

改性聚丙烯酸吸水树脂的制备及其与中草药复合材料在水果保鲜中的潜在应用

赵子骏 丁小珂 邓雪婷 赵祥龙 李 城 黄郡瑶
石一研 周裕鑫 陈以会

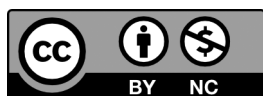
重庆科学学院化学化工学院, 重庆

摘 要 | 为了提高丙烯酸吸水树脂(PAA)的吸水能力和降解性能, 本文以含有2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和天然可降解的高分子羧甲基纤维素(CMC)为改性剂, 采用水溶液聚合方法制备了改性聚丙烯酸(PAA)吸水性树脂。结果表明, 当丙烯酸为21%, AMPS、CMC、交联剂和引发剂分别为AA质量的20%、1.8%、0.02%和2%时, 制备的PAA吸水树脂在去离子水中的吸水倍率从改性前的483 g/g提高到875 g/g, 生理盐水中的吸水倍率为238 g/g。改性PAA在纤维素酶中的降解率为64.8%。由此可见, CMC和AMPS改性能提高PAA树脂的吸水、耐盐和降解性能。同时, 改性PAA吸水树脂与中药粉复合材料能提高果蔬的保质期。其研究结果可为水果保鲜剂的进一步研究提供参考和吸水树脂的拓展应用提供一个新思路。

关键词 | 高吸水树脂; 耐盐; 生物降解; 水果保鲜

Copyright © 2022 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



通信作者: 陈以会(1973-), 女, 重庆石柱人, 土家族, 博士, 重庆科技学院化学化工学院副教授, 研究方向: 高分子材料结构与性能研究。

文章引用: 赵子骏, 丁小珂, 邓雪婷, 等. 改性聚丙烯酸吸水树脂的制备及其与中草药复合材料在水果保鲜中的潜在应用[J]. 现代分析化学研究, 2022, 4(3): 1-13.

<https://doi.org/10.35534/mac.0403001>

根据 2020 年中国水果行业分析报告得到, 水果产量、消费量和市场销售额分别从 2019 年的 2.63 亿吨、2.69 亿吨和 2.50 万亿元人民币上升到 2025 年的 2.99 亿吨、3.03 亿吨和 2.75 万亿元人民币, 可见, 水果市场规模呈逐年上升趋势, 需要进口 0.34 亿吨。但由于没有保鲜或保鲜技术不当, 我国每年造成的果蔬重量损失达 20% ~ 40%。因此加强果蔬保鲜的研究对我国农业经济的发展, 人民生活水平的提高具有重要意义。影响水果储存期的主要因素为温度和湿度^[1]。通常水果采用低温贮藏技术, 其可以抑制微生物的生长繁殖以及降低水果的呼吸作用中需要的酶的活性, 从而保持采后水果品质, 延缓细胞衰老以及果实腐烂^[2], 但采摘和运输过程与储存通常有温度差, 容易在水果表面形成水露。果蔬保鲜中遇到的主要技术难题就是在包装中产生的露珠, 其是导致微生物繁殖的培养基, 会使果蔬腐烂加快。传统常用吲哚乙酸和吲哚丁酸等激素类药物作为水果保鲜剂; 为了防止水果被致病菌侵染, 而常用托布津和多菌灵等合成的杀菌剂。由此可见, 传统的水果保鲜方法安全性和环保性有待改进。

吸水性树脂是含有大量亲水基团且具有三维网络结构的有机高分子材料, 可吸收高于本身数倍的水且具备很强的锁水能力。在农业上可用作保水剂, 工业污水中用于除去重金属的吸附剂, 卫生巾和纸尿裤的芯体材料等应用。但未改性的丙烯酸吸水树脂具有吸水能力不高, 耐盐性能不强和降解性能差等缺点, 限制了其应用, 因此, 通常情况下需对其进行改性^[3-5]。徐继红等利用微波辐射的方法研究了在羧甲基纤维素 (CMC) 上接枝丙烯酸 (AA) 与 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS), 得到的吸水树脂吸水倍率达到 690 g/g, 吸生理盐水倍率为 90 g/g^[6]。吴淑茗利用 CMC 接枝共聚制备高吸水性树脂, 其在去离子水和生理盐水中的吸水倍率分别为 498 g/g 和 59 g/g^[7]。李杰等用 CMC 接枝 AA 与 NVP, 得到的改性 PAA 在蒸馏水和生理盐水中的吸水倍率分别为 2339 g/g 和 110 g/g^[8]。邓卫波等人利用 CMC 与 AA、AMPS 制备高吸水树脂, 其去离子水中的吸水倍率为 580 g/g^[9]。CMC 改性丙烯酸树脂, 不仅可以提高其吸水能力, 还能提高其降解性能^[10]。

