

微孔羟基磷灰石 / 聚 (甲基丙烯酸甲酯 - 苯乙烯) 复合微球的制备及其吸附性能

徐 惠* 刘小育 范宗良 张斯凡 苟国俊

(兰州理工大学 石油化工学院 兰州 730050)

摘 要 以微孔纳米羟基磷灰石 (HAP) 为无机载体, 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和苯乙烯 (St) 为聚合单体, 采用悬浮聚合法制备了 HAP/P(MMA-St) 复合微球。研究了影响球体粒度及其分布的主要因素和微球的吸附性能。结果表明, 表面活性剂用量 (质量分数, 下同) 为 1%, MMA 用量为 2%, HAP 用量为 30%, 转速为 300 r/min 时复合微球的合格球收率最高, 为 86.4%。当微球中 HAP 的质量分数为 36.07% 时, HAP/P(MMA-St) 微球对牛血清蛋白的最大吸附量 $Q_e = 18.70 \text{ mg/g}$ 比未加 HAP 时, 增加了 4.65 mg/g。

关键词 羟基磷灰石, 甲基丙烯酸甲酯, 苯乙烯

中图分类号: O631; TB321

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)03-0276-04

DOI 10.3724/SP.J.1095.2010.90241

包覆聚合物复合填料是无机载体和固载化的有机聚合物层组成的复合体, 兼具无机材料的刚性和有机化合物的化学稳定性。目前, 广泛使用的硅胶基质高效液相色谱 (HPLC) 填料仅能在 pH 值为 2~8 范围内使用, 其表面硅羟基引起的“第二效应”, 又使其应用受到限制^[1]。羟基磷灰石 (HAP) 晶体由于其特殊的表面结构, 在吸附大分子有机物方面有着特有的优点, 并且可在碱性范围内使用。但纳米羟基磷灰石晶体流动性差, 不易成型, 在回收处理时易损失, 而单分散的有机聚合物颗粒则具有优异的流体力学特性^[2], 因此将二者组合成复合固定相可用于液相色谱分离所有类型化合物, 特别是在生命科学和环境科学领域具有很大的应用前景^[3]。万涛等^[4]采用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 基体中添加 HAP 微粉的方法, 制备出生物相容性好、成形简单、韧性高的复合材料 PMMA/HAP-GF。本文以羟基磷灰石为基质, 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和苯乙烯 (St) 为单体, 聚乙烯醇溶液为分散介质, 通过加入一定量的表面活性剂和致孔剂, 利用悬浮聚合制备了 HAP/P(MMA-St) 吸附微球。通过调节 HAP 和 MMA 的用量和转速可以控制复合微球粒径的大小, 制得满足不同需要的 HAP/P(MMA-St) 吸附微球。并通过静态吸附实验, 考察了复合微球对牛血清蛋白吸附效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 P_2O_5 、乙醇、牛血清蛋白、考马斯亮蓝 G250、聚乙烯醇、苯乙烯 (St)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、过氧化苯甲酰、十二烷基苯磺酸钠、甲苯, 以上试剂均为分析纯; 磷酸, 85%; 羟基磷灰石, 自制^[5]。UV-2100 型紫外可见分光光度计 (日本尤尼卡); TOMOS-G 型单道移液枪 (荷兰百得); STA-449C 型同步热分析仪 (德国耐驰); JSM 21002 CX II 型透射电子显微镜 (日本电子)。

1.2 HAP 的制备

按 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.67$ 的化学计量比称取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 P_2O_5 将之分别溶于相同体积的蒸馏水和无水乙醇中, 超声波振荡溶解后, 将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液倒入 P_2O_5 的乙醇溶液中, 搅拌并用氨水调节 pH 值至 9~10, 再将上述溶液倒入聚四氟乙烯反应釜中, 在 160℃ 水热反应 8 h 用去离子水洗涤沉淀, 抽滤, 200℃ 干燥 12 h。

2009-04-07 收稿, 2009-06-29 修回

国家自然科学基金 (50602020) 和甘肃省自然基金 (2007JS05348) 资助项目

通讯联系人: 徐惠, 女, 博士, 教授; E-mail: xuhui@lut.cn; 研究方向: 纳米功能复合材料

1.3 复合微球的制备

称取 1.35 g 苯乙烯、0.15 g 甲基丙烯酸甲酯和 0.015 g 过氧化苯甲酰, 倒入已配置好的质量分数为 1% 的聚乙烯醇 (PVA) 溶液中, 按相当于聚合单体总量的 1.0% 称取十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂, 羟基磷灰石的质量为聚合单体总质量的 30%, 按 $V(\text{溶液}):V(\text{甲苯})=10:1$ 取甲苯做致孔剂, 超声波震荡分散 30 min, 在 85℃ 油浴中反应 8 h, 用 $V(\text{蒸馏水}):V(\text{乙醇})=2:8$ 的混合溶液煮微球, 将剩余的有机物充分洗去。用筛分法测定白球的粒度分布, 将 0.63~1.43 mm 粒径范围内的微球占总量的质量分数定义为合格球收率 (%) [6]。

