

超支化聚醚胺杂化水凝胶的制备及其吸附行为研究

衣晓庆¹ 卢言菊^{1,2} 朱守记¹ 徐士超^{1,2} 赵振东^{1,2*}

(1.中国林业科学研究院林产化学工业研究所,生物质化学利用国家工程实验室,
国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,江苏省生物质能源与材料重点实验室,南京 210042;
2.中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091)

摘 要 以 1,8-对孟二胺为胺单体,与环氧封端的聚醚发生亲核加成/开环反应得到含双键的超支化聚醚胺,经双键与巯基的“点击化学”反应引入三甲氧基硅烷基团,通过甲氧基在纯水中水解交联得到超支化聚醚胺杂化水凝胶,采用红外光谱和扫描电镜对杂化水凝胶进行表征,并测得杂化水凝胶的平衡吸水率。以杂化水凝胶(Gel-3)为吸附剂对 3 种染料分子(甲基橙、中性红、丽春红 S)进行吸附研究,考查了吸附时间和染料初始浓度对吸附量的影响。详细探讨了 Gel-3 对 3 种染料的吸附动力学模型和吸附等温线。结果表明:杂化水凝胶的饱和吸水率随着亲水性链段聚乙二醇二缩水甘油醚(PEO-DE)的增加而增加;饱和吸附量随着初始浓度的增加而增加;Gel-3 对 3 种染料的吸附符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温线,是单分子层吸附过程。

关键词 水凝胶,染料,吸附,吸附动力学,吸附等温式

The preparation of hybrid hydrogel based on hyper-branched poly(ether amine)s and its adsorption of dye

Yi Xiaoqing¹ Lu Yanju^{1,2} Zhu Shouji¹ Xu Shichao^{1,2} Zhao Zhendong^{1,2}

(1.Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Lab of Forest Chemical Engineering, SFA, Key Lab of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042;
2 Research Institute of Forestry New Technology, CAF, Beijing 100091)

Abstract The hyper-branched poly(ether amine)s containing double bond were successfully synthesized by the nucleophilic addition/ring-opening reaction of epoxy group with amine group. Then the trimethoxysilyl groups were introduced by the click reaction of double bond with thiol. Finally the hybrid hydrogel was formed through the direct hydrolysis and crosslinking of trimethoxysilyl groups in pure water and characterized by FT-IR and SEM. Besides the equilibrium swelling ratio (ESR) were also measured. The adsorption behavior of Gel-3 in three dyes (MO, NR, PS) solution and its adsorption capacities with the changing of contacting time, initial concentration and pH Values were studied. Furthermore, the adsorption kinetics and the adsorption isotherm of Gel-3 on dyes (MO, NR, PS) were studied and discussed in detail. The results showed that ESR were depended on the mole ratio of PEO chains, which ESR increased with increasing the mole ratio of PEO-DE chains. The adsorption capacity increased with higher initial concentration of dyes, while pH values had less influence on it. And the fitting calculation results proved that the adsorption followed by Pseudo-second-order model and Langmuir isotherm perfectly, which indicated that the adsorption process was well-regulated monolayer adsorption.

Key words hydrogel, dye, adsorption, adsorption kinetics, adsorption isotherm

水凝胶是通过物理或化学交联得到的三维网状聚合物,在药物输送^[1-3]、基因工程^[4]、催化^[5-6]和染料^[7]方面具有重要的应用。近年来很多科研工作者

致力于水凝胶的功用研究。Deng 等^[8]制备了一种超支化聚醚胺杂化水凝胶,该杂化水凝胶对染料具有选择吸附性,并基于该选择吸附性设计了一种分

基金项目:“十二五”国家科技攻关项目(2015BAD15B04)

