

均相水稻秸秆接枝物的制备及性能研究

郭 军 黄劲松 刘廷国*

(池州学院材料与化学工程系,池州 247000)

摘 要 为了有效地利用农作物秸秆,降低焚烧对环境的污染,通过超声将水稻秸秆溶解在 NaOH/尿素溶液体系中,得到均相的纤维素溶解液,其后接枝共聚制成了高吸水树脂;考察了丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、反应温度、单体与秸秆比例等因素对产品性质的影响;采用红外光谱仪和热重分析仪表征了产物的结构基团和热稳定性。结果表明:在 NaOH/尿素(6%/4%,质量分数)溶液中,采用超声将秸秆制成均相体系,在温度为 65℃,单体与秸秆质量比达到 5,AM 与 AA 质量比为 2 时,可以通过接枝共聚获得吸水倍率为 780 倍左右和吸盐水倍率为 125 倍左右的高吸水树脂。

关键词 水稻秸秆,去结晶,接枝共聚,高吸水性树脂

Preparation and property of rice straw grafted copolymer under homogeneous condition

Guo Jun Huang Jinsong Liu Tingguo

(Department of Chemistry and Food Science,Chizhou College,Chizhou 247000)

Abstract To develop straws reasonably and reduce environmental pollution,the rice straw was used to graft acrylic acid/acrylic amide to produce super absorbent polymer.It was made that wheat straw fibers efficient dissolved in NaOH/urea solution by ultrasound,a transparent homogeneous cellulose solution was successfully obtained.The effect of reaction temperature, ratio of acrylic acid to acrylic amide and ratio of monomer to wheat staw on the water absorption and salt resistance of graft copolymer were studied.The structural feature of straws and graft copolymer were also analyzed,in which FT-IR,XRD and TG were used.The study showed that when the straw fibers processed by NaOH(6wt%)/urea (4wt%) solution,the reaction temperature of 65℃,the ratio of monomer to wheat straw of 5 and the ratio of acrylic acid to acrylic amide of 2,a higher water absorbency ratio of 780 could be achieved,an salt water absorbency ratio of 125 could be reached.

Key words rice straw,decrystallization,graft copolymerization,super absorbent polymer

高吸水性树脂(SAP)具有立体三维网状结构,其形成立体网络的分子链上含有较强亲水能力的离子基团或极性基团,这些亲水基团与水分子形成离子键或氢键,通过化学吸附和物理截留,可以吸收比自身质量高达上千倍的水,且吸水快,保水能力好,广泛应用于个人卫生用品、医疗止血产品、油田脱水剂、园艺产品保鲜剂、农田保水剂、农业肥料控释剂和沙漠植树保苗剂等领域^[1-3]。

SAP 一般采用丙烯酸、丙烯酰胺进行化学聚合,或者利用淀粉、纤维素等天然多糖与丙烯酸、丙

烯酰胺等小分子物质进行接枝共聚。前一种 SAP 在自然界中难以降解,对石油资源依赖程度较大,原料成本较高^[4];后一种 SAP 不但绿色、环保、成本低、易降解,且具有较少的化学试剂残留和较高的舒适度,近年来在个人卫生用品应用领域发展较快^[5]。但是,在农业保水或肥料控释等其他对产品纯度要求不高的领域,其时效较短,如淀粉系 SAP 在农田降解较快^[6]。另外,纤维素系 SAP 的成本较高,因此本研究拟直接使用秸秆进行接枝,以降低 SAP 的生产成本并提高其性能。

基金项目:国家青年基金(51403024);安徽高校自然科学基金项目(KJ2015A282)

作者简介:郭军(1981-),男,博士,讲师,主要从事天然大分子的吸附机理研究。

联系人:刘廷国。

据李琮^[7]报道,我国每年大约产生 7 亿 t 农作物秸秆,由于近年我国经济发展水平提高,农村已经很少再使用农作物秸秆作为生活燃料,大部分秸秆在田里进行直接焚烧,严重污染环境,因此合理利用开发秸秆资源是目前亟待解决的课题^[8]。

