

明胶-丙烯酸-丙烯酰胺 可降解高吸水树脂的制备

董奋强¹, 崔英德², 胡军楚¹, 何春林¹, 李妮妮¹

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 仲恺农业技术学院, 广东 广州 510225)

摘要:研究了溶液聚合法制备明胶-丙烯酸(AA)-丙烯酰胺(AM)接枝共聚可降解高吸水性树脂的方法,测试了不同条件下得到的产品的吸(盐)水性能,并优选出合适的合成条件。合成的高吸水性树脂的吸水倍率可达 865 g/g,吸盐水倍率达 91 g/g。

关键词:明胶;丙烯酸;丙烯酰胺;接枝;高吸水性树脂

中图分类号:TQ322

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)11-0048-03

Preparation of biodegradable gelatin-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent

DONG Fen-qiang¹, CUI Ying-de², HU Jun-chu¹, HE Chun-lin¹, LI Ni-ni¹

(1. Faculty of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Zhongkai College of Agriculture and Technology, Guangzhou 510225, China)

Abstract: Poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted gelatin with high water absorbency and biodegradability is synthesized. The suitable conditions of synthesis are chosen after testing the water-absorbing performance of products gotten from various conditions. The obtained product has a water absorbency of 865g/g and 0.9% NaCl solution of 91 g/g.

Key words: gelatin; acrylic acid; acrylamide; grafting; superabsorbent

丙烯酸系高吸水性树脂因其吸水倍率高且成本低而受到广泛关注,但其生物降解性差,目前研究较多的为丙烯酸接枝共聚物,如淀粉、纤维素、壳聚糖、海藻酸等接枝丙烯酸制备高吸水性树脂^[1-5]。明胶是一种具有蛋白质结构的两性高分子聚电解质,具有优良的生物降解性能,在感光材料、医药、食品等领域得到广泛应用^[6],由其接枝共聚的单体有丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯等^[7-14],但以明胶接枝共聚丙烯酸、丙烯酰胺制备高吸水性树脂的研究还未见报道。笔者拟通过制备这种高吸水性树脂,在赋予产品可生物降解性能的同时引入具有肥效性的氮元素,使之在农林业保水应用方面有较好的前景。

1 实验部分

实验试剂丙烯酰胺、丙烯酸(经减压蒸馏)、明胶(105℃烘箱中干燥至恒重)、氢氧化钾、过硫酸钾、无水乙醇、氯化钠、邻苯二甲酸氢钾、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺均为市售分析纯或化学纯。

在 50 mL 烧杯中加入一定量的明胶及少量水,加热使明胶溶解,冷却至室温。按照实验条件加入适量丙烯酸,在冰水浴中边搅拌边缓慢加入一定浓度的氢氧化钾溶液、丙烯酰胺、交联剂和水,最后加入引发剂,然后放进烘箱,控制反应温度为 60℃,持续 4h,再于 100℃充分烘干,粉碎得白色或淡黄色粉状粗产品。

以丙酮为萃取剂经索氏提取器抽提分离 24 h,洗去反应产物中残留的试剂、单体等,40℃真空干燥至恒重,得到纯化的接枝共聚物,计算单体转化率。采用自然过滤法测定高吸水性树脂的吸水倍率。用 Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪对原料和产物进行扫描(KBr 压片)。

2 实验结果及讨论

2.1 原料含量对产品吸(盐)水倍率的影响

2.1.1 引发剂用量的影响

保持交联剂用量为单体质量 0.01%,明胶用量为其 4.0%,单体丙烯酸与丙烯酰胺的质量比为

收稿日期:2007-08-09

基金项目:国家自然科学基金(20376087);广东省自然科学基金(033307)资助

作者简介:董奋强(1963-),男,硕士,高级工程师,主要从事高分子材料研究,020-39322239,dfqg@gdut.edu.cn。

1.5:1, 丙烯酸的中和度为 75%, 单体在溶液中质量分数为 20% 时, 研究引发剂用量对高吸水性树脂的吸(盐)水倍率的影响。在 0% 到 1.0% 范围内, 随着引发剂数量的增加, 产品吸(盐)水倍率升高比较明显, 当引发剂用量为 1.0% 时树脂吸水倍率达到最大值。

