

# Preparation of Superabsorbent Composites by Graft Copolymerization of Acrylamide onto Native Cellulose

Zhe Zhang<sup>1,2,3</sup>, Zhong-chao Wang<sup>1,2,3</sup>, Ying Chang<sup>1,2,3</sup>,  
Zhan-cui Wu<sup>1,2,3</sup>, Jian Xu<sup>1,2,3</sup>, Zi-qiang Lei<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education, Lanzhou, China

<sup>2</sup>Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Lanzhou, China

<sup>3</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

Email:nuli518@126.com

**Abstract:** Native cellulose (NC) was used as raw material for synthesizing a novel native cellulose-g-polyacrylamide (NC/PAN) superabsorbent composite by graft polymerization with native cellulose powder and acrylamide in aqueous solution, using, N,N'-methylenebisacrylamide as a crosslinker and ammonium persulfate as an initiator. The water absorbency of superabsorbent composite is 500 g g<sup>-1</sup> in distilled water, which was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). The results of FTIR spectra showed that the product was a composite based on PAN incorporating with NC. The introduced NC enhanced thermal stability and carbon-residue of the PAN superabsorbent and formed a loose and more porous surface.

**Keywords:** native cellulose; polyacrylamide; superabsorbent composite

## 天然纤维素接枝丙烯酰胺制备高吸水性树脂

张哲<sup>1,2,3</sup>, 王忠超<sup>1,2,3</sup>, 常迎<sup>1,2,3</sup>, 武战翠<sup>1,2,3</sup>, 许剑<sup>1,2,3</sup>, 雷自强<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃, 兰州

<sup>2</sup>甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃, 兰州

<sup>3</sup>西北师范大学化学化工学院, 甘肃, 兰州

Email:nuli518@126.com

**摘要:** 本文将天然纤维素直接粉碎, 以 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸铵为引发剂, 通过与丙烯酰胺接枝聚合, 制备了天然纤维素-聚丙烯酰胺高吸水树脂。经过吸水性测试发现该吸水树脂的吸水率约为自重的 500 倍。吸水树脂也经过红外分析、形貌表征及热重分析。由红外分析可以看出, 高吸水树脂是由纤维和丙烯酰胺共同构成的。通过形貌表征进一步证实了天然纤维素的加入, 使得聚丙烯酰胺的结构更加蓬松, 从而也使其吸水能力有很大的提高。通过热重分析可以看出, 天然纤维素的加入提高了复合材料的热稳定性及残碳量

**关键词:** 天然纤维素; 聚丙烯酰胺; 高吸水树脂

## 1 引言

高倍吸水树脂是近年来迅速发展的一种新型高分子材料, 由于其具有低交联度网状结构, 带有大量亲水基团, 很高的吸水及保水性能, 因此在环境修复及农作物种植领域应用非常广泛<sup>[1-3]</sup>。但目前市场所售高吸水树脂主要是以纯丙烯酸类及纯丙烯酰胺类产品为主, 这类产品的主要缺点是价格昂贵、对环境

不完全友好、凝胶强度低以及适应盐碱性环境差等。近年来, 国内外出现了运用纤维素、淀粉、腐殖酸、木质素、小麦天然纤维素、玉米天然纤维素及无机粘土等改性纯聚丙烯酸及聚丙烯酰胺的研究报道<sup>[4-8]</sup>。本文以降低吸水树脂的成本及提高天然纤维素的利用价值为宗旨, 将天然纤维素直接粉碎使用, 并在水溶液中与丙烯酰胺共聚合反应, 制备出天然纤维素接枝丙烯酰胺高吸水性树脂, 并经过红外光谱分

析、形貌表征及热稳定性分析。

## 2 试验

### 2.1 材料与试剂

天然纤维素(NC): 甘肃兰州; 丙烯酰胺(AN): 天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯; 过硫酸铵: 中国莱阳市双双化工有限公司, 分析纯; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺: 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 其它试剂均为分析纯; 整个溶液使用蒸馏水制备。

### 2.2 吸水树脂的制备

准确称量2g天然纤维素粉末加入盛有40ml蒸馏水的三口烧瓶中, 安装搅拌装置、冷凝装置、氮气保护装置, 之后通氮气保护, 水浴加热到95℃并搅拌一定的时间, 降温至65℃, 加入引发剂过硫酸铵, 搅拌分散一定的时间后加入8g丙烯酰胺并搅拌, 之后加入交联剂, 反应3h, 结束后用蒸馏水及甲醇洗涤若干次, 在70℃下干燥至恒重, 粉碎过140m筛备用。

### 2.3 性能表征

红外光谱分析(IR)是通过傅里叶变换红外光谱仪, 将样品彻底用乙醇洗涤干燥后与KBr混合压片, 得其谱图。形貌表征是通过S-4200型扫描电镜, 将样品表面镀金后照相得其扫描照片。热重分析是通过TGA/DSC-1型热重分析仪, 在氮气保护下, 以10℃/min升温速率, 从室温加热至800℃, 观测吸水树脂的热稳定性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸水倍率测试

