

沙棘枝条粉/PAA 超强吸水复合物的制备及性能研究

许晓辉¹, 白波^{2*}, 丁晨旭², 王洪伦², 索有瑞²

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 中科院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

摘要:以废弃沙棘枝条粉(HBP)为基体, 丙烯酸(AA)为单体, 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)为引发剂, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 采用自由基溶液聚合法制备 HBP/PAA(聚丙烯酸)超强吸水复合物。用红外光谱和场发射电子扫描电镜表征所制备的 HBP/PAA。HBP/PAA 超强吸水复合物在去离子水和 0.9% NaCl 溶液的吸水倍率分别可达 190.0 g/g 和 40.0 g/g。该复合物具有良好的保水性和反复吸放液性能。

关键词:沙棘枝条粉; 聚丙烯酸; 超强吸水复合物; 结构表征; 吸水能力

中图分类号: S37

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0084-04

Synthesis and properties of Hippophae rhamnoides Linn branch powder grafted PAA superabsorbent composites

XU Xiao-hui¹, BAI Bo^{2*}, DING Chen-xu², WANG Hong-lun², SUO You-rui²

(1. College of Environmental Science and Engineering Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: HBP/PAA superabsorbent composites are synthesized by free-radical aqueous copolymerization, using waste *Hippophae rhamnoides* Linn. branch powder as matrix, acrylic acid as monomer, potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) as initiator and N, N' -methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinker. HBP/PAA superabsorbent composites are characterized by FT-IR and FE-SEM. The composites have the best absorbency of 190.0 g/g in distilled water and 40.0 g/g in 0.9% NaCl solution. The absorbency of the composites in the studied salt solutions is in the order: NaCl > $CaCl_2$ > $FeCl_3$. The composites have excellent water retention capacity and reusability.

Key words: *Hippophae rhamnoides* Linn. branch powder; poly (acrylic acid); superabsorbent composites; structural characterization; water retention capacity

沙棘是一种落叶灌木, 具有保持水土、防风固沙、改良土壤的优良特性。在我国西部省份, 天然沙棘和人工沙棘数量庞大。在沙棘种植、养护、收获过程中会产生大量废弃枝条。目前, 废弃沙棘枝条被焚烧造成环境污染, 或自然腐烂造成资源浪费。近年来, 利用天然纤维素枝接高吸水性树脂制备超强吸水性材料得到广泛关注, 诸如利用植物秸秆^[1-2]、菠萝叶^[3]、甘蔗废渣^[4]可获得超强吸水剂, 然而采用沙棘枝条粉(*Hippophae rhamnoides* Linn. branch powder, HBP)为原料的技术鲜有报道。研究表明, 沙棘等落叶灌木中纤维素质量分数为 64.74% ~ 78.96%, 木纤维素质量分数为 62.4% ~ 79.2%, 明显高于秸秆类植物纤维原料^[5]。丰富的纤维素含量使 HBP 具备无毒、可生物降解、可压缩特性。但是, 由于 HBP 的吸水性、保水性较差, 使其应用范围受限。

聚丙烯酸高吸水性树脂(PAA)是一种功能高

分子材料, 具有极强的吸水性能和良好的保水性能, 被广泛应用于农林园艺^[6-7]、污水处理^[8]、生物医学^[9]等领域。研究证实, 将 PAA 枝接到天然纤维素表面, 可有效解决聚丙烯酸高吸水性树脂生产成本高、耐盐性差、降解困难等缺点^[10]。

基于上述考虑, 笔者以废弃的沙棘枝条粉为基体, 丙烯酸为单体, 过硫酸钾为引发剂, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 通过自由基溶液聚合法制得了一种吸液速率快、保水性好、反复吸放液性能好的 HBP/PAA 超强吸水复合物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

沙棘枝条, 青海生产; 丙烯酸(AA), 化学纯, 天津市风船化学品有限公司生产; N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 天津市福晨化学试剂厂生产; 过硫酸钾($K_2S_2O_8$), 天津市风船化学品有限公司生产;

收稿日期: 2014-06-23

基金项目: 中国博士后特别资助项目(201104615), 中央高校基本科研业务费专项资金(2013G2291015)

