAAHM 的红外光谱图

### 3.2. 吸水树脂吸水倍率性能

通过分别对比了 PAAM、PAAHM 与市售吸水树脂在纯净水以及 0.9 wt% NaCl 溶液中的吸水倍率, 结果如表 2 所示:

**Table 2.** Water absorption rate performance of water-absorbent resin (Unit: g/g)

**表 2.** 吸水树脂的吸水倍率性能表(单位: g/g)

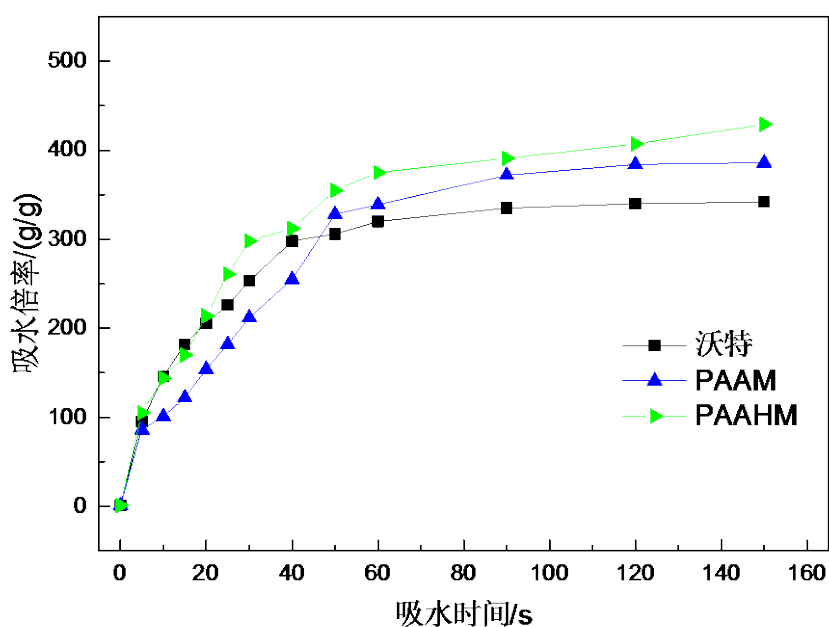
种类	沃特	PAAM	PAAHM
去离子水	340	386	490
0.9 wt% NaCl 溶液	56	73	56

从表 2 中可以看出, 与市售的 2 种吸水树脂相比, PAAM 以及 PAAHM 吸水树脂无论在去离子水还是 0.9 wt% 的 NaCl 溶液均具有合格的吸水性能, 其中 PAAHM 型吸水树脂在去离子水的吸水倍率可达 490 g/g; PAAM 型保水剂虽然在去离子水的吸水倍率较 PAAHM 逊色, 但其在 0.9 wt% 的 NaCl 溶液下可达 73 g/g, 体现出出色的耐盐性能。这主要是因为, PAAHM 型保水剂中引入了腐植酸组分, 导致其在 0.9 wt% NaCl 中存在较多的溶出组分, 这些组分以悬浮物的形式不断进入溶液体系中, 因此降低了吸水树脂的吸水倍率。

相比而言, 吸水树脂在盐溶液中的吸水能力只能达到吸水树脂在纯水中 20%, 这主要是由于溶液中的离子环境降低了聚合物网络内外的渗透压, 并且较高的离子环境降低了吸水树脂结构中亲水基团对水分子的吸引能力。

### 3.3. 吸水树脂吸水速率性能

吸水树脂吸水速度的快慢对于吸水树脂应用领域具有绝对性作用。分别对 PAAM 以及 PAAHM 在去离子水以及 0.9 wt% NaCl 溶液中的吸水速率进行测定, 结果如图 2、图 3。



