

聚丙烯酸基 polyHIPEs 的辐射和氧化还原 引发聚合制备及其吸附性能研究

宋元瑞, 刘华蓉, 崔晓玲, 邵晨, 陈维健, 吕志俊

(中国科学技术大学化学与材料学院高分子科学与工程系, 安徽合肥 230026)

摘要: 利用 γ 射线辐射和氧化还原体系分别引发正相高内相乳液(oil-in-water high internal phase emulsions, O/W HIPE) 聚合, 制备了一种多孔的聚丙烯酸基(polymerized high internal phase emulsions, polyHIPEs). 与用作水凝胶的普通干胶材料相比, 该法制备出的 polyHIPEs 具有较高的孔隙率与较为规整的孔结构, 而且通过调节 HIPE 的内相体积, 可以获得具有不同孔隙大小的 polyHIPEs 材料. 通过扫描电镜(scanning electronic microscope, SEM)观察, 发现 γ 射线辐射聚合得到的 polyHIPEs 比氧化还原引发体系得到的具有更有序、更完整的多孔结构. 对亚甲基蓝(methylene blue, MB)的吸附测试结果表明, 相比化学法制备的样品, 辐射法得到的 polyHIPEs 材料具有更快的吸附速率和更高的饱和吸附量, 在 250 mg/L 亚甲基蓝溶液中, 辐射聚合 48 h (吸收剂量为 151.2 kGy) 的样品 R-25-48 每克可吸附高达 1175.9 mg 的亚甲基蓝; 而辐射聚合 8 h (吸收剂量为 25.2 kGy) 的样品 R-25-8 的饱和吸水率则高达近 120 倍. 这意味着 γ 射线辐射聚合过程影响着材料的结构和性能. 利用吸附等温线及动力学模型对 γ 射线辐射聚合制得的 polyHIPEs 材料的吸附实验结果进行拟合, 发现吸附等温线拟合结果较为符合 Langmuir 模型, 动力学拟合结果更符合拟二级动力学模型, 这表明吸附机理为单分子层吸附, 而吸附过程以化学吸附为主.

关键词: 多孔材料; 正相高内相乳液; 丙烯酸; 辐射聚合; 亚甲基蓝的吸附

中图分类号: O644 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.08.011

引用格式: 宋元瑞, 刘华蓉, 崔晓玲, 等. 聚丙烯酸基 polyHIPEs 的辐射和氧化还原引发聚合制备及其吸附性能研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(8): 1116-1123.

SONG Yuanrui, LIU Huarong, CUI Xiaoling, et al. Preparation and adsorption property of poly(acrylic acid)-based polyHIPEs through polymerization of O/W HIPE induced by γ -ray radiation and REDOX system[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(8): 1116-1123.

Preparation and adsorption property of poly(acrylic acid)-based polyHIPEs through polymerization of O/W HIPE induced by γ -ray radiation and REDOX system

SONG Yuanrui, LIU Huarong, CUI Xiaoling, TAI Chen, CHEN Weijian, LYU Zhijun
(Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Porous poly(acrylic acid)-based polyHIPEs were prepared by the polymerization of oil-in-water high internal phase emulsions (O/W HIPEs) initiated by γ -ray radiation and redox system, respectively. Compared with normal dried gel materials used as hydrogels, polyHIPEs prepared from O/W HIPEs have higher porosity and a more uniform pore structure, and their pore sizes can be adjusted by changing internal phase volume. Observed by scanning electron microscope (SEM), polyHIPEs obtained by γ -ray radiation polymerization were found to have a more ordered and completely porous structure than those obtained by redox initiation system. The adsorption tests of methylene blue (MB) on different samples showed that compared with those prepared by chemical method, polyHIPEs obtained by radiation method had a faster adsorption rate and a higher saturation adsorption capacity. The sample R-25-48 of γ -ray radiation polymerization for 48 h with an absorption dose of 151.2 kGy could adsorb up to 1175.9 mg of methylene blue per gram in 250 mg/L methylene blue solution, and the sample R-25-8 of radiation polymerization for 8 h with an absorbed dose of 25.2 kGy could absorb a lot of water, up to nearly 120 times its original weight, which means that the γ -ray radiation polymerization process affects the structure

收稿日期: 2020-06-24; 修回日期: 2020-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(51373160)资助.

作者简介: 宋元瑞, 男, 1996年生, 硕士生. 研究方向: 中空微球和多孔材料的制备与应用. E-mail: syr@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 刘华蓉, 博士/副教授. E-mail: hrliu@ustc.edu.cn

and properties of polyHIPE materials. The adsorption isotherms and kinetics models were used to fit the adsorption experimental results of MB on polyHIPEs obtained by γ -ray radiation polymerization. It is found that adsorption isotherm fits the Langmuir model and adsorption kinetics conforms to pseudo-second-order model, which indicates that the adsorption process is dominated by chemisorption with the mechanism of monolayer adsorption.

