

半纤维素基磁性水凝胶的制备及其对染料吸附性能的研究

Preparation of hemicellulose-based magnetic hydrogel and its adsorption properties for dye

赵璐婷¹, 张 健^{1,2}, 李 娜¹, 牛梅红¹, 平清伟¹

(1 大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034;

2 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

ZHAO Lu-ting¹, ZHANG Jian^{1,2}, LI Na¹, NIU Mei-hong¹, PING Qing-wei¹

(1 School of Light Industry & Chemical Engineering, Dalian Polytechnic

University, Dalian 116034, Liaoning, China; 2 State Key Lab of

Pulp and Paper Engineering, South China University of

Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要:以玉米芯为原料提取半纤维素,通过自由基聚合和原位共沉淀法制备半纤维素基磁性水凝胶。采用离子色谱仪、扫描电镜、万能拉力机等手段进行表征,考察磁性水凝胶的性能,并对亚甲基蓝进行吸附性能研究。结果表明:所制备的半纤维素基磁性水凝胶具有超顺磁性,最大饱和磁化强度为 $21.83 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$,最大压缩强度为 0.119 MPa ,对亚甲基蓝染料具有较好的吸附性,去除率达 97% 。所制备的半纤维素基磁性水凝胶溶胀性能好、具有超顺磁性、亚甲基蓝去除效果好,具有较好的应用前景。

关键词: 半纤维素;磁性;水凝胶;染料;吸附

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000076

中图分类号: TS69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)11-0085-07

Abstract: The hemicellulose-based magnetic hydrogel was prepared by free radical polymerization and *in situ* co-precipitation from corn cob. The properties of the magnetic hydrogel were characterized by means of ICS, scanning electron microscopy (SEM) and universal tensile testing machine. Moreover the adsorption properties on methylene blue were studied. The results show that the hemicellulose-based magnetic hydrogel has super-paramagnetism, with a maximum saturation magnetization intensity of $21.83 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ and a maximum compression strength of 0.119 MPa . The adsorption properties on methylene blue are good as well and the removal rate reaches 97% . The prepared hemicellulose-based magnetic hydrogel has good swelling properties, super-paramagnetism and removal efficiency of methylene blue. Furthermore it has better application prospects.

Key words: hemicellulose; magnetism; hydrogel; dye; adsorption

近年来,工业废水由于处理方式不彻底导致污染水源,例如皮革、纺织、陶瓷、印染行业等,其中产生的废水含有难降解、致畸、致癌、致突变的稠环类物质,对海水水体、海洋动植物产生破坏作用,并通过食物链长期蓄积对人类造成健康安全的威胁^[1]。染料废水的污染控制已成为人们的研究焦点,新型高效染料处理材料的开发迫在眉睫^[2-4]。

我国农林废弃物来源广泛、廉价易得、年产量高,利用农林废弃物,如树皮、玉米秸秆、芦苇、甘蔗渣,开发吸附剂、絮凝剂、水凝胶用于处理染料废水的研究越

来越受到人们的关注^[5]。农林废弃物未经过资源综合利用会造成资源的严重浪费,应合理利用生物资源中的纤维素和半纤维素,其中,半纤维素是大分子链结构,其分子主链上含有许多亲水性基团,如活泼羟基;同时半纤维素资源具有环境友好性、生物相容性、可再生性及可降解性等特点^[6-7]。鉴于半纤维素的优良特性,近年来半纤维素基功能材料的制备与应用研究备受关注。

水凝胶具有三维空间网络状结构,亲水但不溶于水^[8-9]。传统水凝胶的溶胀性能及力学性能方面的缺

陷使其在实际应用中受到限制,促使功能性水凝胶的研究逐年增多。而磁性水凝胶由于磁粒子均匀分布于凝胶网络状结构中,在磁场作用下,具备良好的性能,可伸长、收缩、弯曲,应用领域广泛^[10]。本研究以玉米芯为原料提取半纤维素,以丙烯酸和丙烯酰胺为单体,利用自由基接枝共聚和原位共沉淀法制备半纤维素基磁性水凝胶并将其用于处理染料废水。本研究主要考查了水凝胶对亚甲基蓝的吸附性能,着重探讨磁性水凝胶用量、吸附时间等因素对吸附性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料与试剂

