

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.004

羟乙基纤维素水凝胶的制备及吸附性能

王昆¹, 赵梓年¹, 侯冰娜¹, 沈惠玲¹, 刘祯浩¹, 李征征^{1,2,3,4}

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 复旦大学聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433; 3. 天津科技大学天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457; 4. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457)

摘要:以羟乙基纤维素(HEC)(作为水凝胶的骨架增强水凝胶的强度)和丙烯酸(AA)为原料,过氧化氢/维生素C混合溶液作为氧化还原引发剂,通过自由基聚合的方法制备 HEC-AA 水凝胶。通过傅里叶变换红外光谱对 HEC-AA 水凝胶的结构进行了表征,分析表明水凝胶内部存在氢键。通过扫描电子显微镜对 HEC-AA 水凝胶的微观结构进行研究,结果表明 HEC-AA 水凝胶内部形成了三维网状结构,其孔径尺寸随着 HEC 用量的增加而减小。通过对 HEC-AA 水凝胶的吸水和 Cu^{2+} 吸附性能测试表明,当 HEC 用量为 0.3 g 时, HEC-AA 水凝胶的吸水性能和对 Cu^{2+} 吸附能力最好。对盐溶液敏感性的测试表明, HEC-AA 水凝胶的吸水性能会随着盐溶液浓度的增加而降低。 Cu^{2+} 的初始浓度和 pH 值对吸附性能影响的测试结果表明,当 HEC 用量为 0.3 g, pH 值为 5, Cu^{2+} 初始浓度为 100 mg/L 时,水凝胶的吸附容量最大为 82.3 mg/g。 HEC-AA 水凝胶在重金属吸附领域具有良好的应用前景。

关键词:羟乙基纤维素;水凝胶;三维网状结构;吸附

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0020-07

Preparation of Hydroxyethyl Cellulose Hydrogel for Adsorption Performance

Wang Kun¹, Zhao Zinian¹, Hou Bingna¹, Shen Huiling¹, Liu Zhenhao¹, Li Zhengzheng^{1,2,3,4}

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 4. Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Hydroxyethyl cellulose (HEC) and acrylic acid (AA) were used as raw materials, the hydrogen peroxide / vitamin C mixed solution was used as a redox initiator, HEC-AA hydrogel was prepared by free radical polymerization. HEC as the backbone of the hydrogel enhances the strength of the hydrogel. The structure of the hydrogel was characterized by FTIR, and the analysis show that there are hydrogen bonds in the hydrogel. The microstructure of the hydrogel was studied by SEM, and the results show that a three-dimensional network structure is formed inside the hydrogel, and its pore size decreases with the increase of HEC content. The water absorption and Cu^{2+} adsorption performance tests of the hydrogel show that when the HEC content is 0.3 g, the water absorption and Cu^{2+} adsorption capacity of the hydrogel are the best. The test of sensitivity to salt solution shows that the water absorption performance of the hydrogel decreases with the increase of salt solution concentration. The test results of the Cu^{2+} initial concentration and pH value on the adsorption performance show that when the HEC content is 0.3 g, the pH value is 5 and the Cu^{2+} initial concentration is 100 mg/L, the maximum adsorption capacity of the hydrogel is 82.3 mg/g. The prepared HEC-AA hydrogel has good application prospects in the field of heavy metal adsorption.

Keywords: hydroxyethyl cellulose; hydrogel; three-dimensional network structure; adsorption

基金项目: 2018 年度天津市教科科研计划项目 (2018KJ110), 天津市海洋资源与化学重点实验室项目 (201706), 天津市制浆造纸重点实验室开放基金项目 (201809)

通信作者: 李征征, 副研究员, 博士, 主要从事智能高分子水凝胶及其生物医用研究 E-mail: li.z.z@tust.edu.cn

收稿日期: 2021-01-12

引用格式: 王昆, 赵梓年, 侯冰娜, 等. 羟乙基纤维素水凝胶的制备及吸附性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 20-26.

Wang Kun, Zhao Zinian, Hou Bingna, et al. Preparation of hydroxyethyl cellulose hydrogel for adsorption performance[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 20-26.