目前对秸秆直接接枝共聚制取 SAP 的报道较多,如谭凤芝等^[9]将玉米秸秆与丙烯酸接枝制备 SAP,其吸去离子水和生理盐水倍数分别为 291 和 49 g/g;罗雷等^[10]利用马来酸改性后的小麦秸秆接枝丙烯酸和丙烯酰胺,所制 SAP 的吸水率为 781 g/g。目前报道的秸秆制备 SAP 的方法大部分都对秸秆进行了前处理,目的是使秸秆去结晶化,本研究在前人研究的基础上,采用超声震荡成功的将水稻秸秆(RS)溶解在 NaOH/尿素溶液体系中,在较短的时间内就可以得到均相小麦秸秆溶解液。在 NaOH/尿素-秸秆溶液体系中,丙烯酸和丙烯酰胺为单体,与秸秆中的大分子成功的发生了接枝共聚反应,可制备性能较优越的、适用于农田抗旱的保水剂。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

水稻秸秆(RS),池州市郊区;丙烯酸(AA,分析纯)、NaOH(分析纯)、6%尿素、丙烯酰胺(AM,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸钾(分析纯)、硫酸亚铁、硫酸(分析纯)、氨水、无水乙醇(分析纯)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),阿拉丁试剂有限公司。

超级恒温水浴锅(SYC-15 型),上海申顺生物科技有限公司;电子天平(AR1140 型),梅特勒-托利多仪器科学有限公司;超微粉碎机(Wk-150A 型),山东华晨有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nexus-470 型),美国 Thermo Nicolet 公司;X 射线粉末衍射仪(XRD, D/X-2800 型),丹东浩元仪器有限公司;热重仪器(TG, TG8210 型),日本 Rigaku Thermo Plus 公司。

1.2 接枝共聚物的制备

1.2.1 小麦秸秆的溶解

NaOH/尿素法溶解:将 RS 剪成长约 3 cm 的长条状,粉碎机粉碎,过 60 目筛;取 24 g NaOH、16 g 尿素和 360 mL 去离子水混合均匀配制成 NaOH/尿素溶液(6%/4%, wt, 质量分数,下同),在 5℃下进

行超声,解聚 RS 中的纤维素,搅拌 15 min 后,即可得到含有 RS 的清亮溶液。

1.2.2 纤维素接枝共聚制备高吸水性树脂

在溶解秸秆的 NaOH/尿素溶液体系中,搅拌下加入取一定量的 AA(中和度 80%) 和 AM 搅拌 10 min,加入阻聚剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺,充分搅拌均匀后,置于一定温度下水浴加热 0.5 h 同时搅拌,再加入一定量的过硫酸钾,搅拌均匀后,置于一定温度下水浴反应,待烧杯中的液体变成固体继续加热 1 h,直至成为固体。

将固体粗产物在 60℃下烘干,粉碎,采用乙醚作溶剂,索氏抽提器中抽提 4 h,除去均聚物中未反应的单体,待乙醚挥发后,在 40℃下干燥至恒重,得到纯的接枝共聚物。

1.3 测试条件

FT-IR:44 个波数分辨率,扫描 32 次,KBr 压片制样。

XRD: Ni 片滤波, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,管压 40 kV,管流 20 mA,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,衍射角 2θ 为 $6 \sim 50^\circ$ 。

TG: 温度范围 $25 \sim 550^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气保护,参比物为空坩埚。

