

管仁贵,柳 婵,褚菲菲. 正交设计优化制备淀粉接枝 AMPS 高吸水树脂[J]. 江苏农业科学,2014,42(10):265-267.

正交设计优化制备淀粉接枝 AMPS 高吸水树脂

管仁贵,柳 婵,褚菲菲

(烟台大学化学化工学院/山东省黄金工程技术研究中心,山东烟台 264005)

摘要:以 N,N -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、过硫酸钾为引发剂,采用正交设计优化合成了丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AM/AMPS)接枝改性淀粉基高吸水树脂,通过红外光谱和扫描电镜对树脂的结构及吸水后的表面形貌进行表征。性能测试结果表明:在正交试验确定的较优工艺条件下,树脂对去离子水、自来水、生理盐水的吸液倍率分别为 1 797.0、162.5、79.4 g/g;加压 3 500 Pa 条件下的保水率为 74.4%。综合试验结果可以看出,树脂在土壤中的保水缓释作用显著,并且随着树脂用量的增加而增强。

关键词:正交法;淀粉;AMPS;接枝;土壤保水

中图分类号: TQ321.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)10-0265-03

淀粉基高吸水树脂因生产成本低、可生物降解、对环境无污染且具有优越的吸水保水性能等优点而被广泛应用于医疗卫生、农林园艺、沙漠治理等领域^[1-2],而提高该类产品的综合吸液能力是目前的研究热点^[3]。2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(以下简称 AMPS)分子中含有吸水性和耐盐性极强的离子型亲水基团磺酸基^[4-5],丙烯酰胺(以下简称 AM)单体上含有吸水性较强的非离子型基团酰胺基,本试验采用 AM 和 AMPS 与淀粉接枝共聚的方法得到分子链上含有 2 种不同类型亲水基团的吸水树脂^[6-7],并利用基团间的协同互补效应提高树脂的吸水保水能力。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂有:可溶性淀粉、AMPS、过硫酸钾(KPS)、氢氧

化钠(NaOH)、 N,N -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、AM。除 AM 为化学纯(95%)外,其余均为分析纯,所有试剂均直接使用。

主要仪器有:冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;IRPrestige-21 傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津公司;HITACHI S-4800 型高分辨率场发射扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.2 试验方法

称取 1 g 可溶性淀粉于 100 mL 三口烧瓶中,加入 15 mL 去离子水,通氮气,80 ℃ 搅拌糊化;1 h 后降温至 60 ℃,加入过硫酸钾溶液;30 min 后将适量 AMPS(冰水浴中用 NaOH 溶液调节 pH 值至 6~7)、AM、MBA 溶液一起加入到三口烧瓶中,体系总用水量为 30 mL;恒温反应 3 h,产物用无水乙醇洗涤浸泡,45 ℃ 真空干燥至恒重。

1.3 性能测试

1.3.1 吸液性能 称取 0.05 g 树脂(记为 m_1)加入到盛有 500 mL 去离子水的烧杯中,吸水饱和后将树脂倾倒在 100 目的筛上,过滤至无水滴下,称重(记为 m_2)。吸水倍率的计算公式为: $Q(\text{g/g}) = (m_2 - m_1)/m_1$ 。以此类推,测试树脂在自来水和生理盐水中的吸液能力。

1.3.2 保水性能 将吸水饱和后的树脂(记为 m_1)置于

收稿日期:2013-12-27

基金项目:山东省高等学校科技计划(编号:J13LD11);烟台大学青年基金(编号:HY11Z6)。

作者简介:管仁贵(1974—),男,山东日照人,博士,讲师,研究方向为纳米及催化材料。E-mail:guanrengui@sina.com。

很多,除了上述因素外,多糖提取方法、茶叶的采摘时期、除蛋白试剂的种类和方法等都会影响红茶多糖提取率。因此今后还需要对这些因素进行分析,以进一步优化提取条件,提高提取率,从而在综合多方面因素的基础上探讨提取率与多糖酶活性的关系。同时,对红茶多糖其他方面的研究,如分离纯化、组分鉴定、分子测量和生物活性测定等也有待深入。

参考文献:

- [1] 佚名. “信阳红”今年产值 25 亿元[J]. 中国茶叶,2012(1):25.
- [2] 王莉英,俞茂华. 茶多糖的组分及其生物活性[J]. 中国临床医学,2004,11(5):924-925.
- [3] 倪德江,陈玉琼,谢笔钧,等. 绿茶、乌龙茶、红茶的茶多糖组成、抗氧化及降血糖作用研究[J]. 营养学报,2004,26(1):57-60.

