

# 改性竹笋纤维水凝胶的制备与表征及其对亚甲基蓝吸附性能研究

罗文超, 刘淑敏, 黄惠华

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 以竹笋下脚料为原料提取纤维素并进行改性后, 添加  $\kappa$ -卡拉胶并在环氧氯丙烷交联下通过反相悬浮聚合, 成功制备出 pH 敏感型竹笋复合水凝胶, 并使用 FT-IR、热重分析、扫描电镜对该复合水凝胶进行表征, 研究水凝胶的溶胀性能与动力学, 并以亚甲基蓝为模型药物分子, 研究不同初始浓度和初始 pH 对水凝胶吸附性能影响。实验发现: 改性竹笋纤维素与  $\kappa$ -卡拉胶发生化学交联, 形成具有固定分解温度的三维网状结构水凝胶。该复合水凝胶由于其带负电荷侧链基团在不同 pH 溶液中静电斥力的差异不同使其溶胀行为具有 pH 敏感性, 在溶胀初始阶段服从 Fickian 扩散, 在整个阶段符合 Schott 模型。复合水凝胶具有多孔性能和溶胀性能, 使其具有较强吸附性能, 吸附实验发现该复合水凝胶对模型药物亚甲基蓝吸附性能良好, 该复合水凝胶在药物吸附与缓释领域具有潜在应用价值。

**关键词:** 竹笋下脚料;  $\kappa$ -卡拉胶; 水凝胶; 表征; 吸附

文章编号: 1673-9078(2015)3-165-171

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.3.028

## Preparation and Characterization of Modified Bamboo Cellulose Hydrogel and Analysis of Its Adsorption Capacity to Methylene Blue

LUO Wen-chao, LIU Shu-min, HUANG Hui-hua

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** A composite hydrogel displaying pH sensitivity was successfully prepared from bamboo cellulose extracted from bamboo off-cuts, with added  $\kappa$ -carrageenan ( $\kappa$ -CN) by inverse suspension polymerization, and using epichlorohydrin (ECH) as a crosslinking agent. The prepared composite hydrogels and their swelling kinetics were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermo-gravimetric analysis, and scanning electron microscopy. In addition, methylene blue was used as a model drug molecule to study the effects of different initial concentrations and initial pH values on the adsorption capacity of the hydrogel. The results of these analyses showed that modified bamboo cellulose and  $\kappa$ -CN underwent chemical cross-linking, forming a hydrogel with a three-dimensional network structure with a fixed decomposition temperature. The hydrogel showed pH-sensitive swelling behavior, caused by the variations in electrostatic repulsion exhibited by its negatively-charged side chain groups in solutions with varying pH. The initial swelling phase complied with the Fickian diffusion model, while the entire swelling process complied with the Schott model. The hydrogel was porous and displayed swelling capacity, which enabled it to express high adsorption capacity. The adsorption test showed it had a high adsorption capacity to the model drug (methylene blue). Therefore, this composite hydrogel could potentially be applied to facilitate drug adsorption and sustained release.

**Key words:** bamboo off-cuts;  $\kappa$ -carrageenan; hydrogel; characterization; adsorption

竹笋是一种纤维成分含量较高的天然食材, 其加工制品只占笋体较少部分, 而其营养成分较低的粗糙纤维在加工过程中被弃去不用。因此在竹笋加工的加

收稿日期: 2014-06-03

基金项目: 教育部博士基金项目 (20120172110017); 国家自然科学基金项目 (31271978); 国家自然科学基金项目 (31471673)

作者简介: 罗文超 (1990-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向农产品资源及加工新技术

通讯作者: 黄惠华 (1959-), 男, 博士, 教授, 研究方向农产品加工与贮藏

工过程中都会产生大量下脚料, 造成资源浪费, 有进行高值化利用的必要<sup>[1-2]</sup>。 $\kappa$ -卡拉胶是一类从角叉菜中提取的线性、含有硫酸酯基团的高分子多糖, 其具有形成亲水胶体、增稠等诸多物理化学特性, 故其通常作为胶凝剂来使用<sup>[3]</sup>。 $\kappa$ -卡拉胶在加热的过程中其聚合物结构会发生从链状到螺旋, 从螺旋聚集到胶凝化, 最后形成三维凝胶网络结构<sup>[4]</sup>。

