

改性玉米秸秆制备农用保水剂及其性能研究

苗永刚^{1,2}, 刘作新¹, 尹光华¹, 王振营¹

(1. 中国科学院沈阳生态研究所, 辽宁 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以改性玉米秸秆(MPCS)、丙烯酸单体(AA)为接枝共聚原料, 以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 过硫酸铵(APS)为引发剂, 合成新型农用保水剂, 并对保水剂吸水性能影响因素进行分析: 当固定单体丙烯酸用量为100 g时, 改性玉米秸秆最佳用量为10 g, 引发剂用量为1.2 g, 交联剂为0.15 g, 反应温度为70℃, 丙烯酸中和度为90%。所得保水剂胶体最大吸水倍率在蒸馏水和0.9%生理盐水中吸液量分别为823 g/g和83 g/g。红外光谱分析和电镜扫描表明, 保水剂胶体接枝聚合成功, 胶体具有良好的表面形态。

关键词: 保水剂; 水凝胶; 吸液量; 接枝聚合

中图分类号: S156.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2009)02-0213-05

保水剂又称高吸水性树脂, 是一种由具有化学亲水基团的有机碳链相互交联形成的三维网状树脂胶体^[1~3]。它能够吸收几十到几千倍自重的水分而变成水凝胶, 在一定压力下水凝胶中的水分也不容易释放出来^[4~6]。新型保水剂制备多采用天然材料, 如淀粉、纤维和多糖类物质, 新型保水剂胶体因为具有高亲水性, 低毒和可生物降解性能而备受青睐^[7,8]。但是, 如果保水剂应用于农业, 要求保水剂具备较好的吸保水性能, 生产成本低廉, 并且具有良好的生物兼容性, 这仍然是一项难题^[9]。

目前, 玉米秸秆被当作农业废弃物焚烧, 不仅污染环境, 而且造成了生物资源浪费。但是, 玉米秸秆中含有30%~40%的纤维素、半纤维素和木质素类天然长碳链高分子物质^[10,11]。其中, 纤维和部分半纤维成分经化学改性后可以作为接枝交联的骨架材料加以利用^[12,13]。羧甲基纤维素钠和羧甲基半纤维素钠碳链在引发剂和交联剂作用下, 能够与丙烯酸单体交联聚合形成有利于水分吸收贮存的网状胶体^[14]。同时, 原料和配剂用量和反应温度会对保水剂的性质产生影响^[15~17]。本项研究以玉米秸秆为原料, 通过化学方法加以处理, 改性并分离玉米秸秆中天然纤维, 与丙烯酸单体交联聚合研制新型农用保水剂, 并考察了影响其吸水性能因素, 降低保水剂生产成本, 提高保水剂吸水性能。

1 材料与方法

1.1 原料及仪器

试剂与原料: 丙烯酸(AA), 化学纯, 中国天津克

密欧化工厂, 使用前减压蒸馏; 过硫酸铵(APS), 优级纯, 中国西安化学试剂厂, 使用前在水溶液中重结晶; N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 化学纯, 上海化学试剂厂; 玉米秸秆。

主要仪器: 旋转蒸发仪、Nicolet 傅立叶红外光谱仪、DXS-10A 扫描电镜等。

1.2 新型保水剂的制备

前处理: 剪碎玉米秸秆后水洗, 80℃烘干去除水分, 粉碎、过筛、浸入浓碱溶液搅拌均匀, 30℃搅拌45 min。向溶液中加入一定量75%乙醇溶液, 后加入定量氯乙酸, 80℃下反应4.5 h, 95%乙醇过滤、水洗待用。减压蒸馏去除丙烯酸中阻聚剂, 冰水浴中用氢氧化钠溶液中和和丙烯酸到pH值为6.5。

接枝共聚反应: 将处理后的秸秆(MPCS)放入四口瓶中, 加水搅拌至溶液均匀, 并向系统内持续吹入一定流量氮气, 升温水浴, 加入中和后的丙烯酸溶液。将适量N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)溶液和过硫酸铵(APS)溶液, 通过小漏斗加入四口瓶中, 搅拌均匀。水浴锅升温到70℃, 反应一段时间后, 溶液出现粘稠爬杆现象, 转移到托盘中。用蒸馏水反复冲洗, 并在70℃的烘箱中烘干, 粉碎过筛, 得到褐色固体颗粒即为保水剂胶体。

