



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170169

基于 β -环糊精聚合物气凝胶的制备及吸附性能

刘泽华, 徐力, 武伟, 高嘉雯, 周文琴

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 以环氧氯丙烷为交联剂, 采用交联聚合的方法, 并辅以聚乙二醇为软段聚合物, 制备 β -环糊精聚合物水凝胶, 然后经冷冻干燥得到 β -环糊精聚合物气凝胶新材料。探索环氧氯丙烷、聚乙二醇及凝胶固含量等条件对 β -环糊精聚合物气凝胶的性质及微观结构的影响, 研究 β -环糊精聚合物气凝胶对芳香类微污染水样的吸附性能, 并对吸附过程中的热力学数据进行了拟合。结果表明: β -环糊精聚合物气凝胶表观密度为 $0.138 \sim 0.739 \text{ g/cm}^3$, 具有三维贯通的多孔网络结构, 其机械强度可通过改变环氧氯丙烷比例或聚乙二醇相对分子质量大小调节; 当加入 60 mg 表观密度为 0.138 g/cm^3 的气凝胶时, 甲苯的去除率在 85% 以上, 其实验最大吸附容量为 167.6 mg/g 。

关键词: β -环糊精聚合物; 气凝胶; 吸附特性; 水处理

中图分类号: O636.1⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)05-0045-06

Preparation and Adsorption Properties of β -cyclodextrin-based Polymer Aerogels

LIU Zehua, XU Li, WU Wei, GAO Jiawen, ZHOU Wenqin

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Paper Science and Technology,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A new kind of β -cyclodextrin-based polymer aerogels was prepared with hydrogel through freeze-drying and crosslinking polymerization. Epichlorohydrin was used as the crosslinking agent and polyethylene glycol as the soft-segment polymer. The influence of conditions including epichlorohydrin, polyethylene glycol and solid content of gel on the properties and structure of β -cyclodextrin-based polymer aerogels were investigated. The application of the new material in the treatment of simulated wastewater containing minim aromatics such as toluene and aniline were studied. The thermodynamic data of the adsorption process were also fitted. The results showed that the apparent density of β -cyclodextrin-based polymer aerogels is $0.138\text{-}0.739 \text{ g/cm}^3$, and the sample has three-dimension feeding through and porous network structure. When the addition of the aerogel is 60 mg and its apparent density is 0.138 g/cm^3 , the removal rate of toluene is more than 85% , and its max experimental adsorption capacity is 167.6 mg/g .

Key words: β -cyclodextrin polymer; aerogels; adsorption properties; water treatment

化工行业产生的废水中多含有高毒性、难降解的芳香类物质, 目前常用的处理方法包括生物处理法、高级氧化法以及普通的物理处理方法^[1], 但存在着价格高昂、效率不高、可能产生二次污染^[2]的问题。开发可降解、环境友好型的多功能水处理剂是今后的发展方向^[3]。

环糊精(cyclodextrin, CD)是具有纳米尺寸的截

锥形空腔结构低聚糖, 其“外亲水, 内疏水”性质使其对许多尺寸匹配的有机分子特别是芳香类分子具有独特的包结作用, 从而形成“包结配合物”(inclusion complexes)^[4], 应用于水处理时利用非共价键对有机污染物进行分子识别, 该自发过程具有耗能少、高效性、无污染等优点^[5-6]。但其在水处理方面的应用受限于自身结构的特征: ①天然环糊精与有机物

收稿日期: 2017-06-20; 修回日期: 2017-08-28

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目(201610057034)

作者简介: 刘泽华(1974—), 男, 河北沧州人, 副教授, zehual@tust.edu.cn

分子的作用一般较弱,且具有一定的水溶性^[7];②比表面积小,即污染物吸附位点少,吸附效率低^[8];③结构致密,没有气孔,吸附过程中污染物扩散阻力大^[9].

