

不同种类水凝胶对结晶紫染料的 吸附性能研究

Adsorption Characteristics of Crystal Violet
Dye by Different Types of Hydrogels

张青松, 彭 喆, 赵义平, 陈 莉, 马 静

(天津工业大学 材料科学与工程学院中空纤维膜材料与膜过程
省部共建国家重点实验室培育基地, 天津 300387)

ZHANG Qing-song, PENG Zhe, ZHAO Yi-ping, CHEN Li, MA Jing
(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and
Processes, School of Materials Science and Engineering,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

摘要: 分别以丙烯酰胺(AM)和异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为单体,以亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为化学交联剂和无机纳米黏土硅酸镁锂(LMSH)为物理交联剂,在水溶液中采用自由基聚合制备得到 4 种类型水凝胶。结果表明:相比于 MBA, LMSH 交联的 polyAM 和 polyNIPAM 水凝胶溶胀度高,孔洞数量多,结晶紫吸附量增加 5~8 倍。就吸附和使用效果而言, LMSH 交联的 polyNIPAM 水凝胶是最佳的结晶紫吸附剂。

关键词: 水凝胶; 异丙基丙烯酰胺; 纳米黏土; 结晶紫; 吸附

中图分类号: X703.1; O648.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)12-0020-05

Abstract: The four types of hydrogels using acrylamide(AM) and isopropylacrylamide(NIPAM) as monomer, methylene-bis-acrylamide (MBA) and inorganic nanoclay lithium magnesium silicate hydrate (LMSH) as chemical and physical cross-linker, respectively, were prepared by free-radical polymerization in aqueous solution. The results show that, comparing with hydrogels cross-linked by MBA, the polyAM and polyNIPAM hydrogels using LMSH as physical cross-linking agent presents higher swelling ratios and lots of pore. The adsorption amount of crystal violet (CV) on polyAM and polyNIPAM hydrogels increases 5-8 times. In terms of adsorption and using effect, polyNIPAM hydrogel cross-linked by LMSH is the best choice for removing CV dye.

Key words: hydrogel; isopropylacrylamide; nanoclay; crystal violet; adsorption

染料工业是国民经济中的重要行业,其产品的应用主要是在纺织品、皮革、食品、涂料、油墨及橡胶等领域^[1],但染料废水的排放加剧了对自然生态系统的破坏。这些染料分子或者其代谢物可能含有剧毒,有潜在的致癌性,甚至引起暴露在外的生物有机体有机突变或过敏。它们不仅污染环境而且穿过整个食物链,导致生物放大。结晶紫是一种典型的碱性阳离子染料,被广泛应用于纸张染色,短期染发,棉、毛的染色,会引发一些具有伤害性的结果,如使人心率增加、呕吐、颤抖、发绀、黄疸病,四肢麻痹和组织坏死^[2],因此有必要在结晶紫通过工业排放排入废水之前将其移除。有关阳离子染料废水的脱色研究,国内外已试用多种方法,包括离子交换法、吸附法、臭氧氧化法、化学

生物法等,但处理效果难以令人满意。

水凝胶是通过共价键、范德华力或氢键等作用相互交联形成三维网络结构,在水中能够溶胀但不溶解的聚合物,在组织工程、物质分离和染料吸附等领域中具有广阔的应用前景。将水凝胶用于染料废水吸附具有成本低廉、设计简单、操作简便和环境友好等优点^[3-7]。易菊珍等^[8-10]虽然合成并研究了腐植酸钠/聚异丙基丙烯酰胺/黏土杂化水凝胶和腐植酸钠/聚丙烯酰胺/黏土杂化水凝胶的吸水性,但并未对其染料吸附性能进行系列的比较。

本工作分别采用丙烯酰胺(Acrylamide, AM)和异丙基丙烯酰胺(Isopropylacrylamide, NIPAM)作为功能单体、以亚甲基双丙烯酰胺(Methylene-bis-acryl-

amide, MBA)作为化学交联剂、以无机纳米黏土硅酸镁锂(Lithium Magnesium Silicate Hydrate, LMSH)作为物理交联剂,在水溶液中合成4种不同类型的水凝胶,用其处理模拟结晶紫废水,比较了4种水凝胶上的孔洞形态和对结晶紫的吸附行为。

