

# 甘薯淀粉接枝共聚高吸水树脂的合成及在种子包衣上的应用研究

姜绍通, 周建芹, 赵妍嫣, 潘丽军

(合肥工业大学生物与食品工程学院, 合肥 230069)

**摘要:** 以甘薯淀粉为原料, 高锰酸钾为引发剂合成高吸水树脂, 并研究高吸水树脂作为种子包衣剂对种子发芽率的影响, 通过正交试验, 探讨了引发剂浓度、催化剂浓度等因素及皂化条件对高吸水树脂吸水率的影响。研究表明, 接枝共聚的最佳条件是: 淀粉 1 g, 丙烯酰胺 7.5 g, 糊化水 100 mL, 催化剂  $1.54 \times 10^{-2}$  mol/L, 引发剂  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L。最佳皂化条件为: 氢氧化钠用量 26 mL/(g 单体), 100 °C 水浴, 皂化 3 h。用制备的高吸水树脂做玉米种子包衣剂, 初步试验结果表明可有效提高种子发芽率。

**关键词:** 甘薯淀粉; 高吸水树脂; 吸水率; 发芽率

**中图分类号:** TQ 322; S632; S377

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2004)01-0207-04

## 0 引言

淀粉与烯类单体在引发剂的作用下接枝共聚可以制备出一种具有优异的吸水、保水性能的高分子材料——高吸水树脂。1974 年, G. F. Fanta 等<sup>[1]</sup>在前人合成淀粉接枝共聚物的基础上, 首先制得了高吸水树脂。此后各国相继开始了高吸水树脂的研究<sup>[2-4]</sup>, 日本、美国在这一领域一直处于领先地位。我国从 20 世纪 80 年代开始这方面的研究, 二十多年来, 已开发了多种高吸水树脂, 在应用方面的研究也有了一定的进展。高吸水树脂在农业、石油、医疗卫生等各方面都有广泛的用途<sup>[5,6]</sup>, 尤其是在农业方面, 如沙漠绿化、水土保持、土壤改良、苗木移栽等, 展示出良好的发展前景<sup>[7,8]</sup>。

本文以甘薯淀粉为原料, 采用价格低廉的 KMnO<sub>4</sub> 为引发剂, 探讨了引发剂浓度、催化剂浓度等因素对高吸水树脂吸水率的影响, 并确定了最佳皂化条件。采用制备出的高吸水树脂进行玉米种子包衣的初步试验, 结果表明可有效提高玉米种子发芽率。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 材料

高纯氮气, 合肥西城高技术有限公司; 甘薯淀粉, 安徽萧县金岗集团淀粉厂; 丙烯酰胺, AR, 北京化学试剂公司; N,N-甲叉双丙烯酰胺, AR, 北京邦定泰克生物技术公司; 高锰酸钾, AR, 中国上海金山区兴塔美兴化工厂; 其余试剂均为分析纯。

### 1.2 制备方法

将甘薯淀粉和蒸馏水放入四口烧瓶中进行预糊化。30 min 后, 降低体系温度, 向四口烧瓶中通入氮气, 然后依次加入引发剂、单体、交联剂以及催化剂, 接枝 2 h。加入 NaOH 溶液并升温进行皂化。皂化完成后, 冷

却, 调节 pH 值到 7, 用无水乙醇沉淀皂化物, 真空干燥即得高吸水树脂。

### 1.3 吸水率的检测方法

精确称量 0.1 g 左右样品 ( $m_1$ ) 置于 500 mL 烧杯中, 向烧杯中加入蒸馏水, 充分吸水后用 100 目的筛网 ( $m_2$ ) 过滤, 静置 1 h 后称质量 ( $m_3$ )。吸水率计算如下

$$\text{吸水率 (g/g)} = \frac{m_3 - m_2 - m_1}{m_1}$$

### 1.4 吸水速率的检测方法

精确称量 0.1 g 左右样品置于蒸馏水, 每隔一定时间, 测其吸水率。

### 1.5 接枝共聚正交试验

在单因素试验的基础上, 本文选定 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交表进行试验, 确定淀粉—丙烯酰胺接枝共聚物的最佳工艺参数。试验因素与水平因素见表 1。

