

端氨基超支化物改性纤维素的制备和吸附性能研究

曹雨¹, 桑 燊¹, 田秀枝², 邓海波¹, 蒋 学^{1,2*}

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122;

2. 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以丙烯酸乙酯、二乙烯三胺为原料合成端氨基超支化物。利用环氧基开环反应在纤维素/离子液体溶液中均相制备了端氨基超支化物改性纤维素吸附剂(HBPN-C),利用红外光谱仪、X射线衍射分析、扫描电镜等对HBPN-C进行表征与分析,结果表明,端氨基超支化物被成功接枝到纤维素上;HBPN-C晶型由纤维素I变为II型,无定形区增大,结构变得疏松多孔。吸附实验表明,吸附剂在pH=3时对阴离子染料C.I. Acid Blue 40吸附容量最大。吸附过程符合Langmuir等温线和拟二阶动力学,静电作用是主要的作用力。用0.01 mol/L的氢氧化钠溶液可完成吸附剂的脱附过程。

关键词:端氨基超支化物;离子液体;氨基纤维素;染料;吸附;脱附

中图分类号:O636

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0129-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.027

Preparation of amino-terminated hyperbranched polymer grafted cellulose and its adsorption performance to dye

CAO Yu¹, SANG Shen¹, TIAN Xiu-zhi², DENG Hai-bo¹, JIANG Xue^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles of the Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. College of Light Industry and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Amino-terminated hyperbranched polymer (HBP-NH₂) are synthesized from ethyl acrylate and diethylenetriamine. Furthermore, HBP-NH₂ modified cellulose adsorbent (HBPN-C) is prepared homogeneously via epoxy ring-opening reaction in a cellulose/ionic liquid solution. HBPN-C is characterized by infrared spectrometer, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscope. It turns out that HBP-NH₂ has been successfully grafted onto cellulose. The crystal form of HBPN-C changes from cellulose I to cellulose II, with a larger amorphous region and a loose porous structure. Adsorption experiments show that HBPN-C adsorbent exhibits the maximum adsorption capacity to anionic dye C. I. Acid Blue 40 when pH=3. The adsorption process accords with Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetics, and electrostatic action is the main force. The desorption process can be carried out with 0.01 mol·L⁻¹ sodium hydroxide solution.

Key words: amino-terminated hyperbranched polymer; ionic liquids; aminocellulose; dyes; adsorption; desorption

氨基纤维素是一种多用途的纤维素衍生物。氨基纤维素稀溶液可铺成薄膜^[1],利用交联剂实现酶固化^[2]、药物携带^[3]等功能。在废水处理方面,氨基纤维素能显著吸附包括Cu²⁺、Pb²⁺^[4]、Cd²⁺^[5]、Hg²⁺^[6]等重金属离子,起到净化水体的作用。而酸性条件下,氨基纤维素的-NH₂转为-NH₃⁺,可吸附阴离子染料。乙二胺交联二醛纤维素^[7-8]、壳聚糖交联二醛纤维素^[9]制备的氨基纤维素对酸性染料、活性染料等表现出显著的吸附能力。此外,以端氨

基超支化物为接枝分子的氨基纤维素吸附剂拥有更高的吸附容量^[10-11],这是因为端氨基超支化物具有丰富的氨基基团,可以增加氨基含量。

但传统纤维素加工是非均相反应,存在产率低、改性不均等问题。离子液体是一种具有高热稳定性、高溶解性、低挥发性等优点的纤维素溶剂,常见的离子液体如1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)能高效地溶解纤维素,很好地解决纤维素均相反应困难的问题^[12-13]。Qiu等^[14]以BMIMCl为加工介

收稿日期:2020-07-31;修回日期:2021-04-22

基金项目:国家自然科学基金(31570578)

作者简介:曹雨(1996-),男,硕士研究生,研究方向为纤维素均相改性及利用,cao2550351223@163.com;蒋学(1976-),男,博士,教授,研究方向为纤维素改性及利用,通讯联系人,xuejiang@vip.163.com。

