

# CS-g-PDN的制备及性能研究

蒋天冰, 汤霞\*, 魏燕, 韩甜, 李育桐

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年3月2日; 录用日期: 2026年3月25日; 发布日期: 2026年4月2日

## 摘要

本文以壳聚糖(CS)、N,N-二甲基丙烯酰胺(NAM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为原料, 通过水热自由基聚合成功制备了新型三元共聚絮凝剂CS-g-PDN。研究采用单因素与正交实验优化合成条件, 确定最佳条件为反应温度55°C、时间3.5 h、单体质量比CS:DMC:NAM = 1:2:3。该絮凝剂对阴离子染料(苋菜红、刚果红、酸性橙G)具有优异去除效果(最高>98%), 且在pH = 3~7范围内性能稳定。表征结果(FT-IR, XRD, SEM, BET)证明DMC与NAM成功接枝, 产物具有更大比表面积和三维多孔结构, 显著提升了吸附与桥联能力。与CS-g-PDA相比, CS-g-PDN絮凝速率更快, 24 h内可达最大去除率, 具备高效、环保的应用潜力。

## 关键词

壳聚糖, 高效絮凝剂, 接枝, 天然高分子

# Preparation and Properties of CS-g-PDN

Tianbing Jiang, Xia Tang\*, Yan Wei, Tian Han, Yutong Li

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: March 2, 2026; accepted: March 25, 2026; published: April 2, 2026

## Abstract

In this study, a novel ternary copolymer flocculant CS-g-PDN was successfully synthesized via hydrothermal free radical polymerization using chitosan (CS), N,N-dimethylacrylamide (NAM), and methacryloxyethyltrimethylammonium chloride (DMC) as raw materials. Single-factor and orthogonal experiments were employed to optimize the synthesis conditions, with the optimal parameters determined as follows: reaction temperature of 55°C, reaction time of 3.5 h, and monomer mass ratio of CS:DMC:NAM = 1:2:3. The flocculant exhibited excellent removal efficiency (>98%) for anionic dyes (Amaranth, Congo Red, Acid Orange G) and maintained stable performance within the pH

\*通讯作者。

range of 3~7. Characterization results (FT-IR, XRD, SEM, BET) confirmed the successful grafting of DMC and NAM, with the product demonstrating a larger specific surface area and a three-dimensional porous structure, which significantly enhanced its adsorption and bridging capabilities. Compared with CS-g-PDA, CS-g-PDN exhibited a faster flocculation rate, achieving maximum removal efficiency within 24 hours, demonstrating promising potential for efficient and environmentally friendly applications.

## Keywords

Chitosan, High-Efficiency Flocculant, Graft Copolymerization, Natural Polymer

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

壳聚糖(CS)作为天然改性高分子絮凝剂, 具有安全环保、亲水及可定向接枝改性等优势[1]。但前期研制的 CS-g-PDA 对阴离子染料絮凝时存在投加大、时间长的问题。研究发现, 引入单体 N,N-二甲基丙烯酰胺(NAM)可提升聚合物的抗水解性[2] [3]且无有害副产物[4]。本工作旨在以 CS 为主链, DMC 和 NAM 为单体, 通过水热自由基聚合法制备新型絮凝剂 CS-g-PDN, 以期在保持高去除率的同时, 实现更低投加量、更短絮凝时间的目标。

## 2. 实验仪器及试剂

### 2.1. 实验试剂

本实验所用到的实验药品及试剂如表 1 所示:

Table 1. Materials

表 1. 实验药品及试剂

药品及试剂	分子式	级别	生产厂家
N,N-二甲基丙烯酰胺(NAM)	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
壳聚糖(CS)	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
过硫酸铵	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	AR	上海麦克林生化科技有限公司
苋菜红	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>10</sub> S <sub>3</sub>	AR	上海麦克林生化科技有限公司
酸性橙 G	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	AR	上海麦克林生化科技有限公司
刚果红	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	AR	上海麦克林生化科技有限公司
丙酮	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	AR	兰州嘉特星工贸有限公司
盐酸	HCl	AR	国药集团化学试剂有限公司
醋酸	CH <sub>3</sub> COOH	AR	利安隆博华(天津)医药化学有限公司
氢氧化钠	NaOH	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	AR	利安隆博华(天津)医药化学有限公司

