

· 研究论文 ·

虾壳粉改性淀粉基高吸水性树脂的制备与性能

刘廷国* 杨明阳 任静宇 张驰 尹海明

(池州学院材料与环境工程学院, 池州 247000)

摘要: 以橡子淀粉为原料, 虾壳粉为改性剂, 采用水溶液聚合法制备了虾壳粉改性淀粉基高吸水树脂。通过单因素实验法, 系统地考察了反应条件以及虾壳粉预处理方式对树脂得率和吸水性能的影响。结果表明, 交联剂和引发剂的用量对凝胶的形成, 以及产物得率具有显著影响; 同时, 实验所设定的反应条件也会对树脂的吸水性能产生显著影响。虾壳粉的添加能够提高树脂吸水后凝胶的强度, 且不会大幅度降低树脂的吸水性能, 即使虾壳粉的添加量达到反应物总质量的 9.57%, 产物吸水倍率仍能达到 $2097\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)、热重分析法(TGA)和 X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段, 对合成的树脂样品进行了详细的形貌和结构表征。结果证实, 添加经预加热处理的虾壳粉能够赋予树脂丰富的多孔结构, 成功引入均匀分布的钙和氮元素, 且有更多的丙烯酸分子接枝到生物大分子骨架上, 与钙的作用力更强, 产物具有更好的热稳定性。

关键词: 高吸水树脂; 橡子淀粉; 虾壳粉

Preparation and Properties of Starch-based Superabsorbent Polymers Modified by Crayfish Shell

LIU Ting-guo*, YANG Ming-yang, REN Jing-yu, ZHANG Chi, YIN Hai-ming

(College of Material and Environment Engineering, Chizhou University, Chizhou 247000, China)

Abstract: A series of modified starch-based superabsorbent polymers (SAP) were prepared by aqueous solution polymerization using acorn starch as the raw material and crayfish shell powder as a modifier. The effects of the reaction conditions and the pretreatment method of the crayfish shell on the resin yield and water absorbency were studied in detail using the single factor method. The amount of crosslinker and initiator had a significant impact on the formation of the hydrogel and product yield. All reaction conditions in the experiment had a significant impact on the water absorbency of the resin. The addition of crayfish shells can improve the gel strength of the resin after water absorption, but does not significantly reduce the water absorption performance. Even though the additive amount of crayfish shell reaches 9.57% of the total mass of reactants, the water absorbency can still reach $2097\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. The morphology and structure of the synthesized resin samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results confirmed that adding preheated crayfish shell powder could endow the resin with a rich porous structure, successfully introducing uniformly distributed calcium and nitrogen. More acrylic acid molecules are grafted onto the biomacromolecule skeleton and have stronger interaction forces with calcium, resulting in better thermal stability of the product.

2024-12-03 收稿, 2025-01-25 录用, 2025-03-03 网络出版

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金重点项目(基金号 2022AH051832)

* 通信联系人: 刘廷国, E-mail: liutg137@czu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.368

Keywords: Superabsorbent polymers; Acorn starch; Crayfish shell

引用: 刘廷国, 杨明阳, 任静宇, 张驰, 尹海明. 虾壳粉改性淀粉基高吸水性树脂的制备与性能. 高分子通报, 2025, 38(5), 808–816.

Citation: Liu, T. G.; Yang, M. Y.; Ren, J. Y.; Zhang, C.; Yin, H. M. Preparation and properties of starch-based superabsorbent polymers modified by crayfish shell. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(5), 808–816.

我国有丰富的生物质资源, 每年产生的不可食用虾、蟹壳等水产加工废弃物超过千万吨, 除极少量被加工成低附加值的初级原料外, 绝大多数被废弃, 不仅造成资源的极大浪费, 而且易造成环境污染。夏季小龙虾等应季水产品的消费量显著增加, 但其中的可食用部分不足 50%, 会产生大量不可食用的废弃物, 这些废弃物中含有丰富的甲壳素、蛋白质和碳酸钙等物质, 是良好的生物质来源。

已有科学家关注并利用虾壳等废弃物开发出了功能性新材料, 如 White 等利用对虾壳为原料, 经过水热处理、 N_2 保护灼烧和酸洗脱矿物质的简单三步法制备了高质构化、高比表面积和丰富纳米孔径的氮掺杂炭材料^[1]; Ding 等以皮皮虾为原料, 在 CO_2 气氛下热解, 通过控制热解温度来调节碳材料的物理和化学性质, 设计并成功制备了氮磷共掺杂的多孔分级结构生物基碳材料, 并将其应用于对称超级电容器^[2]; Tao 等以螳螂虾壳为原料, 利用简便的热解过程将其转化为 3D 双连续多孔、高度褶皱、氮掺杂、类石墨烯超薄碳片, 具有极高的表面积和孔体积, 通过引入 Fe^{2+} , 组装的超级电容器表现出较高的比电容和良好的循环性能^[3]; Luo 等以经过处理、具有丰富孔结构的小龙虾壳为生物模板, 将农林废弃物重质生物油和厨余垃圾小龙虾壳进行巧妙结合, 制备了可用于超级电容器高性能电极材料的分层多孔碳^[4]。

研究发现, 在生物矿化过程中, 虾壳形成高度有序结构, 其本身或其改性产物对重金属离子具有良好的吸附能力, 人们据此开发出高效的生物吸附剂。例如郑晓冬发现经过高频振动球磨处理的虾壳粉, 以及以壳聚糖为模板仿生矿化的碳酸钙对铜、镉、铅等重金属离子具有良好的吸附能力^[5]; 高菲等利用小龙虾壳为原料, 通过热解制备生物炭, 发现对铅、铜、砷、镍离子具有良好的吸附能力, 并详细研究了生物炭的形成机理和对离子的吸附机理^[6,7]; Hu 等以小龙虾壳废料为原料制备了生物炭, 通过不同环境条件下水溶液