Key words: porous materials; oil-in-water high internal phase emulsions; acrylic acid; radiation polymerization; methylene blue adsorption

0 引言

水凝胶是一种含有大量水的交联亲水聚合物网络,在近几年被广泛研究,并应用于生物医学^[1]、染料吸附^[2]、药物递送^[3]等领域。大多数水凝胶材料的溶胀动力学较慢,有时甚至需要数日才能达到溶胀平衡^[4],这限制了它在生物传感器、药物的控释和传输以及组织工程等领域的应用,而在材料中引入多孔结构可以改善甚至解决这一问题。一般的致孔方法如致孔剂法^[5]、发泡法^[6]、冷冻干燥法^[7]等,具有污染大、孔结构不均匀、耗能高等问题,而高内相乳液(high internal phase emulsions, HIPEs)模板法则是一种高效制备多孔聚合物的方法。当乳液内部分散相的体积分数超过 74.05%时,该乳液被称为“HIPEs”,其连续相单体聚合得到的材料具有大量的贯通多级孔结构,通常称为 polyHIPEs^[8]。因此,利用 HIPEs 可以简单、方便地制备出用于水凝胶领域的多孔聚合物材料。目前关于正相 HIPEs 的研究不多,其主要原因之一是正相 HIPEs 在动力学上不太稳定,尤其是在加热条件下^[9],随着聚合温度的升高,分子间热运动加剧,液滴聚并的可能性大大增加。因此,寻找一种可以降低聚合温度,或者无须加热即可引发聚合的方法尤为重要。

本文选择市面上最常用的丙烯酸作为主要单体,少量丙烯酰胺作为共聚单体,以 X-405 为表面活性剂,成功配制正相 HIPEs。首先使用氧化还原体系(过硫酸铵和四甲基乙二胺)引发 HIPEs 聚合,使聚合温度由单一过硫酸铵引发剂的 70℃ 降到 50℃,有利于乳液的稳定。然后利用 γ 射线在常温下引发 HIPEs 聚合,这进一步降低了聚合温度,更有利于乳液的稳定。两种聚合方法都成功制备出聚丙烯酸基 polyHIPEs 材料。由于 γ 射线辐照会导致丙烯酸交联^[10],所以在辐射聚合的条件下,不需要添加额外的交联剂,只需通过改变辐照时间即可以控制材料的交联程度。综上所述,正相 HIPEs 模板法为制备用于水凝胶领域的有序多孔聚合物提供了很好的路径,并且 γ 射线引发 HIPEs 聚合可在常温下进行,这更有利于乳液的稳定,不过 γ 射线辐射的危险性和辐射源的限制性使得本文的方法不具有普适性。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸(AA,质量分数 $\geq 98\%$)、丙烯酰胺(AM,质量分数 $\geq 98\%$)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺

(MBA,质量分数 $\geq 98\%$)、氢氧化钠(NaOH,质量分数 $\geq 96\%$)、四甲基乙二胺(TMEDA,质量分数 $\geq 98\%$)、过硫酸铵(APS,质量分数 $\geq 98\%$)、甲苯(质量分数 $\geq 99.5\%$)、三水合亚甲基蓝(MB,质量分数 $\geq 82\%$)、无水乙醇(质量分数 $\geq 99.7\%$)均从中国国药控股化学试剂有限公司购买。X-405 购于中国阿拉丁试剂有限公司。其中,APS 用 40℃ 蒸馏水重结晶后,与 TMEDA 一起作为氧化还原体系的引发剂;MBA 作为交联剂;X-405 用于稳定 HIPEs;有机染料 MB 用于吸附研究;所有其他化学试剂均未进一步纯化,直接使用;整个实验过程中都使用去离子水。

1.2 HIPEs 的制备及聚合

1.2.1 氧化还原体系引发 HIPEs 聚合

将 1.8 g AA、0.2 g AM、0.05 g MBA 加入 100 mL 烧瓶中,在搅拌下溶于 3 mL 蒸馏水中。将分散相甲苯在 500 r/min 的搅拌下滴加到上述连续相中,滴加完成后再搅拌 30 min,得到均匀的 HIPE。然后将 0.12 g APS 和 50 μ L TMEDA 依次添加到 HIPE 中,再搅拌 3 min。最后将 HIPE 转移到柱状玻璃管中,并在 50℃ 下反应 24 h。将聚合后的样品放在乙醇中浸泡 2 h 以除去样品内部的溶剂,然后用去离子水反复洗涤,最后在 50℃ 的烘箱中干燥至恒重,流程示意如图 1 所示。所有原料的配比如表 1 所示。

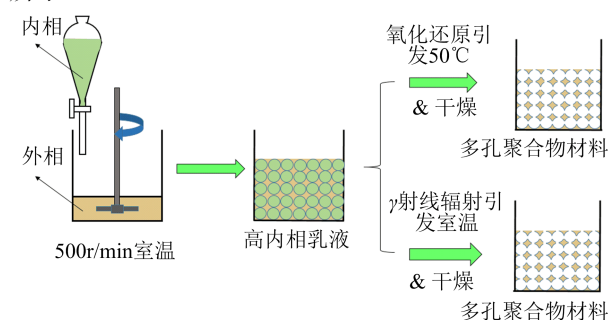


图 1 氧化还原引发体系或 γ 射线辐射引发高内相乳液聚合制备多孔聚合物材料示意图

Fig. 1 Schematic diagram for preparation of porous polymers by polymerization of high internal phase emulsions induced by redox

1.2.2 γ 射线辐射引发 HIPEs 聚合

HIPEs 的制备同上,只是不加交联剂和引发剂,原料配比如表 1 所示。将所得的 HIPEs 转入柱状玻璃管中,放入 1.30×10^{15} Bq 的钴源辐射场中,并在剂量率为 52.5 Gy \cdot min⁻¹ 下辐照一定时间。聚合后的样品处理同上。

