

球形阳离子凝胶的制备及吸附性能研究

方 润^{1,2*}, 陈毅挺^{1,2}, 吴华忠^{1,2}

(1. 闽江学院 化学与化学工程系, 福州 350108; 2. 绿色染整福建省高校工程研究中心, 福州 350108)

摘要:以醛、酮、胺为原料, 采用溶液缩聚和反相悬浮聚合制备了新型高吸附容量球形阳离子凝胶, 对产物的分子结构和表面形貌进行了表征。通过吸附实验, 研究了其对阴离子染料氨基黑 10B 和表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的吸附效果, 并讨论了吸附行为和机理。实验结果表明, 球形阳离子凝胶具有较高的阳离子度和大量极性官能团, 其对氨基黑和 SDBS 的吸附是基于静电引力和氢键等分子间力共同作用的结果, 凝胶吸附效果随溶液 pH 的降低而升高。吸附质分子随溶液渗透进入球形凝胶并被吸附于凝胶内表面, 故该吸附主要由吸附质在凝胶内部的扩散过程控制, 具有较高的饱和吸附量。

关键词:球形阳离子凝胶; 溶液缩聚; 反相悬浮聚合; 吸附

聚合物水凝胶是一种具有网状交联结构的亲水性高分子, 通常由线型或支链型水溶性聚合物经适度交联形成。基于亲水作用和毛细管效应, 水凝胶能吸收大量水分而显著溶胀; 同时由于其交联的体型结构特征, 水凝胶在溶胀后还能保持原有结构而不被溶解。目前, 对于凝胶材料的研究开发主要围绕功能化主题展开。以环境敏感型凝胶为代表的功能凝胶材料已成功应用于组织工程、药物控释等领域^[1]; 而对于离子型凝胶吸附剂的研究报道也不断涌现。由于结构中带有阴、阳离子等极性基团和部分疏水基, 离子型水凝胶可与水中多种污染物相结合, 利用其高度离子性和分子间作用力将诸如合成染料^[2]、酚^[3]、重金属离子^[4]等污染物从废水中分离, 因此具有广阔的应用前景。

理论上, 只要能形成高度亲水且适度交联的分子链结构的合成方法均可用于离子型水凝胶的制备。其中, 最具代表性的制备方法是以前烯酸钠、甲基/丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC/DAC)等离子型水溶性烯类单体为主要原料, 配合疏水单体经自由基共聚得到线型或支链型预聚物, 再结合二烯烃或多官能团单体进行交联形成凝胶^[5,6]。此外, 一些水溶性天然高分子如木质素^[7]、壳聚糖^[8]和黄原胶^[9]等也可经离子化改性后由戊二醛、环氧氯丙烷等交联形成凝胶。相比之下, 由于在单体选择和合成工艺设计上较难同时满足亲水性、高离子度和适度交联等综合性能要求, 利用缩聚反应制备离子型水凝胶的研究则较为鲜见。然而, 与自由基聚合或天然高分子改性相比, 采用缩聚方法能赋予凝胶产物更丰富多变的官能团, 且预聚与交联反应易于控制, 因此在离子型凝胶吸附剂的制备上具有独特的优势。

本研究采用分步聚合的方法, 以甲醛、丙酮和三乙烯四胺为原料, 先通过溶液缩聚合成了高阳离子度的水溶性预聚物; 再通过反相悬浮聚合进行交联反应并控制产物形态, 制备了一种球形阳离子凝胶。该凝胶对阴离子染料和表面活性剂均有良好的吸附效果, 粒径与离子交换树脂相近, 可望应用于固定床吸附器高效地吸附去除水中阴离子污染物。

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲醛(37%(wt)水溶液)、丙酮、三乙烯四胺、戊二醛(50%(wt)水溶液)、液体石蜡为分析纯, 氨基黑 10B 为生化染色剂, 均购自国药集团化学试剂有限公司。十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙烯硫酸钾

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.006

收稿: 2016-08-05; 修回: 2016-12-05;

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2015J05107), 福建省工业科技计划重点项目(2014H0040);

作者简介: 方润(1980—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为功能高分子制备与应用;

* 通讯联系人, E-mail: readfung@163.com.

