

抗菌型高吸水树脂的制备

石红锦, 关享林, 王容昊, 于滨琦, 白旭洋, 苏作魁, 刘庆有, 任浩然
(辽宁石化职业技术学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 本文以壳聚糖、丙烯酸为主要原料, 先在壳聚糖分子上引入季铵盐侧链, 再与丙烯酸钠采用反相悬浮聚合法合成抗菌型高吸水性树脂。并探索了原料的最佳配比, 并对吸水性、保水性、抗菌性的影响条件进行了讨论。

关键词: 壳聚糖; 丙烯酸; 反相悬浮聚合; 抗菌型高吸水性树脂

中图分类号: TQ325.7

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)10-0041-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.10.009

目前全球总产量 80% 以上的高吸水性树脂都应用于医疗保健方面, 在医疗保健领域应用高吸水性树脂, 往往涉及直接接触人体肌肤。为了确保安全, 需要有很好的抗菌性能, 因此, 具有非常广阔的应用前景的抗菌型高吸水树脂的研究就显得非常有意义^[1]。

本文研究使用天然抗菌材料壳聚糖, 改性生成壳聚糖季铵盐, 再与丙烯酸钠制备抗菌型高吸水树脂, 反应采用反相悬浮聚合, 通过优化实验条件, 此次抗菌型高吸水树脂吸水率为 687 g/g, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 83.7% 和 72.6%, 适合将抗菌型高吸水树脂应用于医疗卫生方面的。

1 实验部分

1.1 实验原料

壳聚糖; 乙酸; 缩水甘油三甲基氯化铵; 丙烯酸; 氢氧化钠; 过硫酸铵; 环己烷; 司班-60 (Span-60); N,N-二甲基双丙烯酰胺

1.2 实验方法

1.2.1 实验方法

(1) 壳聚糖季铵盐的制备

在低浓度的乙酸溶液中溶解壳聚糖, 将溶液 pH 值调节至 9, 从而析出壳聚糖。然后把析出的壳聚糖放在烧瓶里, 加入去离子水, 搅拌升温, 再加入适量的缩水甘油三甲基氯化铵, 开始反应, 在壳聚糖上引入季铵盐侧链, 在适当温度下反应一定的时间后, 经过透析、浓缩、丙酮沉淀处理、干燥, 得到壳聚糖改性后的产物壳聚糖季铵盐^[2]。

(2) 壳聚糖季铵盐的糊化

将壳聚糖季铵盐加适量水加热至 50 °C 左右, 搅拌糊化 30 min 左右, 降温备用。

(3) 丙烯酸的中和

用一定浓度的氢氧化钠溶液将一定量的丙烯酸中和至设定中和度, 部分羧基团生成羧酸钠。

(4) 抗菌型高吸水性树脂的合成

首先, 取一烧杯加入一定量的分散介质环己烷, 加入分散剂司班-60 溶解均匀备用 (油相); 取另一烧杯将糊化好的壳聚糖季铵盐和具有一定中和度的丙烯酸钠溶液混合均匀后, 在混合液中加入引发剂、交联剂继续混合, 全部混合成均一溶液 (水相); 把四口瓶放入恒温水浴中并安装搅拌器、回流冷凝器、温度计, 先将油相混合液加入到四口瓶, 再将水相混合液加入, 搅拌升温至 60~70 °C, 反应 3 h 左右, 将反应产物冷却、洗涤、抽滤、真空干燥后, 进行性能的测定。

