

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.09.001

羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的制备及抑菌性能^{*}

王开明, 黄惠莉, 王忠敏

(华侨大学化工学院, 福建厦门 361021)

摘要:以壳聚糖为原料,在碱性条件下与氯乙酸反应,合成了具有良好水溶性的羧甲基壳聚糖。以合成的水溶性羧甲基壳聚糖和丙烯酸为原料,通过接枝共聚反应合成了具有一定抑菌性能的羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂。探讨了羧甲基壳聚糖的合成条件,研究了羧甲基壳聚糖用量对树脂吸水性能和抑菌性能的影响。结果表明,当碱与壳聚糖的质量比为6:1,氯乙酸与壳聚糖的质量比为5.5:1时,羧甲基壳聚糖的产率和取代度均较高,在水中的水溶性较好;在相同的合成条件下,当羧甲基壳聚糖用量为丙烯酸质量的1.80%时,树脂具有较高的吸水性能及良好的抑菌性能,且均优于壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂,其吸水倍率为980 g/g,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有抑制其生长的作用,抑菌率分别为91.7%和70.6%。

关键词:羧甲基壳聚糖;高吸水树脂;吸水性;抑菌性

中图分类号: TQ322.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)09-0004-05

Synthesis and Antibacterial Activity of the Carboxymethyl Chitosan Graft Poly (Acrylic Acid) Superabsorbent Resins

Wang Kaiming, Huang Huili, Wang Zhongmin

(School of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The carboxymethyl chitosan which had good water-solubility was synthesized by the reaction between chitosan and chloroacetic acid under alkaline condition. After that, a series of carboxymethyl chitosan graft poly (acrylic acid) superabsorbent resins which had antibacterial activity were synthesized by graft polymerization between carboxymethyl chitosan and acrylic acid. The synthesis conditions of carboxymethyl chitosan were investigated, the effects of carboxymethyl chitosan content on the water absorbency and antibacterial activity of the superabsorbent resins were studied. The result showed that when the mass ratio of alkali to carboxymethyl chitosan was 6:1 and the mass ratio of chloroacetic acid to carboxymethyl chitosan was 5.5:1, the carboxymethyl chitosan had good yield and degree of substitution. Under the same conditions of synthesis, when the content of carboxymethyl chitosan was 1.8% of acrylic acid mass, the superabsorbent resin had better water absorbency and antibacterial activity, moreover, which were higher than chitosan graft poly (acrylic acid) superabsorbent resin. The water absorbent rate of the superabsorbent resin was 980 g/g. The superabsorbent resin was inhibitory to the growth of escherichia coli and staphylococcus aureus, bacteriostasis rate was 91.7% and 70.6% respectively.

Keywords: carboxymethyl chitosan ; superabsorbent resin ; water absorbency ; antibacterial activity

高吸水树脂是一类具有一定交联度、不溶于水且具有高水膨胀性的高分子化合物^[1]。目前世界上作为卫生保健和化妆品用的高吸水树脂占总量的80%以上,因此要求高吸水树脂需具备一定的抑菌能力。壳聚糖具有良好的生物相容性、抑菌性^[2]和可降解性,以其为原料制备的抑菌型高吸水树脂,笔者已有研究^[3]。然而,壳聚糖在水中的溶解性差,在制备壳聚糖系高吸水树脂过程中,需要搅拌较长的时间使壳聚糖完全溶解于稀酸中,给规模化生产带来一定的麻烦。壳聚糖的衍生物——羧甲基壳聚糖不仅具有壳聚糖的可降解性、抑菌性,而且在水中具

有良好的溶解性,可与亲水性的乙烯基单体发生接枝共聚,由其制备的高吸水树脂可望在生理卫生领域获得广泛的应用。

目前,关于羧甲基壳聚糖高吸水树脂的合成制备已有文献报道^[4-5],但对于羧甲基壳聚糖吸水树脂抑菌性能的研究尚少。笔者先合成水溶性的羧甲基壳聚糖,然后以合成的羧甲基壳聚糖和丙烯酸为原料,采用水溶液聚合的方法,以过硫酸钾和亚硫酸

^{*} 福建省自然科学基金重点项目基金(2007T010)

联系人: 黄惠莉,教授,主要从事海洋生物资源开发与利用

收稿日期: 2012-07-02

氢钠为引发剂, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 制备了羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂, 探讨了羧甲基壳聚糖的合成条件, 研究了羧甲基壳聚糖用量对树脂吸水性能和抑菌性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;

