

阳离子型聚 *N*-羟甲基丙烯酰胺水凝胶的制备及其对废水中甲基橙的吸附性能研究

从金月, 黄超群, 贾伟娜, 刘冰, 王璇, 于良民*
(中国海洋大学三亚海洋研究院, 海南 三亚 572024)

摘要:采用水溶液聚合法制备了阳离子型聚 *N*-羟甲基丙烯酰胺水凝胶(CPNMA), 并对其吸附废水中甲基橙(MO)的性能进行探究。利用 SEM、FT-IR、TG 及 XPS 对 CPNMA 进行表征。通过吸附动力学和吸附等温线模型拟合发现, 在 25℃ 下 CPNMA 对 MO 的吸附行为更符合拟二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型, 吸附平衡时间为 960 min, 理论最大吸附量为 371.6 mg/g。分析了吸附温度和溶液 pH 对吸附效果的影响, 结果表明, 在吸附温度为 35℃ 及溶液 pH=6 时 CPNMA 可以呈现出最佳的吸附效果。综合分析, CPNMA 的吸附机理包括氢键、静电作用、范德华力、 $n-\pi$ 相互作用、表面吸附和孔隙填充。

关键词: *N*-羟甲基丙烯酰胺; 二甲基二烯丙基氯化铵; 水凝胶; 甲基橙; 吸附

中图分类号: X703; TQ424

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0257-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.047

Preparation of cationic poly(*N*-hydroxymethyl acrylamide) hydrogel and study on its adsorption performance to methyl orange in wastewater

CONG Jin-yue, HUANG Chao-qun, JIA Wei-na, LIU Bing, WANG Xuan, YU Liang-min*

(Sanya Oceanographic Institution, Ocean University of China, Sanya 572024, China)

Abstract: Cationic poly(*N*-hydroxymethyl acrylamide) hydrogel (CPNMA) is prepared through aqueous solution polymerization method, and its adsorption performance to methyl orange in wastewater is explored. SEM, FT-IR, TG, and XPS are employed to characterize CPNMA. It is found through fitting model that the adsorption behavior of CPNMA to methyl orange at 25℃ is more in line with pseudo second order kinetics and Langmuir isotherm adsorption models. The adsorption equilibrium time is 960 min, and the theoretical maximum adsorption capacity is 371.6 mg·g⁻¹. In addition, the impacts of adsorption temperature and solution pH on adsorption effect are analyzed. Results show that CPNMA can exhibit the best adsorption effect at an adsorption temperature of 35℃ and a solution pH of 6. All in all, the adsorption mechanism of CPNMA includes hydrogen bonding, electrostatic interactions, Van der Waals force, $n-\pi$ interaction, surface adsorption, and pore filling.

Key words: *N*-hydroxymethyl acrylamide; dimethyl diallyl ammonium chloride; hydrogel; methyl orange; adsorption

随着经济和工业的发展,合成染料的应用领域和使用量越来越多,大部分染料的化学性质稳定、不易光解、不易生物降解^[1]、可见度高^[2]。若染料废水排放到环境中,不仅对水生动植物产生急性毒性,还会导致水质下降,造成严重的环境问题^[3]。吸附法是水处理常用的方法之一。水凝胶因具有比表面积大、孔隙率高、制造方便及易分离等优点被认为是具有前景的吸附剂。

N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)广泛应用于造纸^[4]、涂料^[5]、抗菌^[6]等领域,在水处理中的应用较少。从结构上看,NMA具有乙烯基、羟甲基和酰胺基等基团,可以与多种单体在水溶性体系中形成聚合物^[4],容易与水中的染料产生电子转移或作用力从而达到去除染料的目的,同时从性质上看,NMA

是低毒性物质。因此,从理论上讲,NMA是制备水凝胶吸附剂的良好单体。二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)是一种季铵盐型阳离子单体,末端含有两个烯丙基双键,可发生自聚或与其他单体共聚,因其正电荷密度高、价格低且无毒而被广泛应用于水处理、造纸、纺织等领域^[7-8]。基于以上NMA和DMDAAC的优良特性,本研究利用水溶液聚合法将NMA和DMDAAC进行聚合,制备一种方法简单、成本低、吸附效果好的阳离子型聚 *N*-羟甲基丙烯酰胺水凝胶(CPNMA)。利用SEM、FT-IR、XPS对水凝胶的结构进行表征,通过热重分析法(TG)及吸附实验对其热力学稳定性和吸附性能进行探究,同时分析了吸附温度和溶液酸碱度(pH)对吸附效果的影响,为水凝胶在废水处理中的应用及废水中甲基橙

收稿日期:2024-01-29;修回日期:2024-06-03

作者简介:从金月(1999-),女,硕士生,研究方向为环境工程,945824264@qq.com;于良民(1964-),男,博士,教授,研究方向为环境友好型海洋功能材料与防护技术,通讯联系人,yuyan@ouc.edu.cn。