表 1 接枝共聚因素水平表

Table 1 Factors and levels of graft copolymerization

水平	因素				
	A 淀粉用量 /g	B 单体用量 /g	C 糊化水用量 /mL	D 催化剂用量 /mol·L <sup>-1</sup>	E 引发剂用量 /mol·L <sup>-1</sup>
1	1	2.5	25	0.0046	0.0008
2	2	5	50	0.0077	0.0015
3	3	7.5	75	0.0123	0.0023
4	4	10	100	0.0154	0.0030

### 1.6 皂化正交试验

皂化时间、皂化温度、NaOH 的用量是影响接枝共聚物皂化效果的 3 个关键因素, 本文选定 L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>) 正交表进行试验。试验因素与水平因素见表 2。

表 2 皂化因素水平表

Table 2 Factors and levels of saponification

水平	因素		
	A 时间/h	B 温度/°C	C 碱用量/mL·(g 单体) <sup>-1</sup>
1	2	80	13
2	3	90	19.5
3	4	100	26

收稿日期: 2003-05-06 修订日期: 2003-10-10

基金项目: 淀粉深加工关键技术及应用研究 (No. 01703003); 安徽省十五攻关项目

作者简介: 姜绍通, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品加工方面的研究工作。合肥工业大学生物与食品工程学院, 230069

## 1.7 种子包衣方法

用高吸水树脂进行玉米种子包衣的方法参照有关文献<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝共聚正交试验结果分析

接枝共聚正交试验方案与结果分析如表 3、表 4 所示。

正交试验极差分析显示,影响接枝共聚的次要因素依次是单体用量(B),甘薯淀粉用量(A),糊化水用量(C),催化剂用量(D),引发剂用量(E)。

从表 4 可以看出,高锰酸钾引发接枝共聚的最优组合是  $A_1B_3C_4D_4E_2$ , 即最佳条件是:淀粉 1 g, 丙烯酰胺 75 g, 糊化水 100 mL, 催化剂  $1.54 \times 10^{-2}$  mol/L, 引发剂  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L。按上述最佳条件,做验证试验,所得树脂的吸水率为 1 127 g/g。

表 3 试验方案与试验结果

Table 3 Arrangements and results of the orthogonal experiments

试验序号	因素水平					试验结果	
	A	B	C	D	E	吸水率/g · g <sup>-1</sup>	
1	1(1)	1(2.5)	1(25)	1(0.0046)	1(0.0008)	0	
2	1	2(5.0)	2(50)	2(0.0077)	2(0.0015)	657	
3	1	3(7.5)	3(75)	3(0.0123)	3(0.0023)	617	
4	1	4(10)	4(100)	4(0.0154)	4(0.0030)	1013	
5	2(2)	1	2	3	4	0	
6	2	2	1	4	3	658	
7	2	3	4	1	2	958	
8	2	4	3	2	1	621	
9	3(3)	1	3		4	2	0
10	3	2	4	3	1	437	
11	3	3	1	2	4	300	
12	3	4	2	1	3	257	
13	4(4)	1	4	2	3	94	
14	4	2	3	1	4	610	
15	4	3	2	4	1	500	
16	4	4	1	3	2	335	

表 4 试验结果分析

Table 4 Analysis of the experimental results

	吸水率/g · g <sup>-1</sup>				
	A	B	C	D	E
$K_1^*$	571.5	23.5	323.5	456.2	389.5
$K_2^*$	559.2	590.5	353.2	418.0	487.5
$K_3^*$	248.5	593.5	462.0	347.2	406.5
$K_4^*$	384.8	556.5	625.5	542.8	480.8
R	323.0	567.0	302.0	195.6	98.0
主次因素	B A C D E				

### 2.2 皂化正交试验

甘薯淀粉—丙烯酰胺接枝共聚物经过碱皂化, 丙烯酰胺支链的—CONH<sub>2</sub> 转变成亲水性更强的—COON<sup>-</sup>a<sup>[10,11]</sup>, 吸水能力可以大大提高, 因此皂化条件的选取也是影响高吸水树脂吸水性能的关键因素。本文进行了皂化正交试验, 试验方案与结果见表 5, 试验结果分析见表 6。采用的接枝共聚条件为: 淀粉用量 5 g, 丙烯酰胺的量 5 g, 糊化水的量 50 mL, 引发剂浓度为 1.5 mmol/L, 催化剂用量为  $1.23 \times 10^{-2}$  mol/L, 接枝温度为 40 °C, 交联剂用量(占单体分数)为 1%。