如何研制一种材料, 既可以杜绝包装中产生露珠, 又可以抗菌, 同时还能保持一定的湿度, 避免水果脱水干瘪, 并且有利于环境保护, 这样便可大大延

长水果的保鲜期。因此,本文以含有强亲水基团的 AMPS 和天然可降解的高分子 CMC 为改性剂,采用水溶液聚合法制备改性的 PAA 吸水树脂,考察 PAA 在不同金属离子溶液中的吸水保水能力和纤维素酶作用下的降解性能,然后将改性的 PAA 与中草药粉末混合制备水果保鲜材料,对水果保鲜效果进行初探。其实验结果可为水果保鲜技术提供一个新思路 and 理论参考。

1 实验部分

1.1 实验主要仪器及药品

高速万能粉碎机,FW-200T,北京中兴伟业仪器有限公司;电动调速搅拌机,3000 r/min,江苏金坛金城国胜实验仪器厂。丙烯酸,过硫酸钾,氢氧化钠,氯化钠分析纯,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸,成都市科龙化工试剂厂;羧甲基纤维素钠,食品级,河南华悦化工产品有限公司。

1.2 吸水树脂的制备及性能表征

1.2.1 吸水树脂的制备

称取一定量的丙烯酸置于三颈瓶中,用 NaOH 溶液调节其中合度,然后加入适量的 CMC、AMPS 和交联剂,充分混合并溶解,在 60℃滴加引发剂溶液大约 1 h 后,升温至 70℃恒温反应 2h,得到粘稠状的液体,烘干,粉碎存于干燥器中备用。

1.2.2 吸水性能测定

称取少量树脂样品放入干茶袋中,然后放入装有去离子水的烧杯中放置 24 h,后,称重,吸液倍率按式(1)计算:

$$\text{吸水倍率} = \frac{m_1}{m_0} \quad (1)$$

式中: m_1 ——PAA 吸水后的质量; m_0 ——PAA 吸水前的质量。

1.2.3 保水性能测定

将 CMC 改性已经吸水饱和的树脂分别放在常温、50℃、65℃下测其保水性能,间隔 30 min 测茶袋重量一次,测定五次结束,按照公式(1)计算其吸水倍率后,按照公式(2)计算其保水率。

$$\text{保水率} = \frac{m_3}{m_4} \times 100\% \quad (2)$$

式中： m_3 ——不同温度下 PAA 的质量； m_4 ——为吸水饱和 PAA 的质量。

1.2.4 降解性测定

将 AMPS 与 CMC 改性过的吸水树脂吸水饱和后分别放入 0.05% 至 0.5% 的纤维素酶溶液中，并每隔一天测树脂的吸水倍率的变化，吸水树脂的降解率计算公式如（3）所示：

$$\text{降解率} = \frac{m_5 - m_6}{m_5} \times 100\% \quad (3)$$

式中： m_5 ——降解前 PAA 的质量； m_6 ——降解后 PAA 的质量。

1.2.5 水果保鲜实验

一定量的中草药粉末和改性 PAA 树脂粉末混合后装入茶袋中，然后将其与一串新鲜葡萄一起放入塑料食品袋中密封，在 4℃ ~ 6℃ 的冰箱中，观察葡萄的脱粒数，以脱粒率来评价对葡萄的保鲜效果。