准确称取一定质量的高吸水性树脂放入烧杯中, 加入足量的蒸馏水, 吸水24h, 将吸水树脂用140m网筛过滤, 至无水滴滴出, 称其质量, 则吸水倍率为:  $Q = (m_2 - m_1) / m_1$ , 式中 $m_2$ 为树脂吸水后的质量(g);  $m_1$ 为吸水树脂初始质量(g)。经测试, 该吸水树脂的吸水倍率约为500倍。

### 3.2 红外光谱分析

图1(a)为天然纤维素粉末红外吸收光谱曲线图, 在波数为3439 $\text{cm}^{-1}$ 左右为O-H伸缩振动吸收峰, 2926 $\text{cm}^{-1}$ 处为C-H伸缩振动吸收峰, 1059 $\text{cm}^{-1}$ 处为C-O伸缩振动吸收峰<sup>[9]</sup>。图1(b)为吸水树脂的吸收光谱曲线, 由于O-H及N-H伸缩振动吸收峰的叠加, 使

3427 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰有所变宽, 2934 $\text{cm}^{-1}$ 处仍然为C-H的伸缩振动吸收峰, 1653 $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺 I 带C=O的伸缩振动吸收峰, 1564 $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺 II 带C-N的伸缩振动峰, 1099 $\text{cm}^{-1}$ 处为C-O伸缩振动吸收峰。由于复合材料中既有天然纤维素的吸收峰, 又包含丙烯酰胺的特征吸收峰, 所以可以认为该吸水树脂是由聚丙烯酰胺和天然纤维素共同组成的<sup>[8]</sup>。

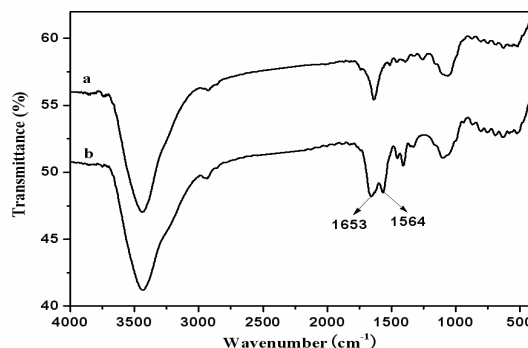


Figure 1. FTIR spectra of native cellulose (a) and NC/PAN (b) superabsorbent composites

图1. 天然纤维素(a)及高吸水树脂(b)红外分析曲线

### 3.3 形貌分析

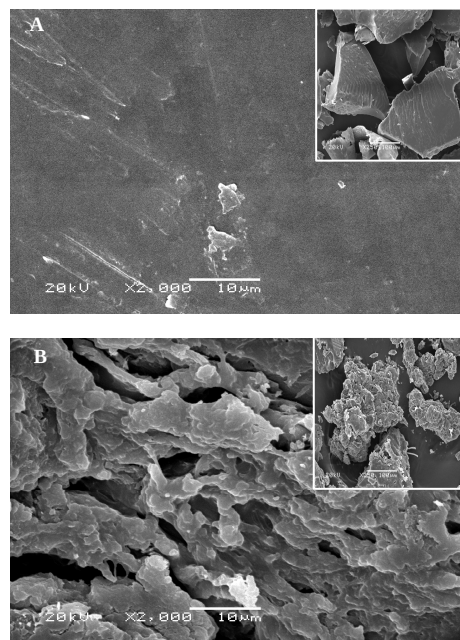


Figure 2. Scanning electron micrographs for dried superabsorbents: (A) crosslinked PAN; (B) NC/PAN composites containing

图 2. 纯聚丙烯酰胺(A)及高吸水树脂(B)扫描电镜照片

图2为纯聚丙烯酰胺及天然纤维素-聚丙烯酰胺复合吸水树脂的扫描电镜照片,由图可以看出,纯聚丙烯酰胺(图2-A)的表面比较平整光滑,而天然纤维素-聚丙烯酰胺复合吸水树脂(图2-B)的表面比较粗糙并有一定的起伏,这种结构对水的吸附是非常有利的,从而也证明了复合材料的吸水能力较纯聚丙烯酰胺强<sup>[10]</sup>。

### 3.4 热稳定性分析

图3为纯聚丙烯酰胺及天然纤维素-聚丙烯酰胺复合吸水树脂的TGA曲线。由图可见,纯聚丙烯酰胺的热分解分为三个阶段,第一阶段为25℃-99℃,主要是聚丙烯酰胺所含吸附水和结构水的损失<sup>[11]</sup>;第二个阶段为100℃-300℃,主要为氨的损失过程,第三阶段为300℃-800℃,主要是聚丙烯酰胺碳链断裂过程<sup>[12]</sup>。复合材料的热分解同样分为三个阶段,第一阶段为25℃-99℃,主要是复合材料所含吸附水和结构水的损失;第二个阶段为100℃-300℃,主要为氨的损失过程;第三个阶段为300℃-800℃,主要是聚丙烯酰胺碳链的断裂及天然纤维素粉末中C-O-C的断裂。通过两条曲线比较我们可以发现,高吸水树脂在300℃以后有更少的质量损失,这就说明聚丙烯酰胺与天然纤维素发生接枝反应后,提高了吸水树脂的热稳定性<sup>[11]</sup>。

