

# 壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的制备及抑菌性能<sup>\*</sup>

王开明 黄惠莉<sup>\*\*</sup> 王忠敏

(华侨大学化工学院, 厦门 361021)

**摘要** 以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壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂。研究了引发剂、交联剂、壳聚糖和中和度等因素对树脂吸水性能的影响,探讨了中和度和壳聚糖用量对吸水树脂抑菌率的影响。结果表明,在适宜合成条件下,树脂具有较高的吸水性能及良好的抑菌性能,吸水倍率为 684.85 g/g,接枝率为 84.25%;树脂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有抑制其生长的作用,抑菌率范围为 65%~75%。

**关键词** 壳聚糖 高吸水树脂 吸水性 抑菌性

高吸水树脂是一类具有一定的交联度、不溶于水、具有高水膨胀性的高分子化合物<sup>[1]</sup>。这类物质含有大量的亲水基团和独特的三维空间网络结构,具有很强的吸水、保水能力,能够吸收比自身重数百倍甚至上千倍的水分,且所吸收的水分即使在较高压力下也不会溢出,因此在医疗卫生、农林园艺、食品加工、环境保护、美容化妆、土木建筑、石油开采等领域应用广泛<sup>[2-3]</sup>。

随着人们绿色环保意识、资源意识的不断增强,研究开发环境友好型材料引起了各国研究者的关注。利用可再生资源如淀粉<sup>[4]</sup>、纤维素<sup>[5]</sup>和壳聚糖<sup>[6]</sup>为原料,合成可降解或易降解的环境友好型高吸水树脂,提高树脂的性能,已经成为国内外高吸水树脂研究的热点<sup>[7]</sup>。据报道,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,且要求吸水树脂应该具备一定的抑菌能力。壳聚糖是一种无毒性的天然聚合物,是海洋废弃资源甲壳素脱乙酰基的产物,其分子链上含有活性的氨基和羟基两个反应性官能团<sup>[8]</sup>,具有良好的生物相容性、抑菌性<sup>[9]</sup>和可降解性,可与亲水性的乙烯基单体通过接枝共聚反应来制备抑菌型高吸收性树脂,在制备生理卫生材料用的高吸水树脂方面具有广阔的前景<sup>[6]</sup>。

目前,关于壳聚糖吸水树脂的合成制备已有文献报道<sup>[10-11]</sup>,但对于壳聚糖吸水树脂抑菌性能的研究尚少。笔者以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氢钠为引发剂, *N*, *N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,制备了壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂。研究了引发剂、交联剂、壳聚糖和中和度等因素对合成树脂性能的影响,并对所得的树脂进行了抑菌性能研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

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;

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 仪器、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;

红外光谱(FTIR)仪:NEXUS470 型,美国 Thermo Nicolet 公司。

### 1.3 壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的制备

称取一定质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,调节至一定的中和度,不停搅拌使反应完全,冷却备用;将一定体积的壳聚糖溶解液加入中和液,充分搅拌后加入适量的引发剂、交联剂,于 65℃ 水溶液中搅拌,反应至产品呈现粘稠状停止搅拌,继续反应 2~3 h 即可得到产物;将产物置于 65℃ 烘箱中烘干至质量恒定,然后粉碎得到粉末状高吸水树脂。

<sup>\*</sup> 福建省自然科学基金重点项目基金(2007T010)

<sup>\*\*</sup> 通讯作者

收稿日期:2011-08-22

#### 1.4 性能测试

##### (1) 吸水倍率<sup>[12]</sup>

称取干燥后的同一种树脂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。吸水倍率通过下式计算:

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1$$

式中:  $Q$ ——吸水倍率, g/g;

$m_1$ ——吸水前高吸水树脂的质量, g;