1.2.2 技术路线

抗菌型高吸水性树脂的制备过程如图 1。

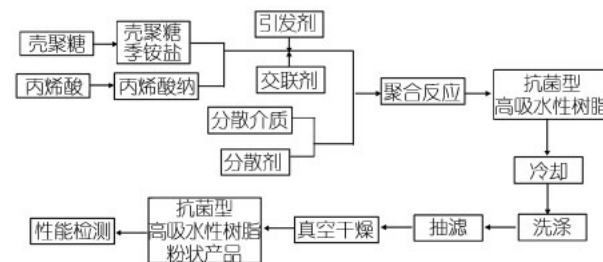


图 1 抗菌型高吸水性树脂的制备过程

作者简介: 石红锦 (1980-), 女, 教授, 硕士, 主要从事高分子材料方面的研究。

收稿日期: 2024-04-26

1.3 结构表征

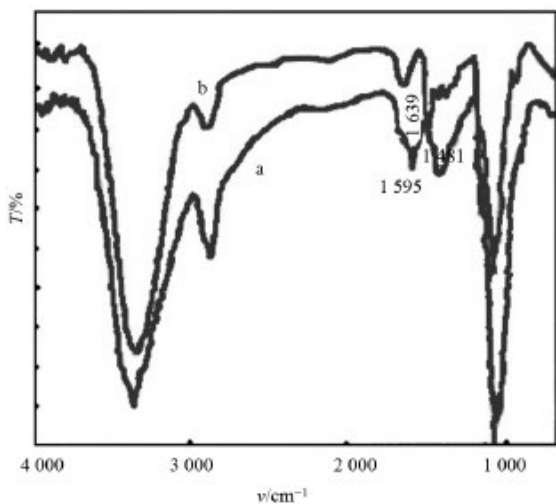


图2 壳聚糖和改性后的壳聚糖季铵盐红外谱图

从红外谱图2可以看出, a曲线在1595 cm⁻¹左右出现壳聚糖的N-H的特征峰;而在改性后的壳聚糖季铵盐的b曲线上没有出现1595 cm⁻¹左右的N-H的特征峰,但在1481 cm⁻¹和1639 cm⁻¹出现了季铵基团的-CH₃的弯曲振动峰,说明季铵盐侧链已经引入壳聚糖。

1.3 性能检测

1.3.1 性能检测方法

(1) 吸水率的测定

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1$$

式中: Q—树脂的吸水率(g/g);

m₁—树脂未吸水的质量(g);

m₂—树脂充分吸水后的质量(g)。

(2) 保水率的测定

$$B = (m_1 - m_2) \times 100\%$$

式中: B—树脂的保水率(%);

m₁—定时脱水后的树脂凝胶质量(g);

m₂—吸水饱和的树脂凝胶质量(g)。

(3) 抑菌性能测试

在100 mL锥形瓶中分别加入0.10 g高吸水性树脂试样、18 mL生理盐水溶液、1 mL培养基,高压灭菌,然后加入1 mL培养好的菌液(初始菌液含细菌浓度约1×10⁷个/mL),放入摇床(37 °C, 150 r/min)振荡培养8 h,准备对照空白试样(不加树脂试样,其他相同)。用无菌移液枪从锥形瓶中移取0.5 mL菌液做10⁻⁶、10⁻⁷稀释后涂布平板,每个稀释度涂3个

培养皿,于37 °C培养箱培养24 h,观察细菌生长情况,计算每个平板上的菌落数,取其平均值,抗菌型高吸水性树脂的抑菌率的计算公式如下所示^[3]。

$$\eta = (N_1 - N_2) / N_1$$

式中: η—抗菌型高吸水性树脂的抑菌率, %;

N₁—对照空白试样培养皿上的平均菌落数;

