

超声波辅助纤维素系高吸水树脂的合成及表征

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.04.010

郑梯和¹ 乔显鹏²

庞景明³ 范力仁⁴

1. 株洲时代工程塑料科技
有限责任公司

湖南 株洲 412007

2. 青岛福轮科技有限公司

山东 青岛 266000

3. 湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

4. 中国地质大学

材料与化学学院

湖北 武汉 430074

摘要: 选用可生物降解的纤维素为基本骨架, 利用硝酸铈铵作为引发剂处理纤维素, 采用超声波辅助方法使其与丙烯酸发生接枝共聚反应, 合成高吸水树脂。研究超声波功率、引发剂用量、丙烯酸与微晶纤维素的质量比、中和度、交联剂用量对树脂吸水倍率的影响, 并对纤维素系高吸水树脂进行红外光谱和扫描电镜分析。结果表明, 最佳工艺条件: 超声波功率为 500 W, 引发剂用量为 1.8 mL, 丙烯酸与微晶纤维素的质量比为 3.0:2.0, 中和度为 50%, 交联剂质量分数为 0.10%。此条件下制得的吸水树脂的吸蒸馏水倍率为 486 倍, 吸自来水倍率为 173 倍。经红外光谱和扫描电子显微镜综合分析, 证明超声波处理可以使得微晶纤维素表面发生变化, 促进微晶纤维素与丙烯酸的固相接枝共聚, 合成的纤维素系高吸水树脂保留了微晶纤维素分子骨架和聚丙烯酸各自的特性, 在纤维素大分子表面和无定型区引发了接枝聚合。

关键词: 超声波; 纤维素; 高吸水树脂

中图分类号: TQ322

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)04-0062-08

引文格式: 郑梯和, 乔显鹏, 庞景明, 等. 超声波辅助纤维素系高吸水树脂的合成及表征 [J]. 包装学报, 2021, 13(4): 62-69.

1 研究背景

高吸水树脂^[1] (super absorbent polymers, SAP) 是一种典型的功能高分子材料, 拥有大量的亲水基团, 能吸收比自身质量重数百倍至上千倍的水, 且保水能力强, 能承受一定的挤压。高吸水树脂主要有三大类: 淀粉类、纤维素类、合成树脂类(聚丙烯酸系^[2]、聚乙烯醇系^[3]等), 其中聚丙烯酸系高吸水树脂与淀粉类及纤维素类相比, 具有生产成本低、工艺简单、生产效率高、吸水能力强、产品保质期长等优点^[4], 因此, 其广泛应用于医疗卫生^[5]、农林园艺^[6]、土木建筑^[7]、消防防火^[8]等领域。聚丙烯酸类高吸水树脂是具有一定交联度的高聚物, 一般情况下难以被土壤中的微生物和细菌分解^[9]。随着其生产规模及应

用的扩大, 环境保护问题日渐突出。因此, 研究合成可生物降解的高吸水树脂迫在眉睫。

淀粉和纤维素是分布广、取之易的天然高分子材料, 在可降解方面具有明显的优势, 因此国内外研究都聚焦于淀粉类和纤维素类高吸水树脂。淀粉类高吸水树脂吸水速率快, 但是凝胶强度低, 且其在制备过程中需要对淀粉进行糊化, 工艺较复杂。纤维素大分子间、纤维素与水分子之间, 都可以形成氢键^[10]。氢键的存在对纤维素的反应性能影响较大, 不仅影响了其吸水速率, 而且使其不能如聚丙烯酸类那样吸收大量的水。通过破坏氢键可以有效改善纤维素的反应性能^[11-15], 更有利于制备高吸水树脂。

目前, 高吸水性树脂常用的制备方法有溶液聚合、反相乳液聚合法、反相悬浮聚合法等^[16]。但是

收稿日期: 2021-03-18

作者简介: 郑梯和 (1982-), 男, 湖北阳新人, 株洲时代工程塑料科技有限责任公司高级工程师, 主要研究方向为高分子耐磨材料, E-mail: zhengtih@126.com

在上述制备方式中, 需要使用机械搅拌和化工添加剂, 制备工艺复杂且难以稳定。随着科学研究的深入, 又派生出许多新的制备方法, 如静止热聚合引发、UV 辐射引发和超声波引发等方法^[17-19]。超声波技术因其设备简单、反应速度快而均匀、无滞后效应等优点, 在聚合反应中得到广泛应用。

本研究拟将聚丙烯酸的超吸水性及纤维素的降解性结合, 制备既可降解又具高吸水性的复合材料。创新性地利用硝酸铈铵处理微晶纤维素, 引发其与丙烯酸接枝共聚, 并采用超声波辅助固相接枝共聚的方法, 制备出可降解的微晶纤维素接枝丙烯酸吸水树脂。

