

聚天冬氨酸/海藻酸钠高吸水树脂的合成与评价

马娇娇 谭天伟* 凌沛学

(北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 利用化学交联法制备聚天冬氨酸与海藻酸钠半互穿型高吸水树脂, 所得产物并不改变原有的可降解等性质, 经筛选测试确定海藻酸钠的最佳复配比例为 4%, 这一比例的半互穿产物在纯水中的溶胀率比纯聚天冬氨酸树脂提高 21.9%, 经傅立叶红外等分析发现合成的半互穿高吸水树脂仍然存在交联聚天冬氨酸的网络结构, 海藻酸钠的特征基团也有相应特征吸收。SEM 观察到海藻酸钠的加入提高产物树脂的孔径大小, 增加孔的数量, 说明树脂提高了对水的吸附和溶胀能力。

关键词: 聚天冬氨酸; 海藻酸钠; 高吸水树脂; 半互穿; 溶胀率

中图分类号: TQ050.4

引 言

聚天冬氨酸(PASP)是典型的对环境和生态无害的绿色聚合物, 具有吸水倍率高, 吸水保水性好, 可生物降解, 降解产物对环境和机体不产生不良影响等特点, 已经被广泛应用于水处理剂^[1]、日用化学品^[2]、石油开采^[3]、农业^[4]、医药^[5]等领域。

国内外对聚天门冬氨酸的合成方法及应用研究已十分活跃, 已有工业化装置投入生产^[6]。文献报道中也有很多关于聚天冬氨酸衍生物的研究。Nakato^[7]将聚琥珀酰亚胺(PSI)同十二烷胺反应, 合成了十二烷胺疏水改性的聚天冬氨酸, 通过疏水改性的程度来调节聚合物的降解速度。廖志银等^[8]将天冬氨酸与氨基丁酸共聚, 在聚天冬氨酸的母体材料中嵌入氨基丁酸结构, 改进了聚天冬氨酸的性质, 使其降解速率具有可控性, 急性毒性和皮肤刺激性实验说明其为无毒材料并对皮肤无刺激性。

但报道中鲜有将聚天冬氨酸与材料进行共混的研究, 因此本文考虑以亲水性、可生物降解、生物相容性好的海藻酸钠为线性组份、以交联型聚天冬氨酸为网络结构, 在反应体系中制备了一种新型半互穿网络结构聚电解质高吸水树脂, 在保留聚天门冬

氨酸高吸水树脂原有性质前提下, 进一步提高其吸水溶胀性能。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

天冬氨酸, 江苏常茂精细化学品有限公司; 己二胺, 分析纯, 上海化学试剂一厂; 海藻酸钠(AGS), 分析纯, 上海试剂公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、甲醇、NaCl、NaOH, 分析纯, 北京化工厂。

滤袋自制; DF-101 型恒温加热磁力搅拌器, 巩义市英峪予华仪器厂; DZG-403 型恒温鼓风干燥箱, 天津天宇机电有限公司; 3100 型傅立叶红外光谱仪, 美国 Varian; S-570 型扫描电子显微镜, Hitachi。

1.2 吸水树脂的合成

将 2 kg 的天冬氨酸粉末和 1.474 kg 85% 的磷酸倒入 5 L 的捏合机, 在抽真空(真空度为 0.09 MPa)以及 200 °C 的温度条件下进行缩合聚合反应 4.5 h。将所得产品依次用甲醇和蒸馏水洗涤至中性, 在 85 °C 的温度条件下真空干燥, 得到纯度大于 98.00% 的 PSI 淡黄色固体。

将 1 g PSI 和海藻酸钠溶于 28 mL DMF, 均匀分散, 以此为原料采用亲核反应, 用交联剂己二胺($m_{\text{PSI}}: m_{\text{己二胺}} = 1:0.06$)交联 PSI, 形成半互穿产物。在常压和室温条件下, 用亲水性溶剂乙醇和水对产物进行沉淀和洗涤, 洗去剩余溶剂、交联剂或未反应的原料。采用透析、过滤、离心等分离方法分离, 进行下一步反应。

用体积比 1:1 的乙醇和水混合溶液分散后滴加

收稿日期: 2009-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(20636010)