壳聚糖: 脱乙酰度 80.0%~95.0%, 国药集团化学试剂有限公司;

氯乙酸: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所;

过硫酸钾: 化学纯, 汕头市达濠精细化学品公司;

亚硫酸氢钠: 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: 化学纯, 广东省化学试剂工程技术研究中心;

氢氧化钾: 分析纯, 国药化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热恒温振荡水槽: DKZ-2 型, 上海精宏实验设备有限公司;

智能生化培养箱: SPX-280 型, 宁波海曙赛福实验仪器厂;

超净工作台: SW-CJ-1FD 型, 苏州净化设备公司。

1.3 试样制备

(1) 羧甲基壳聚糖的制备^[6]

称取 2 g 壳聚糖于 250 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 异丙醇, 放入 65℃ 恒温水浴锅中加热并振荡, 溶胀 1 h; 分 4 次加入适量的质量浓度为 50% 的 NaOH 溶液并搅拌, 于 65℃ 条件下碱化 2 h; 称取适量的氯乙酸, 分多次加入, 加完后反应 5 h; 反应结束后, 添加蒸馏水至溶解, 用冰乙酸调 pH 值至 7.0 后抽滤, 滤液依次用 70% 乙醇、无水乙醇洗涤, 二次抽滤; 然后将产物转至培养皿, 放置于 65℃ 烘箱中干燥粉碎, 即可得到羧甲基壳聚糖试样。

(2) 羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的制备^[3]

称取一定量的氢氧化钾于去离子水中充分溶解, 缓慢加入丙烯酸溶液, 调节中和度至 70%, 不停搅拌使反应完全, 冷却备用; 向一定体积的羧甲基壳聚糖溶液中加入中和液, 充分搅拌后加入 1.19% 引发剂、0.024% 交联剂, 于 65℃ 水溶液中搅拌反应, 反应至产物粘稠状时停止搅拌, 继续反应 2

~3 h; 将制得的产物置于 65℃ 烘箱中干燥至质量恒定, 然后粉碎得到粉末状羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂试样。

1.4 性能测试

(1) 羧甲基壳聚糖取代度测试^[7]

称取 0.5 g 羧甲基壳聚糖于烧杯中, 加入 50 mL 0.1 mol/L HCl 溶液使其完全溶解, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定, 分别记录滴定到 pH 值为 2.1 和 4.3 时所消耗的体积, 利用式 (1) 计算羧甲基壳聚糖的取代度。

$$DS=0.161A/(1-0.058A) \quad (1)$$

$$A=(V_2-V_1)M/W$$

式中: DS ——取代度, %;

A ——每克样品中羧甲基的毫摩尔数;

V_2 ——pH 值为 4.3 时滴定消耗的 NaOH 标准溶液体积;

V_1 ——pH 值为 2.1 时滴定消耗的 NaOH 标准溶液体积;

M ——样品净重;

W ——NaOH 标准溶液的浓度。

(2) 羧甲基壳聚糖产率测试^[7]

产率用羧甲基壳聚糖占壳聚糖的质量百分比来表示, 如式 (2) 所示。

$$\text{产率}=(m/m_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: m ——壳聚糖的质量, g;

m_0 ——羧甲基壳聚糖的质量, g。

(3) 高吸水树脂吸水倍率测试^[8]

称取干燥后的同一树脂 3 份 (每份质量约 0.1 g), 分别置于 500 mL 烧杯中, 加入 400 mL 去离子水, 在室温下充分溶胀 12 h 后用四层纱布过滤, 称量树脂吸水后的质量, 取其平均值。吸水倍率通过式 (3) 计算。

$$Q=(m_2-m_1)/m_1 \quad (3)$$

式中: Q ——吸水倍率, g/g;

m_2 ——吸水后高吸水树脂的质量, g;

m_1 ——吸水前高吸水树脂的质量, g。

(4) 高吸水树脂抑菌性能测试^[9-11]

供试菌液的配制: 培养基及供试菌的初始菌液配制按文献 [11] 所述方法配制, 使初始菌液含细菌浓度约 1×10^7 个/mL。

抑菌实验方法: 分别取 0.10 g 高吸水树脂试样、18 mL 生理盐水溶液、1 mL 培养基加入 100 mL 锥形瓶中, 高压灭菌后加入 1 mL 培养好的