2 结果与讨论

2.1 单体 AA 质量分数对 PAA 吸水倍率的影响

图 1 为单体 AA 用量对 PAA 吸水倍率的影响。由图可见，AA 用量增加至 21% 时，PAA 吸水倍率升高至 342 g/g，AA 用量增加至 29% 时，PAA 吸水倍率减小至 222 g/g。由于丙烯酸浓度很低时，形成的聚丙烯酸分子量小，又当交联剂 NMBA 用量一定时，形成的交联点之间的距离较短，吸水溶胀时不易扩张，导致树脂吸水倍率很小。逐渐增加 AA 用量时，聚合物分子量逐渐增大，交联点之间的距离逐渐增长，有效三维网状结构数量增加，PAA 树脂的吸水率逐渐增大，当 AA 用量为 21% 时，聚合物分子量适中，交联点之间的距离最合适，有效三维网络结构数量最多，PAA 吸水倍率达到最大（342 g/g）。但当丙烯酸的用量过高时，PAA 吸水树脂的分子量大，交联点之间的距离过长，三维网状结构变得松散，使得 PAA 吸水倍率降低^[11]。同时，当单体 AA 浓度过高时，体系粘度大，容易导致爆聚现象的产生。所以在该实验中，单体质量分数为 21% 较为合理。

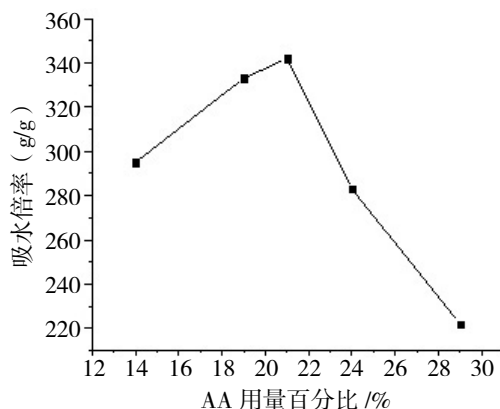


图 1 单体 AA 用量对 PAA 吸水倍率的影响

Figure 1 Influence of monomer AA dosage on water absorption rate of PAA

2.2 中和度对 PAA 吸水倍率的影响

图 2 为中和度对 PAA 吸水倍率的影响。从此图可以看出,中和度增加至 66% 时, PAA 吸水倍率增加至 440g/g,中和度增加至 74% 时, PAA 吸水倍率降低至 380g/g。由于中和度较低时,随着中和度的增加,将会使 PAA 吸水树脂中的羧酸根离子 (-COO-) 的含量增加,静电斥力增大,有利于 PAA 的三维网状结构的扩展,使得产品内外溶液的渗透压增大, PAA 吸水倍率增大。当中和度为 66% 时,形成有效的三维网络结构最多, PAA 吸水倍率达到最大(440 g/g)。

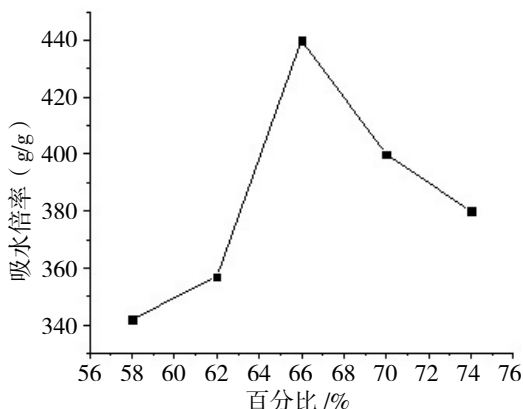


图 2 中和度对 PAA 吸水倍率的影响

Figure 2 Influence of neutralization degree on water absorption rate of PAA

当中和度大于66%并不断增加时,羧酸根离子增多,分子链的静电斥力增大,不利于生成有效三维网状结构,最终导致吸水树脂的吸水性能下降^[11]。所以在该实验中,中和度为66%较为合理。

2.3 NMBA用量对PAA吸水倍率的影响

图3为NMBA用量对PAA吸水倍率的影响。由图可见,NMBA用量增加至0.03%时,PAA吸水倍率升高至483 g/g,NMBA用量继续增加至0.14%时,PAA吸水倍率反而减小至230 g/g。由于当NMBA用量小于0.03%时,形成的交联点少、距离长,有效三维网状结构数量少且较为松散,导致PAA吸水倍率很低^[11],随着交联剂用量的增加,高分子聚合物中交联密度逐渐增加,PAA吸水倍率逐渐增大,当NMBA用量为AA质量的0.03%时,交联点长度适中,形成的有效网络结构数量最多,PAA吸水倍率达到最大(483 g/g)。当NMBA用量大于0.03%并继续增大时,聚合物中交联密度逐渐增加,三维网状结构逐渐变得紧密,吸水溶胀性逐渐变弱,导致PAA的吸水倍率逐渐下降^[12]。所以NMBA用量为单体AA质量的0.03%较为合理。

