利用小麦秸秆制备的保水剂性能研究

张慧瑛[1]，樊丹阳[2]，卢妹妹[1]，贾鸿娜[1]，郝军元[1]

（1.河西学院，农业与生物技术学院，甘肃 张掖 734000；2.山丹军马场自然保护站，甘肃 张掖 734000）

摘　要：[目的] 以小麦秸秆纤维素接枝丙烯酸制备保水剂，并检测各因素对保水剂吸水性能的影响，探索制备保水剂的最佳反应条件，以期制备出成本低，降解性好，保水性高的新型保水剂。[方法] 采用水溶液聚合法制备保水剂，并通过单因素试验和正交试验来确定最佳反应条件，对合成产物的吸液倍率、保水性能和表观形态进行测定与表征。[结果] 温度为 70 ℃，去离子水用量为 160 ml，2.0%N，N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)用量为 9 ml，引发剂(过硫酸钾：硫代硫酸钠＝3∶1) 与丙烯酸单体比为 2.0%，丙烯酸中和度为 70%，反应时间为 1 h，合成的保水剂具有较高的吸水或盐水倍率，1 g 保水剂吸 0.9%NaCl 溶液 41.2 g/g，吸去离子水 430.9 g/g。红外光谱分析和电镜扫描结果表明，保水剂胶体接枝聚合成功，胶体具有良好的表面形态。[结论] 制备的保水剂吸液速率快、重复吸水效果较好。保水剂在氯化铁溶液中吸水倍率最高，达到 113 g/g。复合离子溶液中，在离子浓度为 1 g/L 时吸水倍率最高达 57 g/g。

关键词：纤维素；接枝共聚；小麦秸秆；保水剂；吸水倍率

文献标识码：B　　**文章编号**：1000-288X(2017)02-0193-06　　**中图分类号**：S482.99

文献参数：张慧瑛，樊丹阳，卢妹妹，等.利用小麦秸秆制备的保水剂性能研究[J].水土保持通报，2017，37(2)：193-198. DOI：10.13961/j.cnki.stbctb.2017.02.030；Zhang Huiying，Fan Danyang，Lu Meimei，et al. Synthesis and Water-holding Performance of Water Retaining Agent Made from Wheat Straw[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation，2017，37(2)：193-198. DOI：10.13961/j.cnki.stbctb.2017.02.030

Synthesis and Water-holding Performance of Water Retaining Agent Made from Wheat Straw

ZHANG Huiying[1]，FAN Danyang[2]，LU Meimei[1]，JIA Hongna[1]，HAO Junyuan[1]

（1. *College of Agriculture and Biotechnology，Hexi University，Zhangye，Gansu* 734000，*China*；
2. *Natural Station of Shandan County，Zhangye，Gansu* 734000，*China*）

Abstract：[Objective] In order to create an excellent water-holding material，using wheat straw as raw material，acrylic acid(AA) as graft monomers，the N，N'-methylene bisacrylamide as crosslinker and the potassium peroxydisulfate as free radical evocating agent，the super absorbent polymer was prepared by water solution polymerization. [Methods] The optimized reaction conditions were determined based on a single factor and an orthogonal experiment. In addition，the absorbency，retaining capacity and surface morphology of the obtained water retention agent in the experiment were characterized. [Results] Optimal reaction conditions were as follows：temperature 70 ℃，deionized water 160 ml，2%N，N-methylene double acrylamide solution 9 ml，initiator accounted for acrylic monomer 2%，degree of neutralization of AA was 70%，reaction time was 1 h. Under this experimental conditions，the water retention agent had stronger water absorbency，and the 1 g dry super absorbent polymer can absorb water 41.2 g/g in 0.9% NaCl solution and 430.9 g/g in distilled water. The colloid graft polymerization of water retention agent was successful，and the surface morphology was good. [Conclusion] Super absorbent polymer has faster fluid and good characteristics of water