质合成一种丙烯酰胺接枝纤维素。Li 等^[15] 在 BMIMCl 溶液中运用相分离法制备了尺寸为 2~3 mm 的改性多孔纤维素珠。

为了提高吸附剂的吸附容量及改性反应的均匀程度,在离子液体/纤维素溶液中均相反应,引入端氨基超支化物(HBP-NH₂)^[16],相分离法制备端氨基超支化物改性纤维素吸附剂(HBPN-C),如图 1 所示。颗粒状纤维素原料经溶解再生后得到的 HBPN-C 含有大量氨基基团,其结晶指数下降,表现呈疏松多孔结构,这种结构更有利于物质的吸附。吸附实验证明酸性条件下 HBPN-C 可显著吸附阴离子染料,并能重复使用。

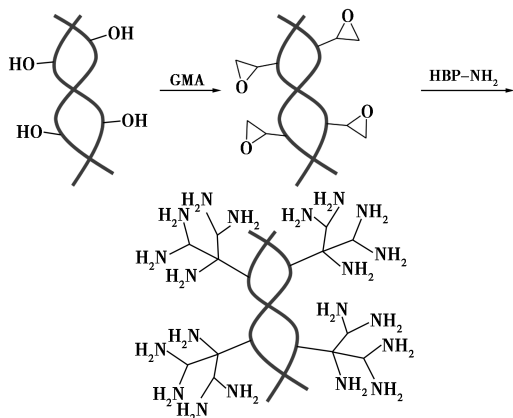


图 1 HBPN-C 制备过程示意图

1 材料、试剂与仪器

1.1 材料与试剂

微晶纤维素(MCC)(柱层析),国药集团化学试剂有限公司生产。1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl),工业级,默尼化工科技(上海)有限公司生产;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),99%,北京百灵威科技有限公司生产;丙烯酸乙酯、二乙烯三胺、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、盐酸、氢氧化钠,均为 AR,国药集团化学试剂有限公司生产;C. I. Acid Blue 40(AB40),工业级,浙江龙盛化工有限公司生产。

1.2 仪器

恒温磁力搅拌器,UC152D 型,英国 Stuart 公司生产;真空冷冻干燥器,FD-1-50 型,北京博医康实验仪器有限公司生产;傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet is10 型,美国赛默飞世尔科技有限公司生产;X 射线衍射仪,D2 PHASER 型,德国 Bruker AXS 公司生产;扫描电子显微镜,su1510 型,日本日立株式会社生产;紫外分光光度计,UV2600 型,日本岛津

公司生产。

2 实验方法

2.1 端氨基超支化物(HBP-NH₂)的合成

根据文献[16]中所述的方法,N₂ 保护下,将 0.5 mol 二乙烯三胺加入 250 mL 三口烧瓶中,将 0.5 mol 丙烯酸乙酯溶解于 100 mL 甲醇后置于恒压漏斗中,冰水浴条件下逐滴加入到烧瓶中。滴加完成后在 30℃ 下反应 4 h,减压蒸馏除去甲醇。150℃ 下继续反应 4 h,得到淡黄色黏稠液体状样品 HBP-NH₂。

2.2 环氧基纤维素(CG)的制备

N₂ 氛围下,将 BMIMCl、MCC 按质量比 20:1 混合,30℃ 下将纤维素充分溶解后加入 2.5% 的 K₂S₂O₈,充分搅拌 30 min 后,将 GMA 按 $n(\text{MCC}) : n(\text{GMA})$ 为 1.0 逐滴加入混合,反应 3 h 后得到样品。

2.3 端氨基超支化物改性纤维素(HBPN-C)的制备

按 $n(\text{HBP-NH}_2) : n(\text{GMA}) = 4$ 将 HBP-NH₂ 加入环氧基纤维素溶液中,30℃ 下搅拌反应 5 h,用水充分浸泡将样品析出,并用丙酮抽提,以去除未反应单体,冷冻干燥得到样品 HBPN-C。

