

玉米秸秆接枝丙烯酸-丙烯酰胺树脂的制备与吸水性能

祝宝东, 马东卓, 何乾坤, 潘宇亭, 张帅, 王鉴

(东北石油大学化学化工学院, 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 以醚化预处理玉米秸秆(PTCS)为基体, 丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体, 过硫酸钾为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 采用水溶液聚合法制备PTCS接枝AA、AM共聚物[PTCS-g-P(AA-co-AM)]。研究了合成条件对树脂吸水率的影响, 考察了树脂重复吸水和保水性能, 并用红外光谱(FTIR)、电子扫描电镜(SEM)表征了产物的结构和形貌。结果表明, 在 $m(\text{PTCS}) : m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 5 : 2$, 丙烯酸中和度为70%, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为0.6%, MBA为0.2%, 60℃反应3 h条件下, 制备高吸水性树脂的吸水率最大, 对蒸馏水和0.9% NaCl水溶液的吸水率分别为144.04 g/g、30.60 g/g, 且重复吸水和保水性能良好。

关键词: 高吸水性树脂; 玉米秸秆; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 吸水率

中图分类号: TQ 321.22 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6613(2015)01-0198-05

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2015.01.035

Preparation and water absorbency performance of corn straw grafted acrylic acid-acrylamide superabsorbents

ZHU Baodong, MA Dongzhuo, HE Qiankun, PAN Yuting, ZHANG Shuai, WANG Jian

(Provincial Key Laboratory Oil & Gas Chemical Technology, Chemistry and Chemical Engineering College, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China)

Abstract: The graft copolymer [PTCS-g-P(AA-co-AM)] was prepared by aqueous solution polymerization, with the corn straw, which was pretreated by the process of etherification, as the matrix; acrylic acid (AA) and acryl amide (AM) as monomers; persulfate as initiator and *N,N'*-methylene- bis-acrylamide (MBA) as crosslinking agent. The effect of synthesis conditions on water absorbency resins were studied, the resin properties of the repeat absorbing water and water-retention were also investigated, and structure and morphology of the product were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and scanning electron microscope (SEM). The result showed that the superabsorbent polymer has the best water absorbency ability when was prepared it under 60℃ for 3h with the given condition: $m(\text{PTCS}) : m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 5 : 2$, the percentage of persulfate is 0.6%, the percentage of MBA is 0.2%, neutralization degree of the acrylic acid is 70%. The water absorbency of the superabsorbent polymer prepared at the optimal condition in deionized water and in 0.9% NaCl solution is about 144.04 g/g and 30.60 g/g respectively, and it also has good absorbing water and retention performance.

Key words: super absorbent polymer; corn straw; acrylic acid; acrylamide; water absorption

高吸水性树脂(SAP)是一种含有强亲水基团, 具有一定交联度, 吸水、保水性能良好的功能材料, 广泛应用于农林业、工业、建筑、医药卫生及日常生活等领域^[1]。天然高分子基SAP主要是通过

接枝聚合的方法将功能性单体接枝到天然高分子材

收稿日期: 2014-04-08; 修改稿日期: 2014-05-13。

基金项目: 国家级大学生创新创业训练项目(201310220014)。

第一作者及联系人: 祝宝东(1976—), 男, 副教授, 主要从事高分子材料改性研究。E-mail baodongzhu@126.com。

料的分子链上, 引入天然高分子材料不仅改变了 SAP 的化学结构, 而且提高了其生物降解性^[2]。这类物质主要有: 淀粉、纤维素、甲壳素/壳聚糖、明胶和海藻酸钠等^[3]。农作物秸秆产量充足、价格低廉、可再生、富含纤维素; 利用其制备 SAP 可以提高秸秆附加值, 减缓秸秆焚烧造成的环境污染, 具有重要的应用价值^[4]。Ma 等^[5]将丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)与预处理小麦秸秆(PTWS)接枝共聚制备了两性 SAP。玉米秸秆(CS)的纤维素含量高达 38%, 其纤维素制备的 SAP 吸水率达 235.9g/g, 吸 0.9% NaCl 溶液达 31.3g/g^[6]。