作者简介: 许晓辉(1989-), 女, 研究生, 主要从事新型功能材料的研究, 1204119126@qq.com; 白波(1972-), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米复合物的制备及应用方面的研究, 通讯联系人, baibochina@163.com。

氯化钠 (NaCl)、无水氯化钙 (CaCl₂)、氢氧化钠 (NaOH)、三氯化铁 (FeCl₃), 化学纯, 西安化学试剂厂生产。粉碎机, LWMC-201 型, 南京陵江科技开发有限责任公司生产。

1.2 沙棘枝条粉/PAA 超强吸水复合物的制备及表征

沙棘枝条的预处理: 将沙棘枝条水洗、干燥、粉碎, 过 100 目筛, 取 8.0 g 放入 150.0 mL 三口烧瓶中, 加入 100 mL 质量分数为 20% 的 NaOH 溶液, 水浴加热至 80℃, 不断搅拌下反应 4.0 h。反应结束后, 抽滤并水洗至中性, 置于 70℃ 烘干, 即得待用 HBP。

沙棘枝条粉/PAA 超强吸水复合物的合成: 将预处理过的 HBP (1.0 g) 加入装有机械搅拌器、温度计、氮气导管的 150 mL 三口烧瓶中, 加入 30 mL 去离子水, 不断搅拌溶解。通氮气 20 min 并水浴加热至 60℃, 加入 0.09 g K₂S₂O₈, 恒温下反应 10 min 后, 冷却至 50℃。缓慢加入 0.017 g MBA 和 8.4 g 中和度为 65% 的 AA, 于 70℃ 反应 3 h。反应结束后, 将产物水洗 3 次, 烘干、粉碎后, 过 60 目筛备用。

PAA 高吸水性树脂的合成: 按照上述实验装置与步骤, 不添加 HBP, 可制得 PAA 高吸水性树脂。

产品表征: 将干燥的 HBP、PAA、HBP/PAA 分别与 KBr 压成薄片, 利用 Bio-Rad FTSI35 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 进行测定。

1.3 沙棘枝条粉/PAA 超强吸水复合物的性能测定

吸液倍率测定: 称取 0.05 g HBP/PAA 于 100 目尼龙袋中, 置于 500 mL 去离子水中, 静置 12 h 后, 取出尼龙袋悬挂 15 min 至无水滴落下后称重, 并计算 HBP/PAA 的吸液倍率:

$$Q = (m_2 - m_1 - 0.05) / 0.05 \quad (1)$$

式中, Q 为吸液倍率 (g/g); m_2 为饱和吸水后的质量 (g); m_1 为尼龙袋质量 (g)。

吸液速率测定: 称取 0.05 g HBP/PAA, 置于足量液体中, 每隔一段时间取出, 按式 (1) 计算不同时间下的吸液倍率。

保水性能测定: 将饱和吸水后的复合物置于烘箱中, 在一定温度下, 每隔一段时间称量 HBP/PAA 的质量。保水率的计算公式如下:

$$WR = (m_4 / m_3) \times 100\% \quad (2)$$

式中, WR 为保水率 (%); m_3 为饱和吸水后复合物的质量 (g); m_4 为不同时刻复合物的质量 (g)。

反复吸放性能测定: 称取 0.05 g HBP/PAA, 吸水饱和后测定其吸水倍率, 然后将吸水后的凝胶于 100℃ 烘干, 重新吸水饱和后再次测吸水倍率, 如此反复 5 次。