菌液,置摇床(37℃,150 r/min)振荡培养8 h,空白对照不加树脂的试样。用移液枪从锥形瓶中移取0.5 mL菌液做 10^{-6} , 10^{-7} 稀释后涂布平板,每个稀释度涂3个培养皿,于37℃培养箱培养24 h,观察细菌生长情况,计算每个平板上的菌落数,取其平均值,按式(4)计算抑菌率。

$$\eta = (N_1 - N_2) / N_1 \quad (4)$$

式中: η ——树脂的抑菌率,%;

N_1 ——空白对照培养皿上的平均菌落数;

N_2 ——加入高吸水树脂后的含菌液在培养皿上的平均菌落数。

2 结果与讨论

2.1 羧甲基壳聚糖的合成条件

(1) 碱对羧甲基壳聚糖取代度和产率的影响

固定壳聚糖为2.0 g、异丙醇20 mL、氯乙酸12 g,研究了碱对羧甲基壳聚糖取代度和产率的影响,结果如图1所示。

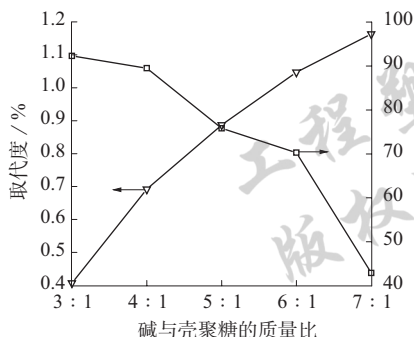


图1 碱对羧甲基壳聚糖取代度和产率的影响

从图1可以看出,随着反应体系中碱的增多,羧甲基壳聚糖的取代度逐渐升高,这是因为随着碱增多,有更多的壳聚糖活性基团参与取代反应,取代度逐渐升高。但碱增多到一定程度时,会提高副反应的发生率,同时降低氯乙酸的利用率,产生的羧甲基壳聚糖较少,产率下降。为了获得较高的取代度和产率,碱与壳聚糖的质量比应控制在6:1,此时得到的羧甲基壳聚糖取代度为1.047%,产率为70.3%。

(2) 氯乙酸对羧甲基壳聚糖取代度和产率的影响

固定壳聚糖为2.0 g,异丙醇20 mL,碱24 mL,研究了氯乙酸对羧甲基壳聚糖取代度和产率的影响,如图2所示。

从图2可以看出,随着氯乙酸用量的增加,羧甲基壳聚糖的取代度和产率先增加后降低。这是因为随着氯乙酸用量的增加,一定量的壳聚糖活性基团与氯乙酸发生取代反应的几率增加,使取代度和产

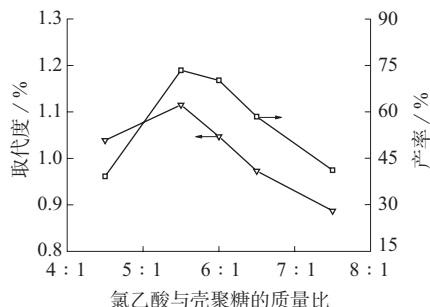


图2 氯乙酸对羧甲基壳聚糖取代度和产率的影响

率增加。但当氯乙酸用量太高时,与反应体系中的碱发生中和反应的可能性提高,副反应的发生率提高,取代度和产率开始下降。当氯乙酸与壳聚糖的质量比为5.5:1时,羧甲基壳聚糖的取代度和产率最高。

综上所述,当碱与壳聚糖的质量比为6:1、氯乙酸与壳聚糖的质量比为5.5:1时,羧甲基壳聚糖的产率和取代度均较高,产率为73.5%,取代度为1.115%,制备的羧甲基壳聚糖的水溶性较好。

2.2 高吸水树脂的吸水性能

图3为羧甲基壳聚糖用量对羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂吸水性能的影响。从图3可以看出,当羧甲基壳聚糖用量为丙烯酸质量的1.8%时,高吸水树脂的吸水倍率最高,为980 g/g。当羧甲基壳聚糖的用量较少时,随着羧甲基壳聚糖用量的增加,羧甲基壳聚糖分子链上引发产生的自由基增多,接枝共聚反应的速率加快,反应更充分,有利于树脂三维网络的形成;同时,由于亲水性羧基含量增加,树脂的吸水性能提高。但当羧甲基壳聚糖用量较多时,没有足够的丙烯酸单体与羧甲基壳聚糖分子链上的自由基反应,接枝共聚反应到一定程度即停止,吸水倍率由于实验测量值误差的存在,出现略微下降的趋势。

