

基于静电作用选择性吸附染料的超分子凝胶剂

刚恺悦¹, 张宝浩¹, 马宁², 张宝^{1*}, 宋健^{1*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2. 天津大学 理学院, 天津 300350)

摘要: 设计、合成了一系列季铵盐型凝胶剂, 仅通过调控季铵盐烷基侧链的长度, 可得到两种自组装模式不同的凝胶剂。通过 FTIR、XRD 研究了甲苯干凝胶的自组装模式。结果表明, 这两种干凝胶具有相反的表面 Zeta 电位, 通过静电作用实现了对阴离子染料的选择吸附。在二元阴阳离子混合染料水溶液中, 表面带有负电荷的干凝胶可优先捕获阳离子染料, 而表面带有正电荷的干凝胶可捕获阴离子染料。特别是表面带有负电荷的干凝胶对龙胆紫表现出优异的吸附性能, 在 60 min 左右的平衡吸附量高达 1313.16 mg/g。将凝胶剂负载于三聚氰胺海绵骨架表面, 得到的改性三聚氰胺海绵吸附染料种类与对其改性的干凝胶保持一致, 且对染料的吸附量均明显高于干凝胶的吸附量, 尤其是对龙胆紫的吸附量提升至 2488.22 mg/g。

关键词: 季铵盐型凝胶剂; 选择性吸附; 表面改性; 染料; 水处理技术

中图分类号: X703; TQ427.26; O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2328-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Supramolecular gelators for selective adsorption of dyes based on electrostatic interaction

GANG Kaiyue¹, ZHANG Baohao¹, MA Ning², ZHANG Bao^{1*}, SONG Jian^{1*}

(1. Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: A series of quaternary ammonium salt-type gelators were designed and synthesized, and two types of gelator with different self-assembly modes could be obtained only by quaternary alkyl side chain length modulation. The self-assembly patterns of toluene xerogels were then investigated by FTIR and XRD. The results showed that two xerogels synthesized had opposite surface Zeta potentials and achieved selective adsorption of anionic and cationic dyes through electrostatic interaction. In binary anionic-cationic mixed dye aqueous solutions, the xerogel with negative surface charges preferentially captured cationic dyes, while that with positive surface charges preferred anionic dyes. Furthermore, the negatively charged xerogel exhibited excellent adsorption activity for crystal violet, with an equilibrium adsorption capacity up to 1313.16 mg/g in ~60 min. The dye selectivity of modified melamine sponge, synthesized *via* loading the gelators on the surface of melamine sponge skeleton, was consistent with that of the xerogel used for modification. Moreover, the dye adsorption capacities of the modified melamine sponge were all significantly improved in comparison to those of the xerogels, especially that for crystal violet reached up to 2488.22 mg/g.

Key words: quaternary ammonium salt-type gelators; selective adsorption; surface modification; dyes; water treatment technology

全球每年使用超 1.0×10^4 种约 7.0×10^5 t 不同的染料和颜料^[1]。水体中大量的不可降解染料会导致水体生物光合效率降低^[2], 对海洋生物及人类造成

危害^[3]。合成染料具有稳定的化学性质^[4], 所以传统废水处理技术如离子交换、混凝、光催化降解等无法对染料废水进行有效脱色^[5-7]。吸附法对各种可溶

收稿日期: 2022-04-22; 定用日期: 2022-05-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220382

基金项目: 国家自然科学基金 (21676185)

作者简介: 刚恺悦 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: kygang@tju.edu.cn。联系人: 张宝 (1976—), 男, 副教授, E-mail: baozhang@tju.edu.cn; 宋健 (1969—), 男, 教授, E-mail: songjian@tju.edu.cn。

性染料的脱色效果最好^[8]。多孔海绵因价格低廉、孔隙率高、机械性能强等特点, 在水修复领域备受关注^[9-11]。但其吸附能力低、选择性差, 应用受到了限制。表面改性可以提升海绵的吸附能力, 其中, 应用最广泛的改性方法是浸涂法^[12-14], 关于海绵从水中吸附染料的研究并不多^[15]。

近年来, 超分子凝胶作为经济、高效的水溶性染料吸附剂备受关注^[16-18], 其三维纤维网络结构提供了大的表面积和丰富的吸附位点, 从而快速有效地吸附染料^[19-21]。例如: DENG 等^[22]证明了由超支化聚醚胺 (hPEA) 与三甲氧基硅烷一锅法水解制备的新型杂化水凝胶 (SiO_{1.5}-hPEAs-Gels) 可选择性吸附水体中的阴离子染料玫瑰红、甲基橙以及中性染料中性红, 而对阳离子染料亚甲基蓝和罗丹明 6G 吸附能力很低。CHENG 等^[23]通过羧基功能化的咪唑基材料在二甲基亚砜 (DMSO)/H₂O 混合溶剂中构建的超分子凝胶, 在 10 min 内从水中吸附了 80% 的阴离子染料曙红 Y。HAN 等^[24]制备了 D-葡萄糖缩醛基衍生物与脂肪酸复配的双组分水凝胶 C6-A18 及其同分异构体 D6-B18, 其干凝胶通过静电相互作用实现了对阴阳离子染料的选择性吸附, 在 24 h 内对龙胆紫的吸附量为 1093.3 mg/g, 但该系列干凝胶存在吸附速率慢, 且吸附量有限的问题。之前的研究发现^[14,25-26], 改性三聚氰胺海绵对染料的去除作用均来自于对其进行改性的材料, 而三聚氰胺海绵本身对染料无吸附作用。三聚氰胺海绵的三维骨架结构为对其改性的材料提供了一个良好的模板, 有助于提高材料与水溶液的接触面积。例如: WAN 等^[25]将亲水性的 MoS₂ 包覆在三聚氰胺海绵骨架上制备改性材料 SMS2, MoS₂ 在三聚氰胺海绵骨架的表面上易于聚集和组装, 极大增加了 MoS₂ 与水的接触界面, SMS2 吸附 12 min 后, 甲基橙溶液颜色由橙色变为无色, 而甲基橙溶液中未发现原始三聚氰胺海绵的脱色现象, 说明 SMS2 对甲基橙的有效去除主要来自于 MoS₂。颜汝玉等^[26]将 3,6-二氧杂辛胺接枝到 D-葡萄糖缩醛基衍生物侧链上, 并与石胆酸进行复配得到双组分凝胶剂 AO6S。通过将凝胶剂负载到三聚氰胺海绵上可选择性吸附阳离子染料, 但无法吸附阴离子染料, 且吸附量较低, 对龙胆紫的吸附量仅为 754.68 mg/g。所以, 选取三聚氰胺海绵作为固体载体是可行的。

本文拟设计、合成一系列季铵盐型凝胶剂, 通过调控烷基侧链的长度来实现对阴阳离子染料的选择性吸附。此外, 以市售的三聚氰胺海绵为固体载体, 采用浸渍法将凝胶剂负载于三聚氰胺海绵骨架表面, 并用于阴阳离子染料的选择性吸附。本文为实现含阴阳离子染料废水的处理提供了一种经济、有效的途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