β -环糊精(β -CD)聚合物气凝胶除具有气凝胶材料低密度、大比表面积、高孔隙率等基本特点外,还保持了环糊精催化、识别、包含、缓释的能力.本文采用交联聚合的方法,将 β -CD作为交联点组入凝胶的三维网络结构中.在气凝胶材料中,连续的孔洞结构有利于分子的流动,气体或液体可以在发达的孔洞中不受束缚地贯穿整个材料.这使环糊精与芳香类分子充分接触,显著增加了其吸附位点,加之气凝胶材料本身的强吸附特性,整个吸附过程处于多个竞争共吸附协同作用的过程,从而达到最高容量的吸附平衡.

1 材料与方法

1.1 原料及设备

β -CD, 国药集团化学试剂有限公司,经两次重结晶并干燥至质量恒定后使用;氢氧化钠、环氧氯丙烷(EPI),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙二醇(PEG)、甲苯、苯胺,分析纯,天津市江天化工技术有限公司.

FTIR-650型傅里叶变换红外光谱仪,天津市港东科技发展股份有限公司;JSM-IT300LV型扫描电子显微镜,日本JEOL电子仪器公司;ALPHR1-2LD plus型冷冻干燥机,北京市五洲东方科技发展有限公司;UV-2550型微多功能UV/Vis分析仪,日本岛津公司;STA449F5型同步热分析仪,德国耐驰公司;CMT4503型微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司.

1.2 β -环糊精聚合物气凝胶的制备

β -环糊精聚合物气凝胶的制备过程示意图如图1所示.

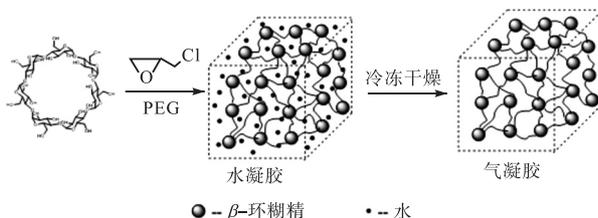


图1 β -CD聚合物气凝胶制备过程示意图

Fig. 1 Preparation process of β -CD-based polymer aerogels

在60℃磁力搅拌下,先将一定量的 β -CD完全溶解于氢氧化钠溶液中.再向混合溶液中加入聚乙二醇,完全溶解后逐滴加入环氧氯丙烷,药品全部加入

完毕后,60℃磁力搅拌直至水凝胶形成.水凝胶形成后加入一定量的去离子水浸泡老化2~3d,每隔12h换一次去离子水.浸泡完成后水凝胶呈半透明状,室温下自然干燥后将其放入超低温保存箱中冷冻.最后,将冷冻好的水凝胶放入冷冻干燥机中冷冻干燥14~16h,即可得到 β -CD聚合物气凝胶.

1.3 水处理实验

将甲苯加入水中,使其质量浓度为30mg/L,以此作为芳香类微污染的废水模拟水样.取50mL模拟废水倒入锥形瓶中,加入60mg气凝胶样品,30℃下搅拌,搅拌速率为150r/min,搅拌一定时间后静置10min.取吸附后的溶液在206nm处测量甲苯的吸光度变化,计算去除率 E .

$$E = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A 、 A_0 分别表示吸附后和吸附前甲苯溶液的吸光度.

通过式(2)可计算气凝胶样品对水溶液中甲苯的吸附容量 Q_e (mg/g).

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: ρ_0 和 ρ_e 分别是溶液中甲苯的初始和平衡质量浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; m 为气凝胶的用量,g.

1.4 压缩性能检测实验

采用相同规格(1cm×1cm×1cm)、不同环氧氯丙烷添加比例(w)的气凝胶样品进行压缩性能检测,压缩比为20%,压缩速率为2.5mm/min,记录测试过程中的峰值力.

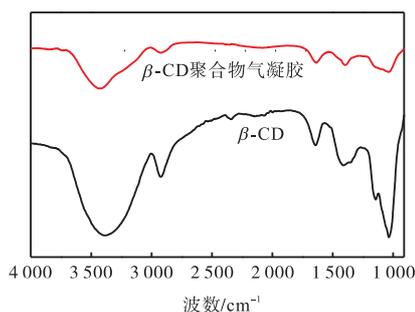
$$w = \frac{m_{\text{EPI}}}{m_{\text{EPI}} + m_{\text{NaOH}} + m_{\text{PEG}} + m_{\beta\text{-CD}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_{EPI} 、 m_{NaOH} 、 m_{PEG} 、 $m_{\beta\text{-CD}}$ 分别表示EPI、NaOH、PEG、 β -CD的加入质量.