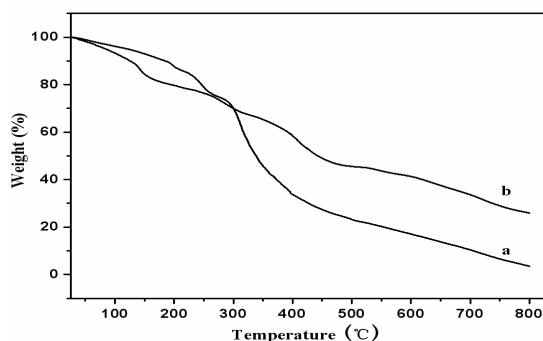


Figure 3. TGA curves of PAN (a) and NC/PAN (b) superabsorbent composites

图 3. 纯聚丙烯酰胺(a)及高吸水树脂(b)热重曲线图

## 4 结论

利用了水溶液中共聚合反应,在天然纤维素上接枝聚丙烯酰胺,制备了 NC-g-PAN 高吸水树脂,经过吸水性测试发现该树脂的吸水率约为 500g/g,通过红

外光谱证明了天然纤维素与丙烯酰胺发生了化学反应。天然纤维素的加入不仅提高了聚丙烯酰胺的吸水率,也提高了其热稳定性。

## 5 致谢

感谢国家自然科学基金项目(20674063, 20774074),生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,甘肃省高分子材料重点实验室及化学化工学院的支持。

## References (参考文献)

- [1] D. Castel, A. Ricard, R. Audebert. Swelling of Anionic and Cationic Starch-based Superabsorbents in Water and Saline Solution [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1990, 39:11-29.
- [2] Lin Sun, Cunguo Wang, Wei Liu, et al. Preparation of superabsorbent resin by graft copolymerization of acrylic acid onto wheat straw [J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2008, 16(2):18-19.  
孙琳, 王存国, 刘维, 等. 小麦秸秆接枝丙烯酸制备高吸水性树脂 [J]. 化工科技, 2008, 16(2):18-19.
- [3] Zhiyu Wang, Zuoxin Liu. Properties of Super Water Absorbent Polymers and Their Applications in Agriculture [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(3): 353-354.  
王志玉, 刘作新. 高吸水树脂的性能及其在农业上的应用 [J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 353-354.
- [4] Fengzhi Tan, Yafeng Cao, Yuan Li, et al. Preparation of superabsorbent resin from corn straw [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2009, 28(5): 362-365.  
谭凤芝, 曹亚峰, 李沅, 等. 利用玉米秸秆制备高吸水树脂 [J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(5): 362-365.
- [5] S. Farag, Eljazi I. Al-Afaleq. Preparation and Characterization of Saponified Delignified Cellulose Polyacrylonitrile-graft Copolymer [J]. Carbohydr. Polym., 2002, 48: 1-5.
- [6] Junping Zhang, Qin Wang, Aiqin Wang. Synthesis and Characterization of Chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit Superabsorbent Composites [J]. Carbohydr. Polym., 2007, 68: 367-374.
- [7] Shuibo Hua, Aiqin Wang. Synthesis, Characterization and Swelling Behaviors of Sodium Alginate-g-poly(acrylic acid)/sodium Humate Superabsorbent [J]. Carbohydr. Polym., 2009, 75: 79-84.
- [8] Rui Liang, Hongbo Yuan, Guoxi Xi, et al. Synthesis of Wheat Straw-g-poly(acrylic acid) Superabsorbent Composites and Release of Urea from It [J]. Carbohydr. Polym., 2009, 77: 181-187.
- [9] Yu Dou. Preparation and Properties of Pulp Cellulose-based High Adsorbent Material [D]. Zhejiang Sci-Tech University, 2009.  
窦玉. 纸浆纤维素基超强吸水材料的研究 [D]. 浙江理工大学, 2009.
- [10] H. Omidian, S. A. Hashemi, P. G. Sammes, et al. Modified Acrylic-based Superabsorbent Polymers (dependence on particle size and salinity) [J]. Polymer, 1999, 40: 1753-1761.
- [11] Vandana Singh, Ashutosh Tiwari, Devendra Narayan Tripathi, et al. Microwave Enhanced Synthesis of Chitosan-graft-polyacrylamide [J]. Polymer, 2006, 47: 254-260.
- [12] Tridib Tripathy, R.P. Singh. Characterization of Polyacrylamide-grafted Sodium Alginate: A novel Polymeric Flocculant [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2001, 81: 3296-3308.