半纤维素(HC):自制,从玉米芯中提取。丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AAm)、引发剂(过硫酸铵)、交联剂(N,N-亚甲基双丙烯酰胺),六水三氯化铁、四水氯化亚铁、亚甲基蓝均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 半纤维素的制备

将玉米芯洗净、烘干、粉碎后,测定水分,备用。按每克物料加入 4 mL 水,于 135 ℃ 下蒸煮玉米芯 30 min,过滤,滤渣用 100 g/L NaOH 溶液浸泡,固液比为 1 g : 15 mL,于 80 ℃ 下反应 2 h 后冷却抽滤,滤液用 7 mol/L HCl 调至 pH 为 5.2,在 3500 r/min 条件下离心 10 min,沉淀用无水乙醇浸泡 12 h,离心洗涤后冷冻干燥,得到半纤维素粉末,备用^[11]。

1.2.2 半纤维素基水凝胶的制备

图 1 为半纤维素基磁性水凝胶的制备流程图。将 1 g 半纤维素分散在 19 g 去离子水中,在 50 ℃ 下搅拌 12 h 获得 5%(质量分数,下同)的均一半纤维素水溶液,备用。冰浴条件下,向烧杯中依次加入一定质量的丙烯酸(AA)、13% NaOH 溶液,并且不断振荡,中和反应发生 15 min,然后将 5% 的半纤维素水溶液和一定质量的丙烯酰胺(AAm)加入到烧杯中搅拌溶解,之后加入交联剂超声震荡 2 min,升温至 40 ℃ 加入引发剂,搅拌至黏稠状,静置 1 h 成胶。水凝胶用去离子水洗涤 3 次,切块,备用^[12]。

1.2.3 半纤维素基水凝胶工艺条件优化

以溶胀度为检查指标,设计正交实验,优化半纤维素基水凝胶的合成条件,通过方差分析确定最佳实验条件。选择的因素有丙烯酸与丙烯酰胺的质量比 S_A ,交联剂用量 S_B (质量分数)和引发剂用量 S_C (质量分数)。设计 3 因素 3 水平正交实验,因素水平见表 1。

1.2.4 半纤维素基磁性水凝胶的制备

选取溶胀性能最好的水凝胶,用六水三氯化铁和

表 1 水凝胶工艺优化因素水平表

Table 1 Table of orthogonal factors and level of hydrogel

| Level | Factor | | |
|-------|--------|----------|----------|
| | S_A | $S_B/\%$ | $S_C/\%$ |
| 1 | 3 : 7 | 0.1 | 1 |
| 2 | 5 : 5 | 0.2 | 2 |
| 3 | 7 : 3 | 0.3 | 3 |

四水氯化亚铁按照 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 物质的量之比 2 : 1 的比例配制不同浓度的铁盐溶液,将水凝胶放入 Fe^{2+} 浓度分别为 0.25,0.5,1.0,1.5 mol/L 的铁盐溶液中浸泡 12 h,待其达到溶胀平衡后转移至 1 mol/L 的 NaOH 溶液中,于 50 ℃ 水浴中反应 1 h,在凝胶网络中原位生成了 Fe_3O_4 粒子。用去离子水将未反应的杂质洗掉,放入 -20 ℃ 冰箱冷冻 12 h,再置于 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h,制得半纤维素基磁性水凝胶^[13]。

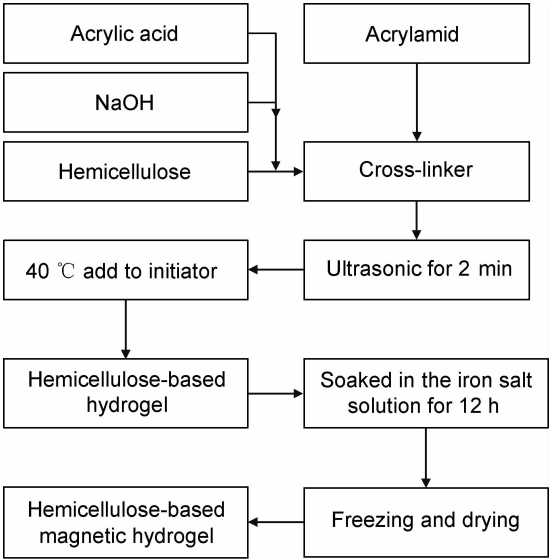


图 1 半纤维素基磁性水凝胶的制备

Fig. 1 Preparation of hemicellulose-based magnetic hydrogel

1.2.5 半纤维素单糖分析

称取 0.35 g 半纤维素,用移液管加入 3 mL 72%(体积分数,下同)浓硫酸于烧杯中,常温下搅拌溶解,加入 84 mL 去离子水稀释得到 3% 的硫酸。121 ℃ 加热水解 30 min,用砂芯漏斗过滤^[14]。水解液用氨水中性和至中性,将滤液稀释至 150 mL。取水解液,用超纯水稀释 10000 倍,再用孔径为 0.22 μm 的水系微孔滤膜过滤,用 ICS-5000 DC 型离子色谱仪测定单糖组分。

