

均相条件下的水稻秸秆-丙烯酸-丙烯酰胺 三元共聚物的性能研究

郭 军^{1,2} 吴小说¹ 刘廷国¹ 黄劲松¹

(1.池州学院材料与化学工程学院,池州 247000;
2.江南大学食品科学与技术国家重点实验室,无锡 214122)

摘 要 为了得到绿色环保,吸盐率较高的农业用保水剂(SAR),以 ^{60}Co - γ 射线辐照引发均相水稻秸秆接枝共聚,采用红外光谱对水稻秸秆、预处理水稻秸秆和高吸水树脂进行结构表征,探讨了辐照剂量、丙烯酰胺与丙烯酸比例、秸秆与单体配比对树脂吸水倍率和吸盐水倍率的影响,并进行了保水性能测试。结果表明:低温 NaOH+尿素溶液处理后的秸秆,辐照剂量为 6kGy,秸秆与单体比为 1:9,丙烯酰胺与丙烯酸比为 1.5 时可以达到 760 倍的吸去离子水倍率和 130 倍 0.9%吸盐水倍率,克服了传统方法接枝率低、能耗高、污染重和保水性差等难题。

关键词 辐照,水稻秸秆,接枝,吸水剂,耐盐性

Preparation of super water absorption resin using acrylic acid grafted onto rice straw by irradiation

Guo Jun^{1,2} Wu Xiaoshuo¹ Liu Tingguo¹ Huang Jinsong¹

(1.College of Material Science and Chemical Engineering,Chizhou College,Chizhou 247000;
2.State Key Laboratory of Food Science and Technology,Jiangnan University,Wuxi 214122)

Abstract To develop the green agricultural using superabsorbent resin(SAR),a simultaneous irradiation technique of ^{60}Co - γ gamma rays was utilized to graft acrylic acid and acrylic amide on to straws.The character and properties of straws,preprocessed straws and SAR were expressed by FT-IR.The parameters of dose of irradiation, monomer-to-straw ratio,the acrylamide-to-acrylic acid ratio,the ability of copolymer to retain absorbed water including the ratio of water absorption and salt resistance of SAR were studied.The study indicated that when the synthesis condition were the straw fiber processed by NaOH and urea solution at the low temperature,the irradiation dose of 6kGy,the monomer to straw ratio of 1:9 and the acrylamide-to-acrylic acid ratio of 1.5,the water absorbency ratio of 760 could be obtained,and the salt water absorbency ratio of 130 could be achieved.Which got over the problems of traditional method of higher energy consumption,more serious pollution,low graft rate and poorer water retention.

Key words irradiation, rice straw, graft, water absorption, stability in saline

水稻秸秆是我国主要的农作物秸秆之一,具有产量高、可再生等优点^[1],随着农民生活水平提高,农作物秸秆已经不再用作生活燃料,而是焚烧,对环境产生了较严重的污染^[2-4]。水稻秸秆中有含量高达 35%的纤维素^[5-6],纤维素大分子由单糖聚合而成,具有较高的聚合度,并且具有超螺旋、链状结构,分子链之间含有大量氢键^[7-9]。

秸秆纤维素含有大量氢键,形成牢固的结晶区,使其不可能像淀粉那样通过加热糊化去结晶,目前报道的秸秆接枝制取高吸水性树脂(SAP)的反应体

系大都不能形成均相体系,因此秸秆纤维素在 SAP 合成方面受到较大的限制,如冯志鑫等^[10]用葵花秸秆制备的 SAP 吸水率为 293 倍,吸生理盐水量为 31 倍。Qi 等^[11]对纤维素的低温 NaOH+尿素体系处理秸秆可以有效溶解结晶纤维素,破坏秸秆结晶区。

SAP 具有立体网状结构,内部含有亲水的羟基、氨基等基团,也含有羧酸钠等能增强渗透压的基团,其立体网状结构还可以对水分子进行物理截留^[12-13],具有较好的吸附性和控释性^[14],通常用来

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

作者简介:郭军(1981-),男,讲师,主要研究方向为天然大分子吸附。

做农业用的保水剂和肥料控释剂^[15]。传统 SAP 的生产大量使用单体小分子聚合而成,对环境有一定的污染。目前已有报道利用秸秆制成 SAP^[16-17],降低了合成 SAP 对环境的污染;同时具有较高的耐盐性和对肥料小分子的控释性,如覃莉莉等^[18]改性玉米秸秆中的纤维素成功接枝共聚制备了 SAP,因此利用秸秆制备 SAP 具有广泛的应用前景。