1 实验

1.1 原料与试剂

丙烯酸胺(AM):分析纯,天津市化学试剂研究所。N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),分析纯,用甲苯-环己烷(60:40,体积比)混合试剂重结晶,真空干燥,东京化成。交联剂:硅酸镁锂(LMSH)[(Mg, Li)₃Si₄O₁₀(OH)₂·4H₂O],石家庄栾城资信工贸有限公司。亚甲基双丙烯酰胺(MBA),甲醇重结晶,天津市科密欧化学试剂有限公司。引发剂:过硫酸铵(Ammonium Persulfate, APS),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。催化剂:四甲基乙二胺(Tetramethylethylenediamine, TEMED),分析纯,上海化学试剂公司。溶剂:去离子水。阳离子染料:结晶紫(Crystal Violet, CV)。

1.2 凝胶的合成

分别以丙烯酸胺(AM)和N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为功能单体,在化学交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和物理交联剂无机纳米黏土硅酸镁锂(LMSH)的作用下制备4种水凝胶,依次命名为AC, AP, NC和NP凝胶。A是AM的缩写, N是NIPAM的缩写, C是采用化学交联剂, P是采用物理交联剂。

表1为不同种类水凝胶配方。根据表1,称取交联剂MBA或LMSH加入去离子水中,氮气保护下磁力搅拌至均一透明溶液,然后加入单体AM或NIPAM,将环境温度降至5℃以下,30min后依次加入APS和浓度为2%的TEMED水溶液,15min后将反应混合溶液倒入模具中密封,在22℃聚合24h。

表1 不同种类水凝胶配方

Table 1 The formula of different types of hydrogels

No	NIPAM	AM	MBA	LMSH	APS	TEMED	H ₂ O
	/g	/g	/g	/g	/g	/μL	/mL
NC	0.1	0	0.1	0	0.01	100	10
NP	0.1	0	0	0.1	0.01	100	10
AC	0	0.1	0.1	0	0.01	100	10
AP	0	0.1	0	0.1	0.01	100	10

反应完毕后从模具中取出水凝胶,切成大约厚为

2mm直径10mm的薄片,用去离子水浸泡7d,每12h换一次去离子水以除去未反应的单体和杂质。

1.3 结构表征和性能测试

1.3.1 紫外可见分光光度计(UV/Vis)

将溶胀平衡的4种水凝胶室温干燥至平衡状态,称其干燥后的质量(*m*)后放入30mL浓度为10mg/L结晶紫水溶液中进行吸附测试,每隔一段时间用北京普析通用公司的TU-1901型紫外可见分光光度计测试结晶紫溶液的吸光度并记录,得到结晶紫溶液随时间变化的吸光度曲线。根据吸光度和标准曲线计算结晶紫溶液在*t*时刻的浓度*C_t*,按式(1)计算出凝胶吸附量*Q_t*:

$$Q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (1)$$

式中:*V*为溶液体积;*m*为凝胶干燥后的质量;*C₀*和*C_t*分别是CV溶液的起始浓度和*t*时刻浓度。

1.3.2 扫描电子显微镜观察(SEM)

将溶胀平衡的水凝胶样品用滤纸拭去其表面水分,放入Alpha 1-4LD型冷冻干燥机在-60℃冷冻干燥24h除水,然后切取凝胶断面喷金,用Quanta 200型扫描电镜观察其断面孔洞尺寸和分布。

1.3.3 最大溶胀度测试

将干态凝胶样品称重后分别放在20℃去离子水中,48h后取出并用滤纸拭去表面水分,称重,按式(2)计算最大溶胀度(Maximum Swelling Ratio, MSR):

$$MSR = \frac{m_\infty - m_d}{m_d} \quad (2)$$

式中:*m_∞*为溶胀平衡后的凝胶质量;*m_d*为凝胶干态下的质量。

2 结果与讨论

2.1 结晶紫的吸收光谱

结晶紫(CV)为绿色具金属光泽晶体粉末,可溶于水,是三苯甲烷类染料,内含醌式结构,溶液呈紫色。结晶紫水溶液在400~700nm范围的吸收光谱如图1所示,图1左上角为结晶紫的结构式。可以看出,以水为参比,结晶紫水溶液在591nm处有一强吸收峰,因此在标准曲线和凝胶吸附性能研究中选择591nm为测定波长,即λ_{max}=591nm。