**Figure 2.** Water absorption rate of water-absorbing resin in deionized water

**图 2.** 吸水树脂在去离子水中吸水速率

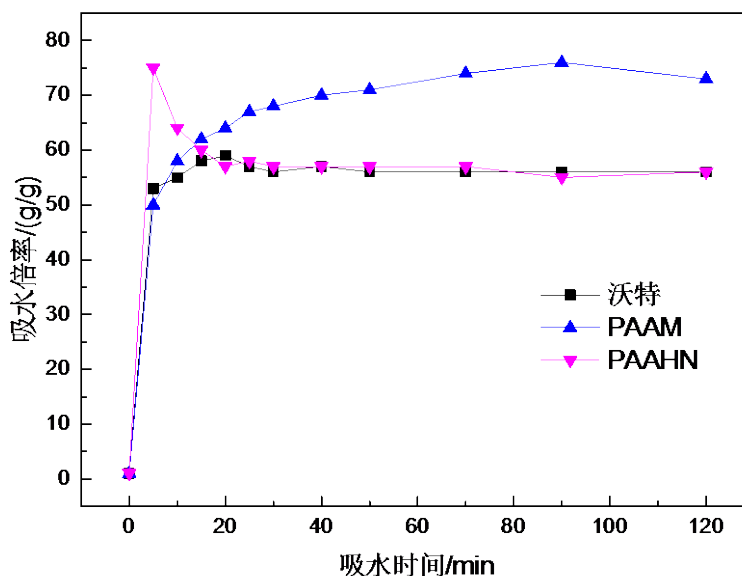


Figure 3. Water absorption rate of water-absorbent resin in 0.9 wt% NaCl solution  
图 3. 吸水树脂在 0.9 wt% NaCl 溶液中的吸水速率

由图 2 可以看出, 在 5 min 内, PAAHM、PAAM 以及市售的沃特吸水树脂均能够较快地吸水, 并且吸水倍率均在 80 g/g 以上, 其中 3 种吸水树脂的 5 min 吸水倍率从大到小的顺序依次为: PAAHM > PAAM > 沃特; 随着吸水时间的进行, 吸水 30 min 时, 3 种吸水树脂的吸水倍率从大到小则为: PAAHM > 沃特 > PAAM; 吸水 150 min 时, 3 种吸水树脂的吸水倍率从大到小则为: PAAHM > PAAM > 沃特。3 种吸水树脂中, 沃特吸水树脂在 40 min 时, 达到吸水溶胀平衡, 吸水倍率逐渐稳定, 而 PAAHM 吸水树脂的吸水倍率仍能够出现上升趋势, 这可能是因为腐植酸的引入增强了聚合物网络弹性结构。

由图 3 可以看出, 在 0.9 wt% NaCl 溶液中, 3 种吸水树脂的吸水倍率均明显下降, 并且 3 种吸水树脂在较短的时间下就达到吸水倍率慢速增长阶段, 其中 3 种吸水树脂的 5 min 吸水倍率从大到小的顺序依次为: PAAHM > 沃特 > PAAM; 随着吸水时间的进行, 吸水 30 min 时, 3 种吸水树脂的吸水倍率从大到小则为: PAAM > PAAHM > 沃特; 吸水 150 min 时, 3 种吸水树脂的吸水倍率从大到小则为: PAAM > PAAHM = 沃特。其中 PAAHM 在 0.9 wt% NaCl 溶液中, 存在较为明显的颗粒溶出现象, 这也是导致吸水速率先上升后下降的主要原因。

### 3.4. 吸水树脂的吸水动力学研究

对于干态水凝胶在水中的溶胀而言, 当  $Q_t/Q_{eq} \leq 0.6$  时, 可用下式进行描述:

$$Q_t/Q_{eq} = kt^n \quad (1)$$

对公式求对数, 可得

$$\ln Q_t/Q_{eq} = \ln k + n \times \ln t$$

式中:  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸水倍率;  $Q_{eq}$  为溶胀平衡时的吸水倍率;  $k$  为网络结构参数;  $t$  为溶胀时间(min);  $n$  为凝胶溶胀特征指数。

对于准一阶模型, 可以根据凝胶溶胀特征指数  $n$  来判断溶剂扩散的行为, 当  $n \leq 0.5$  时, 溶剂的扩散满足 Fick 扩散定律, 是扩散控制过程; 当  $n \geq 1.0$  时, 吸水树脂的溶胀过程受聚合网络的张弛控制; 当  $n = 0.5 \sim 1.0$  时, 树脂吸水溶胀过程的速率与聚合物网络张弛速率相当, 属于非 Fick 扩散[6] [7] [8]。

由图 2 可以看出, 沃特、PAAM、PAAHM 吸水树脂在吸水溶胀的前 30 min 内, 吸水树脂处于快速吸水溶胀阶段, 并且  $Q_t/Q_{eq} \leq 0.6$ , 而在 30 min 以后, 吸水倍率变化才逐渐减缓并趋于稳定, 这主要是因为溶胀后期聚合物网络弹性收缩与网络内外渗透压降低。因此, 利用准一阶模型对于沃特、PAAM、PAAHM 保吸水树脂在前 30 min 内吸水动力行为进行拟合, 结果如图 4、表 3 所示:

