

温敏性聚(NIPAM-co-ATU)微凝胶的制备 及其对磷酸根离子吸附性能的研究

陈玉园 刘春林 张成 成骏峰 吴盾 曹峥*

(常州大学材料科学与工程学院,江苏省环境友好高分子材料重点实验室,常州 213164)

摘要 以 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为主单体,*N*-烯丙基硫脲(ATU)作为功能性共聚单体,通过自由基聚合制备温敏性的 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶。利用傅里叶变换红外光谱、扫描电镜、粒径与 Zeta 电位分析仪、接触角测量仪、X 射线光电子能谱和紫外分光光度计等对所制备的微凝胶的组成、形貌、尺寸、亲疏水性能、元素和磷酸根离子吸附性能进行了表征。结果表明,未加入 ATU 的 PNIPAM 微凝胶对磷酸根离子的吸附能力为 32mg/g(以 PO_4^{3-} 计);由于硫脲基团与磷酸根离子的强烈吸附作用,P(NIPAM-co-ATU)微凝胶对磷酸根离子的吸附能力可达 91mg/g。该种微凝胶材料有望应用到磷酸根离子的吸附、分离与回收领域。

关键词 温敏性微凝胶,*N*-异丙基丙烯酰胺,*N*-烯丙基硫脲,吸附,磷酸根离子

Preparation of thermosensitive poly (NIPAM-co-ATU) microgel and its adsorption property for phosphate ion

Chen Yuyuan Liu Chunlin Zhang Cheng Cheng Junfeng Wu Dun Cao Zheng

(Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials,
School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract The thermosensitive P (NIPAM-co-ATU) microgels were prepared by free radical polymerization, using *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM) as the main monomer and *N*-allyl thiourea (ATU) as the functional monomer. The composition, morphology, size, hydrophobicity, elements and absorption properties to phosphate ions of microgels were measured by FT-IR, SEM, particle size and zeta potential analyzer, contact angle test instrument, X-ray photoelectron spectroscopy, UV spectrophotometer, etc. The results showed that the adsorption capacity of PNIPAM microgels without ATU to phosphate ions was 32mg/g, and the adsorption capacity of P (NIPAM-co-ATU) microgels to phosphate ions can reach 91mg/g, because the thiourea group in ATU had strong adsorption to phosphate ions. This kind of microgel materials was expected to be applied to the field of adsorption, separation and recovery of phosphate ions.

Key words thermosensitive microgel, *N*-isopropylacrylamide, *N*-allyl thiourea, adsorption, phosphate ion

微凝胶是一种尺寸在 50~5000nm 之间,具有交联网状结构的高分子聚合物^[1],容易引入功能性的基团,且有一定的比表面积和快速的环境响应性能。目前,业界对环境敏感性微凝胶的研究较多,它能够随着外界环境的变化而发生物理或者化学的变化。根据外界影响因素的不同,可以将环境敏感性微凝胶分为温度响应性微凝胶、磁力响应性微凝胶、压力响应性微凝胶、pH 响应性微凝胶和多重响应性微凝胶等。目前,微凝胶在离子传感与吸附方面

已得到了许多应用^[2],例如对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等金属离子的选择性吸附^[3-4],但是微凝胶对磷酸根离子的吸附研究报道很少。

磷排入水中极易导致水体的富营养化^[5],且含磷废水流入土壤会造成土壤缺磷^[6-7]。磷在水环境中主要以磷酸根离子的形式存在,因此,去除水体中过量的磷酸根离子具有重要的意义。戴敏等^[8]采用热力学、等温线和动力学等方法,研究了镧生物炭对磷酸根离子的吸附性能;刘勇等^[9]用新疆尉犁蛭

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21704008);江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB150003)

作者简介:陈玉园(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能化聚合物材料。

联系人:曹峥(1983-),男,副教授,主要研究方向为聚合物的功能化及高性能化。

石矿,经过 HNO_3 酸化, 600°C 灼烧等过程,制备了羟基铝柱撑蛭石,用于吸附磷酸根。吸附法是一种适合用于处理溶液中低含量污染物的方法,具有操作简单、成本低和效率高的优点,已成为国内外研究的热点之一^[10]。

