

pH 敏感水凝胶 P(St-DVB-MAA) 合成及性能评价

蒋山泉, 李 强, 孙向卫*, 凌立新

(重庆文理学院水环境修复重点实验室, 重庆 402160)

摘要:以聚乙烯醇为分散剂, 过氧化苯甲酰为引发剂, 苯乙烯和 α -甲基丙烯酸为单体, 二乙烯基苯为交联剂, 在 80℃ 下, 采用自由基沉淀聚合法制备了 pH 敏感水凝胶 P(St-DVB-MAA) 通过傅里叶红外光谱和热重仪对聚合物进行了表征及结构分析, 研究了时间、pH、盐溶液对水凝胶 P(St-DVB-MAA) 溶胀行为的影响, 并重点探讨了水凝胶 P(St-DVB-MAA) 溶胀率和离子吸附能力的关系, 使用 P(St-DVB-MAA) 为基质的阳离子交换树脂对合成废水中的锌离子进行了吸附试验, 考察了离子交换性能。结果表明, P(St-DVB-MAA) 具有较好的 pH 响应性, 其溶胀率与离子交换吸附能力密切相关。

关键词:水凝胶; St-DVB-MAA 共聚物; 离子交换吸附; pH 响应

引言

环境敏感型水凝胶又称智能性水凝胶是一种主链或支链中含有亲水性基团, 并能吸附大量水分的具有三维网状结构的交联聚合物, 在外界发生环境变化时(如温度、电场、pH 值、光强度、离子强度、GSH 等物理或化学因素), 其凝胶物理形态或化学结构随之发生明显变化。许多科学工作者对智能水凝胶作了大量研究, 并将其应用到药物载体、医学诊断、组织材料、吸附分离等领域^[1~4]。

pH 敏感水凝胶是最重要, 也是被研究最为广泛的响应性水凝胶之一。通常情况下, 这种水凝胶的三维网络结构中含有可离子化的碱性或者酸性基团, 如羧基、磷酸基、胺基、磺酸基等。随着介质 pH 和离子强度的改变, 基团将发生电离和水解等可逆过程, 进而导致网络中的大分子链段间的氢键解离和形成, 产生不连续的溶胀体积变化。

α -甲基丙烯酸(MAA)因其合成的水凝胶材料体积溶胀度, 随 pH 变化而变化, 是经典 pH 敏感的智能材料合成单体; 苯乙烯(ST)不溶于水, 所连接的基团苯基具憎水性, 在自由基聚合物中可形成稳定高分子骨架; 苯乙烯系聚合物强度高, 在水溶液中可承受反复溶胀干缩过程。

本研究采用单体 α -甲基丙烯酸(MAA)和苯乙烯(ST), 交联剂二乙烯苯(DVB), 自由基沉淀共聚合 P(St-DVB-MAA), 探讨了溶液 pH 值、温度、时间等对聚合物溶胀行为影响, 并研究了聚合物溶胀性与聚合物离子交换行为的联系, 希望得到一种聚合物, 既具有 pH 敏感水凝胶特点以及金属离子吸附能力, 又具有一定结构强度且溶胀率适度。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)试剂: 苯乙烯(AR, ST 上海阿拉丁化学试剂有限公司); 二乙烯苯(AR, DVB 上海阿拉丁化学试剂有限公司); α -甲基丙烯酸(AR, MAA 天津市科密欧化学试剂开发中心), 聚乙烯醇(AR, PVA 天津市化学试剂三厂); 过氧化苯甲酰(AR, BPO, 沈阳市东兴试剂厂); 氢氧化钠(AR, NaOH); 氯化钠(AR,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.05.010

收稿: 2017-10-16; 修回: 2018-03-22;

基金项目: 重庆高校创新团队建设计划项目(CXTDX201601037); 重庆永川科委科技专项(YCSTC, 2016CB7002);

作者简介: 蒋山泉(1969—), 男, 副教授, 主要从事应用化学研究。E-mail: jiangshange@163.com;

* 通讯联系人: 孙向卫, 博士, E-mail: sunxiangwei@126.com.

