

聚天冬氨酸互穿网络树脂的合成 及敏感性研究

卢静琼¹, 高成云¹, 赵彦生^{2*}

(1. 太原科技大学化学与生物工程学院, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:以聚乙烯醇和接枝 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)的聚琥珀酰亚胺(KPSI)为原料,在水体系中利用一步互穿法合成了改性聚天冬氨酸/聚乙烯醇互穿网络(KPAsp/PVA IPN)吸水性树脂,并对其 pH 敏感性、温度敏感性进行了研究。结果表明,该新型可生物降解吸水性树脂对温度较为敏感,40℃时吸水倍率最高。在 pH 为 2~12 之间有 pH 敏感性,且在 pH 为 4 和 9 时达到峰值。采用红外光谱(FI-TR)、扫描电镜(SEM)对吸水性树脂的结构及表面形态进行表征,并用热重分析仪(TGA)测定其热稳定性。

关键词:聚天冬氨酸;聚乙烯醇;互穿网络;pH 敏感性;温度敏感性

中图分类号:TQ316.33+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0133-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.030

Research on synthesis and sensitivities of polyaspartic acid IPN resins

LU Jing-qiong¹, GAO Cheng-yun¹, ZHAO Yan-sheng^{2*}

(1. School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A modified polyaspartic acid/polyvinyl alcohol interpenetrating network (KPAsp/PVA IPN) absorbent resin is synthesized by one-step interpenetrating method in aqueous system using polysuccinimide grafted 3-aminopropyltriethoxysilane (KH-550) and polyvinyl alcohol as raw materials. The sensitivities of KPAsp/PVA IPN absorbent resin on pH and temperature are investigated. The results show this resin has good sensitive to temperature and exhibits the highest water absorbency at 40℃. The resin demonstrates pH sensitivity in a pH range of 2-12 and the swelling ratio achieves a maximum value when pH is 4 and 9, respectively. The resin's thermal stability is analyzed by TGA and its structure and surface morphology are characterized by SEM and FT-IR.

Key words: polyaspartic acid; polyvinyl alcohol; interpenetrating network; pH sensitivity; temperature sensitivity

吸水性树脂又叫水凝胶、超强吸水剂,是一类含有强亲水性基团(羧基、氨基等)的新型水溶胀性高分子材料,可吸收自身质量数百至上千倍的去离子水,同时保持其三维网络结构不溶解^[1]。目前报道的吸水性树脂大多为丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)系,这类吸水性树脂不可生物降解^[2],为环境不友好材料,大大限制了吸水性树脂的应用范围。而聚天冬氨酸是一种生物相容及可生物降解的无毒无害的高分子聚合物^[3],但是单纯的聚天冬氨酸(PASP)吸水性树脂组成单一、结构简单且耐盐性较差。聚乙烯醇(PVA)是水溶性高分子聚合物,无毒且生物相容性好,可生物降解^[4],聚乙烯醇分子含有大量的羟基,可以改善吸水性树脂的耐盐性。

互穿网络(Interpenetrating Polymer Networks, IPN)是指将 2 种或 2 种以上聚合物通过网络互穿

缠结而形成的一类独特的聚合物共混物^[5]。互穿网络可以有效地提高不同聚合物之间的相容性,改善吸水性树脂的综合性能,因而得到了国内外研究者的广泛关注^[6]。笔者以改性的聚天冬氨酸(KPAsp)和聚乙烯醇为原料制备互穿网络(IPN)吸水性树脂,并对其敏感性进行研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚琥珀酰亚胺(PSI),实验室自制^[11];N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、聚乙烯醇(PVA)、戊二醛,均为分析纯,天津市光复科技发展有限公司生产;氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)、盐酸,均为分析纯,天津市化学试剂三厂生产; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),质量分数为 98%,阿拉丁试剂公

收稿日期:2017-11-10;修回日期:2018-04-18

作者简介:卢静琼(1975-),女,博士,讲师,主要从事高吸水性树脂相关理论、制备、性能及应用方面的研究,jqlu1975@163.com;赵彦生(1962-),男,博士,教授,主要从事智能高分子理论、性能及应用方面的研究,通讯联系人,zhaoyansheng@tyut.edu.cn。

司生产。

1.2 吸水性树脂的合成

将 2 g PSI 溶于 20 mL DMF 中,加入 90 μL KH-550,50 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 h,用无水乙醇沉析、洗涤,干燥后得接枝 KH-550 的 PSI(KPSI)。

将 2 g KPSI 分散在 20 mL 蒸馏水中,与一定浓度的 PVA 溶液混合,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下,逐滴加入 2 mol/L 的 NaOH 溶液以水解 KPSI,保持 pH 为 10 稳定约 4 h,水解反应完成前 0.5 h 加入戊二醛(与 PVA 的摩尔比为 3.38%),将产物置于 75 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中继续反应 2 h 后用无水乙醇萃洗,50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥得到全互穿 KPA_{sp}/PVA IPN 吸水性树脂。

