香蕉皮接枝丙烯酸制备吸水树脂的工艺探讨

孙慧慧[1,2]，余元善[1]，吴继军[1]，徐玉娟[1]，肖更生[1]

（1.广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所农业部功能食品重点实验室，广东省农产品加工重点实验室，广东广州 510610）（2.华中农业大学食品科技学院，湖北武汉 430070）

摘要：研究以天然易得、纤维素含量高的香蕉皮粉为接枝骨架，丙烯酸为接枝单体通过自由基接枝共聚在水溶液中合成吸水树脂的工艺，实现香蕉皮的废物利用，并对树脂生产工艺进行优化。考察了丙烯酸中和度、体系总水量、香蕉皮粉用量、引发剂用量、交联剂用量等条件对树脂在蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中吸水性的影响，同时探讨了亚硫酸钠对聚合反应时间和温度的影响及扩大反应体系后树脂的温度变化。结果表明，各试剂用量对树脂吸水性都有不同程度的影响，在最优工艺下形成的树脂对蒸馏水和生理盐水的吸水量分别为 161.05 g/g 和 46.03 g/g，亚硫酸钠可以缩短反应开始时间降低引发温度，大型反应可通过自身反应放热完成接枝共聚。该实验简化了生产工艺，降低了生产要求，有良好的应用前景。

关键词：吸水树脂；香蕉皮粉；接枝共聚；吸水率；反应温度

文章篇号：1673-9078(2018)03-144-148 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.03.021

Preparation of Super Absorbent Polymer by Banana Peel Grafted with Acrylic Acid

SUN Hui-hui[1,2], YU Yuan-shan[1], WU Ji-jun[1], XU Yu-juan[1], XIAO Geng-sheng[1]

(1.Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture/Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)(2.College of Food Science & Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: A super absorbent polymer was synthesized by means of free-radical graft copolymerization in the aqueous solution. The natural and cellulose-rich banana peel was used as the grafting skeleton and the acrylic acid was used as the grafting monomer to realize the waste reclamation of banana peel and optimize the production process of resin. The effects of acrylic acid neutralization degree, total water content of the system, amount of banana peel powder, initiator dosage and crosslinker dosage on the water absorption of resin in distilled water and 0.9% NaCl solution were investigated. The effects of sodium sulfite on polymerization time, temperature and the changes of resin temperature after the expansion of reaction system were also studied. Results showed that the dosage of each reagent had different effects on the water absorption of resin. The water absorption of the resin formed under the optimum process was 161.05 g/g and 46.03 g/g respectively for distilled water and normal saline. In addition, sodium sulfite could shorten the reaction time and reduce the initiation temperature. For a large-scale reaction, the graft copolymerization can be completed by its exothermic reaction. This study simplified the production process and optimized the production conditions, showing good application prospects.

Key words: super absorbent polymer; powder of banana peel; graft copolymerization; water absorption rate; reaction temperature

高吸水树脂（Super Absorbent Polymer，简称 SAP）是一种具有多种亲水基团的、轻度交联的高分子功能性材料。它有很强的吸水性，能够吸收自身重量的数十倍至上千倍的水，并且在加压、受热下能保持自身水分不散失。作为一种优良的吸水剂和保水剂，高吸水树脂广泛应用于石油工业、日化、医护卫生、农业、土木建筑和食品等工业[1]。高吸水性树脂传统上分为三大系列：淀粉系、纤维素系及合成系。其中合成系因其吸水多且快，在市面上吸水树脂的销售中占据主导地位，总产量占 80%以上[2]。而随着人们绿色环保意识和资源节约意识的提高，选用可再生的绿色原料取代不可再生的石油化工原料来合成树脂引起了研究人员的重视，对淀粉系和纤维素系树脂的研究已成为吸水材料发展的重要方面。

