

一种温敏萃取凝胶*

廖叶华** 董汝秀***

(北京化工学院高分子系,北京,邮政编码: 100029)

范正

(中国科学院化工冶金研究所,北京,邮政编码: 100080)

摘 要

本工作合成了一种温敏萃取凝胶,即 N-异丙基丙烯酰胺与甲基丙烯酸钠的共聚物凝胶.分别考察了在合成凝胶时,离子剂用量和交联剂用量对凝胶溶胀性能的影响.还考察了在不同溶剂中和在酸、碱、盐存在下凝胶的溶胀情况,以及凝胶的再生性能.此种新温敏凝胶,于室温下在水中的溶胀比明显高于文献中报道的其他温敏凝胶,而且其再生性能良好,在水中溶胀收缩反复到第10次时,其吸水性能无什么变化.

关键词 N-异丙基丙烯酰胺、甲基丙烯酸钠、温敏凝胶、萃取凝胶

温敏凝胶在溶剂中的溶胀比随温度的变化而不同,一般温度上升其溶胀比下降,当达到一定温度时,溶胀了的凝胶会由溶胀状态转变为消溶胀状态.在此转变温度附近,溶胀比发生突变.利用温敏凝胶的上述性质,可使之在较低温度下吸收溶剂,在较高温度下放出溶剂,从而使溶液得到浓缩,同时凝胶本身也得到再生.

目前已见报道的温敏凝胶有:离子型聚丙烯酰胺凝胶^[1]、离子型聚 N,N-二乙基丙烯酰胺凝胶^[2]和非离子型及离子型聚 N-异丙基丙烯酰胺凝胶等^[2,3].这些凝胶的性能不仅与单体结构有关,而且与交联剂及离子剂用量有关,此外还取决于溶胀条件,如温度、溶剂性质及 pH 值等.

构成凝胶的聚合物链,必须有足够的刚性或有足够的离子型基团才有可能产生敏感性相变^[4,5].我们使甲基丙烯酸钠与 N-异丙基丙烯酰胺共聚,得到了性能较好的温敏共聚凝胶 P(NIPA-MNa).我们较详细地考察了离子剂和交联剂用量以及溶剂、酸、碱、盐对该凝胶溶胀性能的影响.此外还考察了凝胶的再生性能.实验结果表明,该温敏凝胶的溶胀性能明显优于文献上报道的温敏凝胶,其再生性能亦相当好.

实 验 部 分

1. 主要试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPA):自己合成;甲基丙烯酸钠(MNa):自己合成;过硫酸铵:

* 1991年9月4日收到,国家自然科学基金资助项目; ** 现在化学工业出版社工作; *** 联系人

分析纯,北京化学试剂三厂生产;

偏重亚硫酸钠:化学纯,中国医药公司北京采购供应站;

N,N-亚甲基双丙烯酰胺:分析纯,天津有机化工厂生产.

2. 凝胶的合成

(1)P(NIPA-MNa)凝胶的合成

根据配方要求,将适量单体 N-异丙基丙烯酰胺(NIPA)、离子剂甲基丙烯酸钠(MNa)、交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺、引发剂过硫酸铵和还原剂偏重亚硫酸钠溶于无离子水中,使聚合反应在氮气保护下于25℃进行1.5小时,然后在室温下静置过夜.将合成的凝胶用无离子水洗涤,最后将皱缩的凝胶切成小块,在真空干燥箱中烘干.

(2)P(NIPA)凝胶的合成

合成方法与(1)相同,只是在这里不需加入甲基丙烯酸钠.

3. 凝胶溶胀比的测定

将特制布袋用溶剂浸湿并称重 W_1 ,再称取适量干凝胶 W_2 放入布袋中,最后将装有干凝胶的布袋放入水或其他溶剂中,使其在一定温度下溶胀.待溶胀达平衡后将布袋取出,测其重量 W_3 ,按下式计算溶胀比:

$$\text{溶胀比} = \frac{W}{W'} = \frac{W_3 - W_1}{W_2}$$

式中 W 和 W' 分别代表干凝胶和凝胶溶胀后的重量; W_1 、 W_2 和 W_3 分别代表布袋用溶剂浸湿后的重量、湿布袋加干凝胶的重量和湿布袋加溶胀凝胶的重量.