当今社会在工业快速发展的同时,也暴露了许多环境方面的问题,其中重金属便是一类危害极大的环境污染物质^[1]。铜作为一种重金属,在许多行业都有所应用,而工业废水中的铜离子处理不当将会导致铜的积累^[2],当进入生态环境系统的铜等重金属超过环境容量时会引起生态损害或环境污染^[3]。如何有效去除废水中重金属离子等问题引起了社会和学术界的广泛关注^[4]。目前主要用于处理水中重金属离子的方法有离子交换法^[5]、膜过滤法^[6]、电渗析法^[7]、化学沉淀法^[8]、絮凝法^[9]以及吸附法^[10],其中吸附法具有去除效率高、成本低、无化学污染和操作简单等优点,是一种很有前途的消除水中重金属离子的方法。吸附效率是吸附法的一个重要参数,吸附效率主要与吸附剂的种类有关。目前,已经开发出多种吸附剂用于处理重金属污染物,包括活性炭、天然矿物、纳米复合材料以及水凝胶等^[11]。

水凝胶是一种具有三维立体网状结构的多孔亲水聚合物,具有亲水性、不溶性、吸水性以及高溶胀性^[12]。水凝胶内部存在多种功能官能团,例如羟基(—OH)、羧基(—COOH)、氨基(—NH₂)等^[13]。水凝胶通过静电吸引、螯合等效应能够有效地去除水中的重金属,从而达到净化水质的效果^[14]。多糖类水凝胶由于其良好的生物降解性、生物相容性、低成本、来源广泛以及可利用性强等诸多优点而受到研究人员的青睐^[15]。纤维素及其衍生物具有生物降解性和生物相容性,此外,还具有优异的力学性能、可再生性以及改性简单的优点^[16]。纤维素及其衍生物能够在微生物的作用下通过自然生物过程完成降解,转化为安全的、无污染的葡萄糖^[17]。C. B. Godiya 等^[18]通过自由基聚合方法利用羧甲基纤维素(CMC)和聚丙烯酰胺(PAM)制备了CMC/PAM复合水凝胶用于吸附水中重金属离子。其制备的CMC/PAM复合水凝胶对于铜离子(Cu²⁺)具有较好的单离子亲和力,能够在废水中高效去除Cu²⁺。目前已经有很多纤维素及其衍生物[如微晶纤维素、CMC、醋酸纤维素和羟乙基纤维素(HEC)等]被用作水凝胶的骨架,以达到生物降解的目的^[19]。HEC是一种具有代表性的水溶性纤维素衍生物,其具有良好的生物相容性和可降解性^[20]。HEC通常是以天然纤维为主要原料,通过碱化和醚化作用使得天然纤维中的羟基被可溶性的羟乙基类亲水基团取代,生成非离子型羟乙基多糖纤维素^[21]。HEC链中具有丰富的反应性羟基基团,可以通过与亲水性

乙烯基单体的接枝聚合反应对其进行改性^[22]。

笔者利用HEC作为水凝胶骨架,加入化学性质活泼的丙烯酸(AA)(AA中含有的—COOH基团可以加强水凝胶的吸附性能),通过HEC与AA的接枝反应,制备出HEC-AA水凝胶。通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪和扫描电子显微镜(SEM)对HEC-AA水凝胶的结构和形态进行了表征,研究了HEC-AA水凝胶的吸水、保水以及吸附性能,探讨了盐溶液对吸水性能的影响以及Cu²⁺的初始浓度和pH值对吸附性能的影响,为HEC类水凝胶的制备与应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

HEC:黏度1000~1500 mPa·s,天津市景泓鑫商贸有限公司;

AA、维生素C(VC):纯度>99%,天津市景泓鑫商贸有限公司;

过氧化氢(H₂O₂):纯度>30%,天津市江天化工技术有限公司;

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA):天津市大茂化学试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

电热恒温水浴锅:8002型,北京市医疗设备总厂;

磁力搅拌器:HJ-4A型,巩义市予华仪器有限公司;

FTIR仪:Vector-22型,德国布鲁克仪器公司;

SEM:JSM-6380LV型,日本电子股份有限公司;

紫外-可见分光光度计:UV-9200型,北京瑞利分析仪器公司;

pH计:PHS-25型,上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.3 HEC-AA水凝胶的制备

(1) 氧化还原引发剂的制备。

称取0.1 g VC置于10 mL容量瓶中,定容,制备1%的VC溶液。称取50 mL 30%的H₂O₂置于300 mL容量瓶中,定容,制备5%的H₂O₂溶液。称取1 mL的VC溶液和1 mL的H₂O₂溶液,将其均匀混合,制备氧化还原引发剂。