2.4 染料吸附实验

2.4.1 pH 影响实验

配制 90 mg/L 的 AB40 染液 500 mL,用盐酸调节 AB40 染液 pH 为 2、3、4、5、6、7;加入 50 mg 吸附剂 HBPN-C,25℃ 下搅拌 24 h,测定吸附剂的吸附容量。

2.4.2 吸附等温线实验

在 25℃ 下,分别配制 200 mL 的质量浓度为 90~270 mg/L 的 AB40 染液(pH = 3),取 20 mg HBPN-C 分别加入不同浓度染液中吸附 24 h 后,计算出吸附容量。用 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线进行模型拟合:

$$1/Q_0 = 1/Q_m + 1/(C_e Q_m b) \quad (1)$$

$$\ln Q_0 = \ln k_f + (1/n) \ln C_e \quad (2)$$

式中: Q_0 为单位质量的 HBPN-C 吸附平衡时的吸附量,mg/g; C_e 为平衡时剩余染料质量浓度,mg/L; Q_m 为单位质量的 HBPN-C 单层覆盖且吸附完全时吸附染料的最大量,mg/g; b 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; k_f 为 Freundlich 吸附常数,mg/g; n 为 Freundlich 指数。

2.4.3 吸附动力学实验

在25℃下,配制质量浓度60、90 mg/L的染液(pH=3)各500 mL,加入50 mg HBPN-C。在不同的时间测试HBPN-C对染料的吸附量,采用拟一阶动力学方程和拟二阶动力学方程研究吸附过程中的控制机理:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + 1/Q_e t \quad (4)$$

式中: Q_t 为单位质量的HBPN-C在时间 t 的吸附量,mg/g; Q_e 为单位质量的HBPN-C吸附平衡时的吸附容量,mg/g; k_1 为拟一阶吸附速率常数,1/min; k_2 为拟二阶吸附速率常数,g/(mg·min)。

2.4.4 脱附实验

将200 mL 90 mg/LAB40染液吸附饱和后的HBPN-C用0.01 mol/L氢氧化钠溶液脱附。

2.5 产物测试与表征

利用红外光谱仪的衰减全反射(ATR)方法测试样品化学成分,波数从4 000~500 cm^{-1} ,扫描次数32次,分辨率为4 cm^{-1} ;以酚酞为指示剂,用0.01 mol/L的盐酸和0.01 mol/L的氢氧化钠溶液滴定样品的氨基含量;利用X射线衍射仪测试样品结晶结构,铜靶Cu K α ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$),功率为1 600 W,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,2 θ 扫描范围为5~40°,扫描速度为2°/min;利用扫描电子显微镜观察样品表面形貌,进行金溅射,在5 kV高压下观察样品形貌。

3 结果与分析

3.1 红外光谱分析

HBPN-NH₂的红外谱图如图2所示。由图2中可以看出,2 941、2 843 cm^{-1} 对应—CH₂—的伸缩振动,1 459 cm^{-1} 对应—CH₂—弯曲振动,3 281 cm^{-1} 处对应N—H的伸缩振动。HBPN-NH₂由丙烯酸乙酯和二乙烯三胺合成得到,原丙烯酸乙酯的酯键的吸收峰消失,并在1 643 cm^{-1} 和1 551 cm^{-1} 处出现新的

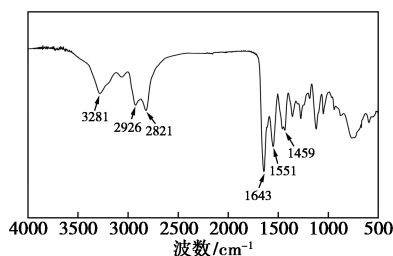
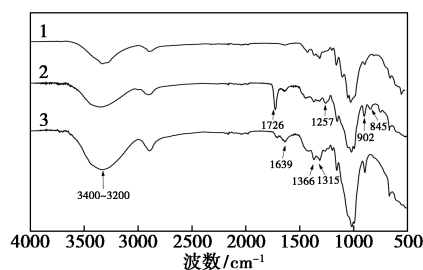