$m_2$ ——吸水后高吸水树脂的质量, g。

##### (2) 接枝率<sup>[13]</sup>

称取0.20 g左右壳聚糖高吸水树脂用滤纸包好放入索氏提取器中,以丙酮为溶剂,加热回流70 h,除去未共聚的丙烯酸成分,滤出残存固体,得到纯的接枝共聚物,洗涤烘干,按下式计算接枝率:

$$\text{接枝率} = m / m_0$$

式中:  $m_0$ ——共聚物总质量;

$m$ ——纯的共聚物质量。

##### (3) 抑菌性能<sup>[8,14]</sup>

供试菌液的配制:培养基及供试菌的初始菌液配制按文献[15]所述方法配制,使初始菌液含细菌浓度约  $1 \times 10^7$  个/mL。

抑菌实验方法:取0.10 g壳聚糖树脂样品、18 mL生理盐水溶液、1 mL培养基加入100 mL的锥形瓶中,高压灭菌后加入1 mL培养好的菌液,置摇床(37℃, 150 r/min)震荡培养8 h,空白对照不加树脂样品。用移液枪从锥形瓶中移取0.5 mL菌液做  $1 \times 10^{-6}$ 、 $1 \times 10^{-7}$  的稀释度涂布平板,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,计算每个平板上菌落数,取其平均值。按下式计算树脂抑菌率:

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

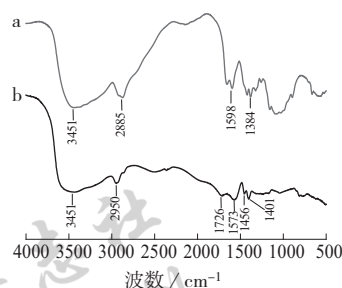
式中  $\eta$  表示树脂的抑菌率,  $N_1$  表示空白对照培养皿上的平均菌落数,  $N_2$  表示加入树脂样品处理后的含菌液在培养皿上的平均菌落数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸水树脂的 FTIR 分析

图1为壳聚糖和聚丙烯酸/壳聚糖吸水树脂的FTIR谱图。从图1可以看出,  $3451 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰为聚合物中羟基伸缩振动峰;  $2885 \text{ cm}^{-1}$  处归属于壳聚糖分子中 C—H 伸缩振动的吸收峰,随着长碳链的引入,向高波数方向移动,移动到了  $1950 \text{ cm}^{-1}$  处;

由于丙烯酸—C=O 的引入,壳聚糖吸水树脂在  $1726 \text{ cm}^{-1}$  处出现了归属于—C=O 的伸缩振动峰;  $1598 \text{ cm}^{-1}$  (—NH<sub>2</sub>) 和  $1384 \text{ cm}^{-1}$  (—NHCO) 处的吸收峰为壳聚糖分子中氨基的特征吸收峰,壳聚糖与丙烯酸发生接枝聚合后,氨基的特征吸收峰消失,在  $1573$ 、 $1456 \text{ cm}^{-1}$  和  $1401 \text{ cm}^{-1}$  出现了—COO<sup>-</sup> 的不对称和对称吸收峰。FTIR 谱图中的上述特征说明了壳聚糖中的氨基参与了接枝反应,丙烯酸已经接枝到壳聚糖的骨架上。



a—壳聚糖; b—壳聚糖接枝聚丙烯酸吸水树脂

图1 壳聚糖和壳聚糖接枝聚丙烯酸吸水树脂的 FTIR 谱图

### 2.2 不同因素对树脂吸水性能的影响

#### (1) 引发剂用量

取相对丙烯酸质量的壳聚糖1.19%、交联剂0.036%,中和度80%,改变引发剂的用量(0.48%~4.05%),分别合成树脂并测定吸水倍率,得到引发剂用量对壳聚糖吸水树脂吸水性能的影响结果,如图2所示。