(2) HEC-AA水凝胶的制备。

称取一定量HEC溶于30 mL的去离子水中,搅拌至HEC完全溶于水中。随后加入制备好的氧

化还原引发剂,搅拌 10 min;向混合溶液中缓慢加入 3 mL AA 搅拌 10 min;再加入 0.05 g 交联剂 MBA,搅拌 10 min 至 MBA 完全溶解且混合溶液均匀稳定。将混合溶液倒入离心管中,置于 40℃ 的水浴锅中 24 h,得到 HEC-AA 水凝胶。合成 HEC-AA 水凝胶时,HEC 的用量分别为 0.3,0.5,0.7,1.0 g,对应的水凝胶编号为 HEC-AA1, HEC-AA2, HEC-AA3, HEC-AA4。

1.4 测试与表征

(1) FTIR 表征。

用无水乙醇和去离子水冲洗水凝胶并剪成薄片,经冷冻干燥后得到干凝胶,取出一部分研磨成粉末。将完全干燥的溴化钾研磨成粉末,将溴化钾与水凝胶粉末按 100:1 的比例充分研磨混合后进行压片处理,以纯溴化钾为背景,设定 FTIR 仪的分辨率为 40 cm⁻¹,扫描范围设定为 500~4 000 cm⁻¹。

(2) SEM 表征。

将冷冻干燥后的水凝胶样品放在液氮中进行淬断处理,样品的断面朝上,将样品固定在测试圆台上,在真空镀膜机中进行喷金处理,然后用 SEM 进行观察拍照。

(3) 吸水性能测试。

称取冷冻干燥后的干水凝胶,将水凝胶置于去离子水中浸泡,每隔 2 h 取出,用滤纸吸干表面水分,称量水凝胶的质量,水凝胶的溶胀率计算公式见式 (1)。

$$Q=[(m_t-m_0)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: Q ——水凝胶的溶胀率, %;

m_0 ——干水凝胶的质量, g;

m_t ——水凝胶在各个浸泡时间的质量, g。

(4) 保水性能测试。

取完全溶胀的水凝胶,放在培养皿中,将培养皿置于 50℃ 的烘箱中,每隔 2 h 记录水凝胶的质量,直至水凝胶质量达到稳定,水凝胶的保水性能计算公式见式 (2)。

$$Q_c=(m_d/m_1) \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_c ——水凝胶的含水量, %;

m_1 ——水凝胶溶胀平衡时的质量, g;

m_d ——达到溶胀平衡的水凝胶在不同时间的质量, g;

(5) 盐溶液对吸水性能的影响测试。

制备不同浓度的 NaCl 溶液、KCl 溶液、MgCl₂ 溶液和 CaCl₂ 溶液 (盐离子浓度为 0.3%,0.6%,

0.9%,1.2%,1.5%)。取性能最好的 HEC-AA 水凝胶放置于不同的盐溶液中进行吸水性能测试。

(6) 吸附性能测试。

① Cu²⁺ 标准曲线的绘制。

首先称量 0.078 125 g 的五水硫酸铜,将其溶于 pH 值为 5 的乙酸/乙酸钠缓冲溶液中,定容于 200 mL 容量瓶中,配制为 0.1 g/L 的标准溶液待用。取 0.1 g/L 的标准五水硫酸铜溶液若干,将其配制为浓度分别为 10,20,30,40,50 mg/L 的五水硫酸铜溶液,将不同浓度的 Cu²⁺ 溶液以去离子水为参照,用紫外-可见分光光度计测定吸光度,绘制 Cu²⁺ 溶液标准曲线。

② Cu²⁺ 吸附性能测试。

将 0.02 g HEC-AA 水凝胶分别加入 30 mL 浓度为 50 mg/L 的 Cu²⁺ 离子溶液中。使用电热恒温水浴锅以 100 r/min 的恒定摇动速度在 40℃ 下摇动混合物 10 h。通过 Cu²⁺ 溶液标准曲线计算得到标准方程,将测定的吸附 10 h 后的 Cu²⁺ 溶液的数值带入方程计算吸附后的 Cu²⁺ 溶液的浓度。水凝胶吸附 Cu²⁺ 的吸附容量计算公式见式 (3)。

$$Q_c=[(C_1-C_2) \cdot L]/m \quad (3)$$

式中: Q_c ——水凝胶吸附 Cu²⁺ 的吸附容量, mg/g;

C_1 ——吸附前 Cu²⁺ 溶液浓度, mg/L;

C_2 ——吸附后 Cu²⁺ 溶液浓度, mg/L;