1.2.6 磁性水凝胶溶胀性能

采用质量法测定产品的溶胀度(S°)。按式(1)计算 S° :

$$S^\circ = \frac{(m_e - m_0)}{m_0} \times 100\%$$

(1)

式中： m_0 和 m_e 分别为凝胶溶胀前和溶胀平衡后的质量，g。

1.2.7 半纤维素基磁性水凝胶性能分析

凝胶表面形貌用 JSM-6460LV 型扫描电镜进行观察。用 5965 型万能材料试验机对水凝胶的力学强度进行测试。采用 JDM-13 型振动样品磁强计 (VSM)测试水凝胶的磁化曲线和饱和磁化强度。

1.2.8 亚甲基蓝溶液标准曲线

用 500 mL 容量瓶配制浓度为 50×10^{-6} 的亚甲基蓝溶液,将其稀释至不同倍数,得到一系列亚甲基蓝标准溶液。用 CARY-300Conc 型紫外分光光度计测定系列标准溶液在 664 nm 处的吸光度值^[15]。以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制溶液的标准曲线。本实验条件下所得的标准曲线方程为 $Y=0.214x+0.0025$, $R^2=0.9991$ (x 为亚甲基蓝溶液的浓度, 10^{-6} ; Y 为吸光度值)。

1.2.9 半纤维素基磁性水凝胶吸附亚甲基蓝

称取一定质量的干凝胶于 50 mL 锥形瓶中,之后加入 25 mL 不同初始浓度和不同 pH 值的亚甲基蓝溶液,室温环境下,在摇床中水浴振荡 12 h,确保达到吸附平衡。用紫外分光光度计测定剩余溶液的吸光度值,用标准曲线方程计算出亚甲基蓝溶液浓度。水凝胶的吸附量 Q_e (mg/g)和吸附率 R (%)计算公式如下:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \tag{2}$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中： C_0 为亚甲基蓝溶液初始浓度, 10^{-6} ; C_e 为亚甲基蓝溶液平衡浓度, 10^{-6} ; V 为亚甲基蓝溶液体积, L; M 为干凝胶的质量, g。

2 结果与分析

2.1 半纤维素的提取与分析

采用高温水热预处理与常规碱提取法相结合,再用乙醇沉淀分离提纯半纤维素。从 280 g 玉米芯原料中提取了 53.26 g 半纤维素,半纤维素产率为 19%,预水解率为 84%,乙醇回收率为 83.91%。干燥后得到的半纤维素产品为淡黄色粉末^[16]。半纤维素的单糖组分分析如表 2 所示。

表 2 半纤维素单糖组分分析(质量分数/%)

Table 2 Hemicellulose monosaccharide component analysis(mass fraction/%)

| Arabinose | Galactose | Glucose | Xylose |
|-----------|-----------|---------|--------|
| 2.31 | 0.93 | 4.45 | 92.05 |

