

甲壳胺—丙烯酸钠超强吸水剂的辐射法制备与性能

李夜平 胡振鹏 方月娥 储高升
(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘要 初步探讨了辐射法制备甲壳胺—丙烯酸钠体系吸水剂的原料配比、剂量、剂量率、交联剂含量等多种影响因素,并对吸水剂的吸水性、保水性等性能进行了测试。结果表明,该树脂可吸蒸馏水约 $400\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$,自来水约 $150\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, $0.9\%\text{NaCl}$ 约 $50\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$;吸液速率较快;压力下保水性能良好。

关键词 甲壳胺,丙烯酸钠,超强吸水剂, γ 射线
中图分类号 TQ 322.4, O63.4

高吸水性树脂是近 30 年来发展极为迅速的高分子材料,它具有很好的吸水性和保水性能,在农林、园艺、医疗、生理卫生和环境保护等方面的应用极广,已成为国民经济和人们日常生活中不可缺少的新型功能材料^[1-4]。其种类主要有聚丙烯酸盐系列、淀粉—聚丙烯酸盐系列、醋酸乙烯类共聚物、马来酸酐类共聚物、聚乙烯醇系列、羧甲基纤维素系列等^[5]。其中,淀粉—聚丙烯酸盐系列吸水剂因成本较低,且淀粉大分子骨架可生物降解,而在农业上具有较大的应用前景。但淀粉本身并无生物活性,其应用于农林、园艺方面主要起吸水保水作用。

甲壳胺是自然界中唯一大量存在的碱性多糖,由于其具有特殊的生物活性,因而在农业上得到了广泛的应用。甲壳胺及其衍生物在农业上可用作种子处理及植物生长调节剂、土壤改良剂、病虫害防治剂及肥料、杀虫剂、除草剂的缓释剂等^[6-8]。若能以甲壳胺为基质制备超强吸水剂,则可能同时赋予其吸水保水性和生物活性,从而更好地应用于农业生产。

1 材料和方法

1.1 原料

甲壳胺,工业品,分子量约为 1.05×10^6 ,脱乙酰度为 68%;丙烯酸:工业品;甲叉:分析纯;氢氧化钠,分析纯。

1.2 吸水性树脂的制备

将不同配比的甲壳胺、丙烯酸和氢氧化钠置于辐照瓶中,经 70°C 加热 4h,使甲壳胺溶解,冷却后,加入计算量的甲叉溶液,通氮驱氧,按预定条件于 ^{60}Co 源中辐照后,取出样品,烘干、粉碎后即得吸水剂。

1.3 结构测试

将甲壳胺、聚丙烯酸钠、接枝共聚物用 KBr 压片后在红外光谱仪(VECTOR—22, Burker, Switzerland)上进行分析。

第一作者:李夜平,男,1970 年 6 月出生,1992 年毕业于安庆师范学院化学系,现为中国科学技术大学应用化学系博士生
通讯联系人:方月娥
收稿日期:初稿 2000—12—11, 修回 2001—11—20

1.4 性能测定

1.4.1 吸液率的测定 准确称取一定量样品放入烧杯中,加入一定量的液体,在室温下放置 24h,用 20 目的筛网滤去剩余液体,按下式计算吸液率

$$\text{吸液率} = (\text{加入液体体积} - \text{剩余液体体积}) / \text{树脂重量}$$

注:未标明的液体均为蒸馏水;性能测试中所用样品的制备条件为:丙烯酸:甲壳胺=6:1,中和度=75%,甲叉浓度=0.5%,剂量率=90Gy/min,剂量=16kGy。

1.4.2 吸液速率的测定 将待测液体注入 3 号玻璃沙芯漏斗,抽滤,将漏斗称重(G_1),然后将定量树脂(G_2)置于漏斗中,注入较多量的待测液体,隔一定时间(t)抽滤,将漏斗称重(G_3),如此反复,即得吸液率与时间的关系曲线

$$\text{吸液速率} = (G_3 - G_1) / (G_2 \times t)$$

1.4.3 压力下的保水性 将离心试管称重(G_1),加入少量已吸水饱和的树脂,称重(G_2),然后置于离心机中离心一定时间后,弃去分离出的液体,再称重(G_3),则保水性为

$$\text{保水率} \times 100 = (G_3 - G_1) / (G_2 - G_1)$$

1.4.4 凝胶分数的测定 准确称取一定量的树脂(G_1),于蒸馏水中浸泡 24h 后,将湿树脂以滤纸包好,转入索氏抽提器中以水抽提 24h 后,取出湿树脂,110℃烘干,称重(G_2),以下式计算凝胶分数