表 1 不同条件下制备聚丙烯酸基多孔聚合物材料的配方

Tab. 1 Recipe for preparation of poly(acrylic acid)-based porous polymer materials under different conditions

Sample number	Internal phase /mL	External phase/g						Initiation method
		AA	AM	MBA	H ₂ O	NaOH	X-405	
C-20-0.05	20	1.8	0.2	0.05	3	1	1	Redox
C-25-0.05	25	1.8	0.2	0.05	3	1	1	Redox
C-30-0.05	30	1.8	0.2	0.05	3	1	1	Redox
C-25-0.1	25	1.8	0.2	0.1	3	1	1	Redox
C-25-0.2	25	1.8	0.2	0.2	3	1	1	Redox
R-25-8	25	1.8	0.2	—	3	1	1	Radiation-8h
R-25-16	25	1.8	0.2	—	3	1	1	Radiation-16h
R-25-24	25	1.8	0.2	—	3	1	1	Radiation-24h
R-25-36	25	1.8	0.2	—	3	1	1	Radiation-36h
R-20-48	20	1.8	0.2	—	3	1	1	Radiation-48h
R-25-48	25	1.8	0.2	—	3	1	1	Radiation-48h
R-30-48	30	1.8	0.2	—	3	1	1	Radiation-48h

[注]“redox”为氧化还原引发 HIPE 聚合;“Radiation-8h”为在剂量率 52.5 Gy·min⁻¹ 下辐照 8 h,其他同理;“—”表示没有添加。

1.3 形貌与吸附性能测试

1.3.1 形貌观察

将由不同内相体积 HIPEs 制得的 polyHIPEs 样品在 -55℃ 冷冻干燥机(型号 FD-1A-50,北京博医康实验仪器有限公司)中冻干 48 h,冻干结束后立即将 polyHIPEs 样品装入密封袋中.扫描电子显微镜(EVO-18,德国卡尔蔡司公司)观察前,用适量的 Pt 纳米颗粒溅射在样品表面,然后观察样品的形貌.

1.3.2 溶胀性能测试

将多孔 polyHIPEs 样品(0.10 g)放入事先称好的茶包中,室温下浸泡在 100 mL 蒸馏水中,分别在 10、20、30、40、50、60 min 时将茶包从水中取出并挂起,直至基本没有液体流出(约 1 min),用吸水纸轻轻擦拭后,称量该时刻整个茶包的重量,以计算样品溶胀后的重量.样品溶胀比 S 由式(1)给出:

$$S(g \cdot g^{-1}) = (W_s - W_d) / W_d \quad (1)$$

式中, W_s 和 W_d 分别为溶胀后和干燥样品的重量.因此,溶胀比代表每克树脂含水的克数.

1.3.3 吸附 MB 的性能测试

将样品切成 3~5 mm 的正方体,在 70℃ 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液中浸泡 1 h,再依次用去离子水和无水乙醇反复洗涤 3 次,最后在 50℃ 烘箱中干燥至恒重.吸附实验是将 10 mg 的干燥样品放到 50 mL 的 MB 溶液中,在室温下进行磁力搅拌,分别测定 MB 溶液初始浓度为 50、100、150、200 和 250 mg·L⁻¹ 时的吸附曲线.溶液中 MB 的浓度用日本岛津公司的 UV-3600 紫外-可见分光光度计在 664 nm 处测定.样品对 MB 的吸附量 q_e (mg·g⁻¹) 按式(2)计算:

$$q_e = V \times (C_0 - C_t) / m \quad (2)$$

式中, V 为 MB 溶液体积即 50 mL, m 为样品重量即 10 mg; C_0 和 C_t 分别为 MB 溶液的初始浓度和 t 时刻的浓度.

1.3.4 pH 值对样品吸附 MB 性能的影响

考察了 pH 为 3、5、7、9、11 时 MB 溶液的吸附曲线,溶液的 pH 值用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 与 0.1

mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节.

1.3.5 重复使用性能

进行 5 次吸附-脱附循环实验,测试 polyHIPEs 的重复使用性能.简而言之,将 10 mg 的 polyHIPEs 放入装有 50 mL 50 mg·L⁻¹ MB 溶液的锥形瓶中,磁力搅拌 8 h.每次吸附结束后,首先用蒸馏水洗涤样品,然后在 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ HCl 水溶液进行脱附,反复洗净之后,再用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液中和样品,最后再用去离子水洗涤三次,烘干后进行下次循环实验.同样,以初始浓度为 150 mg·L⁻¹ 的 MB 溶液和新的 polyHIPEs 样品,重复上述操作.样品对 MB 的最终去除率(removal ratio, R)按式(3)计算:

$$R(\%) = (1 - \frac{C_e}{C_0}) \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_e 为 8 h 时溶液中 MB 的浓度, C_0 为 MB 的初始浓度.

2 结果与讨论

2.1 HIPEs 的稳定性

图 2 显示了 HIPEs 在不同温度下随时间变化的数码照片.其中,在 50℃ 下 10 min 时,HIPE 就有分层的迹象,并且随着时间的推移,分层现象越来越明显且严重,60 min 以后基本不变;而 30℃ 下 24 h 以内,HIPE 一直没有分层的迹象.这说明低温更有利于 HIPE 的稳定.

