

## 竹材加工剩余物耐盐性高吸水保水材料的制备及性能

曹玲燕, 赵稳祥, 虞小莹, 董聪勇, 金贞福

(浙江农林大学 工程学院, 浙江 临安 311300)

**摘要:** 竹材加工剩余物是丰富的可再生资源, 且在培肥土壤、改善土壤微量元素等方面有积极作用。利用竹材加工剩余物制备高吸水保水材料, 不仅使天然资源得到有效利用, 还可以降低高吸水保水材料的成本, 增加材料的复合功能。利用竹材加工剩余物为原材料, 接枝丙烯酸、丙烯酰胺单体制备耐盐性高吸水性树脂。以过硫酸钾作为引发剂, 通过将单体丙烯酸(AA)在一定条件下接枝到竹纤维上的共聚反应合成吸水性树脂, 研究单体中和度、竹粉加入与否、引发剂用量、单体用量、碱液种类等对接枝共聚产物吸水树脂的吸水率的影响。碱液种类选取  $300.00 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  氢氧化钠水溶液、丙烯酸中和度为 60.0%, 引发剂用量为 0.04 g, 引发剂与单体丙烯酸同时加入、单体丙烯酸的用量为 8.0 mL 时吸水率高, 达  $718.20 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 1 表 4 参 12

**关键词:** 木材科学与技术; 吸水树脂; 吸水率; 接枝共聚; 单体中和度

中图分类号: S781.9

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2016)02-0295-05

## Super absorbent resin from grafting acrylic acid onto bamboo fiber

CAO Lingyan, ZHAO Wenxiang, YU Xiaoying, DONG Congyong, JIN Zhenfu

(School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** This study was conducted to determine the effects of the degree of neutralization with acrylic acid, the quantity of initiator and acrylic acid to use, whether bamboo fiber should be added or not, and the alkalinity of the water for a super absorbent resin. The super absorbent resin was produced by grafting acrylic acid onto bamboo fibers using potassium peroxodisulfate as an initiator. Results showed the optimum grafting conditions as the following: 60.0% monomer neutralization,  $300.00 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  alkalinity from a sodium hydroxide solution, 0.04 g of potassium peroxodisulfate, and 8.0 mL acrylic acid. With optimum conditions the water absorption was about  $718.20 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ . [Ch, 1 fig. 4 tab. 12 ref.]

**Key words:** wood science and technology; super absorbent resin; water absorption rate; graft copolymerization; degree of monomer neutralization

高吸水性树脂(super absorbent resin, 简称 SAP)是 20 世纪 50 年代开始发展起来的含强亲水基团的水溶胀型新型功能高分子材料, 具有吸水容量大、吸水速度快、施压下不脱水、保水能力强的优点, 应用范围较广<sup>[1-3]</sup>。按原料来源不同, SAP 一般分为合成树脂系、淀粉接枝系和纤维素接枝系等三大类<sup>[4-5]</sup>。纤维素接枝系因具有凝胶强度高、抗生物降解、耐盐性好、pH 值易调节等优点, 再加上纤维素来源广泛, 有降低成本、环境友好、废弃物资源化利用的潜力<sup>[5-7]</sup>。LEPOURTRE 等<sup>[8]</sup>最先在漂白的造纸浆粕上接枝聚丙烯腈制备出高吸水材料, 自此基于以纤维素为分子骨架, 通过与其他单体接枝共聚形成的一类高分子聚合物的研究开始引起世界的关注。马凤国等<sup>[9]</sup>将丙烯酸、丙烯酰胺单体接枝于羧甲基纤维素上制备高吸水树脂。研究了反应时间, 丙烯酸的中和度, 丙烯酸、丙烯酰胺、羧甲基纤维素的配比, 引发剂用量等对高吸水性树脂吸水率的影响, 确定了最佳制备条件。郑彤等<sup>[10]</sup>将再生纸浆纤维素作为分子骨架,

收稿日期: 2015-05-20; 修回日期: 2015-08-25

基金项目: 浙江省新苗人才培养计划项目(2015R412006)

