

研究论文

多孔壳聚糖接枝聚丙烯酸/钠基蒙脱土复合高吸水凝胶的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附

常艳红* 董晓宁

(天水师范学院化学工程与技术学院 甘肃 天水 741001)

摘 要 以十二烷基苯磺酸钠(SDS)胶束为孔模板,过硫酸铵(APS)引发, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)交联,壳聚糖(CS)与丙烯酸(AA)、钠基蒙脱土(Na-MMT)在水溶液中接枝共聚,成功制备了多孔壳聚糖接枝聚丙烯酸/钠基蒙脱土(CS-*g*-PAA/Na-MMT)复合高吸水凝胶,提出了SDS胶束致孔机理。扫描电子显微镜(SEM)分析表明,添加SDS的样品,凝胶表面出现多孔结构。通过考察SDS浓度对复合高吸水凝胶平衡吸水倍率和吸水速率的影响,发现当SDS浓度为1.5 mmol/L时,复合凝胶在蒸馏水和生理盐水中的平衡吸水倍率相对于空白样分别提高53.9%和35.3%,初始溶胀速率常数 K_{is} 也由空白样的1.2652 g/(g·s)提高到5.1680 g/(g·s)。多孔结构也使复合凝胶对 Pb^{2+} 的吸附速率加快,在10 min内即可达到饱和吸附量的95%,30 min完全达到吸附平衡。

关键词 壳聚糖;蒙脱土;多孔高吸水凝胶;溶胀性能;铅离子吸附

中图分类号:O636.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)06-0623-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.06.140337

近年来,具有三维网络结构的天然多糖/无机黏土复合高吸水凝胶,由于结构中含有羟基、羧基等官能团,作为新型吸附剂吸附重金属离子、染料和氮磷等污染物,在废水处理方面得到广泛应用^[1-3]。壳聚糖(chitosan,CS)是甲壳素脱乙酰基产物,高分子链上含有大量的—OH和—NH₂等功能基团,可直接作为重金属离子螯合剂,但CS在酸性环境中易水解,吸附性能下降。将CS的活性基团与其它烯基单体分子接枝共聚,得到复合CS吸附材料,已被广泛研究^[4-6]。为提高吸附速率,通常在复合凝胶三维网络形成时引入致孔剂,得到多孔吸附材料,这种材料吸附容量增大,吸附速率加快,解吸也较容易^[7-8]。胶束模板是一种简单易行的合成多孔聚合物的方法^[9]。Partap等^[10]通过控制表面活性剂浓度合成了多孔海藻酸钠水凝胶,并将其用于药物控释和染料废水处理,具有较高的经济效益和技术可行性。本文以CS、丙烯酸(AA)和Na-MMT为原料,阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDS)胶束为孔模板,水溶液中自由基接枝聚合制备了多孔壳聚糖接枝聚丙烯酸/钠基蒙脱土(CS-*g*-PAA/Na-MMT)复合高吸水凝胶,并在考察SDS浓度对吸水倍率和吸水速率影响的基础上,评价其对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

壳聚糖(CS,脱乙酰度为0.90,粘均相对分子质量为 3.0×10^5 ,浙江玉环海洋生物化学有限公司);丙烯酸(AA,化学纯,上海五联化工厂),使用前经减压蒸馏;过硫酸铵(APS,分析纯,西安化学试剂厂); N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA,化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司);钠基蒙脱土(Na-MMT,山东潍坊龙凤膨润土有限公司),使用前粉碎过46 μm 网筛;醋酸铅($\text{Pb}(\text{AcO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,分析纯)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA,分析纯),上海化学试剂有限公司;其它试剂均为分析纯,所用溶液用蒸馏水配制。Sartorius BP211D型电子天平(德国Sartorius公司);DH G-9145A型电热恒温鼓风干燥箱和THZ-

98A 恒温振荡箱(上海一恒科技有限公司);Mettler Toledo 320 型 pH 计(梅特勒-托利多上海有限公司);TDL-5-A 型离心机(上海安亭科学仪器厂);Thermo Nicolet NEXUS 670 型傅里叶红外光谱仪(FTIR, 美国 Agilent 公司),采用 KBr 压片法;SM-6701F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日本精工 JEOL 公司)。