2 实验

2.1 试剂和仪器

1) 实验试剂

氢氧化钠(分析纯), 天津市富禄化工试剂厂; 硝酸铈铵(分析纯), 上海山浦化工有限公司; N, N-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯), 天津市化学试剂研究所有限公司; 丙烯酸(分析纯), 天津市东丽区天大化学试剂厂; 微晶纤维素(分析纯), 上海恒信化学试剂有限公司。

2) 实验设备与仪器

真空干燥箱, DZF-6030A 型, 无锡玛瑞特科技有限公司; 红外光谱仪, Nicolet/Nexus 670 型, 美国 Nicolet 仪器公司; 环境扫描电子显微镜, Uanta200 型, FEI 香港有限公司; 广角 X 衍射仪, D/max 2200 VPV 型, 日本株式会社理学; 离心机, LG10-2.4 型, 广州麦煌机械设备有限公司。

2.2 试样的制备

称量一定量的微晶纤维素与蒸馏水于烧杯中, 搅拌均匀, 再加入一定量的浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铈铵作为引发剂, 将反应体系在不同超声波功率下进行超声处理, 再加入适量的丙烯酸进行聚合反应, 30 min 后, 用质量分数为 25% 的氢氧化钠溶液按一定的中和度进行中和, 再加入一定量的交联剂, 继续反应, 约 4 h 后终止反应, 将产物取出, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干, 并剪成颗粒状。

2.3 试样的性能测定与结构表征

2.3.1 吸水性能测定

称取 $0.20\sim 0.25 \text{ g}$ 试样于烧杯中, 加入 $1\ 000 \text{ mL}$ 左右的蒸馏水, 待吸水树脂达到溶胀平衡后, 在 100

目网筛上过滤 10 min , 滤去多余的水分后称其质量。吸水倍率按式(1)计算^[9]。

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

式中: Q 为树脂的吸水倍率; m_1 为干样品的质量; m_2 为达到溶胀平衡后凝胶的质量。

吸自来水性能的测定方法同上。

2.3.2 红外光谱测定

采用溴化钾压片法: 取样品适量研磨成粉, 再与 KBr 混合压片。利用红外扫描仪获得样品在 $500\sim 4\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 波段的光谱图。

2.3.3 SEM 表征

将干燥过的吸水树脂颗粒固定在样品座上, 然后对其表面进行真空喷金, 再将制好的试样放到 SEM 上观察。

2.3.4 结晶度测定

采用广角 X 衍射仪对微晶纤维素进行扫描测试。测试条件为: Cu 靶, K_α 辐射光源, 扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$ 。再用 Jade 5.0 软件计算微晶纤维素的结晶度。

2.3.5 保水值测定

称取 1.00 g 干燥后的微晶纤维素装于不锈钢滤网中, 吸水 30 min 后, 将样品取出, 再置于离心机中在 $4\ 000 \text{ r/min}$ 转速下离心 30 min , 此时称量微晶纤维素湿质量, 记为 M_1 , 再将样品烘干至恒质量, 记为 M_2 。微晶纤维素的保水值(water retention value, WRV)按式(2)进行计算。

$$WRV = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100\%。 \quad (2)$$

3 结果与讨论

3.1 超声波处理对微晶纤维素结构的影响

超声波在水相介质传播时, 在较小空间内会迅速产生 $5\ 000 \text{ K}$ 、 $1\ 000 \text{ MPa}$ 的高温高压环境, 并在狭隘的空间以 109 K/s 的温度变化速率影响周围媒介, 从微观上改变材料的内部结构, 如结晶度等, 推动宏观超声辐射技术在材料合成领域的应用发展^[20-21]。

3.1.1 结晶度

图 1 是经不同功率超声波处理后微晶纤维素的结晶度变化曲线。由图可知, 当超声波功率低于 500 W 时, 微晶纤维素的结晶度随着超声波功率的增大而降低, 且在 500 W 时, 结晶度达到最小值约为 67% ; 当超声波功率超过 500 W 时, 微晶纤维素的结晶度

又随着超声波功率的增大而逐渐增大。究其原因，是因为微晶纤维素经超声波处理时，超声波在起到消晶作用的同时，还可引起部分纤维素分子向较小的纤维素晶体的晶面移动和扩散，促进晶体生长。在 500 W 内，超声波的消晶作用占据主导，导致结晶度下降；超过 500 W，超声波促进晶体生长发挥作用，结晶度有所上升。两种作用共存，微晶纤维素的结晶度变化表现出先下降后上升的趋势。因此，微晶纤维素在经过 500 W 超声波处理后，其结晶度达到最小，这时微晶纤维素的破坏程度最大，最有利于微晶纤维素的接枝。

