

研究简报

魔芋粉-丙烯酸-丙烯酰胺接枝 共聚合成高吸水树脂

张克举, 王乐明, 李小红, 何培新

(有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 湖北大学化学化工学院, 湖北 武汉 430062)

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 接枝聚合; 高吸水性树脂

中图分类号: TQ 316

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 06-1592-06

Synthesis of superabsorbent resin of konjac glucomannan grafting acrylic acid/acrylamide

ZHANG Keju, WANG Leming, LI Xiaohong, HE Peixin

(Ministry of Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules
College of Chemistry & Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, Hubei, China)

Abstract: A superabsorbent resin was prepared through free-radical polymerization in aqueous solution, which used konjac glucomannan (KGM), acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as raw materials. Graft polymerization was initiated by potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), with *N*, *N'*-methylene-bis-acrylamide (NMBA) was used as crosslinking agent. The relationships between the water absorption of the resin and the amounts of initiator, crosslinker, AA and AM as well as reaction temperature, reaction time were studied. This superabsorbent polymer was capable of absorbing distilled water up to 720 times and 0.9% NaCl solution 110 times in its saturated state at ambient temperature when the mass ratio of KGM to monomer was 1 : 4, the amount of initiator was 0.35% (based on the weight of monomer), the neutralization degree of monomer was 80%, the reaction temperature was 55~65°C, and the amount of crosslinker was 0.075% (based on the weight of monomer). Experimental results indicated that the introduction of nonionic group would be suitable for improving absorption ability and salt-resistance of the resulting hydrogels.

Key words: konjac glucomannan; acrylic acid; acrylamide; graft polymerization; superabsorbent resin

引 言

高吸水树脂 (superabsorbent resin) 是一类含有强亲水性基团的水溶胀型功能高分子材料, 具有超强的吸水能力和保水性能, 广泛应用于石油化

工、卫生材料、农林园艺、化学蓄冷 (热) 剂、脱水剂、食品保鲜剂、防水涂料和复合吸水材料等方面^[1], 已成为人们日常生活和国民经济不可缺少的物质。

魔芋是天南星科魔芋属植物, 多年生草本植物

2006-09-27 收到初稿, 2007-01-26 收到修改稿。

联系人: 何培新。第一作者: 张克举 (1972-), 男, 硕士研究生。

Received date: 2006-09-27.

Corresponding author: Prof. HE Peixin. E-mail: qphe@hubu.edu.cn

块茎，在我国分布广泛。其主要成分为 D-葡萄糖和 D-甘露糖约按 1:1.6 (摩尔比)，以糖苷键连接而成的 β -1,4 葡甘聚糖，约占干物质质量的 40%~70%^[2-3]。Kako 等^[4]认为魔芋葡甘聚糖 (konjac glucomannan, 简写 KGM) 主链中大约每 20 个己糖残基中含有 1 个糖醛酸，每 19 个己糖基中含有 1 个乙酰基，每 70 个左右的己糖基中含有 1 个磷酸基，分别以支链形成与酯结合。KGM 具有亲水性、增稠性、稳定性等多种特性，广泛地应用在医疗、食品、纺织、造纸及化妆品等领域中^[5]，但由于魔芋本身具有的特性，例如溶解度低、溶胶稳定性差、流动性不好等，限制了魔芋的广泛用途^[6]。因此，要深度开发利用魔芋资源，改善其性能，扩大其应用范围，必须对其进行改性研究。目前，魔芋类高吸水性树脂主要有魔芋粉接枝丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺等树脂产品^[7-11]。其中丙烯腈类树脂水解物吸水率较高，但工艺复杂，残余腈基有毒；丙烯酸类树脂吸水率较高，但耐盐性差；丙烯酰胺类树脂耐盐性较高，但吸水率较低^[12-15]。本文为提高吸水性树脂在实际环境中的适应性，以魔芋粉、丙烯酸和丙烯酰胺等为原料，通过在聚合物中引入非离子基团，从而制得吸水率高且耐盐性强的树脂。