1.2 多孔 CS-g-PNaA/Na-MMT 复合高吸水凝胶的制备

在装有搅拌桨、回流冷凝管、 N_2 导管和恒压滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中,加入 0.5 g CS 和 30 mL 1% (体积分数) 乙酸水溶液,搅拌溶解后加入一定浓度的十二烷基苯磺酸钠水溶液。通 N_2 去除反应体系中的 O_2 。体系升温至 60 $^{\circ}C$,加入 0.1 g APS 引发产生 CTS 自由基。10 min 后将 3.60 g AA、0.25 g MBA 和占总反应物质量 10% 的 Na-MMT 混合液加入烧瓶内,搅拌,70 $^{\circ}C$ 下反应 3 h。反应结束后,用蒸馏水洗去残留物,然后用 1 mol/L 的 NaOH 溶液中和至 pH = 7。溶胀后的样品过滤后用乙醇完全脱水。脱水后的样品在 70 $^{\circ}C$ 烘箱内烘干,研磨,过 75 μm 筛,备用。

1.3 平衡吸水倍率和吸水速率的测定

平衡溶胀倍率测定:称取 0.05 g (m_1) 干燥样品置于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 蒸馏水,室温放置 3 h 后达到溶胀平衡。将溶胀凝胶用 100 目网筛滤出并静置 10 min 滤去多余水分,称出溶胀样品质量 (m_2),按式(1)计算平衡吸水倍率 Q_{eq} (g/g):

$$Q_{eq} = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

吸水速率测定:在若干只 500 mL 烧杯中各加入 0.05 g 干样品,加入 200 mL 蒸馏水,在预设时间间隔 (1、3、5、7、10、15、20、30、60 和 120 min) 将溶胀凝胶滤出,重力作用下自然滤除多余水分,称重,根据式(1)计算凝胶在时刻 t 的吸水倍率 Q_t (g/g)。

1.4 吸附实验

采用批量实验方法考察复合水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附:取 0.050 g 样品加入到 25 mL 溶液中,于恒温振荡箱以 120 r/min 的速率振荡一定时间。重金属离子溶液的 pH 值用 0.1 mol/L 的醋酸或氢氧化钠水溶液进行调节,pH 值用 pH 计测定。吸附后的悬浮液置于离心机中离心分离,取上清液,采用 EDTA 滴定法,以二甲酚橙为指示剂测定溶液中重金属离子的浓度。按式(2)计算吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量:

$$q = (\rho_0 - \rho) V / m \quad (2)$$

式中, q 为在时间 t (min) 或者平衡状态时样品所吸附 Pb^{2+} 的量 (mg/g), ρ_0 为 Pb^{2+} 的初始质量浓度 (mg/L); ρ 为吸附后 Pb^{2+} 的质量浓度 (mg/L); V 为 Pb^{2+} 溶液体积 (L); m 为吸附剂质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 多孔 CS-g-PAA/Na-MMT 复合高吸水凝胶网络形成机理

多孔 CS-g-PAA/Na-MMT 复合高吸水凝胶三维网络形成机理如图 1 所示。首先,引发剂 APS 受热分解产生自由基后与 CS 作用,在 CS 骨架上形成自由基接枝点。单体 AA 在接枝点上反应并形成新的自

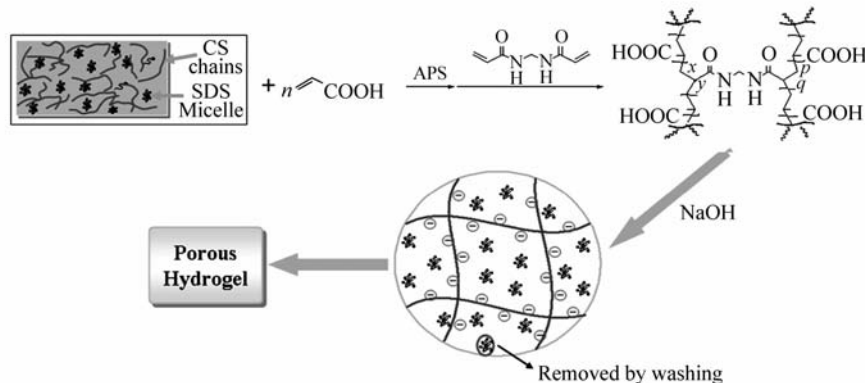


图 1 SDS 胶束模板合成多孔 CS-g-PAA/Na-MMT 复合高吸水凝胶机理示意图

Fig. 1 Proposed mechanism for the formation of porous CS-g-PAA/Na-MMT superabsorbent composites using SDS micelle template