中主要重金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 的释放实验, 评估了使用小龙虾壳生物炭作为生物吸附剂的安全性, 并研究了其对重金属离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附, 表明小龙虾壳是去除 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的安全的优良生物吸附剂^[8]; 吴明燊等以虾壳制备的氮掺杂多孔生物炭为骨架, 原位合成纳米零价铁, 构建具有双重活性功能成分的复合材料, 并研究了其对 $Se(IV)$ 和环丙沙星的同步吸附行为^[9]; Sun 等以螯虾壳为原料, 在不同热解温度下制备了生物炭, 并研究了其对 Pb 污染水体和土壤的缓解作用及机理^[10]; 马洁晨等以龙虾壳为生物质原料, 采用限氧慢速热解法制备龙虾壳生物炭, 并分析了其对 Zn^{2+} 的吸附特性和机理^[11]。

此外, 也有研究人员直接利用虾壳制备生物活性钙, 或者利用虾壳本身的特性作为填料改善材料的性能。如朱继国等利用虾壳为原料, 采用超声波辅助法分别制备了葡萄糖酸钙和谷氨酸螯合钙等活性生物钙制品^[12,13]; Lv 等则直接利用小龙虾壳本身耐高温的特征, 对其进行简单的清洗、去油、烘干和研磨处理后加入熔化的沥青中, 使制备的生物沥青更耐高温^[14]。但尚鲜见有直接利用虾壳粉填充改性高吸水性树脂(superabsorbent polymers, SAP)的报道。本研究直接以虾壳粉为填充物, 对淀粉基高吸水树脂进行改性, 为提高虾壳的综合利用率、减少环境污染、实现清洁生产提供技术参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

小龙虾壳粉(crayfish shell, Sh)和橡子淀粉(acorn starch, St), 自制; 丙烯酸(AA)购自天津市登科化学试剂有限公司, 未经任何纯化处理。过硫酸铵(APS): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA): 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司。其他试剂未做特殊说明均为分析纯。AA 在使用前过 G4 砂芯漏斗, APS 和 MBA 临用前分别配成 25 和 5 $mg \cdot mL^{-1}$ 水溶液,

NaOH临用前配成 $0.40\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的水溶液。

HH-6数显恒温水浴锅购自金坛市杰瑞尔电器有限公司;电恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;FA2104N型电子分析天平,上海菁海仪器有限公司;X射线衍射仪(DX-2700BH),丹东浩元仪器有限公司;iS10傅立叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司;微机差热天平(HCT-1),北京恒久实验设备有限公司;扫描电镜(Phenom台式),上海复纳科学仪器有限公司;能谱仪(Ultra max-170),牛津仪器有限公司;X射线光电子能谱仪(ESCALAB Xi+),赛默飞世尔科技公司。

1.2 实验原料的处理

将菜市场采集的小龙虾壳拣去明显的杂质,并用自来水进行初步冲洗后置于大烧杯中,加入5倍质量的5 wt% NaOH溶液,煮沸1 h,将虾壳捞出后用自来水洗涤至中性,再用去离子水洗涤浸泡3次,置于阳光下暴晒脱色,将干燥的虾壳粉碎并过120目筛,得到小龙虾壳粉(Sh),分别利用干燥法和热重法测得虾壳粉的水分含量为5.2%,甲壳素含量为24.5%,碳酸钙含量为70.3%。将Sh和一定质量的NaOH溶液混合后置于恒温水浴中保温处理,重新洗涤至中性后得到热处理的虾壳粉(HSh)。

将从池州市平天湖采集的橡子脱壳后,置于自来水中反复浸泡脱色,待浸泡液无色后将橡子用破壁机打成浆,通过过滤和静置沉降得到粗橡子淀粉,利用 $\text{pH}\approx 10\sim 12$ 的NaOH溶液反复浸泡除去蛋白质,再用双氧水脱色处理得到橡子淀粉(St),按GB5009.9-2016酸水解法测得淀粉含量为88.0%。

1.3 虾壳粉改性淀粉基高吸水树脂的制备及吸水性能评价

按照文献^[15]方法,分别称取相同质量的橡子淀粉置于50 mL烧杯中,用少量水润湿,加入不同质量的虾壳粉搅拌,加入等质量的氢氧化钠溶液搅拌使淀粉充分溶解,然后依次加入AA、MBA和APS,搅拌均匀后补水使达到一定质量,搅匀后用保鲜膜封口,65 °C水浴保温5 h,取出冷却后倾去表面未反应的溶液,称重,计算凝胶得率。将凝胶浸泡在约2倍凝胶质量的25%乙醇水溶液中充分溶胀,冰箱冷冻,冻结状态下直接加入无水乙醇并剪碎,再用无水乙醇充分脱水后在65 °C下鼓

风干燥,得到虾壳粉改性的高吸水树脂,称重,计算样品得率。以相同合成方法,固定橡子淀粉和虾壳粉质量,反应条件不变,仅改变MBA用量、APS用量、AA用量、用水量、氢氧化钠用量(即丙烯酸中和度)等条件,研究不同合成条件对树脂得率和吸水性能的影响。凝胶得率和样品得率分别按下列公式计算:

$$\text{凝胶得率}(\%) = \frac{\text{反应后凝胶的质量}}{\text{反应前反应液的总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{样品得率}(\%) = \frac{\text{干燥后样品的质量}}{\text{投入反应物的总质量}} \times 100\% \quad (2)$$