图2 HBPN-NH₂ 红外谱图

峰,这与—CONH—吸收特征带有关^[16],证明了HBPN-NH₂的成功合成。

纤维素及改性产物红外谱图如图3所示。由图3中可以看出,1 726 cm^{-1} 对应GMA中酯键的伸缩振动,1 257 cm^{-1} 对应环氧环的对称伸缩振动,905 cm^{-1} 和845 cm^{-1} 对应环氧环的不对称伸缩振动^[17]。1 366 cm^{-1} 处出现C—N的伸缩振动,1 639 cm^{-1} 是酰胺键的振动吸收带,3 400~3 200 cm^{-1} 的吸收带变宽是N—H和O—H共同作用的结果,并且原来环氧基的特征振动峰消失,说明环氧基开环与氨基发生反应,成功将HBPN-NH₂接枝到纤维素上。



1—MCC;2—CG;3—HBPN-C

图3 纤维素及改性产物红外谱图

3.2 氨基含量测定

端氨基超支化改性纤维素HBPN-C中含有一NH₂,可与H⁺结合形成—NH₃⁺,这会消耗盐酸中的H⁺,用氢氧化钠溶液滴定剩余的H⁺浓度,即可计算出样品的一NH₂质量摩尔浓度,结果如表1所示。由表1中可以看出,HBPN-C中出现氨基,结合红外光谱表征可以进一步确认HBPN-NH₂已经接枝到纤维素上。

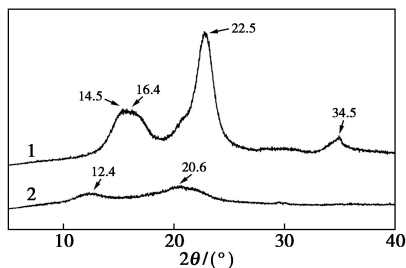
表1 样品的氨基质量摩尔浓度

样品	氨基质量摩尔浓度/(mmol·g ⁻¹)
MCC	0.00
HBPN-C	1.46

3.3 结晶结构分析

纤维素结晶结构的XRD谱图如图4所示。由图4中可以看出,MCC在2 θ 为14.5、16.4、22.5°和34.5°处出现明显的峰,对应101、101̄、002和040晶面,属于纤维素I型结构。接枝反应在均相溶液状态下进行,纤维素分子经过沉淀重新成型,过程涉及到分子链的溶解再生,HBPN-C的晶型为典型的纤维素II型结晶结构,其特征峰在2 θ 为12.4、20.6°,

分别对应 101、10 $\bar{1}$ 晶面。HBP-NH₂ 的分子链以随机方式分布, HBP-N-C 中引入的 HBP-NH₂ 会阻碍纤维素分子链析出成型过程中的规则排列, 导致无定形区含量升高^[18]。这种结构的变化对于吸附剂性能的提升是有利的, 因为内部有更多的无定形区可以吸附染料。

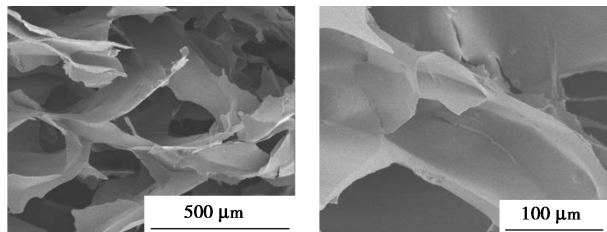


1—MCC; 2HBP-N-C

图 4 样品的 XRD 谱图

3.4 表面形貌分析

MCC 在 2θ 为 14.5、16.4、22.5° 和 34.5° 处出现相分离法制备的 HBP-N-C 经溶解再生, 内部结构发生再构。HBP-N-C 在 BMIMCl 溶液中分散, BMIMCl 与水互溶, 而纤维素分子则在水中析出, 这种溶剂交换过程会产生二维层状结构。HBP-N-C 的扫描电镜图如图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出, 多层二维片状结构又相互缠结成三维网状结构形成多孔结构^[19]; 由图 5(b) 中可以看出, 吸附过程中, 染液通过形成的孔道快速充满吸附剂, 并在表面进行物质交换。多孔疏松的结构有利于吸附过程的进行。



