

吸附活性艳蓝染料的共聚合物的高通量筛选及其吸附性能的研究

李松彦 崔 健 朱燕雯 王行远 盛 扬 孙一新 Mark Bradley 张 嵘*

(常州大学材料科学与工程学院,常州 213164)

摘 要 以丙烯酸酯/酰胺类单体为原料,采用喷墨打印技术分别将单体、交联剂和引发剂打印到载玻片上,经紫外光引发进行原位聚合制得含有 1386 个聚合物微点的阵列芯片。用艳蓝染料溶液处理芯片,然后对聚合物微点的显微照片进行光强度研究,从而筛选出对艳蓝染料吸附能力最强的候选共聚合物。通过红外、扫描电子显微镜、光强度等对筛选出的聚合物进行结构和吸附性能表征。研究表明,对艳蓝染料吸附具有最佳吸附能力的聚合物是 *N,N*-二乙基丙烯酰胺(DEAA)/甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DM)合成的聚合物(配合比为 3:2),并考察了聚合条件、pH 等对染料吸附的影响。在 pH=8 时,制得的聚合物对艳蓝染料的吸附脱除率为 80%,吸附量为 41.99mg/g,聚合物吸附使用 6 次,对艳蓝染料的吸附量约为第一次吸附量的 78%。聚合物对艳蓝染料的吸附符合 Lagergren 的准二级动力学模型。

关键词 丙烯酸酯,丙烯酰胺,吸附剂,活性艳蓝染料,聚合物微点阵列芯片,高通量筛选

Identification of copolymer for reactive brilliant blue adsorption by high throughput screening and their property investigation

Li Songyan Cui Jian Zhu Yanwen Wang Xingyuan Sheng Yang Sun Yixin
Mark Bradley Zhang Rong

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract Polymer microarrays with 1386 features were prepared by ink-jet printing acrylate/acrylamide monomer, crosslinker and photo initiator on a glass slide and initiating in situ polymerization with UV light. The microarrays were soaked in a brilliant blue solution and the light intensity of each spot on the arrays was analyzed for the identification of best copolymer for dye absorbing. The copolymer candidates were then researched for the characterization of their structure and adsorption property by FI-TR, SEM, TGA and UV-Vis spectroscopy. The results showed that the copolymer with the best adsorption ability was made from *N,N*-diethyl-propenamide (DEAA) and dimethylaminoethyl methacrylate (DM) with a weight ratio of 3:2. When pH = 8, the adsorption capacity was 41.99mg/g and the removal ratio of brilliant blue was 80%. The equilibrium adsorption capacity was about 78% when the adsorbent was reused for at least 6 times with the accumulated adsorption capacity. It was found that the adsorption kinetic was in accordance with the Lagergren's pseudo-second-order kinetic model.

Key words acrylate, acrylamide, adsorbent, reactive brilliant blue, polymer microarray chip, high throughput screening

随着人类需求的快速增长,环境污染问题在全球范围内日益严重,水污染已成为人类经济可持续发展的主要制约因素。其中,染料废水主要来源于染料生产废水和印染工业废水,具有成分复杂、色度高、有机污染物浓度大、难降解和可生化性能差等特点^[1],对环境造成了极大的污染。如果将含染料的废水排放到河流中,即使浓度很低也会降低水体的透光度,影响水生植物的光合作用,从而破坏水生

态平衡导致环境问题^[2]。另外,染料废水会影响水生生物种群的繁殖趋势,导致生态失调^[3]。染料废水常见的处理技术主要包括:破坏颜色组的电化学技术^[4],含有无色有机中间体的矿化染料的生物降解技术^[5]、混凝和絮凝、沉淀和浮选、过滤、离子交换、化学沉淀、膜过滤和化学氧化技术^[6-7]等。

本研究采用新的思路来解决以上问题,即基于 Zhang 等^[8]提出的高通量的聚合物筛选方法,能极

基金项目:国家自然科学基金(21374012);江苏省特聘教授基金资助项目(苏政办发[2010]4号)

