

文章编号 :1009 - 038X( 2001 )01 - 0024 - 05

# 淀粉丙烯腈接枝共聚物皂化制备吸水剂

顾正彪, 吴嘉根

( 无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036 )

**摘 要 :**通过对淀粉丙烯腈接枝共聚物( SPAN )皂化制备吸水剂 HSPAN 的研究表明 :HSPAN 为水不溶性凝胶,但具有很强的吸水能力.以氢氧化钾皂化,酸作沉淀剂,经洗涤、分散和干燥制备 HSPAN 的工艺路线较为理想.皂化工艺条件在用碱量为 SPAN 中接枝链部分摩尔数的 1.1 倍、皂化温度 95 °C 以上、皂化时间大于 3 h,且 HSPAN 的平板干燥温度在 70 °C 时最好.当 SPAN 接枝百分率在 70% 左右时,制得的 HSPAN 吸水率最高.

**关键词** 淀粉 ;丙烯腈 ;接枝共聚物 ;皂化 ;吸水剂

中图分类号 :TS 236.9

文献标识码 :A

## The Preparation Technology of Water-Absorbent by the Saponification of the Graft Copolymer of Starch and Acrylonitrile

GU Zheng-biao, WU Jia-gen

( School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China )

**Abstract :** Studies on the Preparation Technology of Water-absorbent ( HSPAN ) by the Saponification of the graft Copolymer of Starch and Acrylonitrile ( SPAN ) showed that, HSPAN was a kind of gel which was insoluble in water but could absorb a great amount of water. The best technology for the preparation of HSPAN was that, after SPAN was saponified by potassium hydroxide, precipitated by sulfuric acid, washed and dispersed in water again, HSPAN was obtained by drying it on a plate. Moreover, the best conditions were that, the quantity of potassium hydroxide used in saponification was 1.1 as much as the mole of polyacrylonitrile in SPAN, saponifying temperature over 95°C, reaction time more than 3 h and drying temperature at 70°C. In addition, the highest water-absorbing capacity could be obtained from the SPAN in which grafted ratio was 70% or so.

**Key words :** starch ; acrylonitrile ; graft copolymer ; saponification ; water absorbent

淀粉丙烯腈接枝共聚物( SPAN )在碱性条件下可皂化成具有强吸水性淀粉接枝共聚物 HSPAN. 与合成的高吸水剂(如聚丙烯酸系列)相比,它采用了可再生资源淀粉取代部分石化产品,既节省了天然石油资源,又充分利用了淀粉的可降解特性,同时,其吸水能力可根据接枝程度加以调节.

作者较系统地研究各因素对 HSPAN 吸水率的

影响,采用响应面分析手段,优化了 SPAN 皂化的工艺条件,并对不同的 HSPAN 精制方法进行了比较.采用一次性干燥工艺,即只用酸沉淀、洗涤、再分散、干燥工艺制备 HSPAN,可缩短生产时间,节省能源,提高经济效益.

收稿日期 2000 - 03 - 25,修订日期 2000 - 11 - 09.

基金项目 :高等学校骨干教师资助计划课题.

作者简介 :顾正彪( 1965 - ),男,江苏阜宁人,工学博士,副教授.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

SPAN:由  $Mn^{3+}$  引发淀粉与丙烯腈接枝共聚而得<sup>[1]</sup>.

### 1.2 实验仪器

铁板干燥器:自制.

### 1.3 实验方法

**1.3.1 SPAN 皂化和 HSPAN 精制工艺流程** SPAN 皂化是将其和氢氧化钾分别分散和溶于水中,再将两者混合、搅匀后,倒入圆底烧瓶.将圆底烧瓶放入一定温度的恒温水浴中,一边加热,一边搅拌,在碱和热的作用下,SPAN 转化成 HSPAN.皂化结束后,用稀硫酸中和体系中过量的碱,并采用酸沉淀法工艺(文中凡未特别说明的均用此法进行后处理),将中和的 HSPAN 糊状液继续用稀硫酸调节 pH 值至 2~3,使 HSPAN 形成絮状沉淀,离心分离.将沉淀物用 pH 为 9 的稀碱水分散,再用硫酸将 pH 值调至 2~3,离心分离.这样反复分散洗涤,最后将经稀碱水分散的 HSPAN 经平板干燥、粉碎得 HSPAN 样品.其工艺流程见图 1.