收稿日期：2016-09-19　　**修回日期**：2016-10-21

资助项目：河西学院校长资助项目“以柠檬酸渣为原料生产微生态高蛋白饲料的研究”(XZ200814)；甘肃省高校河西走廊特色资源利用省级重点实验室项目(XZ1014)；甘肃省科技支撑计划项目(1104FKCG118)

第一作者：张慧瑛(1975—)，女(汉族)，甘肃省临泽县人，硕士，副教授，主要从事生物质资源利用研究。E-mail：zhy20001101@126.com。

通讯作者：郝军元(1976—)，男(汉族)，甘肃省武威市人，博士，副教授，主要从事生物质资源利用研究。E-mail：hwh071401@126.com。

retention and reuse. The product can absorb water 113 g/g in ferric chloride solution of the different ions solution and the maximum water absorption was 57 g/g in compound ion solution.

Keywords: cellulose; graft copolymerization; wheat straw; super absorbent polymer; liquid absorption rate

保水剂是一种具有超强吸水、保水性能的高分子聚合物,能够吸收自身重量百倍甚至千倍的水分,并且可反复吸水[1],在稳定土壤结构,抑制土壤水分流失及促进植物生长发育等方面效果显著。目前农用保水剂根据原材料的不同,可分为3类:淀粉类、合成树脂类和纤维素类[2-3]。其中,合成树脂类保水剂保水性能好,但降解性差;淀粉类保水剂原料来源广,但耐霉性差;相比之下,虽然纤维素类保水剂吸水率略低,但由于其具有原料来源广泛、成本低、生物可降解性好等特点,已成为近年研究开发的热点。研究发现,植物秸秆含有丰富的纤维素和部分半纤维素,经化学改性后可作为接枝交联骨架材料[4]。进一步研究发现,以秸秆纤维素为原料合成的保水剂可显著抑制水分流失。然而,中国的植物秸秆通常都被焚烧或者废弃处理,这不仅严重污染环境同时也造成资源浪费[5]。因此,利用植物秸秆制备保水剂,不仅使天然资源得到有效利用,降低保水剂的生产成本,还可以提高保水剂的生物可降解性。本研究以小麦秸秆纤维素接枝丙烯酸制备保水剂,并检测各因素对保水剂吸水性能的影响,探索制备保水剂的最佳反应条件,以期制备低成本、降解性好、保水性高的新型保水剂。

1 材料与方法

1.1 原料与主要试剂

以小麦秸秆为原料。主要试剂为:丙烯酸(AA),过硫酸钾,硫代硫酸钠,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,NaCl,KCl,$CaCl_2$,$MgCl_2$,$FeCl_3$,均为分析纯。

1.2 主要仪器

精密电动搅拌器(金坛市恒丰仪器厂);DZF型真空干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司);FZ102植物试样粉碎机(北京科伟永兴仪器有限公司);水仙标准筛(浙江上虞市水仙仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 *保水剂的制备* 在烧杯中,称取12 g小麦秸秆,加入定量去离子水后,90 ℃水浴恒温活化30 min,降温到反应温度,加入预先用NaOH中和完毕的丙烯酸单体72 g和引发剂(过硫酸钾和硫代硫酸钠),反应一段时间后,加入一定体积2%MBAM(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺)溶液,搅拌直至反应结束。50 ℃烘干后粉碎并过筛,收集粒径在0.2~0.125 mm的保水剂颗粒。试验中各影响因素的最佳水平利用正交优化试验和单因素试验进行确定。