1.3 吸水性树脂的表征

红外光谱(FT-IR)分析:利用日本岛津-8400S 红外光谱仪进行 FT-IR 分析,扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} ,采用溴化钾压片法对吸水性树脂的干燥粉末进行 FT-IR 测试。

扫描电镜(SEM)分析:利用英国 TESCAN 公司的 MIRA3 型扫描电镜观察吸水树脂表面形态,样品以干燥的吸水性树脂粉末喷金处理。

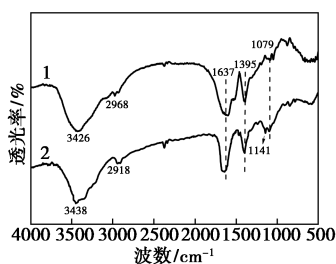
热稳定性测试(TGA):利用日本岛津 TGA-50 热重分析仪进行热稳定性测定,升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 流量为 100 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 红外光谱分析

KPA_{sp} 吸水性树脂和 KPA_{sp}/PVA IPN 吸水性树脂的红外光谱图如图 1 所示。



1—KPA_{sp};2—KPA_{sp}/PVA IPN

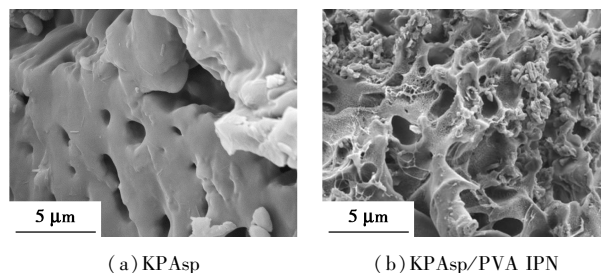
图 1 KPA_{sp} 和 KPA_{sp}/PVA IPN 吸水性树脂的红外光谱图

由图 1 中曲线 1 可以看出,3 426 cm^{-1} 和 2 968 cm^{-1} 处分别为 N—H 和 —CH₂— 键振动吸收峰;1 637 cm^{-1} 和 1 395 cm^{-1} 处较强吸收峰则是 C=O 的对称和非对称伸缩振动吸收峰;1 079 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰。由图 1 中曲线 2 可

以看出,除了具有曲线 1 中的吸收峰外,在 3 438 cm^{-1} 处出现较宽的吸收峰,是由聚乙烯醇中羟基的 O—H 键的伸缩振动与 KPA_{sp} 中的 N—H 键的伸缩振动叠加所形成,在 1 141 cm^{-1} 出现的 C—O—C 键吸收峰表明全互穿树脂网络中存在戊二醛交联 PVA 后形成的醚键,由此可知 KPA_{sp} 和 PVA 之间形成 IPN 结构。

2.1.2 扫描电镜分析

KPA_{sp} 和 KPA_{sp}/PVA IPN 吸水性树脂的扫描电镜图如图 2 所示。



(a) KPA_{sp}

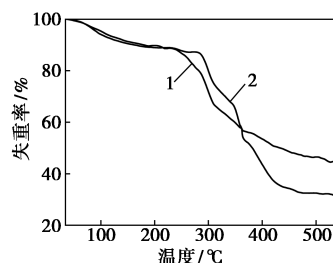
(b) KPA_{sp}/PVA IPN

图 2 KPA_{sp} 和 KPA_{sp}/PVA IPN 吸水性树脂的 SEM 照片

由图 2 可以看出,KPA_{sp} 树脂表面比较光滑,孔洞较少,而 KPA_{sp}/PVA IPN 树脂的孔密度增加,树脂表面粗糙度明显增大。这种孔洞结构是由于 KPA_{sp} 和 PVA 各自通过独立的聚合机理,相互之间按自己的反应立体交联,导致聚合物链相互缠结形成较精细的孔,因而树脂比表面积增加,其溶胀倍率增大。

2.1.3 热重分析

KPA_{sp} 和 KPA_{sp}/PVA IPN 吸水性树脂的 TGA 图如图 3 所示。



1—KPA_{sp};2—KPA_{sp}/PVA IPN

图 3 KPA_{sp} 和 KPA_{sp}/PVA IPN 吸水性树脂的 TGA 图

从图 3 中可以看出,温度在低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时 2 种树脂皆有失重,为树脂表面自由水及内部结合水挥发所致;当温度升高到 244 $^{\circ}\text{C}$ 和 286 $^{\circ}\text{C}$ 时,KPA_{sp} 和 KPA_{sp}/PVA IPN 吸水性树脂的 TGA 曲线急剧下

降,表明吸水性树脂此时开始分解,从对比分析可以看出, KPAsp/PVA IPN 的分解温度要远远高于 KPAsp,表明树脂中引入了 PVA 分子后, KPAsp 的热稳定性显著提高。由于 PVA 的引入,—OH 数量大大增加,网络中的氢键数量增加,树脂中大分子间作用力增强,从而分解温度升高。