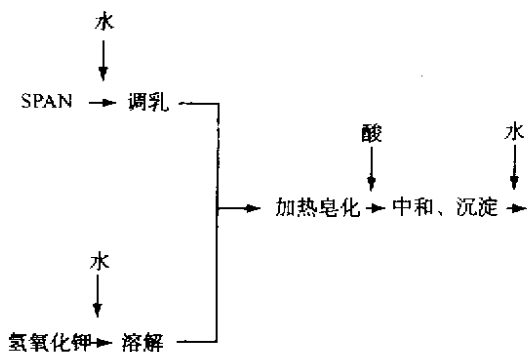


图 1 SPAN 皂化及 HSPAN 精制工艺流程

Fig.1 The flow sheet of the saponification of SPAN and the refining technique of HSPAN

**1.3.2 HSPAN 中灰分含量的测定** 按 GB 12089-89 方法测定.

### 1.3.3 吸水能力测定

在装有 250 mL 水的烧杯中,一边搅拌,一边慢慢加入一定质量  $m$  (0.1 g 左右,精确到 1 mg) 的吸水剂 HSPAN,加完后,静置 30 min,然后将吸水膨胀的吸水剂和未被吸收的水一并倒入 100 目的钢丝筛网上,下面用量筒承接水,自然过滤 20 min,根据滤

出水的体积  $V$  (mL),计算吸水剂吸水率.

$$\text{吸水率} = \frac{(250 - V)}{m}$$

凡未特别说明的吸水率均是指用去离子水进行实验的吸水率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SPAN 的皂化过程

按皂化工艺流程,将一定量的 SPAN、氢氧化钾和水混合均匀,在室温下为浅黄色.将其置于 80°C 以上水浴中加热几分钟后,混合物变深红棕色,随着皂化反应进行,混合物逐渐变粘稠,颜色逐渐变浅,最终成微黄色透明状粘稠液.

皂化物用硫酸中和,调节 pH 值至中性,此时粘度下降;再加入甲醇或用硫酸继续调节 pH 值至 2~3,体系呈絮状沉淀.

选择氢氧化钾的目的是将 SPAN 分子中腈基皂化成酰胺基,部分再进一步皂化成羧酸根.在室温下,氢氧化钾与 SPAN 两者混合后,由于碱对 SPAN 中聚丙烯腈分子的作用,根据 Grassie 等人的假说<sup>[2]</sup>,聚丙烯腈分子内相互作用导致体系中有微量的黄色二氮杂萘环状结构型化合物生成(见图 2),混合物呈浅黄色.当混合体系一旦受热后,高温加速了二氮杂萘环状结构型化合物的形成,颜色急剧加深,呈深红棕色<sup>[2,3]</sup>.随着皂化反应的进行,SPAN 分子中腈基不断转化为酰胺基或羧酸根,二氮杂萘环状结构型化合物又逐渐被破坏,体系颜色逐渐变浅,至腈基基本转化成酰胺基或羧酸根时,体系仍呈微黄色.

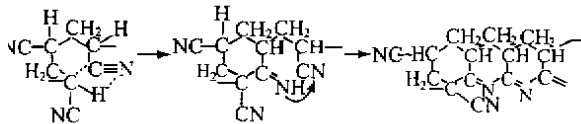


图 2 二氮杂萘环状结构型化合物的形成

Fig.2 The formation of the compound with naphthyridine-type structure

皂化过程中,由于疏水性的腈基转化成亲水性的酰胺基和羧酸根,使得 SPAN 颗粒不断吸水膨胀,最终成粘稠的糊状液.但皂化结束后,通过显微镜观察,仍能看到大于原淀粉颗粒的颗粒轮廓(见图 3).由此可见,HSPAN 是一种不溶性的凝胶.根据 Taylor 和 Fanta 等人<sup>[4,5]</sup>报道,这种轮廓的存在是由皂化的 HSPAN 分子中交联键维持的,具有交联键的 HSPAN 能在碱液中充分吸水膨胀成糊状粘稠液,但

不能溶于甲醇和偏酸性的水. 因此, 当在中性的 HSPAN 糊状液中, 加入甲醇或用硫酸继续调节 pH 值至 2~3 时, 体系出现絮状沉淀, 这为制备超吸水剂提供了理论基础.