L ——Cu²⁺ 溶液容积, L;

m ——吸附前水凝胶质量, g。

③ Cu²⁺ 不同初始浓度和 pH 对吸附性能的影响测试。

通过利用乙酸/乙酸钠缓冲溶液制备了不同初始浓度和 pH 值的 Cu²⁺ 溶液用于测试研究 Cu²⁺ 浓度和 pH 对水凝胶吸附性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的 FTIR 分析

图 1 是 HEC 和具有不同 HEC 用量的 HEC-AA 水凝胶的 FTIR 谱图。HEC 在 3 429 cm⁻¹ 处的峰为羟乙基基团中的—OH 吸收振动峰,2 924 cm⁻¹ 处出现的峰为烷烃类的 C—H 吸收振动峰,1 388, 1 066 cm⁻¹ 处出现的峰为烯烃类的 C—H 吸收振动峰。HEC-AA 水凝胶在 3 417 cm⁻¹ 处出现的特征峰为—OH 吸收振动峰,2 923 cm⁻¹ 处出现的是烷烃类的 C—H 吸收振动峰,1 455 cm⁻¹ 和 1 165 cm⁻¹ 处出现的峰为烯烃类的 C—H 吸收振动峰,2 565 cm⁻¹ 和 1 704 cm⁻¹ 处的特征峰分别为羧酸的—OH 振动

峰和 $\text{C}=\text{O}$ 吸收振动峰。HEC 最主要的官能团为 3429 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 峰,而在制备的 HEC-AA 水凝胶中同样发现了一 OH 的特征峰。HEC-AA 水凝胶的一 OH 特征峰出现在 3417 cm^{-1} 处,并且一 OH 特征峰的强度有了显著的下降,这是由于 HEC 和 AA 之间发生了反应,在 HEC-AA 水凝胶内部出现氢键导致一 OH 特征峰的变化。

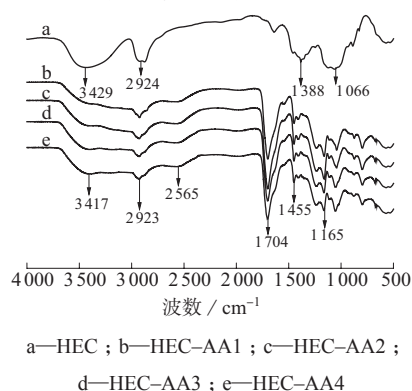
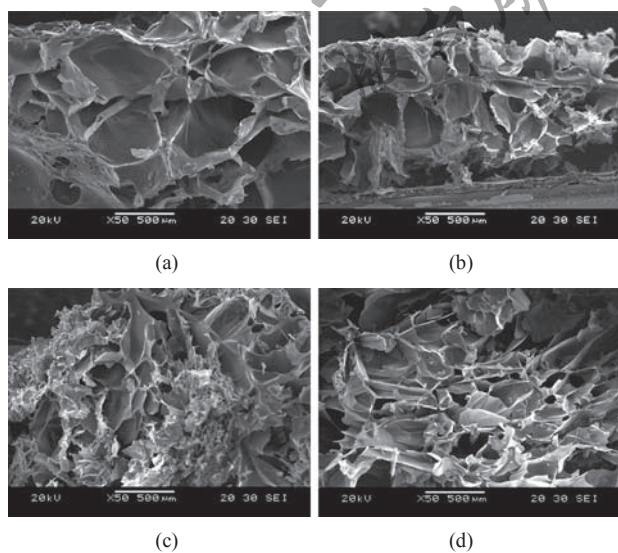


图1 HEC 和 HEC-AA 水凝胶的 FTIR 谱图

2.2 水凝胶的 SEM 分析

为了解 HEC-AA 水凝胶的微观结构以及其与性能之间的关系,采用 SEM 对在液氮中淬断的 HEC-AA 水凝胶断面进行了观察并拍照,如图 2 所示。



a—HEC-AA1 ; b—HEC-AA2 ; c—HEC-AA3 ; d—HEC-AA4

图2 HEC-AA 水凝胶 SEM 照片

从图 2 可以看到水凝胶具有多孔的三维网状结构,这些多孔结构形成的管状通道为水凝胶的非晶态区,其为水凝胶提供了一个较好的接触水的环境以及良好的吸水膨胀性。如图 2 所示,四种不同 HEC 用量的水凝胶最大的区别在于三维网状结构

的尺寸大小不同。在交联剂不变的情况下,当 HEC 的用量从 0.3 g 增加到 1.0 g 时,HEC-AA 水凝胶的形态发生了明显的变化。随着 HEC 用量的增加,水凝胶的孔结构更加致密,孔径也在相应地变小。这是由于 HEC 用量的增加导致了 HEC-AA 水凝胶的交联度增加,导致其孔径随 HEC 用量的增加而变小。