本实验以 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为主单体,加入 *N*-烯丙基硫脲(ATU)作为功能性共聚单体,制备具有温敏性的 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶,并研究其结构、性能以及对磷酸根离子的吸附能力。期望以功能性单体 ATU 的加入改善微凝胶对磷酸根离子的吸附能力,开发高效磷酸根离子吸附性材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NIPAM (纯度 99%)、ATU (纯度 98%)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA, 纯度 98%)、*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TMEDA, 纯度 98%)和过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99%),均从北京百灵威科技有限公司购得;抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 纯度 99%)、酒石酸锑钾($\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$, 纯度 99%)、盐酸(HCl, 含量 36%~38%),均从国药集团化学试剂有限公司购得;十二水磷酸钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 纯度 98%),江苏强盛功能化学股份有限公司;四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 纯度 99%,上海申博化工有限公司;磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 分析纯),永华化学科技(江苏)有限公司;去离子水,常州大学化工学院。

透析袋(分子量 8000~14000),国药集团化学试剂有限公司;真空烘箱(DZF-6020 型),上海鳌珍仪器制造有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Avatar 370 型),美国尼高力仪器公司;接触角测量仪(JC2000D1 型),上海中晨数字技术设备有限公司;Zeta 电位及粒度分析仪(Nano-ZS 型),英国马尔文仪器有限公司;紫外分光光度计(MV 1800 型),上海研润光机科技有限公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LA 型),日本电子株式会社。

1.2 实验过程

1.2.1 微凝胶的合成

称取 5 组 0.891g NIPAM, 分别溶解于 45mL 去离子水中,再分别加入 ATU 0、0.03g、0.05g、0.07g 和 0.09g, 然后加入 MBA 0.18g; 分别用移液

枪(200~1000mL)抽取 225 μL TMEDA 置于反应瓶中,加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.05g, 通入 N_2 , 70°C 下磁力搅拌 6h, 得到 5 组浅乳白色溶液, 样品编号分别为 MG-1、MG-2、MG-3、MG-4 和 MG-5; 用透析袋对产物进行提纯, 每隔 12h 换一次水, 提纯 2d。P(NIPAM-co-ATU)微凝胶的合成路线见图 1。

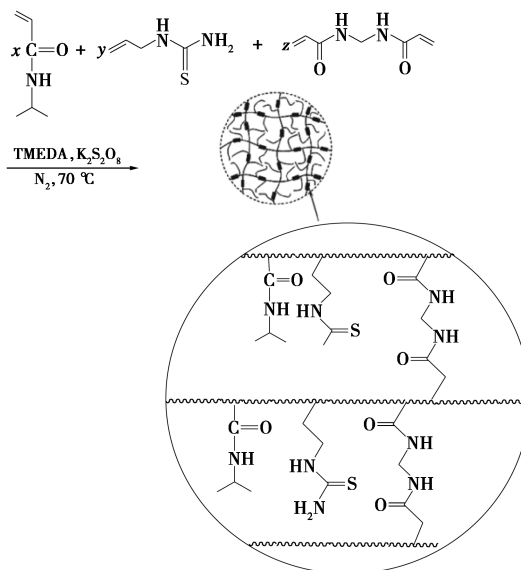


图 1 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶的合成示意图

1.2.2 磷酸根离子溶液的标定和标准曲线的绘制

分别取 0.02mg/mL 的磷酸根离子标准溶液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0mL 置于 8 个 50mL 容量瓶中,用约 25mL 水稀释;依次向各瓶中加入 5.0mL 钼酸铵溶液、3.0mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10min,得到磷酸根离子浓度分别为 0.0004、0.0008、0.0012、0.0016、0.0020、0.0024、0.0028、0.0032mg/mL 的

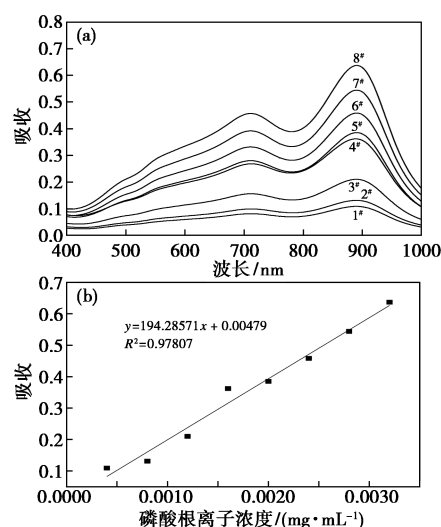


图 2 8 组磷酸根溶液的紫外吸收曲线(a)和磷酸根离子的标准曲线(b)

