

淀粉接枝丙烯酸高吸水性树脂制备及性能研究^{*}

黄惠莉 林思达

(华侨大学化工学院, 厦门 361021)

摘要 以淀粉和丙烯酸为主要原料通过共聚反应制备淀粉接枝高吸水性树脂,研究了淀粉种类对高吸水性树脂性能的影响,并对高吸水性树脂进行生物降解实验。结果表明,高吸水性树脂的吸水率达到 1079 g/g, 60℃ 下 8 h 的保水率约为 15%, 在土壤中 35 d 后其降解率为 29%。

关键词 淀粉 丙烯酸 高吸水性树脂 吸水率 保水率 生物降解

高吸水性树脂是一种含有强亲水基团、具有一定交联度的新型功能高分子材料。其性能优越,吸水量可以达到自身的几百倍至几千倍,具有广泛的用途,但它也是一种较难降解的聚合物,因此,高吸水性树脂的可自然降解问题得到重视^[1]。欧美国家已有商业化的可降解高吸水性树脂商品,如 Super Slueper 的淀粉-聚丙烯腈、意大利 FM 公司的 Mater-Bi PVA-淀粉等作为卫生材料及种子保护剂产品均具有良好的生物降解性。我国的研究学者在此方面也做了大量工作,张小红等^[2~4]制备了淀粉接枝高吸水性树脂,并研究了各因素对合成树脂的生物降解性能及结构的影响。林海琳等^[5]研究了环境混合霉菌对不同单体制备的复合吸水树脂失重率与破坏形变的影响。刘晓洪等^[6]对淀粉接枝丙烯酸类高吸水性树脂进行了微生物生长试验、土壤埋置试验和大鼠经口毒性试验。廖丹葵等^[7]采用均匀设计法对淀粉接枝丙烯酸吸水树脂的合成进行研究,考察了影响单体聚合和产物吸水、吸盐性的主要因素。邵水源等^[8]通过水溶液共聚法制备了复合型耐盐高吸水性树脂。

开展淀粉接枝吸水树脂方面的研究不仅可以减少对石油产品的依赖性,而且还可以使吸水树脂具有可生物降解性,从而避免出现环境问题。目前世界上作为卫生保健和化妆品用的高吸水性树脂占总量的 80% 以上,因此要求高吸水性树脂对常见病原菌具备一定的抑制能力。笔者旨在探讨不同因素对淀粉与丙烯酸接枝共聚合成的高吸水性树脂性能的影响,同时对所合成的高吸水性树脂进行了常见病原菌的抑制性实验、生物降解性实验。

1 实验部分

1.1 原材料

丙烯酸:化学纯,汕头市西陇化工厂有限公司;

淀粉:广东光华化学厂有限公司;

KOH: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,广东光华化学厂有限公司;

过硫酸钾:分析纯,西陇化工股份有限公司。

1.2 仪器及设备

天平:BS210S 型,北京赛多里斯天平有限公司;

恒温水浴锅:DK-80 型,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试样制备

分别称取一定量不同种类淀粉放入烧杯中,加入去离子水,于 80℃ 恒温水浴搅拌,使其糊化至透明。

称取定量的丙烯酸,用 KOH 溶液配成中和度为 70% 的中和液,冷却至室温后倒入已糊化的淀粉中,加入适量的交联剂溶液和引发剂溶液,搅拌 5 min 后在 70℃ 水浴中反应 1~2 h。取出产品,在 60~70℃ 下干燥、剪碎,继续干燥,磨成粉状并过筛,备用。

1.4 性能测试

(1) 吸水率测定^[3]

称取干燥的树脂 W_0 (约 0.1 g) 于 500 mL 烧杯中,加入 250 mL 蒸馏水,吸胀平衡后用 150 μm (100 目) 的筛网过滤,然后在天平上称重,记为 W_2 ,则树脂吸水率 Q 按式 (1) 计算:

$$Q = (W_2 - W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

式中: W_0 ——吸水树脂干重, g;

W_1 ——滤网湿重, g;

W_2 ——树脂吸胀后与筛网总重, g。

(2) 保水性测试

取一定量树脂放入足够多的蒸馏水中,使其充

^{*} 福建省科技计划重点项目 (2007T0010)