作者简介:李松彦(1990-),女,硕士,主要从事功能性高分子材料的研究。

联系人:张嵘(1969-),男,博士,教授,硕导,主要从事功能性高分子材料的研究。

大地提高筛选具有选择性吸附染料的聚合物的效率,降低了开发成本。由于每张芯片上集成了大量不同的聚合物,同一张芯片的平行实验大大降低了研究的风险,更容易筛选出合适的聚合物材料。芯片在制备中选择对染料有可能产生较强相互作用的特定官能团的单体,包括含有羟基、酰胺基团、羰基、氨基和巯基等的丙烯酸酯类单体。然后用高通量方法筛选出候选聚合物,最后进行放大进行第二次筛选和脱附实验得到对特定染料有较强吸附能力的最终聚合物。该聚合物具有可多次重复使用,并具有回收吸附染料的功能,能有效降低成本、减轻工厂的负担、杜绝二次污染、变废为宝,有利于保护环境。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

制备聚合物微点阵列芯片所使用的丙烯酸酯/丙烯酰胺类单体见表 1。

表 1 制备聚合物微点阵列芯片所使用的
丙烯酸酯/丙烯酰胺类单体^①

单体名称	简称	单体
N-异丙基丙烯酰胺	NIPAM	A
N,N-二乙基丙烯酰胺	DEAA	B
双丙酮丙烯酰胺	DAAM	C
丙烯酰胺	AM	D
甲基丙烯酸羟乙酯	HEMA	E
甲基丙烯酸羟丙酯	HPMA	F
甲基丙烯酸二甲氨乙酯	DM	G
甲基丙烯酸环己酯	CHMA	H
甲基丙烯酸-2-(二乙氨基)乙酯	MCHMA	I
丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵	AETAC	J
2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸	AMPS	K
N-乙烯基吡咯烷酮	NVP	L

注:①材料均来自国药集团化学试剂有限公司。

氢氧化钠(NaOH)、丙酮,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1H,1H,2H,2H-全氟辛基二甲基氯硅烷(FDS)、3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯),萨恩化学技术(上海)有限公司;1-羟环己基苯酮(光引发剂-184,分析纯),瓦力化工科技公司;活性艳蓝染料(波长 $\lambda_{em}=594nm$),顺德染料有限公司。

等离子表面处理仪(YZD08-10L 型),深圳三和波达机电科技有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2450 型),日本岛津集团;扫描电子显

微镜(SEM,JSM-6360LA 型),日本电子株式会社;喷墨打印机(Autodrop Compact 型),德国 Microdrop Technologies GmbH 公司;三目倒置荧光显微镜(GR-05DY 型),上海锦之堂公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet460 型),美国 Nicolet 公司。

1.2 一级聚合物微点阵列芯片的制备

将载玻片(76mm×26mm×3mm)在 1mol/L 的 NaOH 水溶液中浸泡 24h 后,依次用蒸馏水和丙酮冲洗干净。然后采用喷墨打印机(Autodrop Compact 型,德国 Microdrop Technologies GmbH 公司)按照设定好的程序在载玻片表面打印 21×78 的糖点(10%水溶液)阵列,分为两张载玻片共计打印 1386 个聚合物点,点与点的间隔为 1mm。在打印好的芯片周围涂布 10 μ L FDS,室温下密封保存 24h。然后分别用丙酮和水冲洗,除去多余的 FDS 和糖点,待载玻片干燥后,在微点中均匀涂布 10 μ L KH570,室温下密封保存 24h 后,丙酮洗净待用。微点阵列芯片的设计图见图 1。

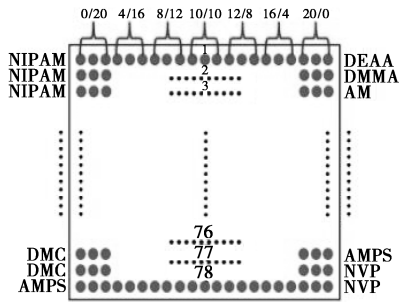


图 1 微点阵列芯片的设计图(两张芯片的合并图)

