

# 麦麸纤维素与腐植酸复合保水剂的制备及性能

郑艳萍, 刘芳, 孙看军, 叶鹤琳, 张丽, 刘海霞

(兰州城市学院 化学与环境工程学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:** [目的] 研究利用麦麸提取的纤维素与腐植酸共聚制备复合保水剂的方法及其性能, 以解决现有保水剂生物难降解, 成本高, 污染大, 再生性能差等问题。[方法] 采用碱法从麦麸中提取纤维素, 首次与腐植酸、丙烯酸水溶液聚合制备了复合保水剂。用扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)分别对树脂的表面形貌、热稳定性进行了表征, 考查了 NaOH、引发剂、交联剂、麦麸、腐植酸用量对复合保水剂吸水率的影响, 并对温度、不同交联剂、再生性能进行了探讨。[结果] 麦麸质量 0.15 g, 丙烯酸 20 ml, 交联剂(N,N-亚甲基双丙酰胺)的质量是丙烯酸质量的 0.03%, 引发剂的质量是丙烯酸质量的 0.8%, 腐植酸 0.1 g, NaOH 浓度 80%, 温度 80 °C 时, 吸水倍率最高, 蒸馏水达到了 989 g/g, 对地下水的吸水倍率达到了 120.34 g/g。对盐水的吸水倍率达到了 62.76 g/g。[结论] 实验方法制备的保水剂再生性能、热稳定性良好, 较文献报道的保水剂吸水效果优异, 可以在实际生产和生活中推广应用。

**关键词:** 麦麸纤维素; 腐植酸; 共聚; 保水剂

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1000-288X(2018)02-0253-05

**中图分类号:** TQ326.4, S152.7

**文献参数:** 郑艳萍, 刘芳, 孙看军, 等. 麦麸纤维素与腐植酸复合保水剂的制备及性能[J]. 水土保持通报, 2018, 38(2): 253-257. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2018.02.041. Zheng Yanping, Liu Fang, Sun Kanjun, et al. Synthesis and property of superabsorbent compound of cellulose extracted from wheat bran with humic acid[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2018, 38(2): 253-257.

## Synthesis and Property of Superabsorbent Compound of Cellulose Extracted from Wheat Bran with Humic Acid

ZHENG Yanping, LIU Fang, SUN Kanjun, YE Helin, ZHANG Li, LIU Haixia

(College of Chemistry and Environmental Science, Lanzhou City University, Lanzhou, Gansu 730070, China)

**Abstract:** [Objective] The preparation method of superabsorbent compound by copolymerization of cellulose extracted from wheat bran with humic acid and its performance were studied in order to solve the existing problems of popular water retention agents, such as difficult to biodegrade, high cost, serious pollution, poor regeneration and others. [Methods] The composite superabsorbent compound was prepared for the first time using cellulose which was extracted from wheat bran by alkali method, with humic acid as an additive and acrylic acid as monomer by polymerization in this study. Its surface morphology and thermal stability were characterized respectively by scanning electron microscopy(SEM), thermal gravity analysis(TG). The effects of dosage on sodium hydroxide, initiator, crosslinking agent, cellulose and humic acid were investigated. Moreover, the effects of temperature, different kinds of crosslinking agents and regeneration properties were also discussed. [Results] The results indicated that: when 0.15 g of cellulose and 20 ml of acrylic were inputted, the cross-linking agent (N, N-methylene double acryl amide) would be 0.03% of acrylic, the initiator will be 0.8% of acrylic. When humic acid was 0.1 g, sodium hydroxide was 80%, the reactive temperature was 80 °C, the maximum absorption rates of the superabsorbent to distilled water reached 989 g/g, to underground water and brine, the values were 120.34 g/g and 62.76 g/g. [Conclusion] The superabsorbent compound showed good thermal stability and renewable performance. In comparison with the