收稿日期: 2010-03-09

分膨胀。称取 W_0' 的膨胀树脂放入 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内, 一段时间后取出测其质量 W_n 。不同时刻的树脂凝胶重 W_n 与初始凝胶重 W_0' 之比为树脂的保水率 R , 按式(2) 计算:

$$R = (W_n/W_0') \times 100\% \tag{2}$$

(3) 供试菌在改性树脂上的生长^[1]

将供试菌接入种子培养基培养, 培养约 8 h 后, 取 1 mL 培养液进行梯度稀释, 备用。称取一定量树脂(约 0.1 g) 放入 18 mL 0.9% NaCl 溶液中, 同时加 1 mL 培养基, 吸胀平衡后加入 1 mL 稀释一定倍数的菌液, 置摇床振荡培养 8 h 后, 吸取一定量培养液适当稀释后涂布平板, 继续培养 24 h 后, 观察细菌生长情况。空白对照为等量不加树脂的培养液稀释相同倍数后涂布的平板。

(4) 土壤降解测试^[8]

采集一定量树下新鲜土壤, 分别把树脂制成 15 mm x5 mm x2 mm 大小的薄片, 质量 W_0'' (约为 0.2 g), 垂直插入准备好的几份土壤中, 保持烧杯内外的空气流通, 将烧杯放在室内, 定期给烧杯中的土壤补充水分, 尽量使土壤保持一定的湿度。定期取出树脂样品, 用无水乙醇洗净, 烘干称重 W_n' 。树脂降解率 D 按式(3) 计算:

$$D = (W_n' - W_0'') / W_0'' \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 不同淀粉接枝树脂效果

在其它条件相同的情况下, 分别选用玉米淀粉、木薯淀粉、地瓜淀粉、糯米淀粉和可溶性淀粉接枝丙烯酸进行树脂改性, 并测试改性树脂在吸水基本达到吸胀平衡时的吸水率, 结果如图 1 所示。

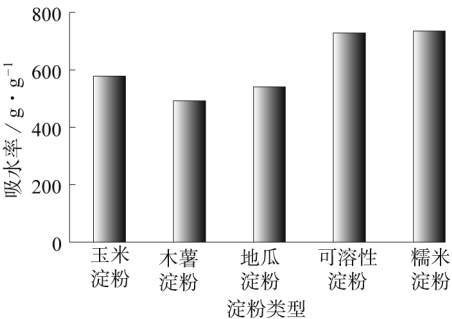


图1 不同淀粉接枝改性后的树脂吸水率

从图 1 可知, 使用糯米淀粉或可溶性淀粉进行接枝共聚改性所得树脂的吸水效果较好, 达到 700 g/g 以上, 而玉米、木薯和地瓜淀粉改性的树脂吸水率在 500 ~600 g/g。淀粉是由几百个(直链淀粉)或者几千个(支链淀粉)葡萄糖分子缩合形成的均

一多糖, 糯米淀粉全部为支链, 而一般淀粉则两种都有, 像糯米淀粉这样含支链较多的淀粉粒有利于接枝后高吸水性树脂的网络形成, 更多的网络则利于吸水性的提高。而实验所用的可溶性淀粉溶解性更强, 有利于接枝共聚反应的进行, 因此生成的共聚物会更多, 同样有利于吸水^[3]。

2.2 高吸水性树脂组分配比的确定

在上述实验结果的基础上, 以树脂吸胀平衡时的吸水率作为检测指标, 分别选用糯米淀粉和可溶性淀粉接枝丙烯酸进行高吸水性树脂组分的正交优化实验, 结果见表 1 和表 2。

表 1 可溶性淀粉接枝树脂正交分析表

编号	淀粉用量(A) / %	丙烯酸用量(B) / %	引发剂用量(C) / %	交联剂用量(D) / %	吸水率 / g · g ⁻¹
1	5	70	0.3	0.02	944.35
2	5	75	0.5	0.035	926.44
3	5	80	0.8	0.05	748.21
4	10	70	0.5	0.05	1092.09
5	10	75	0.8	0.02	962.28
6	10	80	0.3	0.035	1089.66
7	15	70	0.8	0.035	785.05
8	15	75	0.3	0.05	513.99
9	15	80	0.5	0.02	877.83
均值 1	873.00	940.49	849.33	928.15	
均值 2	1048.01	800.90	965.45	933.72	
均值 3	725.62	905.24	831.85	784.76	
极差	322.39	139.59	133.61	148.95	