1.3 性能测试

1.3.1 红外光谱测定和电镜分析 取少量秸秆粉末(CS)、改性秸秆粉末和保水剂胶体(SAP)粉碎过筛, 用溴化钾压片法进行红外光谱分析; 取粉碎过筛后的三种粉末, 固定于观测台, 喷金后采用扫描电子

收稿日期: 2008-07-07

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KSCX2-YW-N-004); 辽宁省节水农业重点实验室基金项目(05KJT21002); 辽宁省农业科技计划重大项目(2007212001)

作者简介: 苗永刚(1978-), 男, 辽宁葫芦岛人, 博士生, 主要从事化学节水制剂和高分子材料研究。

通讯作者: 刘作新(1954-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 研究员, 主要从事土壤物理与节水农业研究。

显微镜进行扫描。

1.3.2 吸液能力测定 在室温下称取过筛的干燥样品,将 1 g 样品分别浸入蒸馏水和 0.9%生理盐水中,达到吸胀平衡后,用 120 目的筛网滤除水分称重,计算吸水率,公式为:

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中, Q 为保水剂的吸液率; m_1 为保水剂吸液前的重量; m_2 为保水剂吸胀平衡后的重量,由此可计算保水剂达吸胀平衡后的吸液倍数。

2 结果分析

2.1 红外光谱测定

从图 1 可以看出,玉米秸秆经过化学处理后,在 $1\ 592\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 412\ \text{cm}^{-1}$ (羰基吸收峰), $1\ 068\ \text{cm}^{-1}$ (纤维素 β -1,4 糖苷键) 和 $2\ 860\ \text{cm}^{-1}$ (亚甲基吸收峰) 处的吸收仍然存在,这些突出了纤维素的特征;而在 $1\ 600$ 和 $1\ 736\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰减弱,表明浓碱蒸煮处理能较好地去除木质素和部分半纤维素成分。比较改性后的秸秆粉末红外光谱图,接枝聚合产物在 $2\ 540\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺基的伸缩振动峰), $1\ 719\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺基的特征吸收峰) 处特征吸收峰明显,表明纤维素链上出现酰胺特征结构,由此可以推测聚合反应已经发生。

2.2 电镜扫描结果

对两种保水剂表面形态电镜扫描的结果见图

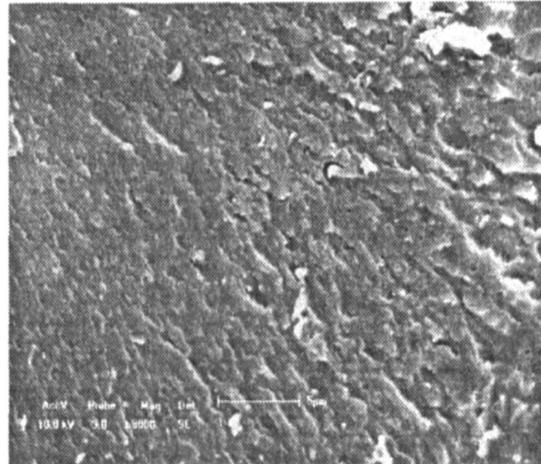
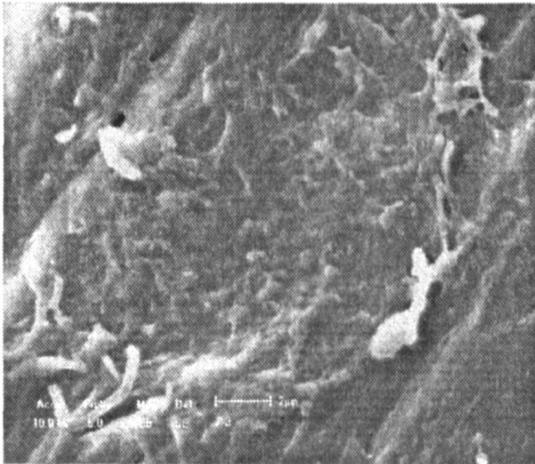


图 2 AA 和 MPCs 配比为 8(左图)和 10(右图)的两种保水剂 SEM 扫描表面形态

Fig. 2 Morphologies of SAP ratio of AA to MPCs 8(left) and 10(right)