1.3.2 *保水剂性能检测方法* 参照相关研究[6-8],从以下几个方面对保水剂性能进行检测:(1)吸水(盐水)倍率。准确称取1.0 g保水剂样品于烧杯中,加入一定体积的去离子水或0.9%NaCl溶液,搅拌数分钟后,室温下静置12 h,使保水剂吸水饱和后,倒入100目筛网中,水平放置筛网10 min,倾斜放置10 min,以除去未吸收的水,称凝胶重量。根据公式计算吸液倍率:吸水(盐水)倍率=(吸水后凝胶重量—吸水前干样品的重量)/吸水前干样品的重量 (2)吸水(盐水)速率。准确称取1.0 g的干保水剂,加入到足量的液体(去离子水或生理盐水)中,每隔一定时间(Δt)过滤1次,称量并记下吸水后凝胶的质量,每称完一次,立即将吸水后的保水剂置于滤出的液体中。设相邻2次称量保水剂的质量差为Δm,则保水剂吸液速率的计算公式:吸液速率/〔g·(min^{-1}·g^{-1})〕(水/干保水剂)=$\Delta m/(m \cdot \Delta t)$,绘出吸液速率与时间之间的关系曲线。(3)重复吸水性。称取1.0 g干保水剂,充分吸收蒸馏水后,测定其吸水倍率,然后将吸水后的保水剂凝胶于50 ℃烘干,重新吸蒸馏水,测定吸水倍率。如此反复测量,验证保水剂重复吸水效果优劣。(4)不同离子溶液中保水剂吸水倍率比较。浓度均为1 g/L的NaCl,KCl,$CaCl_2$,$MgCl_2$,$FeCl_3$溶液,各量取体积200 ml于500 ml烧杯中,加入1 g干保水剂,搅拌均匀后静置,使保水剂充分吸液,测定吸水倍率,比较不同离子溶液中保水剂吸水倍率的差异。(5)复合离子溶液中保水剂吸水倍率比较。以NaCl,KCl,$MgCl_2$,Na_2CO_3,$NaHCO_3$混合配成浓度为1,5,10 g/L的复合离子溶液。各称量干保水剂1 g,依次加入到200 ml复合离子溶液中使其充分吸液,测定吸水倍率,比较不同浓度复合离子溶液中保水剂吸水倍率大小。

1.3.3 *结构及表面形态的表征* 分别采用扫描电子显微镜(SEM)和红外光谱仪(FT-IR)观察纤维素保水剂的的接枝聚合反应及形态变化。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 *温度对吸液倍率的影响* 试验结果显示,70 ℃下反应温和可靠,制得1 g保水剂吸水倍率为

389 g/g,吸盐水倍率为 38 g/g。60 ℃下反应产物在用酒精洗涤的过程中多数溶解,80 和 90 ℃保水剂制备过程中,当加入引发剂不久,反应剧烈,液体大量外溢。可能为反应温度较低时形成的自由基少,反应速率较慢,不能形成有效的网络结构而影响吸水率。温度太高,聚合反应过快,易形成暴聚,使接枝共聚物中接枝支链太短,影响聚合反应均匀进行,不利于空间网络结构的形成,产品部分呈水溶性[9],导致吸水倍率和吸盐水倍率下降。

2.1.2　去离子水量对吸液倍率的影响　由图 1 可知,保水剂吸水倍率随着去离子水量增加而逐渐升高,去离子水添加量为 160 ml 时达到最大吸水倍率 402.5 g/g。随后,继续增大去离子水的体积,保水剂吸水倍率下降。吸盐水倍率随去离子水体积变化先是缓慢增大后减小,同样在 160 ml 去离子水添加量时吸盐水倍率最大。反应过程发现,在去离子水加量小时,加入交联剂不久,反应易发生爆聚。

2.1.3　交联剂对吸液倍率的影响　交联剂对吸液倍率的影响(图 1)。交联剂添加量增大时,保水剂吸水倍率逐渐增加,添加量为 10 ml 时,吸水倍率达到最大。吸盐水倍率随交联剂添加量增大先增后减,同样在 10 ml 交联剂加量时,吸盐水倍率达到最大。但在交联剂加量超过 10 ml 时,反应过程发生爆聚。这是因为交联剂在反应中起交联作用,它可以将接枝丙烯酸单体的纤维素分子连接起来,进而形成网络结构。交联剂用量较少时,交联作用弱,形成吸水凝胶少,易溶于水,所以吸水(盐水)效果差[10]。交联剂用量增大时,吸水倍率反而降低,原因是聚合物网络中的交联点过多,导致交联密度增加,网络结构中微孔变小,吸水率降低[11]。

