

富含纤维素类农作物秆与丙烯酸 接枝共聚制备高倍率吸水树脂

王存国¹, 何丽霞¹, 董献国¹, 高晓平¹, 刘维¹, 董晓臣^{1,2}, 袁涛¹, 张军¹

(1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042;

2. 浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027)

摘要 用棉花秆、麦秆和玉米秆等富含纤维素类农作物秆与丙烯酸接枝共聚制备了高倍率的吸水树脂. 研究了不同水质(去离子水、自来水及雨水)对接枝产物吸水性能的影响. 采用棉花秆、麦秆、玉米秆与丙烯酸的接枝产物对去离子水的吸水倍率分别为 930, 790 和 630 g/g, 对自来水的吸水倍率分别为 670, 350 和 250 g/g, 用玉米秆/地瓜淀粉混合物制备的接枝产物对雨水的吸水倍率为 540 g/g. 为棉花秆、麦秆及玉米秆等富含纤维素的农作物秆的深加工与应用开辟了一条途径.

关键词 吸水树脂; 纤维素; 丙烯酸; 接枝共聚; 农作物秆

中图分类号 O636 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)09-1787-04

自 Fanta 等^[1]首次以硝酸铈铵作引发剂,使淀粉与丙烯腈接枝共聚得到淀粉接枝丙烯腈共聚物以来,高倍率吸水树脂已成为人们研究的重点之一^[2~5]. 由于它具有良好的吸水^[6,7]及保水性能^[8],在抗旱保肥、保墒、沙漠绿化、植树造林、食品加工以及化妆品等领域中显示出良好的应用前景,因而已被广泛地应用于农业、园林、建筑、涂料、石油化工及卫生材料等方面,成为继化肥、农药、薄膜之后第四大农用化学品^[9]. 本文应用棉花秆、麦秆、玉米秆等富含纤维素的农作物秆与丙烯酸接枝共聚,制备出高倍率的吸水树脂,对其结构进行了表征,研究了不同种类农作物秆及不同水质(去离子水、自来水及雨水)等因素对接枝产物吸水性能的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Magna750 型傅里叶变换红外分光光度计(美国 Nicolet 公司);微型高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);丙烯酸(AA)(天津市博迪化工有限公司);过硫酸钾(上海化学试剂总厂);硫代硫酸钠(北京化工厂);*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(默克尔精细化学品有限公司);食用玉米淀粉(青岛晋生食品有限公司);食用地瓜淀粉(山东金城股份有限公司),棉花秆、麦秆、玉米秆(山东高密农作物).

1.2 高倍率吸水树脂的制备

将农作物秆烘干,粉碎成 200 目粉状,称取 3 g 粉料与 120 mL 去离子水混合,搅拌均匀,加入到三口烧瓶中,再加入 24 g 丙烯酸单体及少量过硫酸钾-硫代硫酸钠氧化还原引发剂和 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺交联剂,在氮气环境中,于 100 °C 以下恒温搅拌. 待反应物呈粘稠糊状后,继续搅拌 30 min,然后降低到一定反应温度,待体系成为溶胶后,停止搅拌并关闭氮气,反应 0.5~2 h,取出凝胶物,用剪刀剪成碎片,于 70 °C 恒温干燥.

1.3 接枝共聚物的提纯

将接枝共聚物烘干、粉碎、过筛,用滤网包裹放入索氏提取器中,用 1,4-二氧六环抽提 48 h,除去

收稿日期: 2007-04-02.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50176021)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(批准号: 2005BS09002)和国家留学归国人员科研启动基金资助.

联系人简介: 王存国,男,博士,教授,从事功能高分子材料理论与应用研究. E-mail: cunguow@yahoo.com

产物中的丙烯酸均聚物, 于 50 °C 烘干.

1.4 接枝率和吸水性能的测定

纤维素接枝物的接枝率 (GR) 为接枝支链占纤维素基质的质量分数:

$$GR(\%) = [(m_c - m_0)/m_0] \times 100\%$$

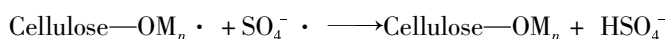
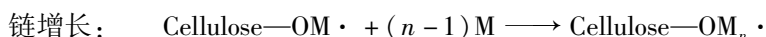
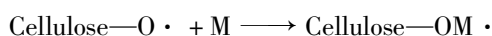
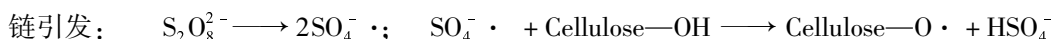
式中, m_c 为抽提后接枝纤维素样品的质量; m_0 为接枝前纤维素样品的质量.

