

文章编号 :1003-8701(2013)06-0058-04

β - 环糊精高吸水性树脂对萘乙酸的持药性研究

吴雪平 ,荆瑞俊

(河南科技学院化学化工学院 ,河南 新乡 453003)

摘要 :为研究 β -环糊精(β -CD)高吸水性树脂对萘乙酸(NAA)的持药性能 ,采用水溶液聚合合法合成含萘乙酸 β -CD 接枝交联丙烯酸(AA)-丙烯酰胺(AM)高吸水性树脂 ,利用小麦种子生物测定法测定了含 NAA 的吸水树脂对小麦芽长、根长和鲜重的抑制作用。利用 FTIR ,SEM 等表征和分析了产物的结构形态和成分。通过方差分析表明 : β -CD 高吸水性树脂对 NAA 的持药和缓释性能显著高于对照 ,NAA 与吸水树脂具有一定程度的化学交联。 β -CD 高吸水性树脂对 NAA 具有一定的持药和缓释性能。

关键词 :萘乙酸 ; β - 环糊精 ;高吸水树脂

中图分类号 :S482.8

文献标识码 :A

Studies on the Naphthylacetic Acid Retention Capacity of β -Cyclodextrin Superabsorbent

WU Xue-ping, JING Rui-jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: For studying the retention capacity of β -cyclodextrin super absorbent with Naphthylacetic acid, the β -cyclodextrin graft cross-linked acrylic acid-acrylamide super absorbent polymer with Naphthylacetic acid was polymerized through solution polymerization. Its inhibitory effect on wheat bud, root length and the fresh weight was measured. The structure and the morphology were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Scanning Electric Microscope (SEM) analysis. The result showed the retention capacity of β -cyclodextrin super absorbent with Naphthylacetic acid was well above the control group. The Naphthylacetic acid cross-linked with β -cyclodextrin super absorbent. The retention capacity of β -cyclodextrin super absorbent with Naphthylacetic acid was well.

Keywords:Naphthylacetic acid; β -cyclodextrin; Super absorbent polymer

高吸水性树脂又称超强吸水剂 (Super Absorbent Polymer ,简称 SAP) ,是一种含有羧基、羟基等强亲水性基团并具有一定交联度的水溶胀型高分子聚合物 ,是近年来迅速发展的一类新型功能高分子材料^[1-2]。高吸水性树脂在农业方面的应用已经表现出令人鼓舞的前景 ,在节水灌溉、降低植物死亡率、提高土壤保肥能力、提高作物发芽

率等方面都有比较显著的作用^[3-6]。如能研制出对肥料和农药都具有缓释和吸持功能的高吸水树脂 ,将会大大节省用工成本 ,提高作物栽培的效率。詹发禄 ,柳明珠等在丙烯酸待聚合液中加入磷酸氢二钠和尿素 ,制得了既具有吸水、保水能力 ,又具有肥效性且可缓释的超强吸水树脂^[7-9]。近年来有少量的关于用吸水树脂对肥料的缓释作用的研究 ,但对农药的持药及缓释作用的研究较少 ,特别是对缓释机理的研究。 β - CD 是多羟基的化合物 ,能与有机物形成包结物 ,同时赋予该有机物一定的缓释性。本研究主要通过小麦种子生物测定实验 ,研究了 β -CD 吸水树脂对 NAA 的

收稿日期 :2013-05-14

基金项目 :河南科技学院重点科研项目(120047)

作者简介 :吴雪平(1979-) ,男 ,讲师 ,博士 ,主要从事农用保水缓释材料的研究。

持药性和缓释性,期望能获得具有较好持药性的高吸水树脂,同时初步探讨了 β -CD 的引入对吸水树脂持药性能的影响。

1 材料与方 法

1.1 试剂、材料与仪器

α -NAA、丙烯酸(AA)、无水碳酸钠、 β -CD、丙烯酰胺(AM)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸钾(KPS)均为分析纯,小麦种子(豫麦 49)、电子天平(上海光正医疗仪器有限公司)、电热恒温干燥箱(天津市滨海新区大港红杉实验设备厂)、超高速多功能粉碎机(深圳尚族机电有限公司)、数显恒温磁力搅拌器(金坛市科兴仪器厂)、增力电动搅拌器(河南省志成科技发展有限公司)、电热恒温水槽(扬州市三发电子有限公司)、FTIR-7600 傅立叶红外光谱仪(Lambda Scientific Pty Ltd)、Quanta 200 扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)。