(a) 横截面多孔结构

(b) 孔道横截面

图 5 HBP-N-C 的扫描电镜图

3.5 吸附实验结果分析

3.5.1 pH 对吸附容量的影响

AB40 为阴离子染料, 水溶液带正电, HBP-N-C 中含有大量的游离—NH₂, 随着 pH 的降低, 溶液中的 H⁺ 含量增加, —NH₂ 转变为 —NH₃⁺, 与 AB40 之间存在静电引力, 从而完成吸附过程。pH 对吸附容量的影响如表 2 所示。由表 2 中可以看出, pH 降低会使 HBP-N-C 携带的正电荷量增加, 吸附剂的吸附容

量随之提高。pH = 3 时, HBP-N-C 的吸附容量达到 pH = 2 的 95.75%, 从加酸量和结构稳定角度考虑, HBP-N-C 的适宜吸附在 pH 为 3。

表 2 pH 对吸附容量的影响

序号	pH	吸附容量 $Q/(mg \cdot g^{-1})$	吸附容量 $(Q_n/Q_1)/\%$
1	7	24.41	8.96
2	6	75.79	27.83
3	5	141.31	51.89
4	4	219.67	80.66
5	3	260.78	95.75
6	2	272.34	100.00

3.5.2 吸附等温线

吸附剂与染料之间的作用过程受很多因素影响, 初始染液的浓度对吸附剂 HBP-N-C 的吸附容量有明显的影。对吸附等温线的数据进行拟合, 得到相应的参数如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 吸附过程更符合 Langmuir 等温线模型, 说明 AB40 主要以单分子层状态吸附在 HBP-N-C 上。

表 3 吸附等温参数

参数	Langmuir 等温线		
	$b/(L \cdot mg^{-1})$	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
数值	0.0191	515.46	0.9929
参数	Freundlich 等温线		
	$n/(L \cdot mg^{-1})$	$k_f/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
数值	3.20	79.06	0.9718

3.5.3 吸附动力学

不同质量浓度染液下的动力学参数如表 4 所示。从表 4 中可以看出, HBP-N-C 吸附 AB40 的过程更符合拟二阶动力学方程, pH 影响实验表明, 静电力是影响吸附的主要因素, 而吸附动力学实验进一步验证染料和吸附剂之间的结合是因静电作用引

表 4 不同质量浓度染液下的动力学参数

$C_0/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	拟一阶动力学		
	$Q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2
60	317.32	0.00524	0.8854
90	385.84	0.00470	0.8946
$C_0/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	拟二阶动力学		
	$Q_{e,cal}/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot (mg \cdot min)^{-1})$	R^2
60	298.51	7.18×10^{-6}	0.9973
90	406.50	4.59×10^{-6}	0.9974

起的化学定位吸附。初始染液质量浓度高的染液达到吸附平衡的时间更长,因为更多的染料聚集在吸附剂表面,染料向内扩散时,吸附也在由表及里地进行,更多染料吸附在吸附剂表面,反而会降低游离染料向内扩散速度。

3.5.4 脱附实验

利用 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液为解吸液对吸附饱和的吸附剂进行脱附,结果表明,染料会从吸附剂上脱附。相比于吸附过程,吸附剂的脱附需要更长的时间,这是因为在氢氧化钠溶液中,吸附剂中的—NH₂与 AB40 的作用主要是氢键和范德华力,染料会因为浓度梯度差异从吸附剂上解吸,这种扩散驱动力较弱,所以需要更长的时间来达到动态平衡。

4 结论

通过相分离法在 BMIMCl 溶液中均相合成了端氨基超支化物改性纤维素(HBPN-C),借助红外光谱、X 射线衍射和扫描电镜对样品进行表征。结果表明,成功地在纤维素上接枝了端氨基超支化物。相比于 MCC,HBPN-C 含有丰富的氨基,具有疏松多孔的结构,晶型变为纤维素 II 型,且无定形区含量增加。吸附实验表明,HBPN-C 对染料 AB40 的最佳吸附条件是 pH=3。吸附类型符合 Langmuir 等温线和拟二阶动力学,属于单分子层吸附、化学定位吸附。