1 试验

1.1 原料与试剂

魔芋粉，食品级，武汉群益魔芋制品有限公司提供；丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA)、氢氧化钠、无水乙醇、过硫酸钾、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA)，均为分析纯，天津科密欧化学试剂开发中心生产。

1.2 魔芋粉的纯化

将数克魔芋粉溶于 40℃ 的去离子水中，室温下搅拌 30 min，静置 2 h，用 G-3 玻璃砂芯漏斗抽滤，除去不溶杂质，保留滤液。以 95% 的乙醇为沉淀剂，缓慢倒入并搅拌，所得的白色沉淀物用无水乙醇洗涤，置于红外灯下烘干至质量恒定，得到 KGM。

1.3 接枝共聚物的合成

取数克 KGM 和一定量的去离子水，加入到带有电动搅拌、冷凝管、温度计、滴液漏斗及导气管的 250 ml 四口瓶中，在 30~40℃ 下，通入氮气，搅拌 60 min，使 KGM 适当溶胀，以充分暴露其糖

环上的活性部位。停止加热后，继续搅拌并通入氮气，冷却至室温。在糊化好的 KGM 中再加入一定体积的去离子水，通氮搅拌下加入过硫酸钾溶液，升温至反应温度，数分钟后加入交联剂，丙烯酰胺与一定中和度的丙烯酸混合液，反应一段时间后，停止通入氮气，并停止加热和搅拌，冷却至室温。在所得产物中加入一定量的 95% 乙醇溶液，沉淀，无水乙醇洗涤数次，抽滤，并于 50℃ 真空干燥至恒重，得到粗接枝共聚物。

1.4 接枝物的分离、提纯与表征

称取一定量粗接枝共聚物，以丙酮为萃取剂，在 Soxhelt 抽提器内抽提 24 h，以除去非接枝共聚物、均聚物和未反应的单体。将抽提后的剩余物在 50℃ 真空干燥至恒重，即得纯接枝共聚物。为考察接枝共聚物的分离提纯效果，以与接枝共聚相同的条件先合成 AA、AM 与 NMBA 的共聚物 P (AA-AM-NMBA)，冷却至室温后，加入一定量的 KGM 与之搅拌共混形成吸水树脂与 KGM 的共混物 KGM/P (AA-AM-NMBA)，干燥后以与接枝共聚物相同的抽提纯化方法进行分离提纯。用 Spectrum one 型傅里叶变换红外光谱仪 (Perkin-Elmer 公司) 测试 KGM、共混物以及纯化后的接枝共聚物的 FTIR 谱 (KBr 片)，以证实接枝共聚反应的发生和接枝共聚物的生成。

1.5 吸 (盐) 水率测定

准确称取 200 mg 干燥过的接枝共聚树脂，放入 1 L 烧杯中，加入 500 ml 去离子水 (0.9% 的 NaCl 溶液)，在室温下静置 24 h，待其充分吸水，用 0.15 mm (100 目) 的标准筛过滤，所得树脂呈无色透明胶冻状。按式 (1) 计算树脂的吸水 (盐) 率

$$\text{吸(盐)水率} = [m(\text{胶冻}) - m(\text{干树脂})] / m(\text{干树脂}) \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 聚合体系的分离分析及 FTIR 表征

在合成接枝共聚物时，既可生成接枝共聚物 (KGM-g-AA-AM)，也会生成非接枝的共聚物和均聚物，研究接枝共聚物的结构和性能时，必须从混合物中分离出接枝共聚物。有研究者^[16]利用蒸馏水洗的方式，从 KGM-g-AA 水凝胶体系中去均聚物和未反应的单体。在本实验的最佳反应条件下，对丙烯酸与丙烯酰胺 (未加入 KGM，加入相同量的交联剂) 平行进行聚合反应。在所得的产物

