

均相条件下甲壳素基高吸水树脂的制备及性能研究*

刘廷国^{1**} 李 斌² 朱坤坤² 李 晶²

(¹池州学院材料与化学工程系 池州 247100)(²华中农业大学食品科技学院 武汉 430070)

摘 要 利用冻融循环处理破坏甲壳素致密的晶体结构和氢键相互作用,使甲壳素溶解在 8 wt% NaOH/4 wt% urea 水溶液中,制备了碱-甲壳素均相溶液.采用静态溶液聚合法,以过硫酸铵(APS)为引发剂、甲叉双丙烯酸酯(MBA)为交联剂,在均相条件下制备了甲壳素接枝聚丙烯酸钠高吸水树脂.研究了丙烯酸、NaOH、MBA 和 APS 用量以及反应温度和时间对产物吸水性能和得率的影响.在最优条件下制备的树脂的最大吸蒸馏水、自来水、生理盐水和人工尿液倍率分别可达 1251,455,84 和 77 g·g⁻¹.采用 FTIR 和 XRD 对合成的树脂进行初步结构表征,证明反应过程中甲壳素与丙烯酸发生了接枝共聚反应,而不是甲壳素与聚丙烯酸钠的简单物理共混.

关键词 甲壳素,接枝共聚,冻融循环处理,三维网络结构

高吸水性树脂是一类新型的功能高分子材料,由于其特殊的体型结构,使其能够吸收自身重量几百倍甚至上千倍的水,而且具有良好的保水性,即使施压、加热也不易流失,广泛应用于工业、农业、食品、建筑、石油开采、日用化工等领域,特别是在生理卫生、农林园艺等领域已成为不可缺少的材料^[1].目前市场占有率较高、产量较大的产品主要是以石油加工产物丙烯酸、丙烯酰胺等为原料的合成系高吸水树脂.随着化石能源的日渐枯竭,人们对资源和社会的可持续发展提出了更高的要求,以无毒、可生物降解、易于进行化学改性的天然高分子材料如淀粉、纤维素、蛋白质、壳聚糖、胶原等生物资源为原料的绿色系高吸水性树脂的发展越来越迅速^[2].

甲壳素是自然界中年生物合成量最大的一类动物性多糖,合成量仅次于纤维素,也是目前为止发现的唯一的碱性多糖.独特的化学结构使其拥有许多其它生物资源不可比拟的优良特性,广泛应用于生物医药、卫生、环保等诸多领域.壳聚糖是甲壳素的部分 *N*-脱乙酰产物,其化学结构与纤维素极其相似,所不同的是纤维素 C₂ 位的—OH 被—NH₂ 或 CH₃CONH—取代,从理论上讲壳聚糖也能像纤维素一样与亲水性单体发生接枝

聚合反应,制备高吸水性树脂,而且具有比淀粉、纤维素更为优良的性质,但独特的化学结构同时也决定了壳聚糖的接枝聚合反应比纤维素、淀粉困难的多^[3].已有不少学者研究了壳聚糖、甲壳素的接枝共聚,但制备高吸水性树脂的文献较少.陈煜以过硫酸铵(APS)为引发剂、*N,N*-亚甲基双丙烯酸酯(MBA)为交联剂利用溶液聚合法合成了壳聚糖-聚丙烯酸钠高吸水树脂^[3].葛华才等在不加引发剂的情况下采用微波辅助合成了壳聚糖基高吸水树脂^[4,5].但由于甲壳素致密的晶体结构,不溶于一般溶剂,直接以甲壳素为原料进行接枝共聚研究的文献较少,而用其制备高吸水树脂的文献则更少^[6].Yazdani-pedram 等研究了水溶液体系中,氧化还原型引发剂过硫酸钾(KPS)及 KPS-硫酸亚铁铵混合物催化的接枝共聚反应,将甲基丙烯酸甲酯引入到甲壳素的分子链上^[7].Tanodekaew 等以鱿鱼甲壳素为原料,在少量硫酸的作用下以 KPS 为引发剂,制备了甲壳素接枝丙烯酸水凝胶^[8].Hsu 等以 Ce⁴⁺ 为引发剂制备了一种具有良好百草枯(paraquat)吸附性能的甲壳素接枝聚甲基丙烯酸树脂^[9].Kim 等则以 *N,N*-二甲基甲酰胺/氯化锂(DMAc/LiCl)为溶剂,利用甲壳素与左旋乳酸的开环聚合反应制备了一种新型的

* 2012-09-29 收稿,2012-12-31 修稿;国家自然科学基金(基金号 21271035)、安徽高等学校省级自然科学研究项目(项目号 KJ2011B110)、池州学院化学材料与工程省级示范实验中心(项目号 皖教高(2008)4号)、池州学院自然科学研究重点项目(项目号 2013ZR2001)和池州学院材料学院级重点学科(项目号 2011XK04 和 2012CL001)资助.