2.2 不同类型水凝胶的断面形态

为防止凝胶的结构和孔洞形态发生变化,采用冷冻干燥法制样,凝胶中的冰直接被升华,以避免对凝胶结构的破坏。图2是不同类型水凝胶达到溶胀平衡后经冷冻干燥处理后的扫描电镜照片。可以看出,化学交联的AC和NC凝胶的孔壁要比物理交联的AP和

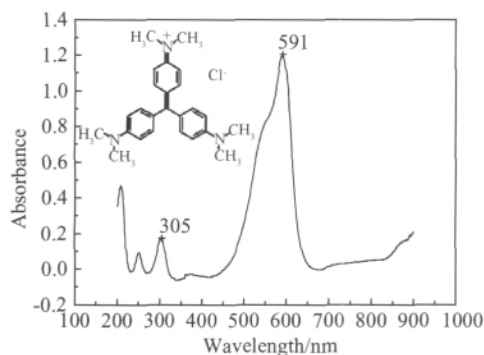


图 1 结晶紫水溶液的吸收光谱

Fig. 1 Adsorption spectroscopy of crystal violet aqueous solution

NP 凝胶厚,且通孔少,这种差异来源于交联剂种类和交联方法的不同。对于采用无机纳米黏土 LMSH 交联的 AP 和 NP 水凝胶,其聚合机理类似于 Haraguchi^[11]等报道的锂皂石/聚合物纳米复合水凝胶,即剥离的黏土片层以氢键、离子键或配位键与 polyAM 或 polyNIPAM 高分子链作用扮演着交联剂的角色,交联分子量 M_c 就等于黏土片层之间的距离 D_{ic} ,交联密度 ν 由黏土的含量来控制,自由高分子链被固定在黏土片层上。这种交联方式必然导致 AP 和 NP 凝胶孔壁薄,孔洞数量多,可容纳更多的水分子,具有更高的水溶胀度。值得注意的是,AP 凝胶的孔洞结构呈现长条状排列趋势,这是因为 AP 凝胶溶胀度过大,其含水