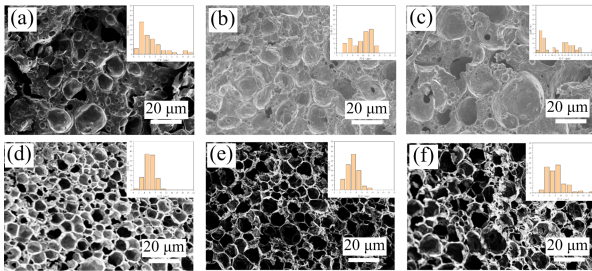
2.2 polyHIPEs 的形貌

由图 3(a~c)可知,通过氧化还原引发 HIPEs 聚合制备出的多孔聚合物能够看出一些 HIPE 结构,其平均孔径分别为 7.12 μm (C-20-0.05)、9.59 μm (C-25-0.05)、12.79 μm (C-30-0.05),其中 C-25-0.05 的孔分布较为均匀,但这三个样品的孔的贯通性都较差,进一步证实 HIPEs 在 50℃ 聚合过程中不够稳定.由图 3(d~f)可以看出,常温下通过 γ 射线辐射使 HIPEs 聚合,可以得到具有更完整更均匀的孔结构的 polyHIPEs 材料;此外,随着内相

体积的增加, polyHIPEs 的平均孔径也随之增加, 分别为 $5.92 \mu\text{m}$ (R-20-48)、 $6.78 \mu\text{m}$ (R-25-48)、 $8.16 \mu\text{m}$ (R-30-48). 以上结果表明, 常温下辐射引发 O/W HIPEs 聚合制备 polyHIPEs 相比化学法有着很大的优势, 得到的 polyHIPEs 具有更小的平均孔径、更有序和完整的多孔结构.



图 2 高内相乳液 (R-25-48) 在 (a) 30°C 和 (b) 50°C 下的稳定性
Fig. 2 Stability of HIPEs(R-25-48) at (a) 30°C , and (b) 50°C



氧化还原体系引发 (a) C-20-0.05, (b) C-25-0.05, (c) C-30-0.05; γ 射线辐射引发 (d) R-20-48, (e) R-25-48, (f) R-20-48

图 3 不同内相体积的 HIPEs 通过不同引发方法制备的多孔聚合物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of porous polymers prepared by polymerization of HIPEs with different internal phase volumes initiated by redox initiation system

2.3 polyHIPEs 的溶胀性能

图 4 为不同样品的溶胀性能曲线. 从图 4 可以看出, 氧化还原引发聚合制备的样品的溶胀率明显低于辐射法制备的样品. 从化学交联的三个样品看, 随着交联剂用量的增加, 即交联程度的加大, 样品的溶胀率依次降低, 说明交联程度越高, 样品的溶胀性能越差. 同样, 随着辐照时间的增加, 即吸收剂量从 25.2 kGy 增加到 151.2 kGy , 辐射法制备的样品的溶胀能力依次降低, 说明这些样品的交联程度随着吸收剂量的增加而逐渐增大. 此外, 所有 polyHIPEs 开始时的溶胀速度较快, $10 \sim 20 \text{ min}$ 后速度变缓, 一般在 40 min 至 1 h 内达到溶胀平衡

(除 R-25-8 外); 而且交联程度越低, 达到溶胀平衡所需要的时间越久. 样品 R-25-48、R-25-36、R-25-24 和 R-25-16 的饱和溶胀比分别为 36.5 、 47.2 、 63.6 和 $87.5 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$; 而 R-25-8 在 1 h 时的溶胀比为 $115.6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 从溶胀曲线看仍未达到饱和溶胀. 另外, 值得注意的是辐射法制备的样品 R-25-48 与化学交联制备的样品 CX-25-0.05 的饱和溶胀比非常接近 (前者为 $36.5 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 后者为 $34.9 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$). 所以, 可以近似地认为它们的交联度相似. 这样, 在比较不同引发方法对 MB 吸附性能的影响时消除了交联度的干扰.

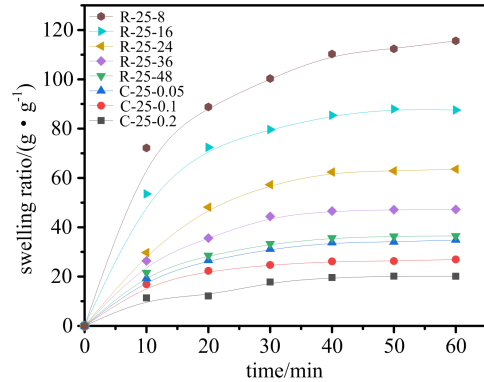


图 4 不同 polyHIPEs 样品的溶胀性能曲线
Fig. 4 Swelling performance curves of different polyHIPEs samples