D-葡萄糖酸内酯、3,4-二甲基苯甲醛、浓盐酸 (质量分数为 37.5%)、3-二甲氨基丙胺、4-二甲氨基吡啶 (DMAP)、溴代正辛烷、溴代十六烷、十二烷基硫酸钠 (SLS), AR, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 各种有机溶剂, AR, 天津市元立化工有限公司; 龙胆紫 (CV)、罗丹明 6G (R6G), AR, 天津索罗门生物科技有限公司; 酸性红 87 (AR87)、甲基橙 (MO), AR, 天津希恩思奥普德科技有限公司; 三聚氰胺海绵, 密度为 9 mg/cm³, 上海倍优建材有限公司。

Varian Inova 500 MHz 核磁共振波谱仪, 美国 Varian 公司; TOF-Q II 分辨质谱仪、Nicolet IS5 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; S-4800 场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; MiniFlex 600 X 射线衍射仪, 日本理学株式会社; Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计, 安捷伦科技(中国)有限公司; Zetasizer Nano ZS90 纳米粒度电位分析仪, 英国 Malvern 仪器有限公司。

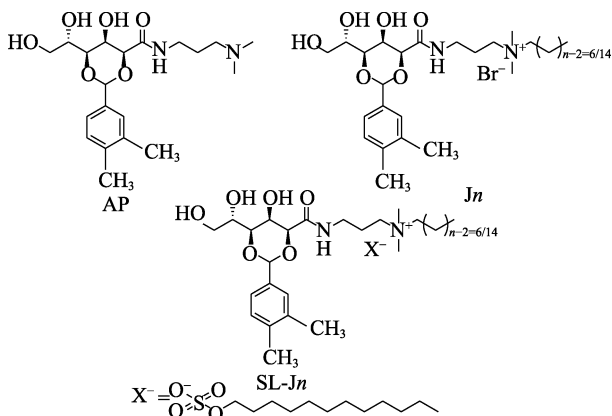
1.2 制备

1.2.1 凝胶剂的合成

在本课题组之前工作的基础上^[24], 设计、合成 2,4-(3,4-二甲基苯亚甲基)-N-(3,3-二甲氨基丙基)-D-葡萄糖酰胺 (AP)。将 3.96 g (0.01 mol) AP 和 50 mL 乙腈搅拌均匀后逐滴加入 1.93 g (0.01 mol) 溴代正辛烷或 3.05 g (0.01 mol) 溴代十六烷, 加热回流反应 48 h。反应液抽滤后, 滤液旋蒸除去溶剂, 所得粗品用乙酸乙酯 (3 × 100 mL) 洗涤, 60 °C 干燥 24 h 得产物二甲基辛基-{3-[2,4-(3,4-二甲基苯亚甲基)-D-葡萄糖酰胺基]}-丙基溴化铵 (J8) 或二甲基十六烷基-{3-[2,4-(3,4-二甲基苯亚甲基)-D-葡萄糖酰胺基]}-丙基溴化铵 (J16)。

将 Jn (n=8 或 16) 中的卤素阴离子置换为十二烷基硫酸根阴离子, 得到新的凝胶剂 SL-Jn。向装有磁力搅拌的 500 mL 圆底烧瓶中加入 2.88 g (0.01 mol) SLS 和 150 mL 无水乙醇, 待 SLS 完全溶解后加入 5.90 g J8 或 7.02 g J16 (0.01 mol), 65 °C 反应 4 h。将反应液过滤取滤液进行旋蒸, 将所得粗品用蒸馏水 (50 mL × 3 次) 进行洗涤, 70 °C 干燥 48 h 得产物二甲基辛基-{3-[2,4-(3,4-二甲基苯亚甲基)-D-葡萄糖酰胺基]}-丙基十二烷基硫酸铵 (SL-J8) 或二甲基十六烷基-{3-[2,4-(3,4-二甲基苯亚甲基)-D-葡萄糖酰胺基]}-丙基十二烷基硫酸铵 (SL-J16)。

合成物质的结构式如下所示:



凝胶剂 SL-J8, 熔点为 101.5~102.3 °C。核磁数据如下：¹HNMR (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 7.52 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.27 (dd, *J* = 7.6、2.0 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.58 (s, 1H), 4.73 (dd, *J* = 7.1、5.0 Hz, 2H), 4.49 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H), 4.36 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 3.99 (dt, *J* = 7.7、1.5 Hz, 1H), 3.76 (dd, *J* = 8.7、1.3 Hz, 1H), 3.66 (s, 1H), 3.56 (ddd, *J* = 11.0、5.8、2.8 Hz, 1H), 3.42 (dt, *J* = 11.1、5.5 Hz, 1H), 3.31~3.10 (m, 6H), 2.96 (s, 6H), 2.23 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H), 1.91~1.75 (m, 2H), 1.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.46 (q, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.24 (d, *J* = 1.5 Hz, 28H), 0.85 (td, *J* = 7.0、3.8 Hz, 6H); ¹³CNMR (126 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 169.60, 137.39, 136.34, 136.24, 129.57, 128.31, 124.71, 100.45, 80.84, 79.75, 69.80, 66.14, 63.66, 63.20, 63.16, 61.75, 35.91, 32.01, 31.90, 29.78, 29.74, 29.50, 29.44, 29.24, 29.19, 26.55, 26.25, 23.28, 22.81, 22.77, 22.37, 20.13, 19.93, 14.68。MS, *m/z*: [C₄₀H₇₄N₂SO₁₀+Na]⁺计算值为 797.4998; 测试值为 797.4930。

凝胶剂 SL-J16 的熔点为 118.5~119.6 °C, 核磁数据如下：¹HNMR (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 7.52 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H), 7.33~7.26 (m, 2H), 7.13 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.58 (s, 1H), 4.76~4.70 (m, 2H), 4.48 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H), 4.36 (s, 1H), 3.99 (dd, *J* = 8.5、2.4 Hz, 1H), 3.76 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 3.66 (s, 1H), 3.59~3.54 (m, 1H), 3.42 (dt, *J* = 11.2、5.7 Hz, 1H), 3.31~3.09 (m, 6H), 2.96 (s, 6H), 2.23 (d, *J* = 8.9 Hz, 6H), 1.91~1.76 (m, 2H), 1.67~1.57 (m, 2H), 1.47 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.24 (d, *J* = 3.9 Hz, 44H), 0.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H); ¹³CNMR (126 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 169.59, 137.38, 136.33, 136.24, 129.56, 128.31, 124.72, 100.45, 80.84, 79.74, 69.79, 66.13, 63.64, 63.20, 61.73, 50.74, 35.90, 32.01, 29.78, 29.61, 29.51, 29.44, 29.43, 29.26, 26.56, 26.25, 23.28, 22.82, 22.38, 20.13, 19.93, 14.68。MS, *m/z*: [C₄₈H₉₀N₂SNaO₁₀+Na]⁺计算值为 909.6198; 测试值为 909.6145。