其中投入反应物的总质量等于虾壳粉、淀粉、丙烯酸、NaOH、引发剂和交联剂的质量之和。

准确称取一定质量的树脂,置于恒重的80目干燥尼龙纱布袋中,浸入200 mL待测溶液中,在室温下充分溶胀20 h,取出沥干表面水分,30 min后准确称重。平衡吸水倍率 Q 按下式计算:

$$\text{吸水倍率} = \frac{\text{充分吸水后凝胶的净质量}}{\text{吸水前干燥树脂的总质量}} \quad (3)$$

1.4 样品的定性分析

按照1.3节的方法合成复合树脂(Sh-SAP),以不加虾壳粉的样品作为纯淀粉树脂(St-SAP),将虾壳粉与NaOH溶液先在65 °C保温2 h,再与淀粉混合合成的树脂为加热预处理复合树脂(St/HSh-SAP),将样品反复在纯水中浸泡,再在65 °C干燥后得到用于定性分析的样品。

分别测试原料和样品的广角X-射线衍射图谱(WAXD),扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$,扫描速率为 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,靶材为铜靶($K\alpha, \lambda=0.154\text{ nm}$)。

将样品在105 °C烘箱中烘2 h,采用KBr压片法进行傅里叶红外光谱(FTIR)测试,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,累加32次,自动扣除背景。

将5 mg左右样品置于刚玉坩埚中,在静态空气气氛下利用微机差热天平分析原料和样品的热稳定性,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温范围从室温到850 °C。

将干燥样品碾成细小粉末,固定在铜基导电胶上,然后利用扫描电镜观测样品的形貌,并用能谱仪做面扫描,测定样品表面元素分布情况。将样品固定在载样台上,利用X射线光电子能谱仪对样品进行扫描,并对样品中的C、N、Ca、O、Na

等元素进行精细谱扫描。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对产物得率和吸水性的影响

高吸水树脂是一类典型的具有三维网状结构的高分子材料，通常经过适度交联，既能吸收大量水溶液而充分溶胀，又能维持三维结构而不溶于水，反应条件对最终产物的性能有非常明显的影响。通常影响高吸水树脂吸水性能的因素有亲水性单体的用量、亲水性单体的中和度、引发剂的用量、交联剂的用量、反应物浓度、反应时间，以及反应温度等因素。各反应条件对树脂得率和

吸水性的影响列于表 1 中。由于高吸水树脂的吸水性能受环境影响比较大，不能用太高的温度处理，因此实验选择在 65 ℃ 鼓风干燥至质量不再变化，但不足以将树脂中的自由水全部除去，故样品得率超过 100% 是正常现象，说明样品对水的亲和能力较强。

2.1.1 虾壳粉添加量的影响

由表 1 中(序号 1~6)的数据可知，在反应过程中向体系中加入虾壳粉，会对最终产物的得率和吸水性能造成一定的影响。随着虾壳粉用量的增加，凝胶得率维持在较高的水平，略高于纯淀粉树脂，但样品得率相对纯淀粉树脂略有所下降，一

表 1 反应条件对树脂得率和吸水倍率的影响

Table 1 The effects of reaction conditions on the yield and water absorbency of SAP

序号	变量	淀粉含量 (wt%)	虾壳粉含量 (wt%)	AA 含量 (wt%)	中和度 (%)	APS 含量 (wt%)	MBA 含量 (wt%)	凝胶得率 (%)	样品得率 (%)	吸水倍率 (g·g ⁻¹)	
										纯水	生理盐水
1	虾壳粉用量	1.2	0	14.4	40	0.80	0.20	95.68	104.77	2156±68	97±5.85
2		1.2	0.4	14.4	40	0.80	0.20	96.60	96.97	2210±13	95±4.17
3		1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.20	96.38	95.20	2116±6	90±2.93
4		1.2	1.2	14.4	40	0.80	0.20	97.13	96.06	1912±12	89±2.58
5		1.2	1.6	14.4	40	0.80	0.20	96.22	96.16	2109±19	92±2.76
6		1.2	2.0	14.4	40	0.80	0.20	96.57	94.17	2097±22	97±2.94
7	交联剂用量	1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.00	88.76	85.40	63±3	—
8		1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.06	93.50	88.15	1539±128	125±0.65
9		1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.12	92.73	90.68	2012±97	130±0.63
10		1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.16	94.54	93.61	2194±22	107±0.86
11		1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.20	92.85	91.87	1992±13	101±2.68
12		1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.24	93.14	96.35	1701±9	85±1.01
13	引发剂用量	1.2	0.8	14.4	40	0.20	0.16	67.74	62.40	2357±7	114±4.66
14		1.2	0.8	14.4	40	0.40	0.16	81.24	83.55	2041±16	100±3.20
15		1.2	0.8	14.4	40	0.60	0.16	96.22	94.47	2036±27	116±2.67
10		1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.16	94.54	93.61	2194±21	107±0.86
16		1.2	0.8	14.4	40	1.00	0.16	96.99	95.78	1962±36	114±0.38
17		1.2	0.8	7.1	50	0.80	0.16	0.00	88.55	—	—
18	AA 用量	1.2	0.8	9.6	50	0.80	0.16	89.48	88.54	76±12	—
19		1.2	0.8	12.1	50	0.80	0.16	90.65	94.47	1803±29	133±2.96
20		1.2	0.8	14.4	50	0.80	0.16	93.40	99.36	1846±7	103±0.72
21		1.2	0.8	16.7	50	0.80	0.16	95.20	94.92	2106±85	94±0.82
22	反应物浓度	1.48	0.98	17.59	40	0.80	0.16	96.60	102.75	1053±13	65±0.66
23		1.34	0.90	16.09	40	0.80	0.16	94.25	98.81	1558±53	80±1.15
24		1.22	0.84	14.41	40	0.80	0.16	92.85	91.87	1992±103	101±2.68
25		1.10	0.75	13.21	40	0.80	0.16	92.62	92.34	2203±93	115±3.65
26		1.02	0.68	12.13	40	0.80	0.16	76.75	90.66	2201±42	145±0.39
27	中和度	1.20	0.80	14.40	30	0.80	0.16	95.08	99.73	1987±38	89±1.25
28		1.2	0.8	14.4	40	0.80	0.16	96.75	93.13	2069±151	106±2.37
29		1.2	0.8	14.4	50	0.80	0.16	96.64	100.35	1645±111	102±1.65
30		1.2	0.8	14.4	60	0.80	0.16	96.64	99.23	1208±8	90±1.81

