

秸秆纤维素系高吸水树脂的研究

李好娜¹ 曹奇领^{1,2} 化全县¹ 王保明¹ 汤建伟¹ 刘咏^{1*}

(1. 郑州大学化工与能源学院, 国家钙镁磷复合肥技术研究推广中心, 郑州 450001;
2. 金正大生态工程集团股份有限公司, 临沂 276700)

摘 要 以小麦秸秆、丙烯酸(AA)、改性高岭土为主要原料, 过硫酸钾为引发剂, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用水溶液聚合法制得秸秆纤维素系高吸水性树脂, 并对秸秆纤维素系高吸水性树脂进行了测试。研究结果表明: 当 AA 与小麦秸秆质量配合比为 1:8, 改性高岭土用量、交联剂用量、引发剂用量分别为 AA 用量的 8%、0.1%、0.1%, AA 中和度为 70%, 反应温度为 80℃ 条件下, 制得的秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率达到 558.4g/g, 重复吸水 6 次后, 其吸水效果为初始吸水倍率的 53% 左右, 具有较好的吸水性能。

关键词 改性高岭土, 小麦秸秆, 溶液聚合法, 吸水树脂

Research on synthesis and performance of straw cellulose super absorbent resin

Li Haona¹ Cao Qiling^{1,2} Hua Quanyan¹ Wang Baoming¹ Tang Jianwei¹ Liu Yong¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, National Research & Popularization Center for Calcium, Magnesium, Phosphate & Compound Fertilizer Technology, Zhengzhou 450001; 2. Kingenta Ecological Engineering Group Co., Linyi 276700)

Abstract One super absorbent resin (SAR) was prepared from graft copolymer of wheat straw, acrylic acid (AA) and modified kaolin by an aqueous solution, with $K_2S_2O_8$ as initiator and *N,N*-methylene bisacrylamide as crosslinking agent. The influencing factors of synthesis were studied to optimize the preparation condition. The sample prepared by the optimized technology was characterized by FT-IR and SEM techniques, respectively. The results showed that when AA and wheat straw quality with the ratio of 1:8, the modified kaolin dosage, crosslinking agent dosage, initiator dosage and neutralization degree of AA were 8%, 0.1%, 0.1% and 70% respectively, reaction temperature was 80℃, the water absorbency of prepared superabsorbent reached to 558.4g/g. After 6 times of repeated water absorption, the absorption rate was about 53% of the initial water absorption.

Key words modified kaolin, wheat straw, solution polymerization, super absorbent resin

高吸水树脂是一种典型的功能高分子材料^[1-4], 具有优良的吸水 and 保水性能, 在农业、园艺、医药、食品和日用品等领域应用广泛^[5-7]。纤维素系高吸水树脂生物可降解性好, 来源广泛。近年来, 天然高分子及其衍生物经化学反应制得高吸水树脂的研究越来越得到关注。小麦秸秆作为良好的纤维素材料, 资源丰富, 价廉易得, 但纤维素活化接枝较淀粉困难^[8-10], 因此成为制约其制备高吸水树脂的关键因素。

据文献报道, 在高吸水树脂制备过程中添加黏

土矿物, 可以提高树脂的耐盐性及吸水后的树脂强度^[11-12]。白妮等^[13]以丙烯酸、丙烯酰胺以及高岭土为原料制备高吸水树脂, 因高岭土容易结晶导致其实验的接枝效率较低。本研究首先采用 0.6% (wt, 质量分数, 下同) 硅烷偶联剂对高岭土进行改性, 然后以小麦秸秆、丙烯酸(AA)、改性高岭土为原料, 采用水溶液聚合法制得秸秆纤维素系高吸水性树脂, 并考察了影响吸水倍率的主要因素, 优化了高吸水树脂的制备条件, 并对最优条件下制得的样品进行了表征。

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(12120113087700); 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010A530007); 河南省高等学校重点科研项目计划(15A530012)