- [4] 王 超,施晓云,祁 杨. 茶多糖提取及其稳定性研究[J]. 江苏科技大学学报:自然科学版,2011,25(2):187-190.
- [5] 刘素强,钟应富,吴 全,等. 茶多糖的研究及其利用[J]. 南方农业,2009,3(5):111-113.
- [6] 赵雨平,肖 颖,董 翠. 信阳绿茶中茶多糖提取工艺研究[J]. 江苏农业科学,2012,40(10):245-246.
- [7] 章银良,李红旗,高 峻,等. 螺旋藻多糖提取新工艺的研究[J]. 食品与发酵工业,1999,25(2):15-18.
- [8] 林标声,杨生玉,胡晓冰,等. 茯苓液体培养法中羧甲基茯苓多糖(CMP)的提取、纯化及鉴定[J]. 河南大学学报:自然科学版,2008,38(3):296-300.
- [9] 王红庆,赵雨平,朱晓明. 槐花多糖提取工艺的研究[J]. 湖北农业科学,2011,50(13):2733-2735.
- [10] 周向军,高义霞,袁毅君,等. 乌龙茶多糖提取工艺及抗氧化作用研究[J]. 中国酿造,2011(8):80-84.

500 mL 烧杯中,每隔一定时间测定树脂的重量(记为 m_2),计算保水率 W_1 : $W_1 = (m_2/m_1) \times 100\%$ 。

树脂在加压下及在土壤中的保水性能测试方法参照文献[8-9],土壤选用山东省烟台地区的黄土。称取 3 份质量为 100 g 的土壤样品,分别加入 0.2、0.4、0.6 g 树脂拌匀,加水至饱和后称重(记为 m_3),自然环境下放置,每隔一定时间称量(记为 m_4),计算保水率 W_2 。

2 结果与分析

2.1 正交试验结果

在 30 mL 水、1 g 淀粉(80 ℃下糊化 1 h)、2 g 单体、60 ℃反应温度、3 h 反应时间的条件下,以过硫酸钾含量、AM:AMPS、MBA 含量为因素,设计 3 因素 3 水平正交试验,以期探讨最优的吸水倍率组合,因素水平设计详见表 1,试验结果见表 2。

表 1 正交试验因素水平

水平	因素		
	A:过硫酸钾用量 (%)	B:AM:AMPS (g:g)	C:MBA 用量 (%)
1	0.9	2:3	0.4
2	1.0	1:1	0.5
3	1.1	4:3	0.6

由表 2 可见,各因素对树脂吸水倍率影响的大小为引发剂过硫酸钾用量>交联剂 MBA 用量>单体 AM、AMPS 的配比,其中引发剂和交联剂的用量对树脂吸水倍率的影响较大。最佳工艺组合为 $A_3B_3C_2$,即过硫酸钾含量=1.1%,MBA 含量=0.5%,AM:AMPS=4:3,此时淀粉基吸水树脂吸收去离子水的倍率最大,为 1 797.0 g/g。

表 2 正交试验结果

编号	因素			吸水倍率 (g/g)
	A:过硫酸钾用量 (%)	B:AM:AMPS (g:g)	C:MBA 用量 (%)	
1	1	1	1	879.7
2	1	2	2	1 137.4
3	1	3	3	1 215.8
4	2	1	2	1 723.0
5	2	2	3	1 036.4
6	2	3	1	1 130.7
7	3	1	3	1 060.0
8	3	2	1	1 768.0
9	3	3	2	1 797.0
k_1	1 077.6	1 220.9	1 259.5	
k_2	1 296.7	1 313.9	1 552.5	
k_3	1 541.7	1 381.2	1 104.1	
R	464.1	160.3	448.4	

2.2 红外谱图

图 1 为样品的红外谱图。3 363 cm^{-1} 左右为 N—H 键或 O—H 键的伸缩振动峰;1 672 cm^{-1} 处出现了酰胺基团中 C=O 的伸缩振动吸收峰;1 452 cm^{-1} 处为酰胺基团中 C—N 键的伸缩振动峰;在 1 197 cm^{-1} 处出现了明显的 S=O 伸缩振动峰;在 1 043、586 cm^{-1} 左右出现的峰都是淀粉的特征峰,因此该共聚物为淀粉与 AM/AMPS 的接枝共聚物。