收稿日期: 2017-09-26

修回日期: 2017-10-15

资助项目: 兰州城市学院 2017 年度青年教师科研项目(LZCU-QN2017-24)

第一作者: 郑艳萍(1986—), 女(汉族), 甘肃省临洮县人, 实验师, 硕士研究生, 主要从事功能材料研究。E-mail: zhengyanping729@126.com。

通讯作者: 刘海霞(1985—)女, 汉族, 甘肃省秦安县人, 实验师, 硕士研究生, 主要从事功能材料研究。E-mail: lhxia2014@126.com。

similar products reported in relative references, it has better water absorbing properties, and could be popularized and applied in real life.

**Keywords:** wheat bran cellulose; humic acid; copolymerization; superabsorbent

水是人类的生命之源,但近年来由于土地沙漠化程度的加剧及淡水资源的匮乏,极大的限制了好多农作物的种植,而且好多农作物因雨水不足而减产,对于像中国可耕地面积小,人口密度大的国家来说,更好的利用土地,实现高产,才可以解决粮食问题,这时高吸水保水剂应用而生。高吸水保水剂是一类具有三维网络结构<sup>[1-2]</sup>的溶胀型高分子树脂,从合成原料上看合成类的高吸水剂因其具有吸水倍率高、速率快,价格低廉等优点<sup>[3]</sup>,深受关注,单体主要以聚丙烯酸、聚丙烯酰胺类居多,但也有许多缺点与不足,比如在聚合过程中,有效聚合比较少,树脂的凝胶强度差;对环境造成污染,难以生物降解<sup>[4]</sup>,因此寻求绿色、环保、成本低廉<sup>[5-7]</sup>的保水材料迫在眉睫,成为我们研究的趋势。龚磊等<sup>[8]</sup>利用原料易得的柚子皮粉与丙烯酸、丙烯酰胺接枝共聚制备了复合高吸水树脂,发现可以显著提高沙土的保水能力;吴杰辉<sup>[9]</sup>则系统研究了可降解的高吸水树脂,即将羧甲基纤维素钠通过自由基接枝共聚到了丙烯酸、丙烯酰胺上和淀粉接枝可降解高吸水树脂,但吸水能力一般。腐植酸,主要是动植物的遗骸,经过微生物的分解和转化,以及一系列的化学过程积累起来的,具有生物可降解性。贾振宇<sup>[10]</sup>、史俊<sup>[11]</sup>都研究了腐植酸和丙烯酸接枝的树脂,发现可提高吸水,吸盐,抗温能力及防潮性能;邹静<sup>[12]</sup>对腐植酸的保水剂进行了系统研究,吸水能力在 750 倍以上。王昱程,张玉斌等<sup>[13]</sup>制备了一种含有腐植质和羧甲基纤维素的农林保水剂,其吸水性能较好。小麦是世界上播种面积最大的谷物,中国是主要的产麦国之一,小麦的皮也叫麦麸<sup>[14]</sup>,麦麸可以经过发酵最终用来做醋,还因其具有特殊的药用价值用来食用,但其口感较差,利用率较差,人们对它的利用率还远远不够。麦麸主要由纤维素,半纤维素和木质素组成,这种天然纤维素含有许多亲水性多羟基化合物,所以具有高持水性,可以变废为宝,实现资源的合理利用。通过接枝反应,赋予纤维素一些新的功能,又不完全破坏纤维素的原有优点。本研究将提取的纤维素与腐植酸、丙烯酸共聚制备高吸水保水剂,以符合实际生产生活的需求。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

小麦麦麸(市售),腐植酸(HA),丙烯酸,N,N-亚

甲基双丙烯酰胺(MBA),过硫酸钾(KPS),氢氧化钠,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA),氯化钠,双氧水,次氯酸钠,78-1 型磁力加热搅拌器;可控温烘箱;离心机;干燥器;分析天平;Q-500E 型台式机械超声波清洗器。