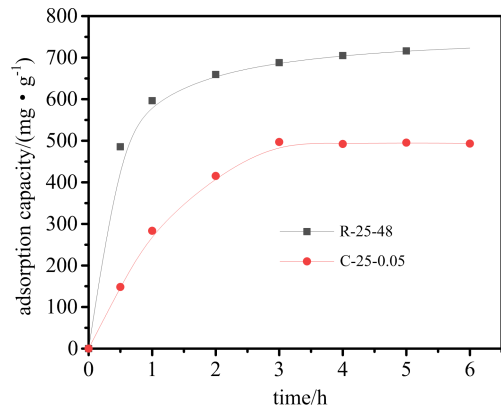


图 5 不同引发方式制备的样品在常温下对 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 溶液的吸附曲线
Fig. 5 Adsorption curves of two samples prepared by different initiation methods for $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB solution at room temperature

2.4 引发方式对 MB 吸附性能的影响

在交联程度相似的情况下, 比较不同引发方式对 MB 吸附的影响, 如图 5 所示. 可以看出, 辐射法制备的样品 R-25-48 的吸附性能明显优于化学法制备的样品 C-25-0.05, 其吸附速率更快, 平衡吸附量也更大. 这是因为辐射法制备在室温下进行, 比化学法的引发温度低, 因此 O/W HIPE 更稳定, 制得的样品具有更典型的 polyHIPEs 结构, 从 SEM 照片 (比较图 3(a) 和 (e)) 对比看, 辐射法可以获得更小更均匀分布的贯通多孔结构, 更有利于吸附.

2.5 样品 R-25-48 的吸附机理及动力学研究

以辐照 48 h (吸收剂量为 151.2 kGy) 制备的样品 R-25-48 为代表, 探究了该样品对 MB 的吸附机理和吸附动力学, 包括之后初始 pH 值对吸附性能的影响以及样品的重复使用性能研究, 以指导今后材料的应用。

2.5.1 吸附机理

选定 5 种 MB 浓度, 测试了样品 R-25-48 在不同浓度下随时间的吸附曲线, 如图 6(a) 所示, 可以看出, 不同浓度 MB 溶液的吸附曲线都表现出吸附量与时间呈非线性增长, 先快后慢, 尤其前半小时吸附速率很快, 而后变缓, 直至达到吸附平衡。而且, 随着 MB 溶液初始浓度的增加, 样品达到吸附平衡所需时间越长, 同时平衡吸附量也越大。通过图 6(a) 绘制出样品的吸附等温线, 如图 6(b) 所示, 分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型模拟该吸附等温线。其中, Langmuir 等温线模型假设吸附剂表面均匀, 其中被吸附的分子在吸附剂表面形成一层吸附层, 吸附剂与吸附剂之间没有相互作用, 并且吸附 MB^+ 离子的所有结合位点都是均等的^[11]; 而 Freundlich 等温线模型则假设吸附发生在吸附剂的非均质表面上, 并且被吸附物可以在吸附剂的表面多层覆盖^[12]。Langmuir 模型的线性形式见式(4), Freundlich 模型的线性形式如式(5)所示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F - \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (5)$$

式中 C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附平衡时溶液中 MB 的浓度; q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为吸附平衡时每克 polyHIPEs 样品吸附 MB 的质量; q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为每克 polyHIPEs 样品的最大吸附质量; b_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)、 K_F 和 n_F 分别是与吸附能力有关的常数。以 C_e 为横坐标, C_e/q_e 为纵坐标, 作模拟 Langmuir 模型的线性关系图, 如图 6(c) 所示; 同样, 以 $\ln C_e$ 为横坐标, $\ln q_e$ 为纵坐标, 作模拟 Freundlich 模型的线性关系图, 如图 6(d) 所示。两种模拟方法的结果列于表 2, 可以看出 Langmuir 模型的相关系数 (R^2) 更接近于 1, 说明 Langmuir 模型更好地描述了吸附过程, 即吸附以单分子层吸附的形式发生在多孔材料的表面。

表 2 两种不同吸附机理的模拟结果

Tab. 2 Simulation results of two different adsorption mechanisms

Langmuir adsorption			Freundlich adsorption		
$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R_L^2	n_F	K_F	R_F^2
1444.3	0.453	0.9971	2.03	427.5	0.9722

3.5.2 吸附动力学

采用拟一阶 (pseudo-second-order) 和拟二阶 (pseudo-second-order) 动力学方程分别模拟图 6(a) 中的数据, 以研究样品 R-25-48 的吸附动力学。其中, 拟一阶动力学模型建立在膜扩散理论的基础

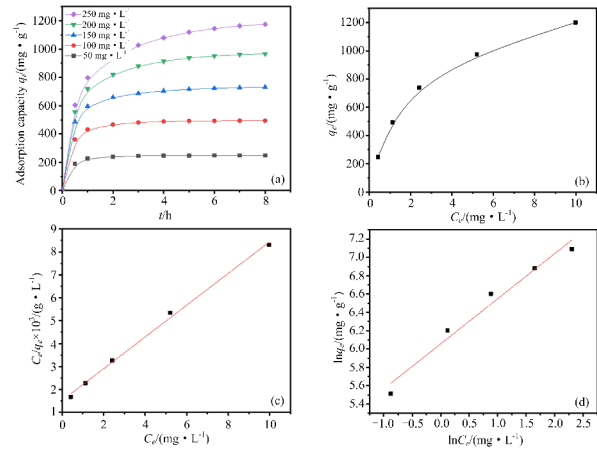


图 6 (a) 样品 R-25-48 在常温下对不同浓度 MB 的吸附曲线; (b) 在 MB 溶液中的吸附等温线; (c) 用 Langmuir 法模拟样品的吸附等温线; (d) 用 Freundlich 法模拟样品的吸附等温线

Fig. 6 (a) Adsorption curves of sample R-25-48 to MB with different concentrations at room temperature; (b) Adsorption isotherm in MB solution; (c) Adsorption isotherm simulated by Langmuir model; (d) Adsorption isotherm simulated by Freundlich model.