样品经烘干后用粉碎机粉碎, 取 60 目以上的颗粒, 待干燥恒重后称取 0.5 g 样品, 放入 500 mL 烧杯中, 加水, 经过一定时间后, 用 40 目的网袋过滤, 直至 30 s 内无水滴滤出为准, 称取过滤物质量, 该质量与吸水前样品的质量比即为该吸水树脂的吸水倍率 (按每克吸水树脂的吸水克数计算).

2 结果与讨论

2.1 过硫酸钾引发机理

过硫酸钾是引发效率较高且重现性较好的引发剂, 其氧化性较弱, 引发速度慢, 反应时间长, 反应所需温度比较高, 但在反应过程中无剧烈的温度变化, 易于控制. 过硫酸钾引发体系在引发反应过程中首先生成 $SO_4^{\cdot -}$ 离子自由基, 然后纤维素葡萄糖单元上的羟基被氧化成 Cellulose—O· 自由基, 纤维素自由基在丙烯酸单体存在下引发接枝聚合, 形成接枝链. 其接枝过程可描述为



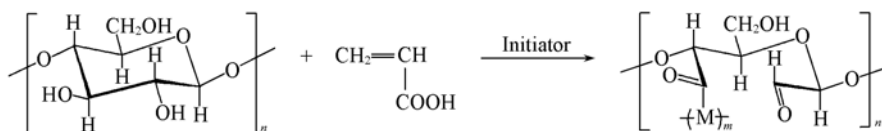
2.2 不同农作物秆接枝产物对去离子水吸水倍率与时间的关系

从图 1 可见, 在最初 0.5 ~ 1 h 之间, 接枝产物的吸水倍率迅速增加, 达到一定值后, 吸水倍率趋于饱和; 用纯棉花秆粉聚合的接枝产物对去离子水的吸水倍率最高, 达到 930 g/g, 用麦秆粉和玉米秆粉的接枝产物对吸去离子水倍率分别为 790 和 630 g/g; 我们认为, 不同农作物秆粉的吸水倍率不同, 与不同农作物秆中纤维素的百分含量不同有关. 表 1 为利用硫酸法和盐酸水解法测定的不同农作物秆中木质素、纤维素和半纤维素的含量. 可见, 棉花秆中所含纤维素的含量最高, 吸水倍率也最高; 玉米秆中所含纤维素的含量最低, 因而吸水倍率也最低.

Table 1 Contents of celluloses for different plants

Type	w(Lignin) (%)	w(Hemicellulose) (%)	w(Cellulose) (%)
Corn stalk	23	26	40
Wheat stalk	28	27	42
Cotton stalk	21	23	48

纤维素由 D-葡萄糖单元通过 β -1,4 糖苷键连接而成, 这种键的排列较淀粉的 α -1,4 糖苷键更加坚固和稳定. 另外由于纤维素分子存在链上活泼羟基, 使其能与丙烯酸单体进行接枝共聚反应, 形成接枝共聚纤维素, 亲水的基团可使接枝产物吸水达自身质量的数百倍至数千倍, 因而可制得高倍率吸水树脂. 纤维素接枝共聚反应如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Reaction model of cellulose with acrylic acid by graft co-polymerization

M: repeat unit of poly(acrylic acid).

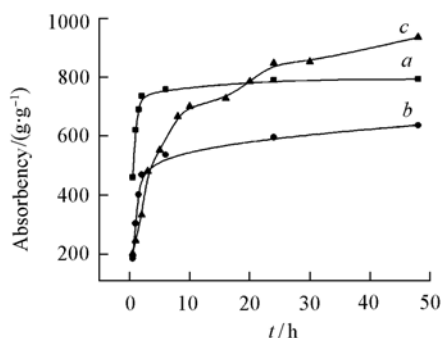


Fig. 1 Different celluloses' absorbencies of de-ionized water

a. Wheat stalk powder; b. corn stalk powder; c. cotton stalk powder.

2.3 不同农作物秆接枝产物对自来水吸水倍率与时间的关系

图2为棉花秆粉、麦秆粉和玉米秆粉分别与丙烯酸的接枝产物对自来水的吸水倍率.与吸去离子水相比(图1),在最初阶段,吸水速度变得较缓,随着时间的延长,最终吸自来水倍率分别比吸去离子水倍率都明显降低,其中棉花秆粉的吸自来水倍率为670 g/g,麦秆粉和玉米秆粉的吸自来水倍率分别为350和250 g/g.这与自来水中含有大量的电解质离子有关,盐效应的存在减小了吸水树脂的渗透压,从而使吸水量下降.