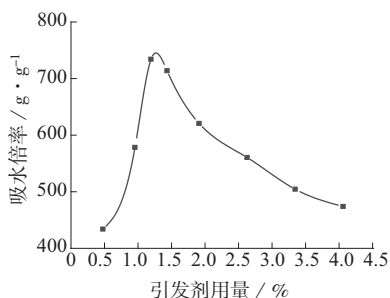


图2 引发剂用量对树脂吸水性能的影响

由图2可知,引发剂用量为1.19%左右时,树脂具有最高的吸水倍率,达到734.25 g/g。当引发剂用量较少时,树脂的吸水倍率不高,这是因为较少的引发剂与壳聚糖主链反应产生的接枝点较少,且反应速率相对较慢,影响聚合和交联反应的进行,不利于形成吸水网络。随着引发剂用量的增加,反应速率加快,在壳聚糖分子链上引发产生的活性基团增多,有利于空间网络的形成,使树脂的吸水倍率增加。但引发剂用量过大时,在主链上产生的自由基

太多,导致聚合物的平均动力学链长降低,支链的分子量也低,形成的空间网络结构不完整,导致聚合物的溶胀度下降,吸水倍率下降<sup>[16]</sup>。

### (2) 交联剂用量

取引发剂 1.19%、壳聚糖 1.19%、中和度 80%,改变交联剂用量(取 0.012%~0.11%),分别合成吸水树脂并测定其吸水倍率,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,当交联剂量为 0.024% 时,树脂吸水倍率最高,达到 728.01 g/g。交联剂用量少于 0.024% 时,树脂的交联度小,水溶性较好,吸水倍率较低。交联剂用量增加到一定程度时,树脂中可溶性部分减少,三维空间网络结构形成,吸水倍率达到最高。继续增加交联剂用量,会导致树脂交联密度太大,网络的舒张收到限制,水很难从树脂的表面进入其内部,树脂的溶胀度反而变小,这与 Flory 阐述的离子型高聚物凝胶的溶胀机理<sup>[17]</sup>相符。

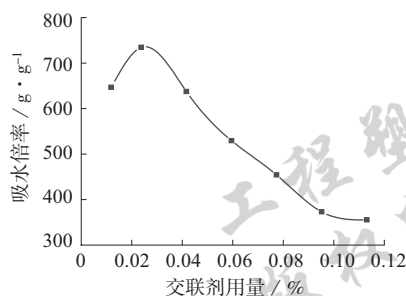


图 3 交联剂用量对树脂吸水性能的影响

### (3) 壳聚糖用量

取引发剂 1.19%、交联剂 0.024%、中和度 80%,改变壳聚糖用量(分别为 0~3.57%),分别合成吸水树脂并测定其吸水倍率,结果如图 4 所示。

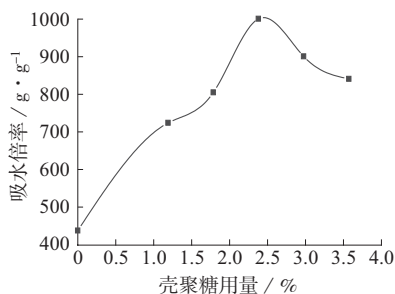


图 4 壳聚糖用量对树脂吸水性能的影响

从图 4 可见,当壳聚糖用量为 2.38% 时,树脂的吸水倍率最高,达到 1000.94 g/g。随着壳聚糖用量的增加,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,由于亲水性的羧基含量增加,树脂的吸水性能提高。但当壳聚糖用量太

多时,壳聚糖分子链上的自由基没有足够的单体与之反应,接枝共聚反应到一定程度即停止,吸水倍率反而降低。

### (4) 中和度

丙烯酸中和度是指丙烯酸中的羧基被碱中和的摩尔分数。取引发剂 1.19%、交联剂 0.024%、壳聚糖 2.38%,改变不同的中和度(分别为 60%~90%),分别合成吸水树脂并测定其吸水倍率,结果如图 5 所示。