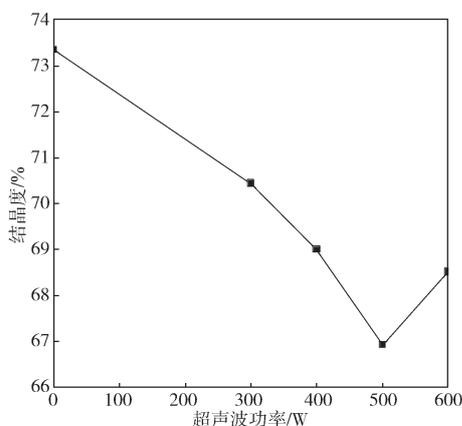


图1 超声波处理对微晶纤维素结晶度的影响

Fig. 1 Influence of ultrasonic treatment on crystallinity of microcrystalline cellulose

3.1.2 可及度

保水值可佐证超声波处理后纤维素可及度的变化，保水值越大，纤维素的可及度越大。图 2 是在不同功率超声波下处理微晶纤维素 3 min，微晶纤维素保水值的变化曲线。

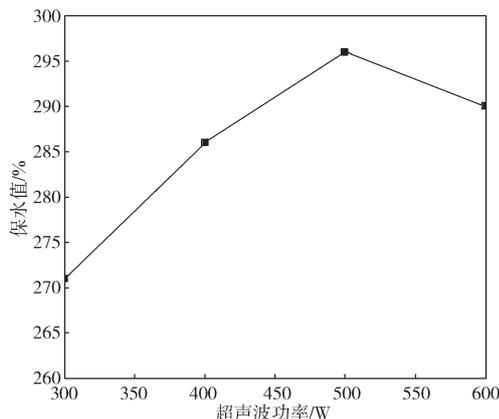


图2 超声波功率对微晶纤维素保水值的影响

Fig. 2 Influence of ultrasonic power on water retention value of microcrystalline cellulose

由图 2 可知，微晶纤维素的保水值与超声波功率的关系是非线性的，随着超声波功率的增大，WRV 呈现先增大后减小的趋势。经过 500 W 超声处理时，微晶纤维素的 WRV 达到最大值（约 297%），可及度也达最大值。考虑到超声波功率的影响，功率并不是越高越好，这是因为随着超声波功率的进一步增大，微晶纤维素进行重结晶，结晶度增大，反而不利于微晶纤维素保水值的提高。

3.2 吸水性能的影响因素

采用超声波辅助纤维素接枝丙烯酸制备高吸水树脂的过程中，反应条件如超声波功率、引发剂用量、纤维素与丙烯酸的质量比、中和度、交联剂用量等会对高吸水树脂的吸水性能产生影响。

3.2.1 超声波功率

超声波可以有效降低微晶纤维素的结晶度，提高其保水值，对纤维素的接枝聚合有利。本研究选用自来水和蒸馏水为研究对象，设立两个对照实验验证水质的不同对高吸水树脂吸水性能的影响。在不同超声波功率下，高吸水树脂吸水倍率的变化曲线如图 3 所示。

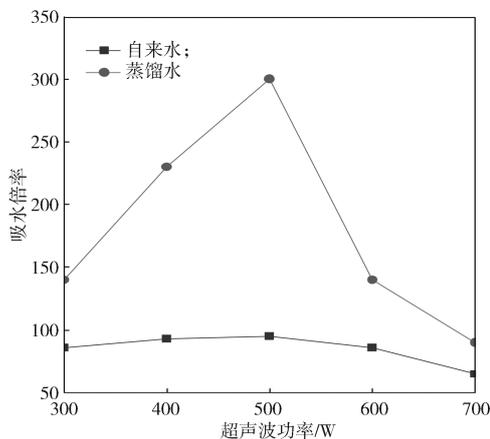


图3 超声波功率对微晶纤维素吸水倍率的影响

Fig. 3 Effect of ultrasonic power on graft yield of microcrystalline cellulose

由图 3 可知，随着超声波功率的增大，树脂的吸水倍率呈现先增大后减小的趋势。当超声功率为 500 W 时，吸水倍率达到最大值，其中吸蒸馏水倍率达到 302 倍，自来水倍率达到 95 倍，进一步增大超声波功率，吸水倍率下降。这是因为：超声波功率较小时，纤维素与 Ce^{4+} 反应不完全，不能产生足够的自由基，使得接枝效率较低，树脂的吸水倍率不高；超声波功率过大时，纤维素会裂解成自由基，使得活性的羟基变少，同时纤维素与 Ce^{4+} 生成的自由基失