纤维素来源广泛，作为一种多羟基化合物亲水性

收稿日期：2017-10-29

基金项目：广东省自然科学基金研究团队项目（2015A030312001）；2016 年广东省省级现代农业科技创新联盟建设（2016LM2151）

作者简介：孙慧慧（1993-），女，在读硕士研究生，研究方向：食品工程

通讯作者：肖更生（1965-），男，研究员，研究方向：农产品深加工

好，具毛细管且比表面积大，是一种良好的吸水性材料。纤维素类吸水树脂含有大量羟基，具有刚性平整的分子链，和纤维素相比吸水性能大幅度提升，和淀粉系吸水树脂相比综合吸水力较弱，但耐盐性较强，可达总吸水量的三分之一[3]。香蕉作为我国总产量仅次于苹果、柑橘类和梨的第四大水果，占鲜果总重40%的香蕉皮每年带来很大的处理压力[4]。研究发现香蕉皮含有大量的纤维素，将香蕉皮与丙烯酸接枝共聚制备高吸水性树脂，不仅可以降低树脂的生产成本，还可以降低香蕉皮带来的环境压力，具有一定的经济价值和环境效益。

本实验省去原料预处理、搅拌加热和通氮除氧等制备纤维素系吸水树脂的常用步骤，对比亚硫酸钠添加与否的反应变化，对大型反应进行预实验探究，目标为研究出更为简单、节能的吸水树脂生产条件，提高香蕉皮粉合成吸水树脂的生产力。

1 材料与方法

1.1 试剂

香蕉皮粉，自制；氢氧化钠，天津市福晨化学试剂厂；丙烯酸(AA)，天津市福晨化学试剂厂；N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)，源叶生物科技有限公司；过硫酸钾(KPS)，天津市福晨化学试剂厂；无水亚硫酸钠(AR)，天津市科密欧化学试剂开发中心。

1.2 实验方法

1.2.1 香蕉皮粉接枝丙烯酸复合高吸水树脂的制备

取香蕉皮在60 ℃下烘干，粉碎后过60目筛制得反应原料。称取一定量香蕉皮粉加入20 mL蒸馏水在250 mL烧杯中混合均匀备用。在电子天平上用100 mL烧杯称取一定量的氢氧化钠，加30 mL蒸馏水溶解，并置于冰水浴中冷却。再称取15 mL丙烯酸加入氢氧化钠溶液中，在冰水浴下冷却至室温，制备好丙烯酸钠溶液。将丙烯酸钠溶液和香蕉皮粉水溶液混合，依次加入少量N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联剂和过硫酸钾引发剂，搅拌均匀后置于75 ℃恒温水浴锅中，待反应溶液温度升至50 ℃时，加入少量亚硫酸钠，密封反应40 min。反应结束后将凝胶切块烘干，最后粉碎得黑色吸水树脂粉末。

1.2.2 丙烯酸中和度对树脂吸水性的影响

固定香蕉皮粉质量为3 g，交联剂MBA用量为0.3 g，引发剂过硫酸钾用量为0.15 g，亚硫酸钠用量为0.015 g，总用水量为75 g，丙烯酸用量为15 g，通过改变氢氧化钠用量改变丙烯酸中和度，探究丙烯酸的中和度对吸水树脂吸水性的影响。

1.2.3 体系总用水量对树脂吸水性的影响

固定香蕉皮粉质量为3 g，交联剂MBA用量为0.3 g，引发剂过硫酸钾用量为0.15 g，亚硫酸钠用量为0.015 g，丙烯酸质量为15 g，氢氧化钠用量为5 g，改变反应体系的用水量，研究用水量对树脂吸水性的影响。

1.2.4 引发剂用量对树脂吸水性的影响

固定香蕉皮粉质量为3 g，丙烯酸质量为15 g，氢氧化钠质量为5 g，交联剂MBA用量为0.3 g，亚硫酸钠用量为0.015 g，反应体系总用水量为105 g，研究引发剂过硫酸钾用量对树脂吸水性的影响。