结果与讨论

1. 离子剂用量对凝胶溶胀性能的影响

我们以甲基丙烯酸钠为离子单体(离子剂)与 N-异丙基丙烯酰胺进行共聚,比较了不同离子剂用量的凝胶在水中的溶胀行为(见图1).

由图1可以看出:离子型 P(NIPA-MNa)凝胶和非离子型 P(NIPA)凝胶一样也是在低温下溶胀,高温时皱缩,并且皱缩后的凝胶接近密堆积态;P(NIPA-MNa)凝胶的溶胀倍数比 P(NIPA)凝胶有大幅度增加,并且当温度升到一定程度后产生一个明显的不连续体积收缩.体积变化的幅度随离子剂含量的增加而增大,相变温度也相应升高.

产生上述结果的原因是:离子剂用量大的凝胶其聚合物链上带电基团较多,这就使聚合物链上以氢键结合的“键合水”及在亲水基团附近取向的“中间水”均增多,从而使溶胀倍数显著增大;由于在离子型凝胶网络中的离子与水的亲合力较大,所以要失去水而发生皱缩需要较多能量,因而离子型凝胶的相转变温度比非离子型凝胶的相转变温度要高.

2. 交联剂用量对凝胶性能的影响

我们对比了不同交联剂用量时 P(NIPA-MNa)凝胶和 P(NIPA)凝胶在纯水中的溶胀行为.实验结果见图2及图3.

图2及图3均表明,随着交联剂用量的增加,凝胶的溶胀比下降,相变幅度减小;交联剂用量对凝胶的相转变温度基本无影响.

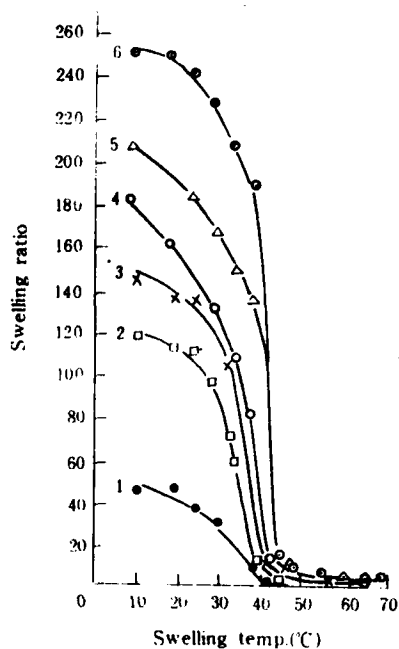


Fig. 1 The swelling behaviour of P(NIPA-MNa) gel and P(NIPA) gel in water
 Amount of ionic agent (% , weight):
 1. 0.00, or P(NIPA) gel
 2. 0.40; 3. 0.80. 4. 1.20; 5. 1.68; 6. 1.99

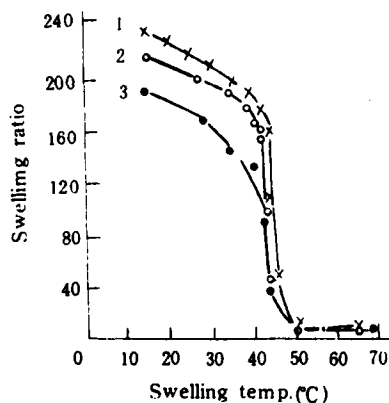


Fig. 2 The swelling behaviour in water of P(NIPA-MNa) gels prepared with different amount of crosslinking agent
 Amount of crosslinking agent (% , weight): 1. 1.9; 2. 2.5; 3. 3.1

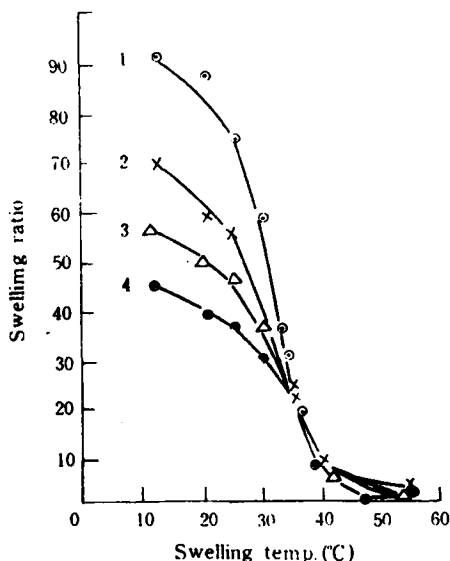


Fig. 3 The swelling behaviour in water of P(NIPA) gels prepared with different amount of crosslinking agent
 Amount of crosslinking agent (% , weight): 1. 0.9; 2. 1.7; 3. 2.3; 4. 2.9

