

腐植酸钠/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶的合成及脱色性能研究*

易菊珍, 李海萍, 马玉倩, 潘玉萍, 张黎明
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 以过硫酸铵为引发剂、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、*N*-异丙基丙烯酰胺单体和腐植酸钠为原料, 用溶液聚合交联法合成了温敏腐植酸钠/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (SH/PNIPA) 系列水凝胶。用红外光谱分析仪对其内部相互作用进行了研究, 并用紫外可见分光光度计对水凝胶吸附-解吸亚甲基蓝的性能进行了测试。实验结果表明凝胶中 SH 与 PNIPA 形成了氢键; 凝胶对亚甲基蓝 (MB) 的吸附和解吸能力受腐植酸钠的含量、亚甲基蓝的起始浓度和温度的影响; 每克干的 SH0.03 凝胶最大可吸附亚甲基蓝 10.8 mg。

关键词: 腐植酸钠; 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺; 水凝胶

中图分类号: O636.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 01-0059-04

腐植酸类物质是生物体在微生物的生物化学作用和地球-地质化学作用下产生的复杂降解产物^[1-2], 是一种可再生资源。它广泛存在于土壤、湖泊、河流、海洋和泥炭、褐煤、风化煤中^[1], 是一种无定型的高分子化合物。腐植酸类物质含有羟基、羧基、胺基等多种官能团^[3], 以及氨基酸、维生素、酶类和多种微量元素, 其主要元素组成为 C、H、O、N 和 S^[2,4]。腐植酸类物质在我国储量极为丰富, 成本低廉, 并在多个方面有着应用潜力, 如医药、油田阻水剂、环境工程、陶瓷工业、农业肥料、土壤改良剂等等^[5-7]。

关于对腐植酸类物质的开发利用, 我们曾报道了腐植酸钠/聚丙烯酰胺系列水凝胶^[8]和腐植酸钠/聚丙烯酰胺/粘土系列水凝胶^[9], 并研究了其溶胀性能和流变性能等。

作为系列报道之一, 本实验引入温敏单元合成了腐植酸钠/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (SH/PNIPA) 系列温敏水凝胶, 并研究了其在水中的溶胀性能及其在亚甲基蓝 (MB) 溶液中的脱色性能。亚甲基蓝是制造和纺织染色工业所排放的污染物, 探讨使用低廉而有效的色素吸附剂来吸附亚甲基蓝而减少环境污染是很有意义的课题。而 PNIPA 作为温敏聚合物引入是为了探讨了凝胶体系作为色素吸附剂的合适使用环境和温度条件。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

N-异丙基丙烯酰胺购自百灵威化学技术有限公

司; 过硫酸钾、NaOH 等为广州化学试剂厂分析纯试剂; 腐植酸钠购自天津市瑞金特化学品有限公司; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 购自德国 Merck-Schuchardt 试剂厂。红外光谱分析仪 Nicolet 210, 美国 Nicolet 公司; 紫外可见分光光度计 TU-1810, 北京普析通用仪器有限公司。

1.2 凝胶的制备

在反应试管中加入一定量的腐植酸钠 (SH), *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPA), 交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 和引发剂过硫酸铵 (APS), 然后加入一定浓度的 NaOH 溶液, 通入氮气 20 min 并密封管口。25 °C 反应 24 h 后取出产物切成小粒, 用蒸馏水反复冲洗后置于 60 °C 真空干燥箱中干燥直至恒质量, 得干凝胶。分别就 NaOH 浓度、交联剂用量、SH 含量等 4 个影响因素进行正交实验探索, 以凝胶产率作为评价依据决定最佳条件。编号为 SH0.03, SH0.06, SH0.10 的样品的 NIPA 为 1.0 g, SH 分别为 0.03, 0.06, 0.10 g, 其它条件, APS 的质量分数为 1.3%、MBA 为 3.0%、NaOH 为 1.0%。

1.3 在水中的溶胀性能

准确称取质量为 m_1 的干凝胶放入烧杯中, 加入蒸馏水, 室温静置待溶胀平衡, 取出用滤纸将表面多余的水吸去后准确称量为 m_2 。则溶胀比 SR 按下式计算:

$$SR = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

* 收稿日期: 2007-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20704044); 广东省自然科学基金研究团队资助项目 (039184)

作者简介: 易菊珍 (1972 年生), 女, 讲师; E-mail: cesyjz@mail.sysu.edu.cn

通过测定不同温度下的溶胀比,以 SR 对温度作图,可确定凝胶的相变温度 $LCST^{[10]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成条件

