

PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的清洁制备 及其吸附性能研究

杨 臻 王 伟 于 帅 王吉德 曹丽琴*

(新疆大学石油天然气精细化工教育部 & 自治区重点实验室, 乌鲁木齐 830046)

摘 要 以 2-乙烯基吡啶(2VP)为单体, Cu(Ⅱ)为配位中心, 改性硅胶为载体, 偶氮二异丁腈为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)为交联剂, 在超临界二氧化碳(scCO₂)中通过沉淀聚合合成了交联的 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物。通过傅里叶全反射红外光谱、热重分析仪、广角 X 射线衍射仪等对 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的结构和热稳定性进行了分析。考察了交联剂浓度和反应压力等对聚合反应的影响。利用 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物对水溶液中的牛血清白蛋白(BSA)进行了吸附性能研究。结果表明, PVP-Cu(Ⅱ)与表面改性的 SiO₂ 之间存在相互作用, 合成的 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物为非晶态, 且其热稳定性有所提高。当压力为 20MPa、BIS 为 30%(wt, 质量分数)时, 复合物的产率可达 86%, 最大吸附量可达 600mg/g。

关键词 超临界二氧化碳, 改性硅胶, 高分子-金属配合物, 蛋白质吸附

Study on clean synthesis of PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ composite and its adsorptive capacity

Yang Zhen Wang Wei Yu Shuai Wang Jide Cao Liqin

(Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals of Ministry of Education and Xinjiang Uyghur
Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract Silicone-modified metal complexes (PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂) was synthesized via precipitation polymerization in supercritical carbon dioxide, using 2-vinylpyridine as monomer, Cu(Ⅱ) as the coordination center, modified silica as loading materials, azodiisobutyronitrile as initiator and *N,N'*-methylene-bisacrylamide as crosslinker. PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ were characterized through Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), thermal gravimetric (TG) and X-ray powder diffraction (XRD). The effects of the crosslinker and reaction pressure were investigated. Additionally, the adsorption behavior of PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ composites toward bovine serum albumin (BSA) were evaluated. Results showed the successful synthesis of PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ with amorphous state. The thermal stability of PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ was improved. There were the interaction between PVP-Cu(Ⅱ) and surface modified-SiO₂. The composites with a high yield of 86% was obtained when the pressure was 20MPa and crosslinker mass fraction of 30%. The adsorption amount can reach as high as 600mg/g.

Key words supercritical carbon dioxide, modified silica, polymer-metal complexes, protein adsorption

作为环境友好的绿色溶剂, 超临界二氧化碳(scCO₂)已应用在溶胀聚合、聚合物的脱挥、抽提分级^[1-2]、聚合物纳米复合材料^[3-4]、微孔聚合物材料^[5]、介孔有机高分子材料、药物缓释载体^[6]等领域。Liu 等^[7]利用 scCO₂ 的特性, 通过改变溶剂的性质来调节碳纳米管的形貌和结构。Zhao 等^[8]在离子液体/scCO₂ 乳液体系中合成出具有介孔和微

孔孔壁的 MOF 纳米球。Wu 等^[9]在 scCO₂/甲醇体系中使钕纳米金属颗粒均匀分散在锆基金属有机骨架 Zr-MOF 载体上, 制备出纳米钕负载的锆基金属有机骨架催化剂 Ru@Zr-MOF。Xu 等^[10]应用 scCO₂ 溶剂化技术对氧化石墨烯进行改性得到了多组分复合材料。Wang 等^[11]在 scCO₂ 介质中采用原位分散聚合制备了耐热性和热稳定性优良的聚苯

基金项目: 国家自然科学基金(51263020、51763020)

作者简介: 杨臻(1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料的绿色合成。

联系人: 曹丽琴。

乙烯-丙烯腈/蒙脱土纳米复合材料。

高分子金属配合物在催化、分离纯化、电学、光学等方面表现出优异的性能^[12-13]。以 SiO₂ 为载体的高分子配合物的力学性能和热稳定性会随 SiO₂ 含量的增加而提高^[14]。但高分子金属配合物通常是在有机溶剂中进行合成的,其制备、分离、后处理过程相对复杂^[15]。为了解决这一问题,Shieh 等^[16]以 scCO₂ 作为反应介质,将配位基单体先和金属离子络合,生成配合物型单体后再进行聚合,该方法可以得到比表面积较高及孔径均匀分布的 SiO₂ 负载高分子金属配合物。

本研究首先用硅烷偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷(VTEOS)对 SiO₂ 进行表面改性,然后在 scCO₂ 中合成功能单体 2-乙烯基吡啶(2VP)与 Cu²⁺ 的配合物 2VP-Cu(II),将 2VP-Cu(II)接枝到改性的 SiO₂ 上制得 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物。考察了反应温度、交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)用量、反应压力等对聚合物反应的影响以及 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物对牛血清白蛋白(BSA)的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂

柱层析硅胶(300~400 目,化学纯),青岛海浪硅胶干燥剂厂;硫酸铜、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),均为分析纯,天津化学试剂公司;2VP(分析纯),比利时 Acros 试剂公司;VTEOS(分析纯),上海 Aladdin 试剂公司;BSA(分子生物学级),上海 Aladdin 试剂公司;偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯),上海山浦化工有限公司;二氧化碳(≥99.9%,工业级),新疆山下机电设备有限公司。

1.2 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物的合成

将乙醇和水以体积比 9:1 混合,用乙酸调节 pH=4,加入 1.0 mL VTEOS,室温下搅拌 1 h,随后称取 1.0 g SiO₂ 置于 50 mL 上述溶液中,N₂ 保护、70℃ 搅拌回流 10 h。反应结束后将所得悬浮液离心,使 SiO₂ 同乙醇水溶液分离,然后用无水乙醇洗涤 3 次,以除去 SiO₂ 表面未反应的 VTEOS。将所得产品经抽滤后在 60℃ 下真空干燥 12 h,得表面改性的 SiO₂,备用。

将 0.8 g 的 2VP、0.324 g 硫酸铜粉末、1.5 mL 乙醇加入到 100 mL 反应釜中,室温搅拌 15 min,使 Cu²⁺ 与 2VP 充分配位,随后加入 0.1 g AIBN、0.24 g BIS 和 0.3 g 表面改性后的 SiO₂。密封好反应釜后置于冰水浴中降温,对反应釜进行 3 次充放

气以排尽釜内空气,然后充入 78 g CO₂ (20 MPa),将反应釜放入 35℃ 恒温水浴锅中预热 0.5 h,使反应物充分溶解于 CO₂ 中,随后在 70℃ 反应 10 h;其他合成过程中反应压力控制在 16~25 MPa。反应结束后将反应釜自然冷却至室温、减压,取样,将产物用去离子水洗涤后 60℃ 真空干燥后得 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物样品。

1.3 测试与表征

将样品用温水洗涤干燥后,用 KBr 压片,采用傅里叶红外拉曼光谱仪(Vertex 70 型,德国 Bruker 公司)测试其红外光谱;用 X-射线衍射仪(D8,德国 Bruker)进行物相分析测试;预先将样品在 60℃ 真空干燥箱中干燥 10 h,采用热重分析仪(STA-449C,德国耐驰公司)对其进行热重分析,氮气气氛,升温速率为 10℃/min。

1.4 BSA 的吸附实验

在 50 mL 的锥形瓶中放入 0.03 g PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物,用移液管移入初始浓度(ρ_0)为 0.4~1.5 g/L 的 20.00 mL BSA 溶液,然后将锥形瓶放入恒温水浴震荡水槽(DKZ 系列),在 (30±2)℃ 震荡 2~10 h。吸附平衡后的溶液用离心机(TG16G,江苏盐城凯特公司)离心,取上清液,用紫外-可见分光光度计(UV-2550,日本岛津)在 278.00 nm 处测量 BSA 的浓度(ρ_e),吸附量(Q)用式(1)进行计算。

$$Q = 20(\rho_0 - \rho_e)/0.03 \quad (1)$$

式中, Q 为复合物的吸附量,mg/g; ρ_0 为 BSA 的初始浓度,mg/mL; ρ_e 为吸附结束时 BSA 的浓度,mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 SiO₂ 改性前后的红外光谱图。从图中可以看出,在 813、471、1105 cm⁻¹ 处有明显的 Si—O 键的伸缩振动吸收峰。在 3439 cm⁻¹ 处有明显的羟基伸缩振动吸收峰,说明 SiO₂ 颗粒表面存在羟基, SiO₂ 纳米粒子表面呈亲水性。改性后 SiO₂ 羟基伸

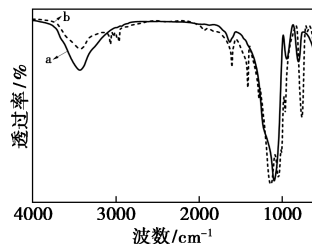


图 1 SiO₂ 改性前(a)后(b)的红外光谱图

缩振动引起的吸收峰变弱,说明 VTEOS 与 SiO₂ 粒子表面的羟基发生了反应,导致羟基的含量有所减少。同时,在 3000cm⁻¹ 处出现甲基伸缩振动吸收峰,1610cm⁻¹ 处出现 C=C 收缩振动吸收峰,说明改性后的 SiO₂ 粒子表面带有不饱和双键。