## 2.2. 实验仪器

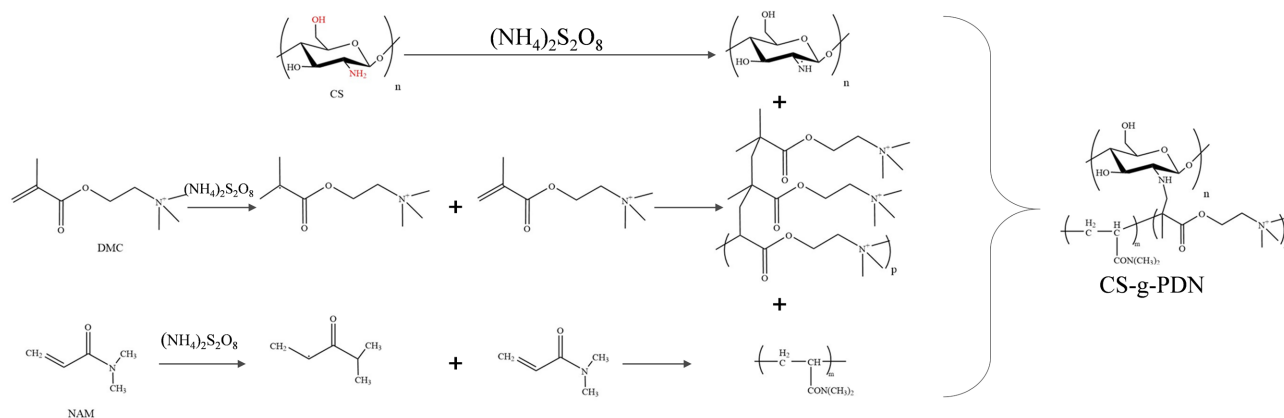
本实验所用设备仪器如表 2 所示:

**Table 2.** Instruments and equipment  
**表 2.** 实验仪器

实验仪器名称	型号	生产厂家
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	郑州贝楷
磁力搅拌器	78-1	常州苏瑞仪器
电子天平	YP10002	上海佑科
电热恒温干燥箱	DHG-9036A	上海精宏
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏
分析天平	GL2004B	上海佑科
离心机	TG16G	湖南凯达
紫外 - 可见分光光度计	UV-2600	日本岛津
红外光谱仪	VERTEX70	瑞士布鲁克
X-射线衍射仪	BRUKER D8ADVANCE	德国布鲁克
纳米粒度及 Zeta 电位分析仪	Malvern Zetasizer Nano ZS90	英国马尔文
扫描电子显微镜	ZEISS Gemini SEM 500	德国卡尔蔡司
氮气吸附脱附仪	19003570	美国麦克

## 3. CS-g-PDN 的制备

将 1.00 g 壳聚糖(CS)溶于 200 mL 1%乙酸溶液中, 在氮气保护和机械搅拌下, 加入 1.00 g 过硫酸铵引发剂, 随后滴加 NAM 与 DMC 单体混合液, 于设定温度下反应。反应结束后冷却, 用无水乙醇洗涤三次, 粗产物再以乙醇 - 丙酮(3:2, v/v)索氏提取 7 h 纯化, 最后经 60℃真空干燥至恒重, 得到 CS-g-PDN 接枝共聚物。合成机理如图 1 所示。



**Figure 1.** Synthesis mechanism of CS-g-PDN

**图 1.** CS-g-PDN 的合成机理

## 4. 实验水样和絮凝测试方法

### 4.1. 实验水样

(1) 探究最佳反应条件(温度、时间、单体配比): 称取 25 mg 的苋菜红用 1 L 的去离子水溶解, 制备 25 mg/L 浓度的苋菜红染料。

(2) 探究絮凝剂添加量对染料去除率的影响: 分别配制浓度为 0.25 g/L 的刚果红、苋菜红和酸性橙 G 溶液(各 0.25 g 染料溶于 1 L 去离子水)。使用 1 mol/L HCl 与 1 mol/L NaOH 溶液调节各染料溶液 pH 至 7。

(3) 探究絮凝剂的 pH 对染料去除率的影响: 分别取 0.25 g 的刚果红、刚果红和酸性橙 G 溶于 1 L 的去离子水中, 配置浓度为 0.25 g/L 的溶液备用。取 50 ml 配置好的 0.25 g/L 的三种溶液 9 份, 分别将 pH 值调至 3、4、5、6、7、8、9、10、11。

(4) 探究染料初始浓度对絮凝剂去除率的影响: 分别称取 0.2 g、0.33 g、0.5 g、1.25 g、1.5 g、2 g 的刚果红, 苋菜红和酸性橙 G 分别溶于 1 L 的去离子水中, 制备 0.2 g/L、0.33 g/L、0.5 g/L、1.25 g/L、1.5 g/L、2 g/L 的三种染料溶液, 使用配置好的浓溶液调节预制浓度的刚果红、苋菜红和酸性橙 G 溶液 pH 至 6。