作者简介: 李好娜(1989-), 女, 硕士, 研究方向为化学工程与工艺。

联系人: 刘咏, 女, 硕士生导师, 主要从事保水型缓/控释肥料的工艺开发和机理研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

高岭土(325 目),河北京航矿产品有限公司;AA、过硫酸钾、*N,N*-亚甲基双丙烯酸胺、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;乙烯基硅烷(A-172),南京品宁偶联剂有限公司;小麦秸秆,取自郑州大学周边农田。

1.2 样品制备

将采集的小麦秸秆用去离子水洗涤 3 次,置于电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)中于 60℃ 下烘干,将烘干的样品粉碎并过 100 目标准筛。准确称取一定质量的上述小麦秸秆粉末,置于 3mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 10min,然后用去离子水洗涤至中性。于 105℃ 烘干,在干燥箱中冷却至室温,粉碎后移至三口烧瓶中,加入适量纯水,在氮气保护下于恒速搅拌器(S212 型,上海申顺生物科技有限公司)90℃ 恒温搅拌 30min 进行糊化反应,然后降温至 70℃ 以下,在氮气保护下加入 NaOH 中和后的 AA 溶液和改性高岭土,充分搅拌溶解后,依次加入适量引发剂和交联剂,继续反应 0.5~4h,当反应体系变为黏稠物时,反应结束。将聚合物样品取出冷却后切成小块,用无水乙醇浸洗样品 2~3 次,在 60℃ 下烘干,粉碎后即制得秸秆纤维素系高吸水性树脂。

1.3 吸水性能测试

1.3.1 吸水倍率

准确称取干燥后的秸秆纤维素系高吸水性树脂 0.5g 于 500mL 烧杯中,加入 500mL 蒸馏水或 0.9% 氯化钠溶液,静置 24h,然后用 100 目筛过滤,直到没有水滴滴下时再次称量秸秆纤维素系高吸水性树脂的质量,吸水倍率计算见式(1)。

$$Q = (M_2 - M_1) / M_1 \quad (1)$$

式中, Q 为吸水倍率, g/g; M_1 为样品质量, g; M_2 为吸水后样品质量, g。

1.3.2 重复吸水能力

准确称取 0.5g 样品,吸水 24h 后按照式(1)计算样品的吸水倍率,然后置于烘箱中烘干至恒重,烘干后的样品再次吸水 24h,称重,测定其吸水倍率。重复以上步骤若干次,考察样品的重复吸水性能。

1.4 样品结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型,德国布鲁克公司)对制得的样品进行结构表征,样品经乙醇反复洗涤后于 60℃ 下烘干, KBr 压

片。采用扫描电子显微镜(SEM, Supra 55VP 型,德国蔡司公司)对样品进行形貌分析,样品经粉碎、洗涤、烘干后粘在载样板上进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 影响吸水倍率的主要因素

2.1.1 AA 与小麦秸秆质量配合比对吸水倍率的影响

AA 与小麦秸秆质量配合比对吸水倍率的影响见图 1。从图可以看出,当小麦秸秆用量较小时,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率虽然呈增长态势,但增长幅度较小;当 AA 与小麦秸秆质量配合比为 1:8 条件下,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率最大,达到 558.4g/g;随着小麦秸秆用量继续增加,吸水倍率呈急剧下降态势。这是因为当小麦秸秆用量比较小时,接枝链较短,难以形成吸水网络结构,虽然纤维素可以吸水,但仅有限程度的溶胀,吸水倍率较小;而当小麦秸秆用量过大时,单体分子间容易自交联而发生均聚反应,而均聚产物的吸水性较低,故吸水倍率也呈下降态势。