作者简介:衣晓庆(1991-),男,硕士研究生,主要从事刺激响应性聚合物研究。

联系人:赵振东,研究员,主要从事萜类化合物与利用相关研究。

离混合染料的方法。

1,8-对孟二胺^[9]是一种脂环族二元伯胺,在有机合成、环氧树脂和记忆材料^[10]等领域均有应用,将其应用于多重敏感性聚醚胺以及杂化水凝胶方面的研究尚未见报道。本研究将其应用于制备超支化聚醚胺杂化水凝胶,首先将1,8-对孟二胺与环氧封端的聚醚经一锅法制得超支化聚醚胺,通过进一步反应引入双键,经“点击化学”反应引入有机硅基团,通过甲氧基水解交联得到杂化水凝胶,并研究水凝胶对甲基橙、中性红和丽春红S的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,8-对孟二胺(MDA,纯度99.99%),参照文献^[9]中的方法合成;聚乙二醇二缩水甘油醚(PEO-DE,数均分子量 $M_n=500\text{g/mol}$)、聚丙二醇二缩水甘油醚(PPO-DE, $M_n=640\text{g/mol}$)、烯丙基缩水甘油醚(AGE,99%),阿拉丁试剂有限公司;(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(TMS,97%),麦克林试剂有限公司;甲基橙(MO)、中性红(NR)、丽春红S(PS),均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司。

红外分析仪(FT-IR, Nicolet IS10 型),美国 Nicolet 公司;扫描电子显微镜(SEM, 3400-I 型),日本日立公司;紫外-可见分光光度计(UV2550 型),日本岛津公司。

1.2 水凝胶的制备

1.2.1 含双键的超支化聚醚胺的制备

在100mL三口烧瓶中,将1.70g(0.01mol)MDA用6mL乙醇溶解,氮气保护下,将溶于29mL乙醇中的3.20g(0.005mol)PPO-DE和2.50g(0.005mol)PEO-DE于25℃下滴加到其中,滴加完毕后继续搅拌反应36h;然后升温到85℃,继续回流反应36h;之后,将反应液自然冷却至25℃,向其中滴加12mL含有2.30g(0.02mol)AGE的乙醇溶液,滴加完毕后再升温至85℃回流反应24h;全部反应结束后,减压蒸馏除去乙醇,然后加入正己烷沉降3次,除去上层正己烷溶液,得到白色黏稠膏状物,在60℃下真空干燥12h得到含双键的超支化聚醚胺。

1.2.2 含三甲氧基硅烷的超支化聚醚胺的制备

将含双键的超支化聚醚胺溶于一定体积的二氯甲烷中,加入TMS及微量的紫外光引发剂1173,在紫外灯照射下,搅拌反应8h;反应结束后减压蒸馏除去溶剂;然后加入正己烷沉降3次,除去上层正己

烷溶液,得到淡黄色的三甲氧基硅烷接枝的超支化聚醚胺。

1.2.3 超支化聚醚胺杂化水凝胶的制备

称取1g三甲氧基硅烷接枝的聚醚胺分散在3g纯净水中,均匀搅拌,超声20min除去气泡,常温下水解48h,经冷冻干燥后得到基于超支化聚醚胺结构的杂化水凝胶,记做Gel-3。

按照上述同样方法制得其他两种杂化水凝胶,分别记做Gel-1和Gel-2。

3种杂化水凝胶的摩尔配比及饱和吸水率如表1所示。由表可知,AGE与MDA的摩尔比为2.2,TMS与AGE摩尔比为1。

表1 杂化水凝胶的摩尔配比及饱和吸水率

	物料配比					饱和吸水率/%
	MDA	PPO-DE	PEO-DE	AGE	TMS	
Gel-1	1	0	1	2.2	2.2	621
Gel-2	4	1	3	8.8	8.8	471
Gel-3	2	1	1	4.4	4.4	174

1.3 测试与表征

1.3.1 水凝胶的表征

将样品涂覆在KBr片上,然后采用FT-IR测试;将干燥后的水凝胶样品喷金后使用SEM观察水凝胶的外观形貌。

1.3.2 水凝胶饱和吸水率的测定

水凝胶的吸水率(SR)通过称量法测得:将冷冻干燥后的水凝胶置于25℃的纯净水中,间隔一定时间取出,用滤纸擦除表面的水分,称得水凝胶的质量为 w_t 。水凝胶的吸水率根据公式(1)计算,每个试样测3次,取平均值。

$$SR = \frac{w_t - w_d}{w_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中, w_t 为水凝胶在 t 时刻的质量,g; w_d 为水凝胶的干质量,g。