1.2.2 改性三聚氰胺海绵的制备

将三聚氰胺海绵 (MS) 切成 1 cm³ 的立方体, 用蒸馏水和无水乙醇超声洗涤后放入烘箱 60 °C 干

燥 24 h, 备用。通过控制凝胶剂的质量浓度来控制 MS 骨架上凝胶剂的均匀性, 发现当凝胶剂在甲醇中的质量浓度为 2 g/L 时, MS 上负载的凝胶剂较均匀。所以, 以此质量浓度来制备改性三聚氰胺海绵。将 SL-*Jn* 凝胶剂和甲醇在 65 °C 下加热搅拌制成质量浓度为 2 g/L 的溶液, 取 10 块已处理的 MS 加入到 50 mL 该溶液中, 在 65 °C 下加热搅拌 45 min 后取出, 在 60 °C 下干燥 12 h, 得到改性三聚氰胺海绵 SMS-*Jn*, 称量, 1 cm³ MS 负载 2.01 mg 的凝胶剂。

1.3 化合物的表征与凝胶性能测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法对凝胶剂进行了 FTIR 测试, 波数范围: 4000~400 cm⁻¹。XRD 测试条件: 靶材 Cu, 步长速度 0.2°, 扫描范围 2θ=2°~27°。将 20 mg 凝胶剂加入到装有 1 mL 测试溶剂 (蒸馏水、甲苯、苯、对二甲苯、硝基苯、DMSO、甲醇或正己烷) 的试管中, 加热溶解后冷却至室温。在倒置试管时没有液体流动的准固体状态即被确认形成凝胶。

1.4 染料吸附实验

1.4.1 标准曲线的绘制

通过紫外-可见分光光度法测定染料溶液的质量浓度。CV、R6G、AR87、MO 的紫外-可见最大吸收波长分别约为 584、526、516、464 nm。CV 的标准曲线: 配制一系列质量浓度梯度为 20、40、60、80 和 100 mg/L 的标准溶液, 用紫外-可见-近红外分光光度计测定标准溶液的吸光度, 以质量浓度为横坐标 (mg/L)、最大吸收波长所对应的吸光度为纵坐标拟合出 CV 的标准曲线。R6G、AR87 以及 MO 的标准曲线均用此法绘制, 拟合所得标准曲线见表 1, *x* 为质量浓度 (mg/L), *y* 为吸光度。

表 1 不同染料的标准曲线
Table 1 Standard curves of different dyes

染料	标准曲线
CV	$y=0.00479x-3.18\times 10^{-4}, R^2=0.99967$
R6G	$y=0.01444x+5.261\times 10^{-2}, R^2=0.99814$
AR87	$y=0.00998x+3.23\times 10^{-3}, R^2=0.99999$
MO	$y=0.0073x+1.73\times 10^{-3}, R^2=1.00000$

1.4.2 染料的选择性吸附

干凝胶通过相应凝胶剂的甲苯凝胶 (20 mg 凝胶剂在 1 mL 甲苯中加热至沸腾后冷却至室温) 在 50 °C 下干燥 72 h 制得。将阳离子染料按照质量比为 1:1 配制混合染料水溶液, 染料质量浓度均为 50 mg/L。将 5 mg 干凝胶浸入 5 mL 染料溶液中静置 12 h, 将吸附后的染料水溶液进行离心, 取上清液进行吸光度测试。所有染料吸附实验的数据均在 3 组平行实验的基础上得出。吸附率的计算按式 (1) 进行:

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: R 为吸附率, %; ρ_0 和 ρ_e 分别为溶液中染料的初始质量浓度和吸附后的平衡质量浓度, mg/L。

1.4.3 染料吸附动力学测试

配制起始质量浓度为 2 g/L 的染料溶液 (起始浓度足够大), 将 5 mg 干凝胶置于 5 mL 的染料溶液中, 每隔一定时间取上清液稀释一定倍数后测试其吸光度, 计算吸附量。平衡吸附量为 q_e (mg/g), 按式 (2) 进行计算:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{M} \quad (2)$$

式中: ρ_0 和 ρ_e 分别为溶液中染料的初始质量浓度和吸附后的平衡质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; M 为干凝胶的质量, g。

1.4.4 染料的平衡吸附量测试

分别将 5 mg 干凝胶和负载 20 mg 凝胶剂的三聚氰胺海绵置于 5 mL 质量浓度为 2 g/L 的染料溶液中, 静置 12 h, 测试吸光度, 并计算平衡吸附量。

2 结果与讨论

2.1 凝胶性能

首先用加热-冷却法研究了所制备的凝胶剂在 9 种溶剂中的凝胶性能, 结果列在表 2 中。

表 2 凝胶剂 J_n 和 $SL-J_n$ 的凝胶性能

Table 2 Gelation properties of gelators J_n and $SL-J_n$

	凝胶剂			
	J8	SL-J8	J16	SL-J16
蒸馏水	S	I	S	I
苯	I	TG (0.83, 70.1)	I	TG (0.55, 71.3)
甲苯	I	TG (0.73, 80.1)	I	TG (0.45, 82.3)
对二甲苯	I	TG (1.09, 89.1)	I	TG (0.59, 93.6)
硝基苯	S	TG (1.82, 103.5)	S	TG (1.90, 104.3)
DMSO	S	S	S	S
甲醇	S	S	S	S
正己烷	I	I	I	I

注: I 表示不溶; S 表示溶解; TG 表示形成透明凝胶。括号中数字分别为最低凝胶浓度 (体积分数, %) 和相转变温度 (°C)。

由表 2 可知, $SL-J_n$ 和 J_n 可以在极性较强的溶剂 DMSO 和甲醇中形成均匀的溶液, 而在极性较弱的正己烷中则不溶。 $SL-J_n$ 在芳烃中表现出良好的凝胶能力, 可以在苯、甲苯、对二甲苯以及硝基苯中形成透明凝胶, 而 J_n 则无法在芳烃中形成凝胶。最

重要的是, J_n 在水中可以形成均匀的溶液, 而 $SL-J_n$ 在水中不溶。这表明阴离子不仅改变了凝胶剂的溶解性, 而且改变了组装性能, 改善了凝胶性能。可能是由于十二烷基硫酸根阴离子的引入增加了凝胶剂的亲油性, 使其在有机溶剂中更容易组装成超分子聚集体, 且提高了凝胶剂的疏水性, 从而更难溶于水。在芳烃溶剂中, $SL-J16$ 比 $SL-J8$ 的最低凝胶浓度更小, $SL-J16$ 比 $SL-J8$ 的凝胶能力更强。这可能是由于侧链长度的增加使凝胶剂更易溶于芳烃溶剂, 从而增强了自组装纤维的驱动力 (范德华力) [27]。

2.2 自组装模式研究

凝胶剂 $SL-J8$ 与 $SL-J16$ 在芳烃溶剂中表现出良好的凝胶性能, 所以对 $SL-J8$ 与 $SL-J16$ 的自组装模式进行了探究。为探究凝胶形成的主要驱动力, 对 $SL-J8$ 以及 $SL-J16$ 凝胶剂粉末以及甲苯干凝胶 (体积分数为 2%) 进行了 FTIR 测试, 结果如图 1 所示。