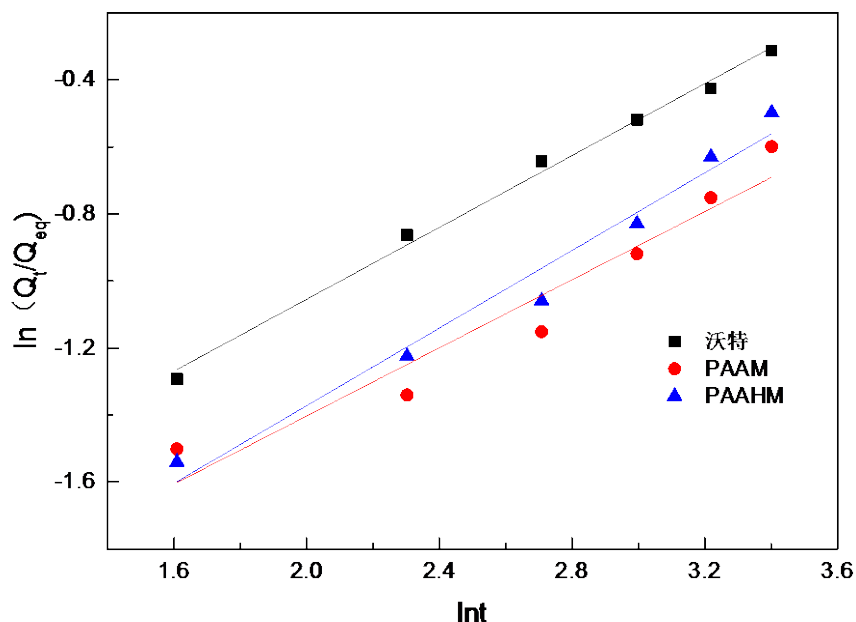


Figure 4.  $\ln(Q_t/Q_{eq}) - \ln t$  curve of water-absorbing resin

图 4. 吸水树脂  $\ln(Q_t/Q_{eq}) - \ln t$  曲线

Table 3. First-order kinetic fit constants of water-absorbent resin  
表 3. 吸水树脂的准一阶动力学拟合常数

吸水树脂	平衡吸水倍率(g/g)	Fick 特征常数 $n$	拟合相关因子
沃特	346	0.5364	0.9932
PAAM	466	0.5085	0.9176
PAAHM	490	0.5794	0.9672

由表 4 看出, 三种吸水树脂的 Fick 特征指数  $n$  均大于 0.5, 这说明这三种吸水树脂的吸水溶胀初期均属于非 Fick 溶胀, 即吸水树脂的吸水溶胀速率与聚合物网络张弛速率相一致, 这也说明了这三种吸水树脂的吸水溶胀行为除了水分子自由扩散控制外, 还受到聚合物凝胶网络的弹性张弛作用、水分子与高分子网络间及高分子网络基团间的静电作用力以及空间阻力的作用等因素影响, 因此这三种吸水树脂达到溶胀平衡的时间均为 40 min 以上。

为了进一步尝试对吸水树脂的吸水动力学进行研究, 应用 Scott' 二阶动力学模型对吸水树脂的整体吸水溶胀行为进行拟合, 其公式如下:

$$t/Q_t = 1/KQ_{eq}^2 + t/Q_{eq} \quad (2)$$

式中:  $K(g \cdot g^{-1} \cdot \min^{-1})$  为准二阶吸附的速率常数。

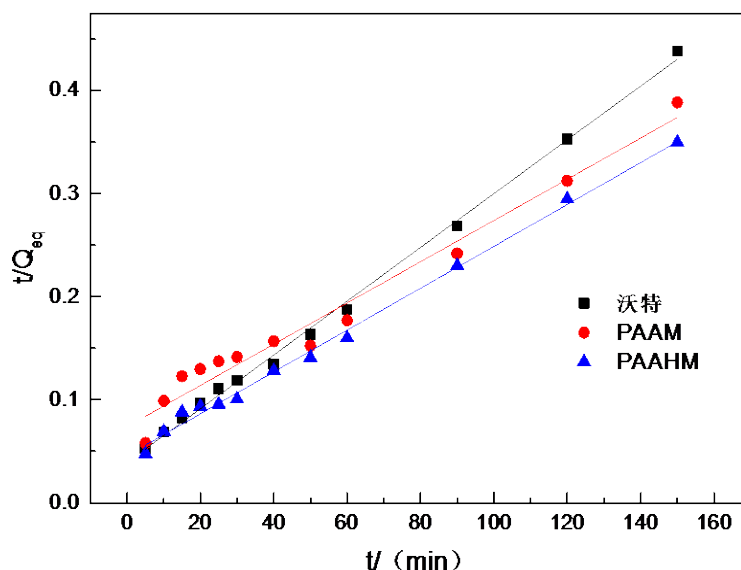


Figure 5. Quasi-second-order water absorption kinetics of water-absorbent resin  
图 5. 吸水树脂准二阶吸水动力学拟合

Table 4. Fitting parameters of quasi-second-order kinetics of water-absorbent resin  
表 4. 吸水树脂准二阶动力学拟合参数