1.2 方法

1.2.1 含 NAA β -CD 吸水树脂的合成

丙烯酸的中和度为 70%,中和剂为无水碳酸钠, β -CD、丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸钾的量分别为丙烯酸单体质量的 2%、20%、0.04%、0.5%。NAA 在 β -CD 溶解后加入,NAA 的添加量分别为单体质量的 2%、1%、0.5%、0.25%、0.125%、0.0625%, β -CD 与 NAA 的摩尔比为 1:1。

聚合时首先用电子天平分别称取一定量的无水碳酸钠、 β -CD、AM、MBA、KPS 于干净的小烧杯中,然后用适量的蒸馏水将所称取的药品充分溶解(无水碳酸钠溶液需冷却),取一定量的 AA 于 250 mL 锥形瓶中,将溶解的碳酸钠缓缓倒入,完毕后在磁力搅拌器上搅拌使其反应,直至澄清。将中和后的丙烯酸与其他试剂混合均匀的样品放后

入 50℃ 的恒温水浴锅中使其聚合,并搅拌,等 4 h 反应后,取出剪碎,将恒温箱调到 80℃ 干燥 24 h,将干燥后的树脂放入粉碎机中粉碎,过 80 目标筛,得到树脂粉末。

1.2.2 吸水率的测定

准确称取两份 0.5 g 左右干燥树脂于锥形瓶中,加入足量蒸馏水^[9],24 h 后用纱布沥去多余水分并称量树脂重量,测定吸水倍率(g/g)。

吸水倍率的计算公式:

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

式中: W_1 -干凝胶质量(g), W_2 -吸水后凝胶质量(g), Q -吸水倍率(g/g)。

1.2.3 吸水树脂的表征

样品用 KBr 压片,在 FTIR-7600 傅立叶红外光谱仪上记录其红外光谱;其微观结构用 Quanta 200 扫描电镜观察并拍摄。

1.2.4 含 β -CD/NAA 吸水树脂对 NAA 的持药性测定

将洗过的小麦种子置于含有足够水分的盘子中,用纱布盖着,24 h,直至露白,备用;取过 80 目筛的树脂粉末以 0.75 g:300 g(1:400)的比例与在 120℃ 烘干过的并过 20 目筛的沙土混合,混合均匀,并设置添加树脂的含 NAA 的梯度浓度对照;经混合均匀的沙土混合物加入 150 mL 水,搅拌均匀;将混合好的沙土均匀的分装到 3 个塑料杯中,每杯中放入 10 颗催芽好的种子;将处理好的样品,放在同一环境条件下培养,期间可以适量均匀加水;第 7 d 测定其根长、芽长、鲜重。

2 结果与分析

2.1 吸水率的测定

从表 1 可知,当树脂中添加 NAA 时,对 β -CD 树脂的吸水率影响很小。

表 1 β -CD 吸水树脂吸水率的测定结果

萘乙酸浓度(%)	0	2	1	0.5	0.25	0.125	0.0625
吸水率	379.19	384.14	356.96	348.96	394.15	384.35	327.61

2.2 吸水树脂的红外光谱分析结果

由图 1 可知:777 处为萘环的 C-H 面外弯曲振动吸收峰,1693 处为 NAA 的羰基吸收峰,此二峰在加有 NAA 的吸水树脂里面都没有或很弱。说明 C-H 发生缔合或反应,萘乙酸钠的 -ONa 也发生缔合或者反应。1639 和 1617 分别为聚合状态的 -COOH 和 -COONa 的羰基伸缩振动吸收峰。