的去除提供了有利的参考。

1 材料与仪器

1.1 材料

N-羟甲基丙烯酰胺 ($C_4H_7NO_2$, NMA, 99.0%)、氢氧化钠 (NaOH, $\geq 96\%$)、氯化氢 (HCl, 36% ~ 38%), 国药集团化学试剂有限公司; 二甲基二烯丙基氯化铵 ($C_8H_{16}ClN$, DMDAAC, 60 wt%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氯化钠 (NaCl, AR), 广东光华科技股份有限公司; 偶氮二异丁脒盐酸盐 ($C_8H_{20}Cl_2N_6$, AIBA, 97%)、甲基橙 (MO, 98%), 上海易恩化学技术有限公司。

1.2 仪器

采用扫描电子显微镜 (SEM, FlexSEM 1000 II, 日本株式会社日立高新技术) 对水凝胶的形貌进行分析。采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR, Nicolet iS10, 赛默飞世尔科技有限公司) 对水凝胶的表面官能团进行分析。采用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250Xi, 赛默飞世尔科技有限公司) 对水凝胶的元素进行分析。采用热重分析仪 (TGA, TGA2, 梅特勒-托利多) 对水凝胶进行热稳定分析。

2 实验方法

2.1 水凝胶的制备

本实验利用水溶液聚合法制备水凝胶。首先取 NMA (0.05 mol) 溶于水中, 滴加 DMDAAC (0.05 mol) 后搅拌均匀, 之后依次加入 NaCl (0.004 mol) 和 AIBA (0.5%), 其中 AIBA 为引发剂。待全部溶解后密封并放在恒温 (50℃) 水浴中 1 h 即可获得 CPNMA。制备的 CPNMA 需用纯水洗涤浸泡 24 h, 并剪碎、烘干、粉碎以留存备用。

2.2 吸附实验

将水凝胶粉末 (20 mg) 加入到盛有 MO 溶液 (100 mL, 20 mg/L) 的具塞锥形瓶中, 密封后放入恒温振荡箱 (25℃, 200 r/min) 一定时间后取出, 用紫外分光光度计测量其吸光度, 根据 MO 的标准曲线计算吸附后的染料浓度, 利用公式 (1) 和公式 (2) 得到水凝胶的吸附量和去除率。

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

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_t 为水凝胶在 t 时的吸附量, mg/g; η 为去除率, %; V 为 MO 的体积, L; C_0 为 MO 的初始浓度, mg/L; C_t 为吸附 t 后 MO 的浓度, mg/L; m 为水凝胶质量, g。

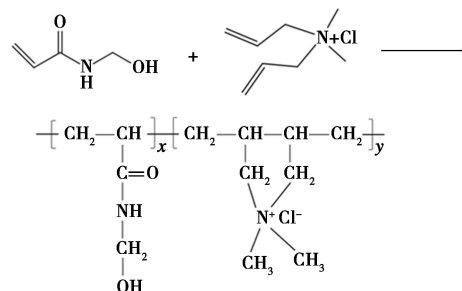
之后, 通过改变吸附时间 (5 ~ 1 560 min)、MO 溶液浓度 (5 ~ 100 mg/L)、恒温振荡箱的温度 (30 ~ 50℃)、MO 溶液 pH (1 ~ 12) 等因素来探究 CPNMA 的吸附性能。

3 结果与讨论

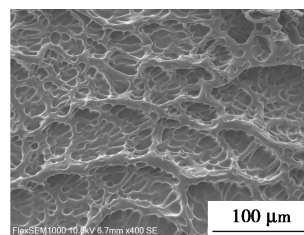
3.1 水凝胶的表征

3.1.1 CPNMA 的表面形貌。

CPNMA 的聚合反应式和 SEM 图见图 1。



(a) CPNMA 的聚合反应式



(b) CPNMA 的 SEM 图

图 1 CPNMA 的聚合反应式和 SEM 图

从图 1(b) 扫描电子显微镜拍摄的水凝胶表面形貌图可以看出, 水凝胶表面呈网状结构, 凹凸不平, 分布着形状不一的孔洞。根据图 1(a) 水凝胶的聚合反应式, 可以推测水凝胶分子内存在氢键, 使得其结合的比较紧密。水凝胶具有较大的比表面积, 可以提供较多的吸附位点, 有利于对 MO 的吸附。