1.4 水凝胶的吸附实验

1.4.1 3种染料分子的吸附实验

分别取5mL MO、NR和PS的水溶液,浓度分别为60、100和100 $\mu\text{mol/L}$,各加入20mg干凝胶。在25℃下,每隔一定时间间隔对各染料溶液进行取样,用紫外分光光度计分别测量各染料溶液在其最大吸收波长下的吸光度,根据标准曲线算得浓度 c_t ,根据公式(2)计算其饱和吸附量(Q_e)。

$$Q = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{M} \quad (2)$$

式中, c_0 为染料的初始浓度, mg/L ; c_t 为吸附 t 时间后染料的浓度, mg/L ; V 为染料溶液的体积, L ; M 为水凝胶的干质量, g 。所需平衡吸附时间由吸附曲线得到。

1.4.2 初始浓度对吸附的影响

将 20mg 干凝胶加入到 5mL 浓度分别为 20 、 40 、 60 、 80 和 $100\mu\text{mol/L}$ 的甲基橙溶液中, 在 25°C 下, 每隔一定时间间隔对各染料溶液进行取样, 用紫外分光光度计分别测得各染料溶液在其最大吸收波长下的吸光度, 根据公式(2)计算其在不同时间的吸附量 Q 及其饱和吸附量 Q_e 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 和 SEM 分析

杂化水凝胶的 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图可知, 在 3 组水凝胶中均有宽而强的羟基 ($-\text{OH}$) 振动峰 (3418cm^{-1}), 说明胺基与环氧基发生开环反应生成羟基。 1108cm^{-1} 处的振动峰为超支化聚醚胺分子链中醚键 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的伸缩振动。 FT-IR 结果说明超支化聚醚胺的成功合成。

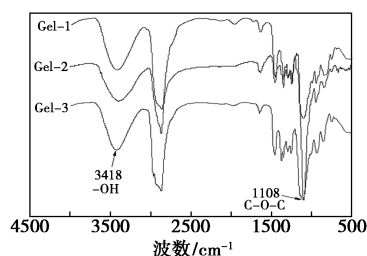


图 1 水凝胶的 FT-IR 谱图

冷冻干燥后的水凝胶呈海绵状多孔形态, 通过 SEM 观察水凝胶的横断面以探究其内部结构, 结果如图 2 所示。由图可知, 水凝胶的内部为多孔状, 这

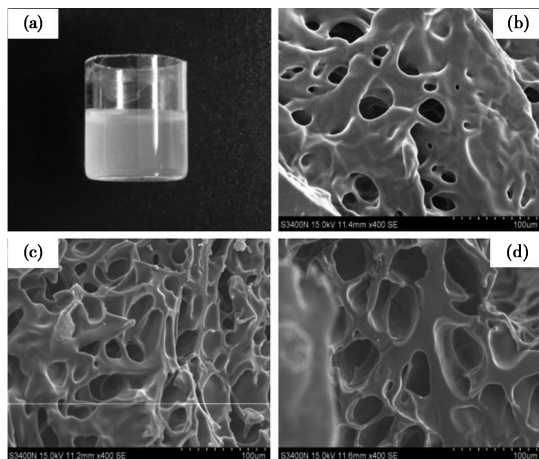


图 2 水凝胶的宏观形貌及 SEM 图

[(a) 水凝胶宏观形貌; (b—d) 不同分辨率下水凝胶的 SEM 图]

能够促进水分子及染料分子在水凝胶内部的扩散和吸附。

2.2 吸水性能分析

时间对杂化水凝胶吸水率的影响如图 3 所示。由图可知, 置于纯净水中 10h , Gel-2 和 Gel-3 达到吸附平衡, 平衡吸水率 (ESR) 分别为 471% 和 174% 。 Gel-3 在 18h 达到吸水平衡, 平衡吸水率为 621% 。这表明随着杂化水凝胶中亲水性链段 PEO-DE 比例的增加, 水凝胶的吸水率随之增加, 且吸水速率随着 PEO-DE 链段比例的增加而降低。