水凝胶是能够在水中溶胀却不溶于水的三维网状结构体系<sup>[5]</sup>, 纤维素基水凝胶添加天然多糖化合物制

备出水凝胶符合绿色化学要求,具备良好的溶胀、吸附和缓释特性,在生物医学和生物质能源开发利用有重要作用。

纤维素作为自然界储量巨大的天然高分子聚合物,其在水中的不溶性制约着其运用,而能够溶解纤维素的离子液体<sup>[6]</sup>,由于成本较高,工业化应用受到限制。张俐娜等<sup>[7]</sup>以纤维素为原料,在低温条件(-12℃)下配置质量比NaOH:脲:水(7:12:81)溶液成功溶解纤维素,使得在低成本条件下大量制备纤维素材料成为可能。

通过以竹笋为原料提取纤维素进行改性并用于制备水凝胶并研究其吸附性能未见相关文献报道,因此本文以竹笋纤维素为原料,以纤维素衍生物的形式对其进行高值化利用。通过对其进行羧甲基化改性,在NaOH体系下,添加κ-卡拉胶改善其质构与机械特性,以环氧氯丙烷进行聚合物交联,通过反相悬浮聚合法,制备出水凝胶珠,并对其表征。在应用方面该水凝胶具有pH敏感性能,并且对模型药物亚甲基蓝吸附性能良好。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料和仪器

竹笋下脚料:实验所用竹笋下脚料取自广东清远市麻竹笋种植基地,其下脚料是竹笋在加工时切割下的老化的笋头部分于日光下晒干而得;κ-卡拉胶:青岛聚大洋海藻工业有限公司,国产分析纯,有效物质含量99.8%;亚氯酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾、氯乙酸钠、亚甲基蓝、甲醇、无水乙醇均为市售,国产分析纯

BSA124S-CW 电子分析天平:赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;FW177 中草药粉碎机:天津泰斯勒有限公司;数显恒温水浴锅:金坛市富华仪器有限公司;数显六联磁力搅拌器:常州澳华仪器有限公司;PHS-25 pH计:上海仪电科学仪器股份有限公司;LGJ-10 冷冻干燥机:北京松源华兴科技发展有限公司;VERTEX-33 傅里叶变换红外光谱仪:Bruker Optik GMBH 公司;UV-1800 紫外-可见分光光度计:日本岛津公司;Q500 热重分析仪:美国TA公司;TM3000 环境扫描电镜:日本HITACHI公司;SHA-B 恒温振荡器:常州澳华仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 竹笋下脚料纤维素的提取

竹笋下脚料→粉碎过80目筛→料水比1:20在75℃下杀青

2h→调节溶液pH在3.8~4.0→亚氯酸钠75℃漂白2.5h去木质素→过滤至滤液无色→95%乙醇醇洗→50℃下干燥16h得预处理竹笋综纤维→再次粉碎过80目筛→10%的氢氧化钾溶液碱化处理16h去半纤维素→过滤至滤液无色→95%乙醇洗涤→50℃下干燥16h后粉碎过80目筛→竹笋纤维素

#### 1.2.2 竹笋下脚料纤维素的改性及取代度(DS)的测定

竹笋纤维素改性采用李瑞雪<sup>[8]</sup>的方法并作改动,工艺如下:10g竹笋纤维素加入200mL的90%异丙醇溶液中再加入80μL的30%(m/V)双氧水,最后加入50%NaOH溶液碱化处理2h。碱化完毕后,加入50%(m/V)一氯乙酸溶液14mL开始梯度升温醚化,升温过程为:室温30min→45℃进行30min→60℃进行30min→75℃进行80min。反应完毕后恢复室温,进行二次碱化,碱化时间为30min,碱化完毕后进行二次醚化具体工艺和温度参数同第一致。

反应完毕后,使用甲醇洗去其中的未反应成分以及其他杂质,静置分层后用10%(m/V)冰醋酸调节溶液为中性后再次静置弃去上清,依次使用75%、85%、95%的乙醇溶液依次对沉淀进行清洗3次,清洗完毕后过滤不溶物,于50℃下干燥沉淀物,即得到改性之后的羧甲基化竹笋纤维素。

改性竹笋纤维素取代度的测定按照李瑞雪<sup>[8]</sup>的方法用灰化法进行测定。

#### 1.2.3 改性竹笋纤维素/κ-卡拉胶水凝胶的制备

配置5%(m/V)的氢氧化钠溶液,在搅拌下加入一定比例竹笋羧甲基化纤维素和κ-卡拉胶,最后加入8mL环氧氯丙烷(ECH)进行交联后进行超声脱泡或静置脱泡。把混合物胶液滴入液体石蜡中反相悬浮聚合,反应36h后,可得到其直径大概在2.4mm左右,无色透明,粒径分布范围很窄,完全是球形粒子的水凝胶。将制备出的水凝胶用大量蒸馏水和无水乙醇洗涤后放入-20℃冰箱冷冻12h后真空冷冻干燥,去除水凝胶所含水分。