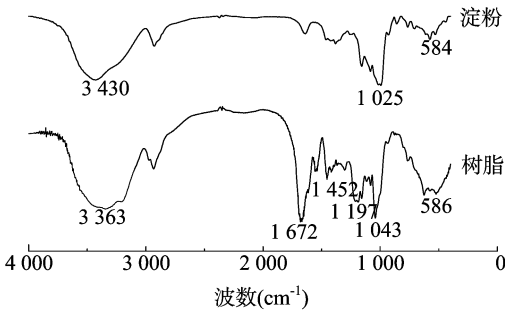


图 1 淀粉和树脂的红外谱图

2.3 树脂的吸液能力

从图 2 可以看出,在不同介质中,树脂在开始阶段的吸液速率均增长迅速,2 h 内基本达到吸液饱和状态;此后的吸液倍率趋于稳定,其对去离子水、自来水、生理盐水的平衡吸液倍率分别为 1 797.0、162.5、79.4 g/g。

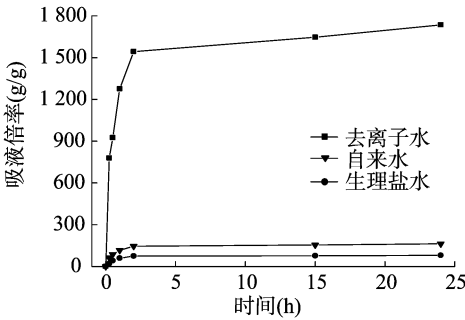


图 2 树脂对不同介质的吸液能力

2.4 树脂的保水能力

2.4.1 自然条件、加压下的保水能力 从图 3 可以看出,144 h 时树脂的保水率为 85.0%,240 h 树脂的保水率为 71.0%,360 h 后仍可达到 35.2%。从图 4 可以看出,加压 2 000 Pa 时树脂的保水率为 80.6%,加压至 3 500 Pa 时树脂的保水率为 74.4%。此外观察发现,树脂吸水后的凝胶较稳定,具有良好的保水性。

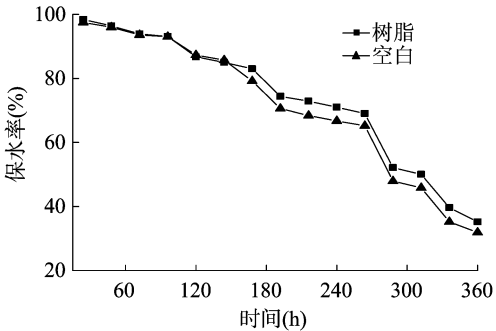


图 3 树脂自然条件下的保水率变化曲线

2.4.2 树脂在土壤中的保水能力 从图 5 可以看出,不加树脂的土壤在过了 120 h 时,保水率只有 3.4%,而加了树脂的土壤,随树脂用量的增加,保水率下降缓慢;当树脂用量(以占土壤质量计)分别为 0.2%、0.4%、0.6% 时,土壤保水率分别为 10.2%、15.7%、20.3%。可见在土壤中加入一定量的树脂时,由于树脂具有较好的保水及缓慢释水能力,即使在外力

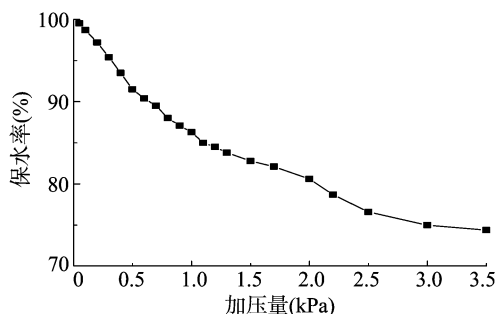


图4 树脂加压下的保水率变化曲线

作用下也能很好地保持这个特点,因而可以有效防止由于土壤表面水分蒸发而造成的土壤水分损失,从而延长土壤的保水时间,且随树脂用量增加,保水能力逐渐提高。

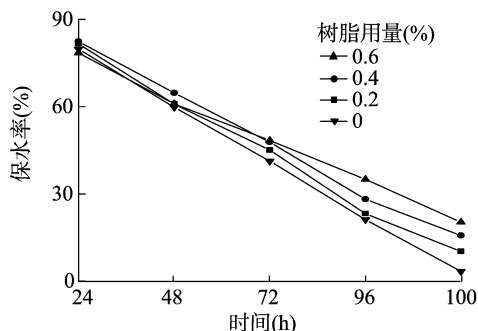


图5 树脂在土壤中的保水率与时间的关系曲线

2.5 扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 观察

图6是充分溶胀的水凝胶冷冻真空干燥后的SEM图。可见树脂吸水后呈现出明显的多层蜂窝状结构,网孔多且均匀,像一个个紧密排列的蓄水池,可以容纳大量的水分子,因而具有较高的吸水保水能力。