图 2 为 PVP、PVP-Cu(Ⅱ)、PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的红外光谱图。由于吡啶环上的氮原子与 Cu²⁺ 发生配位作用,金属配合物 PVP-Cu(Ⅱ) 吸收峰较纯 PVP 强度有所增加,其中 1666cm⁻¹ 处为交联剂上酰胺中羰基的伸缩振动吸收峰^[17],1590、1563、1436cm⁻¹ 处为吡啶环的特征吸收峰。在 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的红外光谱图中,除了吡啶环的特征吸收峰外,还出现了 1116、930、867、478cm⁻¹ 等处的 SiO₂ 特征吸收峰^[18],但峰变宽,位置发生了偏移,这可能是与 PVP-Cu(Ⅱ) 相互作用所致。

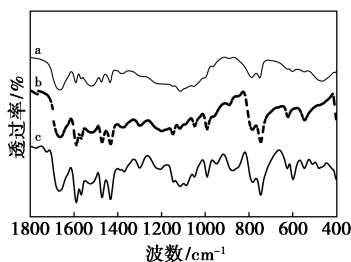


图 2 PVP(a)、PVP-Cu(Ⅱ)(b)和 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物(c)的红外光谱图

2.2 反应原料配比的影响

表 1 为乙醇为助溶剂时,改性 SiO₂ 与单体 2VP 的质量比对 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物产率的影响。由表可见,随着 2VP 与 SiO₂ 质量比的降低,乙醇用量的增加,PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物得产率增加;当 SiO₂ 用量较小时,复合物较潮湿,不够蓬松;当乙醇用量为 1mL 时,PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物得产率随 2VP 与 SiO₂ 质量比的下降而降低,主要是由于此时 CO₂ 连续相中配合物型单体浓度较低而引起的 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物产率略有下降。当 2VP 与 SiO₂ 的质量比为 1:2,乙醇的用量为 3mL 时,PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物比较干燥,颗粒均匀;继续降低 2VP 用量,增加乙醇的用量,PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物得产率没有发生明显变化,说明该反应体系乙醇的加入不但影响反应原料在 scCO₂

表 1 单体 2VP/SiO₂ 质量比对反应的影响

2VP 与 SiO ₂ 的质量比	2.5:1	1.5:1	1:1	0.5:1	0.3:1
产率/%	76	73	79	86	86
乙醇用量/mL	1.0	1.0	1.5	3.0	4.0

的溶解性,而且对 2VP-Cu(Ⅱ) 的聚合反应和 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的形貌也有一定的影响。

2.3 热重分析

图 3 为 PVP-Cu(Ⅱ) 及 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的热重曲线图。从图中可以看出,在 180~260℃,两者出现的质量损失可能是有机小分子的挥发;在约 260℃ 时,2 种样品均出现明显的失重,这可能是 PVP 主链出现断裂,275℃ 时 PVP-Cu(Ⅱ) 质量损失达到 9%,而 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的质量损失只有 2%。在整个失重过程中 PVP-Cu(Ⅱ) 的失重速率都要高于 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物。SiO₂ 微粒与 PVP-Cu(Ⅱ) 主链是以一种化学键的作用结合在一起,PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的热稳定性有所提高。此外,在 800℃ 时 PVP-Cu(Ⅱ) 的失重率为 17.13%,在此温度下其有机成分已经被热解,剩余的残渣主要是 CuO,而 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物的失重率为 40.69%,由此可推算出 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物中 SiO₂ 的含量。

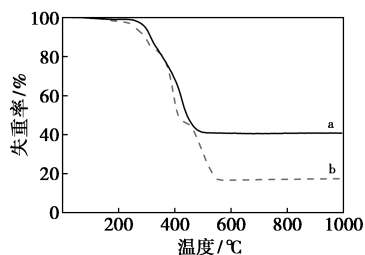


图 3 PVP-Cu(Ⅱ)(a)及 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物(b)的热重曲线图

2.4 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物对 BSA 的吸附性能

图 4 为吸附时间对 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物吸附能力的影响。由图可知,BSA 的吸附量随着吸附时间的增加而提高。当吸附时间为 8h 时,PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物对 BSA 的吸附量不再继续增加,此时吸附已经达到饱和,吸附量为 510mg/g。在相同条件下,用硅胶进行对照实验,结果发现,硅胶对 BSA 的吸附极低,约为 5mg/g。说明 PVP-Cu(Ⅱ) 在吸附 BSA 中起主要作用。