去活性, 影响其引发效率, 不利于接枝聚合, 从而导致高吸水树脂的吸水倍率急剧下降。因此, 超声波功率选择 500 W 为宜。

此外, 高吸水性树脂吸收蒸馏水和自来水的吸水倍率差别较大, 这是因为高吸水性树脂分子中含有亲水性基团和疏水性基团的交联性高分子电解质。高分子性树脂遇蒸馏水时, 亲水基与水分子的水合作用, 使高分子网束舒展, 产生网内外离子浓度差, 使网络结构内外产生渗透压, 水分子在渗透压作用下向网络结构内部渗透。但吸收自来水时, 自来水中含有杂质离子, 网络内外离子浓度差减小, 渗透压下降, 致使树脂吸水能力明显降低。

3.2.2 引发剂用量

在自由基聚合中, 单体聚合速率很大程度上取决于引发剂分解的速率, 而引发剂的分解速率与引发剂浓度成正比。引发剂用量太多或太少均不利于产物吸水倍率的提高^[2]。图 4 是引发剂用量对高吸水树脂吸水倍率的影响曲线。

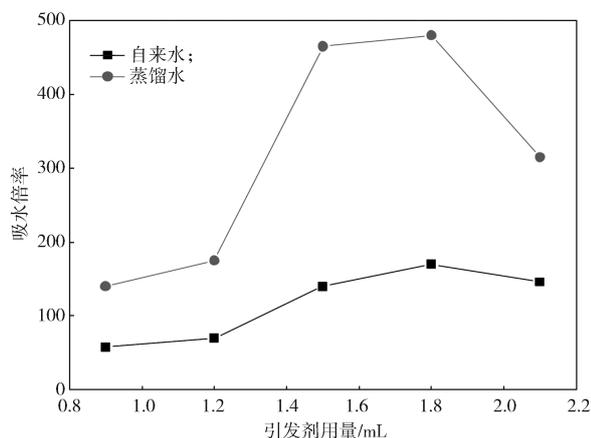


图 4 引发剂用量对高吸水树脂吸水倍率的影响

Fig. 4 Influence of initiator concentration on water absorption of superabsorbent

由图 4 可知, 当引发剂用量低于 1.8 mL 时, 随着引发剂浓度的增大, 吸水倍率逐渐增大, 这是因为引发剂浓度较低时, 纤维素骨架上引发的活性中心较少, 生成的接枝共聚物也相对减少; 随着引发剂浓度的增大, 纤维素骨架上引发的活性中心逐渐增多, 反应共聚物相应增多, 交联度也随之增加, 树脂的吸水率逐渐增大。但当引发剂用量超过 1.8 mL 时, 树脂的吸水率反而下降, 这是由于自由基反应引起的链终止以及单体自由基密集引起的均聚反应几率也增大, 生成聚合物的相对分子质量较小, 甚至出现水溶性,

致使树脂的吸水率降低。因此, 引发剂用量选择 1.8 mL 为宜。

3.2.3 丙烯酸与纤维素质量比

研究丙烯酸与纤维素的质量比, 不仅可以提高产品的吸水倍率, 还能节约原料, 从而达到节约成本的目的。图 5 是丙烯酸与纤维素的质量比 ($m_{\text{丙烯酸}}:m_{\text{纤维素}}$) 对高吸水树脂吸水倍率的影响情况。

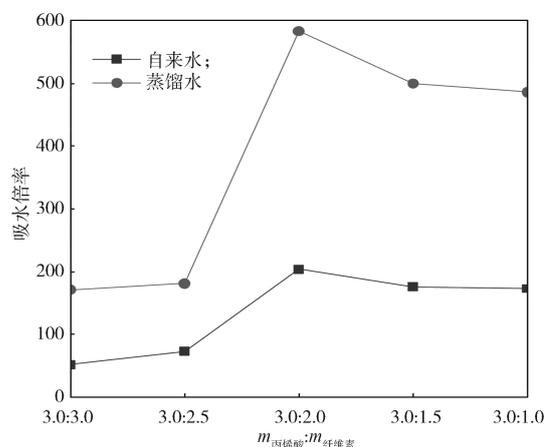


图 5 单体比例对高吸水树脂吸水倍率的影响

Fig. 5 Influence of monomer ratio on water absorption of superabsorbent

由图 5 可知, 随着丙烯酸单体用量的增加, 树脂的吸水倍率呈现先增大后减小的趋势, 这是因为相同的情况下, 即纤维素的活性中心大致相同, 丙烯酸浓度相对较低时, 随着丙烯酸单体的增多, 接枝共聚物反应速度加快, 生成的共聚物增多, 交联度越好, 树脂的吸水性能也越好; 但当丙烯酸浓度超过一定范围时, 大量的丙烯酸单体存在会加速单体间的均聚反应, 所生成的均聚物是溶于水的, 从而导致树脂的吸水率下降。因此, 最终丙烯酸与微晶纤维素的质量比选择 3.0:2.0 为宜。