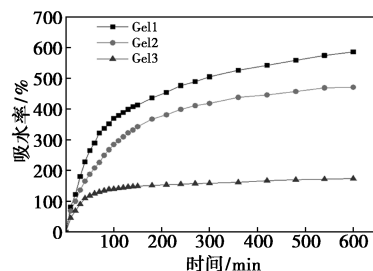


图 3 时间对杂化水凝胶吸水率的影响

2.3 染料初始浓度对水凝胶吸附性能的影响

以 Gel-3 为例, 考察了染料初始浓度对水凝胶吸附性能的影响, 结果如图 4 所示。由图可知, 当 MO 和 PS 的初始浓度为 20 、 40 、 60 、 80 和 $100\mu\text{mol/L}$ 时, Gel-3 对 MO 的饱和吸附量 (Q_{eq}) 分别为 4.65 、

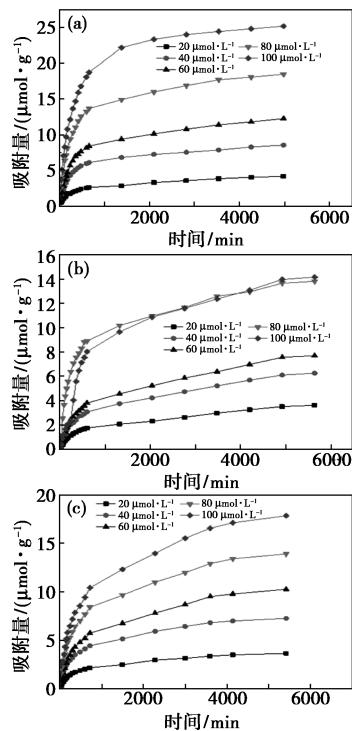


图 4 MO(a)、NR(b)和 PS(c)浓度对水凝胶吸附性能的影响

8.98、12.89、18.99 和 25.80 $\mu\text{mol/g}$, 对 PS 的饱和吸附量分别为 3.65、7.28、10.27、13.91 和 17.83 $\mu\text{mol/g}$ 。当 NR 的初始浓度为 20、30、40、60 和 80 $\mu\text{mol/L}$ 时, Gel-3 对其的饱和吸附量分别为 3.62、6.26、7.74、13.82 和 14.17 $\mu\text{mol/g}$, 这说明随着初始浓度的增加, Gel-3 对染料的平衡吸附量也在增加, 且同一浓度下, Gel-3 对 MO 的摩尔吸附量高于 PS 和 NR。这是因为染料浓度增高, 有利于染料分子扩散到杂化水凝胶的内部, 吸附量增加。

2.4 吸附动力学研究

为了探究 Gel-3 对 MO、NR 和 PS 3 种染料的吸附过程和吸附机理, 采用准一级动力学方程(式 3)和准二级动力学方程(式 4)两种吸附动力学模型进行拟合计算。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

式中, Q_t 为在 t 时刻的吸附量, $\mu\text{mol/g}$; Q_e 为平衡时的吸附量, $\mu\text{mol/g}$; K_1 为一级动力学常数。

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

式中, Q_t 为在 t 时刻的吸附量, $\mu\text{mol/g}$; Q_e 为平衡时的吸附量, $\mu\text{mol/g}$; K_2 为准二级动力学常数。

经计算所得的相关参数如表 2 所示。由表可知, 根据一级动力学方程计算发现 Gel-3 对 MO、NR 和 PS 理论平衡吸附量($Q_{\text{eq, cal}}$)分别为 16.090、9.687 和 14.646 $\mu\text{mol/g}$, 一级动力学方程的相关系数(r_1^2)分别为 0.938、0.925 和 0.985, 均小于 0.99, 这表明 Gel-3 对 3 种染料的吸附过程并不符合一级动力学方程。由表还可知, 二级动力学相关系数(r_2^2)均大于 0.99, 且 $Q_{\text{eq, cal}}$ 与实际平衡吸附量($Q_{\text{eq, exp}}$)相差较小, 这表明 Gel-3 对 3 种染料的吸附与二级动力学方程非常吻合, 实验测得的平衡吸附量接近理论计算值。因此, Gel-3 对 3 种染料的吸附符合二级动力学方程。