经实验探索,合成凝胶的最佳条件为:①引发剂 APS 质量分数为 1.3%;交联剂 MBA 质量分数为 3.0%;② SH 质量分数介于 3%~10%,10% 凝胶产率最佳;SH 过少,反应不完全;过多,则合成凝胶中会包含有部分未反应的 SH,须浸泡较长时间;③ NaOH 溶液浓度为 0.5%~1.0%。

2.2 红外光谱对相互作用的分析

通过红外技术检测了 SH0.10 凝胶 (a)、单体 NIPA (b) 和纯 SH (c) 的红外吸收光谱。在纯 SH 的 IR 谱中, 1585 cm^{-1} 为 COO^- 不对称伸缩振动, 1387 cm^{-1} 为 COO^- 对称伸缩振动,这对双峰是羧酸盐的特征峰^[11]。 1030 cm^{-1} 为芳香醚键 Ar-O-C 反对称伸缩振动, 1111 cm^{-1} 为醇的 C-O 伸缩振动。这可表明纯 SH 中有羧基钠,芳香醚,酚羟基,醇羟基,羰基等含氧官能团,并有直接连接氧原子的芳香结构。SH0.10 中 1111 cm^{-1} 处的芳香醚键吸收峰,比纯 SH 中的芳香醚键吸收峰 (1104 cm^{-1}) 明显向高波数方向移动且峰形变宽,这说明 NIPA 和 SH 之间形成氢键。与纯 SH 相比,SH0.10 图谱中的羧基钠双峰也移向高波数 (1629 和 1664 cm^{-1}),这说明 SH 和 NIPA 结合后由于氢键的生成使 C=O 与芳香体系共轭程度下降,从而使化学键加强。

比较 NIPA 和 SH0.10 图谱后可见: 3079 cm^{-1} 处吸收峰为 NIPA 中 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,形成凝胶后,在 SH0.10 图谱中此峰消失,同时 SH0.10 中出现 2935 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_2-$ 不对称伸缩振动吸收峰,表明 NIPA 单体通过打开 C=C 双键发生聚合反应再交联而形成 SH0.10 凝胶。 3300 cm^{-1} 为 NIPA 中酰胺基 $-\text{NH}$ 伸缩振动吸收峰,在 SH0.10 中此吸收峰明显变宽,且宽于纯 SH 中 $-\text{OH}$ 峰;同时, 1665 cm^{-1} 为 NIPA 中酰胺基中 C=O 的伸缩振动峰,在 SH0.10 中移向低波数,表明 NIPA 中 NH 和 C=O 分别与 SH 中的 C=O 和 $-\text{OH}$ 形成氢键。因此,凝胶中 PNIPA 与 SH 之间相互作用为分子间氢键。

2.3 溶胀比 SR 的测定

图 1 为对系列 SH/PNIPA 凝胶在不同温度的蒸馏水中达到溶胀平衡时的溶胀比。由图可见,随温度升高,各凝胶的溶胀比逐渐下降,在某一温度处,凝胶 SR 值发生突变,溶胀比下将趋于平缓,

则此点所对应温度即为该凝胶的相转变温度 $LCST^{[10]}$,SH/PNIPA 系列水凝胶的 $LCST$ 为 $32\sim 34\text{ }^\circ\text{C}$,与纯的 PNIPA 凝胶的 $LCST$ 接近,表明凝胶中引入少量亲水的 SH 组分使 SR 略有提高,对 $LCST$ 降低效果不明显^[10]。

SH/PNIPA 水凝胶内含有对温度敏感的交联的 PNIPA 分子链,溶胀比的大小与凝胶网络内 PNIPA 分子链的构象有关。当温度低于 $LCST$ 时,凝胶网络内 PNIPA 分子链舒张,凝胶在水中充分溶胀,随着温度的升高,交联网络所吸附的自由水被释放,使溶胀比下降,当温度继续升高到 $LCST$ 时,网络内 PNIPAAm 分子链收缩卷曲而使凝胶网络失去与分子链内亲水端基形成氢键的结合水,溶胀比下降缓慢,凝胶从溶胀进入消溶胀状态。