方面说明经过虾壳粉改性后的树脂后处理时更易脱除其吸收的自由水,另一方面也与虾壳粉中含有的碳酸钙在反应过程中释放 CO_2 有关。树脂的吸水倍率相较纯淀粉树脂仅略有下降,即使添加量较高时仍能保持在较高的水平,而以无机碳酸钙为添加剂时,树脂的吸水倍率有明显的下降^[15],说明以虾壳粉代替无机碳酸钙作为高吸水树脂的改性材料有一定的研究价值。随着虾壳粉用量的增加,吸水倍率略有下降,达到一定值后又有所升高,主要原因可能是,虾壳粉中的碳酸钙与丙烯酸反应,一方面 Ca^{2+} 可能会导致交联度增加,另一方面产生的羧基钙解离程度弱于 $-\text{COONa}$,导致吸水性能下降,当碳酸钙用量达到一定值之后不再继续生成羧基钙,而是单纯作为无机填料填充在树脂内部,因此吸水性能会有所升高。即使反应体系中添加2%虾壳粉(相当于参与反应试剂总质量的9.57%),树脂的吸水倍率仍然能达到两千余倍。

2.1.2 交联剂和引发剂用量的影响

从表1中(序号7~12)的数据可以看出,即使不加交联剂,样品仍然能够形成凝胶,且得率仅略低于含交联剂的样品,说明反应过程中 Ca^{2+} 会起到部分交联剂的作用,但仅有 Ca^{2+} 不足以制备出SAP。随交联剂用量增加样品得率有明显增加,吸水倍率呈现急剧增加然后缓慢下降的趋势,交联剂较少时树脂中交联密度不够可溶性部分较多,交联剂用量较多时交联密度过大,吸水性下降,与不含虾壳粉的淀粉基树脂具有相似的变化规律。表1中(序号13~16)数据显示引发剂用量对树脂产率和吸水性能的影响与已有文献报道的规律基本一致^[15]。

2.1.3 亲水性单体用量的影响

高吸水树脂制备过程中可采用的单体有很多,如丙烯腈、甲基丙烯酸酯、丙烯酸及甲基丙烯酸、丙烯酰胺、*N*-异丙基丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮等,其中丙烯酸(AA)是一类比较常用的亲水性单体,由表1中(序号17~21)的数据可知,AA用量过少,不足以生成足够的接枝聚合物,无法形成凝胶网络,随着丙烯酸用量的增加,树脂得率和吸水倍率均有明显提高,但过多的丙烯酸一方面不利于节约化石资源,另一方面对环境的耐受性变差,因此选择控制丙烯酸的用量为淀粉质量的10~12倍为宜。

2.1.4 反应物浓度的影响

控制淀粉、丙烯酸、虾壳粉和NaOH的总用量不变,通过调整体系中水的用量,进而控制反应物浓度,由表1中(序号22~26)的数据可知,随反应物浓度的降低,树脂的得率有所下降,而吸水倍率呈现相反的趋势。反应物浓度较高时,体系中的生物大分子浓度高,相互缠绕,会导致产物的交联密度较大,对水的束缚能力也较强,从而导致凝胶中的水难于完全脱除,树脂的吸水倍率也较低,相反,浓度较低时,反应物相互之间不易接触,交联密度较小,导致产物不易形成完善的水凝胶,虽然吸水倍率较高,但凝胶较软,吸水后易塌陷,甚至会有一定的流动性^[15]。

2.1.5 丙烯酸中和度的影响

高吸水树脂在纯水中能吸收自身质量几千倍质量的水,在生理盐水、尿液、血液等真实环境中吸水倍率较低,仅仅只能够吸收自身质量几十倍的水,主要原因是高吸水树脂吸水主要是利用树脂内外的渗透压差,树脂内部渗透压较高而外部水环境渗透压较低时吸水倍率就高,反之就差。丙烯酸中的 $-\text{COOH}$ 在水中解离度并不是很高,为了进一步提高树脂的吸水能力,需要将一部分 $-\text{COOH}$ 进行中和,转化为解离度更大的 $-\text{COONa}$,提高树脂内部的渗透压。随着中和度的提高,树脂的得率有所提高,吸水倍率也有所提高,但中和度较高时会急剧下降。主要原因是一 COONa 解离度较大,亲水性更强,树脂遇水后吸水塌陷,不能维持三维网络结构。由表1中(序号27~30)的数据可知,适宜的中和度为40%左右,这个结果远低于文献报道的中和度75%~85%^[16,17],可能是由于体系中碳酸钙的存在反应掉一部分 $-\text{COOH}$,但在计算中和度时仅仅计算NaOH消耗的量,而未考虑碳酸钙消耗的部分 $-\text{COOH}$ 。

2.1.6 虾壳粉预处理的影响

虾壳粉的主要成分为碳酸钙和甲壳素,由于天然状态下虾壳中甲壳素的脱乙酰度非常低,导致其化学反应性较差,直接作为添加剂加入高吸水树脂的制备体系中,很难与丙烯酸直接发生接枝聚合反应,只能作为有机填料起到一定的作用,通过与高浓度NaOH溶液在一定温度下进行保温处理,有利于提高甲壳素中活性基团的含量,有利于甲壳素参与接枝聚合反应。从图1数据可以看出,经过加热预处理的样品在纯水中的吸水性

