

皂化对于淀粉2MMA 接枝共聚物吸水性能影响的研究*

朱林晖¹, 唐尧基¹, 丁马太^{2,3}

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510;

2. 龙岩学院 化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000; 3. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 对由玉米淀粉(corn starch, CS)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)在 KMnO_4 引发下接枝共聚所制得的 CS2MMA 接枝共聚物进行皂化, 制得了高吸水性树脂。研究了不同条件对其吸水性能的影响, 确定了制备该高吸水性树脂的最佳工艺条件。在最佳条件下, 树脂的吸水率为 900g/g。

关键词: 淀粉; MMA; 皂化; 吸水性能

中图分类号: TQ311

文献标识码: A

文章编号: 100129731(2009)0921510203

1 引言

高吸水性树脂是一种新型功能高分子材料, 它能吸收自身质量几百倍到几千倍的水而形成凝胶, 即使加压也很难失水, 性能显著优于传统的吸水材料。其中, 淀粉基高吸水性树脂因具有原料易得、生产成本低、环境兼容性好等优点, 而被应用于众多领域^[1]。以 KMnO_4 为引发剂, 用 CS 与 MMA 接枝共聚所得的 CS2MMA 接枝共聚物经皂化制得了高吸水性树脂。研究了不同条件对产品吸水性能的影响, 优化了皂化的工艺条件。

2 实验

2.1 原料与试剂

玉米淀粉: 市售, 用前于 80e 干燥至恒重。MMA: 分析纯, 用前以 5% NaOH 溶液洗涤, 再经减压蒸馏除阻聚剂。其余试剂均为分析纯。

2.2 CS2MMA 接枝共聚物的制备及纯化

在装有 N_2 导管和恒压滴液漏斗的四颈瓶中, 加入 2g 干燥玉米淀粉和 70ml H_2SO_4 酸化的蒸馏水, 置于 80e 的水浴中糊化 30min, 冷却至反应温度, 加入 10ml 一定浓度的 KMnO_4 溶液和 3.5g MMA, 在 N_2 保护下反应 3h, 产物用无水乙醇沉淀, 抽滤, 用蒸馏水反复洗涤后, 于 60e 干燥至恒重, 得接枝共聚粗产品。粗产品的纯化及接枝率的计算参考文献[2]。

2.3 CS2MMA 接枝共聚物的皂化

MMA 接枝在 CS 骨架上, 所得的接枝共聚物支链上带有亲油性的) COOCH_3 。在碱性介质中水解(即皂化)后,) COOCH_3 转变成亲水性的) COONa , 吸水能力可以大大提高。准确称量 1g 左右 CS2MMA 接枝

聚合物, 加入 50ml 一定浓度的 NaOH 溶液, 在一定温度下皂化一定时间后, 冷却至室温, 用 1 B 1 的盐酸调节 pH 至 7~ 8。产物用无水乙醇沉淀, 抽滤, 用蒸馏水反复洗涤后, 于 60e 干燥至恒重, 得高吸水性树脂。

2.4 吸水性能的测定

将准确称量的吸水树脂置于大量水中, 溶胀 2h, 用筛网滤沥 30min 滤去游离的水分, 称取吸水后树脂质量^[3]。树脂吸水前后质量之差即所吸收水分的质量。吸水率(absorption rate, 简称 A)指每克树脂所吸收水分的克数, 由下式计算:

$$A = \frac{m_1}{m_2} (\text{g/g})$$

其中, m_1 为吸收的水分的质量(g), m_2 为树脂的质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 接枝证明

将 CS 及 CS2MMA 接枝共聚物分别用 KBr 压片, 测得其红外数据如表 1 所示。

表 1 样品的 IR 吸收数据

Table 1 IR data of CS and CS2MMA graft copolymer

样品	CS	CS2MMA 接枝共聚物
$\text{K}(\text{cm}^{-1})$	3800~ 3000	3800~ 3000
	2940	2940
	1650	1730
	1145	1650
	925	1247
	850	1160
	755	1075
		925
		840

由表 1 可见, CS 在 3800~ 3000、1650、925、850 cm^{-1} 等附近有特征吸收峰^[4]; 而 CS2MMA 接枝共聚物除有上述 CS 的特征吸收峰以外, 在 1730 cm^{-1} 有明显的酯基吸收峰, 并在 1247 和 1160 cm^{-1} 有支链 PMMA 特征峰^[5]。这表明在 2.2 操作中 MMA 确实接枝到了淀粉骨架上。

3.2 皂化条件正交实验

不同的皂化条件, 产品的吸水率也不同。为确定最佳的皂化工艺条件, 本实验选取 NaOH 浓度

* 收到初稿日期: 20090209

收到修改稿日期: 200905231

通讯作者: 朱林晖

作者简介: 朱林晖 (1976-), 女, 河南南阳人, 博士, 硕士生导师, 长期从事高分子材料的合成研究。

(C_{NaOH})、皂化温度(T)和皂化时间(t)作为考察因素,设计了如表2所示的三因素三水平 $[L_9(3^3)]$ 正交实验,实验结果见表3。以A为优选指标, $k_1 \sim k_3$ 表示同一因素各水平A的平均值。