2.3 吸水树脂的电镜扫描分析结果

从 β -CD 树脂的电镜图中可以看出, β -CD 吸水树脂形成了树脂表面的一些空洞,形成了沟壑结构,从而提供较大的吸附表面积,提高了交换和吸附功能^[10],空洞的形成原因可能是由于聚合过程中碳酸钠分解放出的 CO₂ 气流导致聚合物在聚合时表面形成了大量空洞。与丙烯酸-丙烯酰

胺树脂具有片状的岩层状结构相比^[11],更利于包合药物,极其缓慢释放。

2.4 β-CD/NAA 吸水树脂对 NAA 的持药性测定结果

方差分析显示,β-CD/NAA 吸水树脂对小麦

根长在 0.125%和 0.0625%时表现为差异不显著(P<0.05),芽长和鲜重与对照均表现为差异显著(P<0.01)。结果表明,在树脂含 NAA 浓度高于0.25%以上,都表现为一定程度的包药和持药性能,其中含 NAA 吸水树脂对小麦鲜重的影响效果最明显。

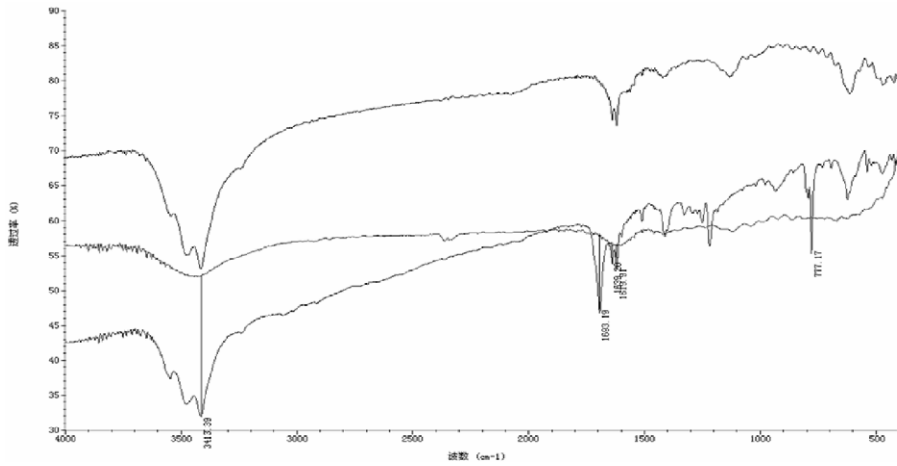
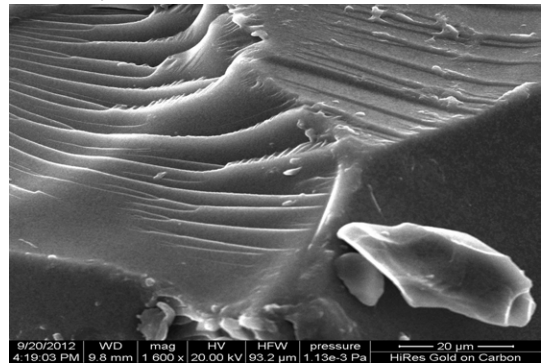
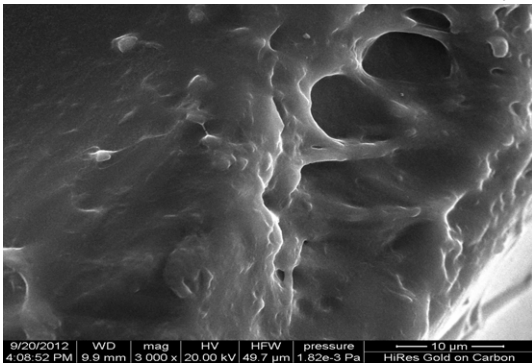