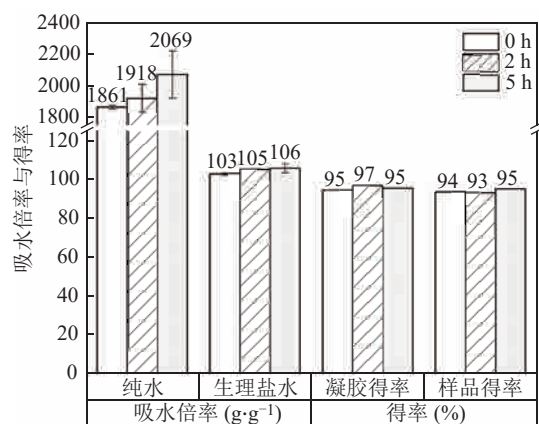


图1 加热预处理时间对产物得率和吸水性的影响

Figure 1 The effect of heating pretreatment time on the yield and water absorbency of SAP

均高于未经保温处理的样品, 进一步延长保温时间提高的幅度不大。是否经过保温处理对得率和耐盐性的影响不大。主要原因是考虑丙烯酸的中和度, NaOH 的用量不能太大, 尽管可以将甲壳素中的部分乙酰基脱除, 提高其反应活性, 与更多的丙烯酸反应, 但提高的程度有限, 今后仍需要进一步探索如何在有限量的 NaOH 条件下进一步提高甲壳素的脱乙酰程度, 增加其反应活性。

2.2 形貌观察

如图2(a)所示, 不含虾壳粉的纯淀粉基树脂(1)和添加不同含量的虾壳粉复合树脂(2~V)经过充分吸水达到溶胀平衡后均能形成良好的水凝胶, 且所有树脂均呈透明状, 含虾壳粉的树脂凝胶强度更

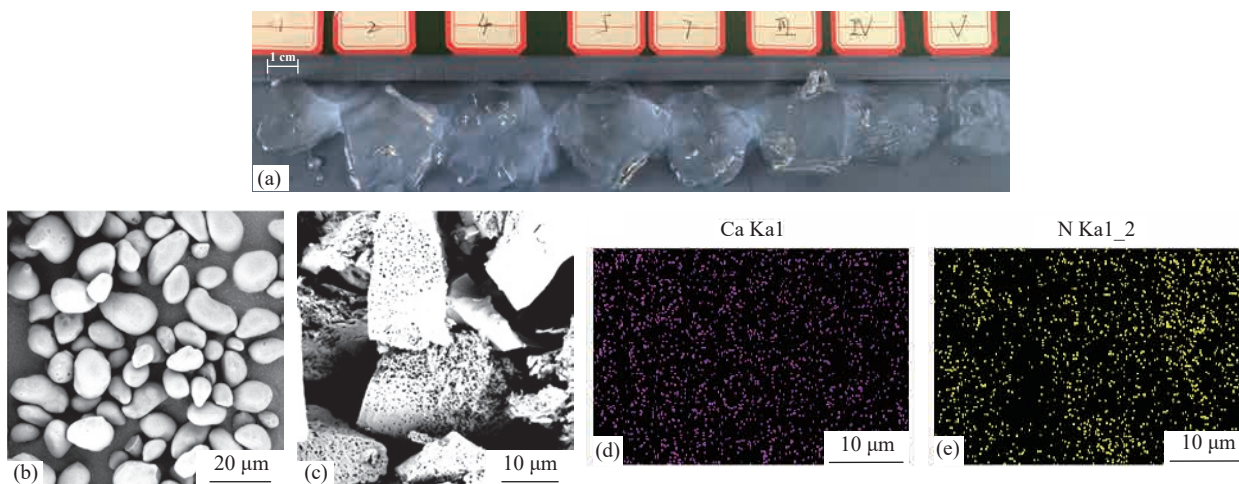


图2 树脂吸水后的照片(a)。原料(b)和树脂(c)的 SEM 图像及树脂表面 Ca(d)和 N(e)元素分布图

Figure 2 Photos of SAP after water absorption equilibrium (a). SEM images of raw material (b) and SAP (c), the distribution of Ca (d) and N (e) element points on the surface of SAP

大。图2(b)和2(c)扫描电镜照片显示, 橡子淀粉呈椭圆或球形且大小不一的鹅卵石状^[18], 添加虾壳粉后制备的复合树脂呈现多孔蜂窝状, 对树脂样品进行元素面扫描, 如图2(d)和2(e)结果显示样品中含有 Ca 和 N 元素, 二者分布比较均匀, 这 2 种元素分别来自虾壳粉中的碳酸钙和甲壳素组分, 说明虾壳粉中的钙和甲壳素被成功地引入复合树脂中。

2.3 X 射线衍射和 FTIR 分析

从图3可以看出, 虾壳粉(Sh)与经过 NaOH 溶液保温处理后虾壳粉(HSh)的 X 射线衍射(XRD)图谱几乎一致, 都出现了比较强的属于碳酸钙的衍射峰, 经过与标准卡片进行比对, 属于方解石晶型^[5], 实验条件下的碱加热处理不会改变碳酸钙