NaCl,广州化学试剂厂);无水乙醇(AR,CH₃CH₂OH),N₂;蒸馏水。

(2)仪器:250mL 三口烧瓶;球形冷凝管;搅拌机;恒温水浴锅;烘箱;量筒;布氏漏斗及配套吸滤瓶。

1.2 P(St-DVB-MAA)的制备

单体 St 7mL、MAA 10mL、交联剂 DVB 1mL、引发剂过氧化苯甲酰 BPO 0.2g,搅拌溶解构成油相。分散剂 PVA 0.05g 加入 80mL 蒸馏水,于 80℃ 水浴中加热 3h 溶解。在 250mL 三口烧瓶中,加入上述配比的 PVA 水溶液和油相,置于 80℃ 的恒温水浴锅中边搅拌边升温,控制一定的搅拌速率(300r/min),通 N₂ 15min 后反应 4h。用蒸馏水、无水乙醇依次洗涤产品,以除去未反应的单体和分散剂,最后用布氏漏斗分离。产物在 60℃ 下烘干,得到交联 P(St-DVB-MAA)微球。

1.3 结构表征

1.3.1 结构表征 聚合物的结构采用红外光谱仪(产品用无水乙醇反复抽提、洗涤,重蒸水透析一周,粉碎研磨,用美国 NICOLET-15 型红外光谱仪,溴化钾压片)进行表征;

1.3.2 热重分析 用美国 TA 公司 Q500 热重分析仪。测量温度 30~600℃,升温速率 10℃/min,N₂ 流量 30mL/min。

1.4 性能测试

1.4.1 溶胀性能 对烘干的 P(St-DVB-MAA)微球凝胶,分别测试其在 pH=5、7、9 的缓冲液、蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中的吸水溶胀性。准确称取一定质量干凝胶 m_0 ,并置于 2000mL 烧杯中,加入 1000mL 待溶胀液体,间隔一定时间取出凝胶,用滤纸吸去凝胶表面水分,称取溶胀后水凝胶的质量 m_t ,计算不同时刻水凝胶的溶胀比[$SR=(m_t-m_0)/m_0$],绘制溶胀速率曲线^[5]。

1.4.2 吸附实验树脂的预处理 将一定量的 P(St-DVB-MAA)产品装填入交换柱内,使用浓度 20% NaOH 溶液浸泡 2h,然后用蒸馏水再次冲洗至中性。

1.4.3 树脂对锌离子交换吸附的测定

(1)采用 EDTA 滴定法测 P(St-DVB-MAA)对 Zn²⁺ 的交换能力

移取待测溶液 20mL,加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液 20mL,调节 pH 至 5~6,加 4 滴二甲酚橙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定 Zn²⁺ 浓度,当溶液有红色变为黄色,即为终点,记下此时 EDTA 标准溶液体积 V(L)。

(2)表征参数

a. 交换容量 A (mmol/g)

将一定量的材料与一定量已知浓度的溶液混合,搅拌均匀,经过一定时间,使之达到交换平衡^[5],按下式计算:

$$A = V(C_0 - C_1)/W$$

b. 脱除率 Q (%)

用滴定法测定交换前后溶液中锌离子的浓度,脱除率按下式计算:

$$Q = (C_0 - C_1)/C_0$$

其中,V 为溶液体积(L);C₀ 为交换前溶质的起始质量分数(mmol/L);C₁ 为交换后溶质的最终质量分数(mmol/L);W 为交换树脂的质量(g)。其中 A 表示的是每克材料交换溶质的质量分数,而 Q 表征的是溶液中溶质被脱除的百分数。

1.4.4 树脂交换能力再生 将交换锌离子后的材料用稀盐酸,NaCl 溶液反冲洗数次,最后用蒸馏水洗至中性,干燥至恒重。再按 1.4.2 的步骤测定其交换锌离子的能力。

2 结果与讨论

2.1 聚合物微球的红外谱图分析

由图 1 可知,在共聚反应后 1620cm⁻¹处的 C=C 吸收峰消失,在 2850、2930cm⁻¹处的 CH₂ 的伸缩

峰存在,在 1694cm^{-1} 处附近出现了羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,而位于 1453 、 1493 、 1619 、 1638cm^{-1} 的吸收峰对应于苯环的伸缩振动吸收峰,位于 700 、 758cm^{-1} 的峰为单取代苯环的特征吸收峰, 906 、 838cm^{-1} 的峰为双取代苯环的吸收峰, 1384cm^{-1} 处有异丙基的特征吸收峰出现, 3415cm^{-1} 处有一个较强的 OH 伸缩振动峰,以上结果说明单体 St、DVB、MAA 发生了共聚反应。



图 1 P (St-DVB-MAA) 红外光谱图
Figure 1 Infrared spectrogram of P (St-DVB-MAA)