由基活性点,之后与更多的单体反应使接枝链不断增长^[11]。在此链增长过程中,交联剂 MBA 用其末端双乙烯基参与聚合,同时 Na-MMT 也通过其表面活性 Si—OH 参与聚合物网络化学键合^[12],形成三维网络结构。均匀分散在反应体系中的 SDS 胶束,在反应物接枝聚合过程中被物理包裹在聚合物三维网络中并占据一定体积。反应结束后洗涤除去,留下多孔结构。

2.2 FTIR 分析

图2是CS(a)、CS-g-PAA(b)、CS-g-PAA/Na-MMT(c)和Na-MMT(d)红外光谱图。谱线a中,1651和1602 cm⁻¹处的吸收峰为CS分子中氨基特征吸收峰,当与AA接枝聚合后,谱线b上,此特征吸收峰消失,同时在1558和1412 cm⁻¹处出现了一COO⁻的不对称和对称吸收峰。红外光谱以上的变化表明AA接枝到CS骨架上。另外,谱线d中表面羟基位于3621、3697 cm⁻¹处的伸缩振动吸收峰和1635 cm⁻¹处的弯曲振动吸收峰,在聚合反应后消失,在1033 cm⁻¹处的Si—OH伸缩振动吸收峰在反应后强度减弱,说明Na-MMT的Si-OH参与了聚合反应。综上所述,CS、AA和Na-MMT共同参与接枝聚合,形成CS-g-PAA/Na-MMT复合凝胶。

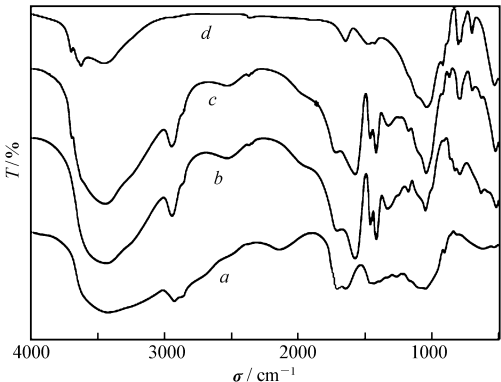


图2 红外表征光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CS(a), CS-g-PAA(b), CS-g-PAA/Na-MMT(c) and Na-MMT(d)

2.3 FESEM 分析

图3为不添加SDS复合凝胶和SDS浓度为1.5 mmol/L复合凝胶的扫描电子显微镜照片。从图3可以很清楚的看到,无SDS添加的凝胶表面平整、致密、无孔(图3A)。添加适量的SDS后,凝胶表面出现均匀规整的多孔结构(图3B)。这种孔洞扩大了凝胶和溶剂的接触面积,有利于水分子的扩散和渗透,减小了水分子进入凝胶网络内部的阻力,提高凝胶的平衡吸水倍率和吸水速率^[13]。

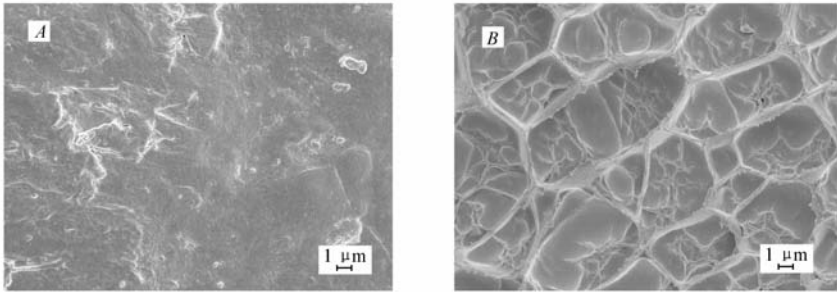


图3 无SDS(A)和SDS 1.5 mmol/L(B)复合凝胶的扫描电子显微镜照片

Fig. 3 FESEM images of superabsorbent composites without SDS(A) and with 1.5 mmol/L SDS(B)