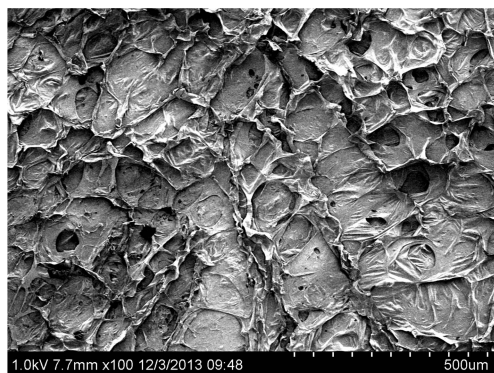
3 结论

采用接枝共聚法将AM和AMPS接枝到淀粉上制备了淀粉基高吸水树脂。正交试验确定的较优反应条件为:过硫酸钾用量1.1%,MBA用量0.5%,AM:AMPS=4:3,30 mL水,1 g淀粉,2 g单体,60℃反应温度,3 h反应时间。该反应条件下,树脂对去离子水、自来水、生理盐水的吸液倍率分别为1797.0、162.5、79.4 g/g。

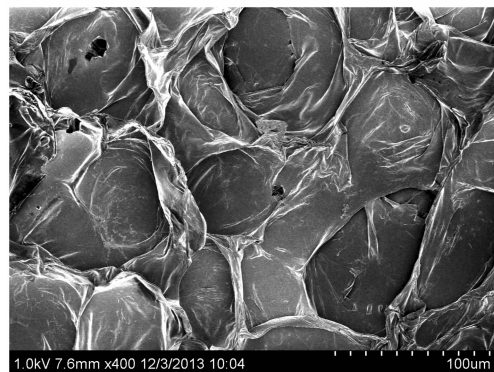
树脂在土壤中具有较好的保水缓释性能,其保水能力随树脂用量的增加而提高,在农林园艺及沙漠治理方面具有很好的应用前景。

参考文献:

[1] 周明,蒲万芬,胡佩,等. 淀粉接枝共聚高吸水性树脂的研究进展[J]. 现代化工,2003,23(11):18-21,23.



a. 100×观察结果



b. 400×观察结果

图6 树脂吸水饱和的扫描电镜照片

- [2] Zhou M,Zhao J Z,Zhou L Z. Utilization of starch and montmorillonite for the preparation of superabsorbent nanocomposite[J]. Journal of Applied Polymer,2011,121(4):2406-2412.
- [3] 汪昌保,赵永富,葛才林,等. 辐照制备两种淀粉基高吸水树脂的性能研究[J]. 核农学报,2013,27(1):42-46.
- [4] 徐继红,赵素梅,李忠,等. 微波辐射羧甲基纤维素接枝2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸制备高吸水性树脂[J]. 石油化工,2012,41(4):443-448.
- [5] 谭德新,王艳丽,段先淋,等. 紫外光固化法制备2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酰胺/顺丁烯二酸酐三元共聚高吸水性树脂[J]. 石油化工,2013,42(5):551-556.
- [6] Kiatkamjornwong S,Chomsaksakul W,Sonsuk M. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide[J]. Radiation Physics and Chemistry,2000,59(4):413-427.
- [7] Bhuniya S P,Rahman M D S,Satyanand A J,et al. Novel route to synthesis of allyl starch and biodegradable hydrogel by copolymerizing allyl-modified starch with methacrylic acid and acrylamide[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,2003,41(11):1650-1658.
- [8] 马松梅,柳明珠,曹丽歆,等. 丙烯酸盐与丙烯酰胺共聚制备耐盐性高吸水树脂[J]. 功能高分子学报,2003,16(4):502-506.
- [9] 何新建,谢建军. PAAAM高吸水树脂吸液及保水性能研究[J]. 精细石油化工进展,2013,14(3):51-54.