2 结果与讨论

2.1 β -CD聚合物气凝胶的红外分析

样品的红外光谱如图2所示.由图2可知:3428 cm^{-1} 处是—OH的伸缩振动峰,也是由于分子内氢键作用形成的伸缩振动峰,1650 cm^{-1} 处是—OH的弯曲振动峰,说明 β -环糊精聚合物气凝胶表面以—OH为主;因为 β -环糊精聚合物气凝胶的—OH参与了交联反应,所以可以看到 β -环糊精聚合物气凝胶此处的吸收峰变窄.

图2 β -CD和 β -CD聚合物气凝胶的红外光谱Fig. 2 FTIR spectra of β -CD and β -CD-based polymer aerogels

从图2还可以看出:C—Cl基团的伸缩振动峰在 1265 cm^{-1} ,而 β -环糊精聚合物气凝胶在此处不存在吸收峰,说明参与反应的环氧氯丙烷的Cl被全部取代,且产物没有残留环氧氯丙烷。 1041 cm^{-1} 处的吸

收峰是C—O—C的不对称伸缩振动,因产物有新醚键生成, β -环糊精聚合物气凝胶相比 β -环糊精的吸收峰变宽。气凝胶中的分子链体现在 1396 cm^{-1} 处的亚甲基剪切扭曲变形振动吸收峰。

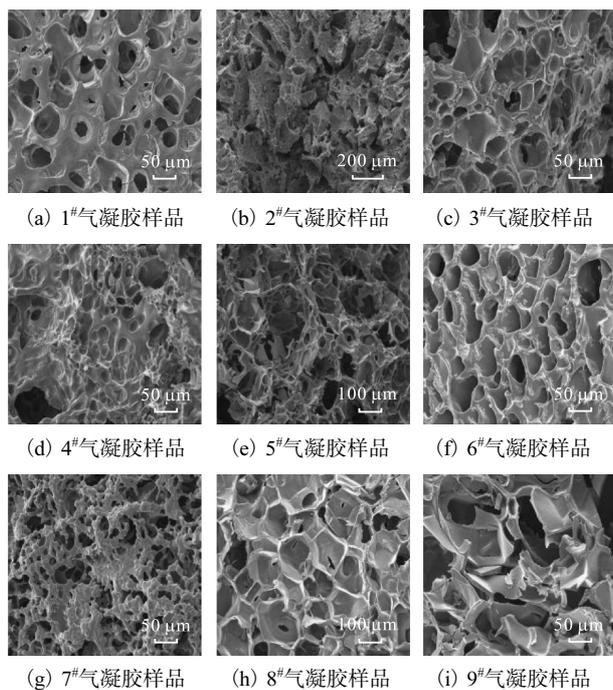
2.2 β -CD聚合物气凝胶的微观形貌分析

实验过程中,以 $L_{16}(4^3)$ 正交实验设计实验方案,成功制备得到的气凝胶样品的反应物配比及表观密度见表1,扫描电镜图见图3。因为在 β -CD聚合物水凝胶的制备过程中,若选择大相对分子质量的聚乙二醇,同时聚乙二醇所占比例较大时(如聚乙二醇相对分子质量为10000,与 β -CD物质的量比为1:1),过多的高分子化合物对溶胶颗粒产生保护作用,导致体系反应性大幅度下降,故在正交实验中除表1中的反应物配比外,其余反应物配比均难以形成水凝胶,无法进一步制备得到气凝胶产品。