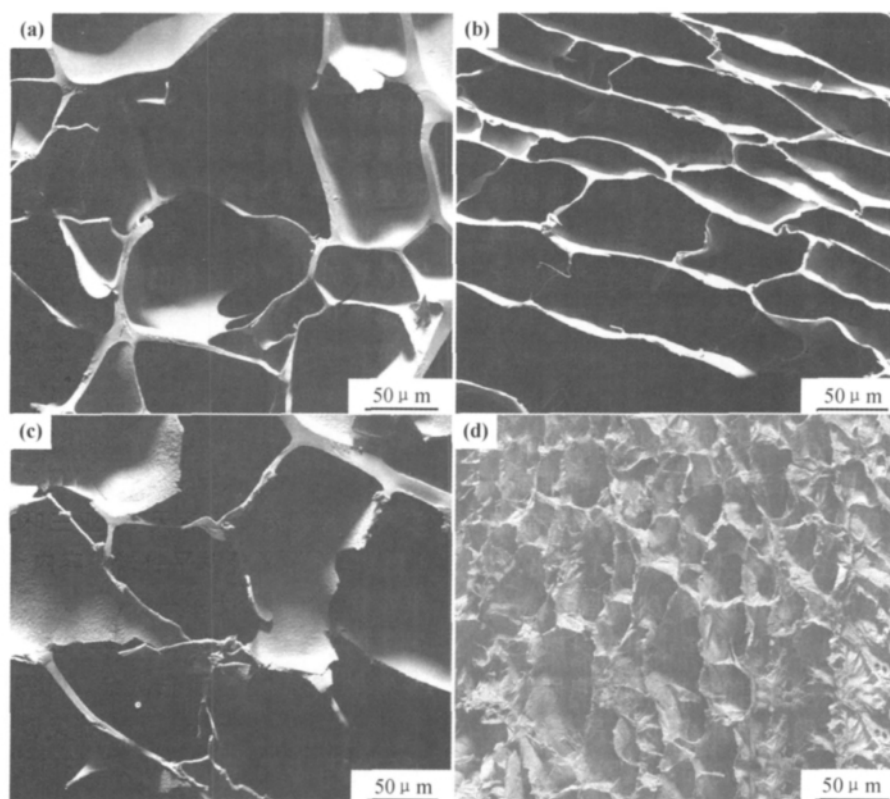


图 2 不同类型水凝胶的 SEM 照片 (a)AC;(b)AP;(c)NC;(d)NP

Fig. 2 SEM images of different types of hydrogels (a)AC;(b)AP;(c)NC;(d)NP

量已远远超过孔洞结构承载量,导致凝胶整体因失重向一个方向发生变形。

2.3 不同类型水凝胶的最大溶胀度

图 3 是不同类型水凝胶的最大平衡溶胀度。可以看出,AP 和 NP 水凝胶的 MSR 均高于 AC 和 NC 水凝胶,而又以 AP 水凝胶的 MSR 值(34.97)最高,是 AC 和 NC 水凝胶 MSR 值的 3~5 倍,是 NP 水凝胶 MSR 值的 1.4 倍。AP 水凝胶高的 MSR 是因为 AP 凝胶具有图 2 所示的长条状孔洞。对于 NP 凝胶

而言,由于孔洞数量多,因而保证了 NP 凝胶的 MSR 值位于 AP 之后。而化学交联的 AC 和 NC 水凝胶孔壁较厚、孔洞尺寸不均一导致 MSR 值较低。

2.4 不同类型水凝胶的吸附性能

称取不同浓度的结晶紫溶液,用紫外可见分光光度计测试所配置溶液在 591nm 处的吸光度 A ,以吸光度 A 为纵坐标,结晶紫浓度 C 为横坐标,绘图拟合后得到标准曲线方程,如图 4 所示。

$$\text{标准曲线方程: } A = 0.005 + 0.23035C \quad (3)$$

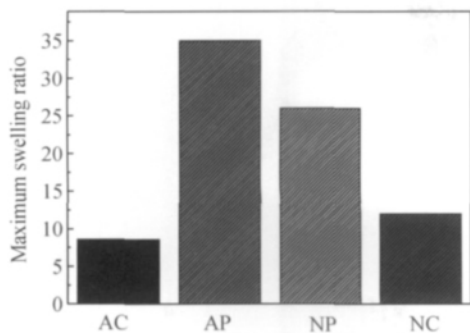


图3 AP, AC, NP 和 NC 水凝胶的最大溶胀度

Fig. 3 The maximum swelling ratio of AC, AP, NC and NP hydrogels

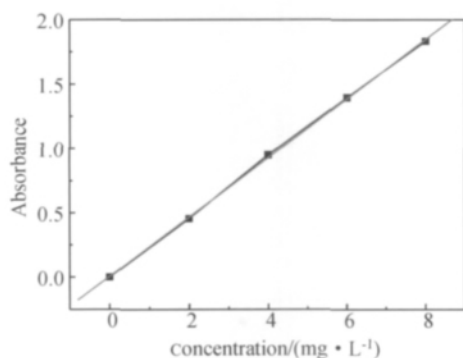


图4 不同浓度的结晶紫水溶液的标准曲线

Fig. 4 Standard curve of crystal violet aqueous solutions with different concentration

根据式(3),可求出凝胶吸附结晶紫后结晶紫水溶液在不同时间的浓度,并根据式(1)计算出凝胶吸附量 Q_t 。

图5为AP, AC, NP和NC凝胶在室温下对结晶紫的吸附动力学曲线,本实验所用的结晶紫水溶液的浓度为10mg/L。可以看出,使用MBA作为化学交联制备的polyAM(图中标为AC)和polyNIPAM(图中标为NC)水凝胶的吸附量很小,在600min即达到吸附平衡,最大吸附量也不到0.8mg/g。而使用无机纳米黏土硅酸镁锂(LMSH)作为物理交联剂制备的两种凝胶(图中标为AP与NP)均具有非常好的吸附效果,达到吸附平衡后,最大吸附量均超过5mg/g,是AC和NC凝胶的5~8倍。