本工作以醚化预处理玉米秸秆为基体, 以 AA、AM 为功能性单体, 通过水溶液接枝聚合制备玉米秸秆基高吸水性树脂。

1 实验

1.1 原料及试剂

玉米秸秆, 来自黑龙江省安达市; 丙烯酸、丙烯酰胺, 分析纯; 过硫酸钾, 分析纯; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺, 化学纯, 上海江莱生物科技有限公司; 氮气, 高纯, 大庆雪龙气体公司; 无水乙醇、氢氧化钠和氯乙酸等均为化学试剂。

1.2 玉米秸秆预处理

将粉碎、过 100 目筛的玉米秸秆用 10% 的 NaOH 溶液于 55℃下搅拌 2.5h, 将体系升温至 75℃, 用 30% 的氯乙酸-乙醇溶液醚化 2.5h 后过滤, 并用 80% 的乙醇溶液洗至中性, 再经过滤、干燥得到醚化预处理玉米秸秆(PTCS)。按酸洗法^[7]测定 PTCS 取代度(DS) 为 0.85。

1.3 高吸水性树脂的制备

将一定量的 PTCS、过硫酸钾溶液、AM 和中和的 AA 加入三口烧瓶中, 于一定温度下 N₂ 保护搅拌反应 0.5h 后, 加入交联剂继续搅拌反应一定时间停止, 反应物经烘干、粉碎、过筛得到粒径为 0.28~0.61mm 树脂产物。

1.4 吸水性能、重复吸水性能和保水性能分析^[1]

吸水性能测定: 称取 0.5g 样品置于 200 目金属筛中, 放入足量蒸馏水或 0.9% NaCl 水溶液中浸泡, 待树脂达到溶胀平衡后, 取出筛子, 沥干表面水分, 称重。树脂的吸水率计算如式(1)。

$$Q = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad (1)$$

式中, *Q* 为样品吸水率, g/g; *M*₁ 和 *M*₂ 分别为吸液前和吸液平衡时样品的质量, g。

重复吸水性能测定: 方法同上, 待吸水树脂干燥后, 再重复测量吸水性。

保水性能测定: 取两个 250mL 烧杯, 其中一个烧杯中加入吸足蒸馏水的高吸水性树脂 100g, 另一个烧杯中加入同质量蒸馏水, 再将两个烧杯同时放入 25℃的鼓风干燥箱中, 每 12h 称量树脂和蒸馏水的质量, 保水率的计算公式如式(2)。

$$W_r = \frac{M_4}{M_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中: *W*_r 为保水率; *M*₃ 为吸足水树脂或蒸馏水的原始质量, g; *M*₄ 为每隔 12h 树脂或蒸馏水的质量, g。

1.5 高吸水性树脂的表征

FTIR 分析: 将样品与 KBr 研细压片, 用德国 Bruker 公司 TENSOR27 型红外光谱仪测试, 扫描波数范围: 4400~400cm⁻¹。

SEM 分析: 将样品表面喷金, 用德国卡尔蔡司公司 EVO18 型扫描电子显微镜观察形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 PTCS-g-P(AA-co-AM)吸水率的影响

反应条件对 PTCS-g-P(AA-co-AM)吸水率的影响见表 1。

2.1.1 PTCS 用量

由表 1 可知, 随 PTCS 与单体质量比的增加, PTCS-g-P(AA-co-AM)的吸水率呈现增大后减小趋势, 在 PTCS 与单体质量比为 1:7 时达到最大值。因为接枝发生活化的 PTCS 骨架上, 当 PTCS 用量少时, 单体均聚反应几率高于接枝共聚反应概率^[8]; 随 PTCS 用量增加, 引发单体接枝的数量增多, 吸水率增大; 当 PTCS 用量过多时, 骨架架构过于密集, 不利于接枝链伸展, 且—COOH(Na)、—CONH₂ 基团含量相对降低, 导致树脂的吸水率减小^[6]。