在上述准备好的载玻片上依次打印 10%(wt, 质量分数,下同)的单体(为表 1 中各物质,下同)溶液,每个点共 20 滴,10%交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺溶液 3 滴,10%的光引发剂 1-羟环己基苯酮溶液 3 滴,每行按照 0:20、4:16、8:12、10:10、12:8、16:4、20:0 的 7 种液滴比例将不同单体两两混合,每种比例有 3 个重复点。打印的芯片在紫外光(365nm)下照射 40min 进行原位聚合形成聚合物微点阵列芯片。

1.3 用于第二次筛选的聚合物吸附剂的制备

首先准备质量浓度为 30%的单体、1.1%的引发剂、4.5%的交联剂混合溶液,然后将配好的溶液(约 8mL)用滴管滴入模具,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)50℃,聚合 6h。聚合物在该烘箱中再干燥 6h 后用无水乙醇和丙酮清洗 2~3 次,洗去残余组分,然后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃真空干

燥 12h,即得到最终聚合物。

1.4 艳蓝染料溶液的配制

将艳蓝粉末和氢氧化钠(NaOH)按 1:4(质量配合比)加入装有三蒸水的锥形瓶中,用保鲜膜封盖,采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)90℃搅拌 2h,冷却至室温后备用。

1.5 聚合物对染料吸附量的计算

聚合物微点的相对光强计算见式(1)。

$$I = \frac{I_3 - I_4}{I_4} - \frac{I_1 - I_2}{I_2} \tag{1}$$

式中, I 为吸附染料后的聚合物微点的相对光强度; I_1 为未进行染料处理的聚合物微点(即空白聚合物微点)的光强度; I_2 为未进行染料处理的聚合物芯片的玻璃的光强度; I_3 为吸附染料后的聚合物微点的光强度; I_4 为吸附染料后的聚合物芯片的玻璃的光强度。

聚合物的平衡吸附量计算见式(2)。

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/W \tag{2}$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_0 为溶液初始浓度,mg/L; C_e 为吸附剂达到吸附平衡时的染料浓度,mg/L; V 为染料的体积,L; W 为吸附树脂的质量,g。

平衡吸附量 q_e 和 t 时刻的吸附量计算见式(3)、式(4)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; t 为吸附时间,h; k_1 和 k_2 分别为吸附动力学速率常数。

t 时刻的吸附量计算见式(5)。

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V/W \tag{5}$$

式中, C_0 为溶液初始浓度,mg/L; C_t 为加入吸附剂后 t 时刻的染料浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 一级聚合物微点阵列芯片的筛选结果

将打印的聚合物微点阵列芯片放入染料溶液处理 12h 后,用蒸馏水淋洗 1 次,风干后采用三目倒置荧光显微镜(GR-05DY 型,上海锦之堂公司)对芯片上的聚合物微点依次拍照(每张芯片有 21×46 个点)。聚合物芯片上未吸附(a)和吸附艳蓝染料后(b)的聚合物微点图见图 2。从图 2(a)可以看出,未吸附艳蓝染料的聚合物芯片上没有什么变化。从图 2(b)可以看出,吸附较多染料的聚合物微点呈现出

颜色变深的染料聚集点。

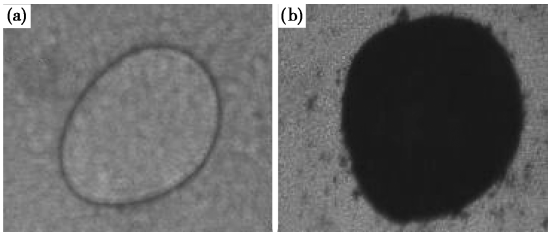


图 2 聚合物芯片上未吸附(a)和吸附艳蓝染料后(b)的聚合物微点图

由于大部分聚合物在吸附染料后颜色变深,透光度降低,所以使用 Image J 软件对每个聚合物微点的图进行光强度分析。聚合物吸附染料的多少与其透光度基本呈线性关系^[9],可以通过比较聚合物的透光率分析所吸附染料的多少。研究发现,芯片上聚合物微点的光强度有时会随着单体组成比例的改变而变化,所以本研究采用相对光强度(即相对于染料和空白聚合物微点)来表征聚合物微点的光强度。