1.2.5 香蕉皮粉用量对树脂吸水性的影响

固定丙烯酸质量为15 g，氢氧化钠质量为5 g，交联剂MBA用量为0.3 g，引发剂过硫酸钾用量为0.15 g，亚硫酸钠用量为0.015 g，反应体系总用水量为105 g，研究香蕉皮粉用量对树脂吸水性的影响。

1.2.6 交联剂用量对树脂吸水性的影响

固定香蕉皮粉质量为4 g，丙烯酸用量为15 g，中和用氢氧化钠质量为5 g，引发剂过硫酸钾用量为0.125 g，亚硫酸钠用量为0.015 g，体系总水量为105 g，研究交联剂MBA用量的变化对树脂吸水性的影响。

1.3 高吸水树脂吸水性能的测定

称取1 g的干燥吸水树脂粉放入烧杯中，加入500 mL蒸馏水在室温下静置吸水2 h，待吸水达到饱和后，用100目的滤布过滤，静置至不淌滴，并称其总重，得树脂对蒸馏水的吸水性。将蒸馏水换为0.9%的生理盐水，以同样的操作，测得树脂对盐溶液的吸收率。吸液率计算公式为：

吸液率(g/g)=(吸水树脂和滤布总重量-滤布重量)/树脂粉重量

1.4 数据统计分析

采用Excel及Origin软件对数据进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对树脂吸水性的影响

2.1.1 丙烯酸的中和度对树脂吸水性的影响

丙烯酸中和度对树脂吸水性影响如图1。从图1可知，吸水树脂对蒸馏水和盐水的吸收趋势大致相同，当丙烯酸中和度小于60%时，吸水树脂的吸水性随中和度的增大而增大；而中和度大于60%时，吸水率随

着中和度的减小而逐渐降低，中和度为60%时吸水性最好，对蒸馏水可达 92.97 g/g，对生理盐水为 31.15 g/g。当丙烯酸的中和度过低时，丙烯酸单体的反应活性较大，聚合速度过快容易导致自交联，降低产物的吸水性，而由于中和度低，羧基反应变为羧酸根离子较少，导致树脂网络上的离子较少，产生的静电斥力也较小，影响了三维网络内外的张力及渗透压，使得水分子不易进入网络内部，吸水性降低。当中和度过高时，原料的反应活性降低，反应速度下降，易生成水溶性好的聚丙烯酸钠，降低吸水率，且中和度高，离子浓度也高，产生的强静电斥力会影响树脂的交联反应，还使树脂网络微孔不能有效发挥吸水能力，故吸水性会逐渐降低[5,6]。

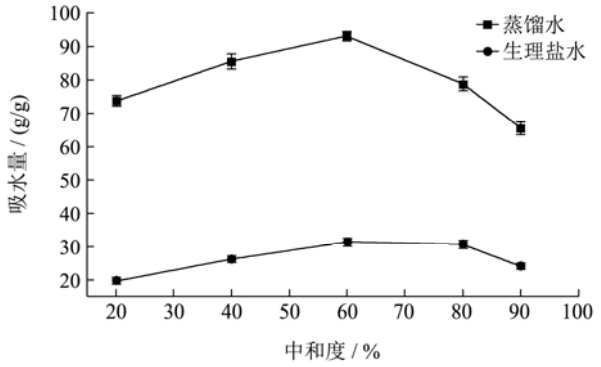


图 1 丙烯酸中和度对树脂吸水性的影响

Fig.1 Effects of neutralization degree of AA on the water absorption of super absorbent polymer