$$\text{凝胶分数} \times 100 = G_2 / G_1$$

2 结果和讨论

2.1 产物的红外谱图

从物理结构看,高吸水性树脂是一个低交联度的三维网络,其骨架通常是淀粉、纤维素或合成树脂。由于甲壳胺的结构式与纤维素的结构式极为相似,如果将甲壳胺糖基上的氨基(或乙酰氨基)换成羟基,则变成纤维素。因此,以甲壳胺为骨架制备高吸水性树脂具备理论上的可行性。图 1 为产物的红外谱图,其中,甲壳胺的特征峰 1603cm^{-1} 为胺基的 N-H 面内弯曲振动峰, 1650cm^{-1} 为酰胺 I 带^[9],另外, 1155cm^{-1} 可以归属为氧桥的反对称伸缩振动,而平行谱带 1092cm^{-1} 可以归属为环的反对称伸缩振动, 1384cm^{-1} 则为 CH 弯曲的不对称 C_2 变形振动^[10]。聚丙烯酸钠的特征吸收峰有 1715cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动和 1616cm^{-1} 、 1448cm^{-1} 、 1410cm^{-1} 的 $-\text{CO}_2^-$ (离子)振动。接枝共聚物的红外谱图与纯聚丙烯酸钠的较为相似,但其 C=O 伸缩振动峰与纯聚丙烯酸钠相比则明显减弱。由于酰胺谱带和 $1616\text{cm}^{-1} - \text{CO}_2^-$ (离子)峰重叠,由图 1 难以观察到甲壳胺骨架的特征吸收峰。另外,接枝共聚物中甲壳胺环的反对称伸缩振动峰(1092cm^{-1} 附近)基本消失,这表明在 γ 射线引发接枝过程中,甲壳胺环状结构可能被打开。

2.2 反应物对比对吸水率的影响

由图 2 可见,当体系中甲叉浓度(0.5%)、辐照剂量(16kGy)及剂量率(100Gy/min)保持不变时,吸水率在丙烯酸和甲壳胺质量比为 6:1 时出现峰值,其原因可能与甲壳胺高分子链对丙烯酸/聚丙烯酸钠水溶液聚合的高分子效应有关^[11]。另外还可看出,中和度为 75% 的样品吸水率较大。

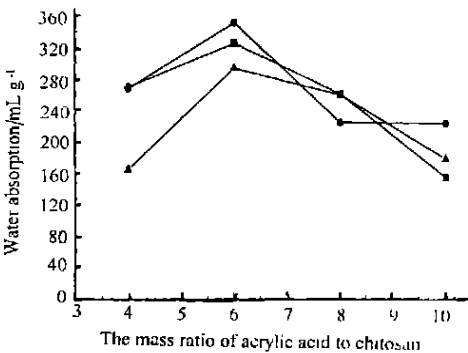
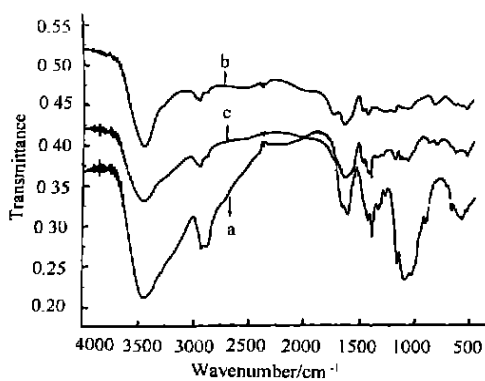


Fig.1 FTIR spectra of a. Chitosan, b. Poly(sodium acrylate acid), c. Chitosan—poly(sodium acrylate acid) copolymer(Gel fraction=39.5%)

Fig.2 Effect of the mass ratio of acrylic acid to chitosan on water absorption (Mass fraction of N,N'-Methylene-bis-acrylamine: 0.5%, Dose: 16kGy, Dose rate: 100Gy/min; ■. Degree of neutralization: 70%, ●. Degree of neutralization: 75%, ▲. Degree of neutralization: 80%)

2.3 辐照剂量对吸水率的影响

图 3 表示辐照剂量对吸水率的影响,由图 3 可见,当辐照剂量为 15kGy 左右时,样品吸水率达最大值。其原因可能是:当剂量较小时,接枝共聚物之间的网络结构形成过少,故吸水率较低;而当剂量很大时,由于接枝侧链—聚丙烯酸钠链间的自交联使交联密度过大,吸水后,聚合物链难以充分伸长而导致吸水率又逐渐下降。这可由树脂的凝胶强度和凝胶分数均随辐照剂量的增加而增加得以证实(见表 1)。