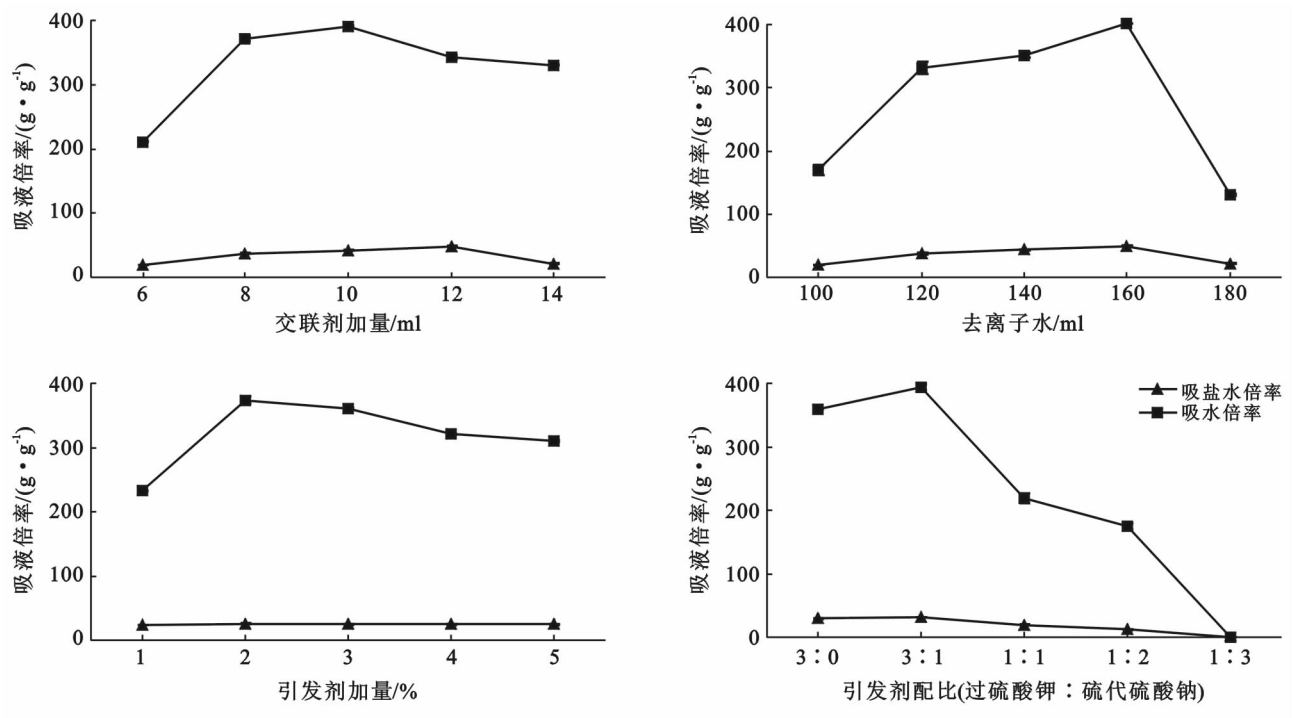


图 1　去离子水量、交联剂加量、引发剂加量和引发剂配比对吸液倍率的影响

2.1.4　引发剂添加量对吸液倍率的影响　由图 1 可知,随着引发剂加量增大,保水剂吸水倍率先增后减,吸盐水倍率变化不明显。引发剂加量为 2%时,吸水倍率达到最大值。引发剂用量太少或太多,产物吸水率均较低。这是因为引发剂用量过少时,引发剂的分解速率低,链引发反应缓慢,未反应单体较多,聚合物交联度小,故产物吸水倍率较低[12-13]。

2.1.5　引发剂配比对吸液倍率的影响　引发剂配比对吸液倍率的影响如图 1 所示,不同引发剂配比下,吸水(盐水)倍率均不同,且随着硫代硫酸钠比例增大,保水剂吸水(盐水)倍率均降低,引发剂配比 3∶1 时,吸水倍率和吸盐水倍率均达到最大值。当引发剂配比达到 1∶3 时吸水(盐水)倍率为零。