2.1.2 体系总用水量对树脂吸水性的影响

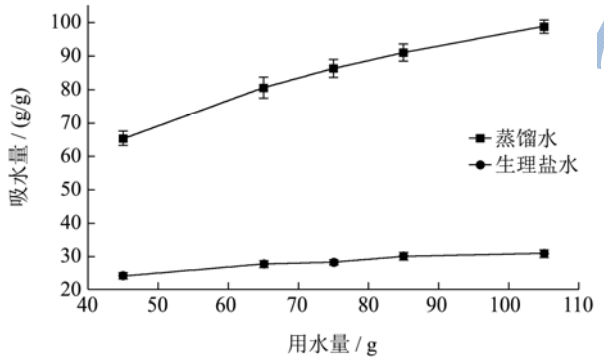


图 2 体系用水量对树脂吸水性的影响

Fig.2 Effects of total water content on the water absorption of super absorbent polymer

研究体系总用水量对树脂吸水性影响结果如图2。观察图 2 发现，随着总用水量的增加，树脂的吸水性也随之增加，在盐水中的吸收情况相似，而当继续增加体系总水量时，反应形成的凝胶块强度极低，呈强黏性的糊状凝胶，不利于后续操作，因此在试验中定 105 g 为体系最终用水量，此时树脂对蒸馏水和盐水的吸收率分别为 98.65 g/g 和 30.67 g/g。体系中含水多少直接影响反应时的单体和各试剂浓度，当总含水过低时，因为原料浓度过高，反应速度过快，导致树脂交联度大，三维网络结构过于紧密从而影响水分子进入，同时由于反应速度快，接枝共聚反应难以控制，单体均聚增多纤维素接枝反应变少，从而使得接枝效率降低，分子量变小，吸水率变低。

2.1.3 引发剂用量对树脂吸水性的影响

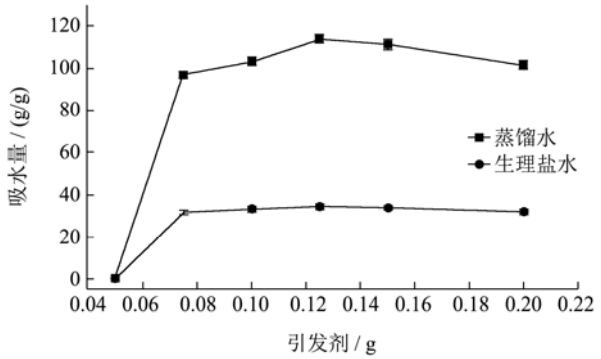


图 3 引发剂用量对树脂吸水性的影响

Fig.3 Effects of initiator dosage on the water absorption of super absorbent polymer

不同引发剂影响的树脂吸水性反应结果如图 3 所示。分析图 3 曲线可知，随着引发剂过硫酸钾用量的增加，树脂对蒸馏水和盐水的吸收率都呈现出先上升后下降的趋势，且在实验中当引发剂用量过低时，由于反应不充分凝胶难以形成。过硫酸钾用量为 0.125 g 时，树脂的吸水率最高，在蒸馏水中为 113.78 g，在生理盐水中为 34.17 g。过硫酸钾可以使纤维素接枝丙烯酸有高接枝率，经常用为纤维素系树脂制备的引发剂。如果反应体系中引发剂含量过低，产生的自由基则会较少，反应活性降低，直接影响树脂三维网络的构建，降低树脂的吸水率。随着引发剂增多，反应逐渐增快，纤维素接枝单体效率提高，三维网络更加完善，随之吸水率也升高。当引发剂超过一定用量，反应体系内自由基数量多活性强，反应速度加快使得聚合产生的热量难以散失，容易局部过热影响树脂吸水性[7]；另一方面反应速度过快会促使链终止反应的进行，导致树脂网络结构上接枝单体数量虽多但交联点上的分子量相对变小，使大分子网络空间变小，不利于容纳更多的水分子。

2.1.4 香蕉皮粉用量对树脂吸水性的影响

香蕉皮粉用量的不同导致吸水率的变化趋势如图 4 中的曲线所示。由图 4 可知，随着香蕉皮粉用量的增加，吸水树脂在蒸馏水和生理盐水中的吸水率都是先增加后减少，当香蕉皮粉用量为 4 g 时，树脂对二者的吸水率达到最高值，分别为 127.23 g/g 和 36.84 g/g。香蕉皮粉中含有大量纤维素，随着它用量的增加，