### 1.2 试验方法

首先参照文献<sup>[14]</sup>的方法提取麦麸中的纤维素,即依次用自来水冲洗,热水煮沸,0.2 mol/L 的 NaOH 溶液水解,冲洗,双氧水与次氯酸钠漂白,洗涤,脱水,干燥。接着配制一定浓度的 NaOH 溶液以中和丙烯酸,称取适量已处理好的膳食纤维,加入 30 ml NaOH 的溶液,搅拌至麦麸浸湿,放入冰箱冷冻层 10 min,然后向试剂瓶中加入适量的腐植酸,在超声波中超声 10 min,使混合均匀,依次加入 20 ml 丙烯酸、交联剂及引发剂,在氮气保护下,80 ℃ 反应 3~5 h 后,即得复合高吸水保水剂,放在 70 ℃ 烘箱中烘干即可。

### 1.3 保水剂吸水率及吸盐率的测定

称取 3 组烘干的保水剂,并分别加入适量的地下水,蒸馏水,盐水(0.9% NaCl),浸泡 12 h 后,用 120 目的筛子进行过滤,放置 30 min 后称取吸水后保水剂的质量,计算出保水剂的吸水率及吸盐率。

$$Q_{(g \cdot g^{-1})} = \frac{W_{\text{吸水后树脂的质量}} - W_{\text{干树脂质量}}}{W_{\text{干树脂质量}}}$$

## 2 结果与分析

### 2.1 腐植酸对保水剂吸水倍率的影响

对腐植酸的加入是否会提高保水剂的吸水倍率进行分析,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,腐植酸的加入普遍提高了树脂的吸水倍率,因为腐植酸中含有大量羧基、羟基、氨基等功能性亲水基团,使得树脂的亲水性提高,故而可以改善产品的吸水倍率。因此我们选择将腐植酸也作为制备保水剂的原料。

表 1 腐植酸对保水剂吸水倍率的影响

	g/g		
不同测试液体	蒸馏水	地下水	盐水
无腐植酸的吸水倍率	335.00	43.48	32.40
有腐植酸的吸水倍率	464.77	72.45	33.51

### 2.2 合成保水剂最佳条件分析

采用单因素变量法依次对交联剂-N,N-亚甲基双丙烯酰胺(图 1),引发剂——过硫酸钾(图 2),纤维

素(图 3),腐植酸(图 4),氢氧化钠(图 5),温度(图 6)进行了详细探讨,以树脂的吸水倍率作为考察指标,最终优选出了合成反应的最佳反应条件。由图 1 可以看出,交联剂的加入使得树脂形成了一种三维网状结构,从而吸水而不溶解,但是随着交联剂量的不断增加,虽其刚性增加,交联点密度会增大,使得制备出的树脂吸水后成型,但是不利于水分出入,树脂的吸水倍率反而降低,这说明适度交联,有助于提高树脂的吸水倍率。由图 2 可知,在碱性水溶液中,引发剂一过硫酸钾的分解可表示为: $K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2KHSO_4 + \frac{1}{2}O_2$ ;过硫酸盐的热分解可产生硫酸氢根

离子,所产生的离子解离为氢离子和硫酸根离子,如果引发剂的含量过多,产生的自由基就会越多,聚合反应短时内接受不了大量的自由基,就会产生爆聚,若引发剂含量过少,不能使聚合反应正常有序的进行,聚合反应不充分,最终树脂的吸水倍率也较低。