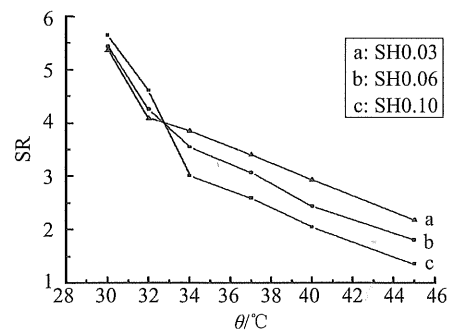


图 1 不同 SH 含量的凝胶在蒸馏水中溶胀比与温度的关系曲线

Fig. 1 Swelling ratio of hydrogels in distilled water at different temperatures

2.4 凝胶对亚甲基蓝 (MB) 吸附性能的研究

2.4.1 SH 含量对吸附性能影响 图 2 为 3 种不同 SH 含量的干凝胶在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下的亚甲基蓝蒸馏水溶液中的脱色测试结果。由图 2 可见,3 种凝胶对亚甲基蓝吸附量随时间增加匀速增长后达到平衡,吸附速率大致相等,达到吸附平衡时凝胶对 MB 吸附量大小顺序为:

$$\text{SH0.03} > \text{SH0.10} > \text{SH0.06}$$

SH/PNIPA 水凝胶脱色过程中包含吸水溶胀和吸附 MB 两个过程,两种方式共存并相互竞争。由于凝胶中的 SH 在溶胀时电离,大部分 Na^+ 与水结合而进入凝胶外部的溶剂中,凝胶内部带负电荷,而亚甲基蓝为阳离子染料,两者可通过正负电荷作用力结合在一起,吸附能力随 SH 含量增大而增大,同时,由于凝胶溶胀性能在室温下随 SH 含量增大而减少,因此 SH0.03 对 MB 的吸附量应该最小,SH0.10 对 MB 的吸附量最大。但是本实验结果是 SH 含量最小的 SH0.03 对 MB 的吸附量最大,吸附量高达每克干凝胶吸附 10.8 mg MB,而 SH 含量

最大的 SH0.10 对 MB 的吸附量中等。原因可能是由于凝胶内 SH 与 MB 的离子相互作用力强于 SH 与 PNIPA 之间的氢键作用力, 凝胶溶胀后部分 SH 与 PNIPA 之间的氢键断裂, 释放出的 SH 携带络合的 MB 进入溶液中, 导致 SH 含量高的凝胶对 MB 的吸附量降低。因此, 以上结果表明凝胶内合适的 SH 含量对吸附能力的影响至关重要。

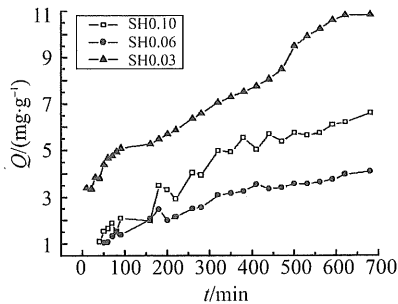


图 2 SH 含量对 SH/PNIPA 水凝胶吸附 MB 的影响
Fig. 2 MB adsorption kinetics curves in distilled water at 25 °C for SH/PNIPA hydrogels with different SH contents

2.4.2 温度对亚甲基蓝吸附的影响 选取 SH0.10 干凝胶, 测试其在室温 25 °C 和 37 °C 时对相同浓度的 MB 水溶液的吸附性能的影响, 结果如图 3。图 3 中显示室温下 SH0.10 凝胶对 MB 的吸附量均明显大于 37 °C 时的吸附量, 这是由于当温度低于 LCST 时, 凝胶在水中充分溶胀, 聚合物网络打开程度增大, 对 MB 的吸附也就变大; 当温度高于 LCST 时, 水凝胶收缩失水, 发生相分离, 容易使凝胶分子中的染料 MB 释放出来, 吸附量也就减小。因此, 低温有利于吸附更多色素。

2.4.3 不同起始浓度对吸附性能的影响 将 SH0.10 干凝胶分别置于 $1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.745 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝水溶液中, 室温 25 °C 下测其吸附性能。实验结果表明, 随着 MB 初始浓度越大, 凝胶在平衡时吸附 MB 色素越多, 表明阳离子的 MB 与带负电荷的凝胶间存在正负电荷吸引力。因此, MB 起始浓度越高, 吸附 MB 也越多。