反应过程中可以接枝单体的接枝位点变多，可接枝的分子链变多变长，互相交联有利于形成大而完善的树脂分子网络结构，对水分子的吸收作用变强，所以树脂吸水率随之增加。当香蕉皮粉投入超过一定用量时，香蕉皮粉中含有的大量半纤维素和木质素开始影响聚合反应，特别是木质素中的苯酚结构对接枝聚合有一定的阻碍作用，致使接枝共聚反应不能很好的进行，影响了吸水网络结构的形成，此时，形成的树脂的吸水力逐渐减小。

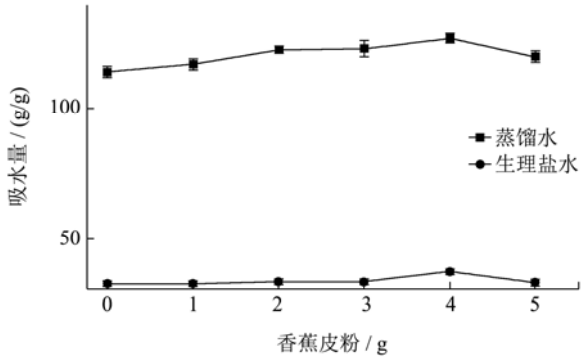


图 4 香蕉皮粉用量对树脂吸水性的影响

Fig.4 Effects of banana peel amount on the water absorption of super absorbent polymer

2.1.5 交联剂用量对树脂吸水性的影响

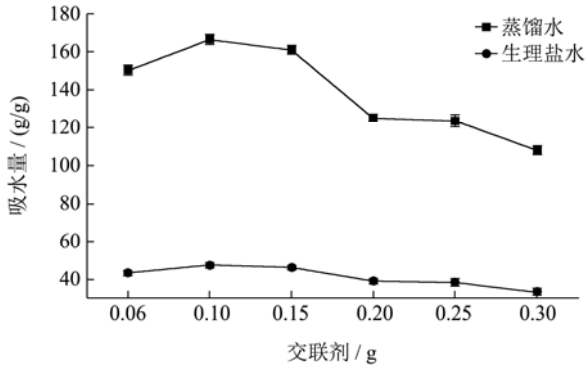


图 5 交联剂用量对树脂吸水性的影响

Fig.5 Effects of crosslinker dosage on the water absorption of super absorbent polymer

交联剂的不同导致的树脂最终吸收规律如图 5 曲线所示。由图 5 可知，随着交联剂用量改变，树脂吸水率变化幅度较大，当交联剂用量少于 0.10 g 时，吸水率随着交联剂用量增多而逐渐上升，交联剂用量超过 0.10 g 时，吸水率随交联剂增多而减少，0.10 g MBA 为该体系有最大吸水率的交联剂用量，但实验操作中发现交联剂用量为 0.10 g 时，生成的树脂凝胶块黏性强硬度差，非常不利于后续切块操作，考虑到对树脂吸水性和凝胶强度的影响，本实验采用吸水性相差较小的 0.15 g 为最适交联剂用量，此时成品树脂对蒸馏水和生理盐水的吸收率最大，分别为 161.05 g/g 和 46.03 g/g。树脂吸水率与水溶液中的离子浓度和接枝共聚网络结构的交联密度呈反比，交联剂 MBA 的作用则是利用大分子的化学键和亲水基团的交联作用形成以纤维素为骨架的网络结构，使产物不溶于水的同时具有强吸水和保水能力。当交联剂用量较少时，产物交联度适中，网络结构最为舒展，有充分的吸收水分子的空间，因此吸水性高。若交联剂过少，树脂的交联强度过低，网络结构不稳定使得产物水溶性增强，吸水性降低；若交联剂过多，接枝骨架上交联点过多，交联点之间的距离变短，导致形成的网络结构上网格多、密且空间小，增大了凝胶强度的同时使得结构的扩张力变小，没有了容纳更多水分子的余地，因此吸水性下降[8]。