2 结果与讨论

2.1 HBP/PAA 的合成机理

HBP/PAA 的合成机理如图 1 所示。

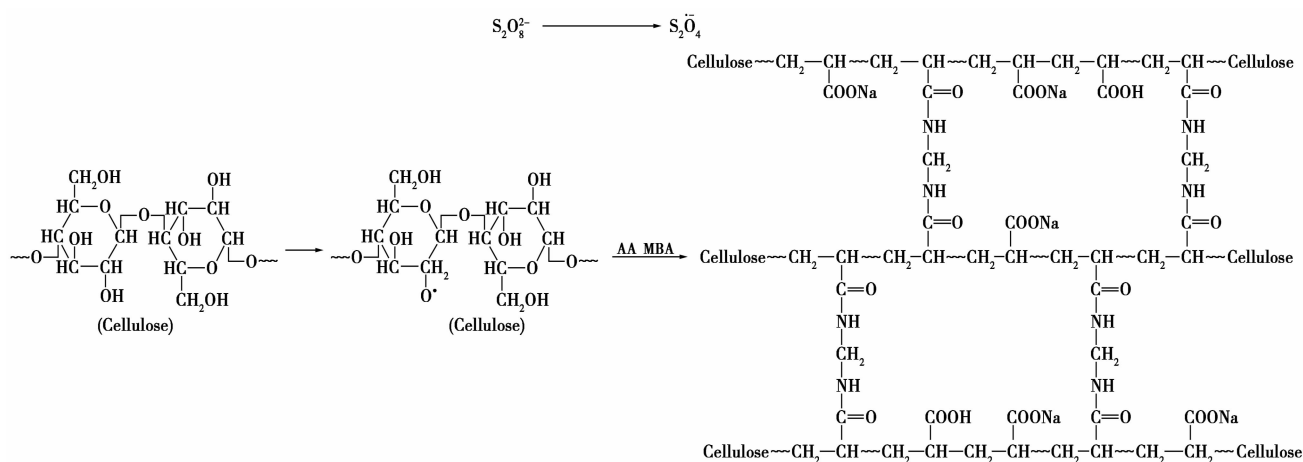


图 1 HBP/PAA 超强吸水复合物的反应机理

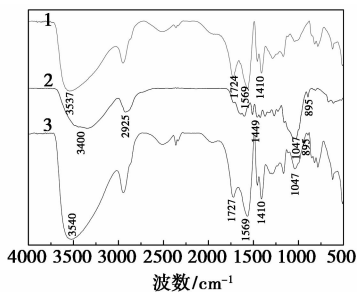
从图 1 可以看出, HBP 纤维素分子结构上存在大量羟基 (—OH), 引发剂 (K₂S₂O₈) 加热分解产生硫酸根阴离子自由基, 与 HBP 纤维素的 —OH 形成氢键, 并夺取 —OH 的氢原子, 生成烷氧自由基; AA 在烷氧自由基作用下接枝到 HBP 上, 引起链增长; 同时, HBP 纤维素、AA 分别与 *N,N'*-亚甲基双丙烯

酰胺的乙烯基作用, 形成交联的三维网络结构^[4,11]。通过接枝共聚反应, 将更多亲水基团引入到 HBP 上, 制得 HBP/PAA 超强吸水复合物。

2.2 FT-IR 分析

PAA、HBP 和 HBP/PAA 的红外光谱图如图 2 所示。图 2 曲线 1 中, 1 724 cm⁻¹ 处为羧基 C=O

伸缩振动吸收峰^[12]。1 569、1 410 cm^{-1} 为 $-\text{COO}^-$ 的反对称和对称吸收峰。在图 2 曲线 2 中, 3 400 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 2 925 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, 1 449 cm^{-1} 为 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 的面内弯曲振动吸收峰, 1 054、895 cm^{-1} 为 HBP 的 β -1,4 糖苷键的特征峰^[13-14]。在图 2 曲线 3 中, 1 727、1 569、1 410 cm^{-1} 出现了聚丙烯酸的特征峰, 1 047、895 cm^{-1} 处有 HBP 的特征吸收峰。图 2 曲线 3 中, 3 400 cm^{-1} 处吸收峰消失, 3 450 cm^{-1} 处出现 $-\text{OH}$ 的吸收峰, 这说明 HBP 上的 $-\text{OH}$ 与 AA 发生了接枝反应, 所制备的 HBP/PAA 是 PAA 与 HBP 的表面交联型复合物。