3.2.4 中和度

聚合物网络结构中包含离子化基团, 其产生的电荷赋予聚合物较强的作用力, 在一定的中和度下, 静电排斥力随着中和度的提高而增大, 树脂的吸水倍率也随之提高。本研究中和度对高吸水树脂吸水倍率的影响曲线如图 6 所示。

由图 6 可知, 高吸水树脂无论是吸收蒸馏水还是自来水的倍率, 二者随中和度的增加其变化趋势一致, 均是呈现先增大后减小的趋势, 在中和度为 50% 时, 吸水倍率均达到最大值, 吸蒸馏水达 486 倍, 吸自来水达 173 倍。这是因为: 丙烯酸被烧碱中和后,

其含有的羧基会在高吸水树脂网络上形成离子化基团,彼此间产生静电排斥,从而使树脂网络具有扩大的趋势;同时,该情况下离子化基团上的 Na^+ 浓度也随之提高,而 Na^+ 会和带负电荷的羧基进行中和反应,产生屏蔽效应,致使静电排斥作用力降低。因此,制备高吸水树脂,选择离子化基团的中和度为50%较佳,此时聚合物分子可利用静电排斥而伸展,且不会因过度排斥而卷曲,宏观表现为该类树脂的吸水倍率大幅度提高。

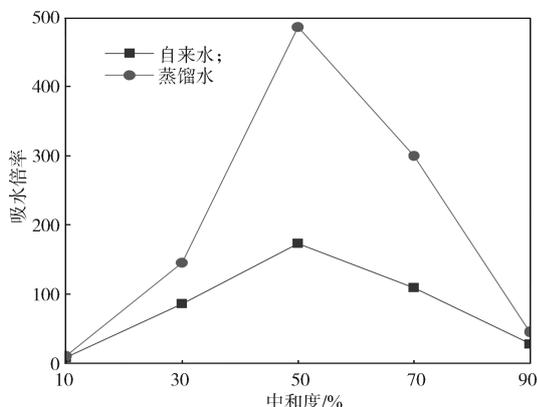


图6 中和度对高吸水树脂吸水倍率的影响

Fig. 6 Influence of neutralized degree of acrylic acid on water absorption of superabsorbent

3.2.5 交联剂用量

纤维素本身是一种高分子聚合物,与丙烯酸的聚合反应只是保持纤维素原有的骨架,在其表面形成活性点。交联剂的加入有利于增加聚合反应的活性点,促进高吸水树脂交联度的增加。图7为交联剂用量对高吸水树脂吸收倍率的影响曲线。

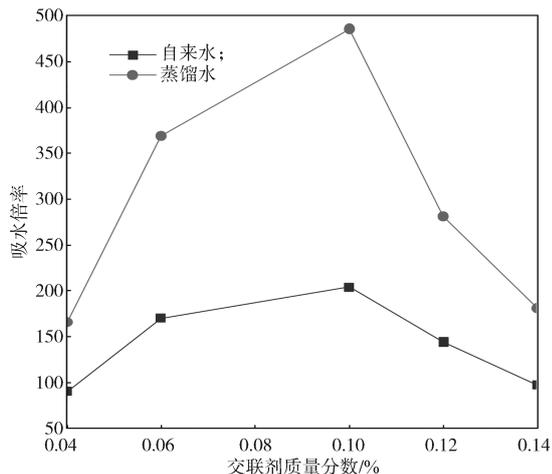


图7 交联剂用量对高吸水树脂吸水倍率的影响

Fig. 7 Influence of crosslinking agent on water absorption of superabsorbent

由图7可知,随着交联剂用量的增加,树脂的吸水倍率呈现先增大后减小的趋势。当交联剂用量少时,聚合物交联密度低,形成稀疏的三维网络,易于水的进入,故随着交联剂用量的增加,树脂的吸水倍率先逐渐增大;但交联剂用量超过一定范围后,材料吸水倍率又逐渐减小,这是因为交联剂的反应活性很高,交联剂的用量增加使聚合物网状结构中交联点增多,交联密度过大,交联点间的距离过短,交联网络收缩,不利于水分进入,故吸水倍率下降。因此,交联剂质量分数选择0.10%为宜。