8 组磷酸根溶液,分别记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]、7[#]、8[#];然后用比色皿,以试剂空白对照,测定各自的吸光度。8 组磷酸根溶液的紫外吸收曲线和磷酸根离子的标准曲线见图 2。

从图 2(a)中可以看出,在 710nm 和 890nm 处有 2 个吸收峰,对低含量磷样品的测定而言,波长为 890nm 时,磷钼蓝吸收峰值稳定、比色灵敏度高,重现性良好(相对偏差 0.00%~1.785%)^[11]。由图 2(b)可以看出,磷酸根离子浓度标准曲线公式为 $y = 194.28571x + 0.00479$ 。

1.2.3 吸附实验

称取 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 于 250mL 于烧杯中,加入 250mL 去离子水,配制用于吸附的磷酸根离子溶液(浓度为 0.20mg/mL,以 PO_4^{3-} 计);用 10mL 水溶解质量为 0.05g 的干燥微凝胶粉末,然后将其置于透析袋中,用于吸附,并用保鲜膜将烧杯口密封,一定温度下磁力搅拌,吸附时长为 2d;将吸附前和吸附后的磷酸根离子溶液稀释至其标准溶液浓度范围内,通过磷钼蓝法测定其吸收值。吸附能力的计算方法见式(1)。

$$Q_e = \frac{C_0V_0 - C_1V_1}{m} \quad (1)$$

式中, Q_e 为微凝胶对磷酸根离子的吸附能力,mg/g; m 为吸附用微凝胶的质量,g; C_0 吸附前烧杯中磷酸根离子的浓度,mg/mL; C_1 吸附后烧杯中磷酸根离子的浓度,mg/mL; V_0 为烧杯中溶液的体积,mL; V_1 为烧杯中溶液的体积与微凝胶溶液的体积之和,mL。

1.3 测试与表征

FT-IR 分析:将微凝胶烘干制成粉末,与 KBr 粉末混合,充分研磨后压成透明薄片测试,通过压片法测定微凝胶的 FT-IR 谱图。

接触角测试:将微凝胶旋涂于载玻片上,置于真空烘箱中在 45℃ 下烘干,烘干后测量微凝胶薄膜与水的接触角,研究其亲水性能。

粒径测试:将微凝胶溶液稀释至一定浓度(使肉眼透过玻璃恰好能够看到有浓度但是又不至于浓度过大妨碍测试),经超声振荡充分分散,设定测试温度为 25℃,用纳米粒度仪观察样品的粒径;之后,改变粒径的测试温度,观察微凝胶的粒径随温度的变化。

紫外测试:通过磷钼蓝法使磷酸根离子溶液显色,用紫外分光光度计检测溶液的吸光度,通过吸光

度的变化来显示吸附前后磷酸根溶液的离子浓度变化。

Zeta 电位测试:微凝胶溶液置于离心管中,加入适量去离子水稀释;通过超声振荡对微凝胶充分分散后,用 Zeta 电位仪对其进行 Zeta 电位的测试,设定测试温度为 25℃。

XPS 测试:用微量天平称取一定量干燥的微凝胶,包裹于锡箔中,采用 X 射线光电子能谱仪进行检测,测定微凝胶中 C、N、O、S 和 P 元素的含量。

SEM 测试:在室温下吸取微凝胶溶液滴加在 1cm×1cm 的玻璃片上自然晾干,用扫描电子显微镜对制得的样品进行测试,来表征微凝胶的形貌。

2 结果与讨论

2.1 微凝胶的结构与性能分析

2.1.1 FT-IR 分析

图 3 为 PNIPAM 微凝胶(MG-1)和 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶(MG-4)的 FT-IR 谱图,由图可见, MG-1 微凝胶在 1459、1546 和 1642 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别为 NIPAM 部分的 C=O 伸缩振动、N—H 伸缩振动和甲基不对称弯曲振动。MG-4 微凝胶除了 1459、1546 和 1642 cm^{-1} 处的特征吸收峰之外,在 997 cm^{-1} 处为 ATU 中的 C=S 键,可以认为 ATU 与 NIPAM 结合在一起,即通过自由基聚合制得了 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶。