1.4 复合微球的吸附性能测定

根据考马斯亮蓝法绘制标准曲线 [7], 用紫外分光光度法测定牛血清白蛋白 (BSA) 浓度, 得出标准曲线回归方程 $Y=1.117+5.919X$, 式中, X 为吸光度, Y 为质量浓度 (g/L), 波长为 595 nm, 相关系数为 0.997 9。称取 25 mg 的牛血清蛋白, 配制成 0.1 g/L 的牛血清蛋白溶液, 将 0.5 g 含有不同质量 HAP 的复合微球倒入牛血清蛋白溶液中, 进行静态吸附试验。

2 结果与讨论

2.1 HAP 晶体的形貌

用水热法 [5] 得到的粒径为 70 nm × 100 nm, 孔径为 1~2 nm, 分散性良好, 晶体发育完整, 表面孔洞分布均匀的六方柱状纳米羟基磷灰石晶体, TEM 照片如图 1 所示。

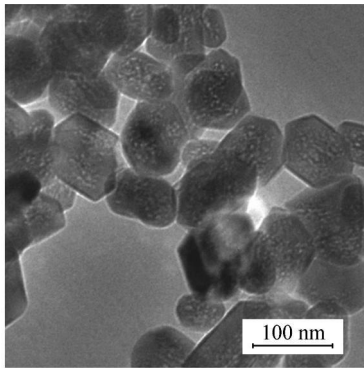


图 1 HAP 晶体的 TEM 图片

Fig 1 TEM image of HAP nanocrystal

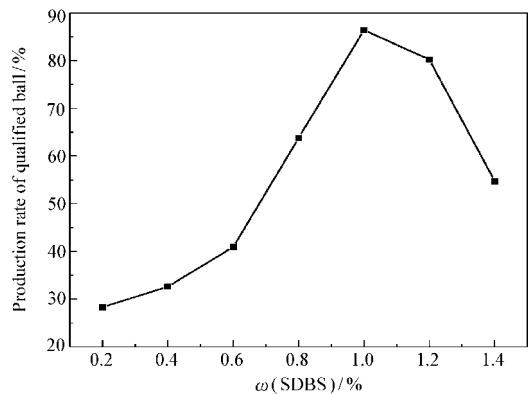


图 2 表面活性剂用量对合格球收率的影响

Fig 2 Effect of the amount of surfactant on the yields of qualified microspheres

2.2 表面活性剂对合格球收率的影响

助分散剂十二烷基苯磺酸钠加入量与合格球收率的关系如图 2 所示。图中可见, 助分散剂十二烷基苯磺酸钠的加入使合格球收率由 28.3% 提高至 86.4%。这是由于在苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯悬浮共聚反应中, 水溶性分散剂聚乙烯醇吸附在液珠表面, 保护液珠在彼此碰撞时不致合并、粘结。随着聚合转化率的增大, 液滴粘度随之增加, 此时聚乙烯醇已不能有效防止液滴聚并。加入阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠, 可进一步降低水的表面张力, 使单体更易于分散成小液珠; 同时通过吸附作用, 亲水基团和亲油基团发生定向排列, 可提高分散相的保胶能力, 有效消除液滴间的碰撞粘结, 使合格球收率提高 [6], SDBS 的质量分数超过 1% 时, 过多的十二烷基苯磺酸钠可进一步降低水的表面张力, 使单体更易于分散, 形成的液滴过小, 同时亲水基团和亲油基团通过吸附作用, 产生定向排列, 提高了分散相的保胶能力, 消除液滴间的碰撞粘结, 二者共同作用的结果使形成的微球过小, 从而降低了合格球收率。

2.3 转速对复合微球粒径的影响

不同搅拌速度对微球粒径及其分布的影响结果如图 3 所示。从图中可以看出, 转速约为 100、200 和 300 r/min 时, 微球平均粒径分别为 1.3、0.9 和 0.7 mm, 粒径分布依次变窄。因为转速的增大, 除了增大剪切作用外, 同时也增大了体系的循环作用, 轴向混合程度增加, 使釜内各处的剪切效果的差别减

小,湍动程度的差别所引起的粒径不均匀性得到改善,所以粒径分布变窄^[8],但当转速高于 300 r/min 时,平均粒径减小幅度不大,且转速过大影响了聚合物微球的生成及生长过程,在成核初期造成初级核的不均匀性,而且在成核后期导致微球之间可能出现相互粘连和团聚,导致粒径分布变宽,从而使合格球率降低。