用相对光强度计算公式(见式 1)计算出一级聚合物微点阵列芯片上 346 种不同聚合物的微点的相对光强度后按由高到低的顺序排列[见图 3(a)]。由此筛选出分别具有光增益($I \approx 1$,即吸附染料后聚合物微点透光度变大的情况),以及光减弱($I \approx -1$,即吸附染料后聚合物微点的透光度变小的情况)的 14 种聚合物进行进一步研究。取候选聚合物

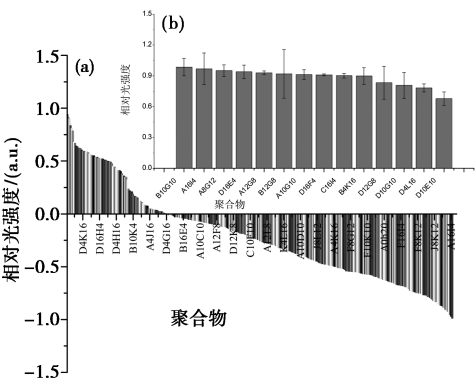


图 3 吸附染料聚合物芯片的第一次筛选图(a)、吸附染料后的相对光强度变化最大的 14 种聚合物图(b)

表 2 吸附染料后相对光强度变化最大的 14 种聚合物的配方

样品编号	配方	样品编号	配方	样品编号	配方
1	B10G10	6	B12G8	11	D12G8
2	A16I4	7	A10G10	12	D10G10
3	A8G12	8	D16F4	13	D4L16
4	D16E4	9	C16I4	14	D10E10
5	A12G8	10	B4K16		

的相对光强度的绝对值作图,得到其柱状图[见图 3 (b)]。吸附染料后相对光强度变化最大的 14 种聚合物的配方见表 2。

2.2 聚合物的二次筛选

2.2.1 艳蓝染料溶液的浓度标定曲线

将配制的艳蓝染料溶液分别按 2mg/L 的阶梯配制从 20mg/L 至 2mg/L 的染料溶液和按 10mg/L 的阶梯配制从 250mg/L 至 30mg/L 的染料溶液,然后根据溶液的紫外吸收峰波长测出对应浓度的吸光度,从而得到染料溶液的浓度和吸光度的标准线性方程式见式(6)和式(7)。

$$Y = 0.03822 + 0.0095X \quad (6)$$

$$R^2 = 0.99948 \quad (7)$$

该标定曲线基本是一条直线,可以拟合出其一阶方程式,而它的 R^2 接近 1,表明拟合的标定曲线中的浓度和吸光度与实际的浓度和吸光度的关系是一致的,因此可以将拟合的标定曲线用于计算任何艳蓝染料溶液的浓度。

2.2.2 聚合物吸附艳蓝染料的第二次筛选

称取一定质量的聚合物树脂放入 80mL pH=7 的艳蓝染料溶液(250mg/L,即染料的质量与超纯水体积的比值)中,置于摇床上(25℃),在转速为 90 r/min 条件下吸附 24h,然后取出 2mL 液体,用紫外分光光度计分别测定染料溶液用吸附剂处理前后的吸光度($\lambda=594\text{nm}$)。根据浓度标定曲线换算出相对应浓度 C ,采用式(2)计算得到染料浓度差和吸附量。

第二次筛选的结果表明对艳蓝染料具有最佳吸附能力的是样品编号 6 的聚合物(B12G8),聚合物 A8G12 和 A12G8 次之,当单体的固含量为 60%,B(DEAA)和 G(DM)的配合比为 3:2,交联剂的含量为 4.5%,引发剂的含量为 1.1%条件下,制得的聚合物对艳蓝染料的吸附量最高达到 41.99mg/g,吸附效果最好。

2.3 聚合物的 FT-IR 分析

DEAA、DM 和它们的共聚物的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出,1262 cm^{-1} 处为 DEAA 的酰胺 C—N 的伸缩振动峰,1630 cm^{-1} 处为 DEAA 中的叔酰胺特有的 C=O 的伸缩振动峰,2822 cm^{-1} 和 1448 cm^{-1} 处分别为 DEAA 中的叔酰胺的—CH₂ 中 C—H 对称伸缩振动和弯曲振动峰,2971 cm^{-1} 和 1381 cm^{-1} 处分别为 DEAA 中叔酰胺—CH₃ 中 C—H 的非对称伸缩振动和弯曲振动峰;1721 cm^{-1} 和 1308 cm^{-1} 处为 DM 中的酯基的吸收峰,2935 cm^{-1}