2.1.2 AA 与 AM 配比

部分中和 AA 含有较强的—COOH(Na)亲水基团, 但离子型亲水基对盐溶液中离子浓度的敏感性高; AM 含有非离子型—CONH₂ 亲水基团, 且受离子浓度的影响小; 将 AA、AM 复配使用能形成二元共聚型高吸水保水材料^[9]。由表 1 可以看出, 随 AA 单体比例的增加, SAP 的吸水性能不断增大, 在 AA 与 AM 质量比为 5:2 时达到最大值, 之后

表1 反应条件对PTCS-g-P(AA-co-AM)吸水率的影响

合成条件		吸蒸馏水 率/g·g ⁻¹	吸盐水率 ^① /g·g ⁻¹
其他反应条件	单因素变量		
$m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 5 : 2$, AA PTCS 与总单体中和度为 60%, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.5%, MBA 浓度为 0.25%, 反应温度为 60℃, 反应时间为 3h	质量比		
1 : 14	95.07	19.08	
1 : 10	110.23	22.62	
1 : 7	120.36	26.63	
1 : 4	106.86	23.26	
2 : 7	98.44	19.98	
$m(\text{PTCS}) : m(\text{AA} + \text{AM}) = 1 : \text{AA}$ 与 AM 配比 7, AA 中和度为 60%, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.5%, MBA 浓度为 0.25%, 反应温度为 60℃, 反应时间为 3h	AA 中和度		
4 : 3	106.98	22.48	
2 : 1	113.28	24.87	
5 : 2	120.36	26.63	
4 : 1	110.26	21.79	
6 : 1	99.54	18.21	
$m(\text{PTCS}) : m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 5 : 2$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.5%, MBA 浓度为 0.25%, 反应温度为 60℃, 反应时间为 3h	AA 中和度		
50	105.08	21.21	
60	120.36	26.63	
70	125.37	27.75	
80	116.73	23.82	
90	103.98	21.82	
$m(\text{PTCS}) : m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 5 : 2$, AA 中和度为 70%, MBA 浓度为 0.25%, 反应温度为 60℃, 反应时间为 3h	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量/%		
0.4	112.02	21.68	
0.5	120.06	23.75	
0.6	129.04	27.68	
0.7	117.66	22.19	
0.8	107.68	20.95	
$m(\text{PTCS}) : m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 5 : 2$, AA 中和度为 70%, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.6%, 反应温度为 60℃, 反应时间为 3h	MBA 用量/%		
0.1	111.72	20.80	
0.15	124.04	24.90	
0.2	144.04	30.60	
0.25	129.60	27.68	
0.3	100.82	19.28	
$m(\text{PTCS}) : m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 5 : 2$, AA 中和度为 70%, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.6%, MBA 浓度为 0.2%, 反应温度为 60℃, 反应时间为 3h	反应温度/℃		
40	109.36	20.53	
50	123.9	24.81	
60	144.04	30.60	
70	126.52	26.38	
80	103.45	19.95	
$m(\text{PTCS}) : m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 5 : 2$, AA 中和度为 70%, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.6%, MBA 浓度为 0.2%, 反应温度为 60℃	反应时间/h		
1	89.39	18.32	
2	120.32	25.37	
3	144.04	30.60	
4	136.46	28.29	
5	132.77	26.43	

①盐水为 0.9% NaCl 水溶液。

呈减小的趋势，其中耐盐性能下降比较明显。因为增加 AA 用量有利于提高树脂内部的渗透压，同时离子之间的相互排斥也增加了吸水时基团的溶胀；AA 用量过高时，可能是树脂内部各基团之间协同作用变差，导致吸水率降低^[10]。

2.1.3 AA 中和度

由表 1 可以看出，AA 中和度为 70% 树脂的吸水率最好。由于 AA 聚合活性很高，若中和度过低，一方面聚合反应不易控制，易形成高度交联的聚合物；另一方面聚合物中离子之间的相互排斥力和渗透压变小。随 AA 中和度增加，反应比较容易控制，离子之间相互排斥力和渗透压变大，致使树脂的吸水率增加。当 AA 中和度过高时，接枝反应速度变慢，过多的 Na^+ 降低其网络结构中渗透压不利于链的伸展，从而降低树脂的吸水性能^[5-6]。