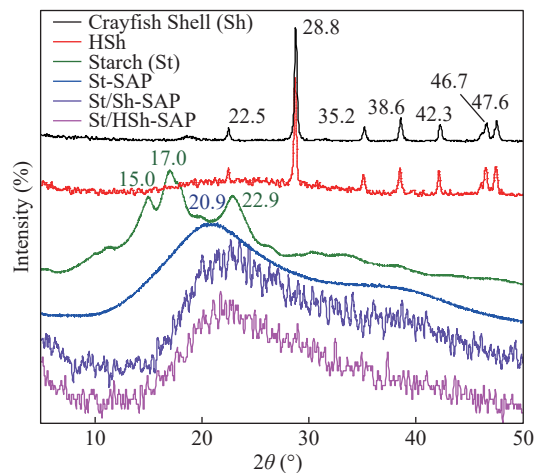


图3 原料和 SAP 样品的 X 射线衍射图谱

Figure 3 XRD patterns of raw materials and SAP samples

晶型。根据橡子淀粉(St)的XRD图谱,其属于比较典型的A型晶体构象^[18]。经过共聚反应形成树脂后,不论是纯淀粉树脂还是添加了虾壳粉的树脂,均呈现无定型结构,未观测到明显的衍射峰,属于淀粉和碳酸钙的典型衍射峰均消失不见。

如图4所示,虾壳粉与经NaOH保温处理后的虾壳粉的FTIR谱图并未发生明显变化,1797 cm^{-1} 处的弱峰属于碳酸钙中C=O的伸缩振动峰,1630 cm^{-1} 处的峰属于甲壳素的酰胺振动峰,1448和874 cm^{-1} 处的峰则分别属于碳酸钙中C—O键的不对称伸缩和面内弯曲振动峰^[19]。淀粉的FTIR谱图与文献报道基本一致^[18],由于橡子淀粉是典型的A型晶体,淀粉分子的螺旋结构与水分子结合紧密,归属于OH的弯曲振动峰向低波数移动至1639 cm^{-1} 。与丙烯酸发生聚合反应后,无论是否添加虾壳粉,1720 cm^{-1} 均出现了归属于丙烯酸COOH中C=O的典型伸缩振动峰,1571 cm^{-1} 附近出现了归属于COO⁻的典型伸缩振动峰,纯淀粉树脂(St-SAP)在815 cm^{-1} 处出现了COO⁻的面外弯曲振动峰^[15,19],结合1720和1571 cm^{-1} 处振动峰的相对强弱和815 cm^{-1} 处振动峰,说明虾壳粉的添加在复合树脂中成功引入了更多的羧基。相比未预加热处理的样品(St/Sh-SAP),经过预加热处理的样品(St/HSh-SAP)在2517 cm^{-1} 处的峰归属于羧基中C=O和C—O的组合频^[19]明显较强,1000~1200 cm^{-1} 区间属于多糖C—O—C的峰明显变弱,说明经加热预处理更有利于将丙烯酸分子接枝到多糖分子上。

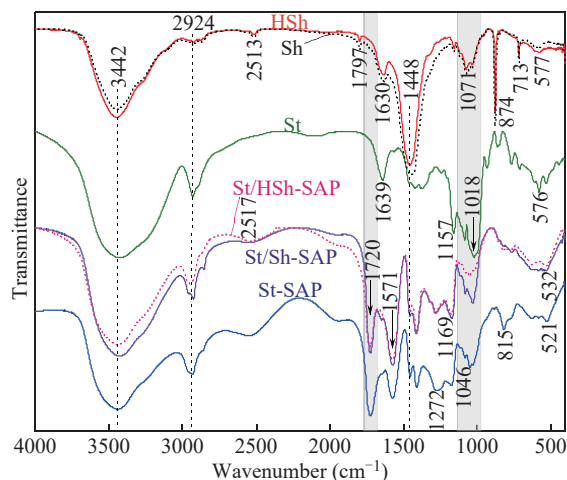


图4 原料和SAP样品的傅里叶红外光谱

Figure 4 FTIR spectra of raw materials and SAP samples

2.4 热稳定性

如图5所示,结合纯碳酸钙(5)和虾壳粉(4)的TG曲线,在250~350 $^{\circ}\text{C}$ 区间的质量损失主要归因于虾壳粉中甲壳素的分解,700~800 $^{\circ}\text{C}$ 区间的质量损失主要是由碳酸钙的分解引起。对于树脂(1~3),在200 $^{\circ}\text{C}$ 之前观察到的轻微质量损失主要归因于样品中水分以及少量残余单体的挥发。而在200~500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区间,质量的缓慢下降则主要源于树脂中多糖和接枝聚合物主链的逐渐降解。未进行保温预处理的虾壳粉复合树脂(2)与纯淀粉树脂(1)的分解过程类似,而虾壳粉经过保温预处理的样品(3)则明显不同,200~250 $^{\circ}\text{C}$ 区间的质量损失可以归因于样品中的结合水的失去,370 $^{\circ}\text{C}$ 之后才快速分解,分解起始温度明显滞后于未经保温处理的样品和纯淀粉树脂,且该温度之前TG曲线的斜率也明显小于另外2个样品,说明该样品有更好的热稳定性。500~560 $^{\circ}\text{C}$ 区间的质量损失归属于纯淀粉树脂主链分解后形成的残碳进一步分解及碳酸钠的生成,之后质量不再变化。添加虾壳粉的树脂(2)在650~750 $^{\circ}\text{C}$ 范围内再次出现质量损失,可能是残碳及碳酸钙分解导致,而虾壳粉经保温处理之后再添加的样品(3)在此温度区间仅有少量质量损失,而且最后残渣的残留量明显高于未经保温处理的样品和纯淀粉树脂,都说明其热稳定性更高,且该树脂中的钙很难在实验设定的加热条件下进一步转化为碳酸钙而被分解。