(5) 探究混合溶液中的絮凝性能: 分别配置 0.5 g/L 的刚果红、苋菜红和酸性橙 G 溶液按照 1:1:1 的体积比混合, 调节 pH 至 6。

### 4.2. 实验方法

(1) 为探究最佳反应条件, 以 25 mg/L 苋菜红溶液的去除率为指标, 对不同反应时间、温度及单体配比下合成的絮凝剂进行性能测试。分别取 50 mL 上述染料溶液, 加入 0.05 g 不同合成条件的絮凝剂, 搅拌 15 分钟后静置 72 小时, 离心后取上清液, 使用 UV-Vis 分光光度计测定吸光度并计算染料去除率, 以此确定最佳合成条件。

染料去除率根据以下公式计算:

$$A = abc \quad (4.2.1)$$

$$R = (C - C_i) / C_0 * 100\% \quad (4.2.2)$$

式中:  $A$  为吸光度,  $a$  为吸光系数,  $b$  为比色皿内壁宽度,  $c$  为染料浓度,  $R$  为染料去除率,  $C_0$  为合成染料的初始浓度,  $C_i$  为絮凝后合成染料浓度。

为验证最佳反应条件, 按正交实验设计(实验 1~16)制备絮凝剂, 以 25 mg/L 苋菜红溶液(50 mL)为处理对象, 投加 0.05 g 絮凝剂, 搅拌 15 min 后静置 72 h, 离心取上清液, 通过 UV-Vis 测定吸光度并按公式(4.2.1)、(4.2.2)计算去除率。

(2) 探究添加量影响: 分别取 0.25 g/L 的三种染料溶液各 50 mL, 投加 0.025~2 g 范围内不同质量的絮凝剂(最佳条件制备), 静置 72 h 后离心, 测定并计算去除率。

(3) 探究 pH 影响: 取不同 pH(3~11)的三种染料溶液各 50 mL, 分别投加 0.0125 g、0.0625 g 和 0.0875 g 絮凝剂(最佳条件制备), 静置 72 h 后离心, 测定并计算各 pH 下的去除率。

(4) 探究初始浓度影响: 取不同浓度(0.2~2 g/L)的三种染料溶液各 50 mL, 分别投加 0.0125 g、0.0625 g 和 0.0875 g 絮凝剂(最佳条件制备), 静置 72 h 后离心, 测定并计算各浓度下的去除率。

(5) 探究混合染料絮凝性能: 取 50 mL 混合染料溶液, 投加适量絮凝剂(最佳条件制备), 静置 72 h 后离心, 测定并计算混合染料去除率。

(6) 对比 CS-g-PDA 与 CS-g-PDN 絮凝时间: 取 50 mL 苋菜红溶液, 分别投加 0.025 g CS-g-PDA 与

CS-g-PDN, 在 3~72 h 内不同时间点取样离心, 测定并计算去除率, 对比絮凝动力学。

## 5. 实验结果与讨论

### 5.1. 最佳合成条件的探究

(1) 如图 2(a), 反应时间 3.5 h 时对苋菜红的去除率最高(97.19%)。时间不足则接枝不充分, 超过 3.5 h 易导致接枝链过长或主链交联, 降低絮凝效果[5] [6], 故确定最佳反应时间为 3.5 h。

(2) 图 2(b)显示, 在 3 h 反应时间下, 55°C 时去除率最高(98.5%)。适度升温可促进接枝, 但温度过高易引起链过长、交联或单体自聚, 降低有效接枝率与分子柔性[7], 影响絮凝性能。

(3) 图 2(c)表明, 在 50°C、3.5 h 条件下, 单体配比 CS:DMC:NAM 为 1:2:3 时去除率最高(98.7%)。比例过低则电荷密度不足; 过高易导致单体自聚或胶体再稳[8], 故最佳配比为 1:2:3。