(PVSK)和甲苯胺蓝(TB)指示剂购自阿拉丁试剂有限公司。

1.2 球形阳离子凝胶的制备

球形阳离子凝胶的合成采用溶液缩聚和反相悬浮聚合分三步进行。首先,向装有回流冷凝管和电动搅拌装置的三口烧瓶中依次加入 20mL 甲醛、18mL 丙酮和 16mL 三乙烯四胺,搅拌下滴加盐酸溶液,调节体系 pH=2~3,在室温条件下反应 1.5h。随后,加入第二批 18mL 甲醛,并用氢氧化钠溶液调节体系 pH=8~9,逐渐升温至 65℃,继续反应 40min,得到固含量约为 34%(wt)的阳离子预聚物水溶液。最后,向预聚物溶液中加入 0.5mL 戊二醛并搅匀,将其转移至 500mL 单口烧瓶中,加入 250mL 液体石蜡和适量分散剂,控制水浴温度 80℃,以 400rpm 快速分散后降至 250rpm 进行反相悬浮交联反应,反应 2h 后将凝胶产物过滤分离,水洗去除未反应单体和水溶性低聚物,干燥至衡重,得到球形阳离子凝胶。

1.3 凝胶的表征

由于交联后的凝胶产物不溶于水,因此在得到阳离子预聚物溶液后,采用截留分子量为 1000 的透析袋对溶液进行充分透析,去除未反应的单体、无机盐和低聚物,烘干得到预聚物粉末,溶于蒸馏水后以 PVSK 胶体滴定法测定其阳离子度^[10]。对最终的球形凝胶产物,使用 Avance III HD 固体核磁共振仪(布鲁克,德国)测定样品碳谱进行分子结构分析;使用 iS5 傅里叶变换红外光谱(尼高力,美国)以 KBr 压片法对样品进行官能团分析;使用 KE-900 工业数码相机(西派克,中国)和 Supra55 扫描电镜(蔡司,德国)对样品进行外观和表面形貌分析。

1.4 凝胶吸附实验

以阴离子染料氨基黑和表面活性剂 SDBS 的水溶液为模型,评估球形阳离子凝胶对水中阴离子污染物的吸附效果。在 250mL 具塞锥形瓶中加入 100mL 不同初始浓度的吸附质溶液以及一定质量的球形凝胶样品作为吸附剂,用 0.1 M 的 HCl 和 NaOH 溶液调节体系 pH。将锥形瓶置于水浴恒温振荡器中,以 120r/min 的速率振荡吸附一定时间后,过滤并用 UV-2450 型紫外-可见分光光度计(岛津,日本)在最大吸收波长处测定滤液中残留氨基黑和 SDBS 的浓度,凝胶单位吸附量(q_e)根据以下公式计算:

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

式中 C_0 和 C_e 分别是吸附质的初始浓度和平衡浓度(mg/L); V 是溶液体积(L); m 是烘干的球形阳离子凝胶用量(g)。

2 结果与讨论

2.1 球形阳离子凝胶的表征与吸附机理探索

球形阳离子凝胶的合成分三步进行,其制备过程如图 1 所示^[11]。首先是甲醛、丙酮和三乙烯四胺在酸性条件下发生曼尼希反应,得到带有端羟甲基的小分子化合物 **A**;接着在碱性加热条件下,化合物 **A** 与第二批甲醛反应后,产物羟甲基间发生缩合反应得到带有胺基的线型阳离子缩聚物 **B**;最后,在反相悬浮聚合中,液体石蜡为连续相,缩聚物水溶液为分散相,经戊二醛交联得到球形阳离子凝胶 **C**。凝胶在蒸馏水中溶胀率为 890%,产物的固体核磁共振碳谱及峰的归属如图 2 所示。