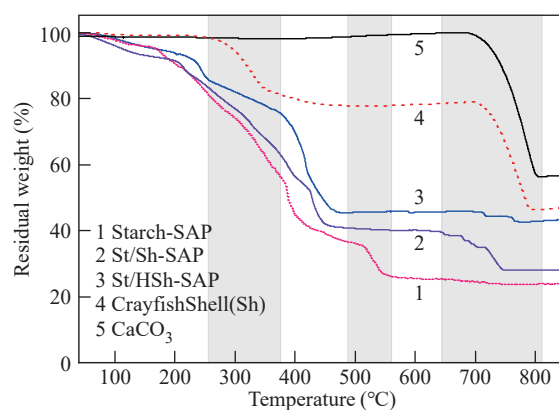


图5 原料和树脂样品的TG曲线

Figure 5 TG curves of raw materials and SAP samples

2.5 X射线光电子能谱分析

X射线光电子能谱(XPS)是一种强大的表面分析技术,不仅可以测定样品表面元素含量,而

且能够提供元素的化学态等详细信息。保持其他反应条件一致, 比较了未经保温处理(0 h)和经过2 h保温处理的虾壳粉分别制备的树脂的XPS精细谱及其分峰拟合结果, 如图6(a)和6(b)所示。各组分的归属已在图中标注, 其中部分C—C/C—H和全部COO基团主要来自丙烯酸分子, 而部分C—C/C—H和全部C—O来自多糖分子, 535.9 eV处的峰为树脂样品吸附的自由水^[20]。虾壳粉经过加热预处理后制备的树脂中, 更多的COOH转化为COO⁻, 这与图1中加热预处理样品吸水性更高相吻合。如图6(c)所示, 经保温处理的树脂中形成羧基钙组分的O原子数(8.81%)明显高于未经保

温处理的样品(7.69%), 而C元素含量略低于未经保温处理的样品, 保温2 h样品的Ca、C和O原子数之比约为1:3.6:8, 而0 h样品的元素含量比例约为1:3.9:6.6, 根据元素含量之间的比例关系, 可以推断经过保温处理后, 虾壳粉中的Ca会与更多的COOH络合, 结合能力更强。保温处理后的C—C/C—H元素含量也明显高于未保温处理样品, 也说明有更多的丙烯酸分子被引入树脂分子中。此外, XPS测出的2个样品的各元素含量差别不大, 特别是Ca元素含量非常接近, 但两者的TG曲线有显著差异, 也进一步证实经保温处理的虾壳粉与丙烯酸反应更充分, Ca与聚丙烯酸分子间作用力更强。

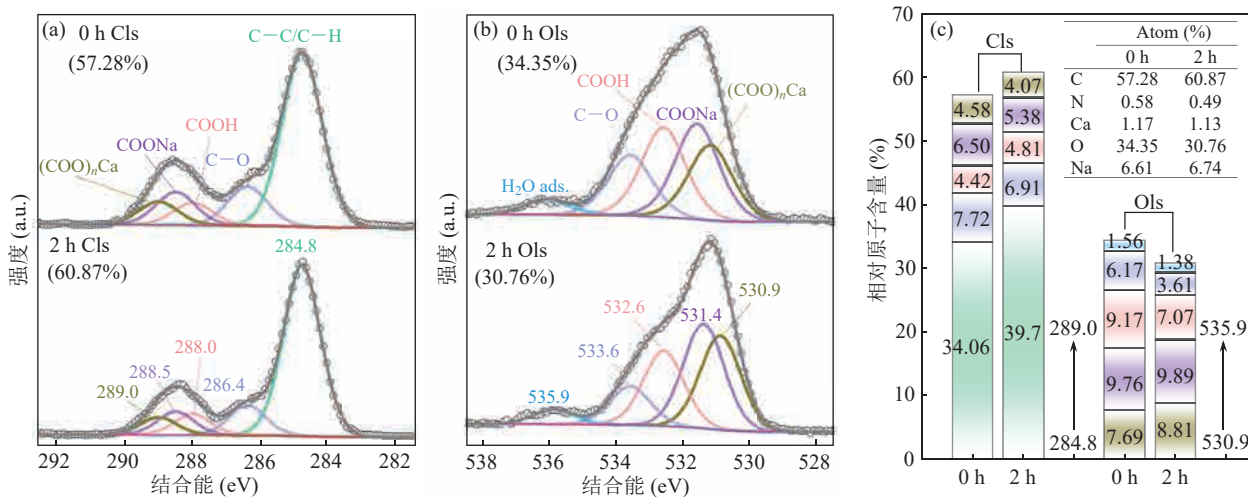


图6 原料预加热不同时间的SAP样品的XPS扫描精细谱:(a) C1s, (b) O1s和(c)相对原子含量

Figure 6 XPS narrow scan patterns and relative atomic content of SAP with different preheating time: (a) C1s, (b) O1s, and (c) relative atomic content

3 结论

本研究通过一锅法成功合成了以橡子淀粉为高分子接枝骨架的高吸水树脂, 并引入虾壳粉作为改性材料, 旨在改善树脂的综合性能并提高甲壳废弃物利用率。研究详细考察了虾壳粉添加量、交联剂和引发剂用量、单体用量、单体中和度、反应物浓度以及虾壳粉预处理等关键反应条件对树脂得率和吸水性能的影响。结果表明, 引发剂和交联剂用量显著影响树脂的得率, 而各反应条件均明显影响树脂的吸液性能, 其中交联剂用量、单体用量和单体中和度的影响更为显著。

虾壳粉的添加使树脂呈现出丰富的多孔结构, 各元素在树脂表面分布均匀。尽管其在纯水中的吸水倍率略低于纯淀粉基树脂, 但在虾壳粉添加量高达干物质的9.57%时, 树脂的吸水倍率

仍可达到约2000倍, 显示出良好的吸水性能, 且凝胶强度有明显改善。经虾壳粉改性后的树脂均具有良好的环境耐受性, 大多数样品在生理盐水中的吸水倍率可以达到100倍左右。

结构分析结果证实, 丙烯酸成功接枝到大分子骨架上, 并成功引入了虾壳粉中的主要成分。预加热处理的虾壳粉能显著提高其与丙烯酸的反应程度, 从而进一步提升树脂性能。这些发现为复合高吸水树脂的制备提供了新的思路, 并为甲壳废弃物的高值化利用开辟了新途径。

参考文献

- White, R. J.; Antonietti, M.; Titirici, M. M. Naturally inspired nitrogen doped porous carbon. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19(45), 8645–8650.
- Ding, Y.; Huang, S. Q.; Sun, Y. K.; Li, Y. C.; Zhu, L.