N₂—加入抗菌型高吸水性树脂后的含菌液在培养皿上的平均菌落数。

1.3.2 结果与讨论

(1) 壳聚糖季铵盐和丙烯酸的质量比对吸水率的影响

其他制备抗菌型高吸水性树脂的条件固定不变,只改变引入季铵盐侧链的壳聚糖季铵盐和丙烯酸的质量比,抗菌型高吸水性树脂的吸水率的变化曲线如图3所示。

由图3可知,当壳聚糖季铵盐和丙烯酸的质量比为1.8/100时,抗菌型高吸水性树脂的吸水率最大。

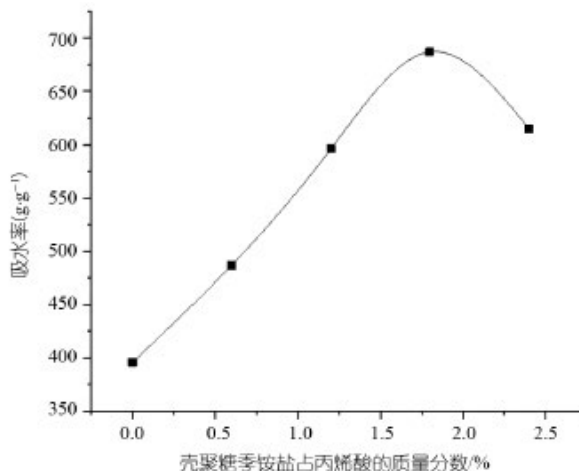


图3 壳聚糖季铵盐用量对吸水率的影响

(2) 分散介质用量对吸水率的影响

丙烯酸用量固定为100 g,改性的壳聚糖季铵盐和丙烯酸的质量比固定为1.8/100,其它影响反应的条件也固定。只改变分散介质环己烷的用量,抗菌型高吸水性树脂吸水率的变化情况如图4所示。

由图4可知,分散介质的用量为180 g时,即环己烷与丙烯酸的质量比为180/100时,抗菌型高吸水性树脂的吸水率有一最高值。分散介质用量少,不利于反应热量的移除,容易发生副反应,产品质量下降;分散介质环己烷用量过多,聚合热散热容易,但单体浓度低,高吸水性树脂的相对分子质量较低,影响吸

水率，环己烷的回收难度增加。

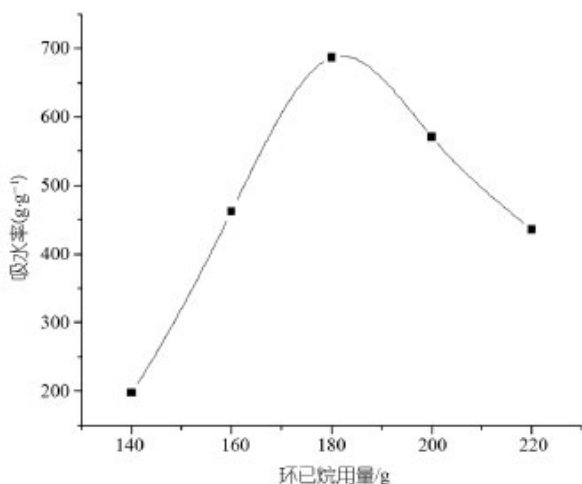


图4 环己烷的用量对吸水率的影响

(3) 分散剂的用量对吸水率的影响

司班-60 作为分散剂，丙烯酸用量固定为 100 g，壳聚糖季铵盐和丙烯酸的质量比为 1.8/100，环己烷与丙烯酸的质量比为 180/100 时（固定条件，下同），改变分散剂司班-60 的用量来观察树脂吸水率的变化情况。

由图 5 可知，其它影响条件不变的前提下，司班-60 的用量为 3 g 时，即分散剂与丙烯酸的质量比为 3/100 时，抗菌型高吸水性树脂吸水率有一最大值。分散剂少，反应时容易发生黏并；分散剂过多，高吸水性树脂的颗粒容易过大或过小，也对树脂的物理和化学性质有影响。

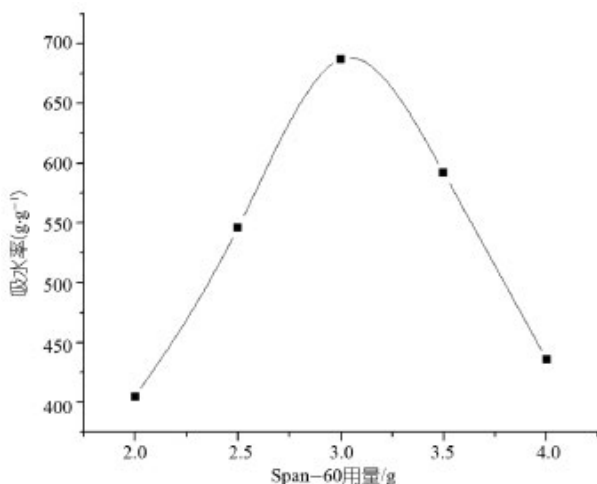


图5 Span-60 的用量对吸水率的影响

(4) 引发剂用量对吸水率的影响

选用过硫酸铵为引发剂，其它影响条件固定，只

改变引发剂的用量来观察抗菌型高吸水性树脂吸水率的变化情况。

由图 6 可知，引发剂用量为 0.2 g 时，即引发剂与丙烯酸的质量比为 0.2/100 时，抗菌型高吸水性树脂吸水率比较大，此数值为引发剂最佳用量。过硫酸铵用量过小时，反应速率慢，单体不能充分聚合，生产周期长；过硫酸铵用量过多，反应速率快，树脂分子量小，吸水率也会下降，还会引起副反应增加和温度过高，从而损坏树脂的结构和性能。