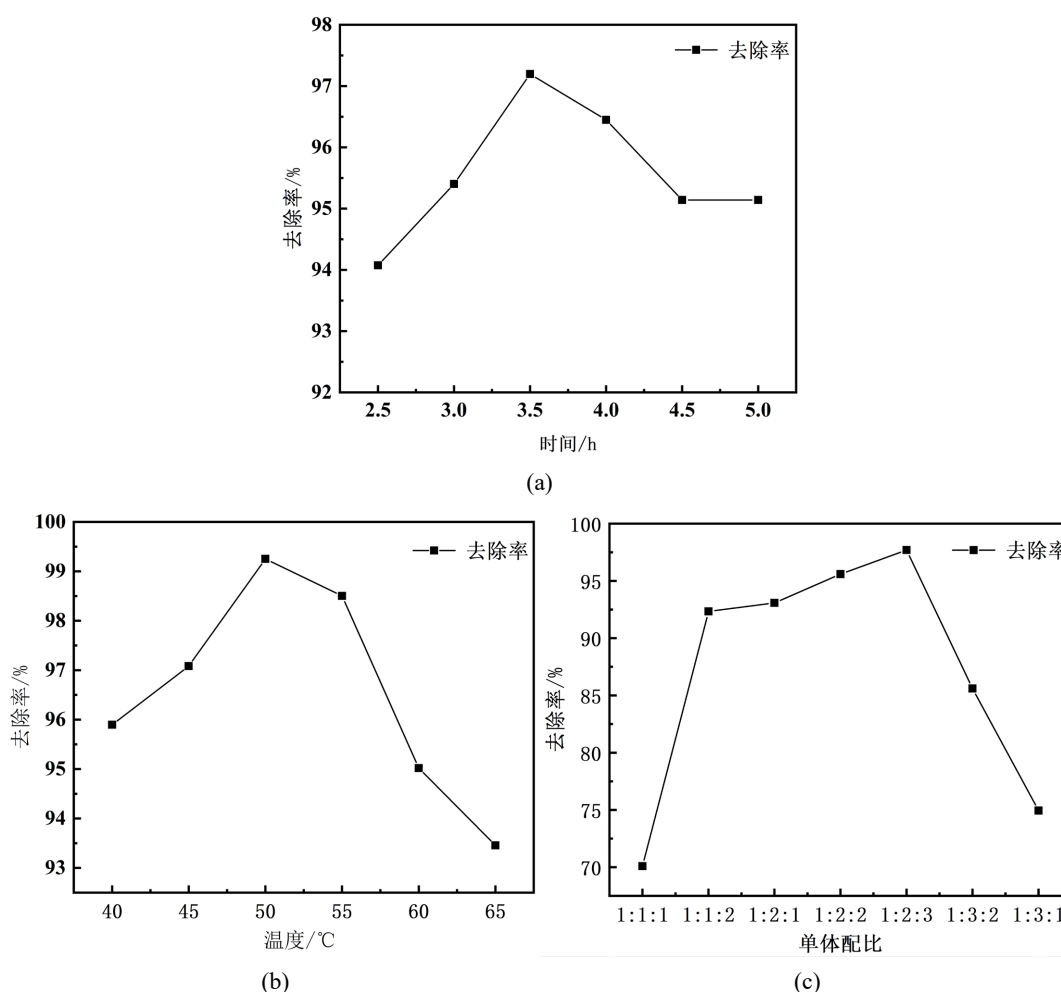


Figure 2. Optimization of the synthesis conditions

图 2. 最佳合成条件的探究

### 5.2. 正交实验优化合成条件

采用 L16(4<sup>3</sup>) 正交实验(表 3), 以反应时间、温度及单体质量比为变量, 苋菜红(25 mg/L)脱色率为指标, 优化 CS-g-PDN 的合成条件。

**Table 3.** Orthogonal design matrix (factors and levels) for CS-g-PDN synthesis**表 3.** CS-g-PDN 絮凝剂合成正交因素水平表

序号	反应时间(h)	反应温度(°C)	单体配比
1	2.5	45	1:2:1
2	3.0	50	1:2:2
3	3.5	55	1:2:3
4	4.0	60	1:3:2

依照表 3 设计的絮凝剂合成因子水平表，将其设计为正交实验表，实验结果如表 4 所示：

**Table 4.** Orthogonal experimental design matrix**表 4.** 正交实验表

序号	反应时间(h)	反应温度(°C)	单体配比(CS:DMC:NAM)	染料去除率(%)
实验 1	2.5	45	1:2:1	91.24
实验 2	2.5	50	1:2:2	97.76
实验 3	2.5	55	1:2:3	96.58
实验 4	2.5	60	1:3:2	93.59
实验 5	3	45	1:2:2	95.75
实验 6	3	50	1:2:1	94.68
实验 7	3	55	1:3:2	94.47
实验 8	3	60	1:2:3	96.75
实验 9	3.5	45	1:2:3	97.75
实验 10	3.5	50	1:3:2	95.66
实验 11	3.5	55	1:2:1	92.35
实验 12	3.5	60	1:2:2	96.35
实验 13	4	45	1:3:2	93.74
实验 14	4	50	1:2:3	97.33
实验 15	4	55	1:2:2	94.24
实验 16	4	60	1:2:1	90.69
均值 1	94.79	94.62	92.24	
均值 2	95.41	96.35	96.02	
均值 3	95.53	94.41	97.10	
均值 4	94.00	94.34	94.36	
极差	1.53	2.01	4.87	

如表 4 正交实验结果表明，影响染料去除率的因素主次顺序为：单体配比 > 反应温度 > 反应时间。最优合成条件为：反应时间 3.5 h、温度 55°C、单体质量比(CS:DMC:NAM) 1:2:3。在此条件下制备的三批产物，其去除率均高于 98%，验证了正交实验成功优化了合成条件。

## 6. CS-g-PDN 的表征

### 6.1. CS-g-PDN 的红外光谱图

红外光谱分析(图 3)显示：CS 在  $3400\text{ cm}^{-1}$  (O-H/N-H 伸缩振动及氢键)、 $2953\text{ cm}^{-1}$  (C-H 伸缩振动)及