研究发现所制备的半纤维素主要含有木糖、阿拉伯糖、葡萄糖和极少量的甘露糖,半乳糖、果糖含量甚微。其中木糖含量最多,约占 92%。

2.2 半纤维素基水凝胶最优工艺

以溶胀度为主要考察指标,进行了 3 因素 3 水平正交实验。极差分析见表 3。

表 3 正交实验极差分析表

Table 3 Range analysis of orthogonal experiment

| Sample | S_A | $S_B/\%$ | $S_C/\%$ | Error | Swelling/(g·g ⁻¹) |
|---------------------|-------|----------|----------|-------|-------------------------------|
| 1 | 3 : 7 | 0.1 | 1 | 1 | 96 |
| 2 | 3 : 7 | 0.2 | 2 | 2 | 320 |
| 3 | 3 : 7 | 0.3 | 3 | 3 | 395 |
| 4 | 5 : 5 | 0.1 | 2 | 3 | 321 |
| 5 | 5 : 5 | 0.2 | 3 | 1 | 380 |
| 6 | 5 : 5 | 0.3 | 1 | 2 | 118 |
| 7 | 7 : 3 | 0.1 | 3 | 2 | 547 |
| 8 | 7 : 3 | 0.2 | 1 | 3 | 91 |
| 9 | 7 : 3 | 0.3 | 2 | 1 | 141 |
| \overline{X}_{1j} | 270 | 321 | 102 | 206 | |
| \overline{X}_{2j} | 273 | 264 | 261 | 328 | |
| \overline{X}_{3j} | 260 | 218 | 441 | 269 | |
| R_j | 13 | 103 | 339 | 122 | |

Note: \overline{X}_{1j} : average_{1j}; \overline{X}_{2j} : average_{2j}; \overline{X}_{3j} : average_{3j}; R_j : range

分析发现,引发剂用量对溶胀度的影响最大,其次是交联剂用量,最后是 S_A ,各因素的最佳水平分别是 3 水平、1 水平、2 水平,即引发剂用量 3%,交联剂用量 0.1%。

表 4 为方差分析结果。查表可知, $F_{0.95}(2,6)=5.14$, $F_{0.99}(2,6)=10.92$,如果 $F>F_{0.99}$,则因素显著。由表 4 可知, $F_{Sc}>F_{0.99}$,因此引发剂是凝胶制备工艺的显著因素,交联剂次之,丙烯酸与丙烯酰胺的质量比影响不显著。综合极差和方差分析,本工作中半纤维素基水凝胶最优合成条件为:半纤维素的用量为 5%, S_A 为 7 : 3,中和度为 75%,引发剂用量为 3%,交联剂用量为 0.1%,所制备的半纤维素基水凝胶水中溶胀度可达 547 g/g。

表 4 方差分析结果

Table 4 Result of variance analysis

| Factor | S_j | DF | \overline{S}_j | F | S_{ig} |
|--------------|--------|----|------------------|------|----------|
| S_A | 278 | 2 | 139 | 0.04 | 0.098 |
| S_B | 15974 | 2 | 7987 | 2.14 | 0.058 |
| S_C | 174209 | 2 | 87104.5 | 23.4 | 0.012 |
| Se | 22334 | 6 | 3722.33 | | |
| S_e^Δ | 22612 | 8 | | | |

Note: S_j : sum of square; DF: degree of freedom; \overline{S}_j : sum of mean deviations square; F : F-value; S_{ig} : significance; Se: error; S_e^Δ : total error

图 2 为半纤维素基水凝胶溶胀效果图。如图所示,半纤维素基水凝胶呈淡黄色且不透明,弹性好。溶胀后凝胶保水性能好、透明、强度优良不易碎。

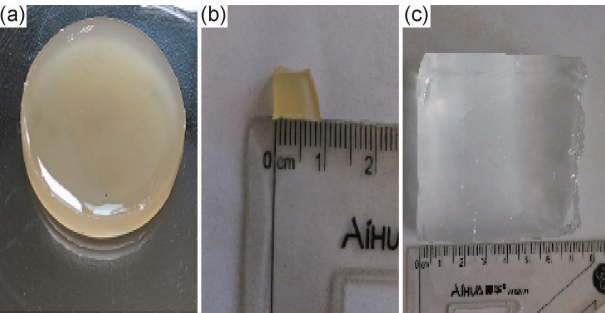


图 2 半纤维素基水凝胶溶胀效果图

(a)水凝胶;(b)溶胀前;(c)溶胀后

Fig. 2 Swelling effect of the hemicelluloses-based hydrogel

(a)hydrogel;(b)before swelling;(c)after swelling

2.3 半纤维素基磁性水凝胶的表征

半纤维素基磁性水凝胶如图 3 所示。图 3(a)是半纤维素基水凝胶溶胀后的形态,柔软透明,图 3(b)是半纤维素基水凝胶在铁盐溶液中浸泡溶胀后的图片,由于其内部吸附有铁离子,因此呈现红褐色透明状,强度较好,表面非常紧密;图 3(c)是在 NaOH 溶液中浸泡之后形成的磁性水凝胶,由于原位共沉淀生成了 Fe_3O_4 粒子而呈黑色不透明,结构致密,柔软且有韧性。