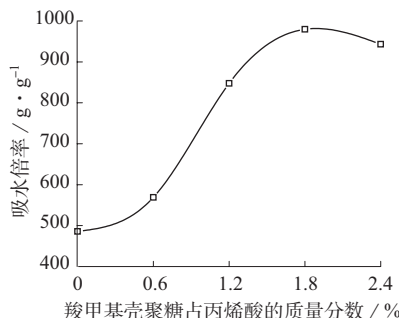


图3 羧甲基壳聚糖用量对高吸水树脂吸水性能的影响

在相同的配方和工艺条件下,合成的羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂由于亲水性基团羧基的引入,吸水性能较研究过的壳聚糖接枝聚丙烯酸

高吸水树脂^[3]优越,吸水倍率提高了 295 g/g。

2.3 高吸水树脂的抑菌性能

图 4 为羧甲基壳聚糖用量对羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂抑菌性能的影响。从图 4 可以看出,当羧甲基壳聚糖用量为丙烯酸质量的 0.6% 时,高吸水树脂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长均有抑制作用,这是因为羧甲基壳聚糖中的一部分 -NH_2 和 $\text{-NHCH}_2\text{COOH}$ 基团质子化为 -NH_3^+ 和 $\text{-NH}_2^+\text{CH}_2\text{COOH}$, 与细菌细胞膜上类脂-蛋白质复合物反应而起到抑菌作用。随着羧甲基壳聚糖用量的继续增加,高吸水树脂对金黄色葡萄球菌的抑菌率波动很小,而对大肠杆菌的抑菌率波动偏大,但总体上趋于稳定。这是因为,由于 -COOH 中 H^+ 的存在,大部分氨基、亚氨基都能质子化,保持对微生物的抑制作用,但同时,随着羧甲基壳聚糖的增多,一部分抑菌基团被树脂网络结构包埋,使暴露在外表面的抑菌基团数量基本不变,因此,高吸水树脂的抑菌性能总体上变化不大^[12]。羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的抑菌作用如图 5 所示。

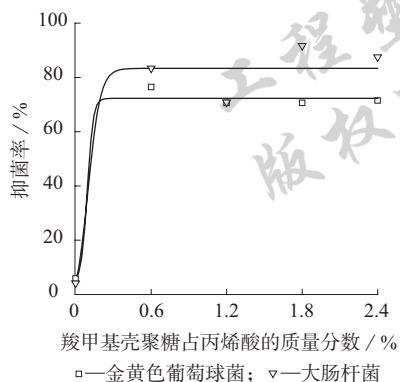
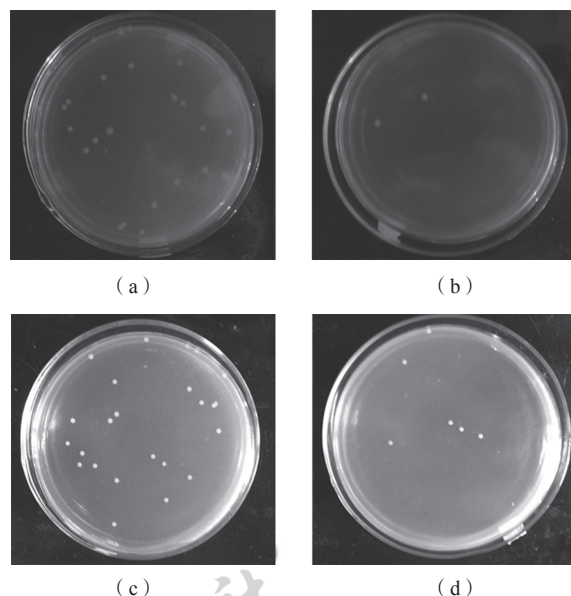


图 4 羧甲基壳聚糖用量对高吸水树脂抑菌性能的影响

2.4 羧甲基壳聚糖最佳用量的确定

由图 3 和图 4 可知,当羧甲基壳聚糖用量为丙烯酸质量的 0.6% 时,羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂具有较好的抑菌性能,但吸水倍率较低,仅为 569 g/g;当羧甲基壳聚糖用量为丙烯酸质量的 1.8% 时,树脂的吸水倍率最高,为 980 g/g,树脂的抑菌性能较好,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 91.7% 和 70.6%。为了得到既具有较高吸水倍率同时又有较好抑菌性能的高吸水树脂,确定羧甲基壳聚糖的最佳用量为丙烯酸质量的 1.8%,其它反应条件与文献[3]的最佳反应条件相同。