1.4 吸水性能测试

准确称取 0.2000 g 纯化后的接枝共聚物粉末于 800 mL 烧杯中,加入 500 mL 去离子水(M_0 , g)或 50 mL 生理盐水(M_0 , g),待聚合物充分溶胀后用 100 目筛网过滤,收集滤出的水(M_1 , g),由式(1)计算共聚物的吸水倍率(Q , g/g,其中,吸去离子水倍率为 Q_d ,吸盐水倍率为 Q_s)。

$$Q = (M_0 - M_1)/0.2000 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为 RS 和接枝共聚物的 FT-IR 谱图。由图可知, 3500cm^{-1} 附近为多糖的—OH 伸缩振动特征吸收峰,接枝共聚物在 1447 和 1384cm^{-1} 处出现—COONa 基团的特征谱带,在 1718cm^{-1} 处有较明显的—COOH 基团中 C=O 的伸缩振动吸收峰;在 1436 和 1164cm^{-1} 处出现 AM 的特征吸收峰, $3500 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 处可能是叔胺盐的 N—H 键振动引起的吸收峰^[11],而 RS 粉末则没有这些吸收峰,RS 和接枝共聚物在 613cm^{-1} 处都有纤维

素的一 CH_2 摇摆振动吸收峰,在 1037cm^{-1} 处都有纤维素的 $\beta\text{-C}-\text{O}-\text{C}$ 非对称伸缩振动峰。FT-IR 结果表明,该吸水树脂为 RS-AA-AM 型接枝共聚物^[2]。

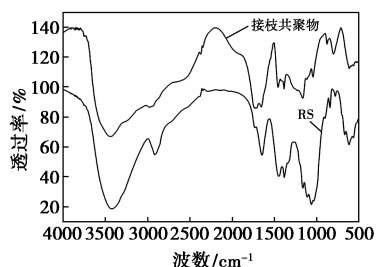


图 1 RS 和接枝共聚物的 FT-IR 谱图

2.1.2 XRD 分析

试样的 XRD 谱图如图 2 所示。由图可知,RS 在 $2\theta=23.08^\circ$ 处有较窄的衍射峰,表明未经处理的 RS 含有结晶区,经过 NaOH /尿素溶液低温处理后,其在 2θ 范围内形成了较宽的弥散峰[图 2(b)],表明 RS 纤维分子链间有规则的氢键被碱液破坏了,导致结晶区减少。而在图 2(c)中,接枝共聚物峰的宽度进一步变宽,表明 RS 在接枝共聚后,变为无定形区,合成后的 RS 纤维为无定形结构,聚合物内部无结晶区,形成此结构的原因可能是 RS 在 NaOH /尿素溶液体系中发生了氢键破坏,结构因此变得松散,单体小分子物质能够渗入松散的纤维素分子内部,导致纤维素接枝共聚的反应发生在无定形区中。接枝反应物把低结晶度的纤维素分子间的距离拉开,影响了纤维素大分子的排列,使接枝反应

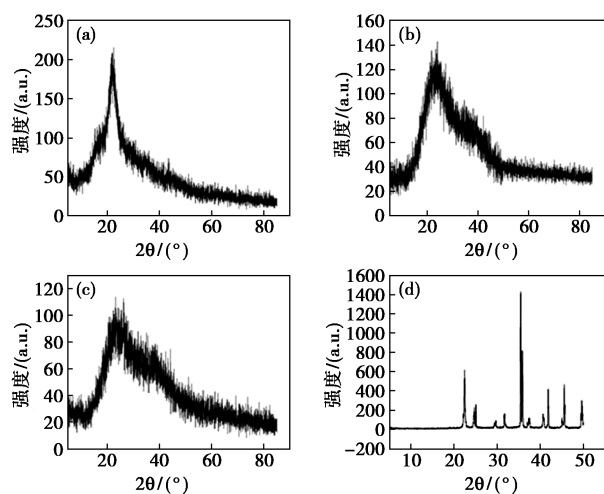


图 2 试样的 XRD 谱图

[(a)RS;(b)经过 NaOH /尿素溶液低温处理的 RS;

(c)接枝共聚物;(d)尿素]

后的结晶区消失,AA 和 AM 的接枝率得到提高,同时提高了接枝共聚物的吸水性能^[12];接枝共聚物的 XRD 谱图中并没有出现如图 2(d)的尿素衍射峰,说明在自由基引发聚合的产物中,其聚合物分子链的对称性和规整性都比较差,RS 纤维素与单体形成的立体网状结构为无定型结构,使得尿素均匀分配在无定型结构树脂中。XRD 谱图结果证明有接枝共聚物生成。