2.3 丙烯酸与改性玉米秸秆配料率对吸液倍率的影响

随着单体用量提高,接枝率和支链长度增加,有利于胶体理想网络结构形成,宏观表现为吸液倍率增加;当单体在反应物中比例过大时,网络结构过于

2. 对照丙烯酸和改性玉米秸秆粉末配料率为 8 和 10 的两种保水剂胶体表面形态,可以看出前者表面具有微孔和网状结构,但是胶体表面结构紧密,不利于水分进入;配比为 10 的胶体表面具有很多大孔隙,利于水分进入和贮存,表面形态结构较为理想。

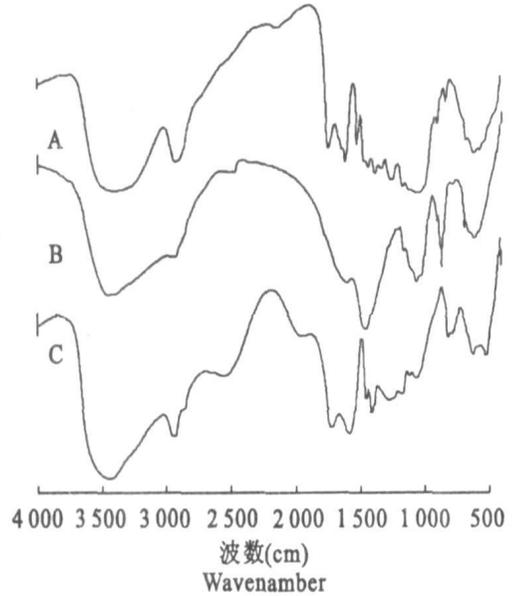


图 1 玉米秸秆改性前、后及保水剂胶体红外吸收谱

(A. 改性前秸秆粉末; B. 改性后的秸秆粉末; C. 接枝聚合后的保水剂胶体)

Fig. 1 IR spectra of PCS, MPCs and SAP polymer

(A. MPCs; B. CS; C. SAP)

紧密,不利于液体吸收,吸液倍率反而下降。由图 3 可知,在蒸馏水和 0.9%生理盐水中的最大吸液量分别为 $823\ \text{g/g}$ 和 $73\ \text{g/g}$ 。随着单体 AA:MPCS 配料率增加,吸液倍率增加,达到 10 后基本稳定,高于 10 之后吸液倍率呈下降趋势。

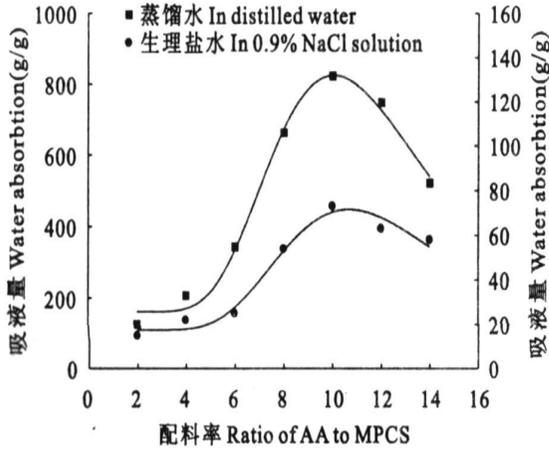


图 3 丙烯酸与改性玉米秸秆配料率对保水剂吸液倍率的影响

Fig. 3 Effect of ratio of AA to MPCS on the absorbencies of the super-absorbent composites

2.4 引发剂对吸液倍率的影响

随引发剂用量增加,单体在纤维素链上产生接枝点增多,胶体交联网络结构外部闭合,提高了胶体吸水和持水的能力。但当其用量继续增加时,反应速度过快,导致接枝链长度下降,亲水基团减少,从而使聚合物吸水率下降,难以得到理想保水剂胶体。固定聚合反应条件,改变引发剂用量所得产物在蒸馏水和0.9%生理盐水中吸液率如图 4 所示,引发剂用量在单体用量0.6%~1.8%范围内变化时,最大吸液量出现在 1.2%处,在蒸馏水中和0.9%生理盐水中的分别为 803 g/g 和 83 g/g。