- J.; Wang, S. R. Preparation of nitrogen and sulfur Co-doped and interconnected hierarchical porous biochar by pyrolysis of mantis shrimp in CO₂ atmosphere for symmetric supercapacitors. *ChemElectroChem*, **2021**, 8(19), 3745–3754.
- 3 Tao, B. R.; Zhang, N.; Ye, T.; Gao, P. F.; Li, H. D.; Xie, Y. M.; Liu, J. H.; Wang, G. F.; Zhang, W. F.; Chang, H. X. High-voltage aqueous symmetric supercapacitors based on 3D bicontinuous, highly wrinkled, N-doped porous graphene-like ultrathin carbon sheets. *New J. Chem.*, **2022**, 46(7), 3288–3296.
- 4 Luo, Z. J.; Lin, N.; Sun, M. C.; Wang, Y. S.; Zhu, X. F. Synthesis of 3D-interconnected hierarchical porous carbon from heavy fraction of bio-oil using crayfish shell as the biological template for high-performance supercapacitors. *Carbon*, **2021**, 173, 910–917.
- 5 郑晓冬. 小龙虾虾壳及其仿生合成物对污水中重金属的吸附特性与机理研究. 硕士学位论文, 武汉: 华中农业大学, **2010**.
- 6 高菲. 小龙虾壳生物炭对水溶液中 Pb(II) 的吸附性能研究. 硕士学位论文, 武汉: 武汉大学, **2017**.
- 7 许小淇, 周斌, 李锦徽, 陈旻. 小龙虾壳生物炭对重金属 Ni(II) 的吸附特征及机理探究. *高校地质学报*, **2024**, 30(6), 668–677.
- 8 Hu, W. Q.; Chen, S.; Jiang, H. Crayfish shell waste as safe biosorbent for removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ from synthetic wastewater. *Chinese J. Chem. Phys.*, **2022**, 35(5), 842–852.
- 9 吴明燊, 滕鑫, 梁兴唐, 尹艳镇. 虾壳生物炭/纳米零价铁同步去除水体中 Se(IV) 和环丙沙星. *应用化工*, **2023**, 52(2), 343–349.
- 10 Sun, T.; Xu, Y. M.; Sun, Y. B.; Wang, L.; Liang, X. F.; Jia, H. T. Crayfish shell biochar for the mitigation of Pb contaminated water and soil: Characteristics, mechanisms, and applications. *Environ. Pollut.*, **2021**, 271, 116308.
- 11 马洁晨, 汪新亮, 张学胜, 李玉成, 郑刘根, 王宁. 不同热解温度龙虾壳生物炭特征及对 Zn²⁺ 的吸附机制. *生态与农村环境学报*, **2019**, 35(7), 900–908.
- 12 朱继国, 廖涛, 张庆芳, 熊光权, 王炬光, 白婵. 超声波辅助法对小龙虾壳制备葡萄糖酸钙的工艺研究. *食品与生物技术学报*, **2022**, 41(3), 66–74.
- 13 朱继国, 廖涛, 熊光权, 王炬光, 白婵, 张庆芳. 超声波辅助龙虾壳制备谷氨酸螯合钙的工艺优化. *中国调味品*, **2022**, 47(5), 22–27.
- 14 Lv, S. T.; Xia, C. D.; Yang, Q.; Guo, S. C.; You, L. Y.; Guo, Y. P.; Zheng, J. L. Improvements on high-temperature stability, rheology, and stiffness of asphalt binder modified with waste crayfish shell powder. *J. Clean. Prod.*, **2020**, 264, 121745.
- 15 刘廷国, 钱立武, 黄志良, 吴小说, 郭军, 刘天宝. 一锅法合成野豌豆淀粉基高吸水树脂. *林产化学与工业*, **2017**, 37(4), 115–122.
- 16 李桦军, 刘东辉, 王平艳, 耿佳芬. 马铃薯淀粉接枝丙烯酸制备高吸水树脂的合成. *化学世界*, **2014**, 55(4), 197–200.
- 17 杨家添, 唐金铭, 梁恣荣, 黎胤宏, 胡华宇, 陈渊. 新型淀粉基高吸水树脂抑尘剂的制备及其应用. *化工进展*, **2023**, 42(6), 3187–3196.
- 18 邹浩峰, 黄师荣, 蔡芳, 施建斌, 蔡沙, 隋勇, 熊添, 梅新. 不同热处理下橡子淀粉理化性质和体外消化性分析. *现代食品科技*, **2023**, 39(11), 118–126.
- 19 张彬, 肖霄, 韩芸娇, 张媛媛, 于宏伟. 碳酸钙三级红外光谱研究. *无机盐工业*, **2021**, 53(1), 97–101.
- 20 Frese, N.; Taylor Mitchell, S.; Bowers, A.; Götzhäuser, A.; Sattler, K. Diamond-like carbon nanofoam from low-temperature hydrothermal carbonization of a sucrose/naphthalene precursor solution. *C—J. Carbon Res.*, **2017**, 3(3), 23.