由表 5 可以看出, 相同条件下制备的接枝共聚物在

不同条件下皂化, 吸水率相差很大。由此可见, 皂化也是影响树脂吸水率高低的一个重要因素。正交试验极差分析显示, 影响接枝共聚物皂化效果的次要因素是: 皂化温度(B), 碱用量(C), 皂化时间(A)。接枝共聚物皂化条件的最优组合是  $A_1B_3C_3$ , 即最佳皂化条件是: NaOH 的用量为 26 mL/(g 单体), 100 °C 水浴, 皂化 3 h。按上述最佳条件, 做验证试验, 所得树脂的吸水率为 795 g/g。

表 5 皂化正交试验方案与试验结果

Table 5 Arrangements and results of the orthogonal experiment

试验	因素			试验结果
	A	B	C	吸水率/g · g <sup>-1</sup>
1	1(2)	1(80)	1(13)	238
2	1	2(90)	2(19.5)	482
3	1	3(100)	3(26)	607
4	2(3)	1	2	576
5	2	2	3	450
6	2	3	1	716
7	3(4)	1	3	758
8	3	2	1	388
9	3	3	2	536

表 6 试验结果分析

Table 6 Analysis of the experimental results

	吸水率/ $g \cdot g^{-1}$		
	A	B	C
$K_1^{\uparrow}$	442.3	524	447.3
$K_2^{\downarrow}$	580.7	440	531.3
$K_3^{\downarrow}$	560.7	619.7	605
R	138.4	179.7	157.7
主次因素	B C A		

2.3 高吸水树脂的吸液性能

2.3.1 树脂的吸水速率

由图 1 可以看出, 吸水速率与树脂的粒度大小有关, 粒度越小吸水速度越快, 40 目粒度的树脂吸水速率比粒度为 30 目的树脂吸水速率快。这是因为粒度小的树脂, 比表面积大, 水容易向树脂颗粒内渗透。另外, 由图 1 也可以看出树脂吸水率  $Q_t$  与时间  $t$  满足指数关系:  $Q_t = Q_{eq} [1 - \exp(-kt)]^{[11]}$ , 其中  $Q_{eq}$  是树脂吸液平衡时的吸水率。树脂开始吸水后, 吸水率逐渐增加, 但吸水速率逐渐变慢, 最后树脂吸水达到饱和, 吸水率不再增加。

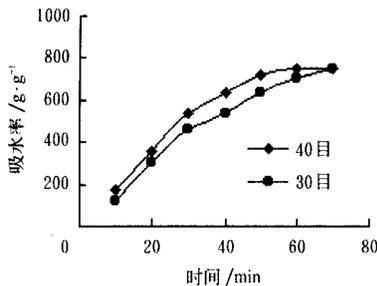


图 1 树脂吸水速率

Fig 1 Absorption rate of super absorbent resin

2.3.2 树脂的吸液率

树脂吸液率大小顺序为: 蒸馏水 > NaCl 溶液 > 合成血 > 合成尿。这是因为高吸水树脂在含有离子的溶液中的渗透压小于在蒸馏水中的渗透压; 并且由于同离子效应, 树脂中离子型基团 (-COONa) 的解离受到抑制, 接枝链间的静电斥力减小, 进而抑制了树脂网格的形成。由表 7 还可以看出, 树脂吸收 NaCl 等溶液后比吸收蒸馏水后容易失水。

另外, 树脂吸收蒸馏水后, 加压保水性也比较好, 4 000 r/min 离心 1 h 保水率 97% 以上。

表 7 树脂的吸液率

Table 7 Solution absorption rate of the resin

	蒸馏水	0.9% NaCl 溶液	合成尿	合成血
吸液率/ $g \cdot g^{-1}$	747	64	44	57
失水率/%	30	60	96	92.5

\* 常温下放置 96 h 后测定。

2.4 高吸水树脂在种子包衣剂中的应用

种子发芽试验条件如下: 发芽床采用培养皿, 每个培养皿内装入约 1/3~ 1/2 的干沙(干燥条件: 180 ℃, 2 h)。将包过衣的种子埋入沙中, 种子间隔一致, 每个培养皿放 8 粒, 12 个培养皿为一组(共设两组重复), 然后

每个培养皿内加 80% 自来水。把以上培养皿放入光照培养箱中, 培养箱参数设置如下: 25 ℃, 暗, 通风。每 3 d 加 1 次水, 共观察 7 d。第 7 天把玉米种子取出, 记录每个培养皿的发芽率, 并测量芽的株高, 植株净重, 径粗, 叶数, 根数。对照组与上面方法相同。试验结果为 100 粒种子求平均。