与最佳合成条件下制备的壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂^[3]相比,笔者在羧甲基壳聚糖最佳用量和相同合成条件下制备的羧甲基壳聚糖接枝聚丙



a—空白对照(大肠杆菌,稀释度为 10^{-7});
b—添加高吸水树脂(大肠杆菌,稀释度为 10^{-7});
c—空白对照(金黄色葡萄球菌,稀释度为 10^{-6});
d—添加高吸水树脂(金黄色葡萄球菌,稀释度为 10^{-6})

图 5 高吸水树脂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用

烯酸高吸水树脂具有更好的吸水倍率和抑菌性能,吸水倍率由 684.85 g/g 提高至 980 g/g,对大肠杆菌的抑菌率由 74.36% 提高至 91.7%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率由 67.4% 提高至 70.6%。

3 结论

(1) 在羧甲基壳聚糖的制备过程中,当碱与壳聚糖的质量比为 6:1,氯乙酸与壳聚糖的质量比为 5.5:1 时,羧甲基壳聚糖的产率和取代度均较高,产率为 73.5%,取代度为 1.115%,制备的羧甲基壳聚糖在水中的水溶性较好。

(2) 在相同的合成条件下,当羧甲基壳聚糖用量为丙烯酸质量的 1.8% 时,制备的羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂具有较好的吸水性能和抑菌性能,且均优于壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂,其吸水倍率为 980 g/g,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有抑制其生长的作用,抑菌率分别为 91.7% 和 70.6%。

参考文献

- [1] 陈煜,陆铭,王海涛,等.壳聚糖接枝丙烯酸高吸水树脂的合成工艺[J].高分子材料科学与工程,2005,21(5):266-269.
- [2] 荆迎军,郝支进,渠晖,等.壳聚糖的抑菌活性分析及其抑菌机理的研究[J].中国抗生素,2006,31(6):361-365.
- [3] 王开明,黄惠莉,王忠敏.壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的制备及抑菌性能[J].工程塑料应用,2011,39(11):52-56.
- [4] Chen Yu, Liu Yunfei, Tan Huimin, et al. Synthesis and charac-

terization of a novel superabsorbent polymer of N,O-carboxymethyl chitosan graft copolymerized with vinyl monomers [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75 (2): 287-292.

- [5] Chen Yu, Liu Yunfei, Tan Huimin, et al. Study of carboxymethyl chitosan based polyampholyte superabsorbent polymer I: Optimization of synthesis conditions and pH sensitive property study of carboxymethyl chitosan-g-poly (acrylic acid-co-dimethylallyl ammonium chloride) superabsorbent polymer [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81: 365-371.
- [6] 杨军胜, 刘校桓. 羧甲基壳聚糖的制备新工艺研究[J]. 粮油加工, 2009 (4): 121-125.
- [7] 李小芳, 冯小强, 杨声. O-羧甲基壳聚糖的制备及对黑曲霉生长的影响[J]. 食品科学, 2010, 31 (11): 77-80.

- [8] 吴国杰, 崔英德, 王富华, 等. 丙烯酸(钠)-壳聚糖吸水树脂的合成[J]. 化工新型材料, 2005, 35 (5): 36-40.
- [9] Wei Dongwei, Sun Wuyong, Qian Weiping, et al. The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity [J]. Carbohydrate Research, 2009, 344 (17): 2375-2382.
- [10] 屠洁, 刘冠卉, 程曦. 壳聚糖的抑菌效果及其与苯丙酸钠的比较[J]. 食品工业科技, 2008 (5): 83-85.
- [11] 沈萍, 范秀容, 李广武. 微生物实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 90-96.
- [12] 马滢, 刘鹏涛, 刘忠. 羧甲基壳聚糖的制备及其在抗菌纸中的应用[J]. 功能材料, 2010 (4): 648-651.