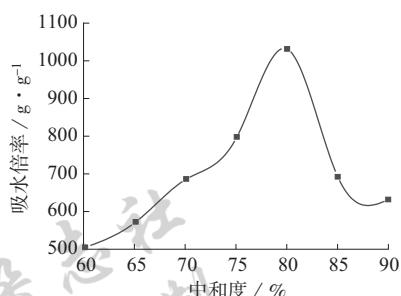


图 5 中和度对树脂吸水性能的影响

从图 5 可知,丙烯酸的中和度为 80% 时,树脂的吸水倍率最高,达到 1031.14 g/g。当中和度小于 80% 时,由于氢氧化钾的增加,使生成的吸水剂中的—COOH 转化为—COO<sup>-</sup>,由于—COO<sup>-</sup>基的排斥作用,分子链伸直,网络膨胀,且—COO<sup>-</sup>的亲水能力较—COOH 强,因而吸水倍率增加。当中和度高于 80% 时,网络结构上的亲水离子浓度较大,离子间的静电作用增大,使得交联反应不能有效地进行,形成的交联网络不稳定,水分不能很好的保持,使聚合物的微孔不能充分发挥其保水能力<sup>[4]</sup>。

依据上述实验,可以看出,当引发剂用量为 1.19%,交联剂用量为 0.024%,壳聚糖用量为 2.38%,丙烯酸的中和度为 80% 时,树脂的吸水倍率最高,达到 1031.14 g/g。

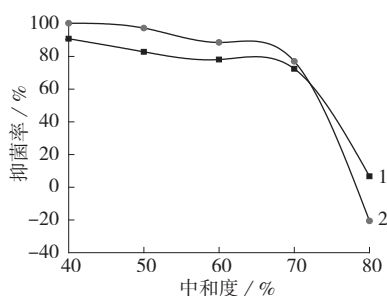
### 2.3 吸水树脂的抑菌性能

世界上 80% 左右的高吸水性材料用于生理卫生制品,对吸水树脂的抑菌性能具有较高要求。目前大部分研究人员仅对吸水树脂的不同制备方法进行研究,很少针对树脂的抑菌性能进行实验,因此研究树脂的抑菌性能具有重要的意义。

#### (1) 中和度对树脂抑菌性能的影响

固定树脂壳聚糖用量为 2.38%,引发剂用量 1.19%,交联剂用量为 0.024%,研究不同中和度对树脂抑菌性能的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,当中和度低于 70% 时,吸水树脂对大肠杆菌、金

黄色葡萄球菌有明显的抑制作用。随着中和度的升高,抑菌率急剧下降,甚至会促进细菌的生长,这是因为壳聚糖分子起抑菌作用的有效基团质子铵( $-\text{NH}_3^+$ )与氢氧化钾的 $-\text{OH}^-$ 反应,降低了对菌体的杀灭能力,中和度太高时,壳聚糖分子链上没有 $-\text{NH}_3^+$ 形成,不再具有杀菌能力,反而作为碳源被细菌利用,促进细菌的生长。