2.1.6　丙烯酸中和度对吸液倍率的影响　丙烯酸中和度对保水剂吸液倍率的影响(图 2)。结果显示,吸水(盐水)倍率随着丙烯酸中和度增大先增后减,75%中和度时达到最大值。但当中和度大于 75%时,保水剂吸水(盐水)倍率降低,在中和度＜75%的反应中会发生爆聚,且中和度越低爆聚越剧烈。其原因可能是低中和度下丙烯酸的活性大于丙烯酸盐。

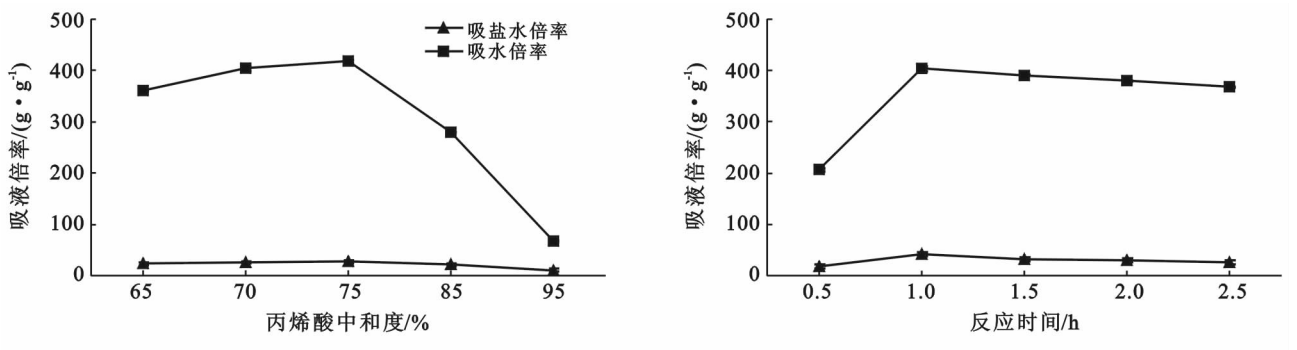


图 2 丙烯酸中和度和反应时间对吸液倍率的影响

2.1.7 *反应时间对吸液倍率的影响* 反应时间对吸液倍率的影响如图 2 所示,吸水率随着反应时间的延长先增后减,反应时间为 1 h 时,吸水倍率和吸盐水倍率达到最大。时间继续延长,保水剂的吸水倍率和吸盐水倍率反而下降。

2.2 正交试验

2.2.1 *正交试验结果* 由表 1 可知,各因子对保水剂吸盐水倍率和吸水倍率的影响大小为丙烯酸中和度对(D)保水剂吸盐水倍率和吸水倍率影响最大,其次是去离子水量(A)、交联剂加量(B)、引发剂占单体比(C)。

表 1 正交试验结果

序号	A 去离子水/ml	B 交联剂/ml	C 引发剂占单体比/%	D 中和度/%	吸盐水倍率/(g·g⁻¹)	吸水倍率/(g·g⁻¹)
1	1	1	1	1	40.9	426.8
2	1	2	2	2	3.8	380.5
3	1	3	3	3	21.0	21.1
4	2	1	2	3	37.4	392.4
5	2	2	3	1	40.4	41.6
6	2	3	1	2	32.4	34.4
7	3		3	2	30.4	32.5
8	3	2	1	3	6.4	8.8
9	3	3	2	1	37.0	38.2

2.2.2 *最优方案的确定* 正交结果可知,最优组合为 $A_2B_1C_2D_1$,即保水剂制备最优条件为:去离子水加量为 160 ml,交联剂加量为 9 ml,引发剂占单体比为 2%,丙烯酸中和度 70%。