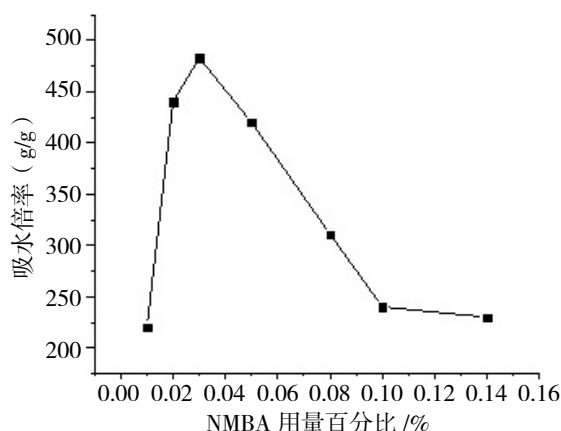


图3 NMBA用量对PAA吸水倍率的影响

Figure 3 Influence of NMBA dosage on water absorption rate of PAA

2.4 引发剂KPS用量对PAA吸水倍率的影响

图4为引发剂对PAA吸水倍率的影响。如图所示,当KPS用量增加至2%时,

PAA 吸水倍率升高至 483 g/g, 当用量增加至 4% 时, PAA 吸水倍率减小至 150 g/g。由于用量较少时, 生成的 PAA 分子量较大, 形成的交联点之间的距离较长, 结构较为松散, 导致吸水倍率很低, KPS 用量逐渐增加时, 交联点距离逐渐缩短, 有效交联网状结构数量逐渐增多, 吸水倍率逐渐升高, 当 KPS 用量为 2% 时, PAA 吸水倍率达到最大 (483 g/g)。但当 KPS 量过多时, 聚合物分子量逐渐降低, 交联点之间的距离过短, 网络结构致密, 树脂吸水时不容易扩展, PAA 吸水能力下降^[13]。所以 KPS 用量为 2% 较为合理。

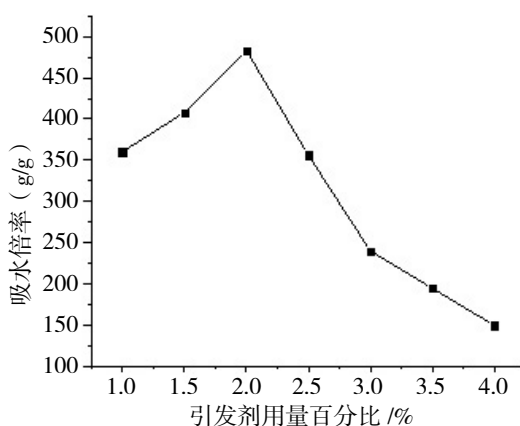


图 4 KPS 用量对 PAA 吸水倍率的影响

Figure 4 Influence of KPS dosage on water absorption rate of PAA

2.5 改性剂 CMC 用量对 PAA 吸水倍率的影响

图 5 为改性剂 CMC 用量对 PAA 吸水倍率的影响。由图可见, 当 CMC 用量增加至 1.8% 时, PAA 吸水倍率升高至 733 g/g, CMC 用量继续增加至 2.3% 时, PAA 吸水倍率减小至 150 g/g。由于当加入少量 CMC 时, 生成的接枝聚合物少, 有效网络结构较少, 同时由于 CMC 本身吸水倍率 (70 g/g) 较低, 所以 CMC 用量低时, CMC 改性 PAA 的吸水倍率 (300 g/g) 低于未改性 PAA (483 g/g), 但仍比 CMC 吸水倍率高。随着 CMC 用量增加, 生成 CMC 改性 PAA 的有效网络结构数量增加, 使得吸水倍率增大, 当 CMC 用量为 1.8% 时, PAA 吸水倍率达到最大 (733 g/g)。但当 CMC 用量继续增加, 聚合体系的粘度也将不断增大, 不利于形成有效的 CMC 接枝改性三维交联网状空间结构, 使得吸水倍