秸秆纤维素接枝共聚合成的 SAP 中含有大量的羟基、羧基、酰胺基等基团,吸水后与水分子形成氢键和离子键,具有较强的亲水性能。另外,含有秸秆的接枝共聚物三维立体网状结构对水分子也有很强的束缚、物理截留作用,可以迅速吸收和固定倍率达几百倍甚至上千倍的水,在引入能与水分子形成离子键和氢键的丙烯酰胺与丙烯酸后,树脂离子化和极化能力都得到了增强,其内外渗透压、网内水合能力都得到了提高,从而导致其不但吸水能力增强,耐盐性也得到增强。

本实验拟采用 NaOH/尿素溶液溶解水稻秸秆,有效破坏了水稻秸秆结晶区的氢键,使单体小分子有效接触到秸秆纤维素分子链内部,形成均相体系,增强了接枝程度,导致秸秆溶液在接枝共聚反应前,使纤维素大分子链内部 β -单糖能够与丙烯酰胺等单体物质充分接触,其接枝率和交联度都能得到提高,形成的三维网状立体结构更加均匀、有效,增强了吸水能力和对尿素的包埋均匀度。

传统催化剂一般是使用化学试剂,且在加热保温条件下反应,能耗高,残留较大,本实验以 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线为引发剂,不用加热,无残留,解决了化学催化剂的催化不均匀、能耗高的缺点。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

水稻秸秆,合肥;丙烯酸(AA,分析纯);氢氧化钠(NaOH,分析纯);0.9% NaCl 溶液;尿素(Urea); N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(分析纯); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐照源,合肥(国家)林业辐照中心,活度 20 万 Ci,单栅板状,吸收剂量率使用重铬酸盐剂量计标定。

恒温水浴锅(SYC-15 型),河北润联科技有限公司;超微粉碎机(WK-150A 型),济南达威机械有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,8700 型),美国 Thermo Nicolet 公司。

1.2 树脂的制备

1.2.1 水稻秸秆的消晶化

秸秆溶液的制取:将秸秆粉碎,过 100 目筛,放入 NaOH 与尿素水溶液中,在 -10°C 下放置 12h,过滤得到澄清透明褐色溶液。

去结晶秸秆粉末的制取:取上述秸秆溶液,加入无水乙醇,过滤,然后于 105°C 下烘干。

1.2.2 反应体系的制备

量取一定量的上述秸秆溶液于烧杯中,取一定量丙烯酸,缓慢加入秸秆溶液中,当中和度达到 80% 时,再加入尿素溶液和丙烯酰胺溶液,搅拌均匀,加入阻聚剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,同时加入交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺,充分搅拌均匀后,送入辐照车间。

1.2.3 辐照聚合

将样品分装在一次塑料杯子里,置于辐照车间设定的位置,设定不同的剂量率和辐照时间,进行辐照聚合。

1.3 样品分析

1.3.1 样品纯化

将接枝后样品切割成 1cm^3 丁块,于 70°C 下烘干,粉碎机粉碎,用无水乙醇作溶剂洗涤除去均聚物,待乙醇挥发后,在 60°C 烘箱中干燥至恒重。

1.3.2 FT-IR 分析

kBr 压片制样,分辨率为 44cm^{-1} ,扫描 32 次。

1.3.3 吸水率和吸盐率的测定

称取 0.2000g 树脂于 500mL 烧杯中,加入 500mL 去离子水或 50mL 0.9% NaCl 溶液(M_0 , g),待树脂充分溶胀后用 100 目筛网滤掉多余的水,收集未吸收的水(M_1 , g),由式(1)计算树脂吸收去离子水倍率(Q_d , g/g)或吸 0.9% NaCl 溶液倍率(Q_s , g/g)。

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

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

水稻秸秆和接枝共聚物的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,水稻秸秆和接枝共聚物在 3420cm^{-1} 处都有纤维素糖基环上 OH 的伸缩振动峰, 2919cm^{-1} 处都有 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动峰。在水稻秸秆的 FT-IR 谱图中, 1640cm^{-1} 处为纤维素中缩醛的环氧羰基伸缩振动峰, 1384 和 1380cm^{-1} 处为戊半缩醛中羰基的对称伸缩振动峰, 1062 和 1040cm^{-1} 处为纤维素链上 β -1,4-糖苷键的伸缩振动峰。因此,水

稻秸秆的主要成分为纤维素。在接枝共聚物的 FT-IR 谱图中, 1740cm^{-1} 处为树脂丙烯酸基团的羰基伸缩振动峰, 1643 和 1380cm^{-1} 处为丙烯酰胺的酰胺基特征吸收峰, 1040cm^{-1} 处的峰表明树脂内纤维素的 β -1,4-糖苷-O-原子摇摆振动峰变弱, 表明树脂中纤维素的含量低于在秸秆中。由此证明, 秸秆纤维素和单体活性小分子进行共辐照时, 发生了接枝共聚, 产物为秸秆纤维-丙烯酸-丙烯酰胺接枝共聚物。