897  $\text{cm}^{-1}$  (六元环伸缩振动)等处具有特征峰。CS-g-PDN 谱图中壳聚糖特征峰仍存在, 但 1523  $\text{cm}^{-1}$  处伯胺 N-H 振动峰明显减弱, 表明接枝发生在-NH<sub>2</sub> 基团; 同时出现 1730  $\text{cm}^{-1}$  (DMC 季铵盐)与 1389  $\text{cm}^{-1}$  (NAM 酰胺基 C-N 伸缩振动)两个新吸收峰, 证明 DMC 与 NAM 已成功接枝到壳聚糖主链[9], 产物制备成功。

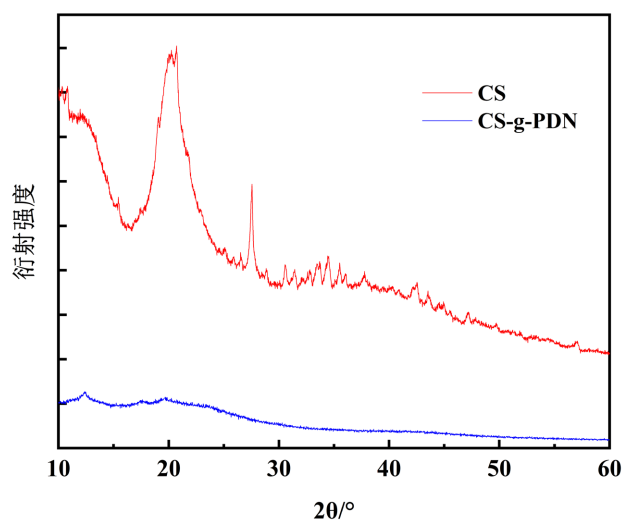


Figure 3. XRD pattern of CS-g-PDN  
图 3. CS 和 CS-g-PDN 的 X 射线衍射分析图

## 6.2. CS-g-PDN 的 XRD 分析

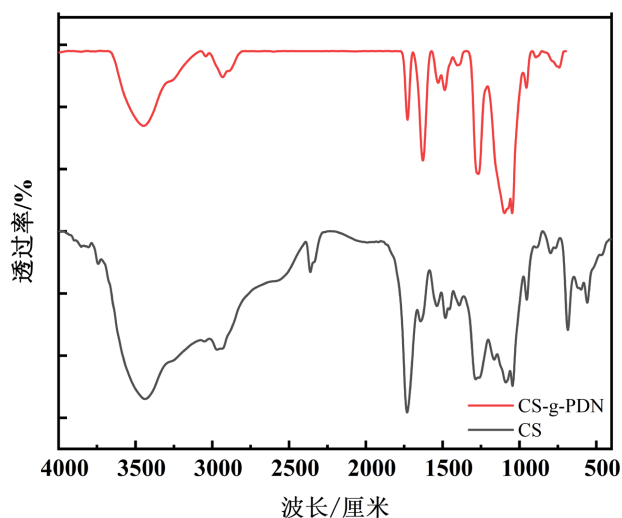


Figure 4. FT-IR spectra of CS and CS-g-PDN  
图 4. CS 和 CS-g-PDN 的红外光谱图

XRD 分析(图 4)显示: 壳聚糖(CS)在  $2\theta \approx 10^\circ$  和  $20^\circ$  处呈现尖锐的衍射峰, 表明其为结晶度较高的半结晶聚合物。而产物 CS-g-PDN 的相应衍射峰明显减弱、宽化, 说明接枝改性破坏了原有的有序结构, 产物的结晶度下降、呈现无定形态。该结果与红外光谱相互印证, 证实 DMC 与 NAM 单体已成功接枝到 CS 主链上。

### 6.3. CS-g-PDN 的扫描电镜分析

对 CS、CS-g-PDN 的表面形貌进行研究。扫描电镜图像结果如图 5 所示, 分别为 CS 和 CS-g-PDN 在 10  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  和 1  $\mu\text{m}$  下的扫描电镜图像。形貌分析显示 CS 表面光滑致密, 孔隙稀少; 而 CS-g-PDN 呈现明显的鳞片状三维立体结构。该结构显著增大了比表面积和反应位点, 有利于污染物的附着与捕获, 从而提升絮凝性能。形貌变化也证实了 NAM 和 DMC 成功接枝到 CS 主链上。