2.1.3 TG 分析

取 $5.00\sim 6.00\text{mg}$ 烘干后的接枝共聚物进行 TG 测试,结果如图 3 所示。由图可知,在 180°C 以下时,由于样品中水分的蒸发,导致树脂和纤维素都有一个很小的热失重现象^[13]。而图中接枝共聚物的热分解曲线不够平滑,说明反应过程复杂。纤维素的最初热分解温度大致在 225°C ,于 480°C 分解完全;而接枝共聚物的最初热分解温度大致在 205°C ,于 570°C 分解完全。因此,在相同条件下接枝共聚物要比纤维素率先分解,说明纤维素的热稳定性要好于接枝共聚物,这可能是由于纤维素接枝 AA 导致其分子间氢键的键能降低,热稳定性变差。

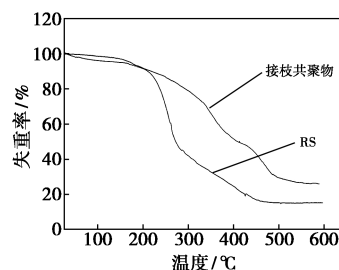


图 3 接枝共聚物的 TG 曲线图

2.2 各因素对接枝共聚物性能的影响

2.2.1 单体对接枝共聚物吸水性能的影响

单体配比(AM:AA)对接枝共聚物吸水性能的影响如图 4 所示。由图可知,AM:AA=1.5 时接枝共聚物的 Q_d 最高,而 Q_s 却一直增长,可能原因是由于随着 AM 用量的增加,接枝共聚物的酰胺基相应增多。一方面由于酰胺基是非离子型亲水基团,与水以氢键方式结合,电解质中离子强度的变化对其吸水能力影响不大,对含电解质的溶液或其他非纯水溶液更具有吸收性,使 RS-AM-AA 接枝共聚物的耐盐性较强;另一方面可能是随着酰胺基位点的增多,一 COONa 基团减少,酰胺基— CONH 基团不参与形成渗透压,只有一 COONa 基团参与形成

渗透压,使胶体内外渗透压减小,从而引起吸水树脂吸去离子水的能力下降^[14]。因此,优选 AM:AA=2 进行实验考察。

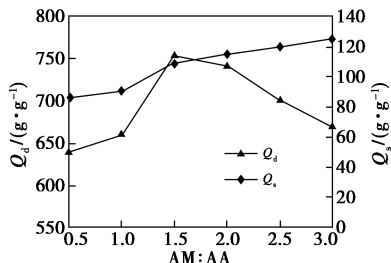


图 4 单体配比(AM:AA)对接枝共聚物吸水性能的影响

2.2.2 反应温度对接枝共聚物吸水性能的影响

反应温度对接枝共聚物吸水性能的影响如图 5 所示。由图可知,随着温度的升高,吸水能力随之增大,这可能是因为过硫酸钾属于热分解型引发剂,在浓度一定时候,温度越高,分解速率越快,分解产生的初级自由基越多,链引发和链交联都容易形成,所以产物能形成较好的三维立体网状结构^[15],其吸去离子水/盐水倍率也较高;当反应温度过高的时候,链终止和链转移速率加快,聚合反应过快进行,交联点密度变大,交联度较高,链长变短,结构变得紧密,在水中极性水分子吸附的时候,导致张力过大,难以快速和大量的吸附水分子^[16]。因此,优选温度为 65℃ 进行实验考察。