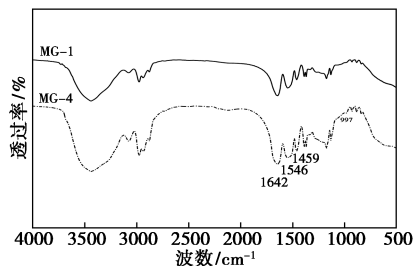


图 3 MG-1 和 MG-4 的 FT-IR 谱图

2.1.2 接触角分析

图 4 显示了 5 组微凝胶与水的接触角,由图可见, MG-1、MG-2、MG-3、MG-4 和 MG-5 与水的接触角分别为 38°、33°、28°、26°和 25°,均小于 90°,表现出良好的亲水性能。这是由于微凝胶中带有氨基,其与水形成了氢键。相比之下,后 4 组微凝胶与水的接触角比 MG-1 的小,这是由于 ATU 中含有硫脲基团,是优良的氢键提供体之一,可与水通过氢键很好地结合在一起。因此,加入功能性单体 ATU 的微凝胶亲水性能有所提升。

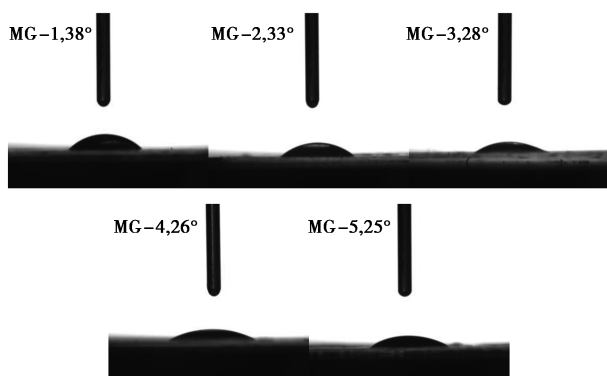


图 4 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶与水的接触角

2.1.3 粒径变化分析

图 5 为 MG-1 和 MG-4 两种微凝胶粒径随温度的变化曲线。由图可见,随着温度的增加,两种微凝胶的粒径均有所下降。这是由于微凝胶的原料中含有 NIPAM,而 NIPAM 是一种具有温敏性的单体。当温度低于温敏性微凝胶的低临界溶解温度(LCST)时,其体积会发生溶胀;当温度高于 LCST 时,其体积会发生收缩^[12]。图 5(a)是 MG-1 粒径随温度的变化曲线,从图中可以观察到,在 26℃ 时,其粒径在 780nm 左右;随着测试温度的增加,粒径呈下降趋势;在 32℃ 时,粒径急剧下降,即 32℃ 为 PNIPAM 的响应温度。图 5(b)是 MG-4 的粒径随温度的变化曲线图,由图可见,其粒径随温度的升高而下降,在 26℃ 时,粒径在 58nm 左右。由于 ATU 对温度的响应并不是很敏感,所以 MG-4 随温度的升高平稳下降,并未出现突变。

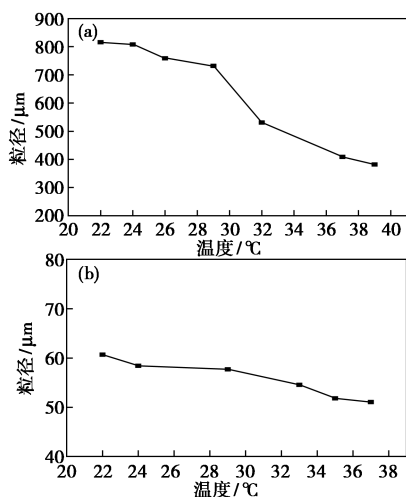


图 5 MG-1(a)和 MG-4(b)微凝胶粒径随温度的变化曲线

2.2 微凝胶吸附性能的测试分析

2.2.1 吸附平衡测试

图 6 为 15℃ 时 MG-3 吸附磷酸根离子的时间-

吸附能力曲线图。从图中可以看出, MG-3 在前 5h 吸附速率快,在 30h 左右吸附达到平衡。达到平衡时, MG-3 对吸附磷酸根离子的吸附能力为 80mg/g 左右。