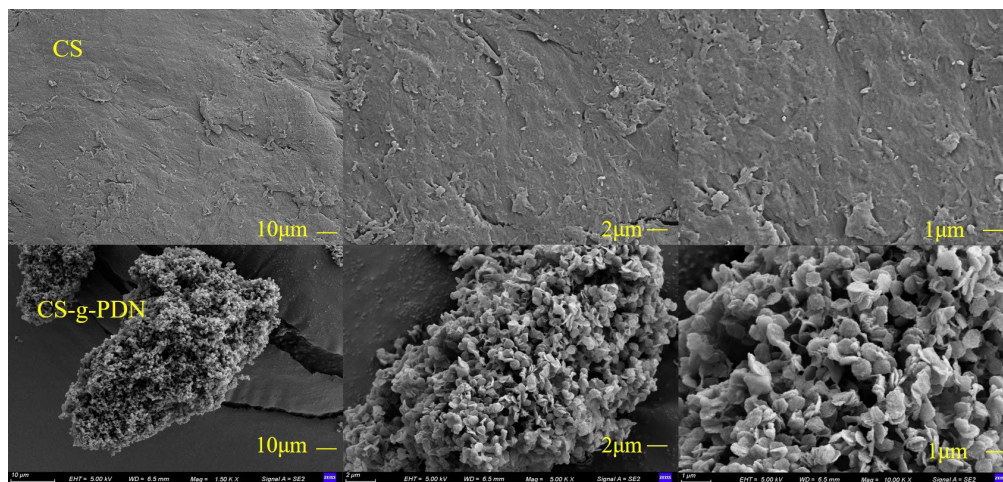


Figure 5. SEM images of CS and CS-g-PDN

图 5. CS 和 CS-g-PDN 的扫描电镜图像

### 6.4. CS-g-PDN 的 BET 分析

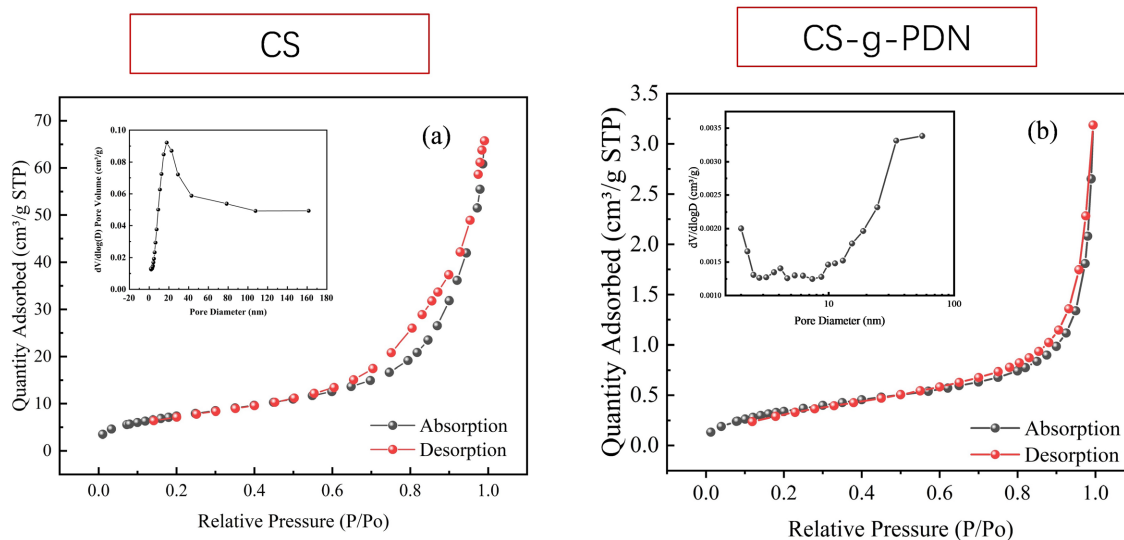


Figure 6.  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of CS and CS-g-PDN

图 6. CS 和 CS-g-PDN 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

图 6(a)和图 6(b)分别为 CS 和 CS-g-PDN 的  $\text{N}_2$  吸附 - 脱附等温线, 均为 IV 型等温线(IUPAC 分类), 表明存在典型的介孔(中孔)材料[10]。

使用 BET 方程计算结果在表 5, CS 和 CS-g-PDN 的比表面积分别为 1.3122 为  $\text{m}^2/\text{g}$  和 27.3304  $\text{m}^2/\text{g}$ ,

孔容积分别为  $0.003589 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $0.009897 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。使用 BJH 方法计算结果在表 5 中, CS 和 CS-g-PDN 的平均孔径分别为约  $10.0959 \text{ nm}$  和  $15.0109 \text{ nm}$ 。在 NAM 和 DMC 接枝在壳聚糖上之后, 表面积、孔容积和中孔率都显著增加, 为染料的吸附和捕获提供了更多的位点, 增加了产物的去污能力。 $\text{N}_2$  物理分析结果与 SEM 报告结果一致说明壳聚糖改性后表面结构发生变化, 更有利于染料的吸附。