2.2.3 *正交试验验证* 由于最优方案组合不出现在正交表中,因此对该最优方案组合进行试验验证。保水剂制备条件为:秸秆 12 g,丙烯酸单体 72 g,反应温度 70 ℃,去离子水加量为 160 ml,交联剂加量为 9 ml,引发剂(配比 3∶1)占单体比为 2%,丙烯酸中和度 70%,反应时间 1 h。重复验证 6 次,结果详见表 2,1 g 干保水剂平均吸盐水倍率为 41.2 g/g,吸水倍率为 430.9 g/g,优于正交表中的试验结果。

表 2 正交结果验证

验证次数	1	2	3	4	5	6
吸盐水倍率/(g·g⁻¹)	40.5	42.1	39.5	42.6	41.8	43.2
吸水倍率/(g·g⁻¹)	432.5	436.5	410.4	445.8	422.5	437.5

2.3 保水剂性能检测

2.3.1 *保水剂指标检测* 按农林保水剂行标 NY866-2010 要求测定相关指标,结果详见表 3。表 3 结果显示,该类保水剂除水分含量略高外,其他各项指标均符合要求。

表 3 保水剂指标检测结果

项 目	行标要求	结果
吸水倍数/(g·g⁻¹)	100～700	430.9
吸盐水(0.9%NaCl)倍数/(g·g⁻¹)	≥30.0	41.2
水分(H_2O)含量/%	≤8.0	10.00
pH 值(1∶1 000 倍稀释)	6.0～8.0	6.5

2.3.2　吸液速率曲线　由图 3 可知,保水剂吸水速率和吸盐水速率均是先快后慢,从曲线上反映出来是先增后减,不同的是吸盐水速率较快,10 min 时达到最大速率,为 3 g/(min·g)。吸水速率 15 min 达到最大,为 24 g/(min·g),其后速率随时间延长一直减小,50 min 后,吸水速率和吸盐水速率变化平稳,1 h 保水剂吸液达到饱和。

2.3.3　保水性　保水剂保水性测定结果如图 4 所示。图 4 反应了保水剂保水率与时间和温度的关系。在室温(约 20 ℃)下,随着时间延长,保水剂凝胶保水率一直在降低,但保水剂凝胶保水率降低幅度较水要小,第 7 d 结束测定时,保水率还能达到 60%左右,而水保水率已不足 50%。

从图 4 中可以看出,在 40 ℃下保水剂保水效果较差,第 4 d 测定时凝胶保水率已不足 40%,第 7 d 测定时保水率几乎为零。但是与对照相比,凝胶保水率较高。由此可见外界温度对保水剂保水效果影响明显。