PVSK 胶体滴定法测得阳离子预聚物在 pH=4、7 和 10 的水溶液中的阳离子度分别为 3.9、3.7 和 0.9mmol/g,较高的阳离子度表明凝胶分子中含有数量众多的阳离子基团。有研究表明,伯胺基团的 pKa 值约为 9.14,而仲胺和叔胺的 pKa 值则更高^[12],因此,阳离子凝胶所带正电荷主要源于其分子结构中大量胺基的质子化。相应的,球形阳离子凝胶在 pH=4、7 和 10 的 100mg/L 氨基黑溶液中的平衡吸附量为 329、296 和 189mg/g;在同浓度 SDBS 溶液中的平衡吸附量为 247、233 和 115mg/g。凝胶在酸性和中性条件下均表现出良好吸附效果,但随着溶液从中性转为碱性,平衡吸附量显著下降。这是因为氨基黑和 SDBS 均为水溶性阴离子化合物,它们分子中所带磺酸基可与凝胶中的阳离子基团形成静电引力而被吸附。由于胺基质子化现象随溶液中 H^+ 浓度降低而减弱,因此,凝胶的阳离子基团数及其对阴离

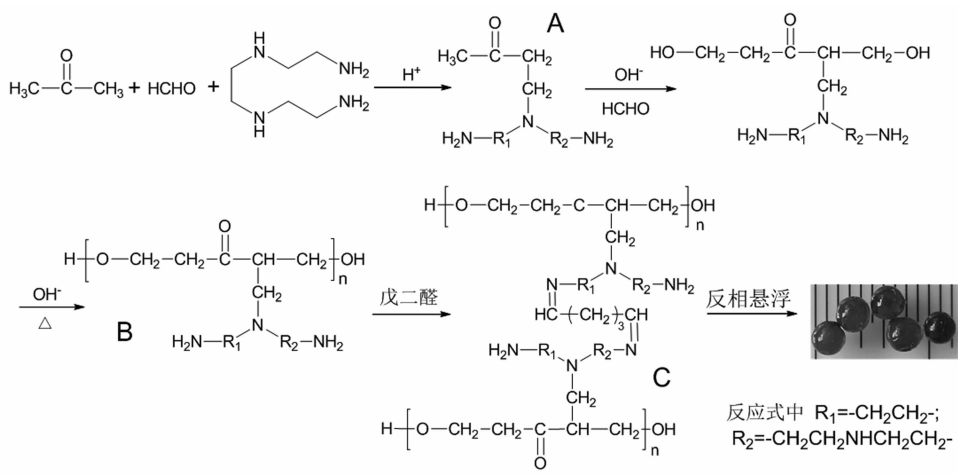


图 1 球形阳离子凝胶的制备

Figure 1 Preparation of cationic hydrogel bead

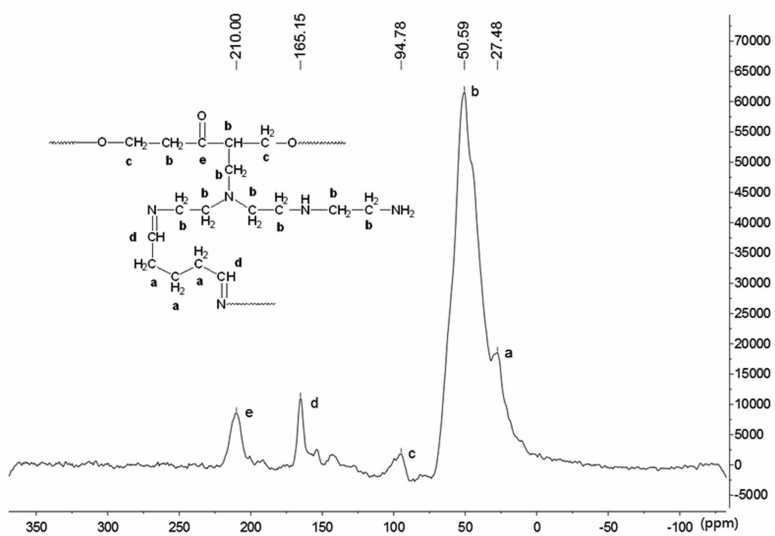


图 2 阳离子凝胶的固体核磁共振碳谱

Figure 2 ^{13}C Solid-state NMR spectrum of cationic hydrogel

子污染物的吸附能力均随溶液 pH 的上升而降低。

图 3 是吸附氨基黑前后的凝胶红外谱图对比。其中,曲线 A 为纯凝胶红外谱图,3420 cm^{-1} 处的吸收峰归属于羟基的 O—H 和胺基的 N—H 伸缩振动;2848~2950 和 1380~1470 cm^{-1} 是甲基亚甲基的伸缩和弯曲振动吸收峰;1670 cm^{-1} 处较宽吸收峰是羰基 C=O 和胺基 C—N 伸缩振动的叠加;1040 cm^{-1} 是羟基中 C—O 键的伸缩振动吸收峰。