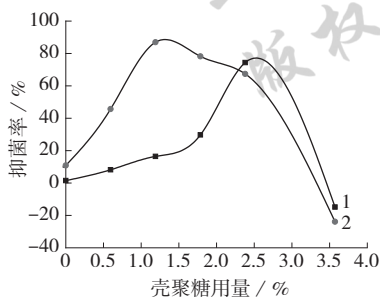
1—大肠杆菌；2—金黄色葡萄球菌

注：抑菌率为负值，表示促进细菌的生长(下同)。

图6 中和度对树脂抑菌性能的影响

## (2) 壳聚糖用量对树脂抑菌性能的影响

固定丙烯酸的中和度为70%，引发剂用量为1.19%，交联剂用量为0.024%，研究不同壳聚糖用量对树脂抑菌性能的影响，结果如图7所示。



1—大肠杆菌；2—金黄色葡萄球菌

图7 壳聚糖用量对树脂抑菌性能的影响

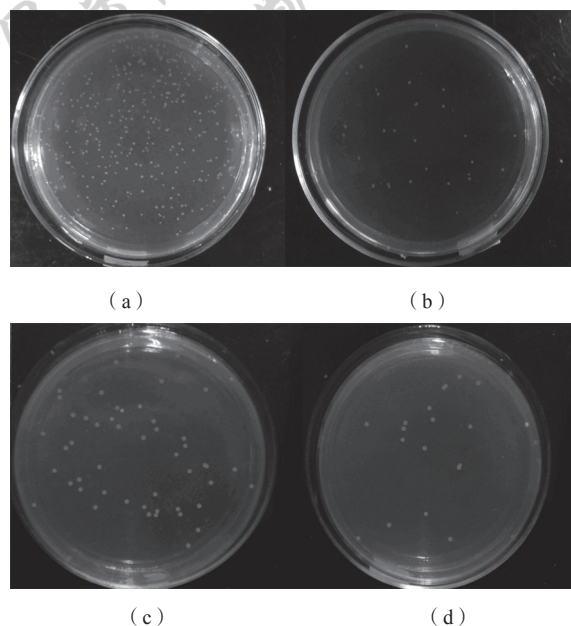
当壳聚糖用量为0时,树脂的抑菌率接近于0,排除了树脂抑菌作用是由于在较低中和度条件下合成树脂(树脂显酸性)所引起的可能性。随着壳聚糖用量的增加,树脂的抑菌率逐渐增大,壳聚糖用量为2.38%时,树脂对大肠杆菌的抑菌率最大,达到74.36%；壳聚糖用量为1.19%时,树脂对金黄色葡萄球菌的抑菌率最大,达到86.96%；继续增加壳聚糖的用量,树脂反而促进细菌的生长,这是因为中和度一定时,壳聚糖在一定pH条件下质子铵( $-\text{NH}_3^+$ )量一定,能与细菌细胞膜上类脂-蛋白质复合物<sup>[18]</sup>反应而起到的抑菌效果也一定,剩余没有质子铵的壳聚糖则作为碳源被细菌利用,促进细菌

的生长,当后者的促进作用大于前者的抑制作用时,树脂会促进细菌的生长。

依据上述实验可以看出,壳聚糖用量为2.38%、丙烯酸的中和度低于70%条件下所合成的树脂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有较高的抑菌率。

## 2.4 具有抑菌性能的吸水树脂合成条件的确定

综合以上吸水倍率和抑菌率的所有数据,当中和度为80%时,树脂的吸水倍率最高,但抑菌率很低,甚至会促进微生物的生长,为了使制备的吸水树脂既有较高的吸水倍率,同时又具有较好的抑菌性能,树脂合成的最佳条件为:引发剂1.19%、交联剂0.024%、壳聚糖2.38%、中和度70%。此条件下所得树脂的吸水倍率为684.85 g/g,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率为65%~75%,通过测试计算得到树脂的接枝率约为84.25%。树脂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用如图8所示。



a—空白对照(大肠杆菌,稀释度为 $1 \times 10^{-7}$ )；b—添加树脂后的抑菌效果(大肠杆菌,稀释度为 $1 \times 10^{-7}$ )；c—空白对照(金黄色葡萄球菌,稀释度为 $1 \times 10^{-6}$ )；d—添加树脂后的抑菌效果(金黄色葡萄球菌,稀释度为 $1 \times 10^{-6}$ )

图8 吸水树脂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用

## 3 结论

采用壳聚糖和丙烯酸为原料,以过硫酸钾和亚硫酸氢钠为引发剂, $N, N'$ -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,合成了具有抑菌性能的高吸水性树脂,最佳反应条件为:引发剂1.19%,交联剂0.024%,壳聚糖2.38%,中和度70%。在此条件下制备的树脂在去离子水中吸水倍率为684.85 g/g,接枝率为

84.25%,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有抑制其生长的作用,抑菌率为65%~75%。