表 2 糯米淀粉接枝树脂正交分析表

编号	淀粉用量(A) / %	丙烯酸用量(B) / %	引发剂用量(C) / %	交联剂用量(D) / %	吸水率 / g · g ⁻¹
1	5	70	0.3	0.02	764.78
2	5	75	0.5	0.035	712.48
3	5	80	0.8	0.05	470.58
4	10	70	0.5	0.05	609.33
5	10	75	0.8	0.02	637.92
6	10	80	0.3	0.035	740.16
7	15	70	0.8	0.035	569.94
8	15	75	0.3	0.05	705.45
9	15	80	0.5	0.02	661.43
均值 1	649.28	648.02	736.80	688.05	
均值 2	662.47	685.28	661.08	674.19	
均值 3	645.61	624.06	559.48	595.12	
极差	16.86	61.23	177.32	92.93	

从表 1、表 2 可以发现, 在其它成分添加比例相同的条件下, 可溶性淀粉改性树脂的吸水能力普遍高于糯米淀粉改性树脂。从对可溶性淀粉改性树脂的正交结果来看, 对吸水率影响最大的因素是淀粉用量, 其次是交联剂用量, 丙烯酸和引发剂用量的影响大小差别不多。适宜的高吸水性树脂的配方为

$A_2B_1C_2D_2$, 即淀粉 10%, 丙烯酸 70%, 引发剂 0.5%, 交联剂 0.035%。以该配方重新进行合成, 树脂的吸水率为 1079 g/g, 相对于未接枝淀粉树脂的吸水率 857 g/g 有一定的提高。

2.3 树脂保水性

高吸水性树脂的保水率随时间的变化如图 2 所示。从图 2 可知, 刚开始的一段时间树脂保水率下降较快, 随着时间的推移, 保水率下降逐渐放慢。

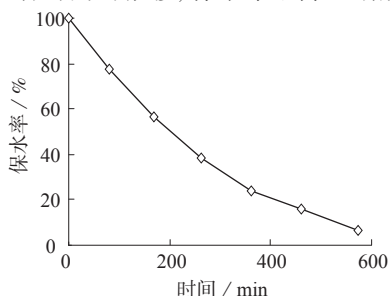


图 2 树脂保水率随时间的变化

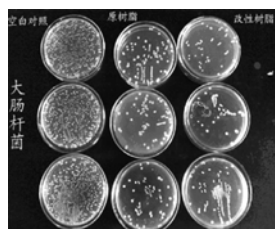
主要原因为: (1) 初始时树脂是充分膨胀的, 体积比较大, 表面积也较大, 结果导致其蒸发量较大, 而随着水分的减少, 树脂凝胶逐渐减小, 表面积减小, 蒸发量也就减小。(2) 初始时树脂吸水处于饱和状态, 树脂网络伸展得较开, 各种分子作用力与水分子也处于某种平衡, 但当水分子减少时, 树脂网络收缩, 剩下的水分子会受到更大的分子作用力, 蒸发减慢。

从实验结果来看, 笔者所制得的树脂具有一定的保水作用, 60℃下 8 h 的保水率约 15%, 相比文献 [7] 中甘薯淀粉接枝树脂在 70℃、12 h 的保水率为 60%, 其效果还有待改进。

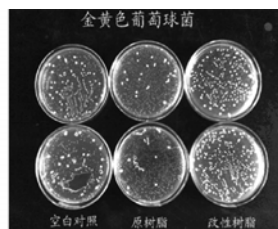
2.4 供试菌在高吸水性树脂上的生长

以大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、绿脓杆菌、白色念珠菌为供试菌进行实验, 不同供试菌在高吸水性树脂上的生长情况如图 3 所示。

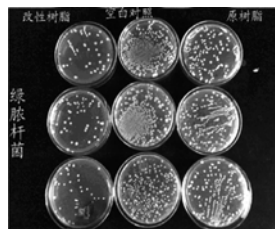
单纯的丙烯酸树脂都是 C—C 连接的高分子聚合物, 金黄色葡萄球菌、白色念珠菌能利用树脂中的碳源生长, 生长量较少。经过淀粉接枝后树脂对环境的亲和力有所改善, 其中的淀粉分子可以被微生物利用, 当淀粉被分解后, 树脂会由高分子降解为较小的分子, 同样可被微生物利用。微生物在改性树脂的环境下比在未改性树脂环境下易生长。而大肠杆菌、绿脓杆菌的生长情况是在改性树脂的环境下比在原树脂的环境下生长差些。如何提高吸水树脂的抑菌性还有待进一步研究。