作者简介: 曹玲燕, 从事木材科学与工程研究。E-mail: 649369193@qq.com。通信作者: 金贞福, 教授, 博士, 从事木材科学与技术研究。E-mail: jinzhenfuzj@126.com

对接枝丙烯酸及其钠盐制备高吸水性树脂的方法进行了研究, 得出了以过硫酸钾为引发剂, 再生纸浆用量为 22%, 丙烯酸中和度为 70%, 反应 16.0 h 这一最佳工艺条件, 从而制备出了吸水率高达  $1\ 050\ \text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  的高吸水性树脂材料。美国、日本、欧洲国家的高吸水保水材料主要用于卫生领域, 占市场份额的 70%, 而中国的高吸水保水材料主要应用于西北干旱区、土壤改良、储水和油田等方面<sup>[1]</sup>。中国水资源利用率不高, 浪费现象较为严重, 因此, 合理高效利用有限的水资源, 实现节水型农业将是中国农业发展的一个必然趋势。竹材加工剩余物是丰富的可再生资源, 含有可观的纤维素成分, 其中的木质素、半纤维素等成分在培肥土壤、改善土壤微量元素等方面有积极作用。利用竹材加工剩余物制备高吸水保水材料, 不仅使天然资源得到有效利用, 还可以降低高吸水保水材料的成本, 增加材料的复合功能。本试验利用竹材加工剩余物为原材料, 接枝丙烯酸、丙烯酰胺单体制备耐盐性高吸水性树脂, 研究了不同碱液种类、丙烯酸中和度、单体(丙烯酸、丙烯酰胺)用量、引发剂的用量对吸水率的影响。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料及仪器

1.1.1 试验材料 竹粉(取自浙江省临安市板桥竹材加工厂), 丙烯酸(AA, 上海凌峰化学试剂有限公司), 氢氧化钠(NaOH, 江苏彤晟化学试剂有限公司), 氢氧化钾(KOH, 江苏彤晟化学试剂有限公司), 氨水( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 江苏彤晟化学试剂有限公司), 过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 和光纯乐工业株式会社)。

1.1.2 试验仪器 植物粉碎机: FS180-4, 天津市泰斯特仪器有限公司。筛子: 40 目, 孔径 0.45 mm, 浙江上虞市水仙仪器有限公司。电子天平: BS 224S,  $d=0.1\ \text{mg}$ , 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。电子天平: DT 1000, 杭州惠创仪器设备有限公司。水浴锅: 201D 升降式恒温水油浴锅, 电压: 220 V, 功率: 1.5 kW, 杭州惠创仪器设备有限公司。恒速搅拌器: 上海申胜生物技术有限公司。恒温搅拌器: 85-2 型恒温磁力搅拌器, 上海志威电器有限公司。干燥箱: WFO-710 送风定温干燥箱, 上海爱朗仪器有限公司。粉碎机: 200.0 g 手提式高速中药粉碎机, 型号: DFT-200, 深圳市鼎鑫宜设备有限公司。滤袋: 用 250 目纱布压制自制而成。

### 1.2 试验方法

1.2.1 竹粉的准备 竹材加工剩余物用植物粉碎机粉碎, 然后用 40 目的筛子筛选出所需竹粉, 用尼龙袋保存, 并排尽尼龙袋中的空气。

1.2.2 碱液的准备 试验分别需要 30% 的氢氧化钠(NaOH),  $300.0\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  氢氧化钾(KOH), 氨水( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 3 种碱液, 其中氨水是直接使用的, 氢氧化钠和氢氧化钾分别配置成质量分数为  $300.0\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的水溶液。

1.2.3 生物质超强吸水树脂的合成 取 1.0 g 竹粉, 50.0 mL 纯净水装入三口圆底烧瓶, 放置于 85 °C 的 201D 升降式恒温水油浴锅内, 用恒速搅拌器搅拌, 使其糊化, 糊化时间为 60 min, 期间不间断地通入氮气, 以排尽容器中的空气。待糊化后, 冷却至 50 °C, 向反应容器中缓慢加入一定量的不同中和度的丙烯酸(一定量的丙烯酸与 30% 的碱液或 25% 的氨水中和所得)和 0.04 g 过硫酸钾引发剂, 进行接枝共聚反应。待凝结后停止搅拌, 但继续通入氮气约 2 h, 取出反应产物。将反应产物剪碎, 在 60 °C 的干燥箱内干燥至恒量。用中药粉碎机粉碎, 得淡黄色颗粒状高吸水树脂产品。聚合反应方程式引发剂:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\rightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot-}+2\text{K}^+$ ,  $2\ \text{SO}_4^{\cdot-}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{HSO}_4^-+\cdot\text{OH}$ 。接枝共聚反应见图 1。