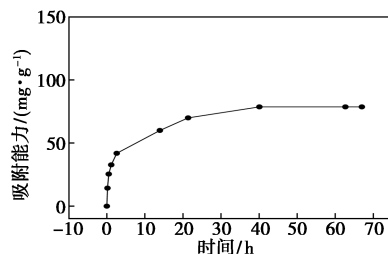


图 6 MG-3 微凝胶的吸附平衡曲线

2.2.2 ATU 的含量对微凝胶吸附性能的影响分析

图 7 为 15℃ 下 5 组微凝胶对磷酸根离子吸附能力的柱状图。从图中可以看出, MG-1 对磷酸根离子的吸附能力最低, MG-4 对磷酸根离子的吸附能力最好。从 FT-IR 谱图(图 3)可以看出,相对于 PNIPAM 而言,加入功能性单体 ATU 的微凝胶中含更多氨基与硫脲基团,与磷酸根离子形成了更多氢键结合;从电位测试(表 1)的结果可以看出,这 5 组微凝胶电位均为正,与磷酸根离子之间可以通过静电力结合。因此, ATU 的加入使得微凝胶对磷酸根离子的吸附能力大幅提升。同时,由图 7 可见, MG-1 至 MG-4, 它们对磷酸根离子的吸附能力依次升高,但 MG-5 的吸附能力出现了下降,这也说明了功能性单体的含量并不是越多越好。

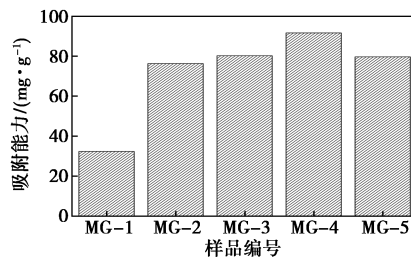


图 7 5 组微凝胶对磷酸根离子的吸附能力柱状图

2.2.3 Zeta 电位测试

表 1 为 5 组微凝胶吸附磷酸根离子前后的电位测试结果。由表可见,在吸附磷酸根离子之前, 5 组微凝胶的电位均为正值;吸附磷酸根离子之后, 5 组微凝胶的电位值均有所下降。这是由于吸附的磷酸

表 1 微凝胶吸附磷酸根离子前后的 Zeta 电位

样品	MG-1	MG-2	MG-3	MG-4	MG-5
吸附前电位/mV	2.09	2.12	2.79	2.70	2.17
吸附后电位/mV	-4.68	-5.68	-5.27	-5.60	-5.65
电位差值/mV	6.77	7.80	8.06	8.30	7.82

根离子带负电,与微凝胶中带正电的氨基通过静电力结合,使得微凝胶的电位值下降。

2.2.4 温度对微凝胶吸附性能的影响

由以上分析可知, MG-4 是 5 组微凝胶中吸附磷酸根离子能力最好的, 且其粒径随着温度的变化而发生变化(图 5)。因此, 特别研究了温度对 MG-4 吸附能力的影响, 详见表 2。

表 2 MG-4 微凝胶在 15℃ 和 45℃ 时对磷酸根离子的吸附能力

温度/℃	15	45
吸附能力/(mg·g ⁻¹)	91	31

从表 2 可以看出, 当温度由 15℃ 升高至 45℃ 时, MG-4 微凝胶对磷酸根离子的吸附能力由 91mg/g 降至 31mg/g。这是由于 MG-4 微凝胶具有一定的温敏性能, 在 45℃ 下微凝胶处于收缩状态, 因此对磷酸根离子的吸附能力较低; 而在 15℃ 下, 微凝胶处于溶胀状态, 磷酸根离子容易扩散到微凝胶的网络结构中, 并与硫脲和氨基基团结合。因此, 最好选择在 LCST 温度以下对水溶液中的磷酸根离子进行吸附。