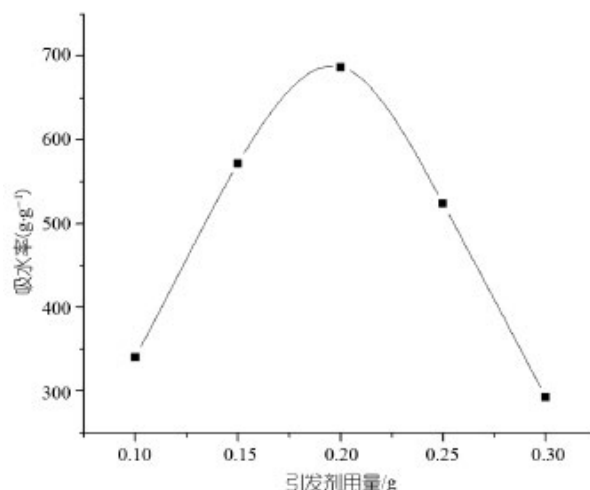


图6 引发剂用量对吸水率的影响

(5) 交联剂用量对吸水率的影响

选用 N,N-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂，其它影响条件固定，只改变交联剂的用量来观察树脂吸水率的变化情况。

由图 7 可以看出，交联剂的最佳用量为 0.01 g，即交联剂与丙烯酸的质量比为 0.01/100 时，生成的交联键密度适中时，抗菌型高吸水性树脂的吸水率有一最高值。N,N-亚甲基双丙烯酰胺的用量少，分子链间的交联键少，吸水保水的树脂网孔少；N,N-亚甲基双丙烯酰胺的用量过多，交联密度太高，树脂网孔空间小，也不利于树脂吸水量提高。