3.1.2 CPNMA 的 IR 分析

图 2 为 CPNMA 水凝胶的傅里叶变换红外光谱图。

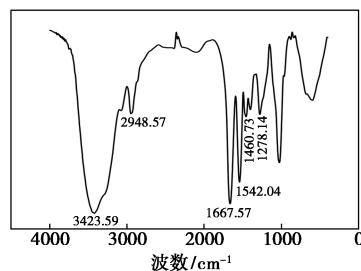


图 2 CPNMA 的红外光谱图

如图 2 所示, 1667.57 cm^{-1} 是 $C=O$ 的伸缩振

动频率, $1\ 542.04\ \text{cm}^{-1}$ 是酰胺 II 谱带上的 C—N 弯曲振动频率, $1\ 278.14\ \text{cm}^{-1}$ 是酰胺 III 谱带上 C—N 的伸缩振动频率, $3\ 423.59\ \text{cm}^{-1}$ 是 O—H 的伸缩振动频率^[10], 所以 CPNMA 中含有—OH 和—CONH 基团。 $2\ 948.57\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 460.73\ \text{cm}^{-1}$ 分别出现了一CH₃ 的伸缩振动吸收峰和一CH₂ 的弯曲振动吸收峰, 说明 CPNMA 含有与 DMDAAC 中—N⁺ 相连的甲基和亚甲基。但在 $3\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 左右和 $1\ 700\sim 1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 处没有=C—H 和 C=C 的伸缩振动吸收峰^[10], 说明单体的双键断开, 充分证实 NMA 与 DMDAAC 单体成功共聚得到 CPNMA。