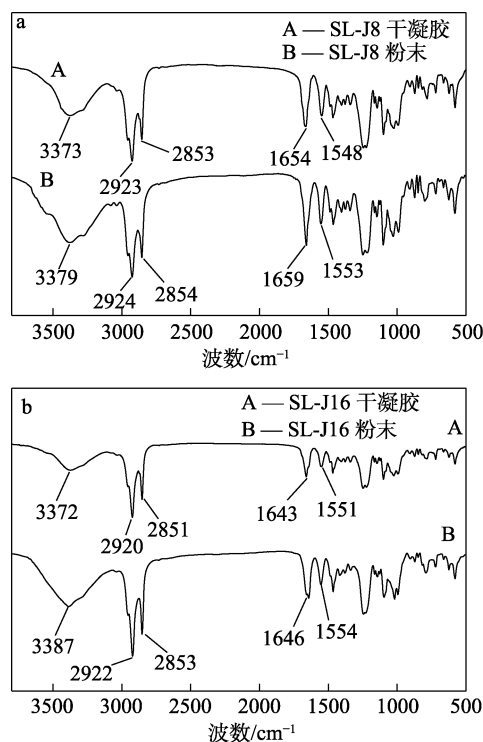


图 1 $SL-J8$ 与 $SL-J16$ 粉末以及干凝胶的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of powders and xerogels of $SL-J8$ and $SL-J16$

从图 1 可以观察到, $SL-J8$ ($SL-J16$) 粉末在 3379 cm^{-1} (3372 cm^{-1}) 处出现 O—H 和 N—H 键的振动叠加吸收峰, 而在干凝胶 $SL-J8$ ($SL-J16$) 中相应的吸收峰出现在 3373 cm^{-1} (3372 cm^{-1}) 处。 $SL-J8$ ($SL-J16$) 粉末的酰胺峰带在 1659 和 1553 cm^{-1} (1646 和 1554 cm^{-1}) 处, 而在干凝胶中相应的吸收峰出现在 1654 和 1548 cm^{-1} (1643 和 1551 cm^{-1}) 处。这些数据表明, 2 种干凝胶的 O—H (N—H) 以及酰胺峰带的吸收峰都发生了红移, 发生了氢键作用, 所以凝胶形

成的主要驱动力之一是氢键作用^[27]。SL-J8 (SL-J16) 粉末上 CH₂ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰出现在 2924 和 2854 cm⁻¹ (2922 和 2853 cm⁻¹) 处, 而在干凝胶中相应的峰出现在 2923 和 2853 cm⁻¹ (2920 和 2851 cm⁻¹) 处, 说明烷基链之间也存在范德华力作用。由前期工作可知, π-π 堆积也是此类凝胶剂自组装过程中的主要驱动力之一^[24]。

对 SL-J8 和 SL-J16 干凝胶进行了 XRD 分析, 探究凝胶剂分子的堆积模式, 结果如图 2 所示。

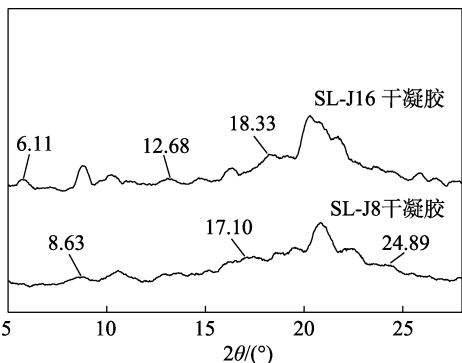


图 2 SL-J8 以及 SL-J16 干凝胶的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of SL-J8 and SL-J16 xerogels

由图 2 可知, SL-J8 和 SL-J16 甲苯干凝胶分别在 2θ=8.63°、17.10°、24.89°以及 6.11°、12.68°、18.33° 处各出现 3 个峰。经过布拉格方程计算, 可得晶面

间距分别为 10.19、5.18、3.57 以及 14.46、6.98、4.83 nm, 且比值均接近 1 : 1/2 : 1/3, 表明分子为层状堆积, 层间距分别为 10.19 和 14.46 nm^[28]。

通过测定 Zeta 电位, 可知 SL-J8 干凝胶的 Zeta 电位为-26.7 mV, 表明其表面带负电荷; 而 SL-J16 干凝胶的 Zeta 电位为+44.6 mV, 表明其表面带有正电荷。

根据对 SL-J8 和 SL-J16 干凝胶的测试分析, 提出了一种 SL-J8 和 SL-J16 在甲苯中可能的自组装模式, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在 O—H 以及 N—H 部分 (氢键供体) 和 C=O 部分 (氢键受体) 之间形成分子间氢键, 相邻的苯环之间产生 π-π 堆积, 这两种驱动力使 SL-J_n 分子组装形成一维纤维。一维纤维通过烷基侧链提供的范德华力进一步缠绕形成层状纤维束, 进而形成三维网络结构将溶剂分子固定于其中形成凝胶。其中, 由于 SL-J16 的侧链有 16 个碳, 比十二烷基硫酸根阴离子的碳链长。因此, 在通过范德华力作用的过程中, SL-J16 的烷基侧链会将十二烷基硫酸根阴离子侧链束缚于其中, 使阳离子裸露在凝胶剂 SL-J16 纤维束表面, 从而干凝胶表面带有正电荷。而 SL-J8 的侧链仅有 8 个碳, 比十二烷基硫酸根阴离子的碳链短。所以在相互作用的过程中 SL-J8 的侧链被束缚于十二烷基硫酸根阴离子侧链内侧。此时阴离子裸露在凝胶剂 SL-J8 纤维束表面, 从而使其表面带有负电荷。