中,分两部分进行实验,(1)加入丙酮,室温静置 24 h,全部溶解。(2)以丙酮为萃取剂,在 Soxhelt 抽提器内抽提 24 h。将抽提后的滤纸在 50℃ 恒温干燥至恒重。经称量知原滤纸包裹的样品被完全抽提掉。故能保证在本实验条件下,非接枝的共聚物和均聚物被除掉。故本实验所得的粗接枝共聚物,以丙酮为萃取剂,在 Soxhelt 抽提器内抽提 24 h,可除去非接枝的共聚物和均聚物,得到纯接枝共聚物。

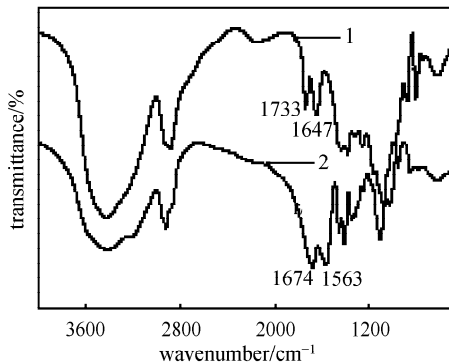


图 1 KGM 和接枝共聚物的 IR 谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of KGM and graft copolymer
1—KGM; 2—KGM-g(AA-AM)

图 1 中 1、2 分别是魔芋粉和接枝共聚物的 IR 谱图,图 2 中 1、2 分别是共混物抽提前和抽提后的 IR 谱图,该图谱以 KBr 压片法制样测得。由图 1 中 1 可知,KGM 在 3460 cm^{-1} 处出现 —OH 宽伸缩振动吸收谱带, 2887 、 1432 、 1380 cm^{-1} 处出现 $\text{—CH}_2\text{—}$ 伸缩振动吸收峰; 1733 cm^{-1} 处为乙酰羰基 —C=O 的吸收峰, 1647 cm^{-1} 处为 KGM 中被约束的结晶水的面内变形振动峰^[17]。与图 1 相比,KGM 与 P(AA-AM) 的共混物的 IR 谱中,由于 AA、AM 和 KGM 中的基团的相互作用或峰的重叠,某些吸收峰消失或变得更强,但在 1674 cm^{-1} 和 1563 cm^{-1} 处出现吸收峰,这是 —CO—NH_2 基团和 —COO^- 的特征吸收峰。共混物以丙酮为萃取剂,抽提 24 h 后, 1563 cm^{-1} 和 1674 cm^{-1} 两吸收峰消失,见图 2。抽提后的共混物的 IR 谱与纯的 KGM 的 IR 谱比较,两图谱的吸收峰一致,IR 谱分析表明,经丙酮抽提 24 h,确可将共混物中的非接枝的共聚物 P(AA-AM-NMBA) 和均聚物 (PAA、PAM) 完全除去。

将接枝粗产物经抽提 24 h 后,其 IR 谱与未经抽提的共混物的 IR 谱的吸收峰位置一致,与纯 KGM 相比,接枝物出现酰胺基和羧酸盐的吸收

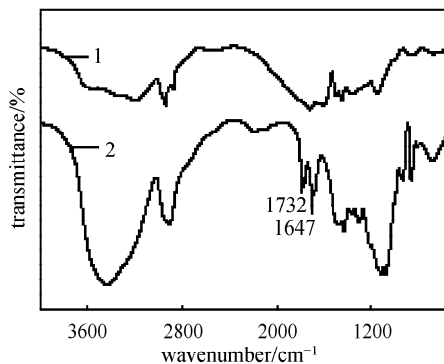


图 2 共混物抽提前和抽提后的 IR 谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of KGM/P(AA-AM-NMBA) mixture extracted with acetone at different extraction time
1—0 h; 2—24 h