表 2 25℃下水凝胶对 MO、NR 和 PS 吸附的准一级动力学和准二级动力学参数

	准一级动力学方程				准二级动力学方程			
	$Q_{\text{eq,exp}}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_1\times10^{-4}/$ min^{-1}	$Q_{\text{eq,cal}}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	r_1^2	$K_2\times10^{-4}/$ ($\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$Q_{\text{eq,cal}}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	r_2^2	
MO	26.3	6.1	16.090	0.938	1.290	26.9	0.999	
NR	13.8	6.9	9.687	0.925	2.109	14.2	0.996	
PS	18.3	6.1	14.646	0.985	1.035	19.1	0.994	

注: 水凝胶的质量为 20mg; MO、NR 和 PS 的初始浓度分别为 100、60 和 100 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.5 吸附等温线分析

在 25℃下, 测得不同初始浓度下 Gel-3 对 3 种染料分子的平衡吸附量(Q_e)和平衡吸附浓度(c_e), 采用 Langmuir(式 5)和 Freundlich(式 6)吸附等温方程研究 Gel-3 对 3 种染料的吸附过程。

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{K_L Q_{\text{max}}} \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (6)$$

式(5)中, c_e 为吸附平衡时的染料浓度, $\mu\text{mol/L}$; Q_e 为杂化水凝胶对染料的平衡吸附量, $\mu\text{mol/g}$; Q_{max} 为杂化水凝胶对染料的最大吸附量, $\mu\text{mol/g}$; K_L 为 Langmuir 吸附常数。

式(6)中, K_F 为 Freundlich 吸附常数; $1/n$ 为吸附强度指数; c_e 和 Q_e 含义与式(5)相同。

根据 Langmuir 等温方程对实验测得的相关数据进行线性拟合, 所得相关参数见表 3。由表可知, Gel-3 对 3 种染料吸附的相关系数(r_L^2)均大于 0.99, 这表明 Gel-3 对 3 种染料的吸附均符合 Langmuir 等温吸附, 是单分子层吸附过程。

表 3 25℃下水凝胶对 MO、NR 和 PS 吸附的 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程模拟参数

	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	$Q_{\text{max}} /$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)	r_L^2	n	$K_F /$ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	r_F^2
MO	20.1	0.207	0.997	1.203	3.492	0.988
NR	24.9	0.038	0.999	0.708	0.245	0.964
PS	56.6	0.026	0.998	1.056	0.729	0.985

Freundlich 等温方程是一个经验公式, 用来描述非均匀的吸附系统, 吸附过程并不完全遵守单分子层吸附模型。对实验测得数据按 Freundlich 等温方程进行线性拟合, 所得相关参数见表 3。由表可知, 杂化水凝胶对染料的 Freundlich 等温方程相关系数(r_F^2)均小于 Langmuir 等温方程相关系数(r_L^2), 这也说明本实验中 Gel-3 对染料的吸附过程遵循单分子吸附模型。

3 结论

(1) 以 MDA、PEO-DE 和 PPO-DE 为原料设计合成了 3 种不同吸水率的超支化聚醚胺杂化水凝胶, 并通过 FT-IR 对水凝胶进行表征, 用 SEM 观察到水凝胶的内部为多孔结构, 实验发现水凝胶的饱和吸水率随亲水性链段 PEO-DE 比例的增加而增加。