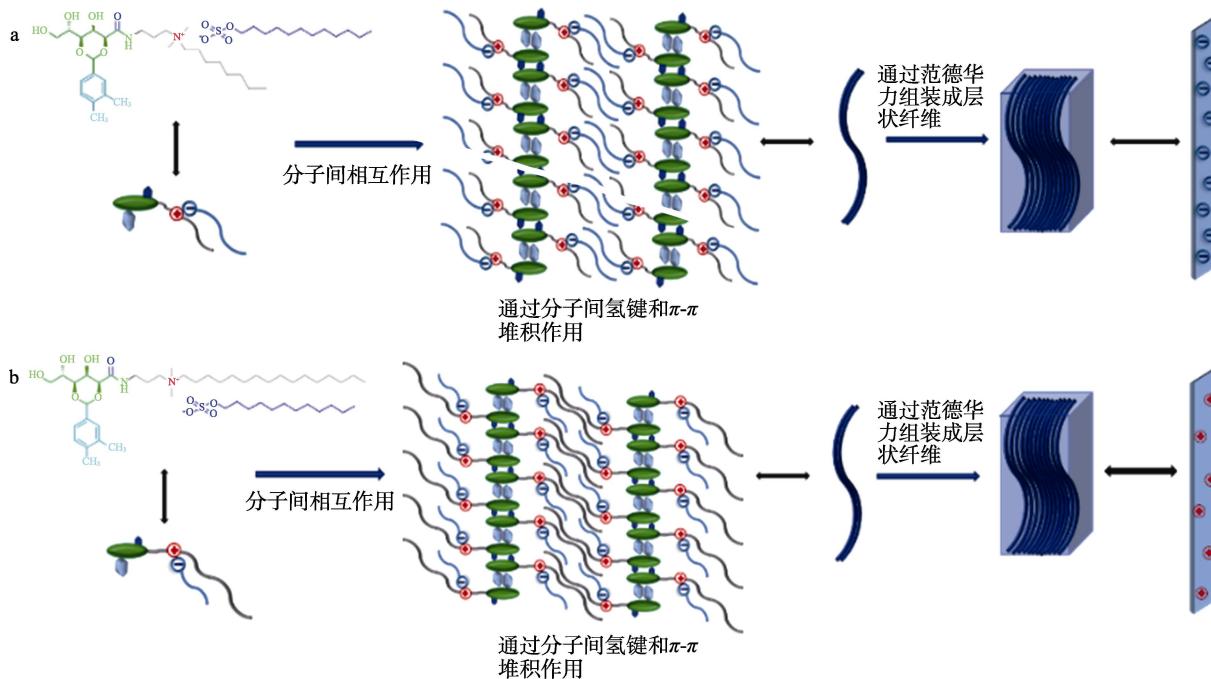
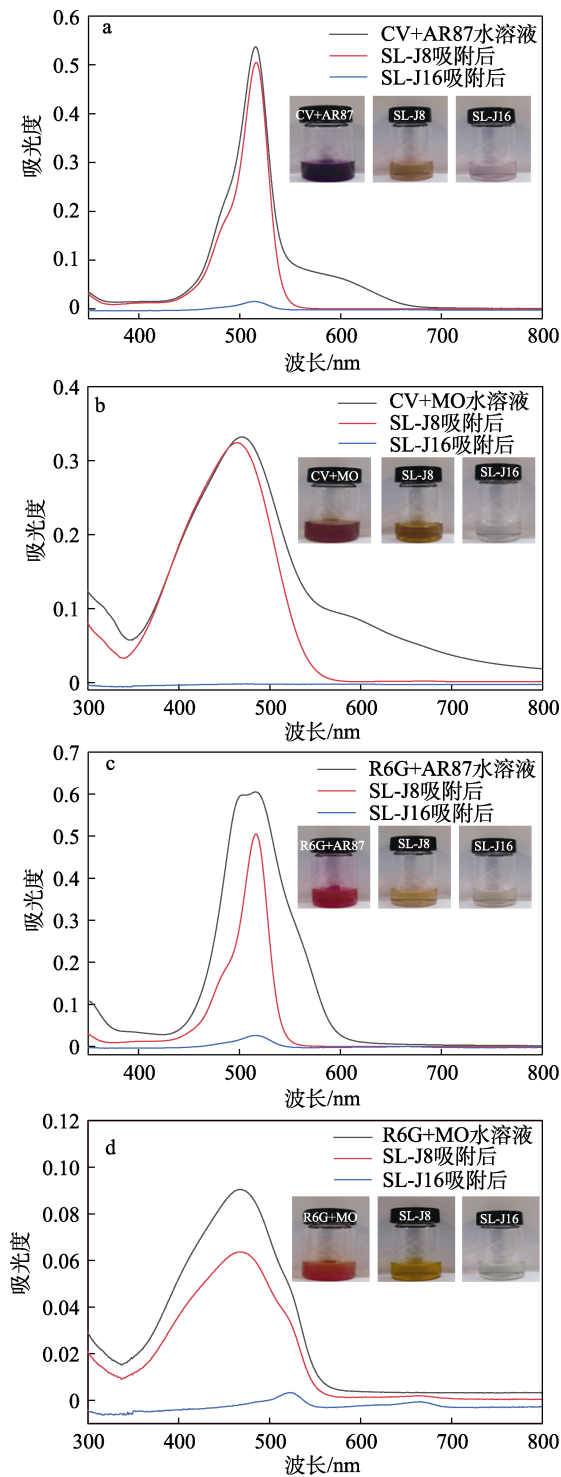


图 3 SL-J8 (a) 和 SL-J16 (b) 凝胶剂在甲苯中的自组装模型
Fig. 3 Self-assembly models of gelators SL-J8 (a) and SL-J16 (b) in toluene

2.3 干凝胶对阴阳离子混合染料的吸附
根据 Zeta 电位测试结果, 可以推测 SL-J8 干凝

胶可以优先从混合染料水溶液中捕获阳离子染料, 而 SL-J16 干凝胶可以优先捕获阴离子染料, 为证明

这一点, 使用二元阴阳离子混合染料水溶液进一步考察干凝胶对阴阳离子染料的吸附选择和分离能力。拍照记录染料溶液吸附前后的颜色变化, 采用紫外-可见分光光度法可以直观监测混合染料水溶液中染料浓度的变化, 结果如图 4 所示。



a—CV+AR87; b—CV+MO; c—R6G+AR87; d—R6G+MO
图 4 干凝胶吸附混合染料的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of mixed dyes adsorbed by xerogels

由图 4a 可知, 在原始 CV 和 AR87 的混合水溶

液中, 紫外吸收光谱存在 CV (584 nm) 和 AR87 (516 nm) 两个特征峰。经过 SL-J8 吸附后, 可发现 CV 的紫外吸收特征峰 (584 nm) 消失, 且混合染料颜色变为相应阴离子染料 AR87 的颜色。而再经过 SL-J16 吸附后, AR87 的特征峰 (516 nm) 也消失, 混合染料溶液基本变为无色。在其余组分的二元混合染料溶液中亦出现同样结果。图 5 为 SL-J8 和 SL-J16 干凝胶对各染料的吸附率。由图 5 可知, SL-J8 干凝胶对阳离子染料 CV 和 R6G 的吸附率分别达到 100% 和 91.64%; 对阴离子染料 AR87 和 MO 的吸附率分别为 12.45% 和 3.25%。而 SL-J16 干凝胶对 AR87 和 MO 的吸附率分别为 83.74% 和 96.00%, 对 CV 和 R6G 的吸附率分别为 0.79% 和 0.11%。以上结果说明, SL-J16 与 SL-J8 干凝胶具有良好的选择吸附阴阳离子染料的性能, 且 SL-J8 干凝胶可选择吸附阳离子染料, 而 SL-J16 干凝胶可选择吸附阴离子染料。这与 Zeta 电位测试结果一致, 表明静电相互作用可能是凝胶剂吸附染料的主要作用力。

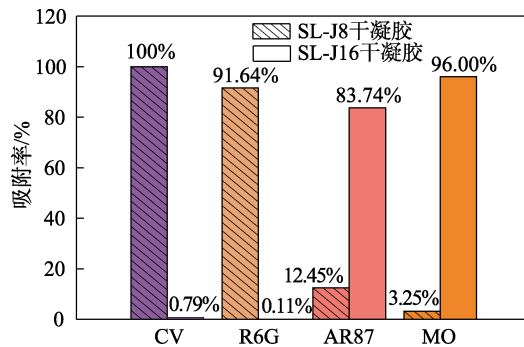


图 5 干凝胶对各染料的吸附率
Fig. 5 Adsorption rate of xerogels for dyes

按 1.4.3 节实验方法对 SL-J8 干凝胶吸附 CV 的过程进行了探究, 考察了时间对吸附过程的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, SL-J8 干凝胶在前 60 min 快速吸附, 基本达到吸附平衡之后进入平缓期, 说明 SL-J8 干凝胶对 CV 的吸附可以迅速完成。