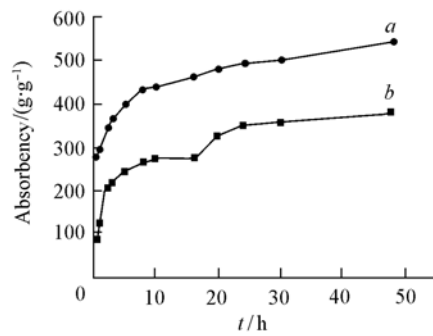
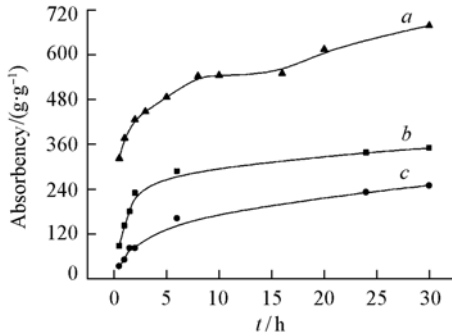


Fig. 2 Different celluloses' absorbencies of running water

Fig. 3 Relation of rainwater absorbency and time

a. Cotton stalk powder; b. wheat stalk powder; c. corn stalk powder.

a. Corn stalk powder/sweet potato starch; b. cotton stalk powder.

2.4 不同纤维素接枝产物对雨水吸水倍率与时间的关系

为了充分利用丰富的玉米秆资源,提高其吸水倍率,用玉米秆粉和地瓜淀粉(质量比3:2)混合物与丙烯酸进行接枝共聚,与纯棉花秆对比,测试其对雨水的吸水倍率,实验结果见图3.可见,在最初的5 h内,随着时间的增加,产物的吸水倍率迅速增大;在10~20 h之间,产物的吸水倍率增加较为缓慢;20 h后,产物的吸水倍率基本趋于稳定.从图3可知,玉米秆和地瓜淀粉混合后与丙烯酸的接枝产物吸雨水的吸水倍率达到540 g/g,高于纯棉花秆对雨水的吸水倍率(380 g/g).由以上结果可见,纯棉花秆中纤维素含量较高,其接枝聚合物也有较高的吸水倍率;玉米秆中纤维素含量较低,因而纯玉米秆吸水倍率也较低,但玉米秆粉和一定比例的地瓜淀粉混合后,其接枝物的吸水能力显著提高.这是玉米秆中短链的纤维素分子和地瓜淀粉中长链的淀粉分子的共同作用,使二者能够较好地糊化,使吸水倍率提高.如果所加的淀粉过少,则与纤维素类秆粉不能同时糊化,影响吸水能力;如果所加的淀粉过多,则二者糊化后所得产物的交联度过大,由Flory-Huggins公式^[10]可知,交联度提高,吸水能力会显著降低.因此在制备吸水性树脂时,要控制好交联度的大小.

2.5 接枝率的测定及接枝共聚产物红外光谱表征

称取一定量已烘干的未加交联剂的聚合物放入索氏提取器中抽提48 h后称重.按接枝率计算公式算出玉米秆、麦秆和棉花秆的接枝率分别为77%,82%和89%.可见,棉花秆纤维素的接枝率最高,玉米秆纤维素的接枝率较低,这与棉花秆中纤维素的含量较高及玉米秆中纤维素的含量较低有关.

图4(A)为用1,4-二氧六环对地瓜淀粉与丙烯酸接枝共聚物抽提48 h,分离出接枝产物中的丙烯酸均聚物后,得到的接枝产物的IR谱图.可见,在1247,808和619 cm^{-1} 处保留了淀粉中葡萄糖分子的C—O—C等特征吸收峰的同时,在1720 cm^{-1} 处出现丙烯酸多聚体C=O特征吸收峰,而丙烯酸在

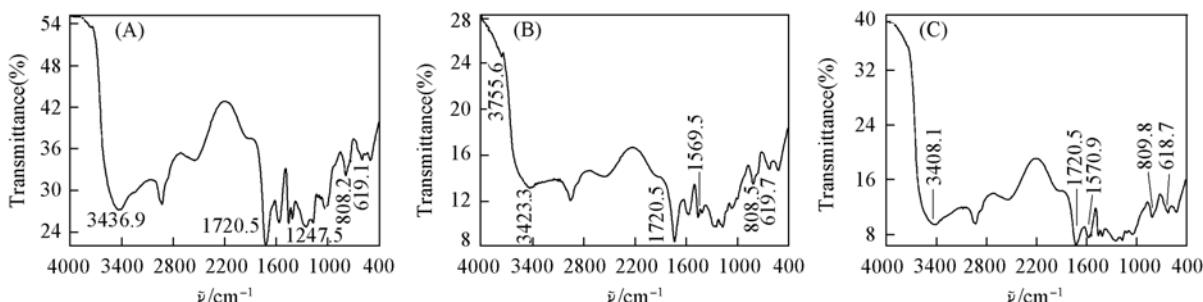


Fig. 4 FTIR spectra of copolymers of sweet potato starch(A), corn plant(B) and cotton plant(C) with AA