2.1.4 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量

当引发剂用量少时，引发 PTCS 上反应活性中心少，接枝反应速率慢，树脂的交联度降低；当引发剂用量过多时，可引发的活性中心多，生成的接枝链短，同时过多的引发剂加快了单体的均聚反应，且反应不容易控制，不利于形成大分子网络，吸水率也相应降低。由表 1 可以看出，在 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量为 0.6% 时 PTCS-g-P(AA-co-AM) 的吸水性能最好。

2.1.5 MBA 用量

高吸水性树脂是一种微交联型树脂，在水中不溶解，同时具有高的吸水率，这就要求树脂必须有合适的交联度。由表 1 可以看出，MBA 用量为 0.2% 时树脂的吸水性能最好。因为交联剂的用量少时，树脂的交联密度小，不能形成理想的三维网状结构，产品易溶于水，吸水后凝胶的强度低，直接影响产品的后期使用。交联剂的用量过多时，树脂的交联密度大，网络结构的弹性降低，可伸缩的空间变小，液体很难进入到树脂的网络内部，导致吸水率变小。

2.1.6 反应温度

由表 1 可以看出，随反应温度增加 PTCS-g-P(AA-co-AM) 的吸水率呈先增加后减小趋势，在 60℃ 达到最大。因为当反应温度低时，引发剂分解速度慢，引发 PTCS 生成自由基浓度较低，接枝反应速度慢，单体反应不完全。随温度增加，接枝反应的速度增加，树脂的吸水率增大。当反应温度过高时，活性中心迅速增加，聚合反应的速度过快，交联密度增大，导致树脂的吸水率降低^[11]，且大

量反应热无法迅速移除, 易造成暴聚。

2.1.7 反应时间

反应时间对 PTCS-g-P(AA-co-AM)吸液率的影响见表 1。由表 1 可以看出, 随反应时间的增加, 树脂的吸液率呈先增大后减小趋势, 在反应时间为 3 h 树脂吸水率最高, 对蒸馏水和 0.9% NaCl 水溶液的吸水率分别为 144.04 g/g、30.60 g/g。因为当反应时间较短时, 树脂的接枝、交联程度过低, 树脂的吸水性能不好。随反应时间增长, PTCS 接枝聚合量增加, 树脂空间网络结构增多, 利于树脂吸水。当反应时间过长时, 聚合产物“爬杆”现象明显, 出料比较困难^[1], 树脂的交联度过高, 吸水率变小; 另外, 延长反应时间对节约能源、降低成本不利。

2.2 重复吸水性能

PTCS-g-P(AA-co-AM)的重复吸水性能如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着吸水次数的增加, 树脂对蒸馏水和 0.9% NaCl 水溶液的吸水率略呈下降趋势, 在 5 次的吸水后, 仍保持较高的吸水率, 表明树脂的重复吸水性能良好, 如果再生条件合理, 可重复使用。

2.3 保水性能

高吸水性树脂可以改善土壤的物理性能, 增加其保水性能及养分保留, 提高植物的生存能力^[12]。图 1 为 PTCS-g-P(AA-co-AM)的保水能力曲线, 可以看出, 蒸馏水在 84 h 时左右蒸发干净, 质量变化几乎呈线性减小; 而高吸水性树脂保水能力曲线相比变化比较平缓, 108 h 时仍保持 20.29% 的水分, 并在 156 h 后存在一个明显的折点, 表明该树脂具有良好的保水性能。因为相对于液态水而言, 树脂中的自由水也不易失去, 在高分子网络中含有大量羧基、氨基亲水基团, 水分子所受的束缚作用大于液态水间的相互作用, 因此水分子流失困难。树脂失水时先失去自由水, 后失去束缚水, 再失去结合水, 结合水由于化学键作用, 结合更牢固, 比自由水、束缚水更难失去, 因此曲线末端趋于平缓^[1]。