2.1.1.2 交联剂用量的影响

当保持引发剂用量为单体质量的 1.0%, 其他条件同 2.1.1 时, 研究交联剂的用量对树脂的吸(盐)水倍率的影响。当交联剂用量为单体用量的 0.019% 时, 产品的吸(盐)水能力达到最大, 大于或小于此值时, 吸(盐)水倍率均降低。因为交联剂过多时, 聚合物中交联密度较大, 树脂的网络结构中微孔变小, 限制了水分进入树脂。实验最佳的交联剂用量为单体的 0.019%。

2.1.1.3 明胶用量的影响

当保持引发剂用量为单体质量的 1.0%, 其他条件同 2.1.1 时, 改变明胶的用量, 研究对树脂的吸(盐)水倍率的影响。当明胶用量在 0~4.0% 时, 树脂的吸(盐)水倍率逐渐增加, 4.0% 时树脂吸(盐)水倍率最大。而后明胶用量增加导致树脂的吸(盐)水倍率反而大幅降低, 是由于单体的相对含量减少, 明胶分子上接枝的聚丙烯酸减少, 协同作用不足以弥补树脂强吸水基团减少引起的溶胀能力降低, 致使树脂的吸(盐)水倍率降低。

2.1.1.4 丙烯酸与丙烯酰胺的配比

表 1 AA 与 AM 的配比与吸(盐)水倍率的关系

反应物质量/g		吸水倍率/ g·g ⁻¹	吸盐水倍率/ g·g ⁻¹
丙烯酸	丙烯酰胺		
0	2.50	59.8	32.1
0.50	2.00	590.3	68.8
1.00	1.50	762.2	79.4
1.50	1.00	825.4	88.4
2.00	0.50	764.5	79.5
2.50	0	706.7	73.2

在其他条件不变的情况下考察了一种单体的质量比对吸(盐)水倍率的影响。结果见表 1, 单一的一COOH 基团和—CONH₂ 基团接枝共聚物的吸(盐)水倍率都较两种基团共同接枝时的吸(盐)水倍率低, 这是由于—COOH 是离子型基团, 而—CONH₂ 是

非离子型基团, 受离子的影响小, 因此两种基团协同作用可以提高树脂的吸(盐)水性。当丙烯酸与丙烯酰胺的质量比为 1.5:1 时, 树脂的具有较高的吸(盐)水倍率。

2.1.1.5 丙烯酸中和度的影响

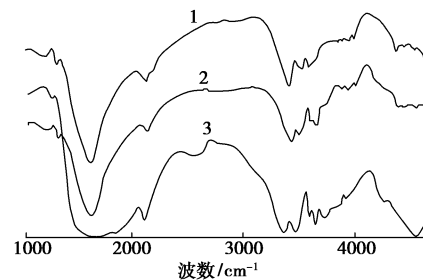
其他条件不变, 改变丙烯酸的中和度, 研究对树脂的吸(盐)水倍率的影响。丙烯酸中和度为 75% 时, 高吸水性树脂的吸(盐)水倍率最高, 而高于或低于 75% 时, 树脂吸(盐)水倍率均降低。丙烯酸活性很高, 若中和度过低, 其聚合反应速率反应不易控制, 容易通过热交联反应及氢键形成高度交联的聚合物, 加之内部网络中的羧基离解程度小, 故产物吸(盐)水倍率较低。而中和度过高时, 反应不完全, 树脂的可溶部分增加, 同时网络电荷密度过高, 反离子的缔合交联作用明显, 反而导致产品吸(盐)水倍率降低。