#### 1.2.4 红外光谱分析(FT-IR)

取一定量的干燥粉状样品,使用KBr(光谱纯)进行压片,然后进行扫描,FT-IR光谱的扫描范围是4000cm<sup>-1</sup>~400cm<sup>-1</sup>,分辨率为2cm<sup>-1</sup>。

#### 1.2.5 热重分析(TG)

TG分析:室温下,精确称量8mg样品,放入热重分析仪中,设置氮气流速为25mL/min,升温速率为20K/min。

#### 1.2.6 溶胀性能分析

采用质量分析法来测定水凝胶的溶胀率: 精密称量一定质量的干燥水凝胶于烧杯中, 然后, 向烧杯中倒入不同 pH 缓冲液, 测定温度为室温, 每隔一定时间从烧杯中小心滤出已经溶胀的水凝胶珠于纱布上, 用滤纸擦干水凝胶表面水分, 并在纱布上称量溶胀后水凝胶的重量, 水凝胶在溶液中溶胀 72 h 后, 达到溶胀平衡, 测定平衡溶胀率

具体溶胀率的计算依据下列公式:

$$SW_t = \frac{W_t - W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

$$SW_{Eq} = \frac{W_t - W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

注:  $W_t$  和  $W_s$  分别表示纱布和水凝胶的总质量 (g) 和纱布的质量 (g);  $W_d$  表示不含水分冷冻干燥水凝胶的质量 (g);  $SW_t$  表示在不同时间溶胀水凝胶的质量 (g);  $SW_{Eq}$  表示的是水凝胶平衡溶胀率 (g/g)。

### 1.2.7 水凝胶对亚甲基蓝吸附实验

亚甲基蓝其作为药物时通常被用来治疗正铁血红蛋白血症, 而作染料是一种对负电荷具有强力粘附力的芳香杂环吩噻嗪盐<sup>[9]</sup>, 因此将其作为模型药物研究水凝胶的吸附能力具有理论意义和应用价值。

准确称量 0.03 g 冻干水凝胶珠于玻璃瓶中, 之后将不同浓度与不同初始 pH 值的亚甲基蓝溶液 25 mL 移入瓶中, 在室温条件下放置 96 h, 保证吸附平衡, 取上清液, 用紫外分光光度计于 664 nm 处测定吸光度, 运用所做标准曲线, 计算出溶液中亚甲基蓝浓度, 吸附容量  $Q_{Eq}$  (mg/g) 和吸附效率  $R_m$  (%) 计算公式如下所示:

$$Q_{Eq} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W_d} \quad (3)$$

$$R_m = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

注:  $C_0$  与  $C_e$  分别代表亚甲基蓝溶液的初始浓度和吸附后浓度 (mg/L);  $V$  是指染料溶液的体积 (mL);  $W_d$  是指冻干水凝胶的重量 (g)。

### 1.2.8 统计分析

所有实验进行 3 次重复, 取平均值并计算标准偏差, 作图全部采用 Origin 8.5。采用 SPSS 18.0 统计分析软件进行单因素方差分析 One-Way ANOVA, 显著性分析, 采用 LSD 检验 ( $P < 0.5$  时差异显著,  $P < 0.1$  时差异极显著)。

## 2 结果与分析

### 2.1 竹笋纤维素的改性及水凝胶的制备

经测定, 改性竹笋纤维素的取代度为 0.982, 接下来对改性竹笋纤维进行 FT-IR 分析, 其结果如图 1 所示。

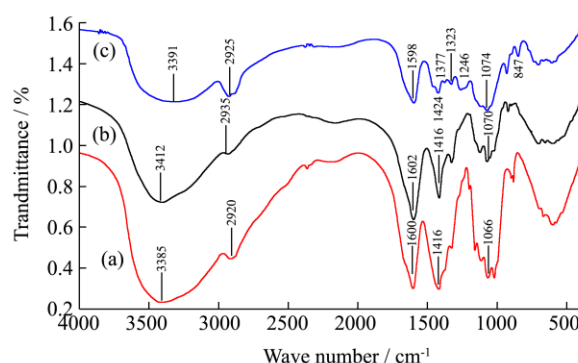


图 1 改性竹笋纤维素及竹笋复合水凝胶的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of modified bamboo cellulose and bamboo composite hydrogel