** 通讯联系人, E-mail: liutg137@hotmail.com

生物降解材料^[10]. 以上研究说明甲壳素接枝亲水性单体制备高吸水性树脂的方案是可行的, 但以往的研究大多是在非均相的条件下进行的, 均相条件下的研究较少, 制备高吸水材料的研究几乎没有.

近年, 武汉大学开发了一种新型甲壳素溶剂^[11,12], 可以快速溶解甲壳素而对其结构损伤较小, 并利用这种溶剂溶解甲壳素制备了一系列性能优越的功能材料^[13-15]. 本研究直接以甲壳素为原料, 用 NaOH-尿素为溶剂, 辅以冻融循环处理^[16,17], 在均相条件下直接合成了甲壳素基高吸水性树脂, 并研究了影响树脂吸水性和得率的因素, 以期对甲壳素的广泛应用提供更多的基础数据参考.

1 实验部分

1.1 材料与设备

甲壳素(CH, 食品级, 过 80 目筛), 购自浙江金壳生物化学有限公司, 采用改良的酸碱滴定法^[16]测得脱乙酰度(DDA) = 21%. 丙烯酸(AA, 分析纯)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(化学纯)、过硫酸铵(分析纯)、尿素(分析纯), 均购自天津市大茂化学试剂厂. 除特别说明外, 实验用水均为双蒸水, 所用化学试剂均为分析纯.

数显恒温水浴锅(HH-6), 金坛市杰瑞尔电器有限公司. 分析天平(FA2004B), 上海越平科学仪器有限公司. 冰柜(BC/BD-190S, 控温范围 4 ~ 37 °C, 上下波动 0.5 °C), 青岛海尔特种电冰柜有限公司. 红外光谱仪(IR 200), 美国 Nicolet 公司. X 射线衍射仪(JDX-10P3A)日本电子公司.

1.2 甲壳素基高吸水树脂的合成

准确称取一定量甲壳素分散于 40 wt% NaOH 水溶液中, 按文献[17]方法进行 2 次冻融循环处理, 将溶有 urea 的水溶液缓慢加入样品中混匀, 放置 -18 °C 冰箱过夜, 取出后剧烈搅拌并过滤后得透明均一的甲壳素溶液, 含 3 wt% 甲壳素、8 wt% NaOH 和 4 wt% urea. 准确称取一定量的甲壳素溶液置小烧杯中, 向其中逐滴加入 APS 并搅拌 30 min, 然后依次加入 MBA 和 AA (边加边搅拌), 用保鲜膜封口后置恒温水浴中反应一定时间, 停止反应, 得白色块状水凝胶, 向产物中加入少量无水乙醇并浸泡过夜, 洗去未反应完全的水溶性物质. 用剪刀剪成小块后依次浸泡于 75%、95% 和无水乙醇中, 每次 12 h 左右, 产物洗

涤后置 60 °C 热风干燥后计算产物得率(得率 = 最终产物质量/投料总质量). 为避免由于少量甲壳素溶解不完全对结果造成的影响, 每个因素的不同水平均用同一次溶解所得甲壳素溶液.

1.3 高吸水树脂吸水性能测试

准确称取 0.1000 g 树脂, 置于 500 mL 烧杯中, 添加 250 mL 蒸馏水, 在室温下充分溶胀 24 h, 用 80 目尼龙滤布过滤, 沥干表面水分后准确称重, 每样重复测量 3 次. 吸水率 Q_d 按下式计算:

$$Q_d = \frac{m_2 - m_1 - m_0}{m_0}$$

式中 Q_d 为吸蒸馏水倍率($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); m_0 为吸水前树脂质量(g); m_1 为纱布质量(g); m_2 为吸水后树脂和纱布的总质量(g). 按照相同方法分别测定最优化产品吸蒸馏水、自来水、0.9% NaCl 和人工尿液(97.81% 水、1.94% 的尿素、0.08% 的 NaCl、0.11% 的 MgSO_4 、0.06% 的 CaCl_2) 的倍率.

1.4 高吸水树脂的结构表征

将树脂充分粉碎后过 200 目筛, 105 °C 干燥 2 h, 采用 FTIR 红外光谱仪, 利用 KBr 压片法对样品进行表征. 扫描波数范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 累加 32 次, 以空气为背景, 扫描前扣除背景. 样品结晶情况采用粉末 X 射线衍射表征, 粉末压片后直接上机测定. 测定条件为 20 °C, 35 kV, 30 mA, 石墨单色器, $\text{DS/SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.3$ mm, 采用 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射 $\lambda = 0.154184$ nm. 扫描角度 (2θ) 范围为 4°~60°, 步进 0.02°, 每分钟 4°.