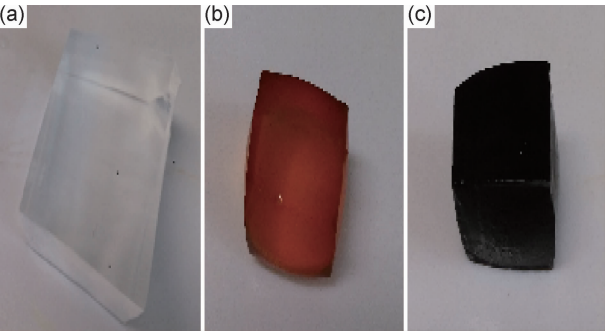


图 3 半纤维素基磁性水凝胶

(a)溶胀的水凝胶;(b)铁盐溶液中溶胀的水凝胶;

(c)磁性水凝胶

Fig. 3 Samples of hemicellulose-based magnetic hydrogel

(a)swollen hydrogel;(b)swollen hydrogel in a solution

of iron salts;(c)magnetic hydrogel

将磁性水凝胶干燥后研碎成粉末,分散在水中形成悬浮液,在一侧放置磁铁,磁性水凝胶逐渐向磁铁方向定向移动,并且磁性水凝胶的磁性随 Fe_3O_4 负载量的变化而变化。 Fe^{2+} 浓度对磁场响应时间的影响见图 4。

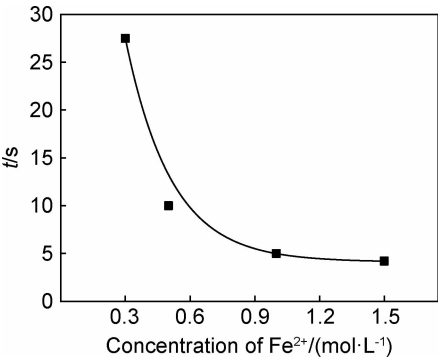


图 4 Fe^{2+} 浓度对磁场响应时间的影响

Fig. 4 Effect of Fe^{2+} concentration on magnetic field response time

如图 4 所示,随着 Fe^{2+} 浓度的增加,所需磁场响应的的时间变短,当 Fe^{2+} 浓度达到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,平均移动时间为 5 s,之后随着 Fe^{2+} 浓度增加,移动所用时间变化趋势不明显。说明当铁盐中 Fe^{2+} 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,磁性水凝胶负载 Fe_3O_4 的效果比较好。

图 5 为磁性水凝胶的磁化曲线。由图 5 可见,磁性水凝胶的磁化强度随着外加磁场的增加而增加,最终达到饱和,当外加磁场强度下降,水凝胶的磁化强度也下降,外加磁场强度降为零时,其磁化强度几乎为零,剩磁和矫顽力非常小,基本无磁滞现象,这说明在水凝胶的网状结构中,利用原位共沉淀法合成的 Fe_3O_4 具有超顺磁性^[17],因而,所制备的水凝胶也表现出超顺磁性,其饱和磁化强度为 $21.83 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。

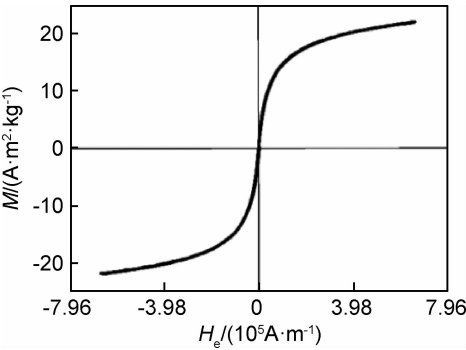


图 5 水凝胶的磁化曲线图

Fig. 5 Magnetization curve of hydrogel

此外,对所制备的水凝胶和磁性水凝胶进行力学性能分析,水凝胶及磁性水凝胶的载荷-位移曲线见图 6 和图 7。

半纤维素基水凝胶能承受的最大应力为 6.12 N ,压缩应力在最大值处的载荷为 0.035 MPa 。磁性水凝胶能承受的最大应力为 37.58 N ,压缩强度为 0.119 MPa 。其中,应力是单位面积上的载荷,载荷除以受力面积就是应力。说明磁性水凝胶在强度方面明