注: (a): 从竹笋纯纤维素改性; (b): 从竹笋综纤维素改性(含半纤维素); (c): 竹笋纤维素复合水凝胶。

图 1 表示改性竹笋纤维素红外光谱图, 它们分别是竹笋纯纤维素 (a) 和竹笋综纤维素 (b) 改性而来, 其中竹笋综纤维素未脱半纤维素, 首先在  $3400 \text{ cm}^{-1}$  处附近由于分子内与分子间氢键影响出现明显宽吸收峰, 这是-O-H 键进行的拉伸震动所造成的, 其次在  $2920 \text{ cm}^{-1}$  处附近为-C-H 的伸缩震动, 具体对比 (a) 和 (b) 分析发现其 O-H 伸缩振动和 C-H 伸缩振动从  $3412 \text{ cm}^{-1}$  和  $2935 \text{ cm}^{-1}$  处分别移至  $3385 \text{ cm}^{-1}$  和  $2920 \text{ cm}^{-1}$  处, 它表明竹笋综纤维素碱化后还含有少量半纤维素与纤维素骨架发生作用, 导致吸收峰发生位移<sup>[10]</sup>; (a) 和 (b) 中在  $1602 \text{ cm}^{-1}$  和  $1410 \text{ cm}^{-1}$  位置都有吸收峰, 这是羧基进行对称与不对称震动造成的, 并且 (a) 比 (b) 在  $1600 \text{ cm}^{-1}$  和  $1410 \text{ cm}^{-1}$  附近都有更强的吸收, 说明碱化处理使竹笋下脚料中纤维成分含量增加, 而非纤维成分减少。

改性竹笋纤维素的羧基在碱性条件下电离, 之后与交联剂发生亲核进攻开环反应, 形成 -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>Cl- 的醚状结构, 之后该链与其它改性竹笋纤维素上的 -CH<sub>2</sub>COOH 基团进行反应, 最终形成网状结构, 体现在宏观层面上就会形成水凝胶。

通过对制备出的水凝胶珠进行红外分析, 其结果如图 1 中 (c) 所示,  $1424 \text{ cm}^{-1}$  和  $1598 \text{ cm}^{-1}$  位置的吸收峰同样由于羧基上碳氧双键震动造成, 在 (c) 中可以发现在  $1377 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1323 \text{ cm}^{-1}$  和  $1246 \text{ cm}^{-1}$  处出现了新峰, 它们是由于改性竹笋纤维素在环氧氯丙烷的交联作用下形成的 -CH-O-CH- 醚键拉伸峰和 -O-S-O- 对称伸缩震动形成的, 在  $847 \text{ cm}^{-1}$  处出现的新峰是 -C-O-S- 的伸缩震动<sup>[11]</sup>, 这证明改性竹笋羧甲基纤维素

和与环氧氯丙烷发生交联反应。这证明所述复合水凝胶中有  $\kappa$ -卡拉胶成分，复合水凝胶制备是成功的。

## 2.2 热重分析

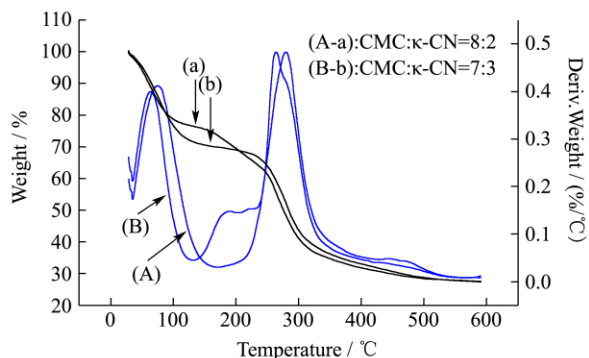


图2 不同质量比竹笋纤维素复合水凝胶的热重分析图

Fig.2 TG diagram of cellulose composite hydrogel with different mass ratios

图2中是竹笋纤维素复合水凝胶的热重分析图，由图可以看出(A)和(B)在80~100℃的范围均出现失重峰，最快的失重速率在90℃处达到，这是由于多孔水凝胶表层吸附水不断蒸发吸热所造成的。接下来，它们分别在245~320℃和235~325℃范围内均有失重峰的出现，最快分解温度分别在262.8℃和280℃，这应该是复合水凝胶的分解阶段。在复合水凝胶中 $\kappa$ -卡拉胶含量的增加导致水凝胶失重峰提前出现，说明其添加量的增加会降低复合水凝胶的分解温度。两种聚合物之间在环氧氯丙烷作用下发生相互交联形成一个完整三维网络整体，因此(A)和(B)在240℃~340℃只有一个失重峰。值得注意的是在(B)中180~240℃存在热失重平台，这可能是由于(B)中的 $\kappa$ -卡拉胶含量增加，少量未发生交联的聚合物单链热裂解化学键断裂产生的热吸收造成的。