UL 并购 IDES, 新添动态塑料搜索引擎

ULiQ 黄卡与 IDES 勘探者完美结合, 全方位产品服务惠及产品制造商

近日, 全球产品安全检测和认证领域的领导者美国 UL 公司宣布收购 IDES 公司。位于怀俄明州拉勒米的 IDES 公司是全球领先的塑料材料信息管理公司。在这份声明中, UL 同时揭幕了 IDES 明星产品“勘探者”在线服务系统最新版本, 新版勘探者将材料数据库与 UL 塑料鉴定报告整合在单一的搜索界面中。

作为筛选塑料材料的行业标准, IDES 勘探者已成为 31.9 万名设计工程师和流水线工人生产聚合物的选择。塑料材料的筛选者可通过访问 IDES.COM, 在一个地方找到所有重要聚合物的数据表及 UL 认证的数据。勘探者以简单便捷的操作和集搜索、对比、导航等功能于一体的特点, 全方位满足了用户的需求。

使用勘探者搜索引擎得到的结果包含 UL 塑料认证的黄卡数据, 黄卡(数据单)意味着塑料材料的特性已经从小范围阻燃性能、力学性能、电气性能到短期热性能测试各方面经过了独立的认证, 被看作质量的象征, 深受产品制造商和资质鉴定者的信任, 目前有超过 6 万种不同的塑料材料拥有黄卡。

“我们非常高兴能让行业领先信息技术提供商 IDES 成为我们的一员,” UL 高级副总裁 Sara Greenstein 表示, “勘探者这个工具给 UL 的数据提供了一个激活的平台, 在这个平台上, 我们的数据得以转化为易用的智库, 帮助人们在整个塑料供应链的环节上做出即时决策。”

“无论是对我们的员工或是消费者来说, 这都是一次已经结出丰硕成果的合并, 令人振奋,” IDES 总裁 Mike Kmetz 称, “将升级后的勘探者作为 UL 的一分子推出具有里程碑的意义——是我们双方合并之后创造更多辉煌的序幕。”

现在, IDES.COM 已经成为查询 UL 塑料领域黄卡(数据单)信息的唯一途径, ULiQ 网站已不再提供该信息。目前, ULiQ 网站仍为 UL 旗下其它产品类别的搜索提供服务, 包括家用配线材料、印制电路板、开关、电气绝缘系统和限用物

质等。

(UL 中国)

塑料破碎机企业要用科技抢占高地

近年来, 我国经济持续高速发展, 国内塑料机械行业之间的竞争也日趋激烈, 优胜劣汰、适者生存的自然法则在塑料机械领域更是被演绎的淋漓尽致, 很多设备老化、科技含量低的企业在一轮又一轮的风雨洗礼中被淘汰出局, 而实力强劲的塑料破碎机企业却成功地把握住一次次的机遇, 通过重组整合、延伸产业链、提升科技软实力等手段, 使企业成功地在汹涌的洪流中生存了下来, 并且实力在进一步壮大。

为了不断满足经济发展对于新型塑料机械设备的需求, 塑料破碎机企业要始终进行新型塑料机械设备的开发和研究, 在原有技术成熟的塑料破碎机、塑料粉碎机、塑料磨粉机的基础上投入巨资, 开发出具有高端技术含量的静音慢速塑料破碎机、爪刀型塑料破碎机、新型低速塑料破碎机、塑料薄膜粉碎机、回收型双层静音塑料粉碎机等一系列新型塑料机械产品。通过走科技兴企之路, 现在, 优秀塑料破碎机企业的一系列产品已经占据国内高端塑料机械的半壁江山。

除了在科技方面进行持续投入之外, 塑料破碎机企业还要把产品质量及售后服务视为企业持续发展的动力之源, 在企业内部实行严格的质量管理和一体化售后服务模式, 为产品在国内及国际市场赢得赞誉打下了坚实的基础。要秉承“以诚为本, 以情感人, 以信取人, 以优服客”的企业理念, 以准确的市场定位与高效营销传播完善结合, 以诚信品质与个性魅力历经奋斗, 致力于塑机辅机的研制开发和市场拓展, 为员工提供充分施展才华的舞台, 为客户创造最大的经济效益。

(中聚网)

巴西开发一种可降解生物塑料

日前, 巴西圣保罗科研基金会与圣保罗大学开始开发以甘蔗乙醇或甘蔗渣乙醇生产聚羟基脂肪酸酯(PHA), 这是一种可降解生物塑料, 可以用发酵菌在植物废渣中通过发酵来制造。这种生物塑料可一定程度上替代石化塑料, 获得巨大的环境效益。此外, 生物塑料 PHA 还具有生物相容性, 人类和动物组织而对其无排斥性, 故可用以生产药用胶囊。

(色母粒网)