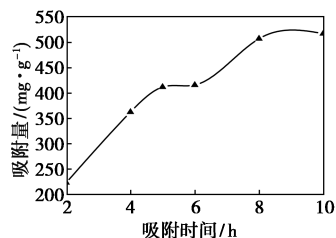


图 4 吸附时间对 PVP-Cu(Ⅱ)/SiO₂ 复合物吸附能力的影响

2.5 BIS 用量对吸附反应的影响

图 5 为 BIS 用量对 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物吸附 BSA 的影响。由图可知, BIS 用量为 10%(wt, 质量分数, 下同)时, PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物对 BSA 得吸附量仅为 130mg/g, 这可能是由于 BIS 较少时生成的 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物的溶胀度较低, BSA 分子只有少量扩散进入到复合物内部^[19], 且此时复合物粒径较大不利于吸附 BSA; 继续增大 BIS 用量至 20% 时, 吸附量达到 175mg/g; 但进一步提高 BIS 的用量, 吸附量反而有所下降, 这可能是因为 BIS 用量过高时, PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物的交联度过高、大分子链间网格较密, 抑制了 PVP-Cu(II) 中金属离子与氨基酸残基的配位作用, 造成 BSA 的吸附量下降。当 BIS 用量为 20% 时, BSA 的吸附量最高。

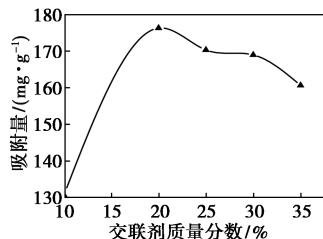


图 5 BIS 用量对 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物吸附能力的影响

2.6 BSA 初始浓度对吸附的影响

图 6 为 BSA 初始浓度对 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物吸附能力的影响。由图可知, PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物对 BSA 的吸附量随着 ρ_0 的增大而逐渐增大。当 ρ_0 增大到 1.2mg/mL 时, 其对 BSA 的吸附达到饱和值 600mg/g。

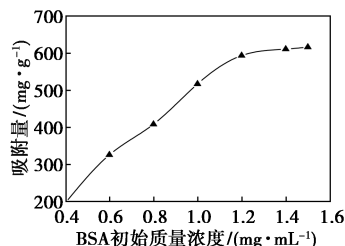


图 6 BSA 初始浓度对 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物吸附能力的影响

2.7 反应压力对 BSA 吸附的影响

图 7 为反应压力对 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物吸附 BSA 的影响。由图可知, 随着压力的升高, PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物对 BSA 的吸附量呈先增大后减小的趋势, 当压力增至 20MPa 时, 吸附量达到最大为 375mg/g。这是由于 PVP-Cu(II) 对 BSA

的吸附主要是通过蛋白质中氨基酸残基同金属离子的配位作用来完成的; 当压力为 20MPa 时, PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物中吡啶结合的金属离子较多, 同时复合物的颗粒较均匀、比表面积较高, 这些因素促使了对蛋白质吸附能力的提高。

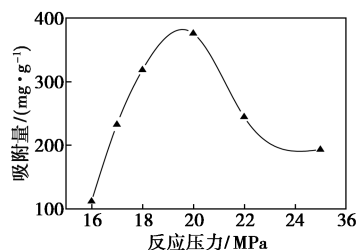


图 7 反应压力对 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物吸附能力的影响

3 结论

(1) 在 scCO₂ 中成功制得 PVP-Cu(II)/SiO₂ 复合物, 相对于高分子金属配合物 PVP-Cu(II), 它具有较好的热稳定。

(2) PVP-Cu(II)/SiO₂ 具有较好的蛋白质吸附能力, 当 BSA 初始质量浓度为 1.2mg/mL 时, 对 BSA 吸附量可达 600mg/g。

参考文献

- [1] Wang Yiming, Shao Songhai, Lin Fei. Bulk grafting of poly(styrene-alt-maleic anhydride) onto preirradiated polyolefin membranes in supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(3): 1462-1468.
- [2] Roberto V, Fabrizio M, Ugo D P, et al. Countercurrent fractionation of methylol-terminated perfluoropolyoxyalkylene oligomers by supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 88(2): 85-91.
- [3] Haldorai Y, Shim J J, Lim K T. Synthesis of polymer-inorganic filler nanocomposites in supercritical CO₂[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 71: 45-63.
- [4] Jennings J, Mariana Beija M, Howdle S M, et al. One-pot synthesis of block copolymers in supercritical carbon dioxide: a simple versatile route to nanostructured microparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(10): 4772-4781.
- [5] Laure M, Laetitia U, Jean Michel T, et al. Supercritical CO₂ and polycarbonate based nanocomposites: a critical issue for foaming[J]. Polymer, 2014, 55(10): 2422-2431.
- [6] Rajanna S K, Kumar D, Vinjamur M, et al. Silica aerogel microparticles from rice husk ash for drug delivery[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2015, 54(3): 949-956.
- [7] Liu Zhimin, Han Buxing. Synthesis of carbon-nanotube composites using supercritical fluids and their potential applications[J]. Advanced Materials, 2009, 21(7): 825-829.

(下转第 126 页)