## 2.3 扫描电镜 SEM 分析

采用扫描电镜对竹笋纤维素、竹笋羧甲基纤维素和复合水凝胶进行表面形貌分析，其中(a)和(b)是竹笋纤维素的电镜扫描图；(c)和(d)是改性竹笋羧甲基纤维素钠的电镜扫描图；(e)和(f)是制备出的水凝胶珠的电镜扫描图。由(a)和(b)可以发现制备出的竹笋纤维纹理比较均匀，表面呈现束状并且结构均匀；由(c)和(d)可以发现改性破坏纤维素平整纹理结构，纤维素束状结构产生裂痕，比表面积会增加，易于氯乙酸的渗入进行醚化反应，可以推测并且改性过程中 $\beta$ -1,4-糖苷键发生部分断裂，改性纤维素发生断链现象，反应中NaOH的添加使其转变为钠盐的微晶结构并且在反应结束后乙醇的洗涤其发生

润胀，产生针状结晶，并发生微晶内的润张，吸湿性增强粘度提高，因此在改性纤维素中能发现有直径在40  $\mu\text{m}$ 左右微孔；由(e)和(f)可以发现在水凝胶中由于两种聚合物交联密度的增加导致水凝胶孔径减小，水凝胶微孔多而密集，具有良好的吸附和载药潜力。

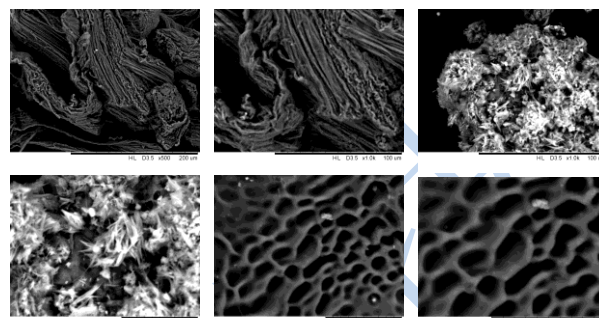


图3 竹笋纤维素和改性竹笋纤维素及复合水凝胶的扫描电镜

SEM图

Fig.3 SEM images of bamboo cellulose, modified bamboo cellulose and bamboo composite hydrogel

## 2.4 溶胀性能分析

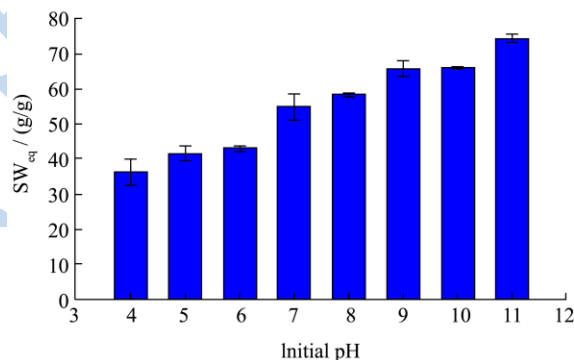


图4 不同 pH 下水凝胶的溶胀性能

Fig.4 Swelling capacity of hydrogel in solutions with different pH

由于水凝胶中含有大量的羧基和半酯化硫酸根官能团，使得其具有较为良好的pH敏感性能。由图4可知，水凝胶的平衡溶胀率随着缓冲液初始pH值的增加而增加，这是因为当缓冲液pH<6时，水凝胶聚合物长链的大部分羧基和半酯化硫酸根都以非电离的形式存在(-COOH和-OSO<sub>3</sub>H)，基团之间静电斥力小，水凝胶溶胀性较差；而当缓冲液pH>7以后，水凝胶中的羧基和半酯化硫酸根均发生电离，以阴离子的形式存在(-COO<sup>-</sup>和-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)，使得水凝胶平衡溶胀率得到明显增加。当缓冲液pH=11时，较大的离子强度本会在水凝胶上的阴离子基团周围形成离子氛，抑制水凝胶的溶胀，但由于卡拉胶中的-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>基团电负性较强，其与-COO<sup>-</sup>静电斥力作用强于-COO<sup>-</sup>与-COO<sup>-</sup>的相互作用，冲破基团周围的离子氛，使水凝胶上阴离子