### 1.3 高吸水树脂吸水率测定

准确称取干燥过的吸水树脂 1.0 g, 放入 1.0 L 烧杯, 加入 800.0 mL 去离子水, 使其充分吸水, 呈胶冻状后用 250 目滤袋滤水, 直到 1 min 内无水滴落, 称量。

吸水率( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )=(胶冻质量-干树脂质量)/干树脂质量。

## 2 结果与分析

### 2.1 单体丙烯酸(AA)的中和度对吸水树脂吸水率的影响

中和度用来表示丙烯酸与碱液进行中和反应的程度。本实验采用  $300.0\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氢氧化钠水溶液中和丙烯酸, 配制 50%, 60%, 70%, 80% 等 4 种中和度。在实验方法中说明的接枝共聚工艺条件下进行

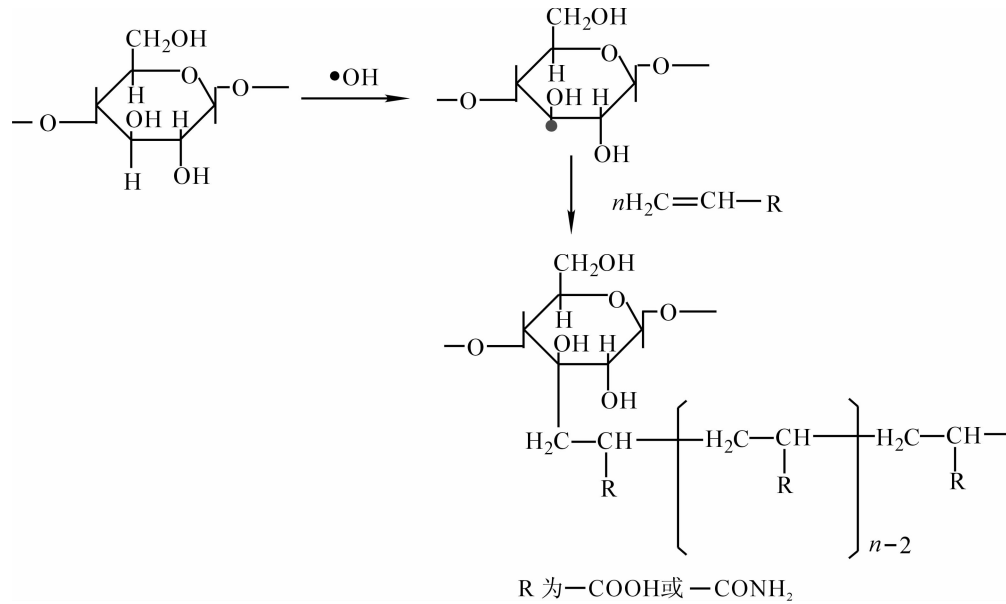


图 1 接枝共聚反应

Figure 1 Graft copolymerization reaction

反应，得到吸水树脂，其吸水率如表 1 所示。

单体丙烯酸中和度为 60% 时，竹粉吸水树脂的吸水率到达最大值，之后由于反应液中所含的  $-\text{COOH}$  量逐渐减少，使得竹粉吸水树脂的交联性逐渐变差，树脂的吸水率也随之逐渐下降。当中和度过高，pH 值高，易生成可溶性的聚丙烯酸碱金属盐，溶液中余下的  $-\text{COOH}$  量则越少，导致最终难以得到较好的交联结构产物，而如果中和度过低，则易爆聚，反应也难以控制，生成的产物的分子量偏低，最终导致吸水率不高<sup>[12]</sup>。