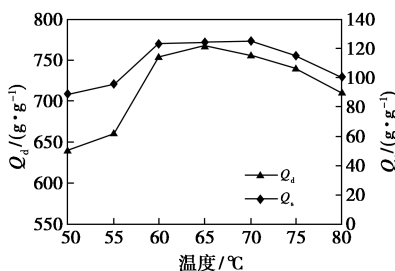


图 5 温度对接枝共聚物吸水性能的影响

2.2.3 单体与秸秆配比(RS:AA)对接枝共聚物吸水性能的影响

在 65℃, AM:AA=2 时,单体与秸秆配比(RS:AA)对接枝共聚物吸水性能的影响如图 6 所示。由图可知,RS:AA=5 时,接枝共聚物的 Q_d 和 Q_s 都最大;RS:AA<5 时,接枝共聚物的 Q_d 和 Q_s 随着单体含量的增大而增大,说明单体量少时,体系中预处理后的秸秆粉末所占比例较大,交联度不够,形成的链长较短,难以形成完整的三维立体网状结

构,其吸水性能较差, Q_d 和 Q_s 下降;单体浓度过大时候,均聚反应加快,交联度过高,自聚现象较严重,形成的三维网状结构致密,容积小,吸水时表面张力过高,阻力较大,不同基团的协同效应不明显,对体系吸水后膨胀的形状约束较大,产品的 Q_d 和 Q_s 较低^[17]。因此,RS:AA=5 时吸盐率最高,可能这个比率时树脂的网状结构对水分子的物理截留能力较强。

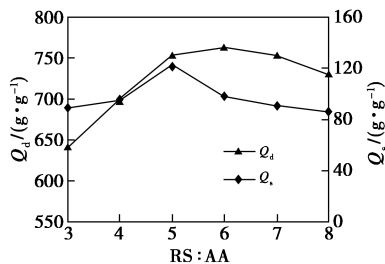


图 6 RS:AA 对接枝共聚物吸水性能的影响

2.2.4 正交试验分析

考察 AM:AA、反应温度和 RS:AA 对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响,设计三因素三水平的正交试验,如表 1 所示。

表 1 三因素三水平正交试验

因素	1 水平	2 水平	3 水平
A RS:AA/(g·g ⁻¹)	5	6	7
B 反应温度/℃	55	60	65
C AM:AA/(g·g ⁻¹)	1.0	1.5	2.0

由表可知,影响接枝共聚物 Q_d 的关键因素的顺序为温度>RS:AA>AM:AA;对接枝共聚物 Q_s 影响最大因素是 AM:AA。反应初始阶段为链引发、链增长反应,交联发生在反应后一阶段,反应温度过低,其链增长速率过慢,形成的均聚物过多,交联点少,随着温度的升高,分子动能增大,其交联度升高,接枝产物结构过于致密,交联点过高^[18],因此 65℃ 时,接枝共聚物的性能较为理想;AM:AA 过低时,酰胺基—CONH 较少,吸水动力依赖于—COONa 形成的渗透压,水合方式主要靠离子键,随着 AA 比例的增大,水合方式以氢键方式结合增加,从而 Q_s 增大^[19-20],因此 AM:AA=2 时较合适。

正交试验设计及结果如表 2 所示。由表可知,最优条件为温度 65℃,RS:AA=5,AM:AA=2,此条件下可以获得吸水倍率为 780 倍左右和吸盐倍率为 125 倍左右的接枝共聚物。

表 2 正交试验设计及结果分析

编号	A RS:AA/ (g·g ⁻¹)	B 反应温度/ ℃	C AM:AA/ (g·g ⁻¹)	Q _d / (g·g ⁻¹)	Q _s / (g·g ⁻¹)
1	5	55	1.0	689	90
2	5	60	1.5	756	102
3	5	65	2.0	707	122
4	6	55	1.5	678	96
5	6	60	2.0	689	119
6	6	65	1.0	696	95
7	7	55	2.0	674	107
8	7	60	1.0	721	93
9	7	65	1.5	691	95
k ₁	717	680	702		
k ₂	688	719	708		
k ₃	695	698	690		
R ₁	29	39	18		
k ₁ '	105	98	93		
k ₂ '	103	105	98		
k ₃ '	98	104	116		
R ₂	7	7	23		