表1 气凝胶的反应物配比和表观密度

Tab. 1 Reactant ration of aerogels and values of apparent density

编号	$n(\beta\text{-CD}) : n(\text{EPI})$	$n(\beta\text{-CD}) : n(\text{PEG})$	PEG 相对分子质量	表观密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
1 [#]	1 : 7	3 : 1	4 000	0.390
2 [#]	1 : 14	3 : 1	1 000	0.739
3 [#]	1 : 14	4 : 1	4 000	0.620
4 [#]	1 : 21	1 : 1	4 000	0.184
5 [#]	1 : 21	4 : 1	10 000	0.255
6 [#]	1 : 28	1 : 1	1 000	0.138
7 [#]	1 : 28	2 : 1	4 000	0.242
8 [#]	1 : 21	2 : 1	1 000	0.263
9 [#]	1 : 7	4 : 1	1 000	0.308

图3 β -CD聚合物气凝胶的扫描电镜图Fig. 3 SEM images of β -CD-based polymer aerogels

β -CD 聚合物气凝胶具有交联而成的三维整体网络结构,图3反映了其丰富的孔隙结构,可以看出其气凝胶以中大孔为主,这很可能是冷冻干燥过程中形成的微小晶核造成的^[10],而此类孔道结构有利于污染物的吸附和吸附剂的再生利用,同时这种孔径尺寸非常适合高黏度流体的快速吸附^[11]。将2[#]样品与3[#]样品对比后可以看见,2[#]气凝胶样品骨架结构堆积致密、粗壮,骨架结构之间的空隙较小,形成数量众多的细孔结构,与其表观密度大的情况相符合,同时说明聚乙二醇相对分子质量的增大会减小凝胶交联密度,使骨架结构更为纤细。制备得到的2[#]、3[#]、4[#]、5[#]样品的凝胶骨架结构上存在类似活化刻蚀产生的不均一的孔,这在一定程度上有利于增大凝胶的比表面积以及孔体积。6[#]气凝胶样品具有均一的孔洞且分布均匀,从而使气凝胶表现出正交实验中最低的表观密度。7[#]气凝胶样品的凝胶骨架上存在由 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的颗粒堆积而成的珠链式结构,这可能是环氧氯丙烷与聚乙二醇加入量大造成的。8[#]样品呈现出表面较光滑

平整的网络状结构,孔径较大,属于大孔结构,且多为闭孔,原因在于加入的聚乙二醇相对分子质量较小且环氧氯丙烷所占比例较大,使交联反应充分进行,体积排斥效应及体系的水合作用较弱.

总体而言,不同反应物配比条件下制备得到的β-CD 聚合物气凝胶在孔径及孔道结构方面存在较大的差异,其中交联剂环氧氯丙烷可使骨架更为紧密且骨架间孔洞结构尺寸减小,有利于增加骨架结构的稳定性.而加入适当的聚乙二醇有利于孔道结构的均匀化.

2.3 凝胶固含量与气凝胶表观密度的关系

凝胶固含量与表观密度的关系如图 4 所示.从图 4 可以看出:当水凝胶中固含量大于 15%时,对应的气凝胶的表观密度随固含量的增大显著地上升;当水凝胶中固含量小于 15%时,固含量对气凝胶表观密度的影响减小,可能是因为低固含量水凝胶在冷冻过程中产生更多的冰晶、凝胶体系中冰晶的分布更为复杂及脱水干燥过程中不规则的收缩、塌陷等造成交联密度、孔径分布及骨架结构上的差异使气凝胶表观密度呈现不规则变化^[12-13].

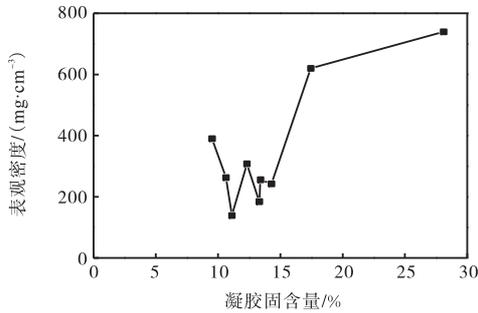


图 4 凝胶固含量与表观密度的关系

Fig. 4 Relationship between the solid content and apparent density

2.4 交联剂对气凝胶机械强度的影响

气凝胶的高孔隙率可以导致这种材料较为脆弱,如传统的炭气凝胶通常为脆性材料,在外力作用下会使材料直接坍塌,造成结构的破坏,在实际环境中的耐用性差^[14].β-CD 聚合物气凝胶的压缩性能如图 5 所示.由图 5 可以看出β-CD 聚合物气凝胶在宏观上表现出一定的机械强度,压缩性能检测过程中其最大峰值力可达 225.833 N.其中环氧氯丙烷作为交联剂,可使凝胶中的三维骨架结构中短链增多,交联点之间的平均长度减小造成交联密度增大,但从图 5 还可以看出压缩峰值力并不随着环氧氯丙烷添加比例的增大而增大,这说明β-CD 聚合物气凝胶的压缩性能不