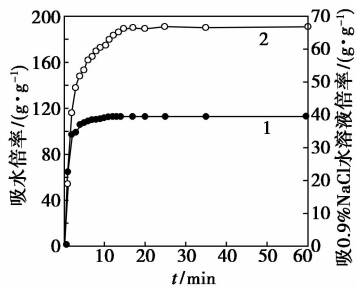


1—PAA; 2—HBP; 3—HBP/PAA

图 2 PAA、HBP 和 HBP/PAA 的 FT-IR 谱图

2.3 HBP/PAA 的吸液速率

HBP/PAA 的吸液速率曲线如图 3 所示。



1—生理盐水中吸液倍率; 2—去离子水中吸液倍率

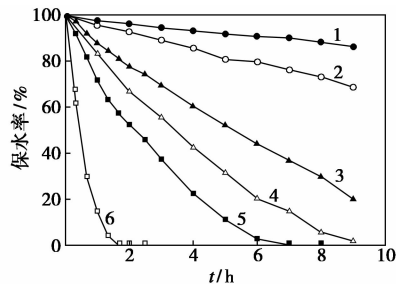
图 3 复合物 HBP/PAA 的吸水倍率与时间的关系曲线

由图 3 可以看出, 在初始阶段, HBP/PAA 吸液速率迅速增加, 16 min 去离子水即达吸附平衡, 最大吸液倍率为 190.0 g/g 。在生理盐水中 10 min 达吸附平衡, 最大吸液倍率为 40.0 g/g 。实验中, HBP 的吸液倍率仅为 10.0 g/g , 可见, 接枝丙烯酸后的 HBP/PAA 吸液倍率显著增加。HBP/PAA 复合物的吸水性能主要是由网状结构内外的渗透压差决定, 在溶胀过程中, 水分子需要不断克服网络结构内的渗透压^[15], 渗透压差越大, 水渗透到复合物内部的

速率越快^[16]。HBP/PAA 中 $-\text{COO}^-$ 之间的静电斥力使网络结构充分伸展, 渗透压差逐渐增大, 水分子向复合物内扩散的速率增加。随着更多的水分子进入网络结构, 渗透压差逐渐降低, 水分子扩散速率减小, 表现为吸液速率降低, 最终达到吸水平衡。

2.4 HBP/PAA 在不同温度下的保水性能

不同温度下, HBP 和 HBP/PAA 在去离子水、0.9% NaCl 溶液中的保水率与时间的关系如图 4 所示。



1—25℃, H_2O , HBP/PAA; 2—25℃, NaCl, HBP/PAA; 3—80℃, H_2O , HBP/PAA; 4—25℃, H_2O , HBP; 5—80℃, NaCl, HBP/PAA; 6—80℃, H_2O , HBP

图 4 HBP、HBP/PAA 在去离子水和 0.9% NaCl 中的保水率与时间的关系

从图 4 可以看出, 随着时间的增加, HBP 和 HBP/PAA 的保水能力呈线性下降, 在 25℃ 放置大约 540 min 后, HBP 已完全失水, 而 HBP/PAA 在生理盐水和去离子水中的保水率分别为 69% 和 86%; 在 80℃ 放置 100 min 后, HBP 已完全失水, 而复合物在生理盐水和去离子水中的保水率分别为 57% 和 81%, 且分别在 420 min 和 540 min 后达失水平衡。在室温和较高温度下, HBP/PAA 都表现出较高的保水率。这是因为保水能力由分子间的氢键和范德华力决定^[17]。与 HBP 相比, HBP/PAA 的网络结构上含有大量羧基, 与水分子形成氢键和较强的范德华力, 因此复合物具有更好的保水性能。随着温度的升高, 水分子运动加剧, 易挣脱束缚从 HBP/PAA 和 HBP 中失去, 所以二者的保水率随着温度的升高而降低。此外, HBP/PAA 在去离子水中的保水率比同一温度下生理盐水高。这是因为去离子水在 HBP/PAA 粒子表面易于形成较为稳定的膜层, 降低水分的蒸发速率。

2.5 HBP/PAA 的反复吸液性能

循环使用是超强吸水性复合物的重要指标, HBP/PAA 在去离子水和生理盐水中经 5 次循环使用后的吸水性能变化如表 1 所示。

表 1 HBP/PAA 在去离子水和生理盐水中的反复吸放性能

循环次数	吸水倍数	
	吸去离子水	吸 0.9% NaCl 溶液
1	190.0	40.0
2	188.4	38.5
3	180.0	37.2
4	175.8	36.8
5	174.4	34.7