2 结果与分析

2.1 合成条件对产物吸水性和得率的影响

2.1.1 丙烯酸用量对产物吸水性能和得率的影响

如图 1 所示, 固定甲壳素及其他因素的用量, 仅改变单体丙烯酸的用量, 发现随着 AA 用量的增加, 产物吸水倍率迅速增大, 当两者质量比达到 12 后, 继续增加 AA 用量, 吸水倍率稍有下降, 产物得率和吸水后的凝胶强度随 AA 用量增加一直呈增加趋势. 这是因为当单体浓度较低时, 随单体浓度的增加, 有足够的单体与甲壳素分子链上产生的自由基反应, 有利于树脂三维网络结构的形成, 同时由于引入的亲水性羧基含量增加, 使树脂的吸水倍率提高. 当单体浓度较高时, 单体相互碰撞的几率增大, 导致聚合反应速率增大, 聚合后产物侧链的分子量增大, 同时由于分子链间的相互

缠绕会进一步提高交联密度,使三维网络结构变得更加致密,导致吸水性降低,但吸水后凝胶强度增大^[2,3].考虑到节约化石能源和生产成本,并兼顾凝胶强度,AA 和 CH 的比例控制在 12 左右较为合适.

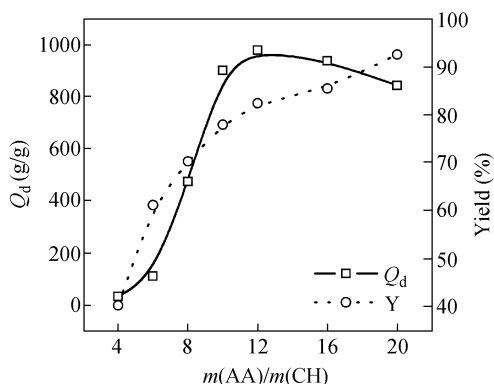


Fig. 1 Effect of mAA on the swelling ratio and yield of the polymers, respectively

$m(\text{CH}) = 0.15 \text{ g}$; $m(\text{APS}) = 10 \text{ mg}$; $m(\text{MBA}) = 2.5 \text{ mg}$; $m(\text{NaOH}) = 0.40 \text{ g}$; $m(\text{urea}) = 0.20 \text{ g}$; $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 5.5 \text{ h}$

2.1.2 反应温度对产物吸水性能和得率的影响

由图 2 可知,反应温度对产物吸水倍率和得率的影响均较为显著,随反应温度的升高,吸水倍率迅速下降,而得率迅速增加,当温度超过 75 $^\circ\text{C}$ 后,得率开始下降,反应结束后的样品由整块凝胶变成粘液状,用乙醇浸泡时上清液变成牛奶样,说明有大量可溶性均聚物生成.在自由基聚合反应中,单体的聚合速率很大程度上取决于引发剂的分解速率^[3],过硫酸铵属热分解型引发剂,通过加热分解为初级自由基,浓度一定时其分解速率主要取决于温度.当反应温度较低时,分解产生的自由基较少,链引发反应缓慢,在一定时间内参与反应的单体少,聚合反应不完全,导致产物得率较低,但由于反应速度较慢有利于产物形成较好的凝胶网络,所以吸水率较高.升高温度反应体系链引发和链增长速率加快,有利于聚合反应和交联反应的进行,有利于形成适度交联的网状高分子,导致产物得率增多,同时随着产物交联度的增加,吸水倍率迅速降低.当反应温度过高时,链终止和链转移速率加快,聚合反应过快,导致交联点间的链段变短,不能形成完善的三维网状结构,均聚物增多,水溶性增强,导致得率下降,几乎不能吸水.综合考虑产物得率、吸水倍率和凝胶强度,控制反应温度在 65 $^\circ\text{C}$ 左右较为合适.