3400 cm^{-1} 处强度很大的—OH峰已变小, 呈现为 3436 cm^{-1} 处中低强度的峰, 说明大部分丙烯酸单体已与淀粉接枝, 形成共聚物. 图 4(B)和(C)分别是玉米秆和棉花秆与丙烯酸接枝产物的 IR 谱图. 可以看出, 丙烯酸在 3400 cm^{-1} 处强度很大的—OH峰已变小, 分别在 3423 和 3408 cm^{-1} 处呈现出丙烯酸中低强度的羟基特征吸收峰; 另外由图 4(B)可见, 原纤维素在 3755 cm^{-1} 处的较强的游离羟基峰已变得很微弱, 而且在图 4(C)中已消失, 只在 1560 和 1570 cm^{-1} 处呈现纤维素部分特征吸收峰, 说明纤维素与丙烯酸已接枝共聚.

通过不同种类的农作物秆与丙烯酸接枝共聚, 用纯棉花秆制备的吸水树脂对去离子水、自来水和雨水的吸水倍率分别可达到 930, 670 和 380 g/g; 用麦秆和玉米秆的接枝产物吸去离子水倍率分别为 790 和 630 g/g; 在三种秸秆中, 棉花秆的吸水倍率最高, 这与棉花秆中纤维素的含量较高有关. 用玉米秆和地瓜淀粉(质量比 3:2)混合物制备的接枝产物对雨水吸水倍率可达 540 g/g, 远远高于纯玉米秆对自来水的吸水倍率(250 g/g). 同种吸水树脂对去离子水和自来水及雨水的吸水倍率的不同, 是因为自来水和雨水中含有大量的电解质离子, 盐效应的存在减小了吸水树脂的渗透压, 使吸水量下降. 以上研究对棉花秆、麦秆、玉米秆等富含纤维素农作物秆的深加工与应用开辟了一条途径.

参 考 文 献

- [1] Fanta G. F., Bun R. C., Russel C. R. J. Polym. Sci., Part A-1 [J], 1969, 7: 1675—1681
- [2] Stout E. I. J. Appl. Polym. Sci. [J], 1977, 21: 2565—2573
- [3] Wolf F., Mallon H. J., Cerlach H. Starch [J], 1980, 32: 229—231
- [4] Raju K. M., Raju P. Advances in Polymer Technology [J], 2001, 20(2): 146—154
- [5] YAN Li-Kai(颜力凯), LAN Ya-Qian(兰亚乾), SU Zhong-Min(苏忠民), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2003, 24(2): 297—300
- [6] Fanta G. F. J. Appl. Polym. Sci. [J], 1982, 27(7): 2731—2737
- [7] LIU Ting-Dong(刘廷栋), LIU Jing(刘京). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报) [J], 1994, (3): 181—185
- [8] ZHOU Zu-Kang(周祖康). Basement of Colloid Chemistry(胶体化学基础) [M], Beijing: Beijing University Press, 1987: 238—265
- [9] ZHANG Xiao-Hong(张小红), CUI Bi-Jiang(崔笔江), CUI Ying-De(崔英德). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展) [J], 2003, 22(6): 602—605
- [10] Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry [M], New York: Cornell University Press, 1954

Preparation and Properties of Superabsorbent by Graft Co-polymerization of Acrylic Acid onto Different Celluloses of Crops Stems

WANG Cun-Guo^{1*}, HE Li-Xia¹, DONG Xian-Guo¹, GAO Xiao-Ping¹,
LIU Wei¹, DONG Xiao-Chen^{1,2}, YUAN Tao¹, ZHANG Jun¹

- (1. School of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Rubber-plastics and Engineering of Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
2. Faculty of Materials and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract The different celluloses of crops stalks such as corn, cotton and wheat stem were studied by graft copolymerization with acrylic acid. Many factors, such as ratios of starch to cellulose, de-ionized water, running water and rain water, which affected the absorbency of copolymers, were researched. The copolymer prepared from cotton stem cellulose and acrylic acid can absorb de-ionized water 930 g/g, running water 670 g/g, and rain water 380 g/g. The copolymer of corn crop cellulose and sweet potato starch(3:2, mass ratio) with acrylic acid can absorb rain water 540 g/g.

Keywords Superabsorbent; Cellulose; Acrylic acid; Graft copolymer; Crop stem

(Ed.: W, Z)