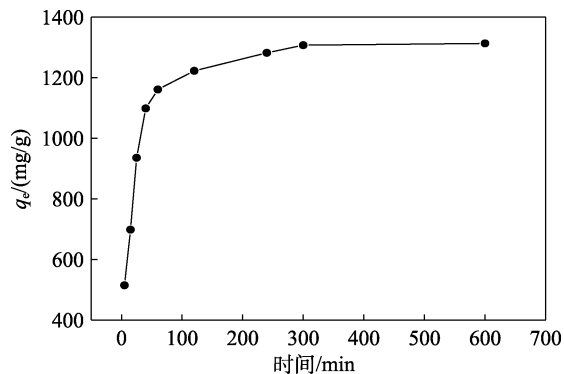


图 6 时间对 SL-J8 干凝胶吸附 CV 的影响

Fig. 6 Effect of time on adsorption of SL-J8 xerogel for CV

为进一步探究凝胶剂对阴阳离子染料的吸附机理,采用两种常见的动力学模型对吸附动力学进行了研究。准一级动力学方程是最常用的,认为吸附过程受扩散步骤控制、单一吸附;准二级动力学方程是基于假定吸附过程受化学吸附机理的控制^[29]。

准一级动力学的线性方程式为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

准二级动力学的线性方程式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2} q_e^2 + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中: q_e 、 q_t 分别为平衡吸附量以及 t 时刻的吸附量, mg/g; K_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min; K_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由图 7 可知, CV 在干凝胶 SL-J8 上的准二级模型的拟合曲线(图 7b, $R^2=0.99809$)比准一级模型(图 7a, $R^2=0.84734$)的线性相关性更好。与准一级动力学模型计算的 q_e (605.17 mg/g) 相比,由准二级动力学模型计算的 q_e (1337.22 mg/g) 更高。结果表明, CV 在干凝胶 SL-J8 上的吸附过程适合用准二级动力学来描述,表明化学吸附是吸附过程的作用之一。

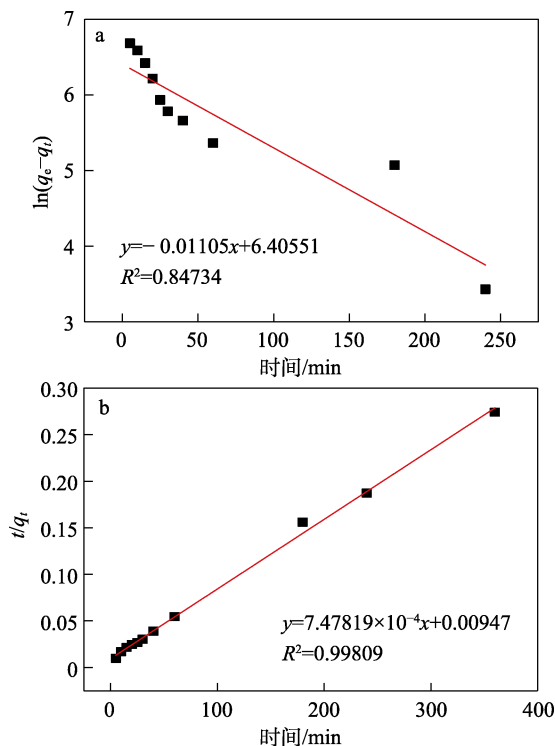


图 7 SL-J8 干凝胶对 CV 吸附的准一级 (a) 和准二级 (b) 动力学曲线

Fig. 7 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) kinetic curves of CV adsorption by SL-J8 xerogel

2.4 改性海绵 SMS-J_n 染料吸附实验研究

为提高染料的吸附性能,本文通过浸渍法将凝

胶剂附着于三聚氰胺海绵骨架表面,制备了改性三聚氰胺海绵 SMS-J_n,并将其应用于染料吸附。

为探究负载机理,对 MS、干凝胶 SL-J8 以及改性三聚氰胺海绵 SMS-J8 进行 FTIR 分析,结果如图 8 所示。

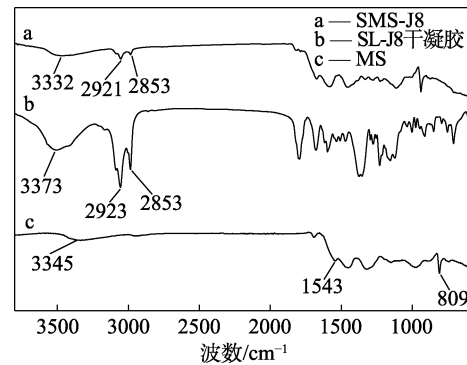


图 8 MS、SMS-J8 和 SL-J8 干凝胶的 FTIR 谱图
Fig. 8 FTIR spectra of MS, SMS-J8 and SL-J8 xerogel

由图 8 可知, MS 在 3345 cm^{-1} 处的吸收峰为仲胺的 N—H 键的伸缩振动, 1543 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=N 键的伸缩振动,而三嗪环的弯曲振动吸收峰出现在 809 cm^{-1} 处。SL-J8 干凝胶在 3373 cm^{-1} 处出现 O—H 和 N—H 键的振动叠加吸收峰, 2923 和 2853 cm^{-1} 处的两个峰对应 SL-J8 干凝胶上 CH_2 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。与 MS 相比, SMS-J8 在 2921 和 2853 cm^{-1} 处出现 SL-J8 干凝胶的 CH_2 伸缩振动特征吸收峰,表明 SL-J8 结合在了三聚氰胺海绵骨架上。且在 SMS-J8 中, N—H 和 O—H 键的伸缩振动吸收峰发生红移,表明凝胶剂通过氢键作用结合在三聚氰胺海绵骨架表面。

此外,按照 1.4.4 节实验方法考察了两种干凝胶和相应的凝胶剂改性海绵的染料吸附能力,结果如图 9 所示。

由图 9 可知, SL-J8 干凝胶对 CV 以及 SL-J16 干凝胶对 MO 的平衡吸附量可分别达 1313.16 和 281.25 mg/g 。MS 对染料几乎无吸附作用,而使用凝胶剂改性后的三聚氰胺海绵都对染料具有吸附效果,且吸附染料种类与对其改性的凝胶剂保持一致。两种改性三聚氰胺海绵的平衡吸附量都比相应凝胶剂的平衡吸附量高,特别是 SMS-J8 对 CV 的吸附量 (2488.22 mg/g , 4.73 mol/mol) 约为 SL-J8 对 CV 吸附量 (1313.16 mg/g , 2.49 mol/mol) 的 2 倍。与文献[26]的工作进行对比,本工作实现了对阳离子染料和阴离子染料的选择吸附;且吸附量也有明显提升,尤其是改性三聚氰胺海绵对 CV 的吸附量从 754.68 mg/g ^[26] 提升至 2488.22 mg/g 。