上, 认为吸附受扩散步骤控制, 吸附剂的表面只有一种结合位点, 即假设吸附速率与未吸附位点的数量成正比^[13]; 而拟二阶动力学模型基于化学吸附机理, 包括在吸附剂和被吸附物质之间通过共享或交换电子的共价键力和离子交换, 即假设吸附速率主要受化学作用所控制, 而不是物质扩散步骤所控制^[14]。拟一阶方程和拟二阶方程的线性形式分别见式(6)和式(7)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

式中, K_1 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 和 K_2 (min^{-1}) 分别是拟一阶、拟二阶动力学的速率常数; q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时刻时吸收的 MB ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 的质量。 K_1 由 $\ln(q_e - q_t)$ 对时间 t 作图的斜率计算得到 (图 7(a)); K_2 由 t/q_t 对时间 t 作图的斜率和截距计算得到 (图 7(b))。两种动力学模拟结果列于表 3, 可以看出拟二阶动力学模型的相关系数 (R^2) 在所有初始浓度下均高于拟一阶动力学模型, 并且计算得到的 $q_{e, \text{cal}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 更加接近于实验值 $q_{e, \text{exp}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 因此拟二阶动力学模型更符合实验结果。这表明吸附过程以化学吸附为主, 源于聚丙烯酸中羧酸根离子 ($-\text{COO}^-$) 对阳离子染料 MB 的静电吸引作用, 那么 pH 值对吸附过程会有很大的影响。

2.6 不同 pH 值下的吸附行为

阳离子染料 MB 在样品 R-25-48 上的吸附主要是由静电相互作用所驱动的, 即样品在水中解离为 $-\text{COO}^-$ 离子, 吸附水溶液中的 MB 正离子。因为 pH 值会影响 polyHIPEs 表面官能团的电离作用, 所以 pH 值变化会影响吸附过程及吸附平衡^[15-16]。图 8(a) 为不同 pH 值下吸附量与时间的关系曲线, 为了更直观地观察 pH 值对吸附的影响, 以 (a) 图中

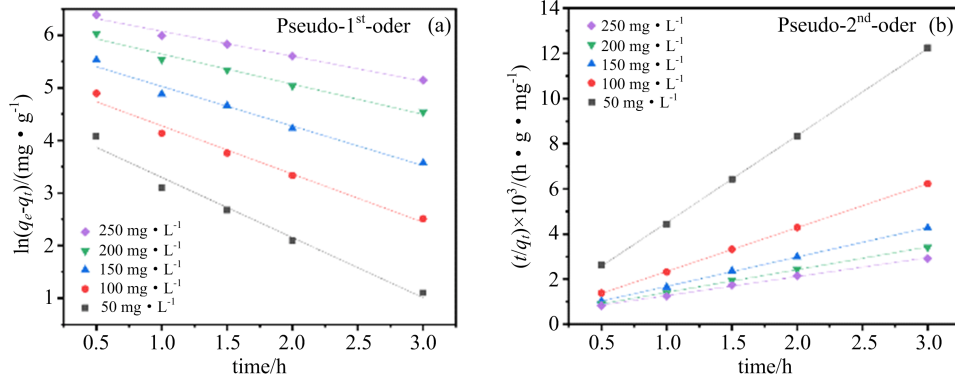


图 7 样品 R-25-48 的吸附动力学模拟:(a)拟一阶动力学模拟;(b)拟二阶动力学模拟
 Fig. 7 Adsorption kinetic curves of sample R-25-48 simulated by pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) kinetic equations

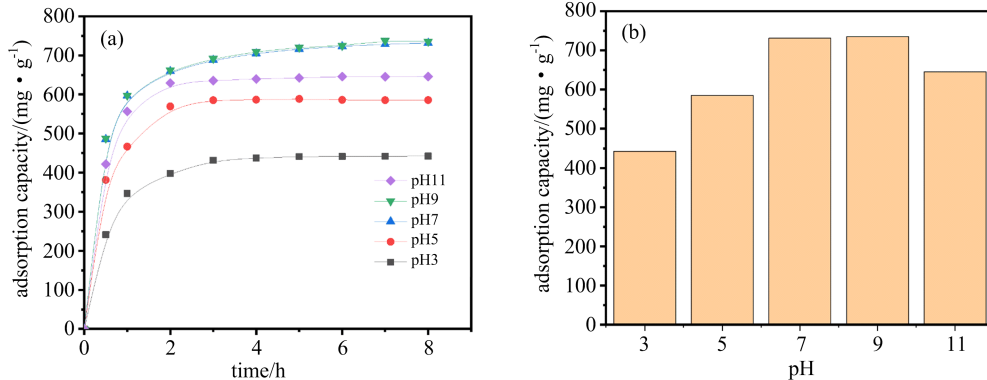
表 3 两种吸附动力学的模拟结果

Tab. 3 Simulation results of the two adsorption kinetics

C_0 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{e, \text{exp}}$ /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		$q_{e, \text{cal}}$ /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_1 /($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R_1^2	$q_{e, \text{cal}}$ /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_2 /(min^{-1})	R_2^2
50	247.9	84.9	1.1438	0.9734	259.1	2.30×10^{-2}	0.9997
100	494.2	180.3	0.9167	0.9773	515.5	9.37×10^{-3}	0.9998
150	731.6	323.9	0.75312	0.9738	769.2	4.44×10^{-3}	0.9993
200	966.1	501.3	0.57349	0.9736	990.1	2.51×10^{-3}	0.9988
250	1175.9	702.0	0.47597	0.9802	1189.2	1.63×10^{-3}	0.9967