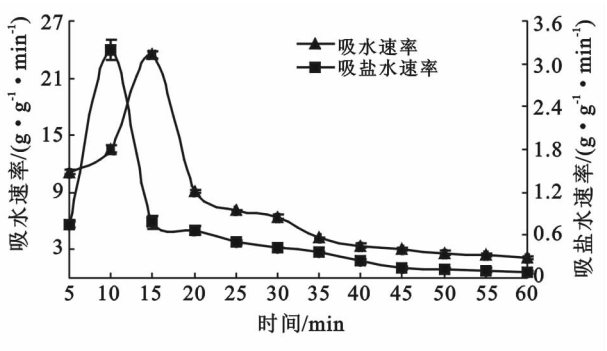


图 3　吸液速率曲线

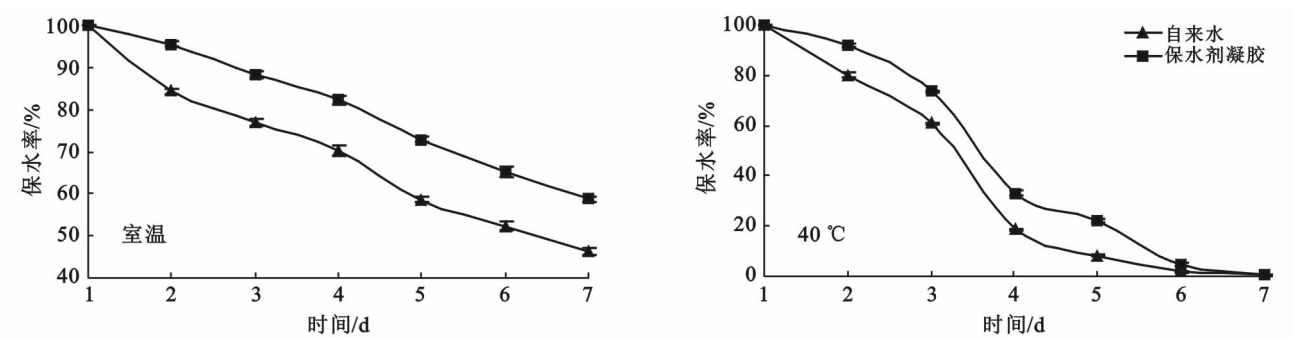


图 4　不同温度对保水剂凝胶保水效果的影响

2.3.4　重复吸水性　保水剂重复吸水的效果经检测发现,保水剂在蒸馏水中的吸水倍率随着吸水次数的增加而递减。重复吸水 5 次后,保水剂的吸水倍率相比初次吸水倍率降低了 41.3%,重复吸水 11 次后,吸水倍率已经很低。原因可能是保水剂材料交联度小,凝胶强度小,保水剂在一次吸水后部分凝胶溶解,吸水倍率降低较快[14]。

2.3.5　不同离子溶液中保水剂吸水倍率比较　保水剂在不同离子溶液中的吸水倍率如图 5a 所示。结果表明,在相同离子浓度条件下,保水剂在氯化铁溶液中吸水倍率最高,达到 113 g/g。氯化钠和氯化钾溶液中吸水倍率高于氯化镁溶液,氯化钙溶液中的吸水倍率最低。

2.3.6　复合离子溶液中保水剂吸水倍率比较　保水剂在浓度为 1,5,10 g/L 的复合离子溶液中吸水倍率结果如图 5b 所示。结果表明,保水剂在低浓度复合离子溶液中吸水倍率最高,离子浓度增大时,保水剂的吸水倍率随溶液离子浓度的增加而降低。

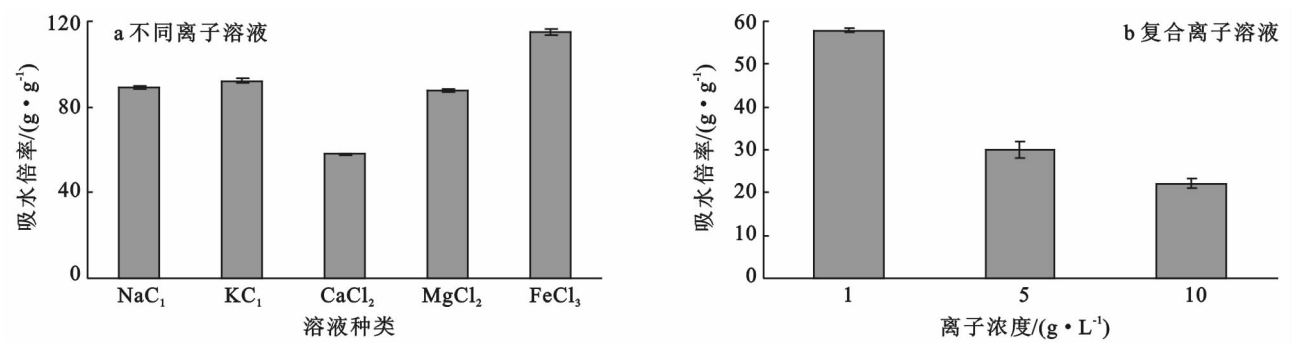


图 5　保水剂在不同离子溶液与复合离子溶液中的吸水倍率比较

2.4 秸秆纤维素吸水性树脂结构表征

2.4.1 红外吸收光谱(FT-IR) 本研究对纯化的纤维素接枝共聚物进行了红外吸收光谱(IR)检测,IR谱显示了丙烯酸基团的存在,说明接枝共聚反应的成功。

2.4.2 扫描电镜观察结果 干燥样品经表面喷金后,用扫描电子显微镜(SEM)对已合成的纤维素基土壤保水剂进行表面形貌观察。可知聚合物为网络结构,表明单体与纤维素骨架发生接枝共聚形成了多孔网络结构,提高了吸液率。