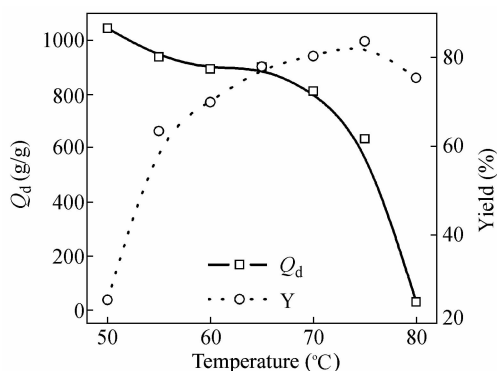


Fig. 2 Effect of reaction temperature on the swelling ratio and yield of the polymers, respectively

$m(\text{CH}) = 0.15 \text{ g}$; $m(\text{AA}) = 1.5 \text{ g}$; $m(\text{APS}) = 10 \text{ mg}$; $m(\text{MBA}) = 2.5 \text{ mg}$; $m(\text{NaOH}) = 0.40 \text{ g}$; $m(\text{urea}) = 0.20 \text{ g}$; $t = 5.5 \text{ h}$

2.1.3 NaOH 用量对产物吸水性能和得率的影响

改变 NaOH 用量对产物吸水倍率和得率的影响均十分显著,如图 3 所示,当 $m(\text{NaOH})/m(\text{CH})$ 在 6/3 ~ 10/3 之间时产物得率逐渐增大,吸水倍率相对较高,当 NaOH 用量超过 10/3 之后,产物得率和吸水倍率均迅速下降.由于高吸水树脂的吸水倍率与其内部固有电荷关系密切^[18],通过改变 NaOH 用量可以调整体系中亲水性不大相同的两种基团—COOH 和—COONa 的比例,进而影响产物的各种性能.当 $m(\text{NaOH})/m(\text{CH}) < 2$ 时,不能保证甲壳素完全溶解形成均相溶液,而当 NaOH 用量较大时,亲水性较大的—COONa 含量增多,导致产物吸水倍率迅速下降而水溶性迅速增加,用乙醇洗涤时上清液与在较高温度下反应时所得产物一样呈牛奶样混浊.而干燥后的树脂吸水后绝大多数溶解,说明产物中可溶性均聚物较多,未形成良好、完善的三维网络结构,导致吸水性和得率均迅速下降.综合考虑得率和吸水倍率, $m(\text{NaOH})/m(\text{CH})$ 控制在 8/3 为宜.

2.1.4 交联剂用量对产物吸水性能和得率的影响

如图 4 所示,交联剂用量较少时,树脂的交联度小,不能形成良好的三维网络结构,产物水溶性好,吸水倍率较低.随着交联剂用量的增加,逐渐有较好的三维网状结构生成,树脂中可溶性部分减少,吸水倍率和得率均迅速增加.进一步增加交联剂用量,树脂中交联点变多,树脂交联密度变大,在吸水时树脂的舒张受限,水很难从树脂表面进入其内部^[2],导致吸水倍率下降,但得率基本

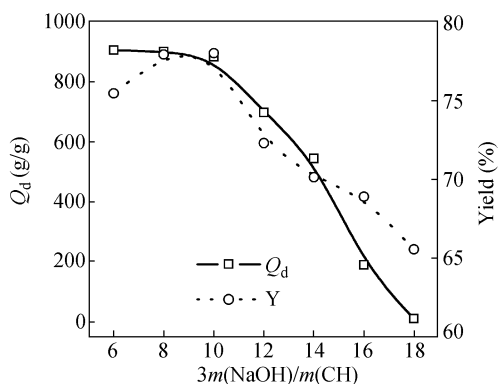


Fig. 3 Effect of $m\text{NaOH}$ on the swelling ratio and yield of the polymers, respectively

$m(\text{CH}) = 0.15 \text{ g}$; $m(\text{AA}) = 1.5 \text{ g}$; $m(\text{APS}) = 10 \text{ mg}$;
 $m(\text{MBA}) = 2.5 \text{ mg}$; $m(\text{urea}) = 0.20 \text{ g}$; $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 5.5 \text{ h}$

维持不变. 综合考虑得率、吸水倍率和凝胶强度, 控制 $m(\text{CH})/m(\text{MBA}) = 60$ 较为合适.

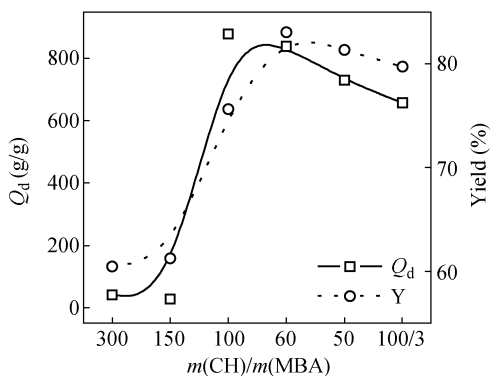


Fig. 4 Effect of $m\text{MBA}$ on the swelling ratio and yield of the polymers, respectively