2.2.5 XPS 分析

图 8(a) 是 MG-4 吸附磷酸根离子之后的元素分析谱图, 由图可见, MG-4 中的元素含量由高到低依次为 C、O、N、S、P, 这是由于 NIPAM 是由 C、N、O、H 元素组成, ATU 是由 C、N、S、H 元素组成。图 8(b) 是 MG-4 吸附磷酸根离子后 P 元素的相对强度谱图, 从图中可以看出, 结合能在 134eV 时, P 元素的相对吸收强度较强, 也证明了吸附磷酸根离子之后的微凝胶中确实含有 P 元素, 由此也说明

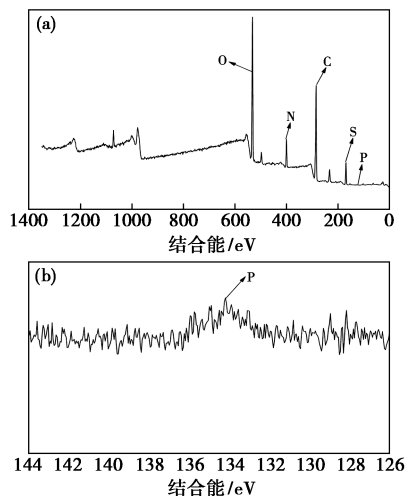


图 8 MG-4 吸附磷酸根离子之后的 XPS 曲线(a) 及其所含 P 元素的相对强度谱图(b)

P(NIPAM-co-ATU)微凝胶对磷酸根离子有一定的吸附能力。这是由于 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶中带有氨基与硫脲基团, 与磷酸根离子之间可以通过氢键、静电力等物理吸附结合。

2.2.6 SEM 分析

图 9 为微凝胶吸附磷酸根离子前后的 SEM 图。从图 9(a) 看出, MG-1 微凝胶呈球形颗粒, 尺寸分布比较均匀, 未发现团聚现象; 吸附磷酸根离子后的微凝胶[图 9(b)]也呈现球形, 表明了合成的微凝胶颗粒在形貌上具有一定的稳定性。从图 9(c) 可见, 微凝胶 MG-4 部分颗粒团聚成大块, 而另一部分微凝胶颗粒呈现球形, 表明 MG-4 微凝胶体系尺寸分布较宽, 也间接证明了 MG-1 微凝胶对温度更为敏感; MG-4 吸附磷酸根离子后[图 9(d)], 尺寸分布变得不均匀, 表明 MG-4 微凝胶颗粒形貌上稳定性较差。

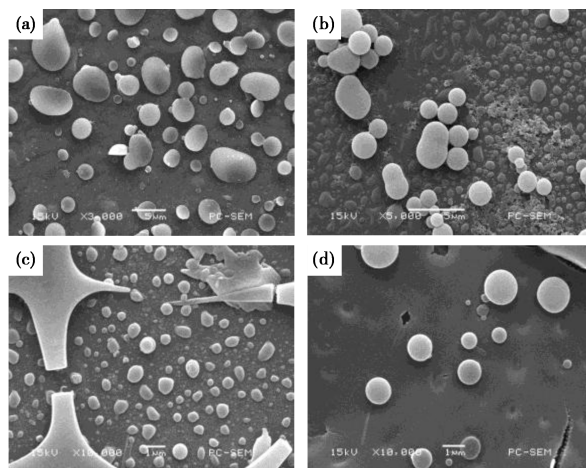


图 9 微凝胶吸附磷酸根离子前后的 SEM 图
[(a)MG-1;(b)MG-1 吸附磷酸根离子后;(c)MG-4;
(d)MG-4 吸附磷酸根离子后]

3 结论

通过自由基聚合的方法合成了温敏性并具有良好的亲水性能的 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶。XPS 分析结果表明, 吸附磷酸根离子之后的 P(NIPAM-co-ATU)微凝胶确实含有 P 元素; 吸附结果表明, 微凝胶中加入 ATU 共聚改善了其对磷酸根离子的吸附能力, 这是由于 ATU 中含有硫脲基团, 而硫脲基团是优良的氢键提供体之一, 可与磷酸根离子形成氢键; 当 NIPAM 为 0.891g, ATU 为 0.07g 时, P(NIPAM-co-ATU)对磷酸根离子的吸附效果最好, 吸附能力可达 91mg/g(以 PO_4^{3-} 计), 并且最好选择在 LCST 温度以下对水溶液中磷酸

(下转第 130 页)