之间的静电斥力不受其屏蔽。

### 2.5 溶胀动力学分析

水凝胶在缓冲液中的溶胀动力学曲线如图 5 所示

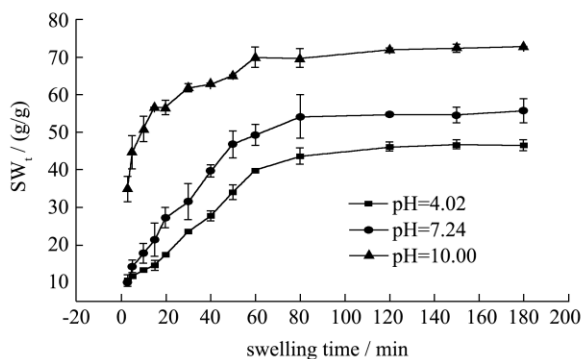


图 5 水凝胶的溶胀动力学曲线

Fig.5 Swelling kinetics of hydrogel in solutions of different pH

由图 5 可以看出水凝胶在三种初始 pH 缓冲液中的溶胀动力学曲线趋势基本相似，溶胀初期（前 30 min）水凝胶聚合物链状结构迅速伸展，水分子大量进入水凝胶空隙内部，水凝胶得以快速吸水，迅速溶胀；溶胀中期（30~80 min）水凝胶的吸水速率减慢，这可能是聚合物链状结构伸展缓慢，水分子的扩散机理发生变化导致；溶胀后期（80~180 min），水凝胶的质量基本没有增加，其内部吸附水扩散阻力明显增大，达到溶胀平衡。

接下来进一步研究水凝胶的溶胀机理，首先分析水凝胶的溶胀初始阶段（ $SW_t/SW_{Eq} \leq 60\%$ ），在该阶段的主要趋势是缓冲液中水分子对水凝胶的入侵并发生扩散，产生两种不同的溶胀行为，即 Fickian 和 non-Fickian 行为<sup>[12]</sup>，其溶胀方程如下：

$$F = \frac{W_t - W_d}{W_d} = Kt^n \quad (5)$$

注：K 表示溶胀速率；n 为特征指数；t 为溶胀时间/min。

采用 Oringin 8.5 自定义函数对上式进行拟合，并进行不同初始 pH 值溶液中 lnF 对 lnt 作图如图 6 所示，得到相关参数于表 1 中。

表 1 水凝胶在不同 pH 值溶液中初始溶胀参数

Table 1 Hydrogels initial swelling parameters at different pH solutions

溶液 pH	$SW_{Eq}$	n	K	$R^2$
4.00	46.72	0.48	4.32	0.857
7.24	54.49	0.53	5.55	0.995
10.00	72.27	0.12	41.19	0.920

注： $SW_{Eq}$  表示水凝胶的平衡溶胀率。

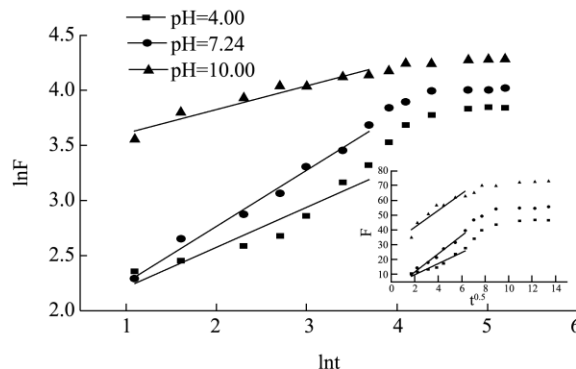


图 6 不同 pH 值溶液中水凝胶的 lnF-lnt 和  $F-t^{0.5}$  关系图

Fig.6 Relationship between lnF-lnt and  $F-t^{0.5}$  of hydrogel in solutions of varying pH

通过图 6 及表 1 可以发现当溶液 pH 为 10 时，水分子的在凝胶中扩散速率小于凝胶网络的伸展速率，这是由于在碱性条件下，水凝胶所有阴离子基团都发生电离，彼此相互排斥，产生较大静电斥力，使得凝胶网络结构迅速得到伸展造成的，在此条件下利于提高水分子在凝胶中的扩散能力。在酸性条件下凝胶网络带电集团离解率低，静电排斥作用弱，水分子的扩散速率超过凝胶网络结构伸展速率，对水分子的扩散不利。水凝胶在不同 pH 溶液中的溶胀行为属于 Fickian 扩散。

上述分析是针对水凝胶初始溶胀阶段，而不能应用于水凝胶的整个溶胀阶段<sup>[13]</sup>。Schott 针对聚合物的溶胀整个阶段建立二级动力学模型<sup>[14]</sup>，其基本模型如下：