脱附实验表明,HBPN-C 对 AB40 的吸附是可逆的,用 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液可实现染料的脱附。说明 HBPN-C 是一种具有实际应用价值的阴离子染料吸附剂。

参考文献

[1] Jung A, Wolters B, Berlin P. (Bio) functional surface structural design of substrate materials based on self-assembled monolayers from aminocellulose derivatives and amino (organo) polysiloxanes [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(17): 6867-6877.

[2] Berlin P, Klemm D, Jung A, et al. Film-forming aminocellulose derivatives as enzyme-compatible support matrices for biosensor developments [J]. *Cellulose*, 2003, 10(4): 343-367.

[3] Gupta A, Ahmad A, Singh H, et al. Nanocarrier composed of magnetite core coated with three polymeric shells mediates LCS-1 delivery for synthetic lethal therapy of BLM-defective colorectal cancer cells (vol 19, pg 803, 2018) [J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(12): 4623-4623.

[4] Hamed O A, Lail B A, Deghles A, et al. Synthesis of a cross-linked cellulose-based amine polymer and its application in wastewater purification [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(1): 28080-28091.

[5] 黄沅清, 杨春平, 孙志超, 等. 氨基三乙酸酐改性纤维素对 Cd²⁺ 的吸附性能 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(6): 1792-1799.

[6] 肖时勇, 熊启中, 赵惠军. 氨基硫脲改性纤维素的合成及其对 Hg(II) 的吸附 [J]. *功能高分子学报*, 2015, 28(2): 165-171.

[7] Jin L, Li W, Xu Q, et al. Amino-functionalized nanocrystalline cellulose as an adsorbent for anionic dyes [J]. *Cellulose*, 2015, 22(4): 2443-2456.

[8] 冯晓宁, 丁成立, 刘月娥. 氨基化棉短绒纤维素的制备和性能 [J]. *功能材料*, 2019, 50(7): 7191-7198.

[9] 华峰, 田秀枝, 闫德东, 等. 二醛纤维素交联壳聚糖膜的制备及其染料吸附性能 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(1): 82-87.

[10] Lin H, Han S, Dong Y, et al. Structural characteristics and functional properties of corn cob modified by hyperbranched polyamide for the adsorption of Cr(VI) [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2018, 229(4): 117-129.

[11] Xia L, Huang Z, Zhong L, et al. Bagasse cellulose grafted with an amino-terminated hyperbranched polymer for the removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 131-146.

[12] Zhang J, Zhang H, Wu J, et al. NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(8): 1941-1947.

[13] Zhang J, Xu L, Yu J, et al. Understanding cellulose dissolution: Effect of the cation and anion structure of ionic liquids on the solubility of cellulose [J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(11): 1421-1429.

[14] Qiu Y, Lin C, Liu Y, et al. Functionalization of cellulose as imprinted adsorbent for selective adsorption of matrine [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, (1): 48392-48400.

[15] Li B, Pan Y, Zhang Q, et al. Porous cellulose beads reconstituted from ionic liquid for adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions [J]. *Cellulose*, 2019, 26(4): 9163-9178.

[16] Feng Z, Chen Y, Hong L, et al. Synthesis of an amino-terminated hyperbranched polymer and its application in reactive dyeing on cotton as a salt-free dyeing auxiliary [J]. *Coloration Technology*, 2007, 123(6): 351-357.

[17] Sharma R K, Lalita, Singh A P, et al. Grafting of GMA and some comonomers onto chitosan for controlled release of diclofenac sodium [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 64: 368-376.

[18] Guo Y, Zhou J, Song Y, et al. An Efficient and environmentally friendly method for the synthesis of cellulose carbamate by microwave heating [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, 30(17): 1504-1508.

[19] 李文俊, 卢玉华, 孙志军, 等. 基于相分离制备高分子微孔材料的新探索 [J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(3): 53-58. ■