由此可见,阳离子凝胶分子中含数量众多的羟基、胺基、羰基等极性官能团,易与被吸附物质形成氢键。吸附了氨基黑的凝胶样品红外谱图如曲线 B 所示。从谱图对比可以看出,吸附染料后的凝胶谱图与纯凝胶十分相近,吸附后未出现新的特征吸收峰,仅在 1320 和 620 cm^{-1} 处吸收峰有所增强,这是被吸附的氨基黑所含磺酸基的特征吸收峰。凝胶吸附 SDBS 的红外谱图对比也有类似结果。据此推断,阳离子凝胶对水中阴离子污染物的吸附以物理吸附为主,这包括了凝胶分子中质子化胺基与吸附质阴离子基团间的静电引力,以及凝胶结构中大量极性基团与吸附质分子间形成的以氢键为代表的分子间相互作用^[13]。

以活性炭为代表的传统吸附剂一般都具有典型的多孔结构和巨大的比表面积,因此具有很大的吸附

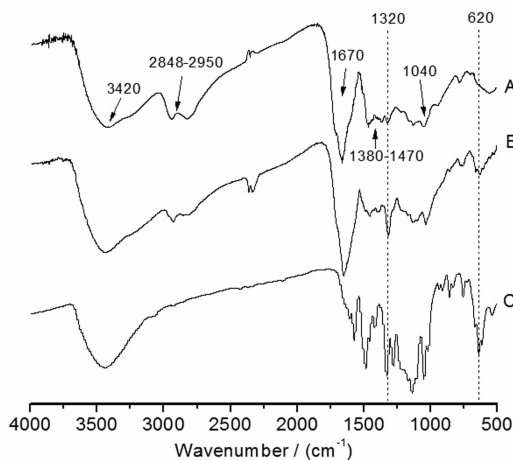


图 3 吸附氨基黑前后阳离子凝胶的红外谱图

(A)纯凝胶;(B)吸附后凝胶;(C)氨基黑 10B

Figure 3 FT-IR spectra of cationic hydrogel samples

(A) pure hydrogel; (B) dye-loaded hydrogel; (C) Acid Black 10B

容量;而通过反相悬浮聚合得到的球形阳离子凝胶在外观形态和表面形貌上则完全不同。图 4a 是由工业数码相机拍摄的球形凝胶外观照片,凝胶球呈规则球形且表面光滑, Nano Measurer 软件测得样品平均粒径约为 1.2mm,这与大孔离子交换树脂较为接近。而从图 4b 的表面形貌 SEM 照片可以看出,在放大 1000 倍后凝胶表面依然显得较为平滑,没有明显的孔洞结构。这说明球形阳离子凝胶的吸附行为有别于一般多孔型吸附剂,主要依靠吸附质向凝胶内部的扩散渗透来达到较高的单位吸附量。