2.3 HEC 用量对水凝胶吸水性能的影响

水凝胶的溶胀性能在许多应用中都很重要,其主要取决于水凝胶中含有的官能团以及水凝胶的交联度。研究了 HEC 用量对 HEC-AA 水凝胶溶胀率的影响,如图 3 所示。图 3 显示,水凝胶在室温下的吸水量随着时间的延长而逐渐增加并且最终趋于饱和,不同 HEC 用量的水凝胶均在 12 h 左右达到溶胀平衡。HEC 用量为 $0.3, 0.5, 0.7, 1.0\text{ g}$ 的水凝胶达到溶胀状态下的溶胀率分别为 $2756.5\%, 1945.5\%, 1361.9\%, 885.7\%$ 。由图 3 可知,HEC-AA 水凝胶具有一定的吸水能力,但随着 HEC 用量的增加,水凝胶的吸水量逐渐减少。这是由于随着 HEC 用量的不断增加,HEC 的可交联点增多,导致水凝胶的交联度不断增加。交联度高的 HEC-AA 水凝胶具有更加致密的结构,能够吸水的空间减少,与交联度低的水凝胶相比溶胀率更低,因此水凝胶的吸水能力逐渐下降。

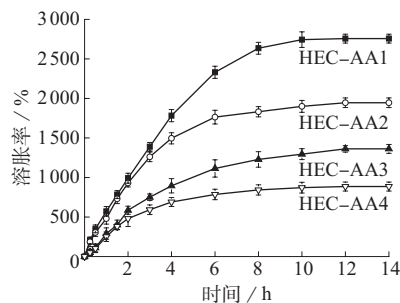


图3 HEC-AA 水凝胶的吸水性能

2.4 HEC 用量对水凝胶保水性能的影响

图 4 为 HEC-AA 水凝胶在 50°C 的环境中的保水性能。从图 4 可以看出,水凝胶的含水量随着时间的延长而逐渐降低并且趋于稳定,HEC 用量为 $0.3, 0.5, 0.7, 1.0\text{ g}$ 的 HEC-AA 水凝胶在 50°C 的环境中放置 10 h 后的含水量分别为 $2.1\%, 4.3\%, 5.0\%$ 和 8.1% 。水凝胶在 8 h 前的保水性能随着 HEC 用量的增加而变差,但是在 8 h 后保水性能随着 HEC 的用量增加而变好。这是因为水凝胶在低 HEC 用量时的含水量更多,导致前期的水凝胶中的总含水

量减少得慢,即失水速率较慢。而随着 HEC 用量的增加,水凝胶结构上的三维网状结构更加密集和规整,水凝胶也能将水分子紧紧地锁在其内部的三维网状结构中,使得 8 h 后的保水性能随着 HEC 用量增加而变强。

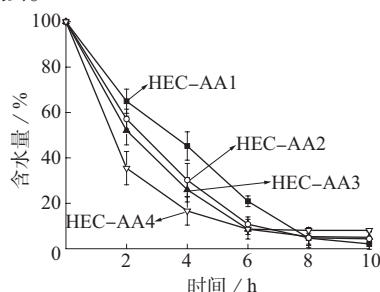


图4 HEC-AA 水凝胶的保水性能

2.5 盐溶液对水凝胶吸水性能的影响

通过上述研究讨论,发现 HEC-AA1 水凝胶具有最好的吸水性能,因而选用 HEC-AA1 水凝胶在不同盐溶液中进行吸水性能测试,研究了水凝胶在不同盐溶液中的盐敏感性和溶胀行为,结果如图 5 和图 6 所示。