吸水树脂	$K$	$Q_{eq}/(g/g)$	$R^2$
沃特	$1.74 \times 10^{-4}$	383	0.9974
PAAM	$0.50 \times 10^{-4}$	500	0.9697
PAAHM	$0.90 \times 10^{-4}$	492	0.9950

由图 5、表 4 可以看出, 3 种吸水树脂的二阶动力学拟合值  $R^2$  均高于准一阶模型, 此外, 对于沃特以及 PAAHM 型吸水树脂准二阶动力学模型下的计算溶胀平衡倍率与实验测得的饱和吸水倍率非常接近, 这说明应用 Scott' 二阶动力学模型对高吸水树脂吸水溶胀过程进行描述并对其性能进行评估具有一定的可行性。

高吸水树脂的溶胀过程中, 随着水分的进入, 外部溶胀介质中的离子也随之进入。这样就出现了 2 个互相竞争的过程: 由于渗透压和高分子链上负电荷之间的静电作用, 高吸水树脂网络扩张; 进入高吸水树脂的阳离子与高吸水树脂网络上的官能团螯合, 导致高吸水树脂网络收缩。在溶胀初期, 外部溶液极易进入, 树脂网络扩张。而当其溶胀到一定程度后, 螯合作用导致的收缩就成为主要因素, 因此, 高吸水树脂所吸收的水分释放出来, 出现了去溶胀现象。另外, 由于准一阶模型只适用于简单的吸附过程, 如只包含物理吸附和化学吸附。然而, 准二阶模型包含了海绵吸附的全部过程, 受各种因素的控制, 表明准二阶吸附动力学更适合描述吸水树脂的吸附过程[9] [10]。

#### 4. 结论

PAA-AMPS/HA/MMT、PAA-AMPS/HA/MMT 以及沃特吸水树脂具有较好的短时吸水速率, 在 5 min 时的吸水倍率达到 80 g/g 以上, PAAHM、PAAM、沃特吸水树脂在吸水 30~40 min 时, 均达到慢速吸水阶段, 其中 PAAM、沃特逐渐达到吸水溶胀平衡, 而 PAAHM 的吸水倍率仍然能够缓慢上升。

通过准一阶动力学模型拟合能够 PAAHM、PAAM 以及沃特吸水树脂的吸水溶胀行为进行拟合, 可



以发现 3 种吸水树脂的吸水溶胀行为均为非 Fick 扩散, 其吸水溶胀受到水分子渗透扩散行为、聚合凝胶网络弹性张弛以及亲水基团与水分子之间相互影响等因素。

相比于准一阶动力学, 准二阶动力学更加适合对 PAA-AMPS/HA/MM 以及沃特吸水树脂的吸水溶胀行为进行描述, 并且准二阶动力学模型对于这两种复合吸水树脂的溶胀平衡倍率与实验测得的饱和吸水倍率非常接近。

## 基金项目

陕西省土地工程建设集团内部科研项目“核壳型复合保水剂的制备及性能研究”(DJNY2018-13)。

## 参考文献

- [1] 马鑫, 魏占民, 于健, 等. 保水剂对土壤特性长效影响的研究[J]. 灌溉排水学报, 2013(3): 119-122.
- [2] 贾佳, 赵雄虎, 李外, 等. 高吸水树脂溶胀理论研究现状[J]. 精细石油化工进展, 2014(6): 23-28.
- [3] 梁瑞婷, 李锦凤, 周新华, 等. 凹凸棒/膨润土/聚丙烯酸钠复合吸水树脂的合成及其吸水速率[J]. 化工新型材料, 2008, 36(3): 36-38.
- [4] 宋文淼, 张汇营, 韩心强, 等. PAAM 高吸水树脂吸水速率研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2010, 30(7): 127-132.
- [5] 吴梅, 祁晓华. 聚(丙烯酸-co-2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸)/凹凸棒石复合高吸水树脂的制备及溶胀动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2019(5): 117-122.
- [6] 王艳丽, 陈旭健, 周桂权, 等. AA/AM/MA/CMC 四元共聚高吸水树脂的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2018(8): 31-34.
- [7] 周建芹, 朱忠奎. 高吸水树脂的溶胀动力学[J]. 功能高分子学报, 2007(1): 118-121.
- [8] 林雄财, 李云开, 许廷武, 等. 不同粒径农用高吸水树脂的吸水特性及溶胀动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2008(5): 120-124.
- [9] 王文波, 王爱勤. 瓜尔胶基高吸水性树脂的制备、溶胀行为与保水性能[J]. 化工学报, 2008, 59(11): 2916-2921.
- [10] 卢从从, 赵妍嫣, 郑志. 小麦淀粉基高吸水树脂的吸盐热力学及动力学[J]. 功能材料, 2015(15): 87-92+97.