$$\frac{t}{W_t - W_d} = A + Bt \quad (6)$$

注： $A=1/KW_{\infty}^2$ ， $B=1/W_{\infty}$ ；K 表示溶胀速率；W 表示水凝胶的极限溶胀质量（g）。

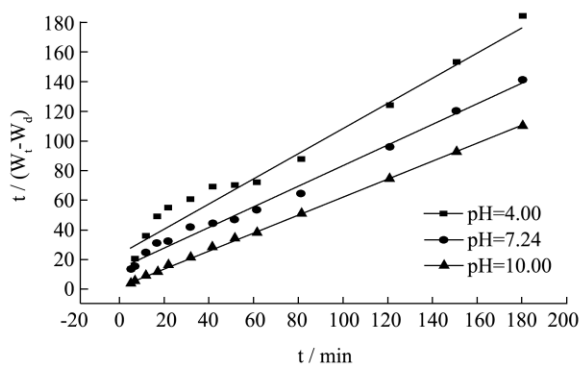


图 7 不同 pH 值溶液中水凝胶的  $t/(M_t-M_c)$  对 t 的关系

Fig.7 Initial swelling parameters of hydrogel in solutions of different pH

在初始 pH 值不同的缓冲液中, 水凝胶溶胀过程  $\frac{t}{W_t - W_d}$  对 t 的曲线作图<sup>[15]</sup>如图 7 所示, 其相关参数于表 2 中。

表 2 水凝胶在不同 pH 值溶液中 Schott 溶胀参数

Table 2 Schott swelling parameters of hydrogel in solutions of varying pH

溶液 pH	$W_\infty$	$SW_{Eq}$	$SW_\infty$	$K/10^{-2}$	$R^2$
4.00	1.20	46.72	50.04	5.56	0.969
7.24	1.45	54.49	61.50	13.77	0.990
10.00	1.68	72.27	74.17	89.77	0.999

注:  $SW_{Eq}$  和  $SW_\infty$  分别表示水凝胶的平衡溶胀率和极限溶胀率。

由图 7 及表 2 可以看出, Schott 模型对于水凝胶在不同初始 pH 值的溶胀动力学行为均有良好相关性, 不同 pH 值溶液介质中的相关系数均较高, 其预测的水凝胶的平衡溶胀率与水凝胶实际平衡溶胀率相近, 并且该模型证明不同溶液 pH 会对水凝胶全程溶胀行为造成影响。

### 2.6 竹笋复合水凝胶对亚甲基蓝的吸附

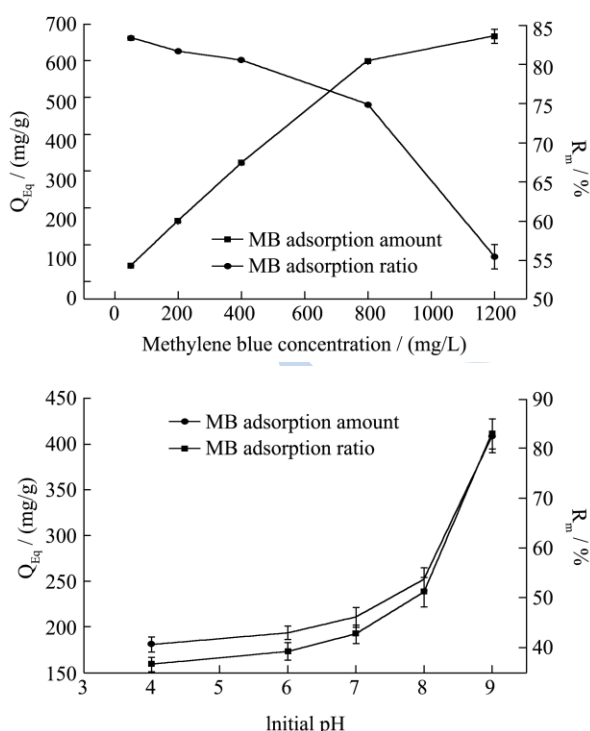


图 8 初始浓度和初始 pH 值对水凝胶吸附亚甲基蓝的影响

Fig.8 The effect of initial concentration and initial pH on the adsorption of methylene blue onto the hydrogel

亚甲基蓝常作为研究水凝胶吸附实验的模型药物分子, 配置不同初始浓度和初始浓度 500 mg/L 条件下不同初始 pH 值的亚甲基蓝溶液, 然后加入一定质量

的冻干水凝胶, 至其吸附平衡, 考察其对亚甲基蓝的吸附举止如图 8 所示

由图 8 可以看出, 随着亚甲基蓝溶液初始浓度的增加, 水凝胶对其吸附能力是不断增加的, 但吸附效率在下降, 在初始浓度为 1200 mg/L 处的吸附容量能达到 665.43 mg/g, 吸附效率达到 55.48%。复合水凝胶对亚甲基蓝具有如此大的吸附能力主要是因为改性后竹笋羧甲基纤维素上面有大量羧酸根离子和硫酸根离子所携带的负电荷在静电引力作用下对阳离子产生强有力的吸附。随着溶液初始 pH 值的增加, 水凝胶对亚甲基蓝吸附能力是不断增加的, 吸附效率也在增加, 在初始 pH 为 9.0 处的吸附容量能达到 408.73 mg/g, 吸附效率达到 82.87%, 这可能是因为在碱性条件下水凝胶中的羧基和半酯化硫酸根以阴离子的形式存在 (-COO<sup>-</sup> 和 -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 并且由于它们之间强大的静电斥力撑大水凝胶的孔径, 使其能够吸附大量亚甲基蓝。