峰,可知吸水树脂的大分子链存在 —COO^- 、 —CO—NH_2 等基团,充分说明丙烯酸盐、丙烯酰胺已经接枝到 KGM 上。

2.2 影响反应体系的因素

2.2.1 KGM 与单体比例的选择对吸水率的影响

当单体与 KGM 质量比等于 4 : 1 时,吸水性能最好。当单体与 KGM 质量比小于 4 : 1 时,随着单体用量的增加,多重基团协同作用提高了树脂的吸水性,产品的吸水性能逐渐增加;当单体与 KGM 质量比超过 4 : 1 时,接枝点位趋于饱和,均聚反应几率有所增加,同时由于单体的包围,使引发剂分解自由基进攻大分子链形成接枝物的几率下降,因而产物的吸水性能有所下降(见图 3)。

2.2.2 引发剂用量对吸水率的影响 产物吸水率

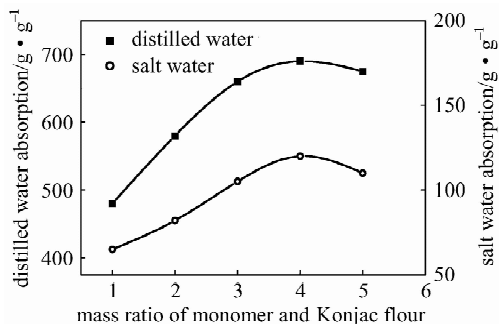


图 3 KGM 与单体比对吸水率的影响

Fig. 3 Effect of the mass ratio of monomer and KGM on water absorption
[neutralization degree (AA) = 80%;
 $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 1$;
 $w(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.35\%$; $w(\text{NMBA}) = 0.075\%$;
 $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 3\text{ h}$]

随 $K_2S_2O_8$ 的用量增加, 当 $K_2S_2O_8$ 的用量增加到 0.35% 时达到最大值, 随后随着引发剂用量的增加, 吸水率反而下降。这是因为引发剂用量较少时, 增加其用量可以使魔芋粉大分子骨架上产生更多的自由基, 继而引发更多的 AA 和 AM 进行接枝共聚, 致使吸水率上升; 但当引发剂用量达到一定程度后, 不仅初级自由基易发生相互终止, 而且魔芋粉自由基之间及魔芋粉自由基与初级自由基之间的终止反应几率增加, 与此同时, 引发剂用量的增加亦导致初级自由基引发均聚反应几率的增大, 所得产物吸水率较低。本实验的引发剂最佳用量为 0.35% (见图 4)。

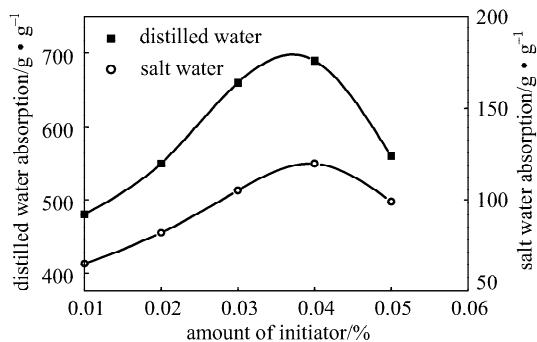


图 4 引发剂用量对吸水率的影响

Fig. 4 Effect of the amount of initiator on water absorption

$[m(\text{KGM}) : m(\text{monomer}) = 1 : 4; \text{neutralization degree}(\text{AA}) = 80\%; m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 1; \omega(\text{NMBA}) = 0.075\%; T = 60^\circ\text{C}; t = 3 \text{ h}]$

2.2.3 单体比例的选择对吸水率的影响 AM 中 $-\text{CONH}_2$ 基团是非离子基团, 受离子的影响较小, 故由于聚合物中酰胺基的存在, 多重基团协同作用提高了树脂的吸水性, 同时产物的耐盐性也显著提高。在其他条件不变的情况下, 考查了 AM 与 AA 的质量比对吸水率的影响。由图 5 可知, 在一定范围内, 随着 AM 用量的增加, 树脂中耐盐性的非离子基团增加, 其树脂的吸盐率提高。但当 AM 增加到一定量时, 吸盐率又有所下降, 这是由于酰胺基的吸水性远小于羧基, 羧基的减少使交联度减少, 吸水网络减少。只有两者构成一定比例的树脂, 既能保持高吸水性又能具有较高的耐盐性。试验结果表明 $\text{AA}/\text{AM} = 1 : 1$ 时, 树脂具有较高的吸水率。