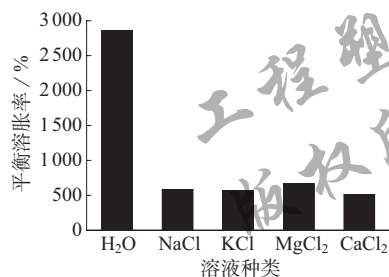


图5 不同盐溶液种类下 HEC-AA1 的吸水性能

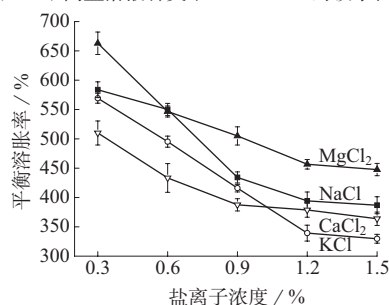


图6 不同盐溶液种类及盐离子浓度下 HEC-AA1 的吸水性能

图 5 中,将水凝胶在盐离子浓度为 0.3% 的盐溶液的吸水性能测试结果与在去离子水中的测试结果进行对照,发现水凝胶在 NaCl 溶液、KCl 溶液、MgCl₂ 溶液和 CaCl₂ 溶液中达到溶胀平衡时的溶胀率分别为 583.8%,569.2%,663.0%,510.0%,远低于在去离子水中的溶胀率。结果表明,水凝胶的溶胀率和溶液中的盐种类密切相关,对水凝胶吸水性能不利影响程度的顺序为 CaCl₂>KCl>NaCl>MgCl₂。

图 6 显示,在盐离子浓度为 1.5% 的 NaCl 溶液、KCl 溶液、MgCl₂ 溶液和 CaCl₂ 溶液中,水凝胶的平衡溶胀率分别为 386.8%,329.6%,447.6% 和 363.8%。水凝胶的溶胀率随着盐离子浓度的增加而明显降低,直到浓度在 1.2% 以上时趋于平稳。水凝胶在盐离子浓度为 1.5% 的溶液中的平衡溶胀率比浓度为 0.3% 时分别减少了 33.7%,42.1%,32.5% 和 28.7%。水凝胶对于阳离子的敏感性主要是由于水凝胶网络与盐溶液介质之间的渗透压的变化。盐溶液中阳离子种类以及浓度的不同造成水凝胶网络与盐溶液介质之间的渗透压不同,并且水凝胶中的离子位会与阳离子形成络合物,降低聚合物链中的负电荷,产生了密度较大的交联网络,减缓了水的渗透,从而导致水凝胶溶胀行为的收缩。

2.6 水凝胶吸附性能分析

(1) HEC 用量对 Cu²⁺ 吸附性能的影响。

通过紫外-可见分光光度计测试了不同 HEC 用量下 HEC-AA 水凝胶对 Cu²⁺ 溶液的吸附性能,结果如图 7 所示。图 7 中,HEC 用量为 0.3,0.5,0.7,1.0 g 的水凝胶的吸附量分别为 1.37,1.35,1.30 g 和 1.20 g。随着 HEC 用量的增加,Cu²⁺ 吸附能力变差。这是因为水凝胶吸附重金属离子的方式主要分为化学吸附和物理吸附,理论上随着 HEC 用量的增加,水凝胶中的活性位点增多,静电吸引和螯合效应变好,化学吸附效果增强。但是考虑到 SEM 照片的分析结果,能够解释随着 HEC 用量的增加,Cu²⁺ 吸附能力变差的原因:即随着 HEC 用量的增加,HEC-AA 水凝胶的交联度变大,使得水凝胶的吸水能力减弱,导致物理吸附效果减小,从而导致水凝胶整体的吸附性能随着 HEC 用量的增加而减弱。

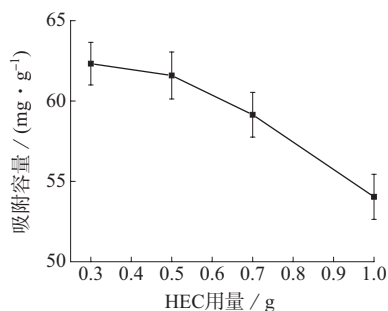


图7 不同 HEC 用量的水凝胶对 Cu²⁺ 的吸附性能

(2) Cu²⁺ 初始浓度对吸附效果的影响。

在 Cu²⁺ 浓度不同的条件下测定 HEC-AA1 水凝胶的 Cu²⁺ 吸附行为,如图 8 所示。图 8 显示,HEC-AA1 水凝胶在 Cu²⁺ 浓度为 50,60,70,80,90,

100 mg/L 时的吸附容量分别为 62.3, 67.2, 74.0, 77.5, 80.0, 82.3 mg/g。HEC-AA1 水凝胶表现出了随着 Cu^{2+} 初始浓度的增加,其吸附容量也增加的趋势。这是由于在吸附过程中,溶液中离子的初始浓度在克服水相和固相之间的传质阻力方面起着重要作用。随着 Cu^{2+} 溶液浓度的增加,吸附剂(HEC-AA1 水凝胶)和吸附质溶液(Cu^{2+} 溶液)之间的浓度梯度诱导出更强的驱动力来输送大量的 Cu^{2+} 从溶液到水凝胶表面的活性位点。最终, Cu^{2+} 与水凝胶的活性位点相互作用并附着在水凝胶上的可能性就更高。