2.2 反应过程中的温度的影响研究

2.2.1 亚硫酸钠对聚合反应时间和温度的影响

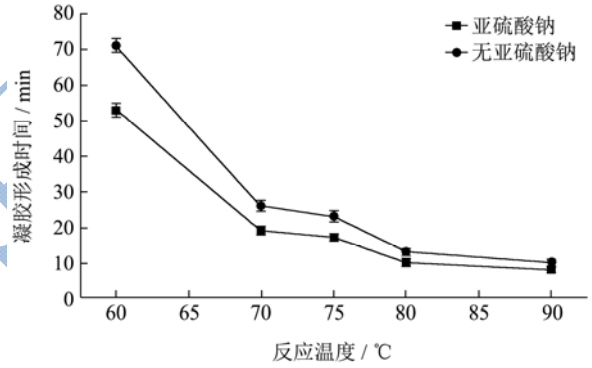


图 6 亚硫酸钠对聚合反应时间和温度的影响

Fig.6 Effects of sodium sulfite on the time and temperature of polymerization reaction

保持其余试剂用量相同，对比于不加亚硫酸钠的反应体系，研究在不同的反应温度下亚硫酸钠对聚合反应的影响如图 6 所示。由图 6 可知，随着反应初始温度的提升，反应形成凝胶的时间越来越短，反应速度越来越快，而添加了亚硫酸钠的反应体系凝胶形成时间要早于不加亚硫酸钠的对比体系，且当固定加热 10 min 时，含有亚硫酸钠的组在 80 ℃的条件下即可形成凝胶，对比组则需要在 90 ℃下开始形成。过硫酸钾是合成高吸水性树脂中常用的热引发剂，亚硫酸钠可以充当还原剂，二者相结合形成氧化还原复合引发体系可以提高树脂接枝反应的接枝效率，缩短链引发阶段的反应时间，加快了反应的聚合速度，温度越低时协同作用引发速度优于单一过硫酸钾引发剂越明显。同时，亚硫酸钠可以降低链引发阶段产生的自由基的活化能，从而降低引发温度，实现较低温引发纤维素接枝丙烯酸聚合反应[9]。

2.2.2 反应过程温度变化

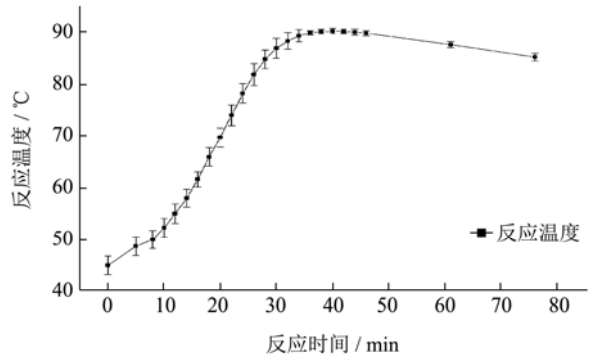


图 7 大型反应体系的温度变化

Fig.7 Changes of the temperature of large-scale reaction system

按实验室生产树脂的方案投入工业生产时，对整个反应体系的加热是一个巨大的能耗流程，考虑到氢氧化钠与丙烯酸的中和反应及树脂的聚合反应都是放热反应，研究能否利用反应自身放热完成树脂接枝共聚。