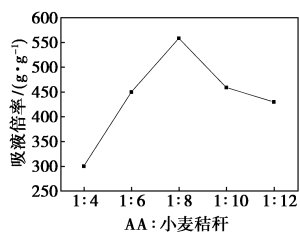


图1 AA与小麦秸秆质量配合比对吸水倍率的影响

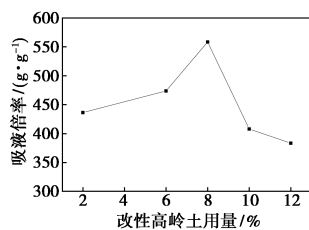


图2 改性高岭土用量对吸水倍率的影响

2.1.2 改性高岭土用量对吸水倍率的影响

高岭土经改性处理后,其粉体具有较大的比表面积和活性点,能有效提高秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸附能力和吸水膨胀后的强度。

改性高岭土用量对吸水倍率的影响见图 2。从图可以看出,当改性高岭土用量较小时,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率虽然呈增长态势,但增长幅度较小;在改性高岭土用量为 AA 用量的 8% 条件下,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率最大,达到 558.4g/g;随着改性高岭土用量继续增加,吸水倍率呈急剧下降态势。这是因为随着改性高岭土的加入,改性高岭土与 AA 在交联剂的作用下,形成了以高岭土粒子为主要交联点的结构,具有高效的吸水网格;而改性高岭土用量过多时,改性高岭土自身可产生交联形成空间效应,抑制了大分子链的伸展,使得交联度降低,树脂可溶性增加,导致树脂

吸水能力下降。

2.1.3 交联剂用量对吸水倍率的影响

交联剂用量对吸水倍率的影响见图 3。从图可以看出,随着交联剂用量的增加,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率呈增长态势,当交联剂用量为 AA 用量的 0.1% 条件下,吸水倍率达到最高为 558.4g/g;当交联剂用量超过 0.1% 时,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率呈逐渐下降态势。这是因交联剂用量过少时,聚合物交联密度小,难以形成理想的三维网状结构,所以吸水倍率较低;随着交联剂用量的增加,聚合物网状结构逐渐形成,这种松散结构有利于树脂充分吸水溶胀,因此吸水倍率增加;继续增加交联剂用量时,网格中交联点增多,交联程度变大,树脂内部三维网状空隙反而变小,树脂吸水溶胀可伸展的空间体积减小,因而导致吸水倍率下降。

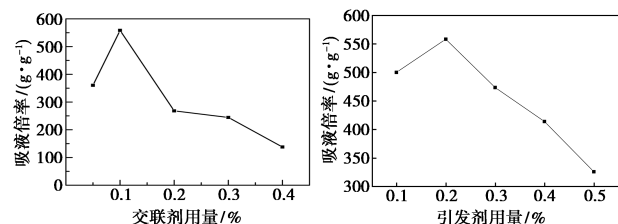


图 3 交联剂用量对吸水倍率的影响

图 4 引发剂用量对吸水倍率的影响

2.1.4 引发剂用量对吸水倍率的影响

引发剂用量对吸水倍率的影响见图 4。从图可以看出,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率随引发剂用量的增加而逐渐增大;当引发剂用量为 AA 用量的 0.1% 条件下,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率为 558.4g/g;继续增加引发剂用量,吸水倍率反而下降。这是因为引发剂用量少时,不能充分引发小麦秸秆纤维释放自由基,造成接枝点少,接枝量减少,无法形成完善的三维空间网络结构,因而吸水倍率较低。随着引发剂用量增加,链引发反应逐渐变得容易,交联反应程度增强,产物聚合度增加,因此吸水倍率增大;当引发剂用量过多时,虽然产生较多的自由基点,使得接枝量增加,均聚物也随之增多,但反应所形成的产物接枝链较短,影响有效吸水网络结构形成,所以秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率反而下降。

2.1.5 AA 中和度对吸水倍率的影响

AA 中和度对吸水倍率的影响见图 5。从图可以看出,当 AA 中和度为 70% 时,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率最高,达到 558.4g/g;当 AA