2.4 SDS 浓度对复合水凝胶平衡吸水倍率和吸水速率的影响

图4为SDS浓度对复合高吸水凝胶平衡吸水倍率的影响曲线。从图4可知,随着SDS浓度增加,复合凝胶的平衡吸水倍率呈先增大后减小趋势。当SDS浓度为1.5 mmol/L时,凝胶在蒸馏水和生理盐水中的平衡吸水倍率达到最大值(分别为365和68 g/g),相对于空白样品(168和44 g/g)分别提高53.9%和35.3%。这主要是因为适量的SDS在水中自聚成胶束,此胶束在聚合物网络形成过程中作为孔模板占据一定的体积,在凝胶醇脱水过程中脱除得到多孔状结构,这种孔状结构有助于提高凝胶的平衡吸水倍率。过量SDS会影响复合凝胶网络的交联,聚合物中可溶性成份增多,吸水倍率下降。

不同浓度SDS致孔的多孔复合高吸水凝胶在蒸馏水中的时间-溶胀行为曲线如图5A所示。为了定量评价SDS浓度对凝胶初始吸水速率的影响,引入Schott's准二级溶胀动力学方程^[14]:

$$\frac{t}{K_t} = \frac{1}{K_{is}} + \frac{1}{Q_{\infty}}t$$

(3)

式中, Q_t 和 Q_∞ 分别为 t 时刻的溶胀度和理论平衡溶胀度, K_{is} 为起始溶胀速率常数。基于实验数据, 以 $t \sim Q_t/t$ 作图(图 5B) 并线性拟合, 线性相关系数 $R > 0.9999$, 表明凝胶溶胀动力学过程遵循 Schott's 准二级溶胀动力学模型。根据拟合直线斜率和截距计算得到 SDS 浓度为 0、0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 mmol/L 时对应的 K_{is} 值分别为: 1.2652、2.6774、3.0476、5.1680、3.6673 和 3.1234 $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{s})$ 。从图中可以看出, 复合凝胶起始溶胀速率常数 K_{is} 随 SDS 浓度增加先增大后减小, SDS 浓度为 1.5 mmol/L 的样品表现出最大初始溶胀速率。这是因为水凝胶的初始溶胀速率主要与溶剂分子扩散进入凝胶网络速率有关。如图 3B 所示, SDS 浓度为 1.5 mmol/L 的样品表面形貌呈现均匀多孔结构, 有利于水分子扩散进入凝胶网络, 故初始溶胀速率增大。

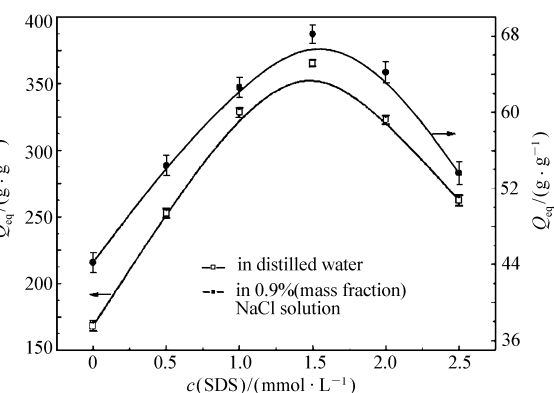
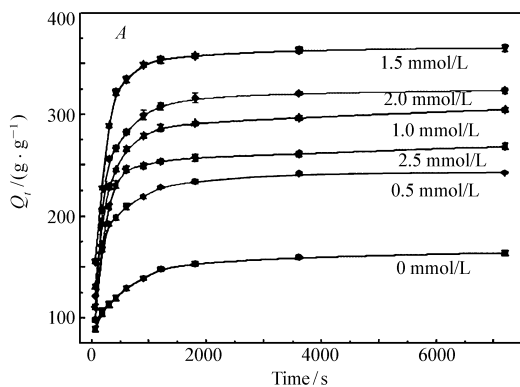