### 3 结论

利用废弃竹笋下脚料提取纤维素并进行羧甲基化改性, 在 NaOH 体系下添加改性竹笋纤维素和 κ-卡拉胶并在交联剂环氧氯丙烷作用下进行交联, 通过反相悬浮聚合在液体石蜡中合成水凝胶珠, 并对其表征, 结果表明: 改性竹笋纤维素和 κ-卡拉胶成功发生交联, 形成三维网状聚合物结构, 形成水凝胶聚合物在 270 °C 左右有明显失重, 其强度和韧性会因冻融循环处理和 κ-卡拉胶含量提高而改善; 扫描电镜表明改性使得纤维素束状结构被破坏, 制备出的水凝胶具有多空网状结构; 溶胀分析发现, 水凝胶具有 pH 敏感性, 于 pH 11 时达到 74.56 g/g, 在溶胀过程中, 其溶胀初始阶段符合 Fickian 扩散, 在整个阶段符合 Schott 模型; 水凝胶对阳离子模型药物亚甲基蓝吸附效果明显, 随着亚甲基蓝初始浓度的增加以及亚甲基蓝溶液初始 pH 的增加, 在水凝胶聚合物链上的静电作用下, 其吸附能力不断提高。

### 参考文献

[1] 陈晓光, 朱斌, 何展荣. 竹笋加工下脚料的利用研究进展[J]. 中国食物与营养, 2012, 18(7): 29-32  
CHEN Xiao-guang, ZHU Bin, HE Zhan-rong. Research progress of the use of bamboo shoots processing tail materials [J]. Food and Nutrition in China, 2012, 18(7): 29-32

[2] 贾燕芳. 竹笋加工废弃物中纤维再生利用研究及产业链设计[D]. 浙江大学, 2011  
JIA Yan-fang. Research on the utilization of fibers from

- bamboo shoots processing and recycling industry chain design [D]. ZheJiang University, 2011
- [3] Kulkarni R V, Boppana R, Krishna Mohan G, et al. pH-responsive interpenetrating network hydrogel beads of poly (acrylamide)-g-carrageenan and sodium alginate for intestinal targeted drug delivery: synthesis, in vitro and in vivo evaluation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 367(1): 509-517
- [4] Daniel-da-Silva A L, Moreira J, Neto R, et al. Impact of magnetic nanofillers in the swelling and release properties of κ-carrageenan hydrogel nanocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 328-335
- [5] Sannino A, Demitri C, Madaghiele M. Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications [J]. *Materials*, 2009, 2(2): 353-373
- [6] Shill K, Padmanabhan S, Xin Q, et al. Ionic liquid pretreatment of cellulosic biomass: enzymatic hydrolysis and ionic liquid recycle [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, 108(3): 511-520
- [7] Chang C, Zhang L. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 40-53
- [8] 李瑞雪,毕建柱,孔振兴,等.利用蔗渣制备高取代度羧甲基纤维素钠的研究[J].*甘蔗糖业*,2013,6:29-35  
LI Rui-xue, BI Jian-zhu, KONG Zhen-xin, et al. Preparation of carboxymethyl cellulose with high-degree substitution from bagasse [J]. *Sugarcane and Canesugar*, 2013 ,6: 29-35
- [9] Jin X, Jiang M, Shan X, et al. Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 328(2): 243-247
- [10] Zhang G L, Zhang L, Deng H, et al. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from cotton stalk using microwave heating [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(4): 584-589
- [11] 杜伏玲.卡拉胶为基质载药微球的制备及释药行为研究 [D].广东药学院,2009  
DU Fu-ling. Preparation and drug release behavior studies of drug-loaded microspheres using carrageenan as matrix [D]. Guangdong Pharmaceutical University, 2009
- [12] Tao C, Wang J, Qin S, et al. Fabrication of pH-sensitive graphene oxide-drug supramolecular hydrogels as controlled release systems [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(47): 24856-24861
- [13] Katime I, Velada J L, Novoa R, et al. Swelling kinetics of poly (acrylamide)/poly (mono-n-alkyl itaconates) hydrogels [J]. *Polymer international*, 1996, 40(4): 281-286
- [14] Bajpai S K, Johnson S. Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2005, 62(3): 271-283
- [15] Yin Y, Yang Y J, Xu H. Hydrophobically modified hydrogels containing azoaromatic cross-links: swelling properties, degradation in vivo and application in drug delivery [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(11): 2305-2311