3.3 高吸水树脂的表征

3.3.1 红外光谱分析

本研究利用红外光谱仪对合成的高吸水树脂进行表征,结果如图8所示,其中A为微晶纤维素,B为接枝物。

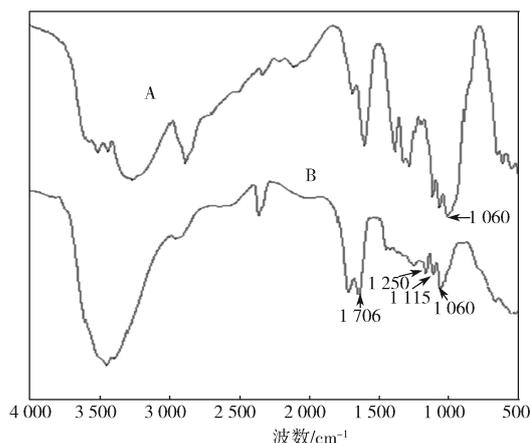


图8 纤维素的红外光谱图

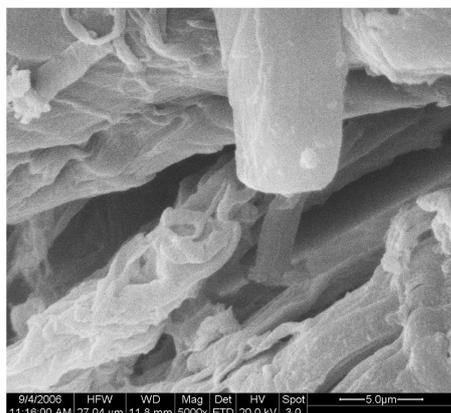
Fig. 8 Infrared spectroscopy of cellulose

由图8可知,A谱图中 1060 cm^{-1} 处出现了纤维素C—O键伸缩振动吸收峰,B谱图中 $1060, 1115\text{ cm}^{-1}$ 处也出现纤维素的特征吸收峰;此外,B谱图中 $1250, 1706\text{ cm}^{-1}$ 分别为聚丙烯酸中C—O键伸缩振动的吸收峰和羰基最大吸收峰;由此说明合成的高吸水树脂依然保留了微晶纤维素分子骨架和聚丙烯酸各自的特性,接枝点在微晶纤维素表面上。

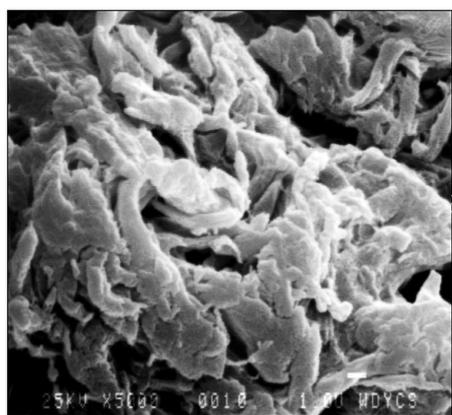
3.3.2 扫描电镜分析

本研究利用扫描电子显微镜对微晶纤维素处理前后及合成的高吸水树脂进行表征,结果如图9所示。对比图9a~b可以看出,超声波处理前,微晶纤维素表面光滑,且结构比较规整;而经超声波处理后,微晶纤维素的表面起毛,出现分丝帚化现象,还有凹坑或裂纹。超声波处理使微晶纤维素的比表面积增加,

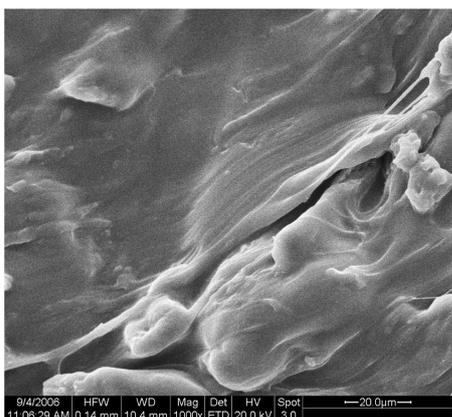
纤维素的可及度也随之增加, 提高了微晶纤维素的反应性能, 有利于进一步的接枝改性。由图 9c 可知, 高吸水树脂是以微晶纤维素为骨架, 紧密包埋着聚丙烯酸支链的接枝共聚物, 聚丙烯酸支链和微晶纤维素互相渗透和缠绕, 没有明显的界面, 形成柔刚相济的接枝物。



a) 未处理的微晶纤维素



b) 经超声波处理的微晶纤维素



c) 高吸水树脂

图 9 纤维素及纤维素吸水树脂的扫描电镜图

Fig. 9 SEM of cellulose and cellulose-based absorbent

4 结论

本研究将聚丙烯酸与纤维素结合, 采用超声波辅助固相接枝共聚的方法, 制备出可降解的纤维素接枝聚丙烯酸高吸水树脂, 通过研究纤维素与丙烯酸的质量比、超声波功率、中和度、引发剂及交联剂用量等反应条件对高吸水树脂的吸水性能产生影响, 得到以下结论。