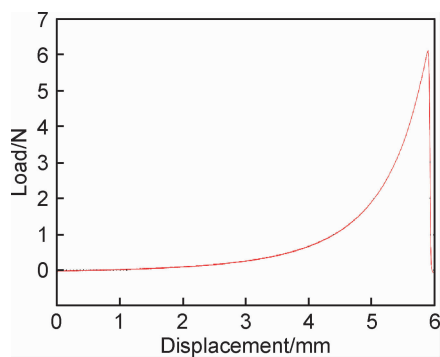


图 6 水凝胶的载荷-位移曲线图

Fig. 6 Load-displacement curve of hydrogel

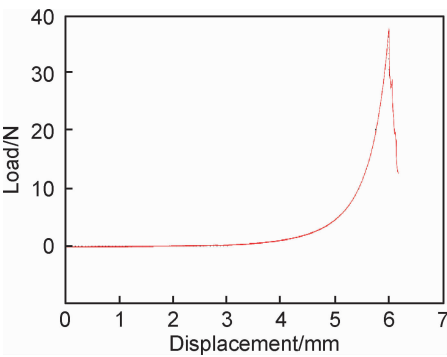


图 7 磁性水凝胶的载荷-位移曲线图

Fig. 7 Load-displacement curve of magnetic hydrogel

显优于半纤维素基水凝胶，很好地解决了水凝胶力学性能差的问题，有助于扩大其应用范围。

2.4 半纤维素基磁性水凝胶的吸附研究

利用所制备的磁性水凝胶进行亚甲基蓝的吸附研究，探讨磁性水凝胶的吸附性能。图 8,9 分别为磁性水凝胶用量对亚甲基蓝去除率和时间对亚甲基蓝吸附量的影响。

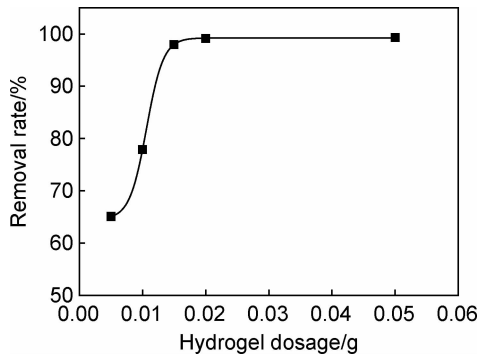


图 8 磁性水凝胶用量对亚甲基蓝去除率的影响

Fig. 8 Effect of magnetic hydrogel dosage on methylene blue removal rate

如图 8 所示，亚甲基蓝的去除率随磁性水凝胶用量的增加而提高。当磁性水凝胶用量为 0.015 g 时，

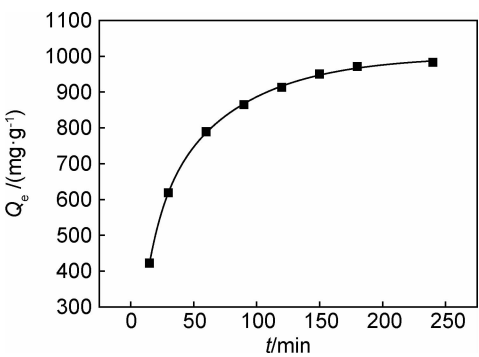


图 9 时间对亚甲基蓝吸附量的影响

Fig. 9 Effect of time on methylene blue adsorption capacity

去除率达 97%。而前期所制备的半纤维素基水凝胶用量为 0.10 g 时，去除率仅达 90%，磁性水凝胶对亚甲基蓝的去除效果明显，吸附性能优良。然而，随着磁性水凝胶用量的继续增加，亚甲基蓝的去除效果基本保持不变。当磁性水凝胶所提供的吸附位点被占用且达到吸附平衡后，吸附效果则改善不明显。这是因为，磁性水凝胶用量越多，所提供的表面积越大，活性吸附位点越多，所以吸附效果越好^[18]。

如图 9 所示，在最开始的 60 min 内，磁性水凝胶对亚甲基蓝的吸附量呈现迅速递增的趋势，之后随着吸附时间的延长，吸附量增长较缓慢，180 min 之后开始趋于平衡。起始时，磁性水凝胶表面有大量的吸附位点可以与亚甲基蓝结合，并迅速发生反应，当表面的吸附位点与染料结合达到饱和状态，染料只能通过进入磁性水凝胶内部，与内部的吸附位点结合，所以吸附开始变缓慢；当磁性水凝胶的吸附位点被完全占据，将难以吸附更多的亚甲基蓝。吸附初期以表面吸附为主，后期以向内部扩散为主^[19]。因此，在本工作优化条件下，即磁性水凝胶用量 0.015 g，吸附时间 180 min 时，可达到较优的吸附效果。