率急剧降低^[14]。所以 CMC 用量为 AA 质量的 1.8% 较为合理。

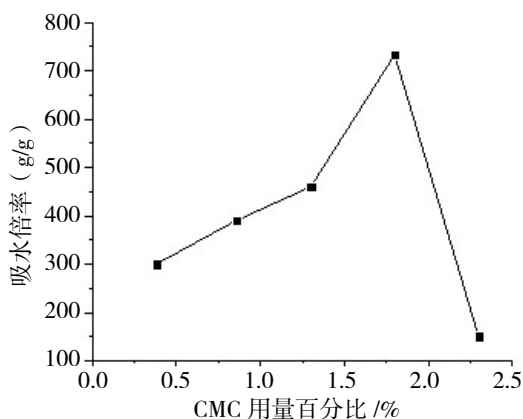


图 5 CMC 用量对 PAA 吸水倍率的影响

Figure 5 Influence of CMC dosage on water absorption rate of PAA

2.6 AMPS 改性 CMC/AA 用量对 PAA 吸水倍率的影响

图 6 为 AMPS 改性对 PAA 吸水倍率的影响。

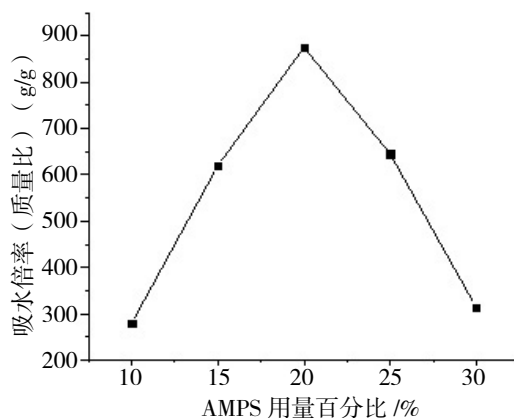


图 6 AMPS 改性 CMC/AA 用量对 PAA 吸水倍率的影响

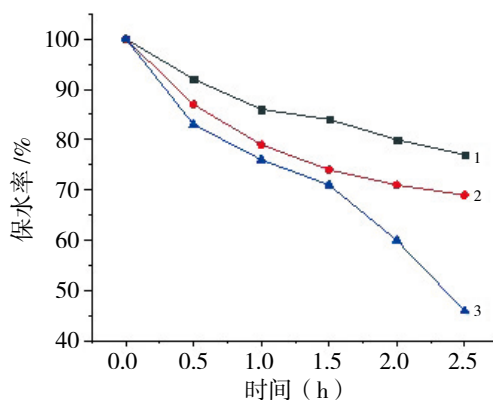
Figure 6 Effect of AMPS modified CMC/AA dosage on water absorption rate of PAA

由图可见，AMPS 用量增加至 20% 时，PAA 吸水倍率升高至 875 g/g，AMPS 用量继续增加至 30% 时，PAA 吸水倍率反而降低至 314 g/g。当加入 CMC 改性后，聚合体系已经变得粘稠，形成的三维网状块结构已较为合适，再加入 AMPS

引入磺酸基团可能导致基团碰撞频率的增加，考虑到协同效应的影响使得三维网状结构变得压缩与紧密，吸水时溶胀性减弱，所以 CMC/NVP 共同改性时，AMPS 最佳用量为丙烯酸质量的 20% 较为合适。

2.7 PAA 的保水率测定

图 7 为改性 PAA 保水性能，由图可见，改性 PAA 的保水性能随着时间的增加而减弱，温度不一样时，保水性能不同，随着温度的增加而减弱。当室温 20℃ 时，2.5 h 过后吸水树脂吸水倍率变为 567 g/g，保水率为 77%，而在 65℃ 下，2.5 h 后吸水树脂吸水倍率为 340 g/g，保水率为 46% [15]。由此可见，温度对吸水树脂保水能力影响比较明显，温度会影响氢键的稳定性，温度越高，氢键的数量越少，锁水能力减弱，保水能力降低，所以温度越低吸水树脂的保水性能越好。



1—20℃下的保水率，2—50℃下的保水率，3—65℃下的保水率

图 7 温度对 CMC 改性 PAA 保水性能的影响

Figure 7 Effect of temperature on water retention performance of CMC-modified PAA