1) 微晶纤维素经过超声被处理后, 在水溶液体系中能被硝酸铈铵引发与丙烯酸发生接枝共聚反应。

2) 研究微晶纤维素与丙烯酸接枝共聚反应的影响因素, 得出最佳反应条件: 超声功率 500 W, 引发剂用量为 1.8 mL, 丙烯酸与微晶纤维素的质量比为 3.0 : 2.0, 中和度为 50%, 交联剂质量分数为 0.10%。

3) 红外光谱分析发现, 纤维素系高吸水树脂保留了微晶纤维素分子骨架和聚丙烯酸各自的特性, 接枝点在微晶纤维素表面上。

4) 扫描电子显微镜分析发现, 超声波处理可以使得微晶纤维素表面发生变化, 有效改善纤维素的反应性能。

参考文献:

- [1] LÜ Z H, SHEN A Q, MENG W N. Properties, Mechanism, and Optimization of Superabsorbent Polymers and Basalt Fibers Modified Cementitious Composite[J]. Construction and Building Materials, 2021, 276: 122212.
- [2] YANG F, MA J Z, BAO Y, et al. Swelling Behaviors of Super-Absorbent Hydrogel Based Waste: Bacteria Bran[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020: 1-9.
- [3] CHEN M Y, SHEN Y, XU L H, et al. Synthesis of a Super-Absorbent Nanocomposite Hydrogel Based on Vinyl Hybrid Silica Nanospheres and Its Properties[J]. RSC Advances, 2020, 10(67): 41022-41031.
- [4] ATHAWALE V D, LELE V. Recent Trends in Hydrogels Based on Starchgraft-Acrylic Acid: A Review[J]. Starch-Stärke, 2001, 53(1): 7-13.
- [5] 孙伯平, 石红锦, 赵伟, 等. 聚丙烯酸钠高吸水性树脂的研究 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32(9): 9-12.
SUN Boping, SHI Hongjin, ZHAO Wei, et al. Study on Sodium Polyacrylate Super Hydroscopicity Resin[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(9): 9-12.