2.2 热稳定分析

热重分析实验结果如图 2 所示,样品的初始分解温度 T_i (失重达 20% 时的温度) 为 340°C , 最终分解温度 T_f (失重达 80% 时的温度) 为 390°C , 最大热分解温度 T_{max} 为 460°C , 分解残渣率 (600°C 时剩余重量百分比) 几乎为零, 对应的 DSC 曲线在 430°C 处有一个吸收峰。由此可见, 水凝胶结构较为完整, 分解之前皆处于高弹态, 即水凝胶在常温下稳定存在。

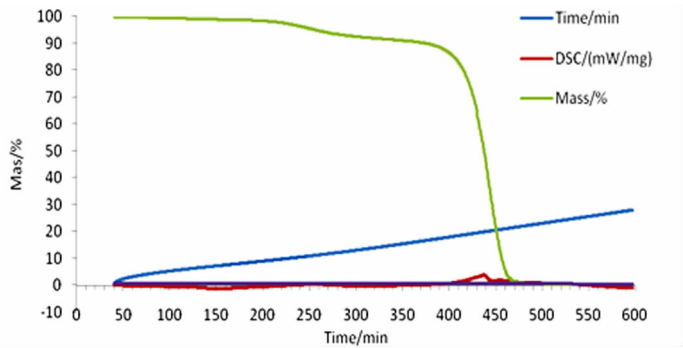


图 2 水凝胶 TGA 曲线
Figure 2 TGA curves of hydrogels

2.3 溶胀性

2.3.1 吸水溶胀 图 3 是烘干的 P(St-DVB-MAA) 水凝胶后不同介质 (纯水、0.9% 生理盐水) 中的溶胀动力学曲线。由图 3 可见, 凝胶的快速溶胀发生在 4h 以内, 4h 以后溶胀减慢, 24h 可达溶胀平衡。溶胀率控制在 5 倍以内, 这说明该凝胶既具有 pH 敏感凝胶特征, 又不过于亲水膨胀, 以致破坏凝胶机械强度。

在 0.9% 盐水中, 凝胶的溶胀率有明显降低, 这表明此类水凝胶的溶胀率受水中离子强度的影响较大。介质中离子强度增大, 水凝胶的溶胀率会降低, 这是由于反离子平衡了凝胶网络中的羧基, 降低了凝胶网络的静电斥力和水的渗透压, 限制了高分子链的吸水溶胀能力^[6]。

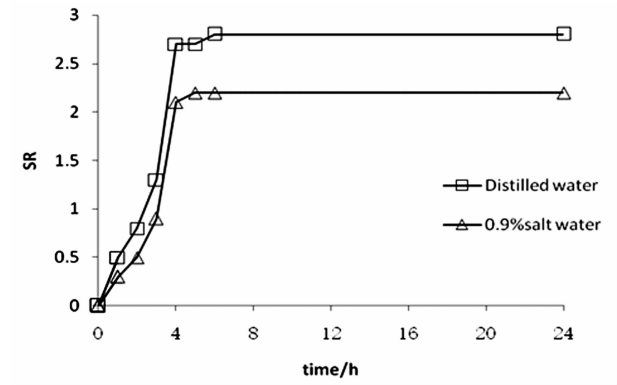


图 3 时间对溶胀率的影响

Figure 3 Swelling rate of the hydrogels with time

2.3.2 pH 响应 图 4 为 18℃ 时, P(St-DVB-MAA) 水凝胶在 6 h 内不同 pH 值的溶胀曲线。由图 4 可知, 水凝胶溶胀率与 pH 值呈正相关, 当 pH=5 时, 溶胀率为 1.8; 当 pH 为 9 左右时, 溶胀率接近 5; 在 pH=7 时, 溶液呈中性溶胀率稳定在 2.7。水凝胶表现出 pH 敏感性, 憎水的苯乙烯长链的存在使得溶胀率远小于文献报道的 pH 敏感水凝胶的溶胀率。在酸性条件下, 聚合物分子中离解出来的羧基离子 ($-\text{COO}^-$) 与水溶液中的 H^+ 结合成羧基 ($-\text{COOH}$), 使聚合物网络链间的作用 (氢键作用) 大于聚合物链段水解作用; 随着介质 pH 增大, 水溶液的 H^+ 浓度减小, 羧基 ($-\text{COOH}$) 逐渐离解, 少量的 H^+ 在聚合物分子之间起到桥联作用, 所以溶胀率随之增大; 而在弱碱性条件下, H^+ 浓度减少, 羧基逐渐离解成羧基离子 ($-\text{COO}^-$), 聚合物网络分子链间的氢键作用很微弱, 而高分子链与水分子之间的作用加强, 使得凝胶向水溶液扩展^[7]; pH 继续增大, 聚合物电离程度越高, 凝胶链间的排斥作用越强, 分子链与水分子之间的作用进一步强化, 使得凝胶网络由于亲水舒展而溶胀率持续增大。