2.8 PAA 的重复吸水性能测定

图 8 为 PAA 的重复使用性能研究。由图可见，PAA 吸水倍率随着烘干时间的增加总体呈现下降的趋势，但是第一次烘干后吸水倍率有明显的上升达到了 1200 g/g，这是由于树脂第一次吸水时，由于渗透压作用，树脂中有钠离子渗透到了水中，导致去离子水中钠离子浓度增加，将会降低树脂的吸水倍率与吸水速率，在以后的烘干吸水过程中，PAA 吸水倍率整体呈下降的趋势，烘干 4 次

以后，PAA 吸水倍率仍可达到 735 g/g，重复吸水率为 84%，可重复使用。

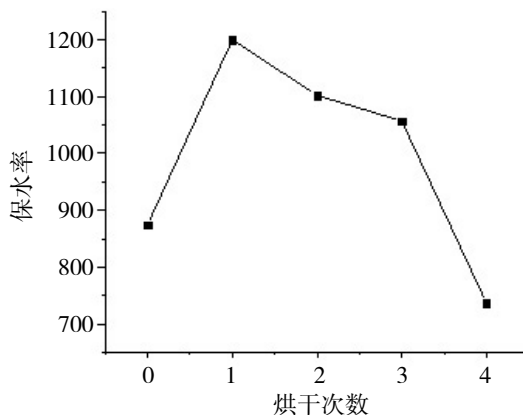
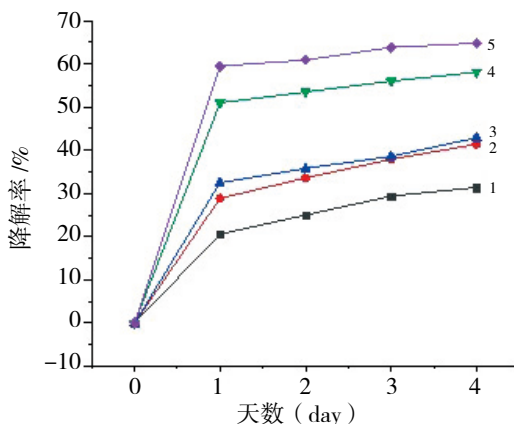


图 8 烘干次数对 PAA 重复吸水性能的影响

Figure 8 Influence of drying times on repeated water absorption performance of PAA

2.9 改性 PAA 的降解性能测定



1—0.05% 纤维素酶，2—0.1% 纤维素酶，3—0.2% 纤维素酶，

4—0.3% 纤维素酶，5—0.5% 纤维素酶

图 9 纤维素酶浓度对 PAA 降解性能的影响

Figure 9 Effect of cellulase concentration on degradation performance of PAA

图 9 考察了 CMC 改性 PAA 分别在 0.05% 至 0.5% 纤维素酶中的降解性能，PAA 在 0.05% 的纤维素酶中的降解速度较为平缓，4 d 后的降解率为 31.43%，

但随着纤维素酶浓度的升高,改性PAA的降解速度逐渐加快,在0.5%的纤维素酶中的降解率为64.8%,表明CMC改性能提高PAA的降解能力。

2.10 改性PAA和中药粉末对水果保鲜的影响

对比组,葡萄的脱粒率为35%,且袋子里有水露,葡萄表面水雾比较明显。但加入中草药与改性PAA吸水树脂复合材料保鲜剂中,葡萄的脱粒率仅为9%左右,袋子表面和葡萄上无水露,品质良好。

3 结论

(1) CMC和AMPS改性的PAA在去离子水中的吸水率从改成前的480多倍提高到改性后的900倍左右,且保水性能良好。由此可见CMC和AMPS改性,能提高丙烯酸树脂的吸水能力和保水性能。

(2) 改性PAA吸水烘干重复五次后,树脂的吸水倍率仍能保持在730 g/g左右,说明树脂具有很好的重复使用性能。

(3) CMC改性的PAA吸水树脂在纤维素酶中的降解率可达64.8%,表明树脂具有可降解性能,所以是环保材料。

(4) 改性PAA吸水树脂与中草药粉末复合材料,能防止水果在低温储存时水露生成,并抑制细菌的繁殖,从而起到保鲜水果的作用。

由此可见,改性PAA吸水树脂与中草药复合材料具有吸水、锁水和抗菌性能,可以作为水果保鲜剂,减少水果损耗。

参考文献

- [1] 马玉婷,王瑞环. 水果保鲜技术研究进展[J]. 山东化工, 2020, 49(20): 48-49.
- [2] Allais I, Letang G. Influence of mist chilling on post harvest quality of fresh strawberries Cv [J]. International Journal of Refrigeration, 2009, 32(6): 1495-1504.
- [3] Shuang Qian, Lulu Zhu, HanQing Liu, et al. Studies on Performaces of