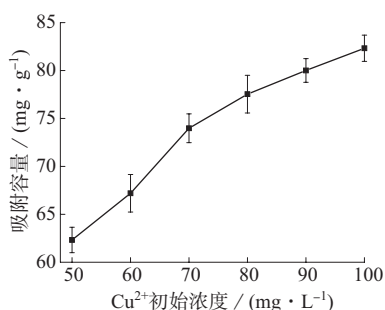


图8 不同 Cu^{2+} 初始浓度下 HEC-AA1 对 Cu^{2+} 的吸附性能

(3) pH 值对吸附效果的影响。

为了分析 HEC-AA1 水凝胶的 pH 敏感性,研究了 HEC-AA1 水凝胶在不同 pH 值的 Cu^{2+} 溶液中的吸附行为,结果如图 9 所示。

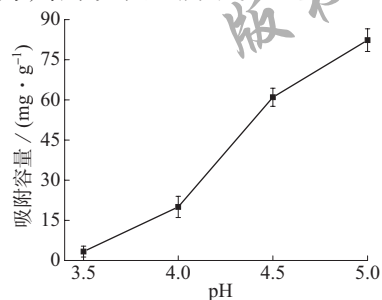


图9 不同 pH 值下 HEC-AA1 对 Cu^{2+} 的吸附性能

图 9 显示,随着 pH 值的增加,HEC-AA1 水凝胶的吸附能力也随之增加。当 Cu^{2+} 溶液的 pH 值为 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 时, HEC-AA1 水凝胶的吸附容量分别为 3.3, 20.0, 61.0, 82.3 mg/g。在低 pH 值的情况下,水凝胶吸附能力很低,这是因为当 pH 值逐渐变小时, H^+ 的浓度和迁移率逐渐增加, H^+ 会和 Cu^{2+} 竞争水凝胶的活性位点。在低 pH 值下, HEC-AA1 水凝胶的表面主要被 H^+ 覆盖,阻止了 Cu^{2+} 与水凝胶的活性位点结合,导致 Cu^{2+} 吸附能力降低。而随着 pH 值的提高, H^+ 和 Cu^{2+} 之间在水凝胶的吸附位点上的竞争会不断减弱,活性位点与 Cu^{2+} 之间的静

电排斥作用变小。因此会有更多的 Cu^{2+} 可以吸附在水凝胶上。

3 结论

(1) 通过自由基聚合的方法,以 HEC 和 AA 为原料,制备出三维网状结构的 HEC-AA 水凝胶,随着 HEC 用量的增加, HEC-AA 水凝胶内部的孔隙变小,密度变大。

(2) HEC-AA 水凝胶具有良好的吸水性能,水凝胶在 12 h 达到溶胀平衡,溶胀率随着 HEC 用量的增加逐渐减小。HEC-AA 水凝胶具有良好的保水性能,8 h 前水凝胶的保水性能随着 HEC 用量的增加逐渐降低;8 h 后水凝胶的保水性能随着 HEC 用量的增加逐渐增强。

(3) 水凝胶的溶胀率和溶液中的盐种类密切相关,水凝胶在盐溶液中的吸水性能减弱。当溶液中盐离子浓度为 0.3% 时,对水凝胶吸水性能不利影响程度的顺序为 $\text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{MgCl}_2$ 。水凝胶的平衡溶胀率随着盐溶液中盐离子浓度的增加而逐渐减小,当盐离子浓度达到 1.2% 时平衡溶胀率趋于平稳。

(4) HEC-AA 水凝胶具有良好的 Cu^{2+} 吸附性能。 Cu^{2+} 吸附量随着 HEC 用量的增加逐渐变小,随着 Cu^{2+} 初始浓度和 pH 值的增加逐渐变大。当 HEC 用量为 0.3 g, Cu^{2+} 初始浓度为 100 mg/L, pH 值为 5 时,水凝胶的吸附容量最大为 82.3 mg/g。