交联剂用量少的凝胶溶胀性能好的原因是，如果交联剂用量少，聚合物网眼比较大，伸缩弹力也较小，故溶胀性能较好。但交联剂用量较少时，凝胶的机械强度也较小。

图4和图5是凝胶的溶胀比与交联剂用量的关系曲线。由图可以看出，不论是离子型 P(NIPA-MNa) 凝胶还是非离子型 P(NIPA) 凝胶，其交联剂用量均与溶胀比呈直线关系，所以可在一定范围内通过改变交联剂用量来控制溶胀比。

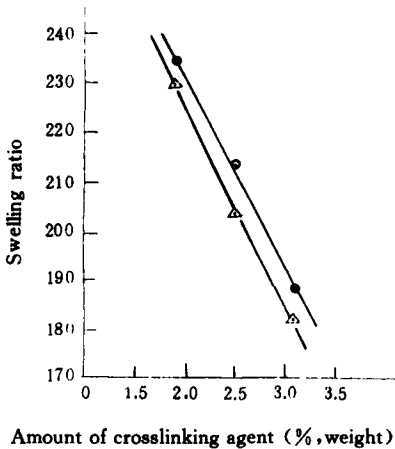


Fig. 4 The relationship between the swelling ratio of P(NIPA-MNa) gels and the amount of crosslinking agent -○-, swelling at 14.0°C; -△-, swelling at 19.4°C

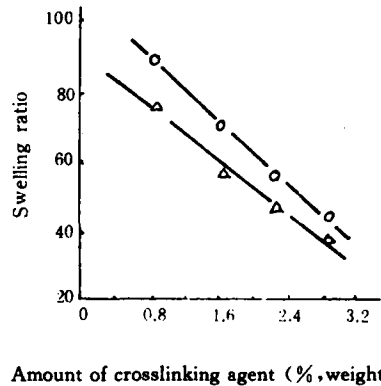


Fig. 5 The relationship between the swelling ratio of P(NIPA) gels and the amount of crosslinking agent -○-, swelling at 11.0°C; -△-, swelling at 25.0°C

3. 溶剂及酸、碱、盐对凝胶性能的影响

我们对 P(NIPA-MNa) 凝胶和 P(NIPA) 凝胶在几种不同溶剂中，及在几种不同水溶液中的溶胀比。有关实验数据见表1。

Tab. 1 The swelling ratio of gels in different solvents and water solutions with different ions

Swelling ratio Kind of gels	Solvent and solution					
	Pure water (pH=7.0)	Abs. alcohol	Acetone	HCl-solution (pH=5.5)	NaOH-solution (pH=8.5)	NaCl-solution (0.025 g/l)
P(NIPA-MNa)	246.9	69.3	12.8	66.6	151.5	212.4
P(NIPA)	46.5	31.6	10.2	48.9	42.9	46.3

Remark: a, The swelling ratio is determined at room-temperature (10—15°C); b, The pH-value of the HCl-water solution, in which gel is swollen, isn't changed; c, The pH-value of the NaOH-water solution, in which gel is swollen, is changed into 6.5

由表1可知，两种凝胶在纯水中的溶胀性能均很好，相比之下在无水乙醇和丙酮中是皱缩的，尤其在丙酮中溶胀性更差。非离子型 P(NIPA) 凝胶受酸、碱、盐的影响很小；而离子型 P(NIPA-MNa) 凝胶受溶液 pH 值及盐离子的影响较大，在酸中它是皱缩的。由此可见，P(NIPA-MNa) 凝胶不仅是温敏凝胶，而且也具有溶剂组成敏感性和 pH 值敏感性。但溶剂组成及 pH 值敏感性凝胶，再生时要耗费大量溶剂或酸和碱，工艺复杂，成本较高，不

如温敏性凝胶再生容易,而且应用范围广.

4. 凝胶的再生性能

我们使凝胶在水中溶胀,然后再皱缩,如此经过多个溶胀、皱缩循环后,如果凝胶的吸水性无多大变化,即溶胀后凝胶的重量无明显减少,则说明凝胶的重复使用性能好,否则则不好.