$m(\text{CH}) = 0.15 \text{ g}$; $m(\text{AA}) = 1.5 \text{ g}$; $m(\text{APS}) = 10 \text{ mg}$;
 $m(\text{NaOH}) = 0.40 \text{ g}$; $m(\text{urea}) = 0.20 \text{ g}$; $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 5.5 \text{ h}$

2.1.5 反应时间对产物吸水性能和得率的影响

由图 5 可知, 随反应时间增加, 产物得率迅速增加, 反应时间超过 3 h 后得率增加趋于平缓. 吸水倍率则出现先减少后增加再减少的趋势. 这主要是由于本研究采用的是静态溶液聚合法, 在反应结束后产物呈凝胶状, 样品处理时将未凝胶的部分倾出, 在反应时间小于 3 h 时, 凝胶量逐渐增多, 但是凝胶中没有形成较好的三维网络结构, 水溶性成分较多, 导致吸液率逐渐下降. 反应超过 3 h 后, 凝胶量和三维网络结构均逐渐增多, 所以吸水倍率和得率均逐渐增大. 当反应时间过长时 (超过 6 h), 由于分子量较大的聚丙烯酸链的相互缠结, 导致树脂交联密度过大, 网络的舒张受

限, 不利于水分子的进入^[3], 吸水性能迅速下降. 4~6 h 之间, 产物的吸水倍率变化不大, 保证有足够的时间处理产品而不会较大的影响吸水倍率, 这为未来的工业化生产提供了可能. 综合考虑得率、吸水倍率和凝胶强度, 控制反应时间为 5 h 较为合适.

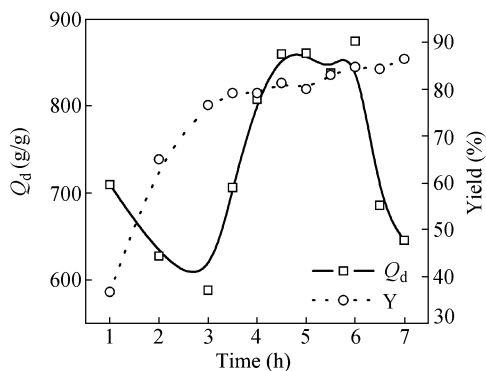


Fig. 5 Effect of reaction time on the swelling ratio and yield of the polymers, respectively

$m(\text{CH}) = 0.15 \text{ g}$; $m(\text{AA}) = 1.5 \text{ g}$; $m(\text{APS}) = 10 \text{ mg}$;
 $m(\text{MBA}) = 2.5 \text{ mg}$; $m(\text{NaOH}) = 0.40 \text{ g}$;
 $m(\text{urea}) = 0.20 \text{ g}$; $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$

2.1.6 引发剂用量对产物吸水性能和得率的影响

如图 6 所示, 随引发剂用量逐渐增加产物得率迅速增加, 而吸水倍率迅速降低. 当 $m(\text{CH})/m(\text{AA}) = 30 \sim 12.5$ 时, 得率和吸水倍率的变化均比较缓慢. 由于引发剂主要是通过影响树脂的线性相对分子量来影响吸水倍率的^[2]. 当反应温度一定时, 引发剂用量越多, 分解产生的自由基越多, 聚合反应速率越快, 导致产物交联密度增加, 相对分子量降低, 进而导致产物吸水倍率降低. 引发剂用量较少时, 由于分解产生的自由基较少, 导致引发位点较少, 产物交联密度小, 形成的凝胶少, 所以得率较低. 综合考虑得率、吸水倍率和凝胶强度, 控制 $m(\text{CH})/m(\text{APS}) = 15$ 较为合适.

根据单因素实验结果, 综合考虑各个影响因素对产物得率、吸水倍率和吸水后凝胶强度的影响, 选择每个影响因素中最佳的条件进行组合验证, 发现当 $m(\text{AA})/m(\text{CH}) = 12$, $m(\text{CH})/m(\text{APS}) = 15$, $m(\text{CH})/m(\text{MBA}) = 60$, $m(\text{NaOH})/m(\text{CH}) = 8/3$ 时, 在 65°C 反应 5 h, 所得产物的得率较高达到 85%. 该产物吸液倍率也较高, 能够吸收自身重量 1251 倍蒸馏水, 455 倍自来水, 84 倍生理盐水和 77 倍人工尿液, 且吸液后有良好的