8 h 的吸附量绘制成(b)图。可以看出,不同 pH 值下材料展现出不同的吸附能力。所有 pH 条件下,样品在开始的半小时内吸附速度很快,之后变缓,3 h 以后逐渐达到吸附平衡。同时,在弱碱到中性条件下($\text{pH} = 7 \sim 9$),吸附性能差距不大,此时初始吸附速度最快,吸附量最多,8 h 的吸附量分别为 $0.735 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH} 9$)和 $0.732 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH} 7$)。而酸性和强碱条件下都不利于吸附,不过在 $\text{pH} = 11$ 的碱性条件下, polyHIPEs 的吸附性能仍优于酸性条件,吸附速度与平衡吸附量都高于酸性条件,其平衡吸附量相比中性和弱碱性条件下下降至 $0.646 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$;而在酸性条件下,随着 pH 的减小,其平衡吸附量分别降为 $0.586 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH} 5$)和 $0.442 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH} 3$)。造成这一现象的原因与两方面的因素有关:当 pH 值较低时, polyHIPEs 材料中的羧基解离程度低,

带负电的 $-\text{COO}^-$ 量少,与阳离子染料 MB 的静电吸附作用小;同时,解离程度低也造成 polyHIPEs 材料的溶胀性能变差(缺少负电荷之间的排斥作用导致的溶胀),这两个因素都大大减少了 polyHIPEs 与 MB 之间的相互作用,导致材料对 MB 的吸附减少。随着 pH 值的增加, polyHIPEs 材料中的羧基解离程度逐渐增大,形成越来越多带负电的 $-\text{COO}^-$, 因此吸附的阳离子染料 MB 也随之增多,直至 $\text{pH} = 9$ 时达到最大值,此时羧基已完全解离,并且由于 $-\text{COO}^-$ 之间的静电排斥作用,体系溶胀能力增强, MB 与 $-\text{COO}^-$ 之间的接触更为容易^[17]。当 pH 值进一步升高时,因电解质浓度增加导致电荷屏蔽效应,反而降低了 polyHIPEs 的吸附能力。因此,在中性或弱碱性的条件下, polyHIPEs 样品对 MB 的吸附效果最好。



(a)时间吸附曲线;(b)饱和吸附值柱形图

图 8 不同 pH 值下样品 R-25-48 对 MB 的吸附

Fig. 8 Adsorption of MB by sample R-25-48 at different pH values

2.7 循环使用性能

吸附剂的循环使用性能对实际应用非常重要, 所以进行 5 个连续的吸附-脱附循环, 并且评估了两种初始浓度 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下样品的重复使用性能. 从图 9 可以看出, polyHIPEs 材料在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中有较好的重复使用性能, 在 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 较高浓度的 MB 溶液中略有下降. 这可能是因为高 MB 浓度时, polyHIPEs 本身吸附大量染料, 完全脱附更加困难. 两种浓度下的前四次循环中, MB 的吸附能力没有明显的降低, 这也说明了在脱附尽可能完全后, polyHIPEs 上的羧基官能团与 MB 之间仍存在良好的相互作用. 因此, polyHIPEs 具有较好的重复使用性能.

2.8 与其他已报道吸附剂的比较

表 4 列举了最近几年各种水凝胶材料的吸附性能, 并与本研究中的样品 R-25-48 相比较. 可以发现 R-25-48 对 MB 的最大吸附能力 (MB 的初始浓度为

$250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时) 要大于许多其他报道的吸附剂, 因此在 MB 染料等废水处理方面具有应用潜力.

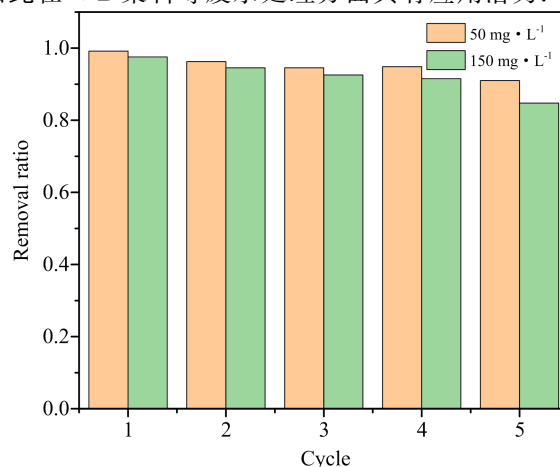


图 9 样品 R-25-48 在不同 MB 浓度下的重复使用性能
Fig. 9 Reusability of sample R-25-48 at different MB concentrations