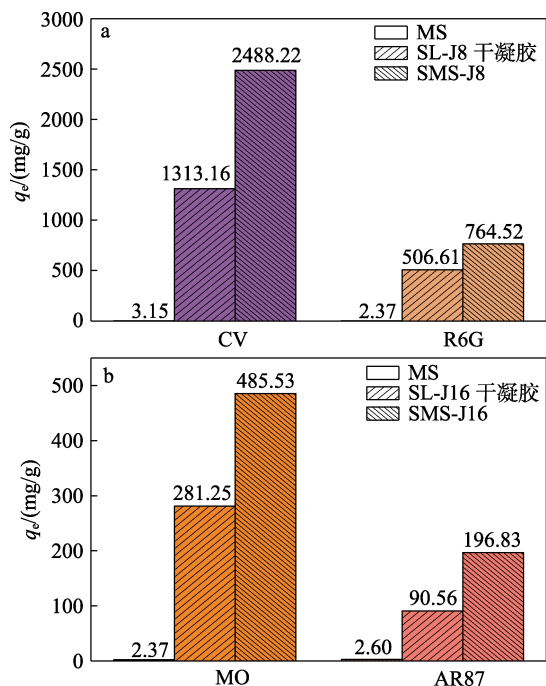
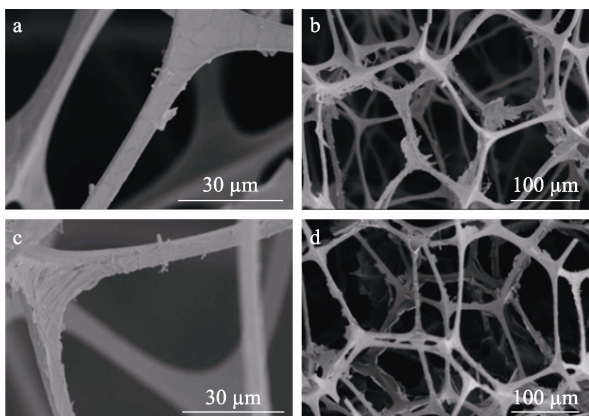


图 9 MS、SL-J8 干凝胶、SMS-J8 吸附 CV、R6G (a) 以及 MS、SL-J16 干凝胶、SMS-J16 吸附 AR87、MO (b) 的平衡吸附量

Fig. 9 Equilibrium adsorption capacity of CV and R6G by MS, SL-J8 xerogel and SMS-J8 (a) as well as AR87 and MO by MS, SL-J16 xerogel and SMS-J16 (b)

为研究凝胶剂改性三聚氰胺海绵可以增加染料吸附量的原因, 通过 SEM 对吸附阳离子染料前后的 SMS-J8 进行分析, 结果如图 10 所示。



a、b—吸附染料前的 SMS-J8; c、d—吸附染料后的 SMS-J8

图 10 吸附染料前、后 SMS-J8 的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of SMS-J8 before and after dye adsorption

图 10a 和 b 显示出凝胶剂可以均匀地附着在三聚氰胺海绵骨架表面上, 且凝胶剂在三聚氰胺海绵骨架上自组装形成针状纤维, 可以裸露出更多的吸附位点, 表明染料吸附量增加可能由于附着在三聚氰胺海绵骨架表面的凝胶剂与染料接触的比表面积明显增大, 裸露出了更多的吸附位点, 增强了凝胶剂和染料分子之间相互作用的结果。图 10c 和 d 表

明, 吸附后的凝胶剂仍可以稳固地附着在三聚氰胺海绵骨架的表面, 说明染料吸附过程中干凝胶不会从三聚氰胺海绵骨架上脱落, 造成二次水体污染。

3 结论

仅通过调控季铵盐基团烷基侧链的长度, 得到碳链长度不同的凝胶剂 SL-J8 和 SL-J16。通过 FTIR、XRD 探究了 SL-J8 与 SL-J16 凝胶剂的自组装模式, 发现其甲苯干凝胶因自组装方式的差异而表现出相反的表面 Zeta 电位。

SL-J16 与 SL-J8 通过静电相互作用对阴阳离子染料表现出选择性吸附的特性。表面带负电荷的 SL-J8 对阳离子染料 CV 以及表面带正电荷的 SL-J16 对阴离子染料 MO 的平衡吸附量分别可达 1313.16 和 281.25 mg/g。SL-J8 干凝胶对 CV 的吸附可以在 60 min 内完成, 且其吸附过程符合准二级动力学模型。

SL-Jn 通过氢键作用附着在三聚氰胺海绵骨架表面得到改性三聚氰胺海绵 SMS-Jn, 增大了凝胶剂的比表面积, 从而提高了凝胶剂对染料的吸附量。特别是, SMS-J8 对 CV 的吸附量高达 2488.22 mg/g (4.73 mol/mol), 约是 SL-J8 干凝胶吸附量 (1313.16 mg/g, 2.49 mol/mol) 的 2 倍。

本研究为实现选择吸附水体中的阴阳离子染料提供了一种有效的途径。由于该系列凝胶剂无法循环使用, 后续可在此基础上展开研究, 如制备一系列含更长碳链的凝胶剂, 减小其在极性溶剂中的溶解度, 便于染料的脱附。

参考文献:

- [1] CHEMIWCHAN J. Economic growth, industrialization, and the environment[J]. *Resource and Energy Economics*, 2012, 34(4): 442-467.
- [2] RODRIGUEZ-COUTO S, OSMA J F, TOCA-HERRERA J L. Removal of synthetic dyes by an eco-friendly strategy[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2009, 9(2): 116-123.
- [3] FORGACS E, CSERHATI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 953-971.
- [4] GUPTA VK, SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2313-2342.
- [5] DUAN A Y (段安阳), LI Z Q (李柱泉), SU Y F (苏扬帆), *et al.* Modification of cellulose nanofiber membrane and its adsorption properties for dyes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2002-2008.
- [6] ZHOU Y B, LU J, ZHOU Y, *et al.* Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252(Pt A): 352-365.
- [7] ADEGOKE K A, BELLO O S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents[J]. *Water Resources and Industry*, 2015, 12: 8-24.
- [8] YAO Y J, XUF F, CHEN M, *et al.* Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(9): 3040-3046.
- [9] LI Z T, WU H T, CHEN W Y, *et al.* Preparation of magnetic superhydrophobic melamine sponges for effective oil-water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 40-50.