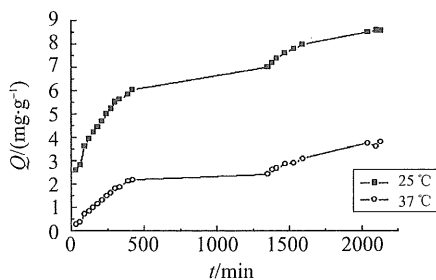


图 3 SH0.10 水凝胶在不同温度下对 MB 的吸附曲线
Fig. 3 MB adsorption kinetics curves of SH0.10 hydrogel at 25 °C and 37 °C

2.5 亚甲基蓝解吸性能的研究

为进一步了解凝胶与色素之间的相互作用以及影响色素吸附的主要因素, 将吸附平衡的凝胶置于蒸馏水中, 研究凝胶对亚甲基蓝的解吸性能。

2.5.1 SH 含量对解吸性能影响 图 4 显示了室温下 3 种吸附平衡的凝胶在蒸馏水中释放亚甲基蓝的情况, 其释放量大小顺序为:

$$\text{SH0.10} > \text{SH0.06} > \text{SH0.03}$$

即 SH0.10 吸附色素比 SH0.06 多, 释放的也较多, 达到了吸附量的 20%, 而 SH0.03 吸附最多, 释放量最少, 约为吸附量的 5%。由此结果可知, 凝胶内物理吸附与化学吸附共存, SH0.10 和 SH0.06 两种凝胶对染料的吸附主要是通过物理吸附和氢键等较弱作用与聚合物骨架相结合的, 这两种吸附结合力均较弱, 染料易脱吸, 而 SH0.03 凝胶内除了以上两种吸附作用力外, 还有 SH 与亚甲基蓝之间的正负离子作用力, 由于离子之间的结合较紧密, 染料不容易释放出来, 因而其凝胶释放率最低。因此, 凝胶内 SH 含量越高, 对色素的解吸量越大。

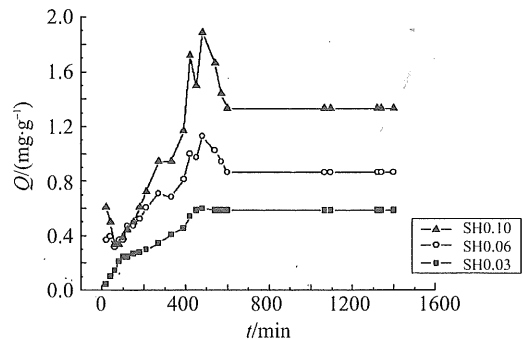


图 4 不同 SH 含量的 SH/PNIPA 水凝胶在蒸馏水中解吸曲线

Fig. 4 MB desorption kinetics curves in distilled water at 25 °C for hydrogels with different SH contents

2.5.2 不同温度对解吸性能的影响 取在相同浓度的 MB 溶液中吸附平衡的 SH0.10 两组凝胶, 分别在 25 °C 和 37 °C 下测试其在蒸馏水中对 MB 解吸情况, 实验结果显示, SH0.10 凝胶在 37 °C 时释放量较少, 约为吸附量的 2.5%, 明显低于 25 °C 下 MB 的释放量 (约为吸附量的 11%), 即凝胶在 25 °C 时对 MB 的吸附量大, 释放量也大。因此低温有利于凝胶对染料的吸附和解吸。

2.5.3 不同 MB 起始浓度对解吸性能的影响 将在不同 MB 起始浓度下达到吸附平衡的 SH0.10 凝胶置于室温蒸馏水中, 测试其解吸性能, 实验结果表明, 凝胶在较高起始 MB 浓度 ($c_1 = 1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液中吸附平衡后在蒸馏水中对 MB 的释

放量要小于低浓度 ($c_2 = 0.745 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中吸附平衡后的释放量, 即吸附量越多, 平衡时释放量就越小, 这是因为凝胶在较低色素溶液中以物理吸附为主, 吸附的色素容易释放, 而凝胶在较高浓度色素溶液中的吸附包括物理吸附和一部分化学吸附, 由于化学吸附的作用力越强, 所吸附的色素不容易释放, 造成释放量较小。凝胶到达释放平衡时的时间为 350 min 左右, 说明 MB 溶液的初始浓度只对释放量有影响, 对达到释放平衡的时间没有影响。高 MB 起始浓度有利于凝胶吸附色素, 低 MB 起始浓度有利于吸附平衡的凝胶解吸色素。

3 结 论

(1) 以过硫酸钾为引发剂、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、丙烯酰胺单体和腐植酸钠为原料, 用溶液聚合法合成温敏腐植酸钠/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺系列水凝胶。IR 光谱表明凝胶内 SH 与 PNIPA 之间形成了氢键。