2.1.1.6 溶液中单体质量分数的影响

当单体质量分数为 20% 左右时, 吸(盐)水倍率达到最高, 在大于或小于 20% 时, 树脂的吸(盐)水倍率均下降。这是因为浓度较低时, 聚合反应速度慢, 聚合反应不完全, 可溶物较多, 故吸(盐)水倍率较低; 但浓度过高时, 形成的聚合物网链互相穿插严重, 使网络难以伸展, 致使吸液时溶胀性能降低, 故吸(盐)水倍率也较低。

根据以上结果, 以单体质量为参比, 按引发剂为其 1.0%, 交联剂为其 0.019%, 明胶为其 4.0%, 丙烯酸:丙烯酰胺的质量比 1.5:1, 丙烯酸的中和度 75%, 单体在溶液中的质量分数 20% 的比例制备明胶接枝物。测得产物吸水倍率为 865 g/g, 吸盐水倍率为 91 g/g。以丙酮为萃取液, 将萃取后的产品进行洗涤、干燥、称重, 计算得出单体转化为接枝物的转化率达 93.6%。

2.2 红外结构分析



1—明胶; 2—AA-AM 共聚物; 3—产物

图 1 红外谱图

图 1 为明胶、P(AA-AM)、产物的红外谱图。明胶与 P(AA-AM) 都存在羧基和酰胺基团, 它们的谱图非常相似, 在 $1\ 300 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 的位置出现酰胺基团及羧酸基团的一系列吸收峰; 但产物在此处的吸收峰发生了位移, 特别是 $3\ 200 \sim 3\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一个宽峰, 与前两者有明显差异。

参考文献

- [1] 乌兰, 柳明珠. 玉米淀粉接枝丙烯酸制备高吸水性树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 250 - 253.
- [2] Li An, Zhang Junping, Wang Aiqin. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(2): 327 - 332.
- [3] Farag S, Eljazi I, Al-Afaleq. Preparation and characterization of saponified delignified cellulose polyacrylonitrile-graft copolymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 48(1): 1 - 5.
- [4] Ge Huacai, Pang Wan, Luo Dengke. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(3): 372 - 378.
- [5] 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): 1134 - 1137.
- [6] 刘俊来, 黄明智, 缪进康. 明胶的接枝共聚反应及其产物的应用[J]. 明胶科学与技术, 1996, 16(1): 1 - 13.
- [7] 高珊, 郑俊萍, 杨学稳, 等. 明胶-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的

- 溶胀性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 200 - 203.
- [8] 王俊, 屈伟月, 李明玉, 等. 明胶与丙烯酸甲酯在 ^{60}Co 辐照下的接枝聚合反应[J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2004, 25(5): 6 - 649.
- [9] Kavitha A, Boopalan K, Radhakrishnan G, et al. Preparation of feather keratin hydrolyzate-gelatin composites and their graft copolymers[J]. Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry, 2005, 42(12): 1703 - 1713.
- [10] Ohya S, Matsuda T. Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM)-grafted gelatin as thermoresponsive three-dimensional artificial extracellular matrix: Molecular and formulation parameters vs. cell proliferation potential[J]. Journal of Biomaterials Science: Polymer Edition, 2005, 16(7): 809 - 827.
- [11] Takahashi K, Takamoto T, Tabata Y. Preparation of gelatin grafted with lactic acid oligomers[J]. Key Engineering Materials, 2005, 288 - 289: 441 - 444.
- [12] Bajpai A K, Sharma M. Preparation and characterization of binary grafted polymeric blends of polyvinyl alcohol and gelatin and evaluation of their water uptake potential[J]. Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, 2005, 42(5): 663 - 682.
- [13] Venkateswarlu U, Boopalan K, Mohan R, et al. Studies on chemically modified hen egg white and gelatin composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 318 - 322.
- [14] Zheng J P, Gao S, Wang J X, et al. Swelling behavior of gelatin-g-methyl methacrylate copolymers[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(15): 4029 - 4033. ■