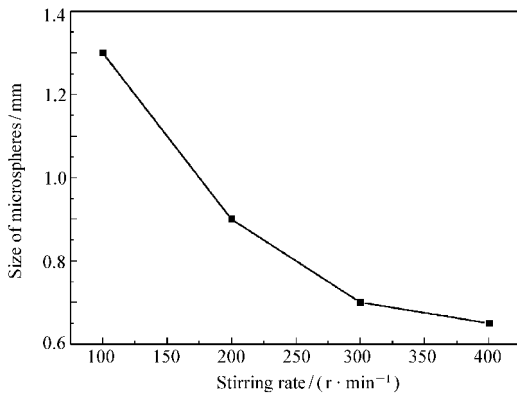


图 3 转速对微球粒径的影响

Fig 3 Effect of stirring speed on the size of microspheres

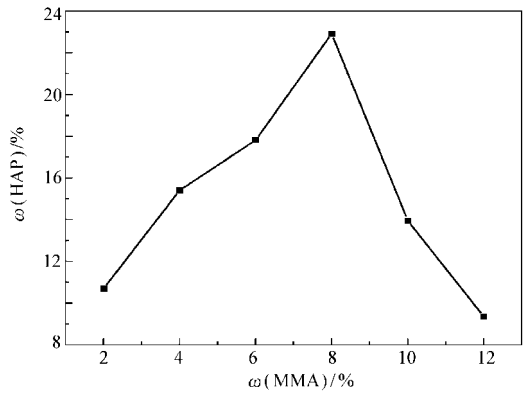


图 4 MMA用量对 HAP含量的影响

Fig 4 Effect of MMA concentration on HAP content

2.4 MMA用量对复合微球中 HAP含量的影响

通过热重分析得到 MMA用量对微球中 HAP含量的影响如图 4所示。从图中可以看出,随着单体 MMA用量的增加,复合微球中 HAP的含量先增大,然后减小,这可能是 MMA的反应活性低于苯乙烯,增加 MMA的用量使聚合反应活化能增加,聚合速率减小,在相同时间内,HAP的含量增加。但过量的 MMA单体使 HAP的含量迅速降低,原因在于水溶性共聚单体 MMA改变了聚合物在分散介质中的溶解性能。过多的 MMA使生成的共聚物 P(MMA-St)中 PMMA链段的含量过大,在介质中的溶解度增加,形成沉淀的聚合物临界链长增长,成核速率降低,成核粒子数目减少,粒径增大^[9],复合微球中 HAP含量减少。MMA质量分数为 2%时,粒径约为 0.7 mm; MMA质量分数为 12%时,粒径约为 1.5 mm。

2.5 HAP加入量对复合微球中 HAP含量的影响

当 HAP纳米粒子的用量较少时,复合微球粒径较大,随着 HAP用量的增加,微球粒径减小,HAP的含量增加,热重分析得到 HAP加入量对复合微球中 HAP含量的影响如图 5所示。图中可见,悬浮聚合过程中的剧烈搅拌使 HAP纳米粒子的表面部分失活,附在单体液滴的表面起到了保护单体液滴的分散作用。HAP的加入量越多,对 P(MMA-St)的分散作用越强,越容易在形成初级 P(MMA-St)微球时就进

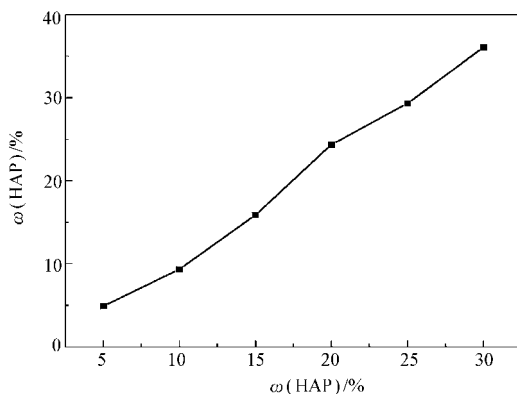


图 5 HAP用量对其在 HAP/P(MMA-St)微球中含量的影响

Fig 5 Effect of HAP concentration on the HAP content in HAP/P(MMA-St)

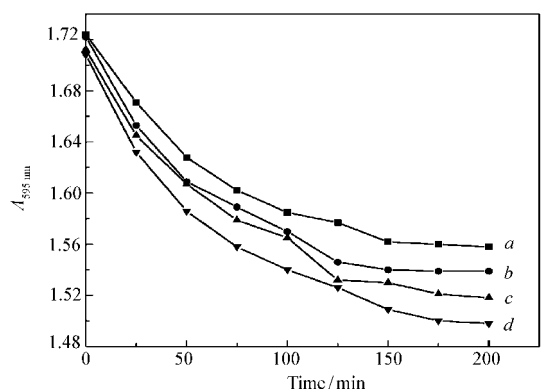


图 6 HAP/PMMA 聚苯乙烯复合微球对 BSA 的吸附曲线

Fig 6 Adsorption curves of HAP/PMMA poly(styrene) polymeric microspheres
ω(HAP) / %: a 0; b 10; c 20; d 30