2.2.4 交联剂用量对吸水率的影响 当 NMBA 用量相对混合单体质量小于 0.075% 时, 随其相对量的增加, 吸水能力提高; 当 NMBA 相对量大于

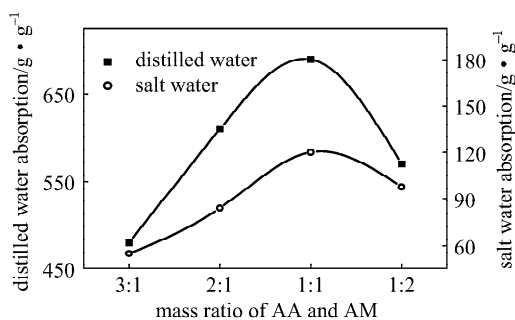


图 5 单体对比对吸水率的影响

Fig. 5 Effect of the mass ratio of AA and AM on water absorption

$[m(\text{KGM}) : m(\text{monomer}) = 1 : 4; \text{neutralization degree}(\text{AA}) = 80\%; \omega(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.35\%; \omega(\text{NMBA}) = 0.075\%; T = 60^\circ\text{C}; t = 3 \text{ h}]$

0.075% 时, 随其相对量的增加, 吸水能力下降。这是由于交联剂用量过大, 交联点密度大, 网络点之间的分子量小, 溶胀时不易扩张, 树脂所能容纳的液体量减少; 交联剂用量过低时, 形成的交联点太少, 虽然吸水性高, 但树脂的可溶性部分大, 易溶于水。本实验中树脂吸水能力最佳的交联剂用量为 0.075% (见图 6)。

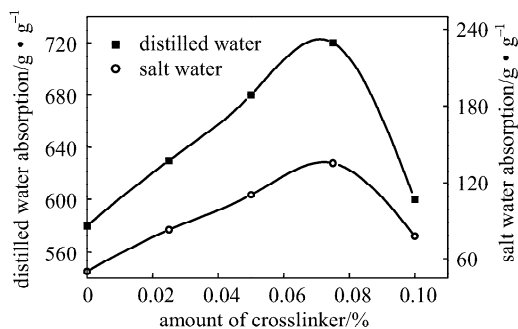


图 6 交联剂用量对吸水率的影响

Fig. 6 Effect of the amount of crosslinker on water absorption

$[m(\text{KGM}) : m(\text{monomer}) = 1 : 4; \text{neutralization degree}(\text{AA}) = 80\%; m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 1; \omega(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.35\%; T = 60^\circ\text{C}; t = 3 \text{ h}]$

2.2.5 丙烯酸中和度对吸水率的影响 丙烯酸单体的中和度对吸水性能影响较大 (如图 7)。这是因为丙烯酸的活性很高, 其聚合速度大于丙烯酸钠, 若中和度过低, 聚合反应不易控制, 易形成高度交联的聚合物, 吸水能力降低。中和度增加时, 一方面减缓了反应速度, 使交联度降低; 另一方面, 增加了强亲水性的羧酸钠基团, 吸水能力提

高。从实验结果看，丙烯酸中和度以 80% 为佳。

2.2.6 反应温度对吸水率的影响 反应温度对聚合物的吸水能力有较大的影响（见图 8）。反应温度在 55~65℃ 时，所得树脂产率高，吸水率最大。当反应温度较低时，接枝聚合速度较慢，在相同的反应时间内，自交联程度降低，故吸水率小；当聚合温度太高，虽有利于自由基反应的进行，但反应速度过快，均聚反应、链转移及链终止反应也加速，导致分子量降低，而分子量对吸水能力的影响尤为明显，吸水率降低。