- [6] 李淑琴, 朱书全, 黄占斌, 等. 聚丙烯酸钠/腐植酸型高吸水性树脂的合成与应用[J]. 石油化工, 2004, 33(3): 244-248.
LI Shuqin, ZHU Shuquan, HUANG Zhanbin, et al. Synthesis & Application of Sodium Polyacrylate/Humic Acid Superabsorbent[J]. Petrochemical Technology, 2004, 33(3): 244-248.
- [7] 纪忠斌, 杨丽杰. 聚丙烯酸盐系高吸水性树脂的生产与发展前景[J]. 化学工业, 2009, 27(6): 34-37.
JI Zhongbin, YANG Lijie. Production and Future Development of SAP in China[J]. Chemical Industry, 2009, 27(6): 34-37.
- [8] 李双双. 聚丙烯酸类高吸水树脂的附着性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2020.
LI Shuangshuang. Study on Adhesion Properties of Polyacrylic Super Absorbent Resin[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2020.
- [9] MA X F, WEN G H. Development History and Synthesis of Super-Absorbent Polymers: A Review[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(6): 1-12.
- [10] NOREEN A, ZIA K M, TABASUM S, et al. A Review on Grafting of Hydroxyethylcellulose for Versatile Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 289-303.
- [11] LI Y, SAWUT A, HOU G B, et al. UV Polymerization and Property Analysis of Maleaclyated Methyl Cellulose Acrylic Acid Absorbent Resin[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2020, 22(2): 34-41.
- [12] ZHANG M C, ZHANG S D, CHEN Z R, et al. Preparation and Characterization of Superabsorbent Polymers Based on Sawdust[J]. Polymers, 2019, 11(11): 1891.
- [13] YUSNAIDAR Y, WIRJOSENTONO B, THAMRIN T, et al. Synthesized Superabsorbent Based on Cellulose from Rice Straw for Controlled-Release of Urea[J]. Oriental Journal of Chemistry, 2017, 33(4): 1905-1913.
- [14] LIU Y, ZHU Y F, MU B, et al. Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Sodium Carboxymethyl Cellulose-g-Poly(Acrylic Acid)/Semi-Coke Superabsorbent[J]. Polymer Bulletin, 2021: 1-19.
- [15] 刘丽君, 张 含, 张雪莹, 等. 聚丙烯酸类互穿聚合物网络高吸水性树脂的合成[J]. 天津科技大学学报, 2018, 33(2): 43-48.
LIU Lijun, ZHANG Han, ZHANG Xueying, et al. Synthesis of Interpenetrating Polymer Network Superabsorbent Resin Based on Polyacrylate[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2018, 33(2): 43-48.
- [16] 卢祖坤, 李 莉, 楚立凯, 等. PVA/PAAS/AM水凝胶伤口敷料的制备及其性能研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2013, 31(3): 46-52.
LU Zukun, LI Li, CHU Likai, et al. Study on Preparation and Properties of PVA/ PAAS/AM Hydrogel Wound Dressings[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2013, 31(3): 46-52.
- [17] 郭雅妮, 李金成, 惠 璠, 等. 超声辅助法制备风化煤腐植酸-丙烯酸吸水树脂[J]. 功能材料, 2020, 51(4): 4164-4169.
GUO Yani, LI Jincheng, HUI Fan, et al. Preparation of Humic Acid-Acrylic Acid Absorbent Resin from Weathered Coal by Ultrasonic-Assisted Method[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(4): 4164-4169.
- [18] 唐 根, 章于川, 方胜阳. 分步法合成SA-IP-(AA/AM)互穿网络高吸水性树脂及其性能研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2011, 35(5): 80-88.
TANG Gen, ZHANG Yuchuan, FANG Shengyang. Synthesis of SA-IP-P(AA/AM) Superabsorbent Resin with IPN by Fractional Step Method and Research of Its Properties[J]. Journal of Anhui University (Natural Science Edition), 2011, 35(5): 80-88.
- [19] 彭盼盼, 杨建军, 吴庆云, 等. 乙烯基硅改性丙烯酸树脂水分散体的制备及性能[J]. 精细化工, 2019, 36(9): 1773-1779.
PENG Panpan, YANG Jianjun, WU Qingyun, et al. Preparation and Characterization of Vinyl Siloxane Modified Acrylic Resin Water Dispersion[J]. Fine Chemicals, 2019, 36(9): 1773-1779.
- [20] ATHAWALE V D, VIDYAGAURI V L. Graft Copolymerization Onto Starch 3: Grafting of Acrylamide Using Ceric Ion Initiation and Preparation of Its Hydrogels[J]. Starch - Stärke, 1998, 50(10): 426-431.
- [21] 潘 虹, 张 鹏, 陈燕萌, 等. 超声波辅助甘蔗渣接枝丙烯酸制备吸水树脂[J]. 山东化工, 2021, 50(2): 47-49.
PAN Hong, ZHANG Peng, CHEN Yanmeng, et al. Preparation of Water Absorbent Resin by Ultrasonic Assisted Grafting Acrylic Acid on to Bagasse[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(2): 47-49.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation and Characterization of Cellulose Based Absorbent Grafting Copolymerization Under Ultrasonic Wave

ZHENG Tihe¹, QIAO Xianpeng², PANG Jingming³, FAN Liren⁴

(1. Zhuzhou Times Engineering Plastics Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Qingdao Fulun Technology Co., Ltd., Qingdao Shandong 266000, China;

3. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

4. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Biodegradable cellulose was selected as a basic skeleton, using ceric ammonium nitrate as an initiator treated cellulose, the water-absorbent resin was synthesized by grafting copolymerization with acrylic acid by ultrasound-assisted method. The effects of ultrasonic power, initiator concentration, the ratio of monomer concentration to microcrystalline cellulose, degree of neutralization and crosslinking agent dosage on the water absorbency of the resin were investigated, and the water-absorbent resin was analyzed by infrared spectrum and scanning electron microscope. The results showed that the optimal process conditions were as follows: ultrasonic power was 500 W, initiator concentration was 1.8 mL, the ratio of monomer concentration to microcrystalline cellulose was 3.0:2.0, neutralization degree was 50%, and mass fraction of crosslinking agent was 0.10%. Under these conditions, the absorbency of the absorbent resin was 486 times of distilled water and 173 times of tap water. The structure and properties of grafted product were characterized by IR and SEM, and the results showed that the ultrasonic treatment could lead to the change on the surface of the microcrystalline cellulose, promote microcrystalline cellulose and solid phase graft copolymerization of acrylic acid, the synthesized cellulose resin retained respective characteristics of the microcrystalline cellulose molecular skeleton and polyacrylic, a graft polymerization occurred on the cellulose macromolecular surface and the amorphous zone.

Keywords: ultrasonic wave; cellulose; water-absorbent resin