图1 β-CD/AA、β-CD/NAA/AA、NAA 吸水树脂红外光谱
注:图1从上到下依次是β-CD 空白树脂、添加 NAA 的β-CD 树脂、NAA。

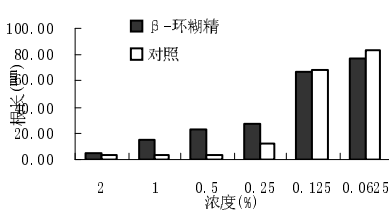


a

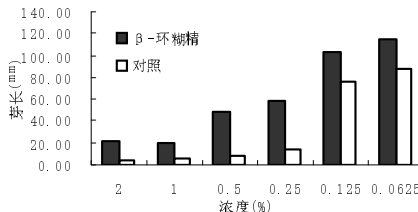
b

图2 吸水树脂的外观形貌(SEM)

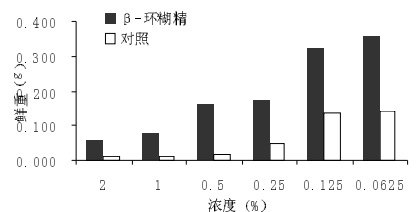
a:β-CD/AA;b: AA



a



b



c

图3 含 NAA 的 β-CD 吸水树脂对小麦种子生长的影响

- a: 含 NAA 的 β-CD 吸水树脂对小麦根长的影响;
- b: 含 NAA 的 β-CD 吸水树脂对小麦芽长的影响;
- c: 含 NAA 的 β-CD 吸水树脂对小麦鲜重的影响

3 讨论

吸水树脂中的 β-CD 能与有机物形成包结物而使有机物具有缓释性能,本研究将 β-CD 先

与 NAA 形成包结物后与丙烯酸聚合形成吸水树脂,希望能大大提高吸水树脂的保药和持药性能。另外,吸水树脂在吸水过程中会吸收土壤中的 NAA,在一定程度上也会对 NAA 具有吸持作用。实

验结果表面,在一段时间内, β -CD/NAA 吸水树脂比对照土壤中的 NAA 的释放量要小很多。 β -CD 引入吸水树脂,这从理论上为需要缓释的有机物寻找到最合适的吸水树脂的化学构成提供了一定的依据,可以通过引入不同官能团的吸水树脂共聚物来增强或控制对有机物的缓释作用^[12-16]。

本研究结果表明, β -CD/NAA 吸水树脂对 NAA 具有一定的持药性和缓释性能。另外,该树脂在微观结构上具有空洞有利于吸附和释放添加的药物,从红外上可以看出 NAA 在树脂中缔合或者反应,表明了其中的 β -CD 发挥了作用,在测试中可以看出对于这种树脂的保水缓释性还是有了很好的体现。

参考文献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 131-154.
- [2] 张楷亮, 王立新, 张文林, 等. 高吸水性树脂的研究及其发展趋势[J]. 河北化工, 2000(2): 4-7.
- [3] 赫廷龄, 张向东, 郑蔚虹. 保水剂结合矿质元素对水稻幼苗生长发育的影响[J]. 西北植物学报, 1997, 17(1): 124-127.
- [4] 王一鸣, 贺菊美, 黄美玉. 日本保水剂在中国的农业应用试验研究[J]. 中国农业气象, 1999, 20(1): 22-28.
- [5] 张林栋, 李左邦, 任志宽. 高吸水性树脂在农业中的应用试验[J]. 精细化工, 1995, 12(2): 64-66.
- [6] 贾朝霞, 郑焱. 吸水性树脂用于水土保持和节水农业的新