图4 表面活性剂浓度对复合高吸水凝胶平衡吸水倍率的影响

Fig. 4 Effect of SDS concentration on the equilibrium swelling of the hydrogel

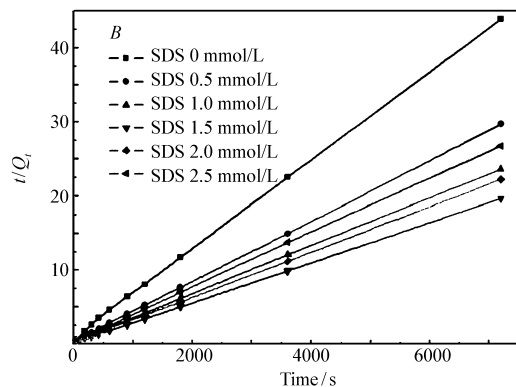


图5 不同 SDS 浓度多孔复合高吸水凝胶在蒸馏水中的溶胀动力学曲线(A) 及线性拟合曲线(B)

Fig. 5 Swelling kinetic curves for the hydrogels with different SDS concentration in distilled water (A) and the according model lines of $t \sim t/Q_t$ (B)

2.5 多孔高吸水凝胶在盐溶液中的时间-溶胀行为

图 6 为 SDS 浓度 1.5 mmol/L 多孔复合高吸水凝胶在 0.15 mol/L NaCl、 CaCl_2 溶液中的时间-溶胀行为曲线。从图 6 可以看到, 凝胶在 CaCl_2 溶液中的溶胀动力学行为明显不同于其在 NaCl 溶液中的行为, 表现出明显的“过溶胀平衡”现象^[15]。这主要是因为进入凝胶网络中的 Ca^{2+} 与凝胶网络链上的一 COO^- 发生“离子交联”, 使凝胶网络收缩, “挤出”了网络中的自由水。

2.6 对 Pb^{2+} 的吸附行为

依据吸附剂的性质和相关文献^[2,12], 固定 Pb^{2+} 初始浓度为 20 mmol/L, 溶液 pH 值为 6.0, 考察有无 SDS 致孔, 复合凝胶对 Pb^{2+} 吸附量和吸附速率的影响。图 7 为不同 SDS 浓度致孔的 CS-g-PAA/Na-MMT 复合高吸水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附量。从图 7 可以看出, SDS 浓度对复合凝胶的 Pb^{2+} 吸附量影响不

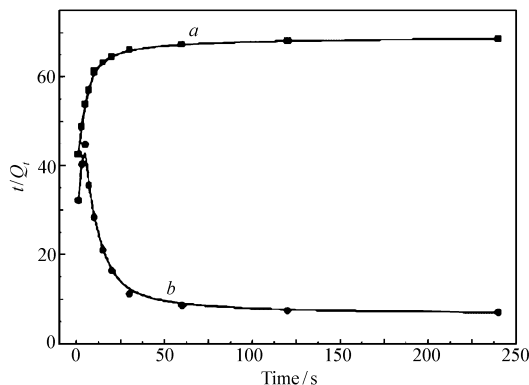


图6 SDS 浓度为 1.5 mmol/L 的多孔复合高吸水凝胶分别在 0.15 mol/L NaCl (a) 和 CaCl_2 (b) 溶液中的时间-溶胀行为曲线

Fig. 6 The time-dependent swelling behaviors in 0.15 mol/L NaCl (a) and CaCl_2 (b) solutions respectively for SDS 1.5 mmol/L hydrogel