表2 $[L_9(3^3)]$ 正交实验表Table 2 Scheme of $[L_9(3^3)]$ orthogonal experiment

水平	因素		
	C_{NaOH} (mol/L)	T (e)	t (h)
1	0.4	90	0.5
2	0.5	80	1
3	0.6	70	1.5

表3 正交实验数据表

Table 3 Data of the orthogonal experiment

实验	因素			
	C_{NaOH} (mol/L)	T (e)	t (h)	A
1	0.4	90	0.5	228
2	0.4	80	1	167
3	0.4	70	1.5	487
4	0.5	90	1.5	398
5	0.5	80	0.5	833
6	0.5	70	1	619
7	0.6	90	1	184
8	0.6	80	1.5	342
9	0.6	70	0.5	719
k_1	394	270	593	
k_2	617	447	323	
k_3	415	608	409	
R	323	338	270	

由表3可知,各因素影响产物吸水倍率的次序为皂化温度> NaOH 浓度> 皂化时间。最佳的皂化工艺条件为 $C_{\text{NaOH}} = 0.5 \text{ mol/L}$, $T = 70 \text{ e}$, $t = 0.5 \text{ h}$ 。

3.3 皂化条件单因素实验

以正交实验所得优条件为基本配方,按照因素发展趋势,进一步考察了不同皂化条件对产物吸水率的影响。

3.3.1 皂化温度的影响

固定 $C_{\text{NaOH}} = 0.5 \text{ mol/L}$, $t = 0.5 \text{ h}$, 改变皂化温度,考察其对产物吸水率的影响,结果如图1所示。

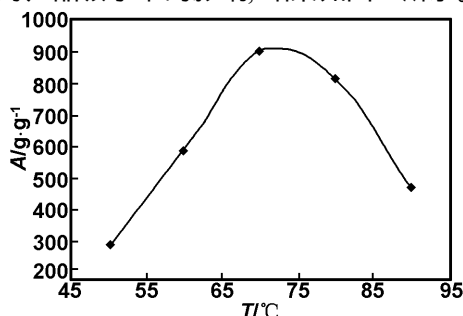


图1 皂化温度对吸水率的影响

Fig 1 Effect of saponification temperature on A

由图1可见, $T < 70 \text{ e}$ 时,树脂吸水率随着皂化温

度的升高而增加;温度在 70 e 左右时,吸水率达到最大值,继续升温,吸水率反而下降。这是因为温度升高有利于 $\text{C}\Omega\text{MMA}$ 接枝共聚物分子链的伸展和 NaOH 的分散,水解反应进行得完全,吸水率增大。但温度过高,体系热难以散去,造成局部产物自交联,导致吸水率反而下降。

3.3.2 NaOH 浓度的影响

维持 $T = 70 \text{ e}$, $t = 0.5 \text{ h}$ 不变,考察 NaOH 浓度对产品吸水率的影响,结果如图2所示。

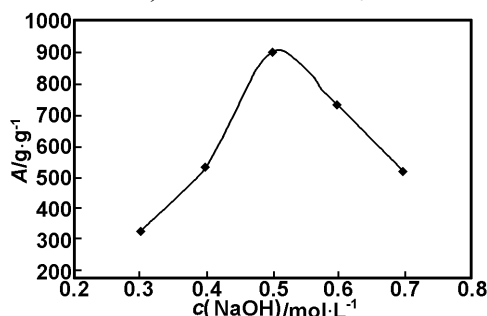


图2 NaOH 浓度对吸水率的影响

Fig 2 Effect of concentration of NaOH on A

NaOH 浓度增加,吸水率随之增加;当 NaOH 浓度为 0.5 mol/L 时,吸水率为最大。此后再增加 NaOH 浓度,吸水率反而下降。这是因为碱浓度过低,水解不完全,支链残留有未水解的亲油性基团(COOCH_3),致使吸水率下降。但碱浓度过大,会导致树脂的大分子链部分降解,破坏吸水性树脂的立体网状结构,使吸水率下降。

3.3.3 皂化时间的影响

维持 $C_{\text{NaOH}} = 0.5 \text{ mol/L}$, $T = 70 \text{ e}$ 不变,考察皂化时间对吸水率的影响,结果如图3所示。皂化时间过短,反应不完全;时间过长,则会导致树脂分子链部分分解,吸水率也有降低倾向。最佳皂化时间为 0.5 h 。