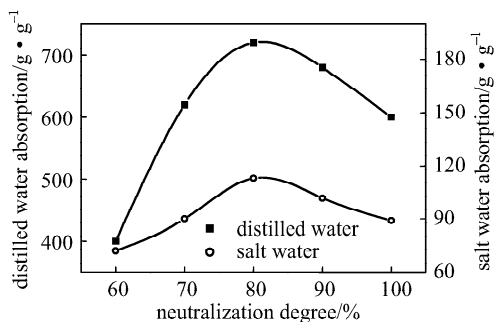


图 7 丙烯酸中和度对吸水率的影响

Fig. 7 Effect of neutralization degree on water absorption

[$m(\text{KGM}) : m(\text{monomer}) = 1 : 4$;
 $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 1$; $w(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.35\%$;
 $w(\text{NMBA}) = 0.075\%$; $T = 60^\circ\text{C}$; $t = 3\text{ h}$]

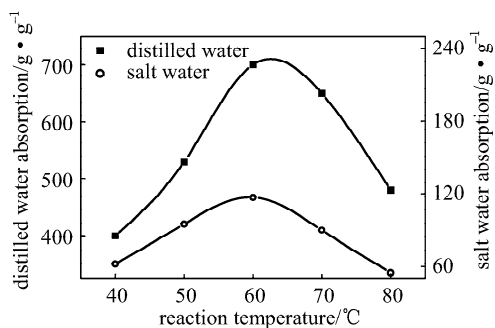


图 8 反应温度对吸水率的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on water absorption

[$m(\text{KGM}) : m(\text{monomer}) = 1 : 4$; neutralization degree (AA) = 80%; $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 1$;
 $w(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.35\%$; $w(\text{NMBA}) = 0.075\%$; $t = 3\text{ h}$]

2.2.7 反应时间对吸水率的影响 反应时间对接枝共聚反应的影响（见图 9）。当反应时间小于 2.5 h 时，随着反应时间的延长，吸水率呈上升趋势；当反应时间为 2.5~3 h 之间时，吸水率达最大值。当反应时间大于 3 h 时，吸水率随反应时间的延长

呈下降趋势。这可能是由于当反应进行到 2.5 h 时，魔芋粉分子上的接枝点减少，接枝共聚物降解反应加速等原因引起的。因此，最佳反应时间为 2.5~3 h。

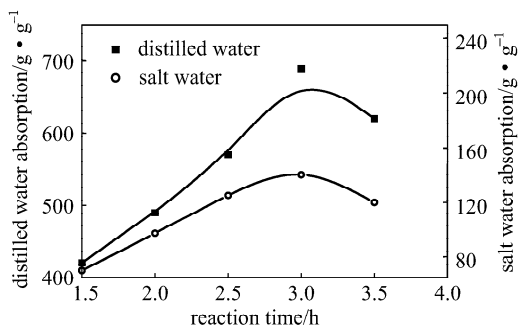


图 9 反应时间对吸水率的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on water absorption

[$m(\text{KGM}) : m(\text{monomer}) = 1 : 4$; neutralization degree (AA) = 80%; $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 1 : 1$;
 $w(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.35\%$; $w(\text{NMBA}) = 0.075\%$; $T = 60^\circ\text{C}$]

3 结 论

(1) 在本实验条件下，确定了魔芋粉与丙烯酸-丙烯酰胺接枝聚合反应的最佳工艺条件：反应温度 55~65℃，反应时间为 3 h，引发剂用量为 0.35%（占单体的质量），魔芋粉与单体质量比为 1 : 4，丙烯酸/丙烯酰胺（质量）为 1 : 1，丙烯酸中和度为 80%，交联剂用量为 0.075%（占单体的质量）的条件下，制得的 SAP 吸去离子水可达 720 g · g⁻¹，吸 0.9% 的 NaCl 溶液为 110 g · g⁻¹。

(2) 在本实验条件下，用水溶液聚合法，制备魔芋接枝丙烯酸-丙烯酰胺类高吸水性树脂是完全可行的。魔芋属于天然产物，原料价廉易得、生产工艺简单、无环境污染又可自然降解。用其制备的高吸水性材料可应用于个人卫生用品、保鲜材料、改造沙漠、园林绿化、种子发芽等工农业生产和生活用品等方面。因此，魔芋接枝丙烯酸-丙烯酰胺类高吸水性材料具有广阔的应用前景。