上述结果表明,采用无机纳米黏土硅酸镁锂(LMSH)制备的水凝胶对结晶紫的吸附效果优于采用亚甲基双丙烯酰胺(MBA)制备的水凝胶。这是由于MBA交联的水凝胶和单体(AM或NIPAM)反应速率不一致,而造成凝胶交联点不均一,孔洞尺寸分布较宽,交联网络紧密,在水溶液中溶胀速率慢,溶胀体积小,因此CV分子很难进入AC或NC水凝胶的三维网络结构中,其吸附量也非常低。而采用LMSH制备的NP

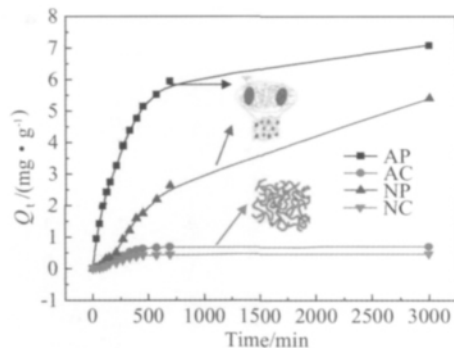


图5 25℃下AP, AC, NP和NC水凝胶

对结晶紫的吸附动力学曲线

Fig. 5 The adsorption dynamics curves of crystal violet on AC, AP, NC and NP hydrogels at 25°C

或AP水凝胶因孔洞数目多、孔壁薄,溶胀速率快,因而CV分子可以更快地进入NP或AP凝胶网络中,导致具有较高的吸附量。有关LMSH的分散特点和所制备水凝胶的性质,文献[12]中进行了详细的探讨和分析。

此外,比较AP和NP水凝胶的CV吸附曲线,可以看出AP水凝胶的吸附量最高,吸附速率最快,并且能快速达到吸附平衡。这是因为AM相比于NIPAM,没有疏水性的异丙基基团,表现出更高的亲水性,特别是其所具有的长条状孔洞结构,导致AP凝胶溶胀速率更快,吸附量更大。然而需要指出的是,由于AP水凝胶溶胀度太大,导致强度太低取用不便,特别是放入结晶紫溶液达到溶胀平衡后,基本无法取出。因此,虽然AP水凝胶具有最高的吸附量和最快的吸附速率,但实际应用困难。

不同交联剂制备的polyNIPAM水凝胶(NP和NC)及吸附结晶紫后的外观如图6所示。可见,LM-SH交联的NP水凝胶透明度高,溶胀度大,吸附效果好;而MBA交联的NC水凝胶透明度低,溶胀度低,吸附效果差。此外,以MBA作为化学交联剂制备的NC(含AC)凝胶由于宏观力学性能低,脆性大,操作中易发生断裂,也不利于实际应用。

3 结论

(1) 以无机纳米黏土硅酸镁锂(LMSH)作为交联剂制备的水凝胶孔壁薄,孔洞数量多,其最大溶胀度是以亚甲基双丙烯酰胺(MBA)作为交联剂制备的水凝胶的最大溶胀度的3~5倍。