从图 3—4 可以看出,纤维素与腐植酸的加入提高了树脂的吸水倍率,这是因为纤维素本身具有毛细管性和大的比表面积,就有一定的吸水能力,其亲水性较好,含有大量的羟基形成的氢键构成的氢键网络体系,将它与丙烯酸、腐植酸共聚制备保水剂,无疑同时也提高了树脂的亲水性。腐植酸是一种天然有机高分子化合物,它不是一种单一的酸,而是一个含有大量羧基、羟基和氨基等功能性基团的混合物,除此之外,它的上面还具有生理活性的自由基,这就使得它在引发剂、交联剂的存在下会与丙烯酸共聚,形成一定具有三维网状结构的高分子聚合物,从而提高聚合物的吸水倍率。对于图 5 NaOH 的影响,可以从以下两个方面来解释:①丙烯酸很不稳定,随着化学反应的进行,很容易爆聚,这样就使得有效聚合物减小,从而影响树脂的吸水倍率;若将 NaOH 先中和一部分丙烯酸,使它变成丙烯酸钠,它的稳定性会较丙烯酸提高,随着化学反应的进行,引发剂过硫酸钾会产生一部分氢离子,中和多余的 NaOH,丙烯酸会缓慢和纤维素、腐植酸聚合。②从 Flory 凝胶膨胀公式可知,影响吸水能力的一个重要因素是固定在高吸水材料上的电荷浓度,而中和度也影响了吸水材料的电荷浓度。因此可以得出,当 NaOH 浓度为 80% 时,蒸馏水和盐水的吸水树脂的吸水倍率达到最佳值,当 NaOH 的含量为 60% 时,地下水的吸水树脂的吸水倍率达到最佳。从图 6 可以看出,温度可以提高化学反应的速率,本试验是在水溶液中进行的自由基引发的聚合反应,温度对于自由基引发聚合是至关重要