朗盛为高性能轮胎制造提供创新产品, 与行业专家分享市场趋势和最新技术

作为全球合成橡胶和橡胶化学品领先供应商, 德国特殊化学品集团朗盛公司正在引领亚太轮胎产业迈向未来。2007年10月23~24日在杭州召开的“朗盛亚太轮胎橡胶研讨会”上, 朗盛公司与来自全亚太地区轮胎行业的专家共同探讨产业发展趋势, 同时为满足行业未来需求, 还将介绍朗盛的业务发展战略和解决方案。

朗盛丁基橡胶业务部负责人 Ron Commander 博士说: “全球轮胎市场一直保持着大约 3% 的稳定增长速度, 但亚太地区的生长最为强劲。随着亚洲轮胎制造企业开始迈入全球轮胎制造商第一阵营, 产品需求正明显向亚太地区转移。例如, 大中华区是全球增长最快的轮胎产地。朗盛所出产的丁基橡胶中 85% 用于轮胎制造。亚洲市场的强劲增长带动了对橡胶产品的需求增长”。

朗盛已为扩充产能满足亚洲市场增长需求这一持续性增长做好准备, 比利时安特卫普生产厂和加拿大萨尼亚生产厂的现有丁基橡胶产能分别扩充了 10% 和 42%。公司还启动了萨尼亚丁基橡胶生产厂的第 2 期产能扩充, 将产能再提高 10%。此外, 朗盛当前正在推进在亚洲建设 1 座新的橡胶生产厂的计划。

随着轮胎产业的发展, 亚太地区对橡胶化学品的需求超过全球市场的 40%。为了满足中国轮胎制造商对橡胶化学品不断增长的需求, 朗盛位于安徽铜陵新的橡胶化学品生产厂已经正式落成。这座以合资方式建造的生产厂用于生产橡胶防老剂 6PPD。该产品目前在全球广泛应用于防止橡胶老化。它也是一种有效的抗臭氧剂, 可以防止橡胶产品因氧化而损坏。

随着对节油、安全性和环境协调性要求的不断提升, 高

性能轮胎已经成为市场发展趋势。对于高性能轮胎产品的需求在以每年 9% 的速度增长。

朗盛已经做好准备来帮助我们的客户满足对高性能轮胎的严格要求。作为创新橡胶技术和专业知识的产业领袖, 朗盛推出了众多差异化的高性能轮胎橡胶产品, 创新是未来发展的关键。为了持续提供优异产品和解决方案, 朗盛已经与北京橡胶工业设计研究院建立了密切的合作关系, 运用本地学术研究机构的专业知识, 为现有的和未来的客户提供高性能轮胎橡胶的设计方案。(童志勇)

朗盛将在 3 年内投资 10 亿欧元, 塑造全球领先特殊化学品集团

2007年9月19日, 全球领先的化工企业朗盛公司宣布随着力施展聚合物业务部的剥离, 朗盛将公司定位为一个特殊化学品集团。朗盛管理董事会主席贺德满(Axel C. Heitmann)博士在伦敦举办的 2007 年朗盛投资者和媒体日上宣布: “我们的定位是成为化工行业核心领域的特殊化学品集团”。作为集团系统市场导向的一步, 随着通用塑料业务的剥离, 朗盛将从 2007 年 10 月起将 13 个业务部门组成新的三大业务版块, 分别以高性能聚合物、高品质中间体、高性能化学品命名。

贺德满博士指出, 当前的朗盛与其从拜耳公司分离成立独立公司时相比更具赢利能力和竞争力。朗盛公司的收入显著增长, 常规业务范围内的利税及折旧前收入边际率在 2007 年上半年达到 12.5%。在剥离 4 个业务部门之后, 朗盛公司的业务重点也更为明确。公司计划在未来 3 年内投资 10 亿欧元以进一步巩固这些业务。朗盛公司 CEO 解释说, “这一投资计划的重点将围绕‘朗盛进军亚洲’策略”, 大约 60% 的规划中的资本开支将用于产能扩张。朗盛 2007 年的资本开支预算仅为 3 亿欧元。(朗明公关公司)