3.1.3 CPNMA 的 XPS 分析

图 3 为 CPNMA 吸附 MO 前后的 XPS 谱图。

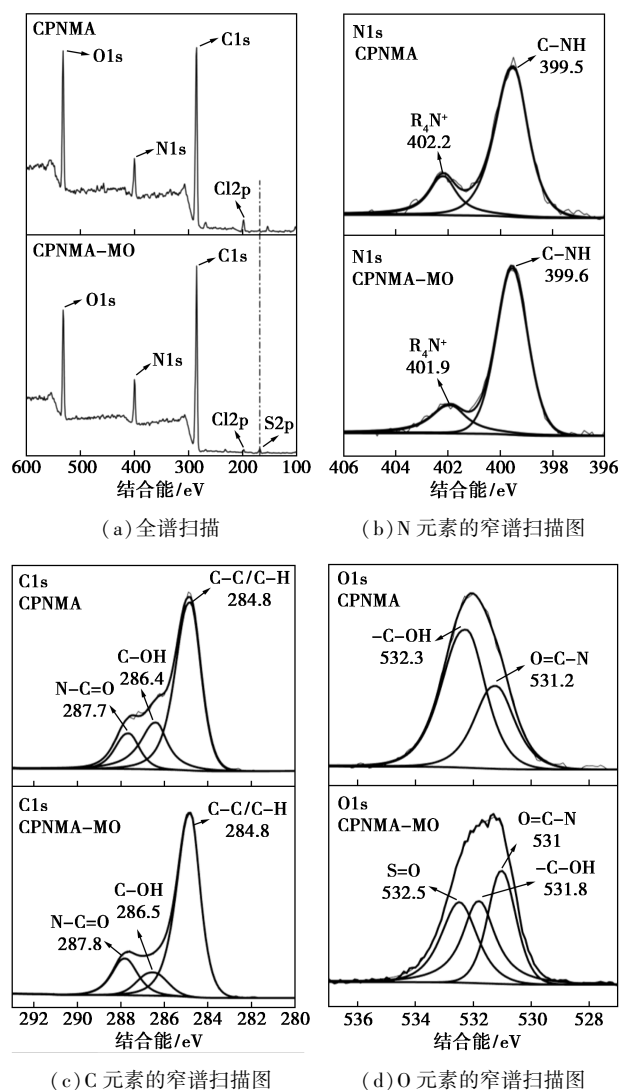


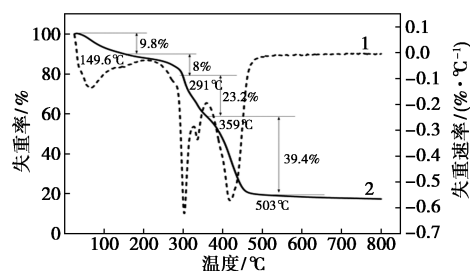
图 3 CPNMA 吸附 MO 前后的 XPS 能谱

XPS 是一种定性和半定量的表面分析手段, 可以测量样品表面元素组成和分子结构等信息。通过对吸附前后的 CPNMA 水凝胶进行 XPS 全谱扫描和

窄谱扫描来探究水凝胶的吸附情况和吸附机理。图 3(a) 为水凝胶吸附前后的全谱扫描图, 吸附后全谱图中出现硫元素, 说明 MO 被 CPNMA 成功吸附。在图 3(b) 中, $399.5\ \text{eV}$ 和 $402.2\ \text{eV}$ 处的峰分别对应于 C—NH 和 R₄N⁺ 中的氮元素, 吸附后, R₄N⁺ 的结合能减少 $0.3\ \text{eV}$, 这是由于 MO 与水凝胶发生静电作用导致的电子密度增加进而引起结合能减少。C—NH 在吸附后增加 $0.1\ \text{eV}$, 这可能是 n- π 相互作用使酰胺基团上 N 的孤对电子离域到 MO 的芳香环 π 轨道上造成的^[11]。在图 3(c) 中, 吸附前的 284.8 、 $286.4\ \text{eV}$ 及 $287.7\ \text{eV}$ 处有 3 个峰分别对应的化合态为 C—C/C—H、C—O 及 N—C=O^[12]。吸附后, N—C=O 的结合能增加了 $0.1\ \text{eV}$, 可能因为酰胺基团上 N 的电子偏离引起的诱导效应^[13]。在图 3(d) 中, 吸附前的 $532.3\ \text{eV}$ 和 $531.2\ \text{eV}$ 处有两个峰分别对应—C—OH 及 C=O^[14], 吸附后出现了 S=O 基团^[15], 说明水凝胶成功吸附 MO。C—OH 的结合能在吸附后减少了 $0.5\ \text{eV}$, 可能是因为羟基上的氢与 MO 的氮产生氢键使结合能减少。根据吸附前的 N1s 谱、C1s 谱、O1s 谱出现的 C—NH、R₄N⁺、C—C、C—OH 等化学结构进一步表明 NMA 与 DMDAAC 单体成功共聚得到 CPNMA。

3.1.4 热力学稳定性

图 4 为 CPNMA 的 TG 和 DTG 图。



1—失重率随温度变化曲线; 2—失重率随温度变化曲线

图 4 CPNMA 的 TG 和 DTG 曲线图

热失重曲线可分为 4 个阶段, 第一阶段在 $25.0\sim 149.6^\circ\text{C}$, CPNMA 产生了轻微的质量损失, 约为 9.8% , 这可能是由于水凝胶本身所保留的水分在被加热后挥发造成的。第二阶段为 $149.6\sim 291.5^\circ\text{C}$, CPNMA 的质量损失为 8% , 这部分的质量损失可能由于酰胺基团发生亚胺反应^[16], 季铵基团发生脱落^[17]、氢键断裂等。第三阶段为 $291.5\sim 359.0^\circ\text{C}$, 水凝胶的质量损失为 23.2% , 在这一温度范围内一些主链开始断裂。最后一阶段为 $359\sim 503.0^\circ\text{C}$, 聚合物的主链分解炭化, 产生的 CO₂ 等气体挥发, 这

部分的质量损失为 39.4%。温度超过 503.0℃, 热失重曲线趋于平衡, 加热到 800℃ 后的残余量为 17.9%。当温度超过 149.6℃ 时, 水凝胶的官能团才开始发生变化, 实际废水的温度不超过 50℃, 因此在进行废水处理时, 水凝胶的结构不受温度影响, 具有较好的热稳定性。

3.2 吸附动力学

吸附动力学是吸附剂对吸附质的吸附量随吸附时间的变化关系, 是描述吸附速率和预测变化趋势的数学模型, 帮助我们更好地理解吸附过程的本质和规律。本研究采用拟一级、拟二级动力学以及颗粒内扩散、Boyd 模型对实验数据进行拟合。其中, 拟一级动力学模型假定吸附速率受吸附质在吸附剂上的扩散速率控制, 拟二级动力学模型假设吸附速率受化学吸附控制, 化学吸附涉及吸附剂与吸附质之间的电子共用与转移^[18-19]。CPNMA 吸附 MO 的拟一级和拟二级动力学拟合曲线见图 5(a) 和图 5(b)。

在初始吸附阶段吸附容量急剧增加, 吸附速率快, 产生这种现象的原因可能是: ①MO 溶液主体与固液界面存在浓度差, 促进了 MO 向固液界面移动; ②水凝胶上的阳离子季铵基团与阴离子型 MO 染料存在静电作用; ③水凝胶上具有大量可用的吸附位点^[20]。随着接触时间的增加, 溶液主体与固液界面的浓度趋于平衡, 吸附位点逐渐饱和, 使得吸附速率减慢, 吸附在 960 min 达到平衡。

根据表 1 的拟合参数, 拟二级动力学模型的相关系数($R^2=0.9902$) 大于拟一级动力学模型的相关系数($R^2=0.9841$), 说明拟二级动力学模型更适合描述 CPNMA 对 MO 的吸附过程, 则该吸附过程可能由离子间交换、静电引力和络合作用等化学机制控制。