参考文献

- [1] 刘学,张璐,高鸣霞,等. 磁性羧甲基纤维素基水凝胶的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附行为[J]. 东北林业大学学报,2020,48(4):109-113, 124.
Liu Xue, Zhang Lu, Gao Mingxia, et al. Preparation of magnetic carboxymethyl cellulose-based hydrogels and adsorption behavior of Cu^{2+} [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2020, 48(4):109-113, 124.
- [2] Yeit H T, Li M K, Abdul W M. Synthesis of cellulose hydrogel for copper (II) ions adsorption[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4):4 588-4 597.
- [3] 王莹. 木质素基水凝胶制备及其吸附重金属研究[D]. 重庆:重庆工商大学,2020.
Wang Ying. Preparation of lignin-based hydrogels and their adsorption to heavy metals[D]. Chongqing:Chongqing Technology and Business University, 2020.
- [4] 熊星澄,蒲生彦,马慧,等. 水凝胶吸附法去除水中重金属离子研究综述[J]. 工业水处理,2016,36(5):1-4, 9.
Xiong Xingying, Pu Shengyan, Ma Hui, et al. Review on

- removal of heavy metal ions from aqueous solution by hydrogel adsorption[J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(5):1-4, 9.
- [5] Huang S H, Chen D H. Magnetic nano-adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1):174-179.
- [6] Hube S, Eskafi M, Hrafnkelsdóttir K F, et al. Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.136375.
- [7] Kim J O, Jung J T, Chung J. Treatment performance of metal membrane microfiltration and electrodialysis integrated system for wastewater reclamation[J]. *Desalination*, 2007, 202(1-3):343-350.
- [8] Tsai T H, Chou H W, Wu Y F. Removal of nickel from chemical plating waste solution through precipitation and production of micro-sized nickel hydroxide particles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251. DOI:10.1016/j.seppur.2020.117315.
- [9] Sun Yongjun, Zhou Shengbao, Sun Wenquan, et al. Flocculation activity and evaluation of chitosan-based flocculant CMCTS-g-P(AM-CA) for heavy metal removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241. DOI:10.1016/j.seppur.2020.116737.
- [10] Chaturvedi A, Patil S, Ramachandran R, et al. Adsorption of positively and negatively charged heavy metal ions from wastewater by heteroaggregates of biopolymer particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 602. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.124789.
- [11] Zhao Rui, Li Yanzi, Sun Bolun, et al. Highly flexible magnesium silicate nanofibrous membranes for effective removal of methylene blue from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359:1603-1616.
- [12] Wang Yin, Yu Lan, Wang Ruotong, et al. A novel cellulose hydrogel coating with nanoscale FeO for Cr(VI) adsorption and reduction[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 726. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.138625.
- [13] Li Jian, Xu Zhaoyang, Wu Weibing, et al. Nanocellulose / poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) interpenetrating polymer network hydrogels for removal of Pb(II) and Cu(II) ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 538:474-480.
- [14] Zhao Binchan, Jiang Huabin, Lin Zongkun, et al. Preparation of acrylamide / acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 224. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115022.
- [15] Qi Xiaoliang, Liu Ruona, Chen Mengyu, et al. Removal of copper ions from water using polysaccharide-constructed hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 209:101-110.
- [16] Dai Hongjie, Huang Huihua. Modified pineapple peel cellulose hydrogels embedded with sepia ink for effective removal of methylene blue[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 148:1-10.
- [17] Chen Xiaomeng, Cheng Wanting, Li Shenzhou, et al. The "quality" and "quantity" of microbial species drive the degradation of cellulose during composting[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320. DOI:10.1016/j.biortech.2020.124425.
- [18] Godiya C B, Cheng Xiao, Li Dawei, et al. Carboxymethyl cellulose / polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment / reuse of heavy metal ions in wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364:28-38.
- [19] 许春丽,曹立冬,徐博,等.天然高分子基水凝胶在农药缓释领域的研究进展[J]. *现代农药*, 2020, 19(4):1-7.
- Xu Chunli, Cao Lidong, Xu Bo, et al. Research advances of natural polymer-based hydrogels in sustained release formulations of pesticides[J]. *Modern Agrochemicals*, 2020, 19(4):1-7.
- [20] Chu Menglong, Feng Nianrong, An Hu, et al. Design and validation of antibacterial and pH response of cationic guar gum film by combining hydroxyethyl cellulose and red cabbage pigment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162:1311-1322.
- [21] 周婷婷,曹玲,张宏喜.纤维素基水凝胶的研究进展[J]. *广东化工*, 2020, 47(18):88-89.
- Zhou Tingting, Cao Ling, Zhang Hongxi. Research progress of cellulose based hydrogels[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(18):88-89.
- [22] Adair A, Kaesaman A, Klinpituksa P. Superabsorbent materials derived from hydroxyethyl cellulose and bentonite: Preparation, characterization and swelling capacities[J]. *Polymer Testing*, 2017, 64:321-329.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.net,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账户汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(《工程塑料应用》编辑部)