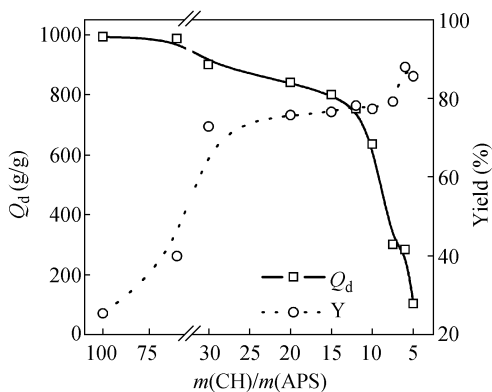


Fig. 6 Effect of mAPS on the swelling ratio and yield of the polymers, respectively

$m(\text{CH}) = 0.15 \text{ g}$; $m(\text{AA}) = 1.5 \text{ g}$; $m(\text{MBA}) = 2.5 \text{ mg}$; $m(\text{NaOH}) = 0.40 \text{ g}$; $m(\text{urea}) = 0.20 \text{ g}$; $T = 65^\circ\text{C}$; $t = 5.5 \text{ h}$

凝胶强度.

2.2 结构表征

2.2.1 FTIR 红外光谱

从冻融循环处理后的均相溶液中回收再生的甲壳素(CH)及由其制备的高吸水树脂(SAP)的FTIR图谱如图7所示.甲壳素红外光谱的主要吸收谱带归属参看文献[6,16],与丙烯酸发生反应后,3267和3107 cm^{-1} 处归属于N—H伸缩振动(酰胺Ⅲ带)的吸收峰明显减弱,而且这两个吸收峰还与分子间氢键作用关系密切^[19],预示着反应之后产物可能更多的以无定形态存在,这与XRD的分析结果吻合.甲壳素1657 cm^{-1} 处归属于酰胺Ⅰ带吸收峰和1314 cm^{-1} 处归属于酰胺Ⅲ带吸收峰反应后几乎不可见,可能是被新生成的强的C=O吸收峰掩盖.而1074和1028 cm^{-1} 处归属于醇羟基中的C—O伸缩振动的吸收峰^[6]明显减弱,1158 cm^{-1} 处归属于不对称氧桥(C—O—C)的吸收峰被掩盖,说明甲壳素分子在APS的引发作用下导致糖苷键的断裂并产生大分子自由基,丙烯酸可能接枝在糖苷键断裂后的端基^[20]或氨基^[21]上,但具体的接枝机理如何有待在今后的研究过程中进行深入系统的研究.产物中除了出现甲壳素的特征吸收峰外,还出现了新的吸收峰.2551 cm^{-1} 处出现了由叔胺盐的N⁺—H键振动引起的吸收峰.1719 cm^{-1} 处的吸收峰归属于聚丙烯酸中的C=O伸缩振动,且强度较强.1409 cm^{-1} 处归属于羧酸盐中—COO⁻对称伸缩振动和1251 cm^{-1} 处归属于C—O伸缩振动的吸收峰有所增强,808和620 cm^{-1} 处出现了较强的归属于长碳

链的C—H平面摇摆振动的吸收峰^[22-24].这些都充分说明丙烯酸在甲壳素的分子链上发生了接枝共聚反应.

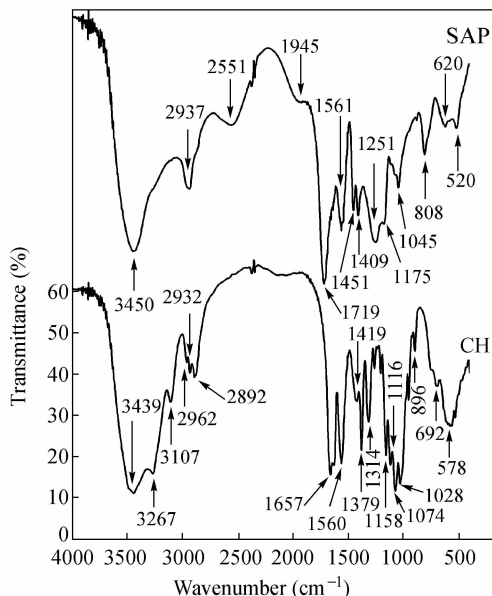


Fig. 7 The FTIR spectra of regenerated chitosan (CH) and superabsorbent polymer (SAP), respectively
 $m(\text{CH}) = 0.15 \text{ g}$; $m(\text{AA}) = 1.8 \text{ g}$; $m(\text{APS}) = 10 \text{ mg}$; $m(\text{MBA}) = 2.5 \text{ mg}$; $m(\text{NaOH}) = 0.40 \text{ g}$; $m(\text{urea}) = 0.20 \text{ g}$; $T = 65^\circ\text{C}$; $t = 5 \text{ h}$; $Q_d = 1251 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$; $Y = 85\%$