行包覆,最终得到的复合微球的直径就越小,其中 HAP 含量就越高^[10]。但当 HAP 质量分数超过 30% 后,过多的无机物难以由悬浮聚合法合成得到复合微球。

2.6 微球对牛血清蛋白的吸附

图 6 为 HAP/PMMA 聚苯乙烯复合微球对 BSA 的吸附曲线。从图中可以看出,当微球中未加 HAP 时,根据 $Q_e = (c_0 - c_e)V/m^{[7]}$, $Q_e = 14.05 \text{ mg/g}$ 随着 HAP 量的增加,吸附容量显著增加, HAP 的质量分数为 36.07% (见图 5)时, $Q_e = 18.70 \text{ mg/g}$ 这表明 HAP 的加入形成了双重吸附,有效增大了吸附容量。比未加 HAP 时单位质量的吸附容量增加了 4.65 mg

参 考 文 献

- 1 ZHAO Wen-Yuan(赵文元), WANG Yi-Jun(王亦君). Functional Polymer Materials Chemistry(功能高分子材料化学) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002
- 2 LIANG Hui-Feng(梁慧锋), WANG Xiu-Ling(王秀玲), MA Zi-Chuan(马子川), JIANG Zhi-Yong(江智勇). Tech Equip Environ Pollut Control(环境污染治理技术与设备) [J], 2006, 10(7): 73
- 3 HUANG Wen-Qiang(黄文强). Absorption Materials and Separation Materials(吸附分离材料) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005
- 4 WAN Tao(万涛), YAN Yu-Hua(闫玉华), CHEN Bo(陈波), CHEN Xiao-Ming(陈晓明), JIA Li(贾莉), LI Si-Pu(李世普). Chinese J Nonferrous Metals(中国有色金属学报) [J], 2002, 12(5): 935
- 5 XU Hui(徐惠), ZHANG Si-Fan(张斯凡), LIU Xiao-Yu(刘小育), GOU Guo-Jun(苟国俊). Chinese J Appl Chem(应用化学) [J], 2008, 25(6): 1 255
- 6 ZHOU Xu(周旭), GONG Jun-Song(龚峻松), DU Da-Qing(杜大庆). Chen Defence Ships(舰船防化) [J], 2006, 1: 16
- 7 SHI Feng(史峰). Biochemical Experiments(生物化学实验) [M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 2005
- 8 HAO Wen-Xiu(赫文秀), ZHANG Yong-Qiang(张永强). Inner Mongolian Petrochem Ind(内蒙古石油化工) [J], 2006, 9: 4
- 9 LI Ya-Jie(李雅洁), KAN Cheng-You(阚成友), HUANG Shi-Ming(黄世明), LIU De-Shan(刘德山). J Beijing Univ Chem Technol(北京化工大学学报) [J], 2005, 4(32): 60
- 10 XI Bao-Xin(席宝信), XING Qiang(邢强), WANG Yi-Heng(王益亨), CHEN Yan-Mo(陈彦模), ZHU Mei-Fang(朱美芳), ZHANG Yu(张瑜). New Chem Mater(化工新型材料) [J], 2005, 7(33): 29

Preparation and Adsorption of Polymeric Hydroxyl apatite/ Poly(methyl methacrylate-styrene) Composite Microspheres

XU Hui^{*}, LIU Xiao-Yu, FAN Zong-Liang, ZHANG Si-Fan, GOU Guo-Jun
(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Polymeric HAP/P (MMA-St) composite microspheres were synthesized via suspension polymerization with microporous hydroxyl apatite (HAP) nanomaterial as inorganic carrier, polymethyl methacrylate (MMA) and styrene (St) as monomers. The effects of main factors on the particle distribution and adsorption performance of polymeric HAP/P (MMA-St) composite microspheres were investigated. Experimental results show that a maximal yield of qualified microspheres of 86.4% could be achieved when the mass fractions of surfactant MMA and HAP were 10%, 20% and 30% accordingly under a rotation speed of 300 r/min. The adsorbability of polymeric microspheres for BSA was studied through a static adsorption process. When the mass fraction of HAP was 36.07%, adsorption quantity was $Q_e = 18.70 \text{ mg/g}$ an increase of 4.65 mg/g could be observed compared to that without adding

Keywords hydroxyl apatite (HAP), methyl methacrylate (MMA), styrene (St)