表 1 单体丙烯酸中和度对吸水树脂吸水率的影响

Table 1 Effect of neutralization degree on water absorption of water absorbent resin

中和度/%	吸水率/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	中和度/%	吸水率/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
50	603.2	70	632.8
60	718.2	80	607.2

### 2.2 碱液种类对吸水树脂吸水率的影响

采用质量分数为  $300.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氢氧化钠水溶液、 $300.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氢氧化钾水溶液、 $250.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氨水等 3 种碱性溶液中和单体丙烯酸，中和度为 60%，制备吸水树脂。 $300.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氢氧化钠水溶液、 $300.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氢氧化钾水溶液、 $250.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氨水中和丙烯酸制备吸水树脂吸水率分别为 718.2，657.3 和 457.4  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

### 2.3 引发剂用量对吸水树脂吸水率的影响

吸水树脂的制备多数为自由基聚合反应，它需要自由基的引发，引发的方法有高能射线辐照、电子射线辐照、紫外线辐照和引发剂引发等，其中引发剂引发的占大多数。引发剂是指一类受热易分解成自由基的化合物。采用 30% 氢氧化钠水溶液，丙烯酸中和度为 60%，引发剂分别为 0.02，0.04，0.06，0.08 g 条件下，制备吸水树脂。

由表 2 可知：吸水树脂的吸水率先随引发剂用量的增加而增高，当达到一定值时，增加引发剂的用量反而会降低树脂吸水率，引发剂用量为 0.04 g 时吸水树脂吸水率最佳。引发剂用量小时，产生的自由基少，竹纤维的纤维素、半纤维素、木质素上的反应活性点少，不利于接枝共聚反应的发生，吸水率低，随着引发剂用量增加，产生的自由基多，在竹纤维上也产生较多的反应活性点，有利于接枝共聚反应的发生，吸水率提高。当引发剂的用量高于  $0.04 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时，产生的自由基太多，反应速度快，容易爆聚，反应不易控制，吸水率降低。

表 2 引发剂用量对吸水树脂吸水率的影响

Table 2 Effect of amount of initiator on water absorption of water absorbent resin

引发剂用量/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	吸水率/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	引发剂用量/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	吸水率/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
0.02	597.8	0.06	612.5
0.04	718.2	0.08	578.3

## 2.4 单体丙烯酸用量对吸水树脂吸水率的影响

丙烯酸中和度为 60%，碱液种类为  $300.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氢氧化钠水溶液，引发剂用量为 0.04 g，引发剂与丙烯酸同时加入，只改变丙烯酸用量这一因素，分别设定其用量分别为 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 mL 进行接枝共聚反应制得吸水树脂。由表 3 得：竹粉吸水树脂的吸水率随着单体丙烯酸用量的变化而出现升降，丙烯酸用量为 8.0 mL 时，竹粉吸水树脂的吸水率最高。

表 3 单体丙烯酸用量对吸水树脂吸水率的影响

Table 3 Effect of monomer acrylic acid on the water absorption of water absorbent resin

单体(AA)用量/mL	吸水率/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	单体(AA)用量/mL	吸水率/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
4.0	572.6	8.0	718.2
6.0	623.6	10.0	654.7

## 2.5 竹粉加入与否对吸水树脂吸水率的影响

采用  $300.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  的氢氧化钠水溶液中中和丙烯酸，配制 50%，60%，70%，80% 等 4 种中和度。采用 0.04 g 引发剂、单体丙烯酸 8.0 mL 的条件下不加入竹粉，制备吸水树脂(表 4)，旨在比较与加入竹粉(表 1)吸水性树脂的吸水率。

表 4 竹粉加入与否对吸水树脂吸水率的影响

Table 4 Effect of bamboo powder on the water absorption of water absorbent resin

中和度/%	吸水率/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	中和度/%	吸水率/( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
50	513.3	70	530.4
60	613.4	80	509.4

由表 1(加入竹粉)和表 4(未加入竹粉)比较可知，加入竹粉的吸水树脂的吸水率高于未加入竹粉的吸水树脂的吸水率。

## 3 结论

以过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )为引发剂，竹粉接枝丙烯酸制备吸水树脂。碱液种类选取  $300.0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  氢氧化钠水溶液，丙烯酸中和度为 60%，引发剂用量为 0.04 g，引发剂与单体丙烯酸同时加入，单体丙烯酸的用量为 8.0 mL 时吸水率高，达  $718.2 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