- Lignin-based Water-absorbent Resin [J]. JiangSu Provincial Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, 2016.
- [4] Xu JH, Hong SM, Mu XK, et al. The preparation of lignin based superabsorbent and swelling behavior [J]. Petrochemical Technology, 2015, 44 (1): 103-108.
- [5] 张楠. 淀粉接枝/二元共聚改性聚丙烯酸基高吸水性树脂的制备及性能研究 [C]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- [6] 徐继红, 陶俊, 谭德新, 等. 微波辐射CMC接枝AA/AMPS高吸水树脂的制备 [J]. 涂料工业, 2011, 41 (10): 30-33.
- [7] 吴淑茗, 柯萍萍, 许心怡, 等. CMC接枝共聚制备高吸水性树脂的研究 [J]. 云南化工, 2018, 45 (8): 38-40.
- [8] 李杰, 丁彩霞, 马俐芳, 等. CMC接枝AA/NVP高吸水性树脂的合成及性能研究 [J]. 现代化工, 2006 (S1): 169-171+175.
- [9] 邓卫波, 申峻, 吴娟, 等. 羧甲基纤维素制备高吸水性树脂的研究 [J]. 应用化工, 2011, 40 (2): 206-209+214.
- [10] 王丹, 商士斌, 宋湛谦, 等. 羧甲基纤维素改性高吸水树脂合成及性能研究 [J]. 林产化学与工业, 2007 (5): 6-10.
- [11] 刘琴, 程存喜, 张铎严, 聚丙烯酸钠吸水树脂的合成及性能研究 [J]. 广州化工, 2017, 45 (11): 62-64.
- [12] 王晓东, 王仁远, 时钧. 丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚合成高吸水性树脂的研究 [J]. 石油炼制与化工, 1998, 29 (12): 13-16.
- [13] 谢建军, 梁吉福, 罗迎社. 丙烯酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸高吸水树脂的响应悬浮聚合及其吸收性能 [J]. 应用化学, 2011, 28: 1250-1255.
- [14] 刘翠云, 宋文生, 张玉清. 羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺高吸水树脂的制备 [J]. 广州化工, 2007 (3): 35-37.
- [15] 付渊, 务仁其木格. 羧甲基淀粉高吸水树脂保水性能研究 [J]. 广州化工, 2016, 44 (8): 81-82.

Preparation of Modified Polyacrylic Acid Water Absorbent Resin and Its Potential Application in Fruit Preservation with Chinese Herbal Medicine

Zhao Zijun Ding Xiaoke Deng Xueting Zhao Xianglong Li Chen
Huang Junyao Shi Yiyan Zhou Yuxin Chen Yihui

Chongqing Institute of Science, Chongqing Institute of Chemical Engineering, Chongqing

Abstract: In order to improve the water absorption capacity and degradation performance of acrylic acid water absorbent resin (PAA), modified polyacrylic acid (PAA) absorbent resin was prepared by aqueous solution polymerization with 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and natural degradable polymer carboxymethyl cellulose (CMC) as modifiers. The results showed that when the acrylic acid was 21%, the mass of AMPS, CMC, cross-linker and initiator were 20%, 1.8%, 0.02% and 2% of AA respectively, the water absorption rate of PAA absorbent resin in deionized water increased from 483 g/g to 875 g/g, and that in normal saline was 238 g/g. The degradation rate of modified PAA in cellulase was 64.8%. Thus, CMC and AMPS can improve the water absorption, salt resistance and degradation performance of PAA resin. At the same time, the composite material of modified PAA absorbent resin and traditional Chinese medicine powder can improve the shelf life of fruits and vegetables. The research results can provide a reference for the further research of fruit preservatives and a new idea for the development and application of water absorbent resin.

Key words: Super absorbent resin; Salt tolerance; Biodegradation; Fruit preservatives