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: twtan@mail.buct.edu.cn

1 mol/L 的 NaOH 溶液, 40 °C 恒温加热, pH 值保持在 8 ~ 10 之间进行水解, 充分水解 12 h 后烘干产品, 研磨成粉末。

1.3 树脂的性能测试及结构表征

采用茶袋法, 温度 (23 ± 2) °C、湿度 50%, 测定半互穿高吸水树脂在去离子水中的溶胀比。选用直径为 400 mm 的圆形收口 300 目尼龙滤袋, 按下列公式^[9]计算溶胀率。

$$Q_t = \frac{m_t - m_0 - m_s}{m_s}$$

其中 Q_t 为 t 时刻产物溶胀率; m_t 为 t 时刻茶袋及产品总质量, g; m_0 为 t 时刻空白茶袋质量, g; m_s 为待测样品干重, g。

将样品真空干燥 KBr 压片, 红外光谱分析其化学结构, 扫描波长范围是 4000 ~ 400 cm^{-1} 。

半互穿高吸水树脂和单纯的聚天门冬氨酸高吸水树脂真空干燥喷金, 扫描电子显微镜观察样品表面形态。

2 结果与讨论

2.1 半互穿高吸水树脂溶胀动力学分析

如图 1 显示高吸水树脂在去离子水中的溶胀比随时间的变化曲线, 看出产物溶胀的一般规律: 在高吸水树脂溶胀的最初阶段, 曲线斜率较大, 溶胀率增长速度非常快, 之后曲线斜率逐渐减小, 增长速度变慢, 在开始的 2 h 内溶胀率可以达到最大溶胀率的 50% 以上, 最终达到平衡状态, 即达到饱和溶胀比。高吸水树脂吸水 8 h 以后, 溶胀基本达到平衡。24 h 以后溶胀率开始下降。从表观上看, 由于树脂从水凝胶变成了溶胶。这主要因为树脂交联聚合程度较低, 随着浸泡时间延长, 从微观结构上说, 键与键之间的作用力变小, 高分子网络结构开始疏松, 因而造成树脂 24 h 后的溶胀率下降。

先在 5% ~ 30% (均为质量分数) 的较大范围内初步筛选较优比例, 根据实验结果, 缩小筛选范围, 获得最优比例。从图 1(a) 中还可以看出, 对比未复配海藻酸钠和复配比例为 10% ~ 30% 之间的产物的溶胀率, 随着海藻酸钠复配量的增加, 溶胀率随之减少, 但比例 5% 产物的溶胀率比空白产物有所增加。

对海藻酸钠复配比例较小的高吸水树脂的溶胀率进行分析, 溶胀结果如图 1(b) 所示。除符合上述高吸水树脂的一般溶胀规律之外, 实验发现海藻酸

钠复配量的最佳比例。复配量 4% 产物的溶胀率最大, 两侧比例的最大溶胀率逐渐减少, 但均大于空白产品, 复配量为 8% 产品的溶胀率接近空白产品。

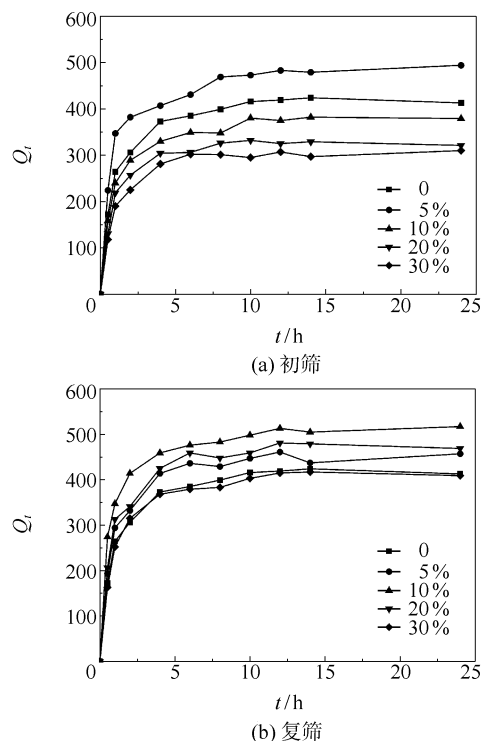


图 1 AGS 复配比例的筛选

Fig. 1 Selection of the loading of sodium alginate (AGS)

分析原因是, 未交联的海藻酸钠本身并不吸水, 当海藻酸钠复配比例较大 (10% ~ 30%) 时, 随比例的增加, 产物中的聚天冬氨酸高吸水树脂的比例相应减少, 而主要的吸水溶胀结构——聚天冬氨酸网络结构相应减少, 其吸水溶胀能力下降。聚天门冬氨酸高吸水树脂作为一种离子型高吸水树脂, 其溶胀能力受自身的化学和物理结构的影响非常大。一般来说, 当网络结构中含有越多的可离子化的功能基团时, 其溶胀程度应有所增加, 当加入比例较小时 (小于 10% 时), 产品中溶胀结构——聚天冬氨酸的网络结构仍然为主要部分, 但由于海藻酸钠的结构中含有一 OH、—COONa 等亲水性基团, 亲水性基团的引入, 提高产物的亲水性, 因而产物的溶胀率有所提高。