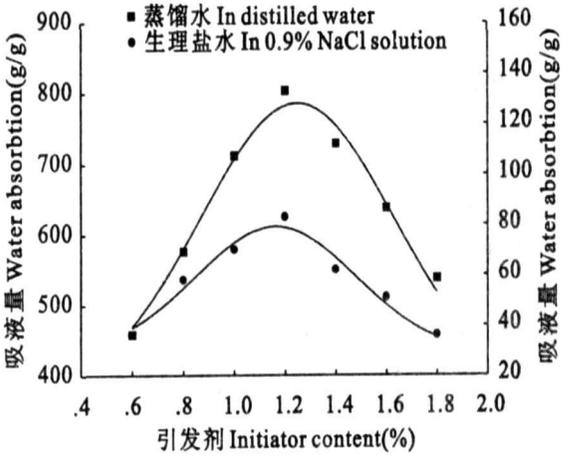


图 4 引发剂用量对保水剂吸液倍率的影响

Fig. 4 Effect of amount of APS on the absorbencies of the super-absorbent composites

2.5 交联剂对保水剂吸水率的影响

交联剂用量低,交联密度小,表现为胶体水溶性大而吸液倍率较低;随交联剂用量增多,聚合物网状结构形成,吸液倍率增加到最大值;此时,继续增加交联剂用量,导致网络结构交联点过多,结构中空隙变小,不利于液体分子吸收,吸液倍率反而降低。由图 5 可知,当固定聚合反应条件,交联剂用量在单体重 0.02%~0.3% 范围内变化时,胶体吸液倍率呈现单峰变化。当交联剂用量为单体用量0.15% 时,在蒸馏水和 0.9% 生理盐水中最大吸液率分别为 813 g/g 和 81 g/g。当交联剂用量低于0.15% 时,吸液倍率随交联剂用量增加而升高;而交联剂用量高于0.15% 后,随其用量增多吸水率呈下降趋势。

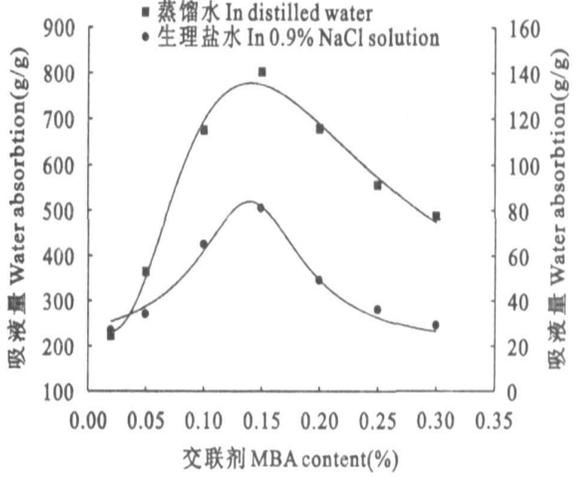


图 5 交联剂用量对保水剂吸液倍率的影响

Fig. 5 Effect of amount of MBA on the absorbencies of the super-absorbent composites

2.6 反应温度对保水剂吸水率的影响

系统反应温度是影响胶体吸液倍率的重要因素之一,温度升高容易使引发剂分解成单体,同时使单体分子运动加速,链反应更快。但如果温度过高,则反应速度太快,会出现暴聚现象,同时大量的聚合热,导致胶体聚合不充分,吸液倍率下降。如果温度太低则共聚树脂的三维网络结构无法形成,胶体吸液倍率同样降低。当固定丙烯酸单体与改性玉米秸秆粉末投料率为 10、引发剂为单体的 1.2%、交联剂单体的 0.15%、AA 中合度为 90% 时,改变反应温度和反应时间所得产物的吸液倍率如图 6 所示,水浴温度低于 50℃ 时,反应很难发生,反应物难以接枝聚合,水浴温度为 75℃ 时,反应剧烈,有轻微暴聚;温度高于 80℃ 以后,暴聚严重,反应无法控制。反应温度为 70℃ 时产物的吸水率要高于 60℃ 和 80℃,得