2.2 敏感性分析

2.2.1 pH 敏感性分析

37℃下, KPAsp/PVA IPN (KPAsp 与 PVA 质量比为 1:0.5) 吸水性树脂溶胀行为随 pH 的变化曲线如图 4 所示。

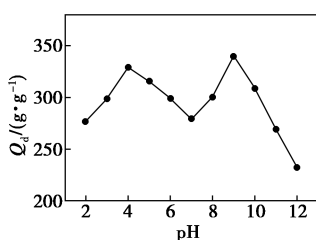


图 4 KPAsp/PVA IPN 吸水性树脂在不同 pH 介质中的吸液倍率

由图 4 可以看出,当 pH 分别为 4 和 9 时, KPAsp/PVA IPN 互穿网络树脂吸液值达到峰值, pH 介于 5~9 之间吸液倍率较低。当 pH<4 时, KPAsp 树脂中主要的带电基团是质子化的—NH₃⁺, 由于 Cl⁻ 的屏蔽效应,—NH₃⁺ 之间的静电斥力降低,从而导致树脂的溶胀倍率降低。随着 pH 的升高, Cl⁻ 的屏蔽效应降低,—NH₃⁺ 之间的静电斥力增强,树脂的溶胀倍率升高, pH=4 时这种静电斥力最大,因此树脂的吸液倍率也达到最高。当 pH 为 7.0 时,羧基和氨基均未电离,—NH—、—COOH 与—OH 之间的氢键作用使树脂形成一种较为紧密网络结构,因而树脂不易溶胀。pH 进一步升高时,聚合物链上—COOH 电离为—COO—,—COO—基团之间的静电斥力使得树脂溶胀倍率升高, pH=9.0 时达到最高。当 pH>9.0 时,树脂内—COO—被 Na⁺ 所屏蔽,导致—COO—基团之间的静电斥力减小,从而使树脂的溶胀倍率降低。

2.2.2 温度敏感性分析

KPAsp/PVA IPN (KPAsp 与 PVA 质量比为 1:0.5) 吸水性树脂溶胀行为与水温度之间的关系曲线如图 5 所示。

由图 5 可以看出,随着水温度升高,树脂吸水倍率呈先增后降趋势。温度为 40℃ 时树脂吸液性能最优,但当水的温度继续升高时,树脂的吸水性能逐

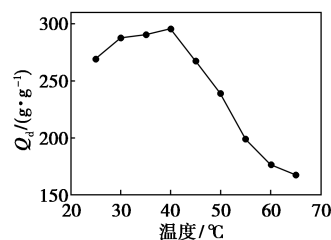


图 5 KPAsp/PVA IPN 吸水性树脂在不同温度下的吸液倍率

步下降。原因是当吸液温度较低时,聚合物的链段处于收缩弯曲的状态,其孔隙率较低,容纳的水分子数量较少,所以树脂的吸水倍率不高。而随着水温度的升高,分子链热运动增加,其链段较舒展,吸液倍率增大;但温度过高易引起分子链分解,造成网络结构坍塌,吸水倍率下降。

3 结论

通过简易的方法在水溶体系中成功制备了可生物降解的改性聚天冬氨酸/聚乙烯醇互穿网络吸水性树脂。将 PVA 引入到互穿网络中有效地提高了 KPAsp 树脂的热稳定性, KPAsp/PVA IPN 吸水性树脂具有显著的 pH、温度敏感性,在 pH=4 和 9、温度为 40℃ 时溶胀倍率最高,该性能极大地扩大了吸水性树脂的应用领域。

参考文献

- [1] Zohuriaan-Mehr M J, Pourjavadi A, Salimi H, *et al.* Protein- and homo poly (amino acid)-based hydrogels with super-swelling properties[J]. *Polym Adv Technol*, 2009, 20: 655-671.
- [2] Zhang J P, Wang Q, Wang A Q. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites [J]. *Carbohydr Polym*, 2007, 68: 367-374.
- [3] Gyarmati B, Némethy Á, Szilágyi A. Reversible response of poly(aspartic acid) hydrogels to external redox and pH stimuli [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 8764-8771.
- [4] Wan Ngah W S, Kamari A, Koay Y J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads [J]. *Int J Biol Macromol*, 2004, 34: 155-161.
- [5] Esen A B, Vera A F, Larisa A B. Swelling behaviour of a nonionic poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) gel in a linear poly(acrylic acid) solution [J]. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 431-435.
- [6] Hu X, Lu L L, Xu C, *et al.* Mechanically tough biomacromolecular IPN hydrogel fibers by enzymatic and ionic crosslinking [J]. *Int J Biol Macromol*, 2015, 72: 403-409.
- [7] 赵彦生, 郭美娟, 刘永梅, 等. 高聚合度聚琥珀酰亚胺的制备及其应用 [J]. *化工新型材料*, 2009, 37(10): 49-51. ■