2.2 高吸水树脂化学成分分析

如图 2 所示, PASP 的红外光谱图中在 1567 cm^{-1} 处的特征峰代表了羧酸根阴离子的不对称伸缩振动, 1653 cm^{-1} 处比较明显的特征峰代表了酰胺功能基团中的羰基的伸缩振动, 1567 cm^{-1} 和 1653

cm^{-1} 的吸收峰, 它们分别证明了在聚天门冬氨酸高吸水树脂产品中含有带负电荷的羧酸根离子、以及非离子型的酰胺基团这两个重要的功能基团。此外, 1406 cm^{-1} 处存在的另一个尖形吸收峰, 为羧酸根阴离子的对称伸缩振动, 也证明了羧酸根离子的存在。在 1716 cm^{-1} 处的特征峰代表了羧酸功能基团中的羰基的伸缩振动, 而由于羧基中的羟基的伸缩振动引起的吸收峰在 $3500 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 的广域范围内。而酰胺功能基团中的亚氨基的伸缩振动则在 $3460 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 或 $3320 \sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ 的广域范围内产生吸收峰。

相应在半互穿产物中 1551 cm^{-1} , 1401 cm^{-1} 表明含有带负电荷的羧酸根离子的振动, 1708 cm^{-1} 处的强特征峰代表羧酸功能基团中的羰基的伸缩振动。在 $3500 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 的广域范围内依然存在羟基的伸缩振动引起的吸收峰。 $3460 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 或 $3320 \sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ 的广域范围内仍然存在酰胺功能基团中亚氨基的吸收峰。由于半互穿 PASP/AGS 的产品中, 海藻酸钠中也存在羧基、羟基等基团, 在相应的峰值上, 透过强度强于空白聚天门冬氨酸高吸水树脂。

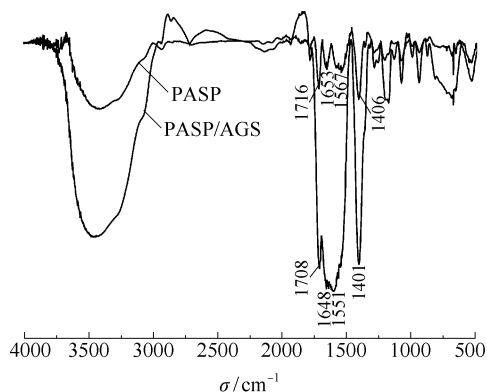


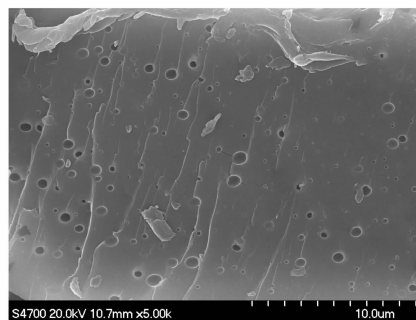
图2 两种高吸水树脂的红外扫描图

Fig. 2 FT-IR Spectra of polyaspartic acid (PASP) and the semi-interpenetrating polymer network

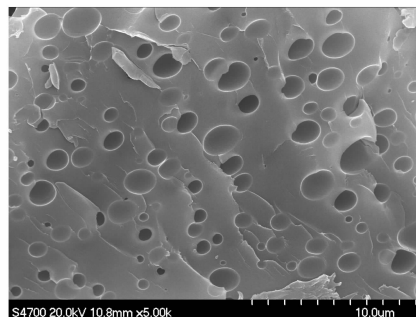
2.3 PASP/AGS 和 PASP 高吸水树脂的表面形貌

多孔高吸水树脂的溶胀能力与树脂固体中的孔隙有关。多孔结构引起了水份进入聚合物网络结构的扩散速度增大, 即产品的吸水速度 (溶胀速度) 加快。高吸水树脂内部形成高度相互连接的多孔结构, 因此比表面积增大使得产品在短时间内可以吸收大量水分。如图3为空白聚天门冬氨酸高吸水树脂和复配海藻酸钠的半互穿高吸水树脂的扫描电镜照片, 经过冷冻干燥的处理, 原来的孔隙结构被保留下

来。在放大相同倍数的照片上显示, 图3(b)中孔的数量要明显多于图3(a), 从孔径的大小上看图3(b)中孔的直径也要大于图3(a)。说明在合成过程中加入的海藻酸钠对吸水树脂的孔径产生了一定的影响, 这也进一步解释了半互穿高吸水树脂的溶胀率大于聚天门冬氨酸高吸水树脂这一结论。