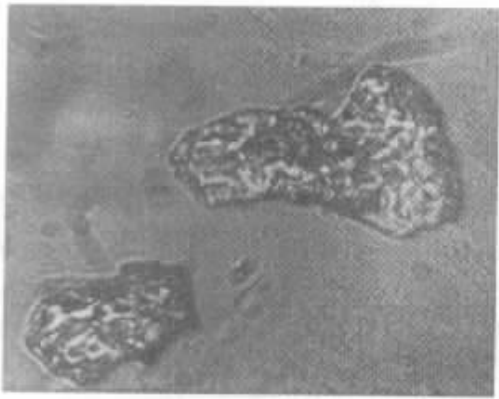


图 3 HSPAN 中颗粒在偏光显微镜下的轮廓  
Fig.3 The contour of the particles in HSPAN

2.2 HSPAN 精制工艺的比较

SPAN 经皂化、中和后生成的 HSPAN 为糊状物, 其中含有大量游离的硫酸盐, 如将这种糊状物直接干燥, 大量硫酸盐便残留在干燥后的 HSPAN 中, 不利于 HSPAN 吸水膨胀(见表 1)。因此, 必需在 HSPAN 干燥前, 将它去除. 目前, 去除盐的方法为先将 HSPAN 沉淀出来, 再反复洗涤沉淀物<sup>[6]</sup>.

HSPAN 的特点是不溶于甲醇和偏酸性的水中, 因此, 只要在皂化好的糊状物中加入足量的甲醇或是将其 pH 值调至 2~3, 即可使 HSPAN 呈絮状沉淀.

据报道, 在 SPAN 皂化后, 先通过沉淀、反复洗涤和烘干, 制备出 HSPAN 的中间品, 然后将它再分散在碱性水中, 变成粘稠的糊, 干燥得最终 HSPAN 产品<sup>[7]</sup>. 为简化 HSPAN 的精制工艺, 实验中, 考察了中间干燥步骤对最终产品吸水率的影响, 即省去中间干燥工段, 而直接将洗涤后的 HSPAN 分散在 pH 值为 8~9 的稀碱液中, 烘干得成品 HSPAN. 并比较了不同 HSPAN 精制工艺所得产物的吸水率大小.

表 1 中, 序号 1 为将 SPAN 经皂化、中和后生成的 HSPAN 糊状物直接在平板上干燥、粉碎后的样品; 序号 2 为在中和后的 HSPAN 糊状物中加入甲醇至 HSPAN 充分形成絮状沉淀, 离心分离. 将沉淀物用甲醇和水混合液(体积比 7:3)反复洗涤、离心后, 再用 pH 值为 9 的稀碱水分散, 经平板干燥、粉碎后的样品; 序号 3 为采用酸作沉淀剂制得的 HSPAN, 其操作过程见图 1. 实验中比较了不同洗涤程度的样品吸水率. 序号 4 为二次干燥法制得 HSPAN, 即用序号 3 的部分样品, 经水反复洗涤去除盐份, 最

后用甲醇与水混合液(体积比 7:3)和无水丙酮分别洗涤数次, 经 35℃ 鼓风烘箱干燥, 再用碱水分散, 经平板干燥而得的样品.

表 1 不同后处理方法得 HSPAN 的吸水率\*

Tab.1 The capacity of water-absorbing of HSPAN obtained at different methods of preparation after saponification

序号	样品干基中灰分/%	吸水率/( mL/g )
1	39.13	50
2	0.12	835
	1.13	189
3	0.75	457
	0.38	693
	0.13	897
4	0.13	880

注 3 种样品所用原料均为接枝百分率为 54.89% 的 SPAN. 皂化条件为: 皂化时用与 SPAN 中接枝链部分等摩尔的氢氧化钾, SPAN 与水比例为 1:20, 皂化温度 95℃, 皂化时间 3 h.

表 1 中, 直接将 SPAN 皂化物干燥, 其灰分含量达 39% 以上, 其成分主要为没有强吸水性能的硫酸钾, 同时, 它的存在, 也抑制了 HSPAN 的吸水膨胀, 因而, 此法制得的 HSPAN 复水时, 吸水率很低; 序号 3 中, 随洗涤程度不同, 残留的灰分不同而导致的吸水率不一样, 也说明了这一点. 分别经过甲醇沉淀(序号 2)和酸沉淀(序号 3), 并经洗涤过的 HSPAN, 由于洗去了大量硫酸钾, 吸水能力大大提高(达 830 倍以上), 且两者吸水能力相近, 都可以被用来作为 HSPAN 的精制工艺. 但前者需耗用大量甲醇, 成本高, 生产中, 甲醇又不利于工人的身体健康. 因此, HSPAN 精制工艺中, 选择酸作沉淀剂更为合适.