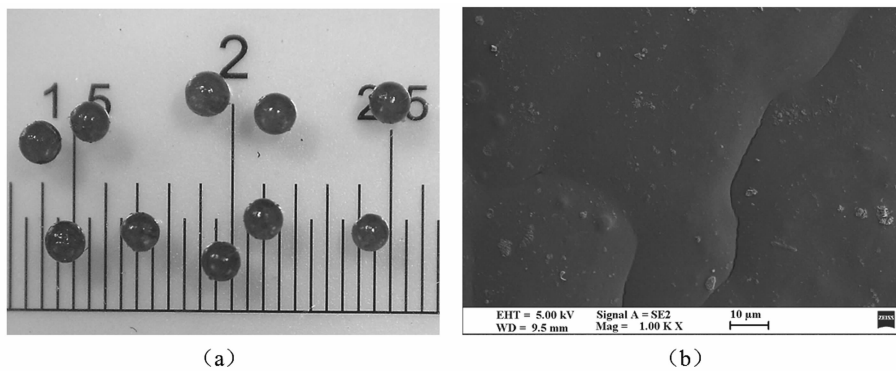


图 4 球形阳离子凝胶的外观(a)和表面形貌(b)

Figure 4 Appearance (a) and surface morphology (b) of cationic hydrogel bead

2.2 吸附动力学研究

为进一步了解阳离子凝胶的内扩散吸附行为,绘制了凝胶对氨基黑和 SDBS 的吸附量随时间变化曲线,并用粒子内扩散模型对凝胶的吸附过程进行拟合。粒子内扩散方程的线性表达式为:

$$q_t = k\sqrt{t} + C$$

式中, q_t 是 t 时刻的单位吸附量(mg/g), k 是颗粒内扩散系数, C 为斜率。凝胶吸附的动力学曲线及粒子内扩散方程的线性拟合结果如图 5 所示。

从图 5a 可以看出,在初始阶段凝胶吸附速率较快,吸附 1h 后对氨基黑和 SDBS 的单位吸附量均已接近 90mg/g ;随后吸附速率逐渐降低,吸附 12h 后逐渐达到吸附平衡,此时凝胶单位吸附量均超过 240mg/g 。在球形凝胶的吸附过程中,表面吸附仅占很小部分,而凝胶球内的扩散吸附则是主要的传质

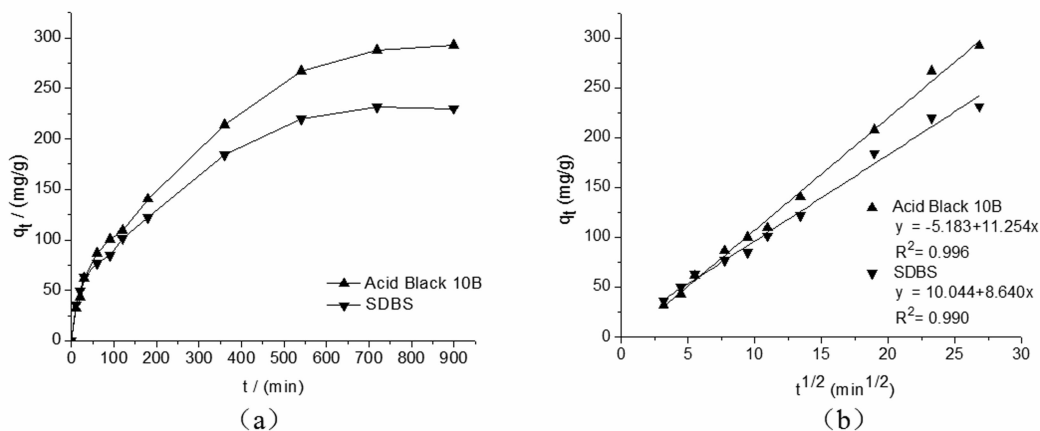


图 5 球形阳离子凝胶对氨基黑和 SDBS 的吸附动力学曲线(a)和粒内扩散方程拟合结果(b)

(实验条件: $C_0=100\text{mg/g}$, $m=0.03\text{g}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$)