3 结论

S-AM-AA 型接枝共聚物具有良好的吸水倍数和吸盐水倍数;在 NaOH/尿素溶液中,低温条件下用超声可制成均相体系;在 NaOH/尿素均相体系中进行反应,温度为 65℃,单体与秸秆质量比为 5, AM:AA=2 时,可以获得吸水倍率为 780 倍左右和吸盐水倍率为 125 倍左右的产品。

参考文献

- [1] Zou W, Yu L, Liu X, et al. Effects of amylose/amylopectin ratio on starch-based superabsorbent polymers [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1583-1588.
- [2] Zhang Y, Li X, Li H, et al. Thermal and rheological properties of cellulose-graft-polyacrylamide synthesized by in situ graft copolymerization [J]. RSC Advances, 2013, 3(29): 11732-11737.
- [3] Liu J, Wang Q, Wang A. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(2): 166-173.
- [4] Kiatkamjornwong S, Meechai N. Enhancement of the grafting performance and of the water absorption of cassava starch graft copolymer by gamma radiation [J]. Radiation Physics

and Chemistry, 1997, 49(6): 689-696.

- [5] Miao M, Jiang H, Jiang B, et al. Structure and functional properties of starches from Chinese ginkgo (Ginkgo biloba L.) nuts [J]. Food Research International, 2012, 49(1): 303-310.
- [6] Liang R, Yuan H, Xi G, et al. Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(2): 181-187.
- [7] 李琮. 生物基材料技术产业化渐行渐近 [J]. 中国石油和化工, 2008, 15(3): 23-24.
- [8] 贺龙强, 刘中阳. 麦秸秆纤维素接枝丙烯酸制备高吸水性树脂的研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(22): 13549-13550, 13552.
- [9] 谭凤芝, 曹亚峰, 李沅, 等. 利用玉米秸秆制备高吸水树脂 [J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(5): 362-365.
- [10] 罗雷, 万涛, 熊磊, 等. 小麦秸秆接枝 AA/AM 高吸水树脂的结构及性能 [J]. 广州化工, 2013, 41(4): 60-63.
- [11] Liu T, Qian L, Li B, et al. Homogeneous synthesis of chitin-based acrylate superabsorbents in NaOH/urea solution [J]. Carbohydr Polym, 2013, 94(1): 261-271.
- [12] McKee J R, Huokuna J, Martikainen L, et al. Molecular engineering of fracture energy dissipating sacrificial bonds into cellulose nanocrystal nanocomposites [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53(20): 5049-5053.
- [13] Abdel-Aal S E, Gad Y H, Dessouki A M. Use of rice straw and radiation-modified maize starch/acrylonitrile in the treatment of wastewater [J]. J Hazard Mater, 2006, 129(1-3): 204-215.
- [14] Lepoutre P, Hui S H, Robertson A A. The water absorbency of hydrolyzed polyacrylonitrile-grafted cellulose fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1973, 17(10): 3143-3156.
- [15] Ma Z, Li Q, Yue Q, et al. Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on wheat straw [J]. Bioresour Technol, 2011, 102(3): 2853-2858.
- [16] Pourjavadi A, Amini-Fazl M S. Optimized synthesis of carrageenan-graft-poly(sodium acrylate) superabsorbent hydrogel using the Taguchi method and investigation of its metal ion absorption [J]. Polymer International, 2007, 56(2): 283-289.
- [17] Liu Z, Miao Y, Wang Z, 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(1): 131-135.
- [18] El-Rehim H A A, Hegazy E S A, Diao D A. Characterization of super-absorbent material based on carboxymethylcellulose sodium salt prepared by electron beam irradiation [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2006, 43(1): 101-113.
- [19] Kiatkamjornwong S, Chomsaksakul W, Sonsuk M. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 59(4): 413-427.
- [20] Wan T, Huang R, Zhao Q, et al. Synthesis of wheat straw composite superabsorbent [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5): 3404-3410.

收稿日期: 2016-06-06