表 4 与其他已报道吸附剂的比较情况

Tab. 4 Comparison of the present work with other reported information

Adsorbents	Adsorbate	Maximum adsorption capacity/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	References
XG-cl-pAA/rGO hydrogel composite	MB	793.65	[2]
Superporous MCC/poly(AAm-co-NaAc)/r-GO (L) nanocomposite	MB	480	[18]
MGO/PNA hydrogel	MB	625	[19]
PAAm/CS/Fe ₃ O ₄ hydrogel	MB	717.5	[20]
FS@CS-PAA	MB	913.47	[21]
Cellulose-SH	MB	756	[22]
S-polyHIPE	MB	487.5	[23]
Porous polyHIPE monolithic samples R-25-48	MB	1175.9	This study

3 结论

采用两种引发方式引发 O/W HIPEs 聚合, 并成功制备出具有典型的多孔结构的 polyHIPEs 材料, 这些材料具有不同的孔隙大小和分布. 此外, 测试了这些材料对 MB 的吸附, 结果表明, 比起氧化还原引发的样品, 由 γ 射线引发制备的 polyHIPEs 材料有更快的吸附速率和更高的吸附容量. 吸附机理和动力学模拟的结果表明, γ 射线引发制备的 polyHIPEs 对 MB 的吸附是单分子层吸附机理, 并以化学吸附为主. pH 值对材料吸附过程影响很大, 在中性和弱碱性条件下吸附性能最佳, 并有不错的重复使用性能. 因此, 本研究为制备用于水凝胶领域的多孔聚合物提供了一种很好的制备方法, 并且制备出的多孔 polyHIPEs 材料有望作为处理 MB 染料等废水的有效吸附剂.

参考文献 (References)

[1] BURDICK J A, PRESTWICH G D. Hyaluronic acid hydrogels for biomedical applications [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(12): H41-56.
[2] CHANG Z, CHEN Y, TANG S, et al. Construction of chitosan/polyacrylate/graphene oxide composite

physical hydrogel by semi-dissolution/acidification/sol-gel transition method and its simultaneous cationic and anionic dye adsorption properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115431.

- [3] XU C, YAN Y, TAN J, et al. Biodegradable nanoparticles of polyacrylic acid-stabilized amorphous CaCO₃ for tunable pH-responsive drug delivery and enhanced tumor inhibition [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(24): 1808146.
[4] OMIDIAN H, ROCCA J G, PARK K, et al. Advances in superporous hydrogels [J]. *Journal of Controlled Release*, 2005, 102(1): 3-12.
[5] MIKOS A G, SARA KINOS G, LEITE S M, et al. Laminated three-dimensional biodegradable foams for use in tissue engineering [J]. *Biomaterials*, 1993, 14(5): 323-330.
[6] CHEN J, PARK H, PARK K, et al. Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1999, 44(1): 53-62.
[7] KATO N, SAKAI Y, SHIBATA S, et al. Wide-range control of deswelling time for thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel treated by freeze-drying [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(4): 961-963.
[8] BARBY D, HAQ Z. Low density porous cross-linked

- polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids; US4522953 [P]. 1985-06-11.
- [9] AHMED E M. Hydrogel; Preparation, characterization, and applications: A review [J]. *Journal of Advanced Research*, 2015, 6(2): 105-121.
- [10] NHO Y, PARK J, LIM Y, et al. Preparation of poly (acrylic acid) hydrogel by radiation crosslinking and its application for mucoadhesives [J]. *Polymers*, 2014, 6 (3): 890-898.
- [11] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, 38 (11): 2221-2295.
- [12] FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1906, 57: 385-370.
- [13] HO Y. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions [J]. *Scientometrics*, 2004, 59(1): 171-177.
- [14] HO Y. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681-689.
- [15] LESSA E F, GULARTE M S, GARCIA E S, et al. Orange waste: A valuable carbohydrate source for the development of beads with enhanced adsorption properties for cationic dyes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 660-668.
- [16] MELO B C, PAULINO F A, CARDOSO V A, et al. Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly (acrylic acid) hydrogel [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 358-367.
- [17] LIU Y, ZHENG Y, WANG A, et al. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 486-493.
- [18] SARKAR N, SAHOO G, SWAIN S K. Reduced graphene oxide decorated superporous polyacrylamide based interpenetrating network hydrogel as dye adsorbent [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 250: 123022.
- [19] YAO G, BI W, LIU H, et al. pH-responsive magnetic graphene oxide/poly (NVI-co-AA) hydrogel as an easily recyclable adsorbent for cationic and anionic dyes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 588: 124393.
- [20] WANG W, WANG J, ZHAO Y, et al. High-performance two-dimensional montmorillonite supported-poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel for dye removal [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113574.
- [21] ZHENG X, ZHENG H, XIONG Z, et al. Novel anionic polyacrylamide-modify-chitosan magnetic composite nanoparticles with excellent adsorption capacity for cationic dyes and pH-independent adsorption capability for metal ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123706.
- [22] LI Y, HOU X, PAN Y, et al. Redox-responsive carboxymethyl cellulose hydrogel for adsorption and controlled release of dye [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 123: 109447.
- [23] ZHAO Y, ZHAO Z, ZHANG J, et al. Gemini surfactant mediated HIPE template for the preparation of highly porous monolithic chitosan-g-polyacrylamide with promising adsorption performances [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 809-816.