将实验室反应体系扩大 400 倍，按香蕉皮粉 1.6 kg，相对应丙烯酸等试剂用量同倍数扩大，在大容器中没有加热的情况下反应，测量了总反应体系温度随时间变化的趋势如图 7 所示。当反应体系扩大，接枝反应在较低温 50 ℃时即可开始反应，且在大型反应过程中由聚合反应自身放出的大量热量可以带动链引发链增长等反应，省去了外界加热的过程，降低了反应能耗。但大型反应的自身放热难以控制，使得体系温度快速升高且内部热量难以散失，最高时温度可达 90 ℃，容易因高温而爆聚，影响树脂的吸水性。如何在降低实验能耗的条件下保证聚合反应的稳定进行，是今后大型接枝反应的一大研究方向。

3 结论

以香蕉皮粉为原料、丙烯酸为单体、N,N’-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、过硫酸钾和亚硫酸为引发剂，在水溶液中接枝聚合形成了纤维素基吸水树脂。综合实验结果，香蕉皮粉用量为 4 g，丙烯酸 15 g，氢氧化钠 5 g，N,N’-亚甲基双丙烯酰胺 0.15 g，过硫酸钾 0.125 g，亚硫酸钠 0.015 g，体系总水量 105 g 时，为制备纤维素基树脂的最优条件，此时在蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中的吸水率分别为 161.05 和 46.03 g/g。亚硫酸钠的加入可以提高反应速率降低引发温度。大型接枝反应可以不用外部加热，但聚合速度难以控制。

参考文献

[1] 卢炜,眭晓,刘静,等.高吸水性树脂的应用现状[J].产业与科技论坛,2016,15(23):63-64
LU Wei, SUI Xiao, LIU Jing, et al. Application status of super absorbent polymer [J]. Industrial & Science Tribune, 2016, 15(23): 63-64

[2] 谢华飞,贾振宇,尹国强,等.合成系绿色高吸水树脂研究进展[J].材料导报,2011,25(3):79-82,106
XIE Hua-fei, JIA Zhen-yu, YIN Guo-qiang, et al. Research progress in synthetic green superabsorbent polymer materials [J]. Materials Review, 2011, 25(3): 79-82, 106

[3] 李仲谨,穆瑞花,宋俊.纤维素系高吸水性树脂的制备工艺及其发展方向[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2006,S2:55-58
LI Zhong-jin, MU Rui-hua, SONG Jun. Preparation technics and development heading of the cellulose super absorbent resin [J]. Journal of Shanxi Normal University (Natural Science Edition), 2006, Z2: 55-58

[4] 张岩,吴继军,唐道邦,等.香蕉片的真空油炸工艺及质构品质初探[J].现代食品科技,2010,26(9):987-990
ZHANG Yan, WU Ji-jun, TANG Dao-bang, et al. Effects of processing conditions on the quality and texture of the vacuum-fried banana chips [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26(9): 987-990

[5] 马俊红,王吉德,王进,等.超强吸水性树脂的制备及吸水性能研究[J].胶体与聚合物,2004,22(1):11-12,25

[6] Pourjavadi A, Harzandi A M, Hosseinzadeh H. Modified carrageenan, synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel viagraft copolymerization of acrylic acid onto kappa -carrageenan in air [J]. European Polymer Journa, 2004, 40: 1363-1370

[7] Singhal R, Tomar R S, Nagpal A. Effect of cross-linker and initiator concentration on the swelling behavior and network parameters of superabsorbent hydrogels based on acrylamide and acrylic acid [J]. International Journal of Plastics Technology, 2009, 13(1): 22-37

[8] Mohammad Sadeghi, Mojgan Yarahmadi. Synthesis and characterization of superabsorbent hydrogel based on chitosan-g-poly (acrylicacid-co-acrylonitrile) [J]. African Journal of Biotechnology, 2011, 10(57): 12265-12275

[9] 刘芳荣.棉短绒纤维素系高吸水性树脂的制备及其性能研究[D].西安:长安大学,2012
LIU Fang-rong. Preparation of superabsorbent resin made from linters cellulose and the study of its performance [D]. Xi’an: Chang’an University, 2012