3 结论

(1) 采用水溶液聚合法制备保水剂,得到纤维素接枝丙烯酸保水剂制备的优化工艺条件为:反应温度70 ℃,去离子水160 ml,引发剂(过硫酸钾和硫代硫酸钠混合体系)占单体比为2%,引发剂配比3∶1,交联剂(2%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺溶液)9 ml,反应时间1 h。此条件下制得1 g干保水剂吸盐水倍率可达到41.2 g/g,吸水倍率达430.9 g/g。

(2) 保水剂性能检测试验表明,该保水剂吸液速率快,1 h达到吸液饱和。重复吸水效果较好。在不同离子溶液中,保水剂在氯化铁溶液中吸水倍率最高,达到113 g/g。复合离子溶液中,在离子浓度为1 g/L时吸水倍率最高达57 g/g。

(3) 本研究利用小麦秸秆制备保水剂,不仅使天然资源得到有效利用,降低保水剂的生产成本,提高保水剂的生物可降解性,同时减少环境污染。因此本方法所制备的保水剂具有较高的价值及应用前景。

[参 考 文 献]

[1] 左广玲,叶红勇,李入林,等.利用大豆秸秆制备农用保水剂及其保水性能研究[J].河南农业科学,2010(4):50-52.

[2] Krul L P, Nareiko E I, Matusevich Y I, et al. Water super absorbents based on copolymers of acrylamide with sodium acrylate[J]. Polymer Bulletin, 2000,45(2):159-165.

[3] 廖人宽,张志成,任树梅,等.化学集成调控技术对土壤水氮与玉米产量的影响[J].农业机械学报,2014,45(6):166-171.

[4] 郭焱,李小燕,李存本,等.小麦秸秆制备农用高吸水性树脂[J].精细化工,2006,23(4):322-326.

[5] Qu Changsheng, Li Bing, Wu Haisuo, et al. Controlling air pollution from straw burning in China calls for efficient recycling[J]. Environment Science Technology, 2012,46(15):7934-7936.

[6] 傅绪成,陈蒙,许庆庆,等.以大麻秸秆等废弃物为原料的农用保水剂制备研究[J].皖西学院学报,2015(5):116-120.

[7] 吴文娟,倪志刚,耿晶晶,等.纤维素接枝改性制备高吸水性树脂的研究[J].中国造纸,2006,25(12):7-10.

[8] 苗永刚,刘作新,尹光华,等.改性玉米秸秆制备农用保水剂及其性能研究[J].干旱地区农业研究,2009,27(2):213-217.

[9] 吴文娟.纤维素系高吸水性树脂的研究进展[J].纤维素科学与技术,2006,14(4):57-61.

[10] 郭焕,刘国军,张桂霞,等.淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂的性能研究[J].化工新型材料,2013,41(3):119-121.

[11] 孙琳,路乃群,王存国,等. $K_2S_2O_8$-$Na_2S_2O_3$ 引发淀粉与丙烯酸接枝产物吸水性能的主要影响因素[J].化工科技,2008,16(1):8-11.

[12] 陈日清,储富祥,金立维,等.一种耐盐保水剂的制备及其性能研究[J].南京林业大学学报:自然科学版,2006,30(2):33-37.

[13] Lim K Y, Yoon K J, Kim B C. Highly absorbable lyocell fiber spun from celluloses/hydrolyzed starch-g-PAN solution in NMMO monohydrate[J]. European Polymer Journal, 2003,39(11):2115-2120.

[14] 白文波,张浣中,宋吉青,等.保水剂重复吸水性能的比较研究[J].中国农业科技导报,2010,12(3):92-97.