中和度小于 70% 时,由于中和度过低,不利于聚合反应进行,有效吸水网格形成较少,因而不利于树脂吸水溶胀;当中和度大于 70% 时,中和度过高引起聚合反应速度下降,产物分子量减小,同时过高的一COOH 浓度造成可溶性线型聚合物增多,这些因素均导致最终树脂吸水倍率下降。

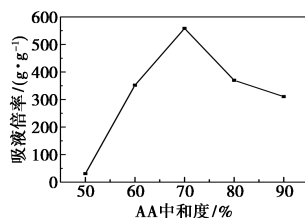


图 5 AA 中和度对吸水倍率的影响

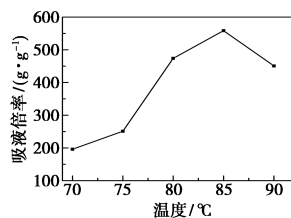


图 6 反应温度对吸水倍率的影响

2.1.6 反应温度对吸水倍率的影响

反应温度对吸水倍率的影响见图 6。从图可以看出,聚合反应对温度非常敏感,当反应温度从 70°C 升高至 85°C 时,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率迅速增加,当反应温度为 85°C 条件下,秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水倍率达到 558.4g/g;反应温度超过 85°C 后,随着反应温度继续升高,吸水倍率反而呈下降态势。这是因为当反应温度较低时,聚合反应速率小,反应不充分,不能够形成有效的吸水网络,因而影响产物的吸水能力;随着反应温度增加,聚合物网络结构逐渐形成,产物吸水倍率逐渐增加;但当温度过高时,分解反应速率迅速加快,由于淀粉的自由基聚合反应速率过快时极易发生爆聚,造成反应进行不充分,最终影响秸秆纤维素系高吸水性树脂的吸水性能。

2.2 FT-IR 分析

秸秆纤维素系高吸水性树脂的 FT-IR 谱图见图 7。从图可以看出,波数 3600~3700cm⁻¹ 处应为高岭土—OH 特征峰,波数 1408、1364cm⁻¹ 处为小麦秸秆纤维素的 C—H 振动峰,3449cm⁻¹ 处宽泛的吸收峰可能由于小麦秸秆纤维素的一OH 伸缩振动峰和 AA 的一NH₂ 吸收峰叠加形成^[14-15],2931cm⁻¹

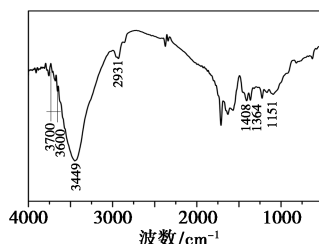


图 7 秸秆纤维素系高吸水性树脂的 FT-IR 谱图

处为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2$ 的 C—H 伸缩振动峰^[16], 1151cm^{-1} 处为对称的 C—O—C 特征吸收峰, 这说明小麦秸秆纤维素和 AA 发生了接枝反应。根据上述结果可以推测, 改性高岭土、AA、小麦秸秆之间发生了接枝共聚反应。

2.3 SEM 分析

秸秆纤维素系高吸水性树脂的 SEM 图见图 8。从图可以看出, 秸秆纤维素系高吸水性树脂的表面呈现出褶皱状结构, 布满了微孔和大量凹槽, 这种结构具有较好的毛细作用, 有利于溶液中水分子渗透进入树脂颗粒的内部, 从而提高树脂的吸水速度, 因此制得的秸秆纤维素系高吸水性树脂具有较好的吸水倍率和吸水速率。