仅与交联剂添加比例有关,还取决于凝胶的微观形貌结构.

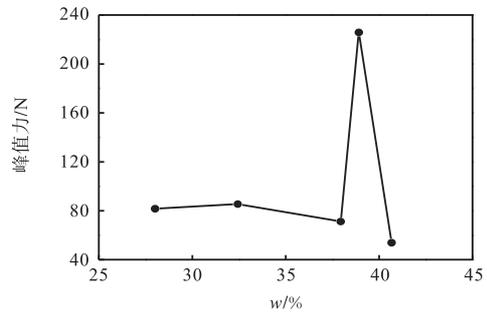


图 5 β-CD 聚合物气凝胶的压缩性能

Fig. 5 Compressive property of β-CD-based polymer aerogels

2.5 β-CD 聚合物气凝胶的差热分析

β-CD 聚合物气凝胶(8#样品)的 TG 和 DTG 曲线如图 6 所示.

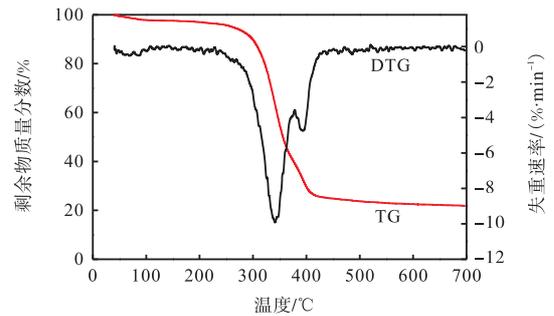


图 6 β-CD 聚合物气凝胶的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of the β-CD-based polymer aerogels

从图 6 中可以看出:气凝胶炭化前后整体的失重率为 78.07%,根据失重速率的不同,将曲线划分为 3 个阶段:(1)室温至 270 °C失重率为 4.95%,该阶段为气凝胶吸附水与结晶水损失阶段,在此温度区间内,气凝胶骨架结构稳定,热失重曲线平缓;(2)270 ~ 420 °C失重率为 69.21%,该阶段气凝胶的网络结构开始热分解,羟基间脱水缩合,结构中的 C—O、C—H 以及 C—C 键发生断裂,产物以 CO₂、CO、CH₄ 和 H₂ 的形式逸出,剩余物形成基本的炭骨架结构^[15];(3)420 ~ 700 °C失重率为 3.91%,该阶段继续形成炭骨架结构且趋于稳定状态.相比于在 300 °C左右已熔化分解的β-CD^[16],热稳定性得以改善,这说明气凝胶因通过交联生成网络结构,增强了键与键之间的牢固性.此外,由于气凝胶网络结构中同时存在 PEG 柔性链与 EPI 刚性链,在升温到 341 °C左右时主要为羟基的脱水缩合及 PEG 链段的断裂,生成挥发性气体,

在 DTG 曲线中表现出一质量损失峰;继续升温至 394 °C 左右时,主要为刚性链段的分解导致的质量损失。

2.6 β -CD 聚合物气凝胶的吸附性能

不同吸附时间下 6[#]气凝胶样品对溶液中甲苯去除率的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出:前期吸附速率快,在 30 min 时去除率已达到 74.48%;当吸附时间超过 90 min 后其对甲苯的去除率基本保持不变,在 120 min 时为 85.19%。