- 思路[J]. 农业环境与发展, 1999, 16(3): 38-41.
- [7] Wu L, Liu M Z, Liang R. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention Original Research Article[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(3): 547-554.
- [8] Xie L H, Liu M Z, Ni B L, et al. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite Original Research Article [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(1): 342-348.
- [9] 詹发禄, 柳明珠, 郭明雨, 等. 具有缓释肥功能的高吸水性树脂研究[J]. 兰州大学学报, 2003(6): 62-66.
- [10] 石光, 袁彦超, 陈炳稔, 等. 交联壳聚糖的结构及其对不同金属离子的吸附性能[J]. 应用化学, 2005, 22(2): 195-199.
- [11] 黄占华, 张斌, 胡晓峰. β -环糊精-丙烯酸-丙烯酰胺接枝共聚型树脂在金属离子中的吸液行为研究[J]. 功能材料, 2011, 42(12): 2189-2195.
- [12] 郭建维, 崔英德, 易国斌. 高吸水性树脂的现状与发展方向[J]. 广州化工, 2000, 28(4): 136-138.
- [13] 孙福强, 崔英德, 尹国强, 等. 超强吸水树脂的应用研究进展[J]. 广州化工, 2002, 30(4): 119-122.
- [14] 王解新, 陈建定. 高吸水性树脂研究进展[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 211-217.
- [15] 邱海霞, 于九皋, 林通. 高吸水性树脂[J]. 化学通报, 2003(9): 598-605.
- [16] 于经元, 白书培, 康仕芳. 缓释肥料概况(上)[J]. 化肥工业, 1999, 26(5): 15-19.

(上接第 54 页)

- [1] 金继运. 土壤钾素研究进展[J]. 土壤学报, 1993, 30(1): 94-101.
- [2] 杨振明, 阎飞, 韩丽梅. 土壤钾素研究的新进展[J]. 吉林农业大学学报, 1998, 20(3): 99-106.
- [3] Kirk man J H, Bas ker A, Surapaneni A, et al. Potassium in the soils of New Zealand a dare view [J]. New Zealand J Agri Res, 1994(37): 207-227.
- [4] 徐晓燕, 马毅杰, 张瑞平. 土壤中钾的转化及其与外源钾相互关系的研究进展[J]. 土壤通报, 2003, 34(5): 489-492.
- [5] 梁成华, 魏丽萍, 罗磊. 土壤固钾与释钾机制研究进展[J]. 地球科学进展, 2002, 17(5): 679-684.
- [6] 谢建昌. 土壤钾素研究的现状与展望[J]. 土壤学进展, 1981, 9(1): 1-16.
- [7] 潘大伟, 梁成华, 杜立宇. 土壤含钾矿物的释钾研究进展[J]. 土壤通报, 2005, 36(2): 253-258.
- [8] 谢建昌, 杜承林. 土壤钾素的有效性及其评定方法研究[J]. 土壤学报, 1988, 25(2): 132-134.
- [9] Shaimukhametov M S H, Mamadaliev G N. The effect of long-term fertilization on the potassium status and mineralo-

- gy of clay particles in typical Serozem [J]. Eurasian Soil Sci, 2003, 36(9): 994-1002.
- [10] 范钦桢. 铵对土壤钾素释放、固定的影响[J]. 土壤学报, 1993, 30(3): 246-251.
- [11] 黄绍文, 金继运. 我国北方一些土壤对外源钾的固定[J]. 植物营养与肥料学报, 1996, 2(2): 131-138.
- [12] Srivastava S, Rupa T R, Swarup A, et al. Effect of long-term fertilization and manuring on potassium release properties in a Typic Ustochrept [J]. J. Plant Nutr Soil Sci, 2002(165): 352-306.
- [13] 薛泉宏, 马博虎, 尉庆丰. 陕西几种土壤非交换钾释放动力学研究[J]. 西北农业大学学报, 1999, 27(3): 66-71.
- [14] 鲍士旦, 马建锋. 土壤钾素供应状况的研究. 几种不同土壤中钾的固定与释放[J]. 南京农业大学学报, 1988, 11(3): 74-78.
- [15] 徐祖祥. 连续秸秆还田对作物产量和土壤养分的影响[J]. 浙江农业科学, 2003(1): 35-36.
- [16] 张树梅, 籍增顺. 旱地玉米免耕覆盖系统对土壤氮、磷、钾的影响[J]. 科技情报开发与经济, 2000, 10(4): 48-49.