(2) 使用MBA作为交联剂制备的聚丙烯酰胺(polyAM)和聚异丙基丙烯酰胺(polyNIPAM)水凝胶对结晶紫的吸附量小于0.8mg/g。

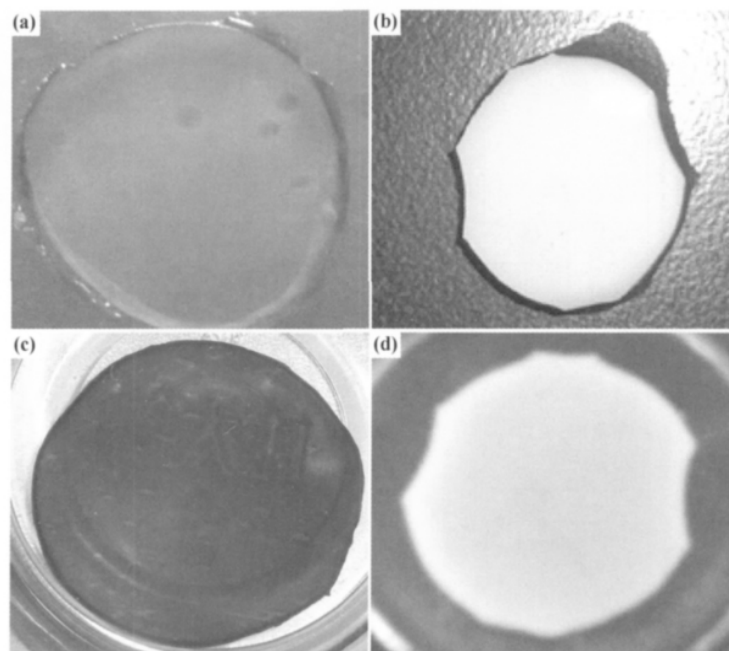


图 6 NP 和 NC 凝胶的结晶紫吸附前后照片

(a)NP 吸附前;(b)NC 吸附前;(c)NP 吸附后;(d)NC 吸附后

Fig. 6 The images of NP and NC hydrogels before and after removing crystal violet

(a)NP hydrogel before removing crystal violet;(b)NC hydrogel before removing crystal violet;

(c)NP hydrogel after removing crystal violet;(d)NC hydrogel after removing crystal violet

(3)使用 LMSH 作为交联剂制备的 polyAM 和 polyNIPAM 水凝胶均具有非常良好的吸附性能,是 MBA 交联水凝胶吸附量的 5~8 倍,并且能快速达到吸附平衡。

(4)由于 LMSH 交联 polyAM 水凝胶溶胀度太高,强度过低,不方便取用,因而 LMSH 交联的 polyNIPAM 水凝胶是最佳的结晶紫吸附剂。

参考文献

- [1] 陈婵维,付忠田,于洪蕾,等.染料废水处理技术进展[J].环境保护与循环经济,2010,(4):37—40.
- [2] LI S F. Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylase[J]. Biore-source Technology,2010,101(7):2197—2202.
- [3] 柯爱茹,林松柏,欧阳娜,等.超大多孔水凝胶的制备及吸附性能研究[J].工程塑料应用,2008,36(10):61—65.
- [4] KAŞGÖZ H,DURMUS A. Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties[J]. Polymers for Advanced Technologies,2008,19(7):838—845.
- [5] LI P,SIDDARAMAIAH,KIM N H,et al. Novel PAAm/laponite clay nanocomposite hydrogels with improved cationic dye adsorption behavior[J]. Composites,Part B,2008,39(5):756—763.
- [6] ŞOLPAN D,DURAN S,TORUN M. Removal of cationic dyes by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels in aqueous solutions[J]. Radiation Physics and Chemistry,2008,77(4):447—452.

- [7] WANG J Y,WANG H M,SONG Z J,et al. A hybrid hydrogel for efficient removal of methyl violet from aqueous solutions[J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces,2010,80(2):155—160.
- [8] 易菊珍,张淑静,张黎明.腐植酸钠/聚 N-异丙基丙烯酰胺/黏土杂化水凝胶的合成及脱色性能[J].应用化学,2009,26(5):551—556.
- [9] 易菊珍,梁子倩,张黎明.腐植酸钠/聚丙烯酰胺/黏土杂化水凝胶的研究[J].高分子学报,2007,(6):548—553.
- [10] 易菊珍,李海萍,马玉倩,等.腐植酸钠/聚 N-异丙基丙烯酰胺水凝胶的合成及脱色性能研究[J].中山大学学报:自然科学版,2008,47(1):59—62.
- [11] HARAGUCHI K,LI H-J,MATSUDA K,et al. Mechanism of forming organic/inorganic network structures during in-situ free-radical polymerization in PNIPAA-Clay nanocomposite hydrogels[J]. Macromolecules,2005,38(8):3482—3490.
- [12] ZHANG Q S,LI X W,ZHAO Y P,et al. Preparation and performance of nanocomposite hydrogels based on different clay[J]. Applied Clay Science,2009,46(4):346—350.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20774064,21104058);天津市应用基础及前沿技术研究计划资助项目(09JCZDJC2310);天津市高等学校科技发展基金计划资助项目(20080307)

收稿日期:2011-03-09;修订日期:2011-09-11

作者简介:张青松(1980—),男,博士,副教授,现从事智能复合材料的研究,联系地址:天津工业大学材料科学与工程学院(300387),E-mail: zqs8011@126.com