样品 4 与样品 3 相比, 虽前者经甲醇和丙酮洗涤、预先干燥一次, 但吸水能力并未提高, 相反需用大量甲醇、丙酮试剂, 并消耗能量. 因此, 制备样品 3 的工艺路线更为实用.

综上所述, SPAN 皂化的工艺流程确定为表 1 中制备序号 3 样品的流程, 即图 1 所示的 SPAN 皂化和 HSPAN 后处理工艺流程.

2.3 干燥温度对 HSPAN 吸水率的影响

实验中曾将经沉淀、洗涤、再分散的 HSPAN 糊状粘稠液, 分别通过鼓风干燥烘箱和真空干燥烘箱干燥, 制备 HSPAN 吸水剂. 但两种方式干燥后的产品都成坚硬的凝胶块, 粉碎非常困难, 将这些凝胶块放入水中, 吸水速度很慢, 吸水能力也很低, 因此, 不考虑用烘箱法干燥制备 HSPAN.

受条件限制, 实验室中只采用自制平板干燥器

来干燥 HSPAN 糊状粘稠液,使其成薄片状,并对干燥温度对其吸水率的影响进行了探讨,结果见表 2.

表 2 平板干燥温度对 HPSAN 吸水率的影响

Tab.2 The effect of the drying temperature of plate on the capacity of water-absorbing of HSPAN

干燥温度/ °C	吸水率/ ( mL/g )	干燥温度/ °C	吸水率/ ( mL/g )
40	531	75	865
50	589	80	846
55	678	85	823
60	769	90	813
65	833	100	803
70	889		

由表 2 可以看出:干燥温度对 HSPAN 吸水率影响很大,在低于和高于 70℃ 下干燥得到的产品吸水率都不高,而在 70℃ 下干燥得到的产品吸水率最高.因此,本文中凡未加说明的,干燥温度均为 70℃.

2.4 接枝百分率对 HSPAN 吸水率的影响

淀粉在碱性介质中经高温糊化,再经中和、洗涤、干燥,最终成预糊化淀粉.由于淀粉分子上具有很多羟基,因此,这种产品也具有一定的复水性.但因其不具备三维网状结构,因而吸水能力是有限的.同时,它吸水后形成淀粉糊,并非一般概念上的吸水剂,因此,它不是强吸水剂.而通过接枝共聚反应将聚丙烯腈分子与淀粉分子以化学键形式连接起来,再经皂化得到的 HSPAN 则不同,有了聚丙烯腈分子的存在,为 HSPAN 形成三维离子网络结构提供了可能性.表 3 为不同接枝百分率对 HSPAN 吸水能力的影响.

表 3 不同接枝百分率对 HSPAN 吸水能力的影响\*

Tab.3 The effect of graft percent ratio of SPAN on the capacity of water-absorbing of HSPAN

接枝百分 率/%	吸水率/ ( mL/g )	接枝百分 率/%	吸水率/ ( mL/g )
30.56	345	70.54	1598
40.23	431	72.57	1598
50.78	678	75.89	1123
60.78	1089	80.32	543
65.35	1345	90.12	372
68.78	1471		

注 SPAN 与水比例均为 1:20,皂化时用与 SPAN 中接枝链等摩尔的固体氢氧化钾,皂化温度为 95℃,皂化时间为 3h.

随着接枝百分率增大,HSPAN 上的酰胺键和羧酸根增加,既增加了亲水性基团的量,又能吸附更

多的离子,提高其渗透压,因而,吸水率大大提高.但当接枝百分率增大到一定值( 70.54% )以后,淀粉比例大大下降,吸水率则随之下降.因此,制备吸水剂的最佳接枝百分率不是越高越好,而在 70% 左右.

2.5 皂化最佳工艺条件范围

皂化工艺中,加碱量、皂化温度、皂化时间和固液比( SPAN 与介质水的比例 )等都是影响最终产品吸水率的因素,作者选用接枝百分率为 54.89% 的 SPAN,在固定固液比为 1:20 的情况下,采用响应面分析的方法,研究加碱量、皂化温度和皂化时间对 HSPAN 吸水能力的影响.通过试验摸索,确定各因素的水平见表 4.以吸水率为指标,实验结果见表 5.经过计算机处理得响应面方差分析结果,见表 6.

表 4 响应面分析的因子-水平表

Tab.4 factors and levels of response analysis

因 子	水 平		
	- 1	0	1
加碱量 <i>a</i> *	0.5	1.0	1.5
皂化温度 <i>b</i> /°C	88	93	98
皂化时间 <i>c</i> /h	2	3	4

注 加碱量为氢氧化钾摩尔数与 SPAN 中接枝链部分摩尔数的比值,原料 SPAN 的接枝百分率为 54.89%,SPAN 与水比例均为 1:20.