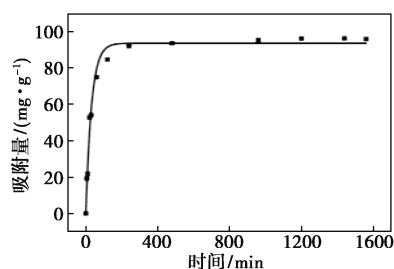
表 1 CPNMA 水凝胶吸附 MO 的动力学参数

拟一级动力学	拟二级动力学	颗粒内扩散模型		
		阶段一	阶段二	阶段三
q_e 93.70	q_e 98.688	C -4.5	C 59.2	C 89.9
k_1 0.0315	k_2 0.0004	k_3 10.6	k_3 2.2	k_3 0.2
R^2 0.984	R 0.990	R^2 0.929	R^2 0.966	R^2 0.933

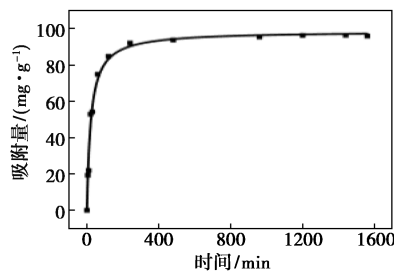
注: q_e : mg/g; k_1 : L/min; k_2 : g/(mg·min); k_3 : mg/(g·min^{1/2}); C : mg/g。

吸附一般分为 3 个步骤:

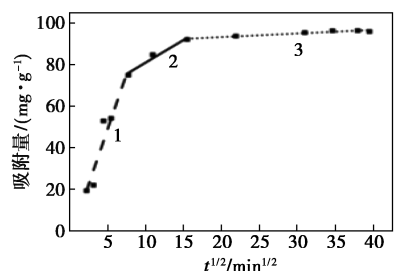
(1) 吸附质通过吸附剂表面的液膜(颗粒外扩散);



(a) 拟一级动力学模型

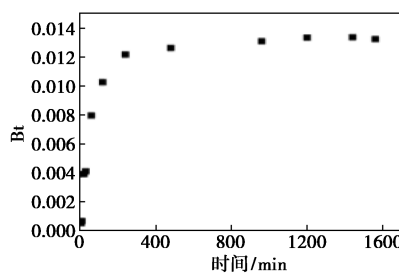


(b) 拟二级动力学模型



1—阶段 1; 2—阶段 2; 3—阶段 3

(c) 颗粒内扩散模型



(d) Boyd 模型

图 5 CPNMA 对 MO 的吸附动力学

- (2) 吸附质在吸附剂颗粒内的扩散;
- (3) 吸附剂孔隙的表面吸附^[21]。

吸附的总体速率由第一步或第二步或是两者共同控制。为了深入探究 CPNMA 吸附剂吸附 MO 的速率受哪一步控制, 本研究引入了颗粒内扩散模型和 Boyd 模型。在颗粒内扩散模型中, 若线性拟合的直线通过原点, 则颗粒内扩散是限制吸附速率的主要步骤; 若直线没有通过原点, 则吸附速率是由颗粒内扩散和颗粒外扩散控制的^[22-23]。颗粒内扩散模型分为 3 个阶段, 3 条直线均没有通过原点, 见图 5(c)。为了进一步证明颗粒外扩散对吸附速率的影

响,引入 Body 模型,该模型需要根据公式(6)、(7)绘制 B_t 和时间 t 的关系图。如果关系图是线性的且通过原点,则吸附速率受颗粒内扩散步骤控制;如果关系图是非线性或没有通过原点的线性图,则吸附速率控制步骤是颗粒外扩散或化学反应^[24],吸附和时间 t 的关系图如图 5(d) 所示,是非线性的,说明颗粒外扩散也对吸附速率有影响。综上所述,CPMNA 对 MO 的吸附速率由颗粒外扩散、颗粒内扩散和化学吸附共同控制。

拟一级动力学模型公式:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

拟二级动力学模型公式:

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

颗粒内扩散模型公式:

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C \quad (5)$$

当 $F(t) < 0.85$:

$$B_t = \pi(1 - \sqrt{1 - (\pi/3)(q_t/q_e)}) \quad (6)$$

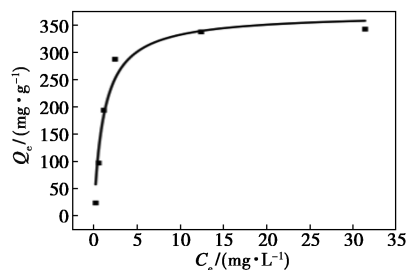
当 $F(t) > 0.85$:

$$B_t = -\ln(\pi^2/6) - \ln(1 - q_t/q_e) \quad (7)$$

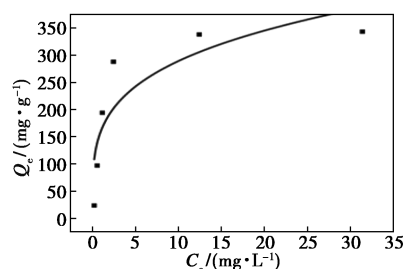
式中: q_e 为达到吸附平衡时,CPNMA 对 MO 的吸附量,mg/g; q_t 为 t 时刻时,CPNMA 对 MO 的吸附量,mg/g; k_1 、 k_2 、 k_3 :拟一级、拟二级、颗粒内扩散模型的速率常数,L/min、g/(mg·min)、mg/(g·min^{1/2}); C 为与边界层厚度有关的常数,mg/g; B_t 为 $F(t)$ 的函数, $F(t) = q_t/q_e$ 。

3.3 吸附等温线

吸附等温线是温度恒定下吸附质的浓度与吸附剂的平衡吸附量之间的关系曲线。通过吸附等温线可以了解吸附剂对吸附质的吸附能力、吸附速率等性质。本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合等温吸附数据。Langmuir 等温线模型假定在吸附剂表面有均匀的吸附能力,吸附结合力的作用范围是单分子层的厚度^[25],Freundlich 等温模型多用于多层吸附,描述了可逆的非理想吸附模型^[26]。CPNMA 对 MO 的吸附等温线模型如图 6,CPNMA 水凝胶吸附 MO 的吸附等温线参数如表 2 所示。



(a) Langmuir 吸附等温线



(b) Freundlich 吸附等温线

图 6 CPNMA 对 MO 的吸附等温线模型

表 2 CPNMA 水凝胶吸附 MO 的吸附等温线参数

R^2	Langmuir		R_L	Freundlich		
	$q_{max}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$K_L/$ ($L \cdot mg^{-1}$)		R^2	n	$K_F/$ ($L \cdot mg^{-1}$)
0.962	371.6	0.86	0.01	0.772	0.25	160.4

Langmuir 吸附等温模型的相关系数高于 Freundlich 吸附等温模型,这表明 CPNMA 对 MO 的吸附是通过单层吸附发生的,根据 Langmuir 吸附等温模型的预测,CPNMA 对 MO 的最大理论吸附量为 371.6 mg/g。为了进一步研究吸附过程的有利性,引入一种无量纲常数:分离因子(R_L) (公式 9), $R_L > 1$ 表示吸附是不利的, $R_L = 1$ 表示吸附是线性的, $R_L = 0$,表示吸附是不可逆的, $0 < R_L < 1$ 表示吸附是有利的^[26]。通过计算, R_L 的值大于 0 且小于 1,表明该吸附过程是有利的。

Langmuir 吸附等温模型:

$$Q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (8)$$

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (9)$$

Freundlich 吸附等温模型:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

式中: Q_e 为达到吸附平衡时,CPNMA 对 MO 的吸附量,mg/g; q_{max} 为 CPNMA 的最大吸附量,mg/g; K_L 、 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 的吸附平衡常数,L/mg; C_e 为达到吸附平衡时 MO 溶液的浓度,mg/L; C_0 为吸附实验中 MO 溶液的最大初始浓度,mg/L; R_L 为分离因子,一个无量纲常数; n 为 Freundlich 模型的吸附强度。

3.4 pH 的影响

染料废水是染料和其他污染物的混合物,其水质随加工工艺的不同而异,不同的溶液 pH 会影响 MO 分子的化学性质和水凝胶的性质。因此,研究溶液的 pH 值对吸附剂的吸附性能影响有重要作用。本研究用 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L 的氢氧化钠调节 MO 溶液的 pH,探讨 25℃ 下 CPNMA 对