到的胶体在蒸馏水中的最大吸液倍率最高为 748 g/g, 在 0.9% 生理盐水中的吸液倍率为 72 g/g。

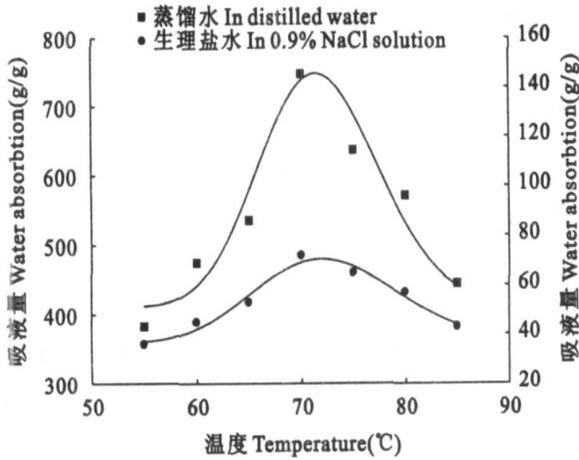


图 6 反应温度对保水剂吸液倍率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the absorbencies of the super-absorbent composites

2.7 丙烯酸中和度对保水剂吸水率的影响

当固定其他反应条件, 随着丙烯酸中和度在 60%~100% 范围逐渐升高时, 胶体吸液能力呈上升趋势, 而实际上, 当中和度为 90% 时, 出现最大吸液倍率, 分别为 806 g/g 和 80 g/g (图 7)。这是因为, 在低中和度条件下, 丙烯酸单体反应活性大, 聚合速度快, 发生自交联, 形成高度交联的聚合物, 吸水率反而降低; 同时低中和度使聚合胶体网络上的离子浓度较小, 产生的渗透压小, 同样导致吸水率降低。

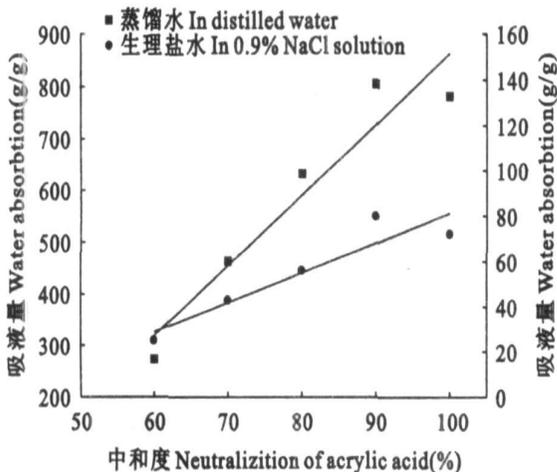


图 7 丙烯酸中和度对保水剂吸液倍率的影响

Fig. 7 Effect of neutralization of AA on the absorbencies of the super-absorbent composites

3 结 论

1) 采用水溶液聚合法, 以改性玉米秸秆粉末与丙烯酸单体接枝聚合得到新型保水剂, 对原料配比、引发剂和交联剂用量、反应温度以及聚合单体中和度进行考察, 发现其对保水剂吸水性能产生显著影响。当固定配料率(AA):(MPCS)=10 时, 引发剂(APS)和交联剂(MBA)最佳用量为单体的 1.2% 和 0.15%, 反应温度为 70°C, 单体(AA)中和度为 90%。得到保水剂在蒸馏水和 0.9% 生理盐水中最大吸液量分别为 823 g/g 和 83 g/g。

2) 对改性前后秸秆粉末与保水剂胶体进行红外光谱对比分析, 发现玉米秸秆经化学改性后适合接枝聚合保水剂; 由保水剂胶体表面电镜扫描结果可知, 胶体具有适合吸保水的表面形态。