(2) 溶胀性能测试表明系列水凝胶都具有温度敏感性, 其相变温度与纯 PNIPA 凝胶接近。

(3) 凝胶对亚甲基蓝 (MB) 的吸附和解吸量受腐植酸钠的含量、亚甲基蓝的起始浓度和温度的影响; 合适的腐植酸的含量对凝胶吸附和解吸影响至关重要, 低温有利于凝胶对染料的吸附和解吸。每克干的 SH0.03 凝胶最大可吸附 MB 10.8 mg。

参考文献:

- [1] 曾宪成, 成绍鑫. 腐植酸的主要类别[J]. 腐植酸, 2002(2): 4-6.
ZENG Xian-cheng, CHENG Shao-xin. Classification of humic acid[J]. Humic Acid, 2002(2): 4-6.
- [2] ABBT-BRAUN G, LANKES U, FRIMMEL F H. Structural characterization of aquatic humic substances—The need for a multiple method approach[J]. Aquatic Sciences, 2004, 66: 151-170.
- [3] 费秀鲁, 陈宇飞. 风化煤腐植酸多种改性的机理探讨

- [J]. 腐植酸, 2001(2): 22-23.
FEI Xiu-lu, CHEN Yu-fei. Studies on the modified weathering humic acid[J]. Humic Acid, 2001(2): 22-23.
- [4] 关骏良, 杨海恩. 腐植酸的药用价值[J]. 中药材, 1999, 22(8): 430-431.
GUAN Jun-liang, YANG Hai-en. Medical value of humic acid[J]. Chinese Medicine Materials, 1999, 22(8): 430-431.
- [5] 谢晓锐, 易菊珍, 张黎明. 医用腐植酸类物质的研究展望[J]. 腐植酸, 2006(4): 1-5.
XIE Xiao-rui, YI Ju-zhen, ZHANG Li-ming. Prospects in the humic substance for medical applications[J]. Humic Acid, 2006(4): 1-5.
- [6] LI A, WANG A Q. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite[J]. Eur Polym J, 2005, 41: 1630-1637.
- [7] ZHANG J P, LI A, WANG A Q. Study on super-absorbent composite. V. Synthesis, swelling behaviors and applications of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate/attapulgite superabsorbent composite[J]. Polym Adv Technol, 2005, 16: 813-820.
- [8] 易菊珍, 梁子倩, 张黎明. 腐植酸钠/聚丙烯酰胺水凝胶吸水性能的研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2007, 46(2): 36-40.
YI Ju-zhen, LIANG Zi-qian, ZHANG Li-ming. Studies on sodium humate/polyacrylamide hydrogels; Synthesis and water-absorption properties[J]. Acta Sci Natur Univ Sunyatsen, 2007, 46(2): 36-40.
- [9] 易菊珍, 梁子倩, 张黎明. 腐植酸钠/聚丙烯酰胺/粘土杂化水凝胶的研究[J]. 高分子学报, 2007(6): 545-553.
YI Ju-zhen, LIANG Zi-qian, ZHANG Li-ming. Studies on sodium/humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels[J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(6): 545-553.
- [10] 刘红宇, 杨建国, 吴承佩. *N*-异丙基丙烯酰胺共聚物/粘土纳米复合水凝胶的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 114-117.
LIU Hong-yu, YANG Jian-guo, WU Cheng-pei. Synthesis and performance of NIPA-copolymer/clay nanocomposite hydrogels[J]. Polym Mater Sci Eng, 2005, 21(2): 114-117.
- [11] 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭, 等. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 87-94.

Synthesis and Decoloring Properties of Sodium Humate/Polyisopropylacrylamide Hydrogels

YI Ju-zhen, LI Hai-ping, MA Yu-qian, PAN Yu-ping, ZHANG Li-ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A series of sodium humate/polyisopropylacrylamide (SH/PNIPA) hydrogels was synthesized by solution polymerization using acrylamide and sodium humate (SH) as raw materials, ammonium persulfate (APS) as the initiator and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as the crosslinker. Their swelling property and decoloring property were examined. Experiment results show that there exist hydrogen bonding between SH and PNIPA; the absorption and desorption of methylene blue (MB) for hydrogels were influenced by temperature, initial MB concentration and SH content. The maximum absorption capacity was 10.8 mg MB per gram of SH/PNIPA gel.

Key words: sodium humate; polyisopropylacrylamide; hydrogel