和 2770 cm^{-1} 处分别为 DM 的—CH₃ 中 C—H 的非对称伸缩振动和—CH₂ 中 C—H 弯曲振动峰。由此可以说明聚合物是由 DEAA 和 DM 共聚合成的。

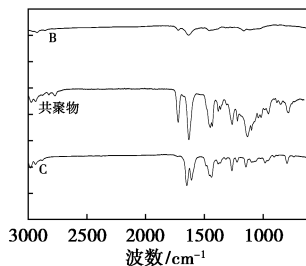


图 4 DEAA(B)、DM(G)和它们的共聚物的 FT-IR 谱图

2.4 艳蓝染料溶液的 pH 对聚合物吸附性能的影响

由于筛选出的聚合物含有氨基,在酸性条件下能形成带正电荷的水凝胶,而在中性或偏碱性的溶液中则形成不带电荷的水凝胶。在这两种条件下聚合物对含有磺酸根的艳蓝染料的吸附性能有较大的差别。

在其他吸附条件固定的情况下,在温度为室温(25 ± 2)℃、吸附时间为 18h、染料溶液 30mL (0.32g/L)、聚合物吸附剂用量 0.18g 条件下,艳蓝染料溶液 pH 对聚合物吸附染料的吸附量和去除率的影响见图 5。从图可以看出,随着艳蓝染料溶液 pH 的增加,聚合物对艳蓝染料的吸附呈现先增加再减少的趋势,当艳蓝染料溶液 pH 较低时,聚合物几乎全部离子化,吸附量减少,可能是由于聚合物亲水性太强,不利于与染料形成疏水相互作用;而在艳蓝染料溶液 pH=7~8 之间,聚合物不能离子化,亲水性降低,与离子化的染料不仅可以形成离子间的相互作用,而且有利于疏水相互作用的形成,所以吸附量最大;在 pH=8 时,聚合物对艳蓝染料的去除率最高达到 80%,吸附量最大达到 41.99mg/g;随着艳蓝染料溶液 pH 进一步提高,OH⁻ 离子浓度提高,与阳离子吸附剂形成了相互作用,和染料离子形成吸附竞争,导致吸附性能下降^[10]。

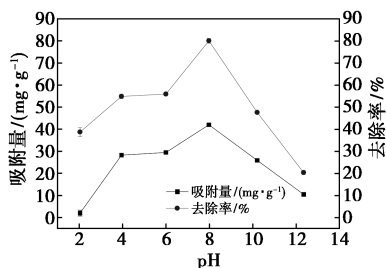


图 5 艳蓝染料溶液 pH 对聚合物吸附染料的吸附量和去除率的影响

2.5 聚合物吸附艳蓝染料的动力学研究

聚合物吸附艳蓝染料的过程可以分为 3 个阶段:中速阶段、快速阶段和慢速过程。在前面 10h 内,聚合物对艳蓝染料的吸附比较快,但吸附量较少;在 10~30h 之间,聚合物的吸附速率最快,吸附量快速增长;30h 后聚合物的吸附量增加变慢,吸附过程进入慢吸附阶段,并最终在 50h 后基本达到吸附平衡,因此选取 50h 作为聚合物吸附艳蓝染料的平衡时间。在第一阶段,吸附树脂由干燥的状态吸收水分逐渐变为水凝胶,随着水的进入,聚合物开始溶胀,孔洞打开,在这一阶段,能够吸附艳蓝染料的吸附位点较少,因而吸附量较少;随着聚合物达到溶胀平衡点,吸附艳蓝染料的吸附位点快速增加,吸附量很快增长直到吸附达到饱和状态,此时的时间即为聚合物的吸附平衡时间。