的,温度低,不足以引发,温度高,引发的自由基较多,容易爆聚,因此此反应最适宜温度为 80 ℃。

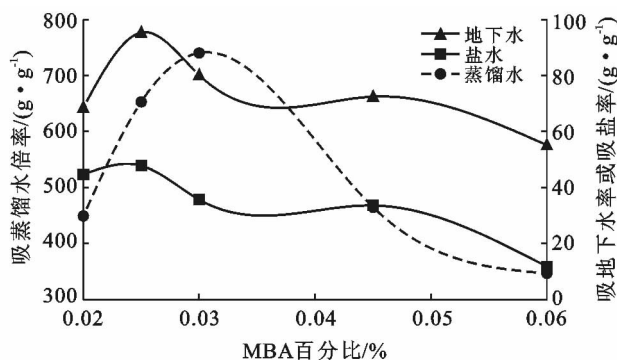


图 1 MBA 的含量对高水树脂吸水倍率的影响

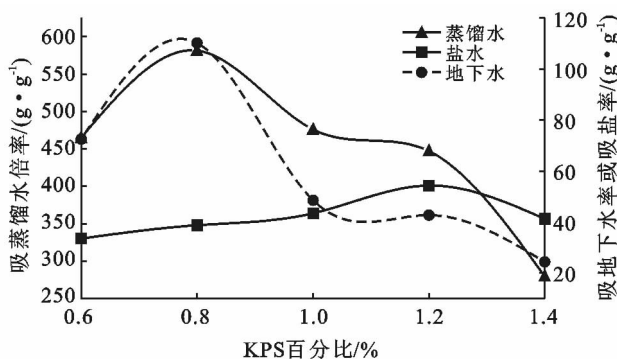


图 2 KPS 的含量对高吸水树脂吸水倍率的影响

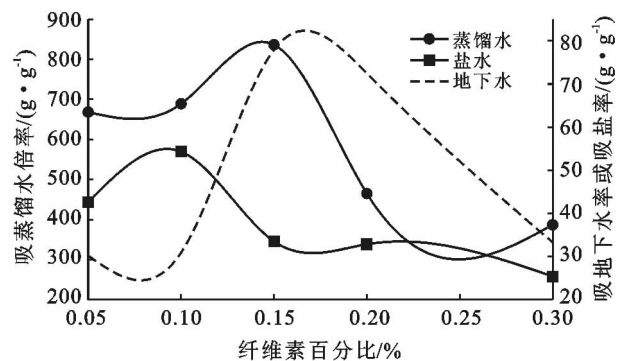


图 3 纤维素的含量对高吸水树脂吸水倍率的影响

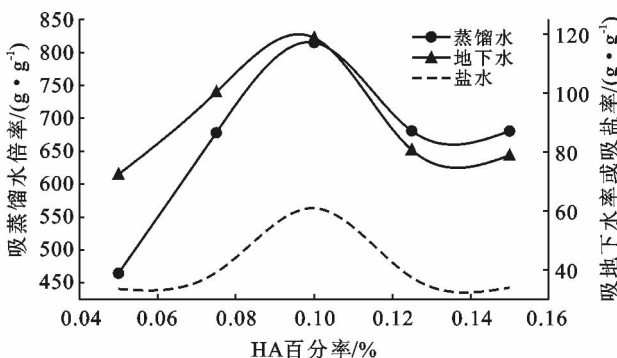


图 4 HA 的含量对高吸水树脂吸水倍率的影响

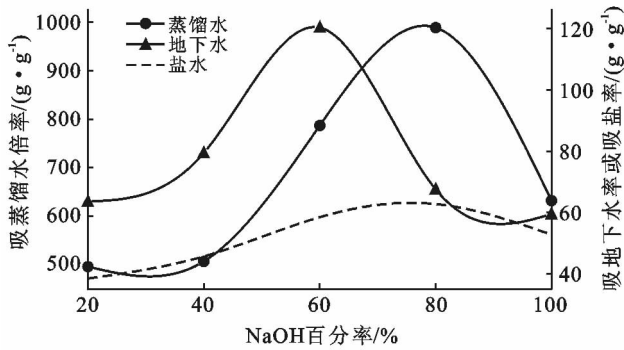


图 5 NaOH 浓度对高吸水树脂吸水倍率的影响

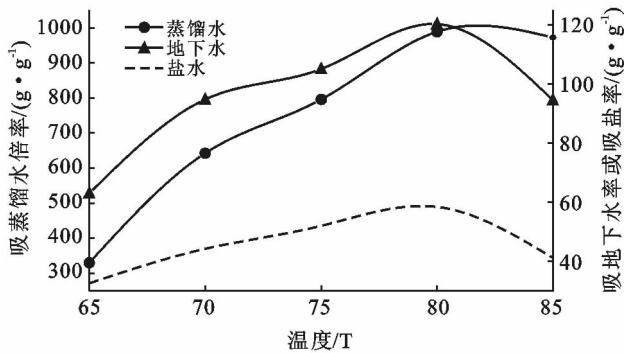


图 6 温度对高吸水树脂吸水倍率的影响

### 2.3 不同交联剂对保水剂吸水倍率的影响

为了考察不同交联剂对保水剂吸水倍率的影响,本实验固定 KPS 的质量分数为 0.8%,麦麸质量为 0.15 g,HA 的质量为 0.1 g,依次合成乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA);N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA);乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)与 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)混合交联的树脂,并对蒸馏水,地下水和盐水的吸水树脂的吸水倍率进行测试(表 2)。从表 2 可以看出,以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂时,蒸馏水,地下水,以及盐水的吸水树脂的吸水倍率都比较高。而以 EDTA 为交联剂所制得的吸水树脂,不论是蒸馏水还是地下水以及盐水,吸水树脂的吸水倍率都没有 MBA 为交联剂的高。这主要是因为 N,N-亚甲基双丙烯酰胺为水溶性交联剂,而乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)为油性交联剂,在此反应中,以 MBA 为交联剂所制得的保水剂吸水倍率更佳。

表 2 不同交联剂对吸水倍率的影响

不同类型交联剂	EDTA (g/g)	MBA (g/g)	EDTA 和 MBA(g/g)
地下水的吸水倍率	13.49	67.54	26.19
蒸馏水的吸水倍率	146.28	989.16	154.04
盐水的吸水倍率	37.92	62.76	43.24