通过扫描电镜分别对半纤维素基水凝胶和半纤维素基磁性水凝胶进行表面形貌分析，如图 10,11 所示。

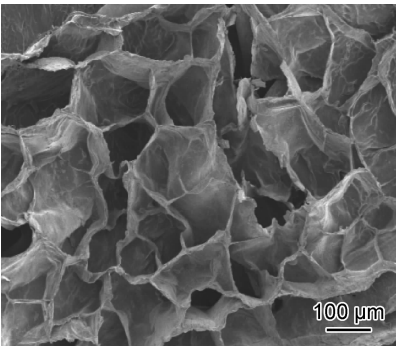


图 10 半纤维素基水凝胶表面形貌

Fig. 10 SEM morphology of hemicellulose-based hydrogel

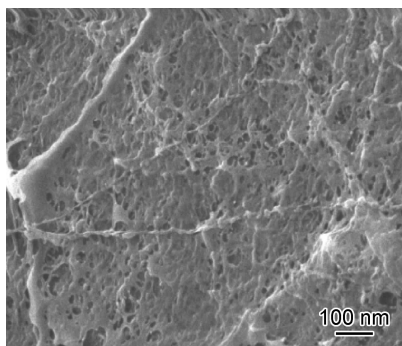


图 11 半纤维素基磁性水凝胶表面形貌

Fig. 11 SEM morphology of hemicellulose-based magnetic hydrogel

由图 10,11 可见,半纤维素基水凝胶表面纹理分布较均匀,结构疏松多孔,但孔洞结构大小不均一,这在一定程度上影响了水凝胶的吸附性能。此外,疏松的结构也影响其力学性能。

对比发现,半纤维素基磁性水凝胶网状结构组织更加紧密,孔隙结构缩小,比表面积变大,这是由于原位共沉淀法加入 Fe_3O_4 填充了凝胶的孔洞赋予了它特有的结构而发生性质的改变,增加了半纤维素基磁性水凝胶对亚甲基蓝染料的吸附位点,从而使得其吸附能力提高,更加紧密的组织结构也提高了其力学性能。总之,磁性水凝胶中 Fe_3O_4 的引入,提高了水凝胶的吸附和力学性能,有利于扩大磁性水凝胶的应用范围。

3 结论

(1)以玉米芯为原料提取半纤维素,产率为 19%,主要组分为木糖,约占 92%。通过自由基聚合制备半纤维素基水凝胶,本工作条件下最优的制备工艺为:半纤维素用量为 5%, S_A 为 7:3,中和度为 75%,引发剂用量为 3%,交联剂用量为 0.1%,所制备的半纤维素基水凝胶为淡黄色不透明弹性体,结构疏松多孔,水中溶胀度可达 547 g/g。

(2)通过原位共沉淀法制得的半纤维素基磁性水凝胶具有超顺磁性,最大压缩强度为 0.119 MPa,最大饱和磁化强度为 $21.83 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$,组织结构致密,孔洞均一性提高,赋予了半纤维素基磁性水凝胶更好的吸附效果。

(3)当半纤维素基磁性水凝胶用量为 0.015 g,吸附时间为 180 min 时,亚甲基蓝去除率可达 97%。在开发高效吸附凝胶材料方面具有较好的前景。

参考文献

[1] REN J L, DAI Q Q, ZHONG H Q, et al. Quaternized xylan/cellu-

lose nanocrystal reinforced magnetic hydrogels with high strength [J]. Journal Citation Reports, 2018, 25(8): 4537-4549.

[2] PAN Y F, WANG J C, CAI P X, et al. Dual-responsive IPN hydrogel based on sugarcane bagasse cellulose as drug carrier [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 118(3): 132-140.

[3] LIAN Y X, ZHANG J, LI N, et al. Preparation of hemicellulose based hydrogel and its application as an adsorbent towards heavy metal ions [J]. Journal Citation Reports, 2018, 13(2): 3208-3218.

[4] JOSHUA R B, LIANG H X, MOLLY D, et al. Xylan hemicellulose improves chitosan hydrogel for bone tissue regeneration [J]. Journal Citation Reports, 2016, 27(8): 1050-1055.

[5] WANG Q, ZHANG Y Y, DAI X Y, et al. A high strength pH responsive supramolecular copolymer hydrogel [J]. Science China Technological Sciences, 2017, 60(1): 78-83.