大。从2.5节讨论可知,凝胶对高价金属离子的吸附主要是凝胶网络中的—COO⁻与金属离子的“离子交联”作用引起的。

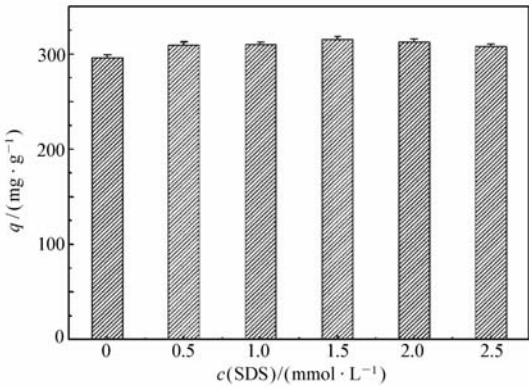


图7 SDS浓度对Pb²⁺吸附量的影响

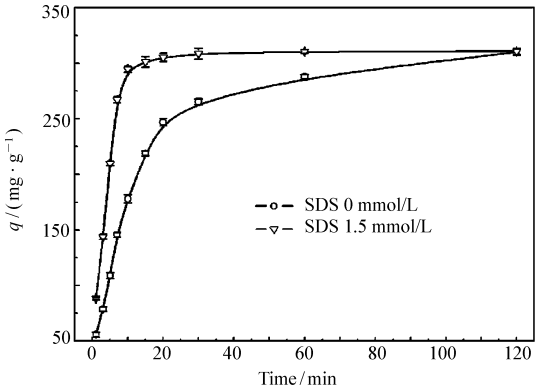


图8 复合凝胶对Pb²⁺的吸附动力学曲线

Fig. 7 Effect of SDS concentrations on the adsorption capacity of Pb²⁺

Fig. 8 Adsorption kinetic curves of CS-g-PAA/Na-MMT hydrogels for Pb²⁺

图8为30℃时SDS 0和1.5 mmol/L的CS-g-PAA/Na-MMT复合高吸水凝胶对Pb²⁺吸附的动力学曲线。由图8可知,SDS 1.5 mmol/L样品对Pb²⁺的吸附速率明显快于SDS 0 mmol/L样品,其在10 min内即可达到饱和吸附量的95%,比同类型的吸附剂^[12]达到同样吸附量的时间缩短30%。

3 结 论

以SDS胶束为孔模板,CS、AA与Na-MMT水溶液自由基接枝聚合,成功制备了多孔CS-g-PAA/Na-MMT复合高吸水凝胶。SDS浓度影响凝胶孔形貌、平衡吸水倍率和吸水速率。当浓度为1.5 mmol/L时,复合凝胶呈现规整三维多孔结构,在蒸馏水和生理盐水中的平衡吸水倍率相对于空白样分别提高53.9%和35.3%。初始溶胀速率常数K_{is}也由空白样的1.2652 g/(g·s)提高到5.1680 g/(g·s)。

多孔CS-g-PAA/Na-MMT复合凝胶对Pb²⁺有较好的吸附性能,多孔结构使其对Pb²⁺的吸附速率明显加快,在10 min内即可达到饱和吸附量的95%,比同类材料吸附速率提高30%。该多孔复合凝胶材料,制备方法简单,无污染,对高价金属离子吸附速率快,是一种新型的环境友好吸附剂,有望用于废水中重金属离子的去除。

参 考 文 献

[1] Roy P K,Swami V,Kumar D,*et al.* Removal of Toxic Metals Using Superabsorbent Polyelectrolytic Hydrogels[J]. *J Appl Polym Sci*,2011,**122**(4):2415-2423.

[2] ZHENG Yian,YANG Xiaohe,WANG Aiqin. Absorption Properties of Superabsorbent Super-I for Pb²⁺ [J]. *Fine Chem*, 2008,**11**(25):1045-1048 (in Chinese).
郑易安,杨效和,王爱勤. 高吸水性树脂 Super-I 对 Pb²⁺ 的吸附性能[J]. *精细化工*,2008,**11**(25):1045-1048.

[3] XIE Jianjun,LIU Xinrong,LIANG Jifu,*et al.* Progress in Adsorption and Separation for the Water-absorbing Resins[J]. *Chinese Polym Bull*,2007,**9**(20):52-58 (in chinese).
谢建军,刘新容,梁吉福,等. 吸水树脂吸附分离研究进展[J]. *高分子通报*,2007,**9**(20):52-58.

[4] Francisco H A,Antonio G B,Pereira A R,*et al.* Synthesis and Characterization of Chitosan-graft-Poly (acrylic acid)/Nontronite Hydrogel Composites Based on a Design of Experiments[J]. *J Appl Polym Sci*,2013,**128**(5):3480-3489.

[5] Upadhyaya L,Singh J,Agarwa V,*et al.* Biomedical Applications of Carboxymethyl Chitosans[J]. *Carbohydr Polym*, 2013,**91**(1):452-466.

[6] Luo Y C,Teng Z,Wang X G,*et al.* Development of Carboxymethyl Chitosan Hydrogel Beads in Alcohol-Aqueous-binary Solvent for Nutrient Delivery Applications[J]. *Food Hydrocolloids*,2013,**31**(2):332-339.