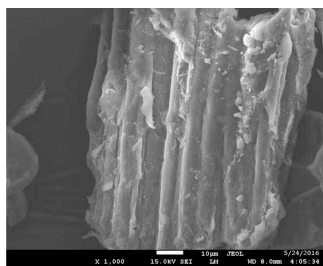


图 8 秸秆纤维素系高吸水性树脂的 SEM 图

2.4 重复吸水能力

在最佳工艺条件下, 对制得的秸秆纤维素系高吸水性树脂进行了吸水-释水-吸水实验, 实验结果表明: 秸秆纤维素系高吸水性树脂重复吸水 2 次后, 吸水倍率约为初始吸水倍率的 83%; 重复吸水 3 次后, 吸水倍率为初始吸水倍率的 74% 左右; 重复吸水 4 次后, 吸水倍率降为初始吸水倍率的 62% 左右; 重复吸水 6 次后, 其吸水效果约为初始吸水倍率的 53% 左右。上述结果表明, 制得的秸秆纤维素系高吸水性树脂具有良好的重复吸附能力, 可多次使用。

3 结论

(1) 本研究考察了水溶液聚合法制备小麦秸秆系/改性高岭土/聚丙烯酸高吸水性树脂的工艺条件, 得到最佳工艺条件为: 单体与小麦秸秆的质量比为 8, 改性高岭土质量为单体质量的 8%, 反应温度为 85°C , 引发剂和交联剂的质量分别为单体质量的 0.2% 和 0.1%, 单体中和度为 70%。在此条件下合成的高吸水性树脂吸纯水倍率达到 558.4g/g, 吸盐水倍率为 75g/g。循环吸水实验结果表明, 高吸水性树脂样品具有较好的重复吸水能力。

(2) 实验所用的主要原料为廉价矿物土和可再

生资源小麦秸秆, 大大降低了高吸水性树脂的生产成本, 具有较好的市场应用前景。

参考文献

- [1] Fanta G F, Burr R C, Russell C R, et al. Copolymers of modified starches with polyacrylonitrile[J]. Journal of Polymer Science Part (A-1) Polymer Chemistry, 1969, 7(7): 1675-1681.
- [2] Tobita H. Kinetics of network formation in free-radical crosslinking copolymerization[J]. Macromolecules, 1993, 26(20): 5427-5435.
- [3] Shibayama M, Nagai K. Shrinking kinetics of poly (N-isopropylacrylamide) gels T-jumped across their volume phase transition temperatures[J]. Macromolecules, 1999, 32(22): 7461-7468.
- [4] Tobita H. Kinetics of network formation in free-radical crosslinking copolymerization[J]. Macromolecules, 1993, 26(20): 5427-5435.
- [5] 王艳丽, 谭德新, 魏广超. AM/AMPS 高吸水性树脂的超声制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(6): 61-63.
- [6] 邹新禧. 超强吸水剂 (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 12-13.
- [7] Raju K M, Raju P. Synthesis and swelling properties of superabsorbent copolymers[J]. Advances in Polymer Technology, 2001, 20(20): 146-154.
- [8] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001, 182-206.
- [9] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1996, 53-82.
- [10] Nada A M A, Shabaka A A, Yousef M A, et al. Infrared spectroscopic and dielectric studies of swollen cellulose[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40(5/6): 731-739.
- [11] 万涛, 朱忠伟, 惠全寿, 等. 水溶液聚合高岭土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 现代化工, 2003, 23(4): 35-38.
- [12] 罗志刚, 卢其明, 谢海钦, 等. 低分子量 PAM 改性膨润土/聚合物复合保水剂研制[J]. 化学反应工程与工艺, 2011, 27(1): 68-72.
- [13] 白妮, 王爱民, 王金玺, 等. 高岭土复合聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)高吸水树脂的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(2): 47-49.
- [14] 王爱勤, 张俊平. 有机-无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006, 24-136.
- [15] 林健, 牟国栋, 杨雪. 淀粉-高岭土/聚丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂的制备和性能[J]. 科技导报, 2010, 289(14): 90-94.
- [16] 吴紫平, 索红莉, 张腾, 等. 粘土种类对聚丙烯酸偶烯酰胺高吸水树脂性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 45-47.

收稿日期: 2016-10-26

修稿日期: 2017-11-30