(2)以 Gel-3 作为吸附剂吸附 MO、NR 和 PS 3 种染料分子,初始浓度越高,饱和吸附量越大。

(3)Gel-3 吸附 MO、NR 和 PS 的动力学可以用准二级动力学方程模拟,符合 Langmuir 吸附等温方程,是一种单分子层的吸附过程。

参考文献

- [1] Bertz A, Wöhl-Bruhn S, Miethe S, et al. Encapsulation of proteins in hydrogel carrier systems for controlled drug delivery: influence of network structure and drug size on release rate [J]. *Journal of Biotechnology*, 2013, 163(2): 243-249.
- [2] Vashist A, Vashist A, Gupta Y K, et al. Recent advances in hydrogel based drug delivery systems for the human body [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(2): 147-166.
- [3] Lin Z, Gao W, Hu H, et al. Novel thermo-sensitive hydrogel system with paclitaxel nanocrystals: high drug-loading, sustained drug release and extended local retention guaranteeing better efficacy and lower toxicity [J]. *Journal of Controlled Release*, 2014, 174: 161-170.
- [4] Li Z, Ning W, Wang J, et al. Controlled gene delivery system based on thermosensitive biodegradable hydrogel [J]. *Pharmaceutical Research*, 2003, 20(6): 884-888.
- [5] Sahiner N. Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(9): 1329-1356.
- [6] Shabbir S, Lee Y, Rhee H. Au(III) catalyst supported on a thermoresponsive hydrogel and its application to the A-3 coupling reaction in water [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 322: 104-108.
- [7] Mittal H, Jindal R, Kaith B S, et al. Flocculation and adsorption properties of biodegradable gum-ghatti-grafted poly (acrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 617-628.
- [8] Deng S, Wang R, Xu H, et al. Hybrid hydrogels of hyperbranched poly (ether amine)s (hPEAs) for selective adsorption of guest molecules and separation of dyes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(19): 10055-10061.
- [9] 冯志勇, 李冬梅, 赵振东, 等. 松节油水合肼二醇合成对盖烷二胺反应的研究 [J]. *林产化学与工业*, 2008, 28(2): 16-20.
- [10] Wei K, Zhu G, Tang Y, et al. Shape-memory effects of a hydro-epoxy resin system [J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(5): 1-7.

收稿日期: 2016-11-23

修稿日期: 2017-01-22

(上接第 177 页)

参考文献

- [1] Wu B, Xu H, Mu D, et al. Controlled solvothermal synthesis and electrochemical performance of LiCoPO_4 submicron single crystals as a cathode material for lithium ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2016, 304: 181-188.
- [2] Han Y H, Ni J F, Liu J Z, et al. Improving electrochemical performance of LiCoPO_4 via Mn substitution [J]. *Mater Technol*, 2013, 28(5): 265-269.
- [3] Fang L, Zhang H, Zhang Y, et al. Design and synthesis of two-dimensional porous Fe-doped LiCoPO_4 nano-plates as improved cathode for lithium ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2016, 312: 101-108.
- [4] Li H, Wang Y, Yang X, et al. Improved electrochemical performance of 5V LiCoPO_4 cathode materials via yttrium doping [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 255: 84-88.
- [5] 汪燕鸣, 朱波, 刘晓玉, 等. 磷化钴对高电压正极材料电化学性能的影响 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(2): 76-78.
- [6] Li H, Li Yun, Chen L, et al. Microwave assisted synthesis of core-shell $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathode for high-performance lithium-ion batteries [J]. *J Alloy Comp*, 2014, 617: 154-159.
- [7] Yang S M G, Aravindan V, Cho W I, et al. Realizing the performance of LiCoPO_4 cathodes by Fe substitution with off-Stoichiometry [J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(7): A1013-A1018.
- [8] Allen J L, Thompson Travis, Sakamoto Jeff, et al. Transport properties of LiCoPO_4 and Fe-substituted LiCoPO_4 [J]. *J Power Sources*, 2014, 254: 204-208.
- [9] Ni J F, Han Y, Liu J, et al. Improving electrochemical properties of LiCoPO_4 by Mn substitution; a case research on $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ [J]. *ECS Electrochem Lett*, 2013, 2(2): A3-A5.
- [10] Ni J, Han Y, Gao L, et al. One-pot synthesis of CNT-wired $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ nanocomposites [J]. *Electrochem Commun*, 2013, 31: 84-87.
- [11] Li M. Solvothermal synthesis of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2012, 18(5): 507-512.

收稿日期: 2016-12-21

修稿日期: 2017-12-27