Figure 5 Time profile (a) and fitting curves of intraparticle diffusion model (b) for the adsorption of Acid Black and SDBS by cationic hydrogel bead

(Experimental conditions: $C_0=100\text{mg/g}$, $m=0.03\text{g}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$)

过程,因此其整体吸附速率不及常规多孔吸附剂,达到吸附平衡所需时间也较长。图 5b 显示粒子内扩散方程线性拟合效果很好,也表明该吸附行为主要由吸附质分子在球形凝胶内部的扩散过程控制,且凝胶中的活性吸附点是均匀分布的,这与 2.1 产物表征中的红外谱图和扫描电镜分析结果相吻合。球形阳离子凝胶形态结构均一,依靠均匀分布于凝胶网络上的活性基团与吸附质分子形成相互作用,因此在整个吸附过程中内扩散系数 k 保持为常数,不随吸附时间和渗透程度的变化而改变。

2.3 吸附平衡研究

为评估球形阳离子凝胶的吸附容量,配制了初始浓度为 $25\text{mg/L} \sim 250\text{mg/L}$ 的氨基黑和 SDBS 溶液分别进行等温吸附平衡实验,并用 Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附数据进行拟合。图 6 显示了凝胶对两种吸附质的吸附等温线及模型拟合结果。由图可见,球形阳离子凝胶的吸附行为更符合 Langmuir 等温吸附模型,表明该吸附行为属于单层吸附。这种类型吸附在多孔吸附材料中较为常见,活性吸附点主要分布于吸附剂孔洞表面^[14,15];而阳离子凝胶中的质子化胺基和其它极性官能团则是均匀分布于整个凝胶网络结构中,吸附质分子随溶液逐层渗入球形凝胶,并通过静电引力和分子间作用力吸附于凝胶内表面。因此,虽然球形凝胶表面光滑、比表面积较小,但 Langmuir 方程拟合结果显示其对水溶性很强的氨基黑和 SDBS 的饱和吸附量仍可分别达到 411mg/g 和 305mg/g 。此外,交联程度高低对凝胶的吸附性能也有影响。除了以上研究所用溶胀率为 890% 的样品,通过增加交联剂用量还制得了溶胀率为 790% 和 640% 的球形凝胶;它们对氨基黑的饱和吸附量分别为 395 和 343mg/g ,对 SDBS 为 297 和 270mg/g 。由此可见,交联程度的上升使球形凝胶溶胀率降低,限制了吸附质在凝胶内部的渗透扩散,进而导致饱和吸附量下降。

3 结论

采用溶液缩聚和反相悬浮聚合制备了球形阳离子凝胶。凝胶具有较高的阳离子度和大量极性官能团,其对水中氨基黑和 SDBS 的吸附是基于凝胶质子化胺基与吸附质磺酸基间的静电引力,以及大量极性基团与吸附质分子间形成的分子间力共同作用的结果。溶液 pH 的降低有利于胺基的质子化和吸附效果的提升。粒子内扩散方程对凝胶吸附行为的拟合效果很好,表明该吸附过程主要由吸附质分子在凝胶内部的扩散过程控制,吸附质随溶液扩散进入凝胶并被吸附于凝胶内表面。因此,虽不具有多孔结构

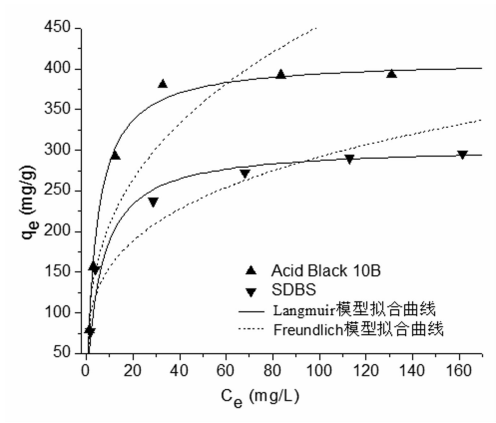


图 6 球形凝胶对氨基黑和 SDBS 的吸附等温线
($T=30^{\circ}\text{C}$, $m=0.03\text{g}$, $\text{pH}=7$, $t=15\text{h}$)