表2为我们合成的 P(NIPA-MNa)凝胶及 P(NIPA)凝胶的重复使用情况.

Tab. 2 The reuse performance of gels

Cycle index of swelling-shrink	Weight of swollen gel (g)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P(NIPA-MNa)	83.82	82.30	82.44	83.29	83.14	83.50	82.90	82.14	83.60	83.71
P(NIPA)	73.77	74.21	74.35	73.70	73.91	73.09	73.43	73.20	74.02	72.98

Remark: The weight of swollen gel is the weight of the gel at swelling equilibrium at 15°C in water

由表2可以看出,在第十次溶胀、皱缩循环时,凝胶吸水后的重量基本与第一次的相同,即吸水量基本相同.这说明其重复使用性能是良好的.

此外我们发现,再生湿凝胶的溶胀平衡时间大大缩短了,有关数据见表3.

Tab. 3 The swelling equilibrium of dry gel and regenerated wet gel in water

Time for swelling (d)	1	2	3	4	5
Weight of dry gel after swelling (g)	69.91	81.37	85.76	86.16	86.42
Weight of regenerated wet gel after swelling (g)	85.85	85.77	85.37	85.61	—

Remark: Dry gel and regenerated wet gel are all P(NIPA-MNa) gel

表3的数据说明,干凝胶达到溶胀平衡需5天以上;而再生湿凝胶再次溶胀时,只需一天就能达到溶胀平衡.这是由于再生湿凝胶已含有一些水份,已减弱或消除了网络间的作用力,故比干凝胶更易溶胀.

5. P(NIPA-MNa)凝胶与其他凝胶溶胀性能的比较

表4为一些温敏凝胶的溶胀皱缩性能.由表4的数据可以说明,这些凝胶均具有较好的溶胀皱缩性能,相转变温度均较低.在这些凝胶中,以我们合成的 P(NIPA-MNa)凝胶的溶胀比为最大,而且其相转变温度居中,故具有较大实际应用价值.

Tab. 4 The swelling properties of different temperature sensitive gels

Gels	Kind of gels	Weight of dry gel (g)	25°C		Phase transition temp. (°C)	Remark
			Weight of wet gel (g)	Swelling ratio		
P(NIPA-MNa)	ionic	0.1004	24.400	243.0	~45	prepared
P(NIPA)	non-ionic	0.1118	6.060	54.2	~35	prepared
P(NIPA)	non-ionic	0.2340	7.112	30.4	~33	reported ^[6]
P(DEAA-MNa)	ionic	0.5810	30.056	51.7	55	reported ^[6]
P(NIPA-ANa)	ionic	—	—	110.0*	—	reported ^[3]

* This swelling ratio based on converting volume ratio into weight ratio, and this leads on to some error

参 考 文 献

- [1] Tanaka, T., *Sci. Am.*, **1981**,244(1),110
[2] Freitas, R. F. S., Cussler, E. L., *Sep. Sci. and Tech.*, **1987**,22(2 & 3),911
[3] Hirotsu, S., Hirokawa, Y., Tanaka, T., *J. Chem. Phys.*, **1987**,87(2),1392
[4] Hirokawa, Y., Tanaka, T., *J. Chem. Phys.*, **1984**,81(12),6379
[5] Hirokawa, Y., Tanaka, T., *AIP Conf. Proc.*, **1984**,107,203
[6] Freitas, R. F. S., Cussler, E. L., *Chem. Eng. Sci.*, **1987**,42(1),97

A TEMPERATURE SENSITIVE GEL AS EXTRACTION AGENT

LIAO Yehua, DONG Ruxiu

(Department of Polymer Chemistry, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing, Post code: 100029)

FAN Zheng

(Institute of Chemical Technology and Metallurgy, Chinese Academy of Scienc, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

A temperature sensitive gel as extraction agent which is a copolymer of N-isopropylacrylamide (NIPA) with sodium methacrylate has been synthesized. The influence of amounts of ionic agent and crosslinking agent on the swelling property of the gel have been investigated. We also inspected the swelling behaviour of the gel in different solvents and at the presence of acid, alkali and salt. The swelling ratio of this new temperature sensitive gel at room temperature in water is obviously greater than those which are reported, and its recovery property is good. Its absorptivity of water is almost not changed even after the tenth swelling-shrink cycle.

Key words N-isopropylacrylamide, Sodium methacrylate, Temperature sensitive gel, Extraction gel