Tab.1 Effect of irradiation dose on the fraction

D/kGy	5	10	15	20	25	30
Gel fraction/×100	18.14	24.63	39.53	41.22	45.80	49.21

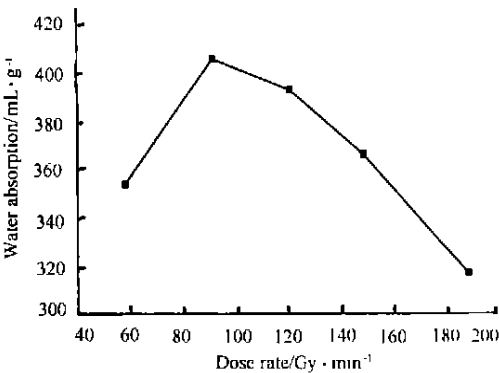
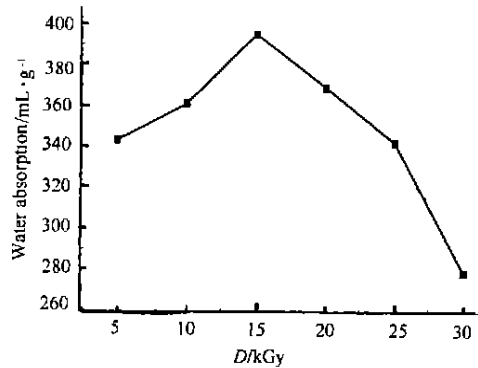


Fig.3 Effect of irradiation dose on water absorption (Mass ratio of acrylic acid to chitosan: 6/1, Degree of neutralization: 75%, Mass fraction of N,N'-Methylene-bis-acrylamine: 0.3%, Dose rate: 100Gy/min)

Fig.4 Effect of irradiation dose rate on water absorption (Mass ratio of acrylic acid to chitosan: 6/1, Degree of neutralization: 75%, Mass fraction of N,N'-Methylene-bis-acrylamine: 0.3%, Dose: 16kGy)

2.4 剂量率对吸水率的影响

由图 4 可见,剂量率过大或过小时,样品的吸水率均较低,适宜的剂量率约为 90Gy/min。

2.5 甲叉含量对吸水率的影响

高吸水性树脂的吸水能力与其网络结构紧密相关,交联剂用量过高或过低均不利于其吸水^[12]。当交联剂用量过低时,树脂未能形成三维网状结构,宏观上表现为水溶性,故吸水率不高;当交联剂用量过高时,树脂网络结构中的交联点过多,交联点间的网链变短,网络结构中的微孔变小,故其吸水率又开始降低。对该体系,当甲叉含量为 0.1%—0.5%时,样品吸水率均较大(见图 5),但当甲叉含量低于 0.3%时,样品的强度较低,在水中有部分溶解,故甲叉的适宜浓度应为 0.3%—0.5%。

2.6 对不同浓度水溶液的吸

图 6 为 65 目样品对不同浓度水溶液的吸收能力,对自来水,4min 内可达到吸水饱和,吸水率约为 150mL/g;对 0.9%NaCl 溶液,5min 内可达吸水饱和,吸水率约为 50mL/g。

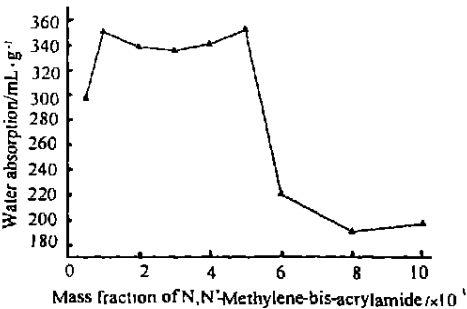


Fig.5 Effect of the concentration of N,N'-Methylene-bis-acrylamide on water absorption
Mass ratio of acrylic acid to chitosan: 6/1, Degree of neutralization: 75%, Dose: 16kGy, Dose rate: 100Gy/min

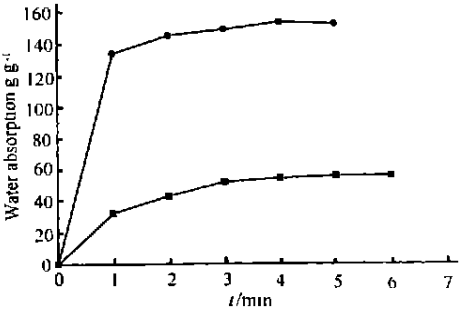


Fig.6 The absorption diagram of the resin to different aqueous solutions
●. Tap water, ■. 0.9%NaCl solution, Sample: 65 mesh

2.7 吸液速率与粒径的关系

由图 7 可见,65 目的样品在 5min 内即可达到吸水饱和,而 24 目的样品则需 25min 左右,这是因为样品越小,比表面积越大,液体越易扩散至树脂内部。

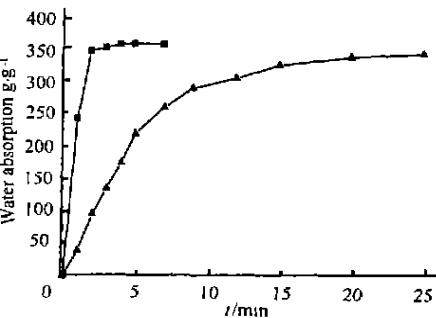


Fig.7 Relationship between the speed of water-absorption and particle size
■. 65 mesh, ▲. 24 mesh