2.2.2 XRD

再生甲壳素及其制备的高吸水树脂的XRD图谱如图8所示,经过冻融循环处理后甲壳素的晶体结构与原料甲壳素相比有较大的破坏^[15],衍射峰强度明显减弱,20.80°附近对应于(120)晶面的衍射峰几乎完全消失.说明经过冻融循环处理可以显著破坏甲壳素晶体结构,使刚性的甲壳素分子链得以伸展,进而能够被引发剂引发产生自由基,与丙烯酸进行接枝共聚.从产物的XRD图谱中可以看到,反应之后的产物几乎成无定形态,几乎观测不到甲壳素特有的衍射峰,结合FTIR的数据,说明产物是甲壳素与丙烯酸的接枝共聚物,而不是甲壳素与聚丙烯酸的混合物.

3 结论

本研究利用冻融循环处理破坏甲壳素致密的晶体结构,使其溶于NaOH/urea溶液中获得甲壳素均相溶液,在水溶性引发剂APS的催化下制备了适度交联的甲壳素-聚丙烯酸钠高吸水性树脂.结构分析结果表明,AA成功地接枝到甲壳素分子链上.直接以甲壳素为原料,可以最大限度的保

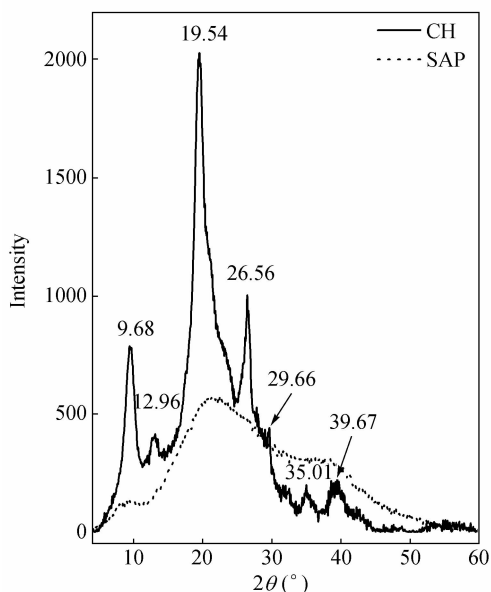


Fig. 8 The XRD profiles of regenerated chitin (CH) and superabsorbent polymer (SAP), respectively. Samples are the same as Fig. 7.

留甲壳素独特的物理化学性质和材料力学性能,同时可以适当减少甲壳素高浓度碱脱乙酰制备壳聚糖带来的生产成本和环境污染.同时,该研究中NaOH和尿素不但起到溶剂的作用,而且是参与反应的试剂,丙烯酸不需事先中和,既简化了操作步骤,又减少了用水量,使最终产物以水凝胶形式存在,无多余的试剂排放,有利于减轻环境污染.反应在小烧杯中即可完成,不需要通氮除氧,可以简化生产工艺.对不同条件下合成的树脂的吸水性能研究表明,使树脂具有最高吸水倍率的最优化反应条件是: $m(\text{AA})/m(\text{CH}) = 12$, $m(\text{CH})/m(\text{APS}) = 15$, $m(\text{CH})/m(\text{MBA}) = 60$, $m(\text{NaOH})/m(\text{CH}) = 8/3$,反应温度 65°C ,反应时间 5 h.在此条件下合成的树脂得率为 85%,吸蒸馏水倍率为 $1251 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,吸自来水倍率为 $455 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,吸生理盐水倍率为 $84 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,吸人工尿液倍率为 $77 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

致谢 衷心感谢池州学院材料与化学工程系钱立武、汪新和汪鹏飞对本研究提供的帮助和指导.