采用 Lagergren 准一级动力学模型和准二级动力学模型对聚合物树脂吸附酸性艳蓝染料的吸附动力学进行了模拟^[11];其中平衡吸附量 q_e 和 t 时刻的吸附量根据式(3)、式(4)和式(5)计算得到,结果见式(8)、式(9)式(10)和式(11)。

$$Y_1 = 4.50804 - 0.07988X_1 \quad (8)$$

$$R_1^2 = 0.98899 \quad (9)$$

$$Y_2 = 0.0827 + 0.0096X_2 \quad (10)$$

$$R_2^2 = 0.99545 \quad (11)$$

动力学常数拟合结果如上式所示。其中,式(8)和式(9)为准一级动力学模型对吸附剂的拟合结果;式(10)和(11)为准二级动力学模型对吸附剂的拟合结果。结果表明:与准一级动力学模型相比,准二级动力学模型对吸附剂的拟合结果能更好地与数据点重合,相关系数 $R_2^2 > 0.995 > R_1^2$ 。因此,准二级动力学模型更适合本树脂的吸附动力学。

2.6 聚合物重复使用分析

将吸附艳蓝染料的聚合物采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)在 60℃ 干燥 9h,去除树脂中的水分至恒重。将干燥后的聚合物放入 50mL 的离心管中,加入 25mL 丙酮溶解聚合物中吸附的染料,如此重复 3 次,将脱吸附的聚合物在烘箱中烘干后,重新用于对艳蓝染料的吸附实验。以 B 和 G 为单体合成的聚合物,经 6 次重复使用,第 6 次时该聚合物对艳蓝染料的吸附量达到 32.75mg/g,约为第一次吸附量的 78%。结果表明:该聚合物具有较长的重复使用寿命,并且在脱吸附时获得的溶解于丙酮的艳蓝染料还可以回收再利用,有利于节约成本。

3 结论

通过喷墨打印技术制备了吸附艳蓝染料的高集成度的聚合物芯片,采用高通量筛选法得到了 14 种对活性艳蓝染料具有最强吸附能力的候选共聚物。这些候选聚合物的放大实验结果表明,样品编号 B12G8 的聚合物对艳蓝染料具有最佳的吸附性能,再通过改变单体配合比以及用正交试验优化聚合条件,制得的聚合物具有最好的对艳蓝染料吸附性能,对艳蓝染料的去除率最高达到 80%,吸附量达到 41.99mg/g。聚合物对艳蓝染料的吸附动力学适合 Lagergren 的准二级动力学模型,聚合物重复使用 6 次,对艳蓝染料吸附量是第一次吸附量的 78%,具有较好的重复使用寿命。

参考文献

- [1] 洪俊明,洪华生,熊小京.生物法处理印染废水研究进展[J].现代化工,2005,25(S1):98-101.
- [2] Dizge N, Aydiner C, Demirbas E, et al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 737-746.
- [3] 林志芬,王连生,钟萍,等.海洋中有毒有机污染物的监测方法研究进展[J].海洋环境科学,2006,25(1):88-93.
- [4] Lin S H, Peng C F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method[J]. Water Research, 1994, 28(2): 277-282.
- [5] McMullan G, Meehan C, Conneely A, et al. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes[J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2001, 56(1/2): 81-87.
- [6] Balcioğlu I A, Arslan I, Sacan M T. Homogenous and heterogeneous advanced oxidation of two commercial reactive dyes[J]. Environmental Technology Letters, 2001, 22(7): 813-822.
- [7] Jiang R, Zhu H Y, Li X D, et al. Visible light photocatalytic decolourization of C I Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2/3): 537-542.
- [8] Zhang R, Liberski A, Sanchez-Martin R, et al. Microarrays of over 2000 hydrogels-identification of substrates for cellular trapping and thermally triggered release[J]. Biomaterials, 2009, 30(31): 6193-6201.
- [9] Morita M, Sakata I. Polymer distribution in the cell wall of a wood-polyethylenimine composite[J]. Wood Science and Technology, 1991, 25(3): 215-224.
- [10] 欧阳娜,林松柏,柯爱茹,等. P(AA-AM)/PDMDAAC 互穿网络超大孔水凝胶的制备及吸附染料研究[J].黎明职业大学学报,2010(1):41-44,78.
- [11] Duran C, Ozdes D, Gundogdu A, et al. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (prunus dulcis) as a low cost adsorbent[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(5): 2136-2147.

收稿日期:2016-12-09

修稿日期:2018-01-26