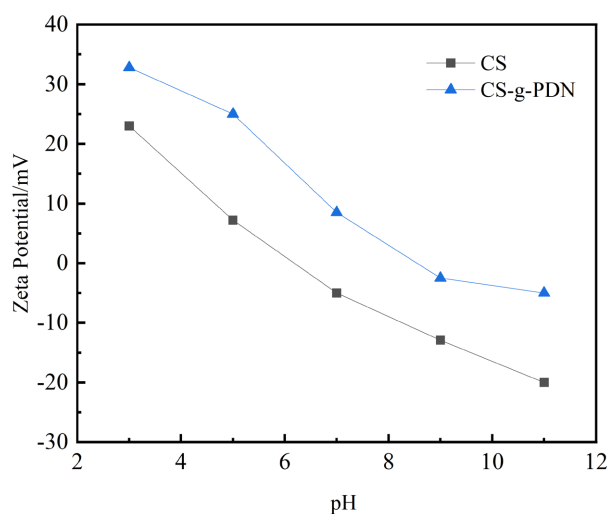
**Table 5.** Specific surface area calculated by the BET method

**表 5.** 使用 BET 方程计算结果

样品	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	Average poresize (nm) <sup>c</sup>
CS	1.3122	0.003589	10.0959
CS-g-PDN	27.3304	0.009897	15.0109

### 6.5. CS-g-PDN 的 EDS 能谱分析

CS-g-PDA 的 EDS 能谱如图 7 所示和元素分布如表 6 所示, 根据图 7 及表 6, 采用 EDS 能谱对 CS-g-PDN 接枝共聚物进行元素组成分析。实测元素含量与产物呈现良好一致性, 这从元素化学计量关系角度证实 NAM 与 DMC 单体已通过自由基接枝共聚反应成功键合至壳聚糖主链。



**Figure 7.** Zeta potential of CS and CS-g-PDN as a function of pH

**图 7.** CS 和 CS-g-PDN 的 Zeta 电位随 pH 变化

**Table 6.** EDS elemental analysis results of CS-g-PDN

**表 6.** CS-g-PDN 的元素分布

元素	Wt%	Wt% Sigma
C	51.62	0.77
N	10.77	1.08
O	30.55	0.50
S	6.40	0.14
Cl	0.33	0.05
总量:	100.00	

## 6.6. CS-g-PDN 的 Zeta 电位分析

将样品研磨至  $5\ \mu\text{m}$ ，称取  $0.05\ \text{g}$  待测样品置入  $100\ \text{mL}$  烧杯中，并加入  $1\ \text{mM}$  的  $\text{NaCl}$  溶液，用质量浓度为  $1\%$  的  $\text{HCl}$  溶液和  $\text{NaOH}$  溶液调节溶液  $\text{pH}$ ，置于磁力搅拌器上搅拌  $15\ \text{min}$ ，静置  $10\ \text{min}$  后，吸取少量上清液，用 NanoZs-90zeta 电位分析仪对其进行电位测量，测量三次取平均值作为最终的测量值。

CS-g-PDA 的 Zeta 电位如图 8 所示，相比于 CS，CS-g-PDA 的整体正电性大幅提升，在整个测试范围内，Zeta 电位值始终高于 CS。而且等电点显著右移，证明了携带季铵基团的 DMC 的成功接枝，为聚合物带来了更强、更稳定的正电性，为增强絮凝剂电荷中和能力提供条件。