(a) PASP



(b) PASP/AGS

图3 PASP 和 PASP/AGS 半互穿高吸水树脂电镜图

Fig. 3 SEM Images of polyaspartic acid (PASP) and the semi-interpenetrating polymer network

3 结论

(1) 利用化学交联法制备了海藻酸钠/聚天门冬氨酸半互穿高吸水树脂。红外分析表明 PASP/AGS 高吸水树脂中交联 PASP 网络结构和海藻酸钠的存在, SEM 照片显示半互穿的高吸水树脂表面孔的数量大于聚天门冬氨酸树脂, 且孔径大于聚天门冬氨酸树脂。

(2) 通过测试筛选出复配海藻酸钠质量分数 4% 为较优比例, 这一比例的半互穿高吸水树脂的溶胀率比 PASP 高吸水树脂溶胀率提高了 21.9%。

参考文献:

- [1] 熊蓉春, 董雪玲, 魏刚. 绿色生物高分子聚天门冬氨酸的合成及其阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2001, 21(1): 17-20.

Xiong R C, Dong X L, Wei G. Synthesis and scale inhi-

- bition of polyaspartic acid as a green polymer[J]. Industrial Water Treatment, 2001, 21(1): 17-20. (in Chinese)
- [2] Wood L L. Copolymers of Polyaspartic acid;US 5502117 [P]. 1996-03-26.
- [3] 韶晖,冷一欣,蒋俊杰,等. 新型绿色钻井降粘剂——聚天冬氨酸[J]. 江苏石油化工学院学报,2002,14(1): 4-6.
- Shao H, Leng Y X, Jiang J J, et al. A green viscosity reducer Polyaspartate for drilling fluids[J]. Journal of Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, 2002, 14(1): 4-6. (in Chinese)
- [4] Sanders J L. Polyaspartic Acid and its Analogues in Combination with Insecticides;US 5646133[P]. 1997-07-08.
- [5] 吕正荣,余家会,卓仁禧,等. 聚(L-天冬氨酸)衍生物-顺铂结合物的制备及体外细胞毒性研究[J]. 高等学校化学学报,1998,19(5):817-820.
- Lv Z R, Yu J H, Zhuo R X, et al. Studies on the Preparation and in vitro Cytotoxicity of Poly(L-aspartic acid) Derivatives-cis-platin Conjugates[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1998, 19(5):817-820. (in Chinese)
- [6] 方莉,谭天伟. 聚天门冬氨酸的合成及其应用[J]. 化工进展, 2001,20(3):24-28.
- Fang L, Tan T W. Chemical Syntheses and Application of Polyaspartates[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2001, 20(3):24-28. (in Chinese)
- [7] Nakato T, Tomida M, Suwa M, et al. Preparation and Characterization of Dodecylamine-modified Poly(aspartic acid) as a Biodegradable Water-soluble Polymeric Material[J]. Polymer Bulletin, 2000, 44(4):385-391.
- [8] 廖志银,汤谷平. 天冬氨酸-氨基丁酸共聚材料的合成、表征及体外降解[J]. 生物医学工程学杂志, 2003, 20(3):392-397.
- Liao Z Y, Tang G P. Synthesis, Characterization and in Vitro Release of Poly(succinimide-co-4-aminobutanoic acid) by Acid-Catalyzed Polycondensation of L-Aspartic Acid[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2003, 20(3):392-397. (in Chinese)
- [9] 赵颖,方莉,谭天伟. 聚天门冬氨酸高吸水性树脂吸水率测定方法的研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2005,32(1):21-24.
- Zhao Y, Fang L, Tan T W. Measurement of water absorption capacity of polyaspartic acid resin and its properties [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2005, 32(1):21-24. (in Chinese)

Synthesis and evaluation of a high water-absorption capacity resin composed of sodium alginate and polyaspartic acid

MA JiaoJiao TAN TianWei LING PeiXue

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPNs) of polyaspartic acid (PASP) and sodium alginate (AGS) have been synthesized by chemical cross-linking. The product retains the biodegradable properties of the precursors, whilst the swelling ratio increases by 21.9%. FT-IR spectroscopy confirmed that there are cross-linking networks of PASP and AGS. SEM micrographs show the surface morphological changes which occur on forming the semi-IPN; compared with the reactants, there are a larger number of pores and the size of the pores is larger. This explains why the swelling ratio increases.

Key words: polyaspartic acid; sodium alginate; high water-absorption capacity resin; semi-IPNs; swelling ratio