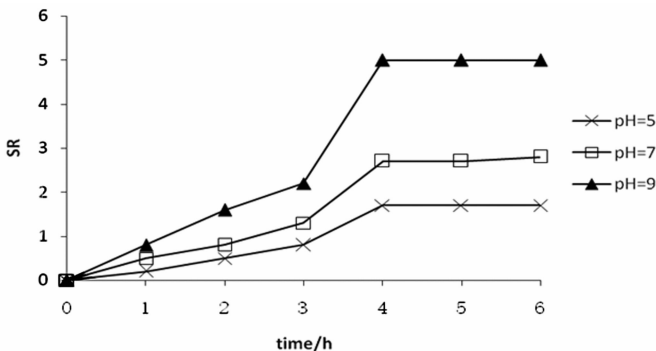


图 4 pH 对溶胀率的影响

Figure 4 Swelling rate of the hydrogels with pH

2.3.3 pH 对离子交换吸附的影响 应用自制的金属离子交换柱, 以 P(St-DVB-MAA) 水凝胶微球为填料, 对含有 Zn^{2+} 的水溶液 (10.0 mmol/L ~ 100.0 mmol/L) 进行吸附交换实验, 经 EDTA 滴定法检测水凝胶对 Zn^{2+} 的吸附能力, 所得结果见图 5。

从图 5 可看出, 聚合物对溶液中 Zn^{2+} 的交换容量和脱除率随溶液 pH 的升高而增加, 在 pH=2~6 时表现明显, 树脂对溶液中 Zn^{2+} 的脱除率从 20% 升至 80%, pH 低于 6 脱除率和交换容量迅速降低, 由此可见, pH 太低不适于聚合物交换吸附; 通过控制溶液的酸碱性, 可以使 Zn^{2+} 吸附或解吸, 从而达到净化废水的作用。

该水凝胶对 Zn^{2+} 的去除由两种因素组成: (1) 聚合物与金属离子发生了离子交换, 羧基氧参与 Zn^{2+}

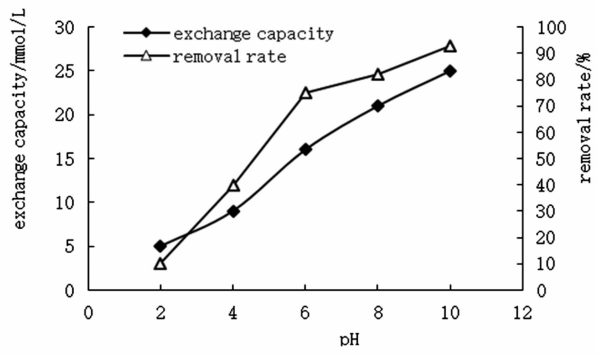


图 5 pH 对交换性能的影响

Figure 5 The influence of pH on the exchange performance

的络合配位反应,形成以配位键为主的高分子金属络合物,使溶液中金属浓度降低,聚合物中原有的阳离子被排斥、替换进入溶液中;(2)聚合物形成交联的网状多孔结构,金属离子进入网孔中,因静电引力而部分被吸附,其中离子交换是主要因素^[8];在酸性溶液中树脂吸附量小的原因是由于此时溶液中存在大量 H^+ 取代了 Na^+ ,与羧基氧以共价键方式结合,降低了电负性,影响了树脂对金属离子的吸附;溶液 pH 过高时,聚合物对金属离子的去除率超过预期水平,但并非全部是聚合物的作用,而是由于 Zn^{2+} 在碱性条件下水解作用加强,产生了氢氧化锌沉淀。事实上,在 Zn^{2+} 溶液中调高 pH($\text{pH} > 10$)常出现浑浊现象,为保持实验连贯性,一般不做处理。