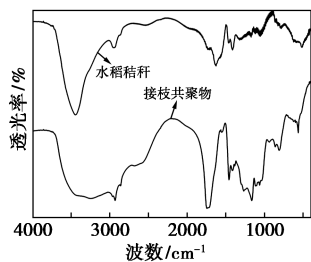


图1 水稻秸秆和接枝共聚物的 FT-IR 谱图

2.2 辐照剂量对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响

辐照剂量对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响见图2。由图可知, 辐照剂量在 6kGy 时, Q_d 和 Q_s 最大, 比单纯丙烯酸与糊化淀粉接枝共聚达到的最大值还要大, 可能是因为秸秆内纤维素 β 葡聚糖中—OH 没有淀粉 α 葡聚糖中—OH 的活性强; 在 6 或 7.5kGy 辐照剂量时, Q_d 和 Q_s 变化不大; 辐照剂量达到 9 或 12kGy 时, Q_d 和 Q_s 随着辐照剂量增加而下降。这是因为 γ 射线辐照催化的接枝反应没有选择性, 一般会引起活性单体间的均聚, 接枝聚合生成的均聚物具有空间位阻效应, 阻止了活性单体小分子与纤维素 β 葡聚糖中—OH 的接触, 从而在 6 或 7.5kGy 辐照剂量时, 其 Q_d 和 Q_s 随着辐照剂量增长而并没有变大。而 9 或 12kGy 辐照剂量时, 随着辐照剂量增加, Q_d 和 Q_s 却在减少, 可能是因为长时间辐照, 纤维素降解, 接枝聚合后树脂的立体网状结构不够完整, 导致 Q_d 和 Q_s 略有减小。

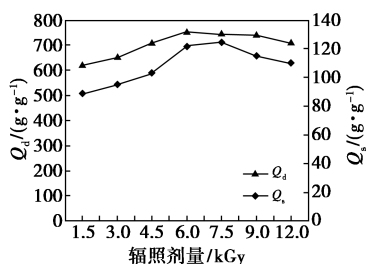


图2 辐照剂量对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响

2.3 单体比例对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响

单体比例对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响见图3。由图可知, 丙烯酰胺与丙烯酸比为 1.5 时接枝共

聚物的 Q_s 最高, 而 Q_d 却没有达到最大值, 丙烯酰胺量较大时, 接枝共聚物的酰胺基相应较多, 酰胺基属于非离子型强极性亲水基团, 溶液中离子浓度的变化对其酰胺基的极性影响不大, 因此对含离子的溶液或其他溶液吸收能力较强。纤维素-丙烯酸盐型树脂中的羧基虽然极性很强, 但是其为离子键, 与正电荷离子结合后其树脂体系内外渗透压迅速降低。树脂内外离子浓度平衡后将不再吸水, 接枝共聚物所含的基团种类对树脂吸收含有离子的溶液具有较大的影响。研究发现, 秸秆-丙烯酰胺-丙烯酸接枝共聚物具有较优越的耐盐性。

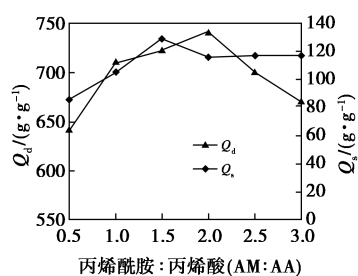


图3 单体比例对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响

2.4 秸秆与单体比对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响

秸秆与单体比对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响见图4。由图可知, 秸秆与单体 (AM, AA) 比为 $1:9$ 时, 其 Q_d 和 Q_s 达到最大; 在 $1:5$ 和 $1:7$ 时, 单体比例较小, 接枝率低, 立体网状结构不够完整, 吸水能力低, 物理截留水的能力也很弱; 因此在 $1:9$ 之前, 接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 值随单体比例的增大而增大。秸秆与单体比为 $1:11$ 、 $1:13$ 和 $1:15$ 时, Q_d 略有下降, Q_s 迅速下降, 可能是单体含量过大时, 均聚反应过快, 产品中均聚物比例较高, 丙烯酰胺与丙烯酸基团的协同效应较差, 接枝共聚物吸水膨胀的约束作用较大; 另外, 秸秆比例过低时, 纤维素含量较小, 以纤维素多糖为骨架的接枝共聚物不足以形成立体网状结构, 主要网络结构为聚合性较强的聚丙烯酸、丙烯酰胺链, 其内部交联度过高, 交联点较致密, 导致 Q_d 和 Q_s 变低。实验表明, 秸秆与单体比为 $1:9$ 时,