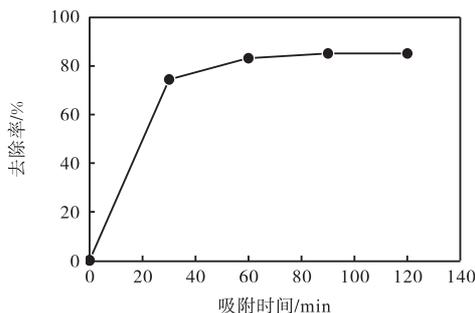


图 7 吸附时间对甲苯的吸附影响

Fig. 7 Effect of contact time on the adsorption of toluene

不同甲苯初始质量浓度下 6[#]气凝胶样品的平衡吸附容量如图 8 所示。从图 8 中可以观察到,气凝胶的平衡吸附容量随初始浓度的增大而增大,在实验范围内的最大吸附容量为 167.6 mg/g。

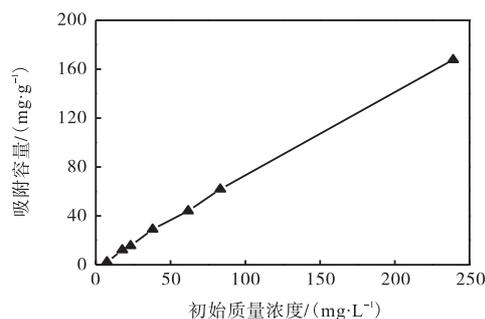


图 8 甲苯的初始质量浓度对吸附剂吸附的影响

Fig. 8 Effect of initial aromatic mass concentration on the adsorption of adsorbents

2.7 β -CD 聚合物气凝胶吸附甲苯热力学分析

用 Langmuir 方程^[17]和 Freundlich 方程^[6]对甲苯的等温吸附数据进行拟合。

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{\rho_e}{Q_{\max}}$$

$$\text{Freundlich 方程: } \ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e$$

式中: ρ_e 为溶液中甲苯的平衡质量浓度, mg/L; Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; K_L 是 Langmuir 等温方程的亲合常数, L/mg; Q_{\max} 是饱和吸附容量, mg/g; K_F 和 $1/n$ 是 Freundlich 的特征常数, 分别代表吸附能力和吸附强度。根据上述方程进行数据拟合, 得到 303 K 时 Langmuir 方程和 Freundlich 方程等温吸附常数, 结果见表 2。

表 2 β -CD 聚合物气凝胶吸附甲苯的热力学参数

Tab. 2 Constants of Langmuir and Freundlich isotherms for toluene onto β -CD-based polymer aerogels

Langmuir 方程			Freundlich 方程		
$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R	$1/n$	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R
168.775	0.019 9	0.999 61	0.650 4	21.507 5	0.880 41

从表 2 中可以看出:理论计算得出的 β -CD 聚合物气凝胶对甲苯最大吸附量与实验所得数据相近, Langmuir 方程可较好地描述甲苯在 β -CD 聚合物气凝胶上的吸附等温线,说明 β -CD 聚合物气凝胶表面比较均匀,在稀溶液中的吸附行为属于单分子层吸附,吸附容量受孔体积影响;从 Freundlich 方程拟合所得的 $1/n$ 值来看, β -CD 聚合物气凝胶对芳香类小分子的吸附容易进行。

2.8 β -CD 聚合物气凝胶的选择性吸附能力

在 β -CD 聚合物气凝胶吸附过程中,包括气凝胶交联网络的吸附作用与 β -CD 包结芳香类小分子的特异性吸附作用,其中主要是特异性吸附作用。60 mg 6[#]气凝胶样品对质量浓度均为 20 mg/L 的甲苯、苯胺混合溶液的去除率如图 9 所示。