[6] 孔岩, 韩志勇, 庄媛, 等. 磁性高分子复合水凝胶的制备及其对水中铜离子的吸附性能 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(3): 1001-1009. KONG Y, HAN Z Y, ZHUANG Y, et al. Preparation of polymer composite hydrogels and their adsorption properties for copper ions in water [J]. Journal of Environmental Science, 2018, 38(3): 1001-1009.

[7] ZHAO W, ODELIUS K, EDLUND U, et al. In situ synthesis of magnetic field-responsive hemicellulose hydrogels for drug delivery [J]. Biomacromolecules, 2015, 16(8): 2522-2528.

[8] MALEKI L, EDLUND U, ALBERTSSON A C, et al. Thiolated hemicellulose as a versatile platform for one-pot click-type hydrogel synthesis [J]. Biomacromolecules, 2015, 16(2): 667-674.

[9] 吴新华, 邓冰峰, 邵艳群, 等. 磁性水凝胶的制备与应用 [J]. 材料开发与应用, 2018, 33(1): 100-104.

WU X H, DENG B F, SHAO Y Q, et al. Preparation and application of magnetic hydrogels [J]. Material Development and Application, 2018, 33(1): 100-104.

[10] 韩晓东, 张稳, 于坤, 等. 磁性水凝胶作为药物载体的应用研究进展 [J]. 材料导报, 2017, 31(15): 30-35.

HAN X D, ZHANG W, YU K, et al. Advances in the application of magnetic hydrogels as drug carriers [J]. Materials Review, 2017, 31(15): 30-35.

[11] SILVEIRA R, STOYANOV S, GUSAROV S, et al. Plant biomass recalcitrance: effect of hemicellulose composition on nanoscale forces that control cell wall strength [J]. American Chemical Society, 2013, 135 (51): 19048-19051.

[12] 柳晓艳, 周艺峰, 聂王焰, 等. 磁性 pH 响应型纤维素水凝胶的制备及载药研究 [J]. 安徽大学学报 (自然科学版), 2015, 39(6): 73-79. LIU X Y, ZHOU Y F, NIE W Y, et al. Preparation and drug loading of magnetic pH-responsive cellulose hydrogels [J]. Journal of Anhui University (Natural Science Edition), 2015, 39(6): 73-79.

[13] DAI H J, HUANG H H. Enhanced swelling and responsive properties of pineapple peel carboxy methyl cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel by the introduction of carclazate [J]. American Chemical Society, 2017, 65 (3): 565-574.

[14] LI Y J, SUN X F, YE Q, et al. Preparation and properties of a

- novel hemicellulose-based magnetic hydrogel[J]. *Actaphysico-Chimicasinica*, 2014, 30(1):111-120.
- [15] YANG J Y, ZHOU X S, FANG J, et al. Synthesis and characterization of temperature sensitive hemicellulose-based hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(3):1113-1117.
- [16] 田晓莉, 宋现芬, 王宝祥, 等. 智能磁性水凝胶的动态黏弹性行为[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(3):302-307.
TIAN X L, SONG X F, WANG B X, et al. Dynamic viscoelastic behavior of intelligent magnetic hydrogels[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2015, 36(3):302-307.
- [17] SUN X F, WANG H H, JING Z X, et al. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2):1357-1366.
- [18] SHEN X P, SHAMSHINA J, BERTON P, et al. Comparison of hydrogels prepared with ionic liquid isolated *vs* commercial chitin and cellulose[J]. *American Chemical Society*, 2016, 4(2):471-480.
- [19] KARAASLAN M A, MANDLA A, DANIEL J, et al. Nanoreinforced biocompatible hydrogels from wood hemicelluloses and cellulose whiskers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1):192-201.
-
- 基金项目:**华南理工大学国家重点实验室项目(201804);齐鲁工业大学重点实验室项目(KF201710);天津科技大学重点实验室项目(201804)
收稿日期:2019-01-22;**修订日期:**2020-01-09
通讯作者:张健(1981—),女,教授,博士,研究方向为生物质能源精炼,联系地址:辽宁省大连市甘井子区轻工苑1号大连工业大学(116034), E-mail:zhangjian@dlpu.edu.cn;李娜(1980—),女,副教授,博士,研究方向为纤维素类废弃物能源化研究,绿色材料吸附剂的制备及应用。
- (本文责编:宗希宽)