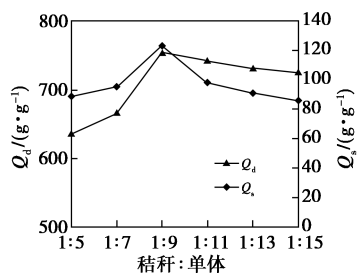


图4 秸秆与单体比对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响

接枝共聚物的 Q_d 和 Q_s 最高,吸水后的机械强度适中。

2.5 交联剂用量对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响

交联剂用量对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响见图 5。由图可知,交联剂用量较低时,接枝共聚物的交联点少,难以形成有效的三立体网状结构,接枝共聚物吸水后,易溶于水,硬度较低, Q_d 和 Q_s 都较低;当交联剂用量增大时,接枝共聚物的立体交联点增加,网孔密度变大,均匀网状结构建立,对水分子的截留能力变强,—OH 和—NH₂ 等极性基团分布均匀,能够与水分子充分接触,吸水后的接枝共聚物迅速膨胀;当交联剂用量进一步加大时,其交联点过于密集,网孔致密,导致表面张力变大,接枝共聚物分子链的移动受到约束,水分子难以进入其内部,导致 Q_d 和 Q_s 变低。因此,当交联剂用量为 1.2%,接枝共聚物 Q_s 和 Q_d 最大。

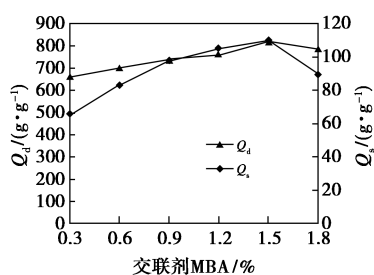


图 5 交联剂用量对接枝共聚物 Q_d 和 Q_s 的影响

综上,最佳制备工艺为:辐照剂量为 6kGy,秸秆与单体比为 1:9,丙烯酰胺与丙烯酸比为 1.5,在此工艺下可以获得 Q_d 和 Q_s 分别为 760 倍和 130 倍的 SAP。

3 结论

通过单因素试验,得出制备秸秆高吸水树脂的最佳方法:NaOH+尿素低温(−10℃)放置 12h,得到均相体系,加入丙烯酸,当中和度达到 80%时,再加入丙烯酰胺(防止丙烯酰胺在碱液中降解,因此先加丙烯酸中和碱液)。最佳制备工艺为辐照剂量为 6kGy,秸秆与单体比为 1:9,丙烯酰胺与丙烯酸比为 1.5,可以获得吸去离子水倍率为 760 倍和吸盐倍率 130 倍的 SAP,比其他文献有明显的提高^[19]。

参考文献

[1] 方放,李想,石祖梁,等.黄淮海地区农作物秸秆资源分布及利用结构分析[J].农业工程学报,2015,31(2):228-234.
[2] Talebnia F, Karakashev D, Angelidaki I. Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation[J]. Bioresource Technology, 2010, 101:

4744-4753.

[3] 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: 131-135.
[4] Wan T, Huang R, Zhao Q, et al. Synthesis of wheat straw composite superabsorbent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 130: 3404-3410.
[5] Karimi K, Kheradmandinia S, Taherzadeh M J. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis[J]. Biomass & Bioenergy, 2006, 30: 247-253.
[6] Binod P, Sindhu R, Singhanian R R, et al. Bioethanol production from rice straw: an overview [J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 4767-4774.
[7] Cai J, Zhang L, Zhou J, et al. Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25: 1558-1562.
[8] Alouloua F, Boufi S, Labidi M. Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution[J]. Separation & Purification Technology, 2006, 52: 332-342.
[9] Yan L, Zhao Y, Qing G U, et al. Isolation of highly purity cellulose from wheat straw using a modified aqueous biphasic system[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2012, 6: 282-291.
[10] 冯志鑫,商平,刘美荣,等.几种因素对葵花秸秆髓制备高吸水树脂的研究[J].化工科技,2009,17(3):5-8.
[11] Qi H, Yang Q, Zhang L, et al. The dissolution of cellulose in NaOH-based aqueous system by two-step process[J]. Cellulose, 2011, 18: 237-245.
[12] Pourjavadi A, Harzandi A M, Hosseinzadeh H. Modified carrageenan 3. synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization of acrylic acid onto kappa-carrageenan in air[J]. European Polymer Journal, 2004, 40: 1363-1370.
[13] Guo M, Liu M, Zhan F, et al. Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(12): 4206-4211.
[14] 龙明策,王鹏,郑彤,等.高吸水性树脂溶胀热力学及吸水机理[J].化学通报,2002,65(10):705-709.
[15] 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.
[16] 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.
[17] Liu J, Wang Q, Wang A. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70: 166-173.
[18] 覃莉莉,万涛,熊磊,等.改性玉米秸秆复合高吸水树脂的尿素吸收及缓释性能[J].农业工程学报,2013,29(21):188-193.
[19] 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.

收稿日期:2016-04-25