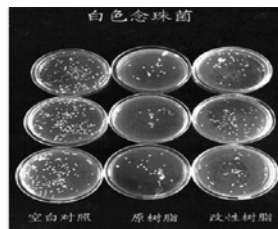
(a)



(b)



(c)



(d)

a—大肠杆菌; b—金黄色葡萄球菌;
c—绿脓杆菌; d—白色念珠菌

图 3 不同供试菌生长情况

2.5 树脂的降解实验

对可溶性淀粉接枝树脂进行降解实验并测定其降解率, 结果如图 4 所示。

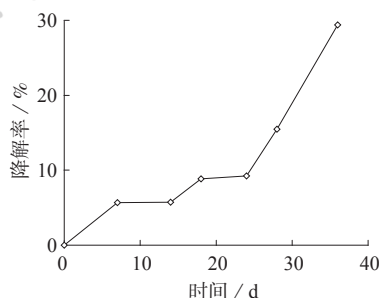


图 4 树脂降解率与时间的关系

从图 4 可知, 树脂的降解率在前 25 d 内变化不明显, 以后一段时间则有较明显增加。这是由于在土埋的过程中, 由于淀粉接枝树脂具有一定的吸水性和保湿性, 随着时间的延长, 使其结构变得疏松, 树脂中的淀粉首先被土壤中微生物 (如细菌、真菌) 侵噬, 土壤中的产淀粉酶的微生物将淀粉基质材料转化为单糖或多糖后, 其中的成分可以被更多微生物利用, 使其降解速度加快, 在 35 d 时, 降解率为 29% 左右。如何提高吸水树脂的生物降解性和缩短降解时间, 是今后研究的主要任务。

3 结论

可溶性淀粉接枝的树脂较其它淀粉接枝的树脂吸水性强。合成的可溶性淀粉基高吸水树脂的吸水率为 1079 g/g, 60℃下 8 h 的保水率为 15%, 土壤中的微生物对淀粉接枝树脂具有一定降解能力。

参考文献

- [1] Delphine R, Emmanuel D, Isabelle Y, et al. Aliphatic polyester-based biodegradable materials: New amphiphilic graft copolymers [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(3): 561 - 566.
- [2] 张小红,崔英德,潘湛昌.聚丙烯酸/海藻酸钠高吸水性树脂的制备及生物降解性能[J].化工学报,2005,56(6):1133 - 1137.
- [3] 张小红,崔英德.可生物降解海藻酸钠高吸水性树脂的性能与结构[J].高分子材料科学与工程,2006,22(4):91 - 94.
- [4] 燕青芝,宿新泰,张文峰,等.波聚合制备淀粉接枝丙烯酸 - 丙烯酰胺高吸水性树脂[J].高等学校化学学报,2005,26(7):1363 - 1365.
- [5] 林海琳,崔英德,杜林,等.海藻酸钠复合吸水树脂的生物降解[J].化工进展,2006,25(6):700 - 703.
- [6] 刘晓洪,曾莹.淀粉接枝类高吸水性树脂的生物降解性与毒性研究[J].精细石油化工,2003(6):25 - 26.
- [7] 廖丹葵,柳雨春,张友全,等.均匀设计在淀粉接枝丙烯酸超强吸水剂合成中的应用[J].高校化学工程学报,2005,26(5):716 - 719.
- [8] 邵水源,涂亮亮,邓光荣,等.复合型耐盐高吸水性树脂的制备[J].化工新型材料,2009,35(5):22 - 24.

PREPARATION AND PERFORMANCE OF STARCH GRAFTING
ACRYLIC ACID SUPER ABSORBENT RESIN

Huang Huili, Lin Sida

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

ABSTRACT The super absorbent polymers are prepared through copolymerization with starch and acrylic acid as the main raw materials. The effects of starch on the performance of super absorbent polymers are studied, and the biology degradation test is carried out. The results showed that the water absorption of starch graft resin is 1079 g/g, the rate of keeping water during 8 h in 60 °C is about 15%, after 35 days the degradation rate is 29%.

KEYWORDS starch, acrylic acid, super absorbent resin, water absorption, degradation

优惠销售 2000 ~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价 280 元/套,单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇,正文 337 页,20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价 190 元/盘。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

传真:(0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>