(6) 中和度对吸水率的影响

其它反应条件固定，用一定浓度的氢氧化钠溶液调节丙烯酸的中和度，考察羧酸基团具有不同中和度时对树脂吸水率的影响。

由图 8 中的曲线可以看出，丙烯酸和氢氧化钠的最佳中和度为 60%，即丙烯酸上有 60% 的羧酸基团生成了羧酸钠，此时产品的吸水率出现最大值。

(7) 反应温度对吸水率的影响

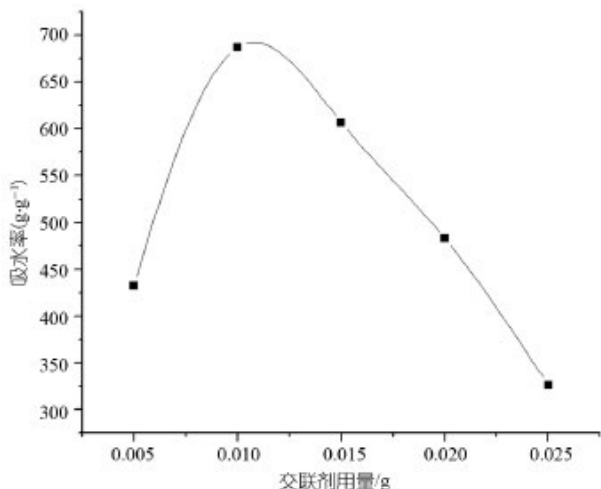


图7 交联剂用量对吸水率的影响

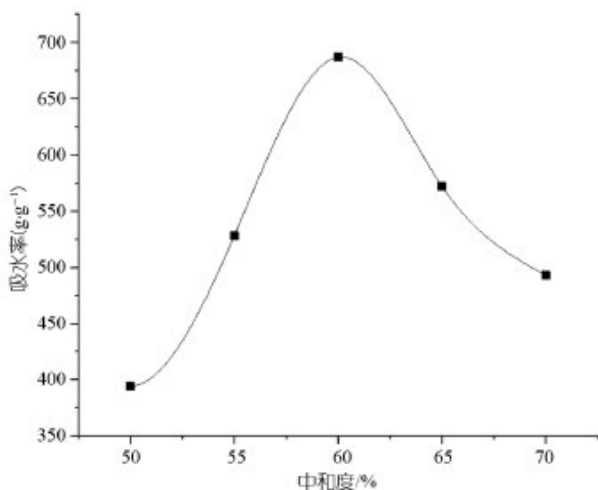


图8 中和度对吸水率的影响

其它影响条件固定，由图9可以看出，反应温度为64℃时制备出的抗菌型高吸水性树脂的吸水率最好，因此，反应的最佳温度为64℃。

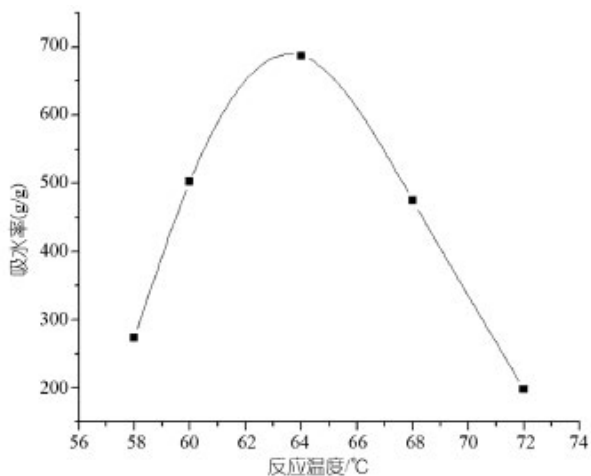


图9 反应温度对吸水率的影响

(8) 反应时间对吸水率的影响

其它影响条件固定，在不同时长的聚合时间下抗菌型高吸水性树脂的吸水率如图10所示。

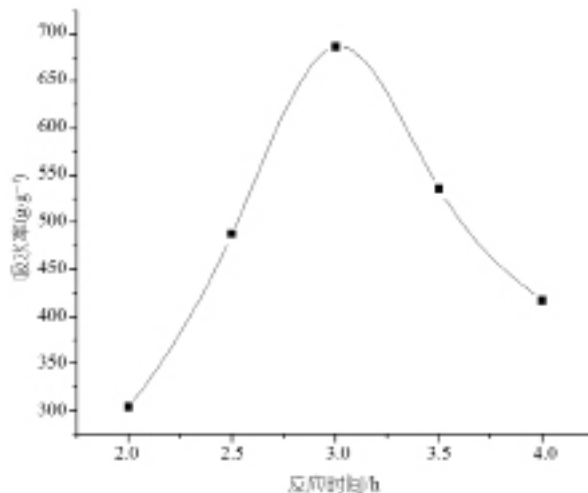


图10 反应时间对吸水率的影响

由图10中的曲线可以发现，当反应时长为3h，抗菌型高吸水性树脂的吸水率达到最高值，如果继续延长反应时间，不仅延长了树脂的制备周期，产品的吸水性能也会下降。

(9) 不同温度、不同时长下树脂的保水率

表1 不同温度、不同时长下树脂的保水率

序号	时间(h)	保水率(%)		
		40℃	60℃	80℃
1	1	91	89	88
2	2	85	83	81
3	3	80	75	73
4	4	72	71	70

注：表1中的数据是用最佳反应条件和最佳原料配比制得的抗菌型高吸水性树脂测试得到的。

由表1可以看出，抗菌型高吸水性树脂具有良好的保水性，在80℃的环境温度下经过4h的时长，树脂依然能保持70%的含水量。还可以看出，在相同的保温时长里，不同温度40℃、60℃、80℃，树脂的保水率逐步降低。

从上面的内容可以知道，本抗菌型高吸水性树脂在首次使用时最高吸水率可达687g/g。将使用过吸满水的树脂凝胶用真空干燥箱烘干脱去水分，重新研磨成粉末状再次做吸水试验，发现回收的高吸水性树脂的再次吸水的吸水率可以达到591g/g，虽然吸水率有所下降但依然可以再次使用。由此可以证实，本文中的抗菌型高吸水性树脂可以回收在要求不高的场合下重复使用。