pH 为 1~12 的 MO 溶液的吸附行为,如图 7 所示。

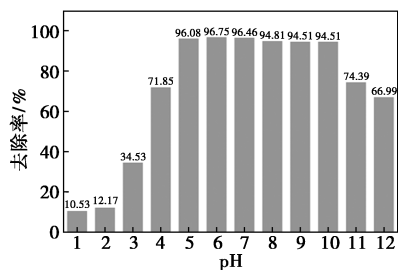


图 7 溶液 pH 对 CPNMA 吸附 MO 的影响

由图 7 可见,随着 pH 的升高,去除率呈升高、平缓下降的趋势。CPNMA 对 pH 为 5~10 范围内的 MO 溶液有良好的吸附效果,该范围涵盖了大多数染料废水的 pH 值。溶液 pH 为 6 时 CPNMA 对 MO 的去除率最高,这是因为在弱酸性条件下,水凝胶上的羟基发生质子化而带正电荷并与 MO 产生静电作用,再加上水凝胶上的季铵盐与 MO 的磺酸基也会发生静电作用,所以吸附效果好。但随着 pH 的降低,MO 分子上的磺酸基开始发生质子化,使得静电作用变弱,吸附量下降。MO 的解离常数 $pK_a = 3.4$,因此当溶液 pH 小于 3.4 时,MO 分子中的磺酸基与氢离子结合成磺酸,减弱水凝胶与 MO 分子之间的静电作用^[27]。又因为 MO 溶液在 pH 小于 3.1 时偶氮的氮原子发生质子化而使 MO 分子产生互变异构平衡,使得二甲氨基失去质子^[28],可与水凝胶产生一定的排斥力,进一步减少水凝胶对 MO 的吸附量,所以在 pH 为 1~3 时去除率很低。在强碱性条件下,溶液中的 OH^- 与 MO 竞争水凝胶的吸附位点,并且季铵盐在强碱作用下会产生季铵碱 $R_4N^+ OH^-$,使得静电作用减少,因此在 pH 大于 10 的条件下吸附效果变差。综上所述,pH = 5~10 时水凝胶对 MO 的吸附效果较好。根据测量可得 20 mg/L 的 MO 溶液的 pH 约为 6.2,所以在实验中不改变原溶液的 pH 值便可得到较高的吸附效果。

3.5 吸附温度的影响

温度对 CPNMA 吸附 MO 的影响如图 8 所示,

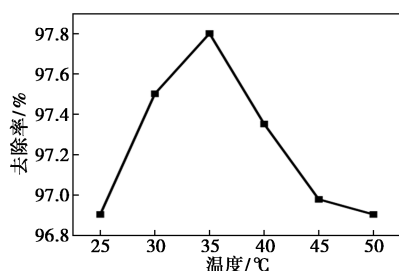


图 8 温度对 CPNMA 吸附 MO 的影响

CPNMA 吸附 MO 的最佳温度为 35°C。温度是物理吸附的主要影响因素之一。吸附温度增加有利于促进染料分子的不规则运动,从而增强了与吸附剂分子间的碰撞和相互作用^[29]。但温度过高时,过快的分子运动减弱碰撞几率进而造成吸附容量的降低。

3.6 吸附机理

综合以上实验可以发现,CPNMA 的吸附机理包括氢键、静电作用、范德华力、 $n-\pi$ 相互作用、表面吸附和孔隙填充。CPNMA 对 MO 的吸附机理如图 9 所示。

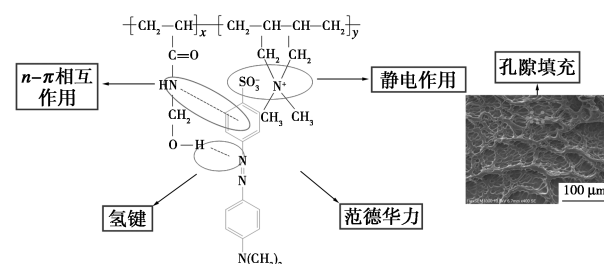


图 9 CPNMA 对 MO 的吸附机理

根据水凝胶的 SEM 图可以看出水凝胶表面粗糙、多孔,使得甲基橙可以通过孔隙填充吸附到水凝胶上。CPNMA 上带正电的季铵基团与 MO 带负电荷的磺酸基通过静电作用相互吸引。并且 CPNMA 上的羟基与 MO 分子上的 N 产生氢键,进一步增强了吸附作用。CPNMA 与 MO 还存在 $n-\pi$ 相互作用,即酰胺 N 上的孤对电子离域到甲基橙的芳香环 π 轨道上产生弱的作用力。除此之外,根据相关文献可以发现分子之间还可能存在利用范德华力来促进吸附效果^[30]。因此,CPNMA 对 MO 呈现出优良的吸附效果。根据吸附动力学和吸附等温线的拟合结果,该吸附过程的速率受颗粒内扩散、颗粒外扩散及化学吸附共同控制,且 CPNMA 对 MO 的吸附是比较容易的。

4 结论

本研究采用水溶液聚合法制备了 CPNMA,并分析了其对废水中 MO 的吸附效果及吸附机理。

(1) 通过 SEM、FT-IR、XPS 表征手段,证实了甲基橙成功吸附在了水凝胶上,根据综合分析,说明了 CPNMA 的吸附机理包括氢键、静电作用、范德华力、 $n-\pi$ 相互作用,表面吸附和孔隙填充。

(2) 通过 TG-DTG 曲线的 4 个阶段可以发现,CPNMA 在温度超过 149.6°C 时水凝胶的官能团开始发生变化,因此 CPNMA 在废水处理中具有良好的热稳定性。

(3) 根据吸附动力学的研究表明, CPNMA 对 MO 的吸附行为遵循拟二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型, 吸附平衡时间为 960 min, 理论最大吸附量为 371.6 mg/g。并证实 CPNMA 对 MO 的吸附速率由颗粒外扩散、颗粒内扩散和化学吸附共同控制。