表 2 PTCS-g-P(AA-co-AM)的重复吸水性

重复次数	吸蒸馏水率	吸 0.9% NaCl 水溶液率
	/g·g ⁻¹	/g·g ⁻¹
1	144.04	30.60
2	142.21	28.85
3	140.45	26.31
4	136.26	23.74
5	135.13	22.38

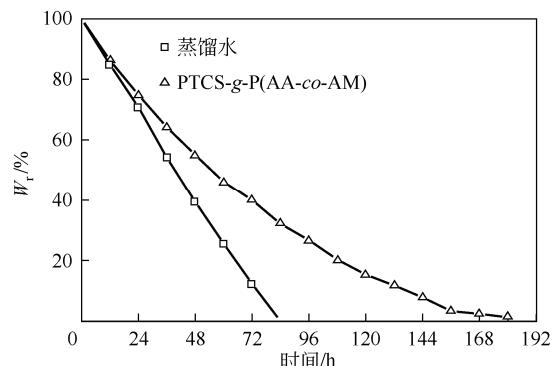


图 1 PTCS-g-P(AA-co-AM)的保水能力曲线

2.4 FTIR 分析

图 2 为样品的红外谱图。可以看出, CS、PTCS 和 PTCS-g-P(AA-co-AM)在 3500~3200 cm⁻¹ 处出现 O—H 键的伸缩振动吸收峰, 在 2905 cm⁻¹、2898 cm⁻¹ 和 2930 cm⁻¹ 处出现 C—H 伸缩振动峰, 在 1428 cm⁻¹、1431 cm⁻¹ 和 1409 cm⁻¹ 处出现 C—H 弯曲振动峰, 说明高吸水性树脂保留了玉米秸秆的特征吸收峰^[6]。PTCS 在 1610 cm⁻¹ 处出现羧甲基纤维素—CH₂COONa 基团中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 说明羧甲基化反应的完成^[13], 该基团的生成对树脂吸水率的增加有利。PTCS-g-P(AA-co-AM)在 1610 cm⁻¹ 处 C=O 的特征峰较 PTCS 有所增大, 在 1406 cm⁻¹ 处出现 C—N 伸缩振动峰, 而在 1055~1160 cm⁻¹ 处 C—O—C 和 607 cm⁻¹、615 cm⁻¹ 处葡萄糖单元环状结构的吸收峰几乎消失, 原因是交联过程导致 C—O—C 吸收峰明显减弱; 聚合反应时葡萄糖单元环中 OHC—COH 的碳碳键发生了断裂, 形成的自由基引发 AA、AM 发生接枝共聚反应^[14]。

2.5 SEM 分析

图 3 为 CS、PTCS 和 PTCS-g-P(AA-co-AM)的 SEM 图。可以看出, CS 的表面有明显的沟槽和脊, 纤维素结构之间连接紧密。而 PTCS 的表面比