REFERENCES

- 1 He Xiaowei (何小维). The Super-absorbent Carbohydrate Materials (高吸水性碳水化合物材料). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2006. 1 ~124
- 2 Cui yingde (崔英德), Li Xinming (黎新明), Yin Guoqiang (尹国强). Green Superabsorbent Polymers (绿色高吸水树脂). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2008
- 3 Chen Yu (陈煜), Lu Ming (陆铭), Wang Haitao (王海涛), Tan Huimin (谭惠民). Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2005, 21(5): 266 ~269
- 4 Ge H C, Pang W, Luo D K. Carbohydr Polym, 2006, 66(3): 372 ~378
- 5 Liu L, Li Y, Fang Y E, Chen L X. Carbohydr Polym, 2005, 60(3): 351 ~356
- 6 Wang Ai-qin (王爱勤). Chitin Chemistry (甲壳素化学). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2008. 331 ~442
- 7 Yazdani-pedram M, Lagos A, Campos N, Retuert J. In J Polym Mater, 1992, 18(1): 25 ~37
- 8 Tanodekaewa S, Prasitsilpa M, Swasdison S, Thavornutikarn B, Pothsree T, Pateepsasen R. Biomaterials, 2004, 25(7-8): 1453 ~1460
- 9 Hsu S T, Lin W C, Hsiao W F, Lee C C, Pan T C, Wang T T, Huang Y M. J Appl Polym Sci, 2013, 127(1): 760 ~764
- 10 Kim J Y, Ha C S, Jo N J. Polymer International, 2012, 51(10): 1123 ~1128
- 11 Hu X W, Du Y M, Tang Y F, Wang Q, Feng T, Yang J H, Kennedy J H. Carbohydr Polym, 2007, 70(4): 451 ~458
- 12 Tang H, Zhou W J, Zhang L N. J Hazard Mater, 2012, 209-210: 218 ~225
- 13 Chang C Y, Chen S, Zhang L N. J Mater Chem, 2011, 21(11): 3865 ~3871
- 14 Ding B B, Cai J, Huang J C, Zhang L N, Chen Y, Shi X W, Du Y M, Kuga S. J Mater Chem, 2012, 22(12): 5801 ~5809
- 15 Shi Xiaowen (施晓文), Li Xiaoxia (李晓霞), Du Yumin (杜予民). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (1): 1 ~11
- 16 Liu Tingguo (刘廷国), Chen Yan (陈艳), Li Bin (李斌), Chen Jian (陈建), Huang Jinsong (黄劲松), Sheng Mingang (盛敏刚). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery (农业机械学报), 2009, 40(10): 140 ~145
- 17 Liu Tingguo (刘廷国), Li Bin (李斌), Song Xue (宋雪), Lu Zhimin (陆志敏), Wang Ruixia (王瑞侠), Wang Xin (汪新). Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2010, 31(8): 84 ~88
- 18 Long Mingce (龙明策), Wang Peng (王鹏), Zheng Tong (郑彤), Chen Chuanpin (陈传品). Chemistry (化学通报), 2002, 73(10): 705 ~709
- 19 Cho Y W, Jang J H, Park C R, Ko S W. Biomacromolecules, 2000, 1(4): 609 ~614

- 20 Hsu S C, Don T M, Chiu W Y. *Polym Degrad Stab*, 2002, 75(1): 73 ~83
- 21 Wang Yi(汪艺), Yang Jingxian(杨靖先), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, (2): 188 ~195
- 22 Chen Y, Tan H M. *Carbohydr Res*, 2006, 341(7): 887 ~896
- 23 Chen Y, Liu Y F, Tan H M, Jiang J X. *Carbohydr Polym*, 2009, 75(2): 287 ~292
- 24 Zhang J P, Wang H, Wang A Q. *Carbohydr Polym*, 2007, 68(2): 367 ~374

PREPARATION AND PROPERTIES OF CHITIN-BASED SUPERABSORBENT POLYMERS UNDER HOMOGENEOUS CONDITIONS

Ting-guo Liu¹, Bin Li², Kun-kun Zhu², Jing Li²

(¹ Department of Material and Chemical Engineering, Chizhou University, Chizhou 247100)

(² College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Abstract The freezing-thawing cyclic (FTC) treatment was applied to assist destroy the compacted crystal structure and hydrogen bonding interactions in chitin (CH). It finally made chitin instantly dissolved in 8 wt% NaOH/4 wt% urea aqueous solution, subsequently a transparent homogeneous alkaline chitin solution was successfully obtained. The alkaline chitin solution was directly mixed with the initiator (ammonium persulfate, APS), the water-soluble monomer (acrylic acid, AA) and the crosslinker (*N,N'*-methylenebisacrylamide, MBA), then synthesis of chitin-*g*-poly(acrylic acid) superabsorbent polymers (SAP) was carried out in a thermostatic water bath by static solution polymerization method. The SAP was simply prepared by grafting the sodium polyacrylate chain onto the chitin backbone. The variety of factors that may affect the water absorption capacity and the yield of products were investigated, including the amount of AA, NaOH, MBA and APS, the reaction temperature, as well as the reaction time. The yield of the polymer synthesized under the optimum conditions was 85%. It can absorb 1251, 455, 84 and 77 g·g⁻¹ distilled water, running water, normal saline and artificial urine, respectively. Furthermore, the samples were preliminary characterized by Fourier translation infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Results showed that the graft copolymerization reaction occurred between chitin and acrylic acid, rather than a simple physical blending of chitin and sodium polyacrylate.

Keywords Chitin, Graft copolymerization, Freezing-thawing-cyclic treatment, Three-dimensional net structure