References

[1] Zhou Ming (周明), Pu Wanfen (蒲万芬), Hu Pei (胡佩). Advances of high water-absorbent starch graft copolymers. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2003, **23** (11): 18-22

[2] Kato K., Matsuda K. Studies on the chemical structure of konjac glucomannan. *Journal of Agriculture and Biological Chemistry*, 1969, **33**: 1446-1453

- [3] Maeda M, Shimahara Hm, Sugiyama N. Detailed examination of the branched structure of konjac glucomannan. *Journal of Agriculture and Biological Chemistry*, 1980, **38**, 315-321
- [4] Maekaji K. Determination of acidic component of konjac mannan. *Journal of Agriculture and Biological Chemistry*, 1978, **42**: 177-178
- [5] Tye R G. Konjac flour: Properties and applications. *Food Technology*, 1991, **45** (3): 82-92
- [6] Chen Xiumin (陈秀敏), Fu Dexian (傅德贤), Ouyang Fan (欧阳藩). The review of chemical structure and modification of konjac glucomannan. *Natural Product Research and Development* (天然产物研究与开发), 2001, **14** (2): 65
- [7] Tian Dating (田大昕) Graft copolymerization of konjac glucomannan-acrylonitrile initiated by KMnO_4 . *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 2003, **11** (4): 327
- [8] Zhang Yan (张焱), Yang Xinyu (杨兴钰), Xu Yubin (徐育斌). Studies of graft copolymerization of acrylamide onto konjacmannan. *Journal of Central China Normal University: Natural Science* (华中师范大学学报: 自然科学版), 1996, **30** (3): 309
- [9] Liu Aihong (刘爱红), Jiang Fatang (姜发堂), Zhang Shenghua (张声华). Preparation of konjac flour-sodium acrylate super absorbent polymers. *Journal of Materials Science & Engineering* (材料科学与工程), 2004, **22** (4): 588
- [10] Tian Dating (田大昕), Xie Hongquan (谢洪泉). Graft copolymerization of konjac glucomannan-acrylamide initiated by potassium permanganate/thiourea redox systems and the thickening properties of the graft copolymer. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 2002 (10): 493-497
- [11] Shukla J S. Graft copolymerization of methacrylate onto wool initiated by ceric ammonium nitrate-thioglycolic acid redox couple in presence of air. *J. Polymer Sci. (Part A: Polym. Chem.)*, 1987, **25**: 595
- [12] Li Denghao (李登好), Zhao Dengshan (赵登山). Synthesis and Study on super absorbent resin of starch grafting acrylic acid/acrylamide. *Chemical Engineer* (化学工程师), 2001, **84** (3): 12-13
- [13] Wang Yun (王运), Zhou Dehai (周德海). Study of super absorbent resin based KGM-g-AM. *Applied Chemical Industry* (应用化工), 2005, **34** (12): 763-766
- [14] Wang Yun (王运), Zou Hongna (邹洪娜), Zhou Dehai (周德海), et al. Preparation and characterization of a high water absorption resin based KGM-graft-AA. *Natural Product Research and Development* (天然产物研究与开发), 2005, **18**: 282-28
- [15] Yoo M H, Lee H G, Lim S T. Physical properties of the films prepared with glucomannan extracted from amorphophallus konjac. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 1997, **29**: 255-260
- [16] Chen Ligui, Liu Zhilan, Zhuo Renxi. Synthesis and properties of degradable hydrogels of konjac glucomannan grafted acrylic acid for colon-specific drug delivery. *Polymer*, 2005, **46**: 6274-6281
- [17] Zhang H, Yoshimura M, Nishinari K, Williams M A K, Foster T J, Norton I T. Gelation behaviour of konjac glucomannan with different molecular weights. *Biopolymer*, 2001, **59**: 38-50