(10) 壳聚糖季铵盐加入量对树脂抑菌性能的影响

图 11 为引入季铵盐侧链改性的壳聚糖的用量对抗菌型高吸水性树脂抑菌性能的影响。从图 11 可以看出, 当引入季铵盐侧链的壳聚糖与丙烯酸的质量比为 0.6/100 时, 抗菌型高吸水性树脂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长有较好的抑制作用。

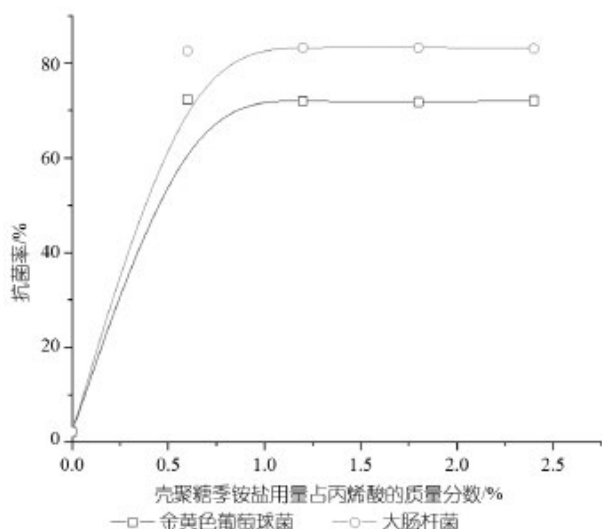


图 11 壳聚糖季铵盐用量对抗菌型高吸水树脂抑菌性能的影响

从图 3 和图 11 综合来看, 当壳聚糖季铵盐与丙烯酸质量比为 0.6/100 时, 抗菌型高吸水性树脂的抑菌性能较好, 但其吸水率不高, 只有 489 g/g; 当壳聚糖季铵盐与丙烯酸质量比为 1.8/100 时, 抗菌型高吸

水性树脂的吸水率较好, 最高可为 687 g/g, 并且树脂的抑菌性能也很好, 具有 83.7% 的大肠杆菌抑菌率、72.6% 的金黄色葡萄球菌抑菌率。综合抗菌型高吸水性树脂的吸水性能和抗菌性能来看, 选择壳聚糖季铵盐与丙烯酸质量比为 1.8/100 较为合适。

2 结论

(1) 本文以壳聚糖为抗菌原料, 在壳聚糖分子上引入了季铵盐侧链生成壳聚糖季铵盐。

(2) 最佳原料配比(质量比)为: 壳聚糖季铵盐/丙烯酸=1.8/100, 环己烷/丙烯酸=180/100, 司班-60/丙烯酸=3/100, 过硫酸铵/丙烯酸=0.2/100, N,N-亚甲基双丙烯酰胺/丙烯酸=0.01/100, 丙烯酸最佳中和度为 60%; 最适宜的反应温度为 64 °C; 最合适的反应时间为 3 h。

(3) 产品表现出良好的保水率, 经过 4 h, 80 °C 的高温树脂依然能保持 70% 的含水量。

(4) 本抗菌型高吸水性树脂回收后可以再次使用。

参考文献:

- [1] 孟龙, 孙宾宾, 高红军. 高吸水性树脂的研究进展[J]. 广东化工, 2014(3):92-93.
- [2] 肖玲, 樊木, 杜予民, 等. 羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖制备的可控性研究[J]. 分析科学学报, 2004(4):357-360.
- [3] 王开明, 黄惠莉, 王忠敏. 羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水树脂的制备及抑菌性能[J]. 工程塑料应用, 2012(9):4-8.

Preparation of antibacterial superabsorbent resin

Shi Hongjin, Guan Xianglin, Wang Ronghao, Yu Binqi, Bai Xuyang, Su Zuokui, Liu Qingyou, Ren Haoran

(Liaoning Petrochemical College, Jinzhou 121001, Liaoning, China)

Abstract: This article uses chitosan and acrylic acid as the main raw materials. First, quaternary ammonium salt side chains are introduced into chitosan molecules, and then antibacterial superabsorbent resin is synthesized by inverse suspension polymerization with sodium acrylate. Finally, the optimal ratio of raw materials was explored, and the influencing conditions of water absorption, water retention, and antibacterial properties were discussed.

Key words: chitosan; acrylic acid; reverse suspension polymerization; antibacterial high water absorbent resin

(R-03)