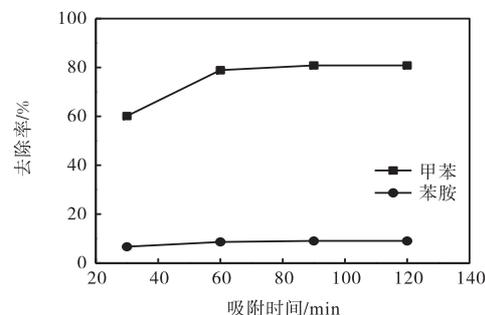


图 9 气凝胶对混合溶液的去除率

Fig. 9 Removal rate of mixed solution on adsorbents

从图 9 中可以看出,吸附时间相同时,甲苯的去除率远大于苯胺,这说明 β -CD 聚合物气凝胶具有较强的选择性吸附能力。其主要原因为气凝胶中环糊精

空腔为非极性环境,可用范德华分子间作用力包结一定尺寸的有机物形成超分子化合物.包结作用的强弱主要受客体分子的尺寸和极性的限制.甲苯与苯胺的尺寸接近,而极性有所差别.从疏水相互作用原理看,疏水性越强,越容易被环糊精包结,且包结物越稳定^[18].

3 结 论

以环氧氯丙烷为交联剂、聚乙二醇为软段聚合物及干燥控制化学添加剂制备得到多孔结构的 β -环糊精聚合物气凝胶.聚乙二醇相对分子质量、添加比例与环氧氯丙烷添加比例影响 β -CD聚合物气凝胶的孔道结构,进而造成气凝胶在压缩性能上的差异.在正交实验中,当 $n(\beta\text{-CD}) : n(\text{EPI}) = 1 : 28$, $n(\beta\text{-CD}) : n(\text{PEG}) = 1 : 1$,PEG相对分子质量为1000时, β -环糊精聚合物气凝胶表观密度最低,具有三维贯通的孔洞且分布均匀.在吸附性能实验中,当加入60 mg表观密度为 0.138 g/cm^3 的气凝胶时,甲苯的去除率可达85%以上,吸附容量可达 167.6 mg/g ,同时气凝胶还表现出良好的选择性吸附能力.

参考文献:

- [1] 杨志勇. 工业废水处理方法及研究进展[J]. 科技经济市场, 2011(2): 14-16.
- [2] 郑瑛, 项生昌, 柯培玲, 等. β -环糊精交联聚合物的合成及其在水处理中的应用[J]. 合成化学, 2001, 9(6): 514-517.
- [3] 陈复. 水处理技术及药剂大全[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [4] Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(5): 1743-1754.
- [5] 万军民, 胡智文, 陈文兴, 等. 负载 β -环糊精纤维素纤维在污水处理中的应用研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 57-59.
- [6] Crini G, Morcellet M. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins[J]. Journal of Separation Science, 2015, 25(13): 789-813.
- [7] Ma M, Li D Q. New organic nanoporous polymers and their inclusion complexes[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(4): 872-874.
- [8] Delval F, Crini G, Vebrel J. Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(16): 2173-2181.
- [9] 周玉青, 黄娟, 吕效平. 交联环糊精的制备及对苯酚吸附性能研究[J]. 生物加工过程, 2011, 9(6): 54-58.
- [10] Kalinin S V, Kheifets L I, Mamchik A I, et al. Influence of the drying technique on the structure of silica gels[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999, 15(1): 31-35.
- [11] Nishi Y, Iwashita N, Sawada Y, et al. Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons[J]. Water Research, 2002, 36(20): 5029-5036.
- [12] Ciftci D, Ubeyitogullari A, Huerta R R, et al. Lupin hull cellulose nanofiber aerogel preparation by supercritical CO_2 and freeze drying[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 127: 137-145.
- [13] 王爱婷, 刘鹤, 刘仕伟, 等. 纤维素多孔吸附材料的制备[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(6): 1-7.
- [14] Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(18): 2554-2560.
- [15] 王立娟, 于森. 一种磁性炭气凝胶的制备方法: CN104998613A[P]. 2015-10-28.
- [16] Giordano F, Novak C, Moyano J R. Thermal analysis of cyclodextrins and their inclusion compounds[J]. Thermochimica Acta, 2001, 380(2): 123-151.
- [17] Mazzotti M. Equilibrium theory based design of simulated moving bed processes for a generalized Langmuir isotherm[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1126(1): 311-322.
- [18] 刘泽华, 赵玉红, 双金玲, 等. 阳离子淀粉固载 β -环糊精用于废水处理[J]. 中国造纸, 2007, 26(7): 16-18.

责任编辑: 周建军