竹粉加入与否对于吸水树脂的吸水率有较大影响，加入竹粉可以有效地提高吸水树脂的吸水率，其吸水率为  $718.2 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，相对于未添加竹粉的吸水树脂高。

## 4 参考文献

- [1] 吴季怀, 林建明, 魏月琳. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 174.
- [2] FANTA G F, RUSSEL R C. Syntheses of starch-grafted polyacrylonitrile polymers [J]. *J Appl Polym Sci*, 1969, **13** (10): 929 - 936.
- [3] 李敏, 王力, 蒋爱玲. 耐盐性高吸水性树脂的研究进展[J]. 广东化工, 2006, **33**(3): 68 - 70.  
LI Min, WANG Li, JIANG Ailing. Progress of salt-tolerant super absorbent polymer [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2006, **33**(3): 68 - 70.
- [4] 吴文娟, 倪志刚, 耿晶晶. 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.  
WU Wenjuan, NI Zhigang, GENG Jingjing. Preparation of superabsorbent resin from cellulose by grafting copolymerization [J]. *China Pulp Paper*, 2006, **25**(12): 7 - 10.
- [5] 王丹, 宋湛谦, 商士斌. 羧甲基纤维素接枝两性高吸水树脂的制备工艺[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2007, **31**(2): 27 - 31.  
WANG Dan, SONG Zhanqian, SHANG Shibin. Synthesis of amphoteric superabsorbent polymers modified by carboxymethyl cellulose [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 2007, **31**(2): 27 - 31.
- [6] 赵丽辉, 陈丽晶, 张荣明. 纤维素接枝型高吸水性树脂吸水保水性能研究[J]. 广东化工, 2007, **34**(3): 22 - 23.  
ZHAO Lihui, CHEN Lijing, ZHANG Rongming. Study on the capacities of absorbing and holding water of the high absorbent resin by cellulose grafted [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2007, **34**(3): 22 - 23.
- [7] 欧阳娜, 林松柏, 余娜. 纤维素系高吸水性树脂的制备及应用研究进展[J]. 化学工程与装备, 2006(4): 13 - 16.  
OUYANG Na, LIN Songbai, YU Na. Review on the development and application of the super absorbent resin by

- cellulose grafted [J]. *Chem Eng Equip*, 2006(4): 13 – 16.
- [8] LEPOUTRE P F, HUI S H, ROBERTS A A. The water absorbency of hydrolyzed polyacrylonitrile-grafted cellulose fibers [J]. *J Appl Polym Sci*, 1973, **17**(10): 3143 – 3156.
- [9] 马凤国, 宋毅, 多英全, 等. 羧甲基纤维素与丙烯酸和丙烯酰胺共聚接枝研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, **19**(1): 81 – 83.  
MA Fengguo, SONG Yi, DUO Yingquan, *et al.* Acrylic acid and acrylamide graft on the sodium carboxymethyl cellulose [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2003, **19**(1): 81 – 83.
- [10] 郑彤, 王鹏, 张志谦, 等. 纤维素接枝丙烯酸制备高吸水树脂及树脂保水性能的研究[J]. *哈尔滨商业大学学报: 自然科学版*, 2002, **18**(2): 192 – 196.  
ZHENG Tong, WANG Peng, ZHANG Zhiqian, *et al.* Preparing super-absorbent by grafting acrylic acid onto cellulose and study on performance of water holding of super-absorbent [J]. *J Harbin Univ Comm Nat Sci Ed*, 2002, **18**(2): 192 – 196.
- [11] 杨小晨. 高吸水性树脂的现状与发展方向[J]. *甘肃科技*, 2005, **21**(10): 130 – 131.  
YANG Xiaochen. Present situation and development trend of high water absorbing resin [J]. *Gansu Sci Technol*, 2005, **21**(10): 130 – 131.
- [12] 李建颖. 高吸水与高吸油性树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 487.