### 2.4 复合树脂与丙烯酸树脂的再生性能

复合树脂与丙烯酸树脂的再生性能是通过溶胀

和去溶胀的试验来测定的(图 7)。首先将树脂放在足量的水中,使之充分溶胀,然后将吸水饱和的树脂放在 60 °C 放置 12 h 使之去溶胀,如此反复进行,来测定溶胀与去溶胀的可逆性,从而获得树脂的再生性能。从图 7 可以看出,经过 8 个周期的溶胀与去溶胀试验之后,吸水倍率都是先增大后减小,这主要是由于树脂中存在物理交联与化学交联,物理交联不稳定,亲水基链段溶解所致。但是复合树脂的吸水倍率明显的高于丙烯酸树脂的吸水倍率,说明添加了纤维素与腐植酸之后,不仅提高了树脂的吸水倍率,而且再生性能良好。

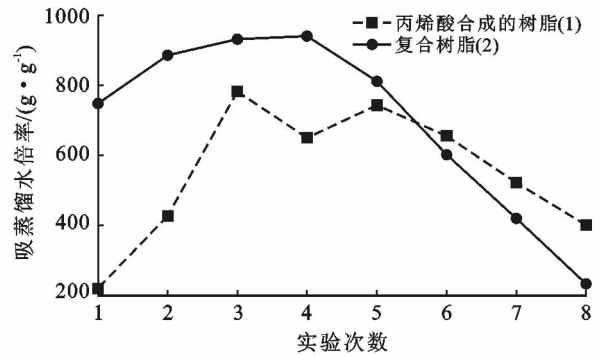


图 7 树脂的再生性能比较

### 2.5 树脂的热稳定性与表面形貌的分析与表征

图 8 为树脂的热稳定性图。从图 8 可以看出,麦麸与腐植酸共聚制备的树脂比麦麸制备的树脂具有略差的稳定性,失重略明显,这是因为化学结构对 TG 有影响,在分子链上挂有松散的侧基,使高分子结构变得松散,增加了自由体积,而使 TG 降低,这说明麦麸与腐植酸共聚,使得聚合物分子结构松散,增加了自由体积,在交联剂的作用下,只溶胀而不溶解,所以具有较高的吸水倍率。但两者在 450 °C 以上才完全分解,这说明二者对热的稳定性均良好,满足一般吸水树脂对热的要求。

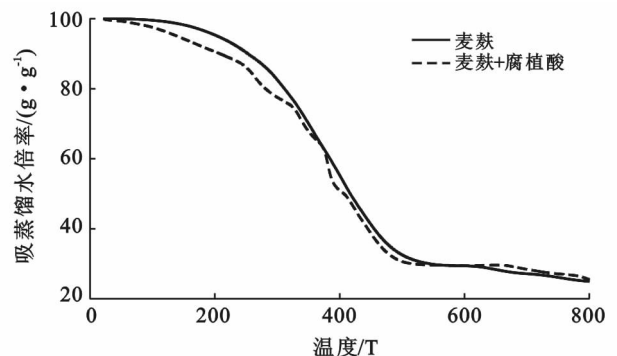


图 8 树脂的热稳定性

图9为合成树脂的SEM照片。从图9可以看出,该树脂不仅具有众多大小各异的孔洞结构,孔径大小各不相同,孔洞深度各异,而且表面还有众多白点,这说明纤维素和腐植酸成功的与丙烯酸接枝在了一起,这种凹凸不平的表面,有利于树脂与水样充分接触,有效增大了树脂的比表面积,使树脂溶胀与去溶胀速度加快,从而提高吸水速率。