- [10] ZHANG X F, SONG L, CHEN X X, *et al.* Zirconium ion modified melamine sponge for oil and organic solvent cleanup[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566: 242-247.
- [11] STEJSKAL J, SAPURINA I, VILCAKOVA J, *et al.* One-pot preparation of conducting melamine/polypyrrole/magnetite ferrosponge[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(2): 1107-1115.
- [12] HICKMAN R, WALLKER E, CHOWDHURY S. TiO₂-PDMS composite sponge for adsorption and solar mediated photodegradation of dye pollutants[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 24: 74-82.
- [13] MALLAKPOUR S, BEHRANVANDE V. Polyurethane sponge modified by alginate and activated carbon with abilities of oil absorption, and selective cationic and anionic dyes clean-up[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 312: 127513.
- [14] ZHOU J, ZHANG Y, JIA G W, *et al.* A multifunctional sponge incorporated with TiO₂ and graphene oxide as a reusable absorbent for oil/water separation and dye absorption[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(10): 4835-4842.
- [15] XU X Q, TIAN M W, QU L J, *et al.* Graphene oxide/chitosan/poly-vinyl-alcohol composite sponge as effective adsorbent for dyes[J]. *Water Environment Research*, 2017, 89(6): 555-563.
- [16] HE M Q (何梦奇), XU J H (徐继红), DUAN X Y (段贤扬), *et al.* Preparation of GO/GA-g-PAMPS composite hydrogels and its adsorption properties for cationic dyes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 924-932.
- [17] GUAN X D, FAN K Q, GAO T Y, *et al.* A novel multi-stimuli responsive gelator based on D-gluconic acetal and its potential applications[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(5): 962-965.
- [18] MONDAL S, DAS S, NANDI A K. A review on recent advances in polymer and peptide hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(6): 1404-1454.
- [19] AMABILINO D B, SMITH D K, STEED J W. Supramolecular Materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(9): 2404-2420.
- [20] APPEL E A, BARRIO J D, LOH X J, *et al.* Supramolecular polymeric hydrogels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 6195-6214.
- [21] OKESOLA B O, WU Y H, DERKUS B, *et al.* Supramolecular self-assembly to control structural and biological properties of multicomponent hydrogels[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(19): 7883-7897.
- [22] DENG S J, WANG R, XU H J, *et al.* Hybrid hydrogels of hyperbranched poly(ether amine)s (hPEAs) for selective adsorption of guest molecules and separation of dyes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(19): 10055-10061.
- [23] CHENG N, HU Q Z, GUO Y X, *et al.* Efficient and selective removal of dyes using imidazolium-based supramolecular gels[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(19): 10258-10265.
- [24] HAN X Y, LIU J H, ZHAO C Y, *et al.* Two-component gelator isomers with different combination of amine and acid: Helical/non-helical morphology and selective adsorption of dyes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 525: 177-186.
- [25] WAN Z T, LI D, LIAO Y L, *et al.* Bifunctional MoS₂ coated melamine-formaldehyde sponges for efficient oil-water separation and water-soluble dye removal[J]. *Applied Materials Today*, 2017, 9: 551-559.
- [26] YAN R Y (颜汝玉), ZHANG B H (张宝浩), JIA J (贾婧), *et al.* Two-component gelator loaded in melamine sponge for dyes adsorption[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2022, 39(1): 83-90.
- [27] ZHANG B H, CHEN S P, LUO H, *et al.* Porous amorphous powder form phase-selective organogelator for rapid recovery of leaked aromatics and spilled oils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121460.
- [28] YU G C, YAN X Z, HAN C Y, *et al.* Characterization of supramolecular gels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6697-6722.
- [29] ZHU Q Y, MOGGRIDGE G D, D'AGOSTINO C. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 1223-1233.

(上接第 2296 页)

- [6] KOO H, HUH M, SUN I, *et al.* *In vivo* targeted delivery of nanoparticles for theranosis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44: 1018-1028.
- [7] TANG W Q (唐文强), GAO Y R (高艳蓉), LIU B (刘斌), *et al.* Research progress on smart responsive nanocarrier systems for drug delivery[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 883-892.
- [8] CHEN D G (陈道鹤), XIONG X Y (熊向源), GONG Y C (龚妍春), *et al.* Research and application of polymeric nanoparticles containing pluronic in drug release system: A Review[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2019, 33(3): 517-521.
- [9] ZHENG M B, YUE C X, MA Y F, *et al.* Single-step assembly of DOX/ICG loaded lipid-polymer nanoparticles for highly effective chemo-photothermal combination therapy[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 2056-2067.
- [10] PANNEERSELVAM K, LYNNE M, RIBER C, *et al.* Phospholipid-polymer amphiphile hybrid assemblies and their interaction with macrophages[J]. *Biomicrofluidics*, 2015, 9: 052610.
- [11] ZHANG L H, ZHU D W, DONG X, *et al.* Folate-modified lipid-polymer hybrid nanoparticles for targeted paclitaxel delivery[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2015, 10: 2101.
- [12] TANG Z X (唐祝兴), ZHAO X (赵鑫), TIAN Y (田颖), *et al.* Study on metal organic framework material of Fe₃O₄@ZIF-8 as a drug carrier[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(5): 758-763.
- [13] WU G Y, WU C H. Receptor-mediated *in vitro* gene transformation by a soluble DNA carrier system[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2017, 262: 4429-4432.
- [14] LIU G, MOLAS M, GROSSMANN G, *et al.* Biological properties of poly-L-lysine-DNA complexes generated by cooperative binding of the polycation[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2001, 276: 34379-34387.
- [15] DEMENEIX B, BEHR J. Polyethylenimine (PEI)[J]. *Advances in Genetics*, 2005, 53: 215-230.
- [16] AGARWAL S, ZHANG Y, MAJI S, *et al.* PDMAEMA based gene delivery materials[J]. *Materials Today*, 2012, 15: 388-393.
- [17] AKINC A, LYNN D, ANDERSON D, *et al.* Parallel synthesis and biophysical characterization of a degradable polymer library for gene delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 5316-5323.
- [18] SCHALLON A, JEROME V, WALTHER A, *et al.* Performance of three PDMAEMA-based polycation architectures as gene delivery agents in comparison to linear and branched PEI[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2010, 70: 1-10.
- [19] DUBRUEL P, CHRISTIAENS B, VANLOO B, *et al.* Physicochemical and biological evaluation of cationic polymethacrylates as vectors for gene delivery[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2003, 18: 211-220.
- [20] JONES R, PONIRIS M, WILSON M. pDMAEMA is internalised by endocytosis but does not physically disrupt endosomes[J]. *Journal of Controlled Release*, 2004, 96: 379-391.
- [21] HE L H (何丽华), MIN J (闵洁), ZHENG R (郑荣), *et al.* Drug carrier based on pH-sensitive dextran hydrogel microspheres[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(3): 494-499.
- [22] ZHANG X N (张旭男). Preparation of pH-sensitive antitumor liposomes and their controllable and sustained drug releases[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2018.
- [23] YUAN M Y, YANG Y R, LI Y, *et al.* Mucin-like domain of mucosal addressin cell adhesion molecule-1 facilitates integrin $\alpha 4\beta 7$ -mediated cell adhesion through electrostatic repulsion[J]. *Frontiers in Cell and Developmental Biology*, 2020, 8: 603148.
- [24] GAO X J (高秀娟). Preparation and lung-targeting evaluation of PLGA microspheres loaded with anticancer yuanhuacine[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2007.