[7] Chatterjee S,Lee D S,Lee M W,*et al.* Congo Red Adsorption from Aqueous Solutions by Using Chitosan Hydrogel Beads Impregnated with Nonionic or Anionic Surfactant[J]. *Bioresour Technol*,2009,**100**(17):3862-3868.

[8] Chatterjee S,Chatterjee T,Woo S H. A New Type of Chitosan Hydrogel Sorbent Generated by Anionic Surfactant Gelation [J]. *Bioresour Technol*,2010,**101**(11):3853-3858.

- [9] Cameron N R. High Internal Phase Emulsion Templating as a Route to Well-defined Porous Polymers[J]. *Polymer*, 2005, **46**(5):1439-1449.
- [10] Partap S, Muthantri A, Rehman I U, *et al.* Preparation and Characterization of Controlled Porosity Alginate Hydrogels Made via a Simultaneous Micelle Templating and Internal Gelation Process[J]. *J Mater Sci*, 2007, **42**(10):3502-3507.
- [11] Zhang J P, Wang Q, Wang A Q. Synthesis and Characterization of Chitosan-*g*-Poly(acrylic acid)/Attapulgit Superabsorbent Composites[J]. *Carbohydr Polym*, 2007, **68**(2):367-374.
- [12] AN Jianke, LIU Yi, WANG Aiqin. Preparation of Psyllium Gum-*g*-Poly(acrylic acid)/Na-Montmorillonite Superabsorbent Composites and Its Adsorption Performance for Cu^{2+} [J]. *J Funct Polym*, 2011, **2**(2):186-190 (in Chinese).
安建科, 刘毅, 王爱勤, PSY-*g*-PAA/Na-MMT 复合高吸水性树脂的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附[J]. 功能高分子学报, 2011, **2**(2):186-190.
- [13] Gemeinhart R A, Park H, Park K. Pore Structure of Superporous Hydrogels[J]. *Polym Adv Technol*, 2000, **11**(8-12):617-625.
- [14] Schott H. Swelling Kinetics of Polymers[J]. *J Macromol Sci B*, 1992, **31**:1-9.
- [15] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, *et al.* Model for the Swelling of Superabsorbent Polymers[J]. *Polymer*, 1998, **39**(26):6697-6704.

Preparation of Porous Chitosan-graft-poly(acrylic acid)/Na-montmorillonite Superabsorbent Composite and Its Absorption Performance for Pb^{2+}

CHANG Yanhong*, DONG Xiaoning

(School of Chemical Engineer and Technology, Tianshui Normal University, Tianshui, Gansu 741001, China)

Abstract Using the self-assembled anionic surfactant sodium *n*-dodecyl sulfonate (SDS) micelles as porous templates, a novel porous chitosan-graft-poly(acrylic acid)/Na-montmorillonite (CS-*g*-PAA/Na-MMT) superabsorbent composite was successfully prepared by grafting copolymerization of chitosan (CS), acrylic acid (AA) and Na-montmorillonite (Na-MMT), using ammonium persulfate (APS) as the initiator and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as the crosslinker. The mechanism for this reaction was proposed. Scanning electron microscope (SEM) analysis demonstrated that the morphologies of the SDS-added sample displays homogeneous and well-defined porous structures. Effect of SDS concentration on the equilibrium swelling ratio and swelling rate of the hydrogels were evaluated. The results show that the equilibrium swelling ratio of the 1.5 mmol/L SDS sample in distilled water and 0.9% mass fraction of NaCl solution are improved to 53.9% and 35.3%, respectively. Compared to the sample without SDS, the initial swelling rate constant, K_{is} , is also improved from 1.2652 g/(g·s) to 5.1680 g/(g·s). In addition, the porous structure can accelerate the adsorption rate for Pb^{2+} , which reaches the 95% saturation adsorption capacity during the initial 10 min, and achieves adsorption equilibrium within 30 min.

Keywords chitosan; Na-montmorillonite; porous superabsorbent composite; swelling properties; Pb^{2+} absorption

Received 2014-10-04; Revised 2014-12-04; Accepted 2015-01-13

Supported by Tianshui Normal University Young and Middle-aged Scientists Research Awards Fund (No. TSB1106)

Corresponding author: CHANG Yanhong, associate professor; Tel: 0938-8367717; E-mail: 379480876@qq.com; Research interests: environmentally friendly materials