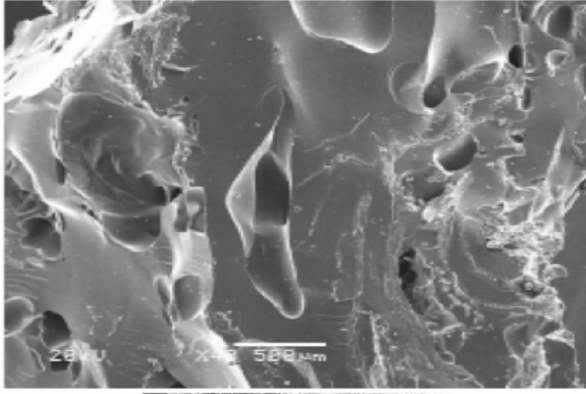


图9 树脂的扫描电子显微镜图

### 3 结论

(1) 按照本实验方法,在氮气保护下,保水剂的最佳配比为:麦麸质量 0.15 g,丙烯酸 20 ml,交联剂(N,N-亚甲基双丙烯酰胺)的质量是丙烯酸质量的 0.03%,引发剂的质量是丙烯酸质量的 0.8%,腐植酸 0.1 g,NaOH 浓度 80%,温度 80 °C 时,吸水倍率最高,再此条件下,保水剂对蒸馏水的吸水倍率达到了 989 g/g,对地下水的吸水倍率达到了 120.34 g/g。对盐水的吸水倍率达到了 62.76 g/g,较文献报道的保水剂吸水效果优异。

(2) 通过扫描电子显微镜,热重分析仪证实,腐植酸与麦麸纤维素成功的与丙烯酸共聚在了一起,该保水剂热稳定性良好,满足一般吸水树脂对热的要

求,该树脂疏松多孔,不仅具有较高的吸水倍率,而且进过再生试验发现进过 8 次的重复试验后,对蒸馏水的吸水倍率还可以达到 200 g/g。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 马东卓,张帅,何乾坤. 纤维素基高吸水材料研究进展[J]. 化工进展,2014,33(7):1786-1790.
- [2] 李娟,沈士军,等. 吸水树脂改性研究进展[J]. 合成树脂及塑料,2011,28(3):78-82.
- [3] 马斐,程冬炳,等. 聚丙烯酸类高吸水树脂的合成及吸水机理研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(1):4-9.
- [4] Chu Mo, Huang Zhanbin, Xu Bang, et al. Preparation characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite[J]. Mining Science and Technology, 2010,20(6):864-871.
- [5] Dutkiewicz J K. Superabsorbent materials from shellfish waste: A Review[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002,63(3):373-381.
- [6] 朱红,邹静,王芳辉. 聚丙烯酸钾与腐植酸复合高吸水性树脂的合成研究[J]. 现代化工,2006,26(11):42-44.
- [7] 元艳,李季,韩春艳. 丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸-滤渣高吸水性树脂的制备[J]. 化工新型材料,2009,37(4):42-44.
- [8] 龚磊,连延超,等. 柚皮粉复合农林保水剂的合成及其保水性能研究[J]. 化工新型材料,2017,45(6):261-263.
- [9] 吴杰辉. 可降解性高吸水树脂的设计、合成及综合性能研究[D]. 湖北 武汉:武汉工程大学,2015.
- [10] 贾振宇,崔英德. 丙烯酸系高吸水性树脂的高性能化研究[D]. 陕西 西安:西北工业大学,2006.
- [11] 史俊,王涛. 腐植酸吸水性树脂的合成及性能的研究[J]. 西安石油大学学报:自然科学版,2008,23(4):53-61.
- [12] 邹静. 腐植酸保水剂的制备研究[D]. 北京:北京交通大学,2006.
- [13] 王昱程,张玉斌,邬乃鹏,等. 腐植酸-纤维素复合农林保水剂的制备及性能[J]. 水土保持通报,2014,34(2):134-138.
- [14] 常宪辉. 多酶分步法生产小麦麸膳食纤维粉的研究[D]. 湖北 武汉:武汉工业大学,2008.