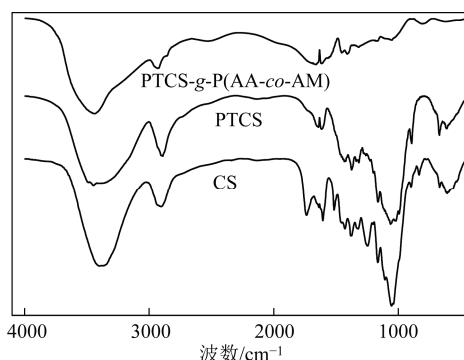


图 2 样品的红外谱图

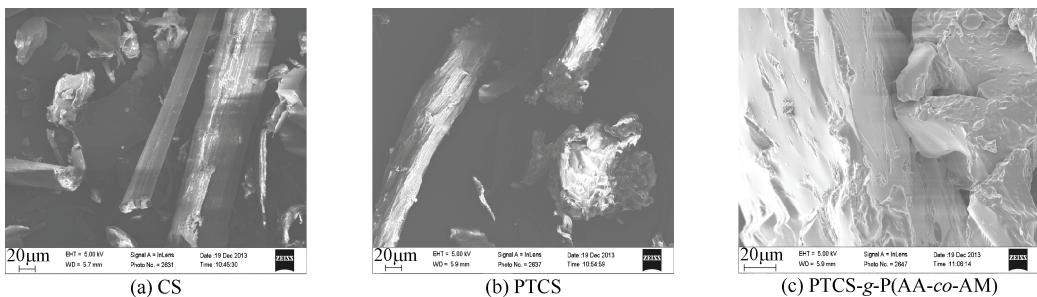


图 3 CS、PTCS 和 PTCS-g-P(AA-co-AM)的 SEM 图

较粗糙，纹路清晰，纤维原有的平行排列结构被破坏，部分纤维主体已经断裂成小块，变为疏松的絮状纤维。醚化可以使纤维素分子氢键的断裂，破坏了纤维素的结晶区^[15]，从而增加纤维素反应活性和溶胀性能^[16]。在 PTCS-g-P(AA-co-AM)表面存在一定的褶皱和孔隙，这有利于提高自身吸水性能。

3 结 论

以醚化预处理的玉米秸秆为基体，以 AA、AM 为单体，通过水溶液聚合法制备了接枝共聚物。结果表明，适宜的合成工艺条件为： $m(\text{PTCS}) : m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 5 : 2$ ， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为 0.6%，MBA 为 0.2%，60℃ 反应 3h。制备树脂对蒸馏水和 0.9% NaCl 水溶液的吸水率分别达 144.04g/g、30.60g/g，且重复吸水和保水性能良好，应用前景广阔。

参 考 文 献

- [1] 祝宝东, 王鉴, 董群, 等. 淀粉基高吸水性树脂的合成与性能研究[J]. 化学工业与工程, 2010, 27 (4): 329-333.
- [2] Yoshimura T, Matsuo K, Fujioka R. Novel biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cotton cellulose and succinic anhydride synthesis and characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99 (6): 3251-3256.
- [3] 李铭杰, 李仲谨, 诸晓锋. 天然高分子改性制备高吸水性树脂研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29 (3): 573-578.
- [4] Sawut A, Yimit M, Sun W F, et al. Photopolymerisation and characterization of maleylated cellulose-g-poly(acrylic acid) superabsorbent polymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 231-239.
- [5] Ma Z H, Li Q, Yue Q Y, et al. Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (3): 2853-2858.
- [6] 彭娜娜, 李倩, 高宝玉, 等. 玉米秸秆基高吸水性树脂的合成及其性能的研究[J]. 功能材料, 2013, 1 (44): 79-87.
- [7] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [8] 李丽琴, 童张法, 谢新玲, 等. 机械活化玉米淀粉-丙烯酰胺-丙烯酸三元反相乳液接枝共聚反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27 (6): 30-33.
- [9] 凌辉, 沈上越, 范力仁, 等. 伊利石/丙烯酸-丙烯酰胺高吸水复合材料的研制[J]. 功能材料, 2007, 38 (3): 446-450.
- [10] 尹国强, 崔英德, 陈循军. 羽毛蛋白接枝聚丙烯酸-丙烯酰胺树脂的合成与吸水性能[J]. 化工学报, 2008, 59 (8): 2134-2140.
- [11] 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: 131-135.
- [12] Yang L X, Yang Y, Chen Z, et al. Influence of super absorbent polymer on soil water retention, seed germination and plant survivals for rocky slopes eco-engineering[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 62: 27-32.
- [13] 杨叶, 陈洪章. 汽爆玉米秸秆羧甲基纤维素的制备[J]. 化工学报, 2009, 60 (7): 4843-4848.
- [14] Liu J, Li Q, Su Y, et al. Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly(potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94: 539-546.
- [15] 贺杨, 吴淑茗, 卢思荣. 毛竹笋壳制备羧甲基纤维素[J]. 化工进展, 2013, 32 (10): 2453-2462.
- [16] Sgriccia N, Hawley M C, Misra M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39 (10): 1632-1637.