(4) 通过分析吸附温度、溶液 pH 对 CPNMA 吸附 MO 的影响发现, 吸附温度为 35℃ 时 CPNMA 对 MO 的吸附效果最佳。CPNMA 在较宽的 pH 范围内 (5~10) 对甲基橙保持着良好的吸附效果。

综合以上表明, CPNMA 具有良好的吸附容量和热稳定性, 在高效去除染料废水方面具有潜在应用前景。在接下来的研究中还需进一步研究水凝胶的生物降解性和提高耐盐性, 以提高在实际应用中的价值。

参考文献

- [1] Bafana A, Devi S S, Chakrabarti T. Azo dyes: Past, present and the future [J]. *Environmental Reviews*, 2011, 19: 350-371.
- [2] Khan R, Bhawana P, Fulekar M H. Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: A review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2013, 12(1): 75-97.
- [3] Sandhya S. Biodegradation of azo dyes under anaerobic condition: Role of azoreductase [J]. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2010, 9: 39-57.
- [4] 郭鸣凤. 超声雾化 N-羟甲基丙烯酰胺用于老化纸张的增强修复研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- [5] 李顺, 兰支利, 尹笃林, 等. 木器漆用自交联改性苯丙乳液的合成以及性能研究 [J]. *涂料工业*, 2012, 42(7): 26-30.
- [6] 李晓林, 成晓莉, 李琳, 等. N-羟甲基丙烯酰胺在棉织物抗菌整理中的应用 [J]. *材料导报*, 2015, 29(20): 23-27.
- [7] 胡政. 一种基于 DMDAAC 的阳离子型水凝胶的合成研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2022.
- [8] 罗朝仁. 聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成与应用研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [9] Liu J S, Ma S, Zang L J. Preparation and characterization of ammonium-functionalized silica nanoparticle as a new adsorbent to remove methyl orange from aqueous solution [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 393-398.
- [10] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析 (第三版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [11] Singh S K, Das A. The $n-\pi^*$ interaction: A rapidly emerging non-covalent interaction [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17: 9596.
- [12] 邓麦村, 金万勤. 膜技术手册 (上册) (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.
- [13] 王琪, 徐僖. P(MMA-MAA)/PEO 氢键复合物的 FT-IR 和 XPS 研究 [J]. *自然科学进展*, 1991, (1): 45-56.
- [14] Wang J, Tan Y F, Yang H J, et al. On the adsorption characteristics and mechanism of methylene blue by ball mill modified biochar [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 21174.
- [15] Maiti N, Thomas S, Debnath A, et al. Raman and XPS study on the interaction of taurine with silver nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(61): 56406-56411.
- [16] Vilcu R, Irinei F, Ionescu-Bujor J, et al. Kinetic parameters obtained from TG and DTG curves of acrylamide-maleic anhydride copolymers [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1985, 30: 495-502.
- [17] 严秋玲, 龚玉娇, 殷先泽, 等. 季铵化聚砷/改性蒙脱土阴离子交换膜的制备与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(4): 168-172, 178.
- [18] 杨羽佳. 生物炭制备及对铅酸蓄电池厂废水中 Pb^{2+} 吸附动力学研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2022.
- [19] 杜爱华, 刘双喜, 牛斌. 废橡胶热解与热能利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [20] Liu Q, Xia N, Wan W J, et al. Selective capture of toxic anionic dyes of a novel prepared DMDAAC-grafted chitosan/genipin/cellulose hydrogel beads with antibacterial activity [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 189: 722-733.
- [21] Yao C C, Chen T J. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 119: 87-92.
- [22] Malash G F, El-Khaiary M I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3): 256-263.
- [23] Yu F, Li Y, Huang G Q, et al. Adsorption behavior of the antibiotic levofloxacin on microplastics in the presence of different heavy metals in an aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127650.
- [24] Viegas R M C, Campinas M, Costa H, et al. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes [J]. *Adsorption*, 2014, 20(5/6): 737-746.
- [25] 高廷耀, 顾国维, 周琪. 水污染控制工程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [26] Al-Ghouti M A, Da'ana D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122383.
- [27] 马金珍. 果皮材料的改性制备及其对废水中甲基橙和 Cr(VI) 的吸附研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [28] 童沈阳. 甲基橙在酸性溶液中的变色机理 [J]. *化学通报*, 1980, (3): 32-37.
- [29] 王丽琼, 李霞, 侯淋, 等. 玉米芯-环糊精交联复合材料对染料分子的吸附性能 [J]. *应用化工*, 2024, 53(1): 10-14.
- [30] Adeoye J B, Balogun D O, Etemire O J, et al. Rapid adsorptive removal of eosin yellow and methyl orange using zeolite Y [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 21373. ■