从表 8 可以看出, 包衣玉米种子的发芽率明显比未包衣玉米种子的发芽率高 10% 以上。高吸水树脂可以吸取沙土中的水分, 在种子周围形成一个小型“蓄水库”<sup>[12]</sup>, 为其提供水分, 所以有利于种子发芽率的提高, 且种子发芽率提高 10% 以上。

表 8 包衣玉米种子与未包衣玉米种子发芽与生长情况对照

Table 8 Comparison of the germination rate and growth characteristics between corn seeds and coated corn seeds

	发芽率/%	植株鲜质量/g	根数	径粗/cm	叶数
包衣种子	73.6	1.1	4.8	0.24	1.79
对照组	54	1.1	4.0	0.25	1.67

3 结论

1) 淀粉接枝丙烯酰胺的最佳工艺条件为: 淀粉 1 g, 单体 7.5 g, 糊化水 100 mL, 催化剂用量 5.4 mmol/L, 引发剂用量 1.5 mmol/L, 可制得吸水率为 1 130 g/g 左右的高吸水树脂。

2) 皂化过程中, 温度是影响树脂吸水率的最主要因素。最佳皂化条件为: NaOH 的用量 26 mL/(g 单体), 100 ℃ 水浴, 皂化 3 h。

3) 高吸水树脂用于玉米种子发芽试验的结果表明: 用高吸水树脂包衣的玉米种子比未包衣的玉米种子的发芽率提高 10% 以上。

[参考文献]

[1] 邹新禧 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 3-12

[2] 王解新, 陈建定 高吸水树脂研究进展[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 211-217.

[3] John L Garnett, Loo-Teck N G, Visay Viengkhou Grafting of methyl methacrylate to cellulose and polypropylene with UV and ionizing radiation in the presence of additives including CT complexes[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1999, 56: 387-403

[4] 周正刚, 李芮丽, 张世超, 等 膨润土-SAR 复合材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 151-153

[5] 张友松 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999, 183-196

[6] Hebeish A, Beliakova M K, Bayazeed A. Improved synthesis of poly(MAA)-starch graft copolymers[J]. J of Appl Polymer science, 1998, 68: 1709-1715

[7] Suda Kiatkamjornwong, Kanlaya Mongkolsawal, Manit Sonsuk. Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly[acrylamide-co-(maleic acid)] super ab-

- sorbent via irradiation [J] Polymer, 2002, 43: 3915 - 3924
- [8] 黄占斌, 张国桢, 李秧秧, 等 保水剂特性测定及其在农业中的应用[J] 农业工程学报, 2002, 18(1): 22- 26
- [9] 徐伟亮, 陈幼方, 吴国庆 种子包衣剂的合成和性能研究[J] 种子, 1999, 2: 11- 12
- [10] 黄明德, 阎学伟 淀粉接枝丙烯氰共聚物的微波皂化[J] 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 127- 128
- [11] Suda Kiatkam jornwong, N ispa Meechai Enhancement of the grafting performance and of water absorption of cassava starch graft copolymer by  $\gamma$  irradiation[J] Radiat Phys Chem, 1997, 49: 689- 696
- [12] 徐卯林, 张洪熙, 黄年生, 等 高吸水种子剂及其在水稻早育秧上的应用技术[J] 种子, 1998, 2: 61- 62

## Synthesis of sweet potato starch grafted copolymer super absorbent resin and its application to seed-coating

Jiang Shaotong, Zhou Jianqin, Zhao Yanyan, Pan Lijun

(College of Biology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230069 China)

**Abstract:** This paper describes the grafting of acrylamide onto sweet potato starch initiated by potassium permanganate and the effect of the graft copolymer on seed germination. Two orthogonal experiments were carried out to achieve the best graft and saponification conditions. The best graft conditions are that the quantity of starch, monomer, water and the concentration of catalyst, initiator are 1 g, 7.5 g, 100 mL,  $1.54 \times 10^{-2}$  mol/L, 1.5 mmol/L respectively. The best saponification conditions are that the quantity of NaOH, the saponifying temperature, the saponifying time are 26 mL/(g monomer), 100 °C, 3 h, respectively. The graft copolymer was used to coat corn seeds. The results showed that the germination rate of coated corn seeds was 10% higher than that of uncoated seeds.

**Key words:** sweet potato starch; super absorbent resin; water absorption; germination rate