聚合物在碱性条件下交换容量增加是交换、吸附和沉淀反应共同作用的结果。综合考虑交换容量和脱除率, $\text{pH} > 6$ 时,得到的处理结果较为理想,此时 P(St-DVB-MAA)的交换容量大于 15.0mmol/g,脱除率接近 80%。

pH 升高,凝胶溶胀,吸附能力提高,pH 降低,凝胶体积萎缩,金属离子易于离去。

该离子交换聚合物属于凝胶型聚合物,聚合物溶胀后形成高分子 P(St-DVB-MAA)网络;在酸性环境中,羧基会形成氢键,氢键会将凝胶中的大分子链段连接起来使凝胶的网络收缩,阻止水分子从溶液中进入凝胶网络内部,这时其溶胀率较低,金属离子的吸附率较低^[9,10];羧基在碱性环境下,存在形式会发生变化,羧基被电离为羧基,这样羧基在酸性环境中建立的氢键被破坏,凝胶网络便会溶胀,网络中网孔尺寸增大,很容易就接纳了水分子的进入。水中的金属离子也会进入水凝胶的内部网络之中,这样溶液中的金属离子数量就会减少。污水中的金属离子得到去除,同样也改变了凝胶所处溶液的环境,凝胶的结构再次收缩,将刚才吸胀的水溶液释放到酸性溶液环境中,使吸附的金属解吸,从而富集并收集这些金属离子^[11~12]。

3 结论

以 PVA 为分散剂,BPO 为引发剂,利用亲水性不一的两种单体 MAA、St 和交联剂 DVB,通过自由基沉淀聚合制成 pH 敏感的 P(St-DVB-MAA)高分子微球水凝胶。该水凝胶具有敏感的 pH 响应性,溶胀率和离子吸附能力伴随 pH 值变化而变化,采用这种材料作为阳离子交换树脂填料,对锌离子具有良好的吸附性能;由于该水凝胶材料对 pH 敏感,可以通过调节溶液 pH 值,控制离子交换水凝胶的溶胀度,进而影响离子交换和去除,强化对溶液金属离子的吸附和富集能力;离子交换吸附能力随 pH 变化而变化,可以认为吸附能力和溶胀率均为该水凝胶 pH 响应特性。

参考文献:

[1] Peppas N A, Bures P, Leobandung W, et al. Eur J Pharmac Biopharmac, 2000, 50(1): 27~46.

- [2] Coviello T, Matricard P, Marianecchi C, et al. J Controlled Release, 2007, 119(1): 5~24.
- [3] Shen X P, Shamshina L J, Berton P, et al. Green Chem, 2016, 47(9): 53~75.
- [4] 杨猛,周树柏,刘凤岐. 化工科技,2015,23(1):66~71.
- [5] 杨珊,尹艳丽. 化工新型材料,2017,45(1):212~215.
- [6] 陈松伟,江永波,孙建中等. 高校化学工程学报,2009,23(4):644~649.
- [7] 瞿冰,方亮晶,肖惠宁,何北海,钱丽颖. 高分子材料科学与工程,2015, 31,(4):17~25.
- [8] 仇月双. 湿法冶金,2013, 32 (2):109~111.
- [9] Fang T Y, Wang B, Liang C Z, Xie Y P, Lu M G, Huang Y w. Fine Chem,2015,32(12):1334~1336.
- [10] Wang S, Russo T, Qiao G, et al. J Mater Sci, 2006, 41(12): 474~7482.
- [11] 李璐,文秀芳,皮丕辉,程江,杨卓如. 精细化工,2006,23(6):527~531.
- [12] 周晓咪,孙晓然. 化学世界,2013(12):747~750.

Preparation and Performance of pH Sensitive (St-DVB-MAA) Hydrogels

JIANG Shan-quan, LI Qiang, SUN Xiang-wei*, LING Li-xin

(Chongqing key Laboratory of Environment & Materials Remediation, Chongqing University of
Art and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract: In this paper, polyvinyl alcohol as dispersing agent, Benzoyl peroxide as initiator of polymerization, Divinyl benzene as cross-linking agent, Styrene and 2-Methylpropenoic acid as monomer, pH sensitive P(St-DVB-MAA) hydrogel were prepared by suspension polymerization on 80°C. The structures, components and properties of the prepared composite microgels were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA). The effects of time, pH and salt solution on the swelling behavior of P(St-DVB-MAA) were investigated, and the relationship between the swelling rate and ion adsorption capacity of hydrogels was also discussed. The experiment of ion exchange was conducted by resin to deal with Zinc ions in the solution. The results show that P (St-DVB-MAA) has a good pH responsiveness, and its swelling rate is closely related to ion exchange adsorption capacity.

Key words: Hydrogels; St-DVB-MAA copolymer; Ion exchange adsorption; pH-sensitivity