Figure 6 Equilibrium isotherms for the adsorption of Acid Black and SDBS by cationic hydrogel bead
(Experimental conditions: $T=30^{\circ}\text{C}$, $m=0.03\text{g}$, $\text{pH}=7$, $t=15\text{h}$)

和较大比表面积,球形阳离子凝胶对于氨基黑和 SDBS 的饱和吸附量仍可分别达到 411mg/g 和 305mg/g。

参考文献：

[1] Kwon H J, Yasuda K, Gong J P, Ohmiya Y. Macromol Res, 2014, 22: 227~235.
[2] 俞洁, 潘元沛, 陆泉芳, 杨武, 高锦章. 功能高分子学报, 2012, 25(3): 271~277.
[3] Pan G F, Kurumada K, Yamada Y. J Chin Inst Chem Eng, 2008, 39: 361~366.
[4] 吴宁梅, 李正魁. 环境科学, 2013, 34(6): 2263~2270.
[5] 饶品华, 张文启, 黄中子, 郑佳运, 顾敦盟. 环境化学, 2011, 30(11): 1858~1863.
[6] Zheng Y, Wang A Q. Eur Polym J, 2015, 72: 661~686.
[7] Thakur V K, Thakur M K. Int J Biol Macromol, 2015, 72: 834~847.
[8] Mukhopadhyay P, Mishra R, Ranac D, Kundu P P. Prog Polym Sci, 2012, 37: 1457~1475.
[9] Raschip I E, Hitruc E G, Vasile C. High Perform Polym, 2011, 23: 219~229.
[10] 陈浩凡, 潘仕荣, 胡瑜. 分析测试学报, 2003, 22(6): 70~73.
[11] 胡跃飞, 林国强. 现代有机反应第二卷——碳氮键的生成反应. 北京: 化学工业出版社, 2008, 106~108.
[12] Liu Y, Zheng Y, Wang A. J Environ Sci-China, 2010, 22: 486~493.
[13] Du L N, Wang B, Li G, Wang S, Crowley D E, Zhao Y H. J Hazard Mater, 2012, 205~206: 47~54.
[14] Akar S T, Yilmazer D, Celik S, Balk Y Y, Akar T. Chem Eng J, 2013, 229: 257~266.
[15] Mohammed N, Grishkewich N, Berry R M, Tam K C. Cellulose, 2015, 22: 3725~3738.

Preparation and Adsorption Properties of Cationic Hydrogel Bead

FANG Run^{1,2*}, CHEN Yi-ting^{1,2}, WU Hua-zhong^{1,2}

(1. *Department of Chemistry and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;*

2. *Engineering Research Center of Green Dyeing and Finishing in Fujian Provincial University, Fuzhou 350108, China*)

Abstract: A novel cationic hydrogel bead with high adsorption capacity was prepared by solution polycondensation and inverse suspension polymerization using formaldehyde, acetone and triethylenetetramine as raw materials. The chemical structure and surface morphology of the hydrogel bead were characterized. The adsorption behavior and mechanism of hydrogel bead for anionic dye Acid Black 10B and surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) from aqueous solution was investigated via batch experiments. Experimental results showed that cationic hydrogel bead had high cationicity and abundant polar functional groups. The adsorption was attributed to a combination of electrostatic attraction and intermolecular interactions, such as hydrogen bonding, and the adsorption efficiency increased with decreasing solution pH. During the adsorption, adsorbate molecule permeated into the bead and then was adsorbed onto the inner surface of the hydrogel. Therefore, the adsorption process was governed by the diffusion of the adsorbates inside the hydrogel matrix, which enabled a high adsorption capacity.

Key words: Cationic hydrogel bead; Solution polycondensation; Inverse suspension polycondensation; Adsorption