由表 1 可见,随着循环次数的增加,其吸液倍率变化幅度并不大。循环 5 次后,复合物在去离子水和 0.9% NaCl 溶液的吸水倍率分别为最大吸水倍率的 91.8% 和 86.7%。这是因为 HBP 通过交联剂与聚丙烯酸形成三维网络结构,吸水后交联键不易水解断裂,并未破坏分子内亲水基团,因此其吸水能力所受影响不大,具备良好的反复吸放液性能。这说明 HBP/PAA 是一种重复利用性能好的超强吸水复合物。

3 结论

(1) 以废弃沙棘枝条粉 (HBP) 为基体,丙烯酸 (AA) 为单体,过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$) 为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂,通过自由基溶液聚合方法制备 HBP/PAA 超强吸水复合物。FT-IR 结果表明所制备的 HBP/PAA 是 PAA 与 HBP 的表面交联型复合物。

(2) HBP/PAA 超强吸水复合物对去离子水和 0.9% NaCl 溶液的吸水倍率分别为 190.0 g/g 和 40.0 g/g。HBP/PAA 超强吸水复合物具有良好的保水性。反复吸放液性能测试表明,循环 5 次后,去离子水和 0.9% NaCl 溶液的吸水倍率分别为最大吸水倍率的 91.8% 和 86.7%。

(3) HBP/PAA 超强吸水复合物可应用于缓释化肥及农用保水剂等方面,可提高农业经济效益。中国是沙棘大国,占世界沙棘资源量的 90%,利用废弃沙棘枝条粉制备超强吸水复合物展现出非常好的发展前景。

参考文献

[1] Xie L H, Liu M Z, Ni B L, *et al.* New environment-friendly use of wheat straw in slow-release fertilizer formulations with the function of superabsorbent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (10): 3855 - 3862.

[2] Ma Z H, Li Q, Yue Q Y, *et al.* Synthesis and characterization of a

novel super-absorbent based on wheat straw [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (3): 2853 - 2858.

- [3] Sahoo P K, Sahu G C, Mohapatra R. Biodegradability of [pineapple leaf fibre-g-poly (*n*-butyl acrylate)]/silicate composite superabsorbents [J]. *Indian Journal of Fiber and Textile Research*, 2005, 30 (2): 157.
- [4] Liang X T, Huang Z Q, Zhang Y J. Synthesis and properties of novel superabsorbent hydrogels with mechanically activated sugarcane bagasse and acrylic acid [J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70 (6): 1781 - 1794.
- [5] 梁建平, 慕厚春, 杨浩生. 沙生灌木产业及平茬技术装备探讨 [J]. *内蒙古林业科技*, 2010, 36 (2): 43 - 46.
- [6] Teodorescu M, Lungu A, Stanesco P O. Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly (acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48 (14): 6527 - 6534.
- [7] Xie L H, Liu M Z, Ni B L, *et al.* Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167 (1): 342 - 348.
- [8] Wang L, Zhang J P, Wang A Q. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 322 (1): 47 - 53.
- [9] Kashyap N, Kumar N, Kumar M N V R. Hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications [J]. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 2005, 22 (2): 107 - 150.
- [10] Wang W B, Wang A Q. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82 (1): 83 - 91.
- [11] Zhang Y, Wu F, Liu L, *et al.* Synthesis and urea sustained-release behavior of an eco-friendly superabsorbent based on flax yarn wastes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91 (1): 277 - 283.
- [12] Ni B L, Liu M Z, Lv S Y, *et al.* Novel Slow-Release Multielement Compound Fertilizer with Hydroscopicity and Moisture Preservation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49 (10): 4546 - 4552.
- [13] Wu L, Liu M Z, Liang R. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99 (3): 547 - 554.
- [14] Liang R, Yuan H B, Xi G X, *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.
- [15] Sun J, Chen J, Yang L M, *et al.* Synthesis and characterization of a pH-sensitive hydrogel made of pyruvic-acid-modified chitosan [J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2007, 18 (1): 35 - 44.
- [16] Li Q, Ma Z H, Yue Q Y, *et al.* Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent wheat straw graft copolymers [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 204 - 209.
- [17] Patra T, Pal A, Dey J. A Smart Supramolecular Hydrogel of $N\alpha$ -(4-*n*-Alkyloxybenzoyl)-L-histidine exhibiting pH-Modulated Properties [J]. *Langmuir*, 2010, 26 (11): 7761 - 7767. ■