### 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] 邹新禧.超强吸水剂[M].北京:化学工业出版社,2002:695-698.
- [3] 吴季怀,林建明,魏月琳,等.高吸水保水材料[M].北京:化学工业出版社,2005:338-364.
- [4] 付丽丽,石红锦.淀粉接枝丙烯酸类高吸水性树脂的研究[J].橡塑技术与制备,2008,34(2):32-35.
- [5] Chang C Y, Duan B, Cai J, et al. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart and controllable delivery [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(1): 92-100.
- [6] Liu J H, Wang Q, Wang A Q. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70: 166-173.
- [7] 张步宁,刘永,崔英德,等.基于可再生天然原料的绿色高吸水树脂的研究进展[J].材料导报,2009,23(9):63-66.
- [8] Wei D W, Sun W Y, Qian W P, et al. The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity [J]. Carbohydrate Research, 2009, 344: 2375-2382.
- [9] 荆迎军,郝志进,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.
- [10] 谢云涛,王爱勤.壳聚糖-g-聚丙烯酸/海泡石复合高吸水性树脂的制备及吸水性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(7):129-132.
- [11] Zhang J P, Wang Q, Wang A Q. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68: 367-374.
- [12] 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.
- [13] Wang C C, Chen J P, Chen C C. An enhancement on water absorbing and permeating abilities of acrylic acid grafted and chitosan/collagen immobilized polypropylene non-woven fabric: Chitosan obtained from Mucor [J]. Materials Science and Engineering, 2009, 29: 1133-1139.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Chen Y, Liu Y F, Tang H L, et al. Study of carboxymethyl chitosan based polyampholyte superabsorbent polymer: optimization of synthesis conditions and pH sensitive property study of carboxymethyl chitosan-g-poly(acrylic acid-dimethyldiallylammonium chloride) superabsorbent polymer [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81: 365-371.
- [17] Flory P J. Principles of polymer chemistry [M]. UK: Corner University Press, 1953: 168.
- [18] 冯小强,李小芳,杨声,等.壳聚糖抑菌性能影响因素、机理及其应用研究进展[J].中国酿造,2009,202:19-23.

## STUDY ON SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF THE CHITOSAN GRAFT POLY (ACRYLIC ACID) SUPERABSORBENT COPOLYMERS

Wang Kaiming, Huang Huili, Wang Zhongmin

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

**ABSTRACT** A series of chitosan graft poly(acrylic acid) superabsorbent composites which had antibacterial activity were synthesized by graft polymerization between chitosan and acrylic acid. Influences of polymerization variables, including the content of initiator, crosslinker and chitosan, neutral degree on water absorbency were studied. The antibacterial activity of the superabsorbent composites affected by different chitosan content and neutral degree was also investigated. The result showed that the polymer synthesized in the optimal reaction condition had high water absorbency and high antibacterial activity, which could absorb 684.85 times deionized water, and graft yield was 84.25%. The copolymers obtained were inhibitory to the growth of escherichia coli and staphylococcus aureus, bacteriostasis rate was 65%~75%.

**KEYWORDS** chitosan, superabsorbent, absorbency, antibacterial activity

### 巴斯夫将在巴西和中国建高吸水性聚合物工厂

德国巴斯夫公司计划在巴西和中国建高吸水性聚合物(SAP)工厂,公司正在评估马来西亚一个类似工厂的可行性。SAP能够吸收和支撑的液体是自身质量的500倍,或者能够吸收和支撑的咸液体如尿液,是自身质量的50倍。SAP的最终用途是尿布和成人失禁、女性卫生用品。尿布尤其变得越来越薄,但使用了SAP之后,就像吸收剂一样好用。

计划中的巴西 Camaçari 设施将拥有 6 万 t/a 生产能力,预期在 2014 年底开始生产。巴斯夫-扬子石化(YPC)有限责任公司是一个 50/50 合资公司,巴斯夫和中石化有限公司各占 50% 的股份,工厂将建在中国南京。这个设施也计划拥有 6 万 t/a 产能,预期在 2014 年开始商业化生产。

目前公司正在进行一项研究,以确定马来西亚关丹工厂集成 SAP 技术的经济可行性。(纺织网)