参 考 文 献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 介晓磊, 李有田, 韩燕来, 等. 保水剂对土壤持水特性的影响[J]. 河南农业大学学报, 2000, 34(3): 22-24
- [3] Wang Zhiyu, Liu Zuoxin. The optimization of synthesizing graft copolymer of starch with vinyl monomers[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2006, 21(2): 83-87.
- [4] 王 丹, 宋湛谦, 商士斌. 麦秸秆纤维改性两性高吸水树脂合成及性能研究[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(2): 33-37.
- [5] 李雅丽. 耐电解质高吸水性树脂的合成及其吸液性研究[J]. 应用化工, 2003, 32(4): 27-29.
- [6] 黄占斌. 农用保水剂应用原理与技术[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2005.
- [7] 郭 焱, 李小燕, 李存本, 等. 小麦秸秆制备农用高吸水树脂[J]. 精细化工, 2007, 23(4): 322-326.
- [8] 杨 芳, 黎 钢, 楚彦芳, 等. 羧甲基纤维素-丙烯酸酯接枝共聚反应研究[J]. 河北工业大学学报, 2004, 33(5): 52-55.
- [9] 李 杰, 马凤国, 谭惠民. 羧甲基纤维素接枝聚磺甲基丙烯酸酯的制备及其吸附性能的研究[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 532-535.
- [10] 梁燕芬, 彭金满. 超低粘羧甲基纤维素钠的研制[J]. 精细与专用化工品, 2007, 15(10): 14-15.
- [11] 王迎军, 葛建华, 郑裕东. 二步加热交联法制备羧甲基纤维素基高吸水材料[J]. 化学工程, 2005, 33(5): 50-52.
- [12] 庄文化, 冯 浩, 吴普特. 高分子保水剂农业应用研究进展[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 265-270.
- [13] 刘拥君. 耐电解质高吸水性树脂的合成和性能[J]. 湖南工程学院学报, 2002, 12(3): 84-87.
- [14] 刘翠云, 陆 昶, 宋文生, 等. 羧甲基纤维素接枝丙烯酸酯高吸水树脂的制备[J]. 广州化工, 35(3): 35-37.
- [15] 马 静, 赵妍嫣. 羧甲基纤维素钠与丙烯酸酯的接枝共聚及其缓释性质研究[J]. 农产品加工, 2006, 79(10): 156-158.
- [16] 殷以华, 董 慧, 季兴敏, 等. 羧甲基纤维素与丙烯酸接枝共聚凝胶的溶胀动力学及过溶胀平衡特性的研究[J]. 化学学

报, 2007, 65(3): 271-278.

研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(4): 191-192.

[17] 党秀丽, 张玉龙, 黄毅. 保水剂对土壤持水性能影响的模拟

Synthesis and characterization of a novel super-absorbent hydro-gel based on chemically modified pulverized corn stalks and acrylic acid

MIAO Yong-gang^{1,2}, LIU Zuo-xin¹, YIN Guang-hua¹, WANG Zhen-ying¹

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A novel super-absorbent hydro-gels was synthesised based on chemically modified pulverized corn stalks(CMPCS) and acrylic acid (AA) in aqueous solution, using N, N'-methylenebisacrylamide(MBA) as a cross-linker and ammonium persulfate(APS) as an initiator. Factors influencing water absorbency of the super-absorbent composite were investigated, such as reaction temperature, weight ratio of AA to CMPCS, neutralization degree of AA, and amount of initiator and cross-linker. The maximum absorbency of the optimized final product was 823 g/g in distilled water, and 83 g/g in 0.9% NaCl solution, respectively. The super-absorbent composite exhibited improved water and saline absorbencies compared with that of cross-linked poly (acrylic acid-co-sodium carboxymethylcellulose) super-absorbent polymer. The structure of the graft copolymer was confirmed by IR spectrum and TGA. The surface morphology of gel was examined by scanning electron microscopy (SEM).

Key words: super-absorbent copolymer; hydro-gel; swelling ratio; polymerization

(上接第 207 页)

Effects of apple rhizosphere Fusarium on growth of replanted rootstock seedlings

ZHANG Zhi-min¹, ZHAO Zheng-yang^{1*}, FAN Hong-ke¹, ZHANG Xiao-cai¹, LI Xiao-ming²

(1. College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Change of Fusarium quantity in 0~80 cm layer of rhizosphere and far from the trunk 0~200 cm in Weibei dryland apple orchards was studied, combining with experiment of potted rootstocks seedling, to analyse Fusarium quantity effect on the growth of replanted plants in different rhizosphere soil. The results showed that Fusarium quantity got less and less with the increase of the distance from the trunk, while the maximal Fusarium quantity was in 40~60 cm layer of rhizosphere; Fusarium quantity in continuous cropping soil was more than that in the field. Potted rootstock seedling grew weak in continuous cropping soil. It appeared the symptom of replant disease; Potted rootstock seedling grew weak in rhizosphere with more Fusarium. There was certain correlation between Fusarium quantity and the growth of potted rootstock seedling through correlation analysis.

Key words: apple; rhizosphere; replant disease; Fusarium