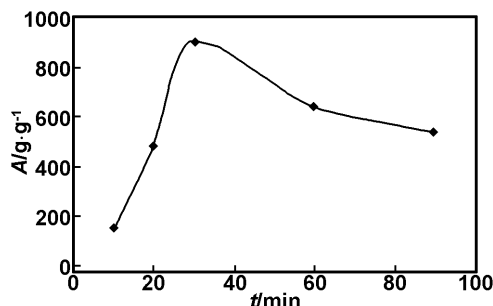


图3 皂化时间对吸水率的影响

Fig 3 Effect of saponified time on A

总之,单因素实验和正交实验结果完全吻合。

3.4 接枝率对吸水性能的影响

纯玉米淀粉分子上虽然带有亲水基团羟基,但不具备三维网状结构,故吸水性能较差。经过接枝共聚反应之后,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)分子与淀粉分子以化学键连接起来, PMMA 的存在为形成三维网络结构提供了可能性^[6]。接枝率不同,树脂的空间结构也不同,吸水率也不同。在上述最佳的皂化工艺条件

下,研究接枝率对树脂吸水能力的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可见,随着接枝率增大,树脂分子中亲水基) COONa 数目增加,因而吸水率大大提高。但当接枝率增大到一定值(70%左右)以后,由于淀粉比例的下降而不利于网络结构的伸展上升为矛盾的主要方面,导致吸水率反而下降。因此,最佳接枝率不是越高越好,而是 70%左右。

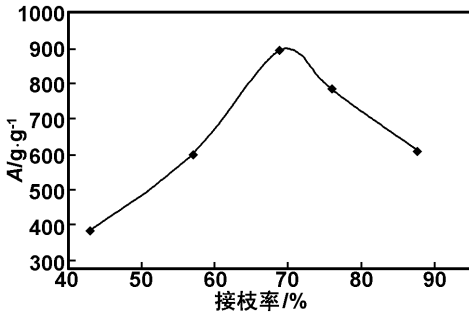


图 4 接枝率对吸水率的影响

Fig 4 Effect of graft percentage on A

4 结 论

(1) 以 KMnO_4 为引发剂,用 CS 与 MMA 接枝共聚制得了呈网络结构的 CS/MMA 接枝共聚物。

(2) CS/MMA 接枝共聚物经皂化令其憎水基) COOCH_3 转变为亲水的) COONa , 可制得高吸水性树脂。当 $T = 70^\circ\text{C}$, $c(\text{NaOH}) = 0.5\text{mol/L}$, $t = 0.5\text{h}$ 时,树脂吸水率最高,为 900g/g 。

(3) 接枝率 70% 的接枝共聚物皂化后吸水率最大。

参考文献:

- [1] 李云政. [J]. 塑料, 1996, 25(1): 1234.
- [2] 朱林晖, 丁马太. [J]. 功能材料, 2006, 37(4): 615617.
- [3] 陈密峰, 张秀娟, 杨健茂. [J]. 功能高分子学报, 2002, 15(4): 452456.
- [4] Goni I. [J]. J Polym Sci, 1984, 22(6): 13221333.
- [5] Hatada K, Ota K, Yuki H. [J]. J Polym Sci Part B Polym Lett, 1967, 5: 222232.
- [6] 顾正彪, 吴嘉根. [J]. 无锡轻工大学学报, 2001, 20(1): 2428.

Saponification on the water absorption of CS/MMA graft copolymer

ZHU Linhui¹, TANG Yaoji¹, DING Maotai^{2,3}

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering,

Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China;

2. Department of Chemistry and Materials Technology, Longyan College, Longyan 364000, China;

3 College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this article, graft copolymer of corn starch with methyl methacrylate was prepared by KMnO_4 Initiation. The graft copolymer was saponified to obtain the superabsorbent resin. Effects of different conditions on the water absorbance were studied and the conditions optimum were determined, under which the absorption rate was 900g/g .

Key words: starch; MMA; saponify; water absorbance

(上接第 1509 页)

The research on degradability, mineralization and mechanical properties of CO_2 substituted calcium polyphosphate as a new kind of bone repair material

WANG Qiguang, SONG Wei, WANG Qianbin, ZHANG Xiaohua, YU Xiaoxun, WAN Changxiu

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to improve the physical and chemical properties of calcium polyphosphate (CPP) synthetically, the method of CO_2 substituted is used in this study and the doped elements are potassium, sodium, strontium. XRD was used to observe the changes in the structure of crystals after doping and ICP was used to analysis the content of the main elements in doped CPP. Using saline as the degradation medium, the common rate of degradation was evaluated by weight loss method, molybdenum blue spectrophotometry and EDTA- Ca^{2+} titration method. In order to describe the surface sediments of mineralization qualitatively, scanning electron microscopy (SEM) was used to reveal the surface of materials which had immersed in PBS solution for some days. And the compressive strength was tested to receive the mechanical strength. It was suggested that the CO_2 substituted materials are better in degradation, mineralization and mechanical properties in different degrees and KSCPP and NSCPP have more excellent properties than the single doped materials.

Key words: calcium polyphosphate (CPP); CO_2 substituted; degradation; mineralization; compressive strength