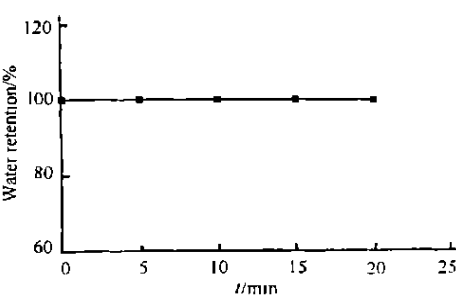


Fig.8 Relationship between water retention and time Rotating speed of centrifuger: 4000 r/min; Sample: 65 mesh

2.8 保水性能

由图 8 可知,样品的保水性能极佳,在测定时间内,保水率基本无变化。

3 结论

- (1) 辐照法制备甲壳胺-丙烯酸钠吸水剂的适宜条件:丙烯酸质量:甲壳胺质量约为 6:1,中和度约为 75%,甲叉浓度约为 0.5%,剂量率约为 $90\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$,剂量约为 15kGy。
- (2) 吸水剂可吸蒸馏水约 $400\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$,自来水约 $150\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$,0.9%NaCl 溶液约 $50\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。
- (3) 吸水剂的吸液速率较快,保水性能好。

参 考 文 献

- 1 王解新,陈建定. 功能高分子学报,1999,12(2):211—217
WANG J X, CHEN J D. J Funct Polym 1999, 12(2): 211—217
- 2 杨通在,刘亦农,何成等. 塑料工业,1996,4:66—68
YANG T Z, LIU Y N, HE C *et al.* Plasti Ind, 1996, 4: 66—68
- 3 谭桂晚. 湖南化工,1997,27(2):12—16
TAN G W, Hunan Chem Ind, 1997, 27(2): 12—16
- 4 Conte U, Lamanna A, Giunchedi P. Eur Pat, 1992, 468392
- 5 赵华,范瑞生. 中国塑料,1999,13(4):11—16
ZHAO H, FAN R S, China Plastics, 1999, 13(4): 11—16
- 6 严瑞轩. 水溶性高分子,北京:化学工业出版社,1998,562—563
YAN R X. Soluble Polymer, Beijing: Chemistry Industry Press, 1998, 562—563
- 7 冯福建. 中国化学会第二届甲壳素化学与应用研讨会论文集,1999,54—58
FENG F J. Proceedings of the second China—Chemistry—Society conference on chitin chemistry and application, 1999, 54—58
- 8 Matsushashi S, Kume T. J Sci Food Agric, 1997, 73: 237—241
- 9 Sang Y N, Young M L. J Membrane Sci. 1997, 135:161—171
- 10 蒋挺大. 甲壳素,北京:中国环境出版社,1996,73—75
JIANG T D. Chitin, Beijing: China Environ Press, 1996, 73—75
- 11 柳向林,杨靖先,姜玲. 青岛海洋大学学报,1996,26(2):246—252
LIU X L, YANG J X, JIANG L. J Ocean Univ of Qingdao 1996, 26(2): 246—252
- 12 刘廷栋,张立广,刘金等. 天津大学学报,1995,28(4):109—114
LIU T D, ZHANG L G, LIU J *et al.* J Tianjian Univ, 1995, 28(4): 109—114

THE PREPARATION OF CHITOSAN—SODIUM ACRYLATE SUPERABSORBENT BY γ RAY IRRADIATION AND ITS PROPERTIES

LI Yeping HU Zhenpeng FANG Yuee CHU Gaosheng

(The Applied Chemistry Department of University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT The influences of various factors on the preparation of chitosan—sodium acrylate superabsorbent were discussed, including the mass ratio of reactants, irradiation dose, irradiation dose rate and the concentration of N,N'-Methylene-bis-acrylamide *et al.* The water absorption and the water retention of the resin were measured. The results showed that the appropriate conditions should be controlled as follows: the mass ratio of acrylic acid to chitosan $\approx 6:1$, the degree of neutralization $\approx 75\%$, the mass fraction of N,N'-Methylene-bis-acrylamide $\approx 0.3\% - 0.5\%$, the irradiation dose $\approx 90 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$, and the irradiation dose $\approx 15 \text{ kGy}$. The distilled water absorption of the resin was about $400 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, the tap water absorption of the resin was about $150 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ and the NaCl (0.9%) absorption of the resin was about $50 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. The speed of water absorption was rapid and the water retention under pressure was good.

KEYWORDS Chitosan, Sodium acrylate, Superabsorbent, γ ray irradiation

CLC TQ322.4, O63.4