表 5 响应面分析结果

Tab.5 Results of response analysis

实验序号	加碱量 水平	皂化温度 水平	皂化时间 水平	吸水率/ ( mL/g )
1	- 1	- 1	0	241
2	- 1	0	- 1	157
3	- 1	0	1	732
4	- 1	1	0	675
5	0	- 1	- 1	113
6	0	- 1	1	767
7	0	1	- 1	339
8	0	1	1	923
9	1	- 1	0	413
10	1	0	- 1	279
11	1	0	1	798
12	1	1	0	839
13	0	0	0	853
14	0	0	0	843
15	0	0	0	835

表 6 响应面方差分析结果

Tab.6 The response analysis results of variance			
方程项	均方差	自由度	F 值
一次项	302306.8	3	3716.888
二次项	84274.36	3	1036.16
交互项	675	3	8.299
失拟项	11296.82	3	138.895
误 差	81.33	2	

实验结果回归方程如下：

吸水率 = 843.6667 + 65.5 \* a + 291.5 \* b + 155.25 \* c - 172.8333 \* a<sup>2</sup> - 179.3333 \* b<sup>2</sup> - 128.8333 \* c<sup>2</sup> - 14 \* a \* b - 2 \* a \* c - 17.5 \* b \* c

方差分析表明：一次项的 F 值最大，也就是最显著；二次项次之，而交互项 F 值最小，实为不显著。也就是说，皂化过程中，加碱量、皂化温度和皂化时间三者之间交互作用很小。

从回归方程的一次项系数可以看出：皂化温度的系数最大，皂化时间的系数次之，用碱量的系数量小。说明皂化温度对实验结果影响最显著，皂化时间次之，而用碱量对实验结果影响最小。皂化的最佳工艺条件为加碱量为氢氧化钾摩尔数是 SPAN 中接枝链部分摩尔数的 1.1 倍左右，皂化温度在 95℃ 以上，皂化时间大于 3 h。

参考文献：

[1] 顾正彪. 淀粉丙烯腈接枝共聚物制备及其性质的研究[D]. 无锡: 无锡轻工大学, 1997.

[2] GRASSIE N, HAY J N. Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitril[J]. J Polym Sci, 1962, 56: 189 ~ 202.

[3] TAKATA T, HIROI I, TANIYAMA M. Coloration in Acrylonitrile Polymers[J]. J Polym Sci, 1964, 2: 1567 ~ 1585.

[4] TAYLOR N W, BAGLEY E B. Dispersions or solutions? Mechanism for certain thickening agents[J]. J Appl Polym Sci, 1974, 18 (9): 2747 ~ 2761.

[5] FANTA G F, BAKER F L, BURR R C, et al. Scanning electron microscopy of saponified-starch acrylonitrile graft copolymers[J]. Starch, 1977, 29(11): 386 ~ 391.

[6] WURZBURG O B. Modified Starches, Properties and uses[M]. Florida: CRC, 1986.

[7] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991.

实验中，对接枝百分率为 54.89% 和 70.54% 的 SPAN，分别采用工艺条件为：氢氧化钾摩尔数是 SPAN 中接枝链部分摩尔数的 1.1 倍，皂化温度为 97℃，皂化时间为 3.5 h，得到的 HSPAN 吸水率分别为 983 倍和 1703 倍，比表 4 中相应的 889 倍和 1598 倍都高，说明由响应面分析得出的最佳工艺条件是可信的。

3 结 论

- 1) SPAN 乳状液在碱和热作用下皂化、经洗涤、干燥，最后得到的 HSPAN 且具有很强的吸水能力为水不溶性，是很好的吸水剂。
- 2) 综合考虑多种因素，以氢氧化钾皂化、酸作沉淀剂、直接洗涤、分散和干燥制备 HSPAN 工艺最佳。
- 3) 皂化工艺的最佳工艺条件范围为用碱量为 SPAN 中接枝链部分摩尔数 1.1 倍左右、皂化温度 95℃ 以上、皂化时间大于 3 h。
- 4) HSPAN 的平板干燥温度在 70℃ 时最好。
- 5) 不是接枝百分率越大，所制备的 HSPAN 吸水能力越大，接枝百分率在 70% 时，制得的 HSPAN 吸水率最高。

(责任编辑 朱 明)