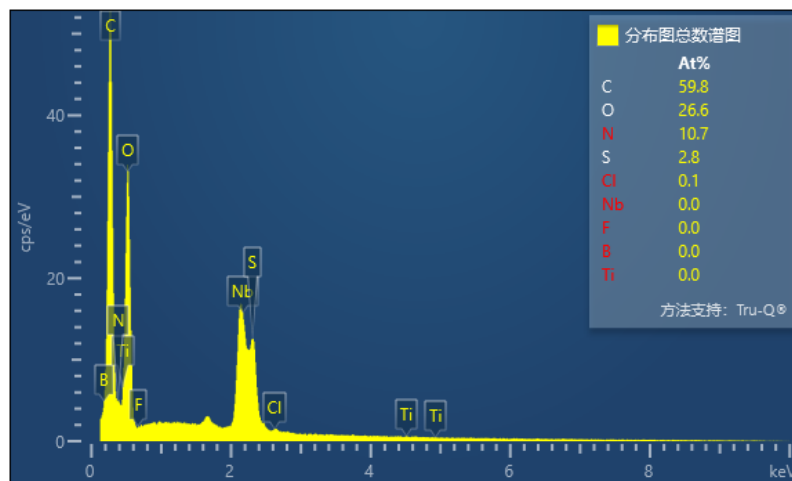


Figure 8. Elemental mapping images of CS-g-PDN  
图 8. CS-g-PDN 的 EDS 能谱

## 7. 絮凝条件对于染料性能的影响

### 7.1. 添加量对于染料性能的影响

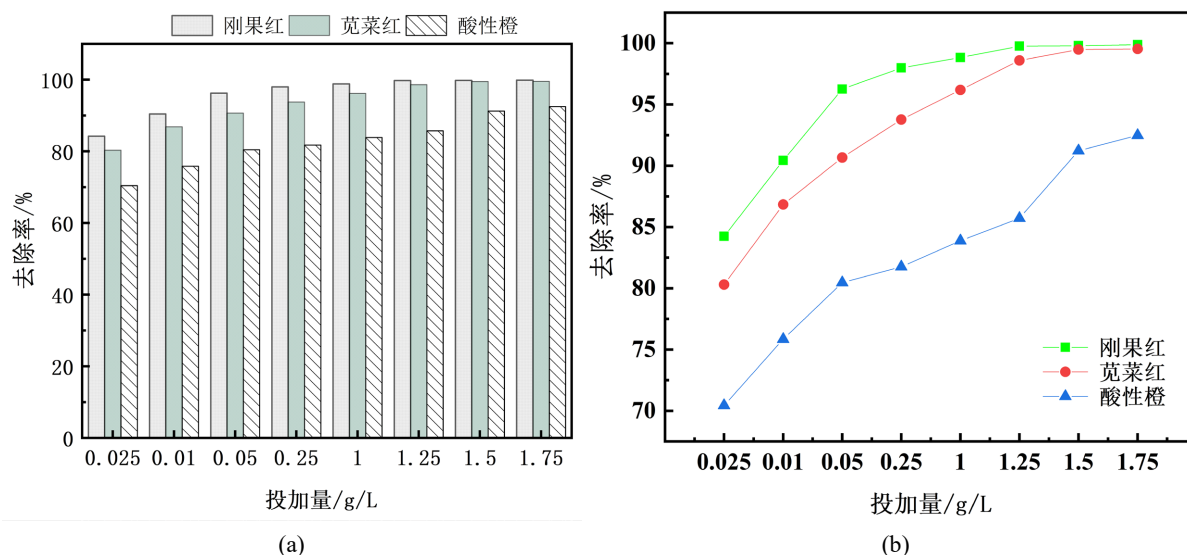


Figure 9. Effect of dosage on the flocculation performance of CS-g-PDN  
图 9. 添加量对于 CS-g-PDN 絮凝性能的影响

在初始浓度 0.25 g/L、pH = 7 条件下，考察了絮凝剂投加量对三种染料去除率的影响(图 9)。对于刚果红，投加量为 0.025 g/L 时去除率为 84.25%，0.25 g/L 时达到 98%，1 g/L 时超过 99%。综合成本与效果，其最佳投加量为 0.25 g/L。对于苋菜红，投加量从 0.025 g/L (80.31%) 增至 1.25 g/L (98.9%)，后续增加无显著提升，最适投加量为 1.24 g/L。酸性橙 G 在 0.025 g/L 时去除率为 71.44%，增至 1.5 g/L 时达 91.23%，继续增加效果不明显。

如图 9(b) 所示，随投加量增加，更多壳聚糖分子提供正电荷，有效中和染料颗粒的负电荷，减弱颗粒间排斥，促进聚集。同时，其长链发挥架桥作用，形成易沉降的大絮体；足量时还可形成三维网状结构[11]，进一步捕获悬浮颗粒。

## 7.2. pH 对染料去除率的影响

三种染料初始浓度均为 0.25 g/L，絮凝剂添加量分别为刚果红 0.25 g/L，苋菜红 1.5 g/L，酸性橙 G 在 1.5 g/L 在 pH 为 3~11 的条件下分别探究了 CS-g-PDN 对于三种染料的去除率。由图 10(a) 中可知刚果红、苋菜红还是酸性橙 G 三种染料均在 pH 值为 3~7 (酸性和中性) 条件下表现出较高的去除率。刚果红在 pH 为 3~7 时去除率在 97.5% 以上；在 pH 值为 8 时下降到 90%，且随着 pH 值的不断增大去除率降低。苋菜红在 pH 值为 3~7 去除率在 96.14% 以上；在 pH 值为 8 时下降到 88%，且随着 pH 值的增大去除率下降。酸性橙 G 在 pH 值为 3~7 时在 90% 以上，在 pH 为 8 时下降到 84%，随着 pH 的增大去除率下降。

CS-g-PDN 随着 pH 值的增大，去除率先增大后减小这种趋势在图 10(b) 中可以更直观的观察，因为絮凝剂 CS-g-PDN 在酸性条件下随着 pH 值的增大去除率增大，因为在 pH 过低的强酸环境下，会降低絮凝剂的结构稳定性。在弱酸条件下，CS-g-PDN 能保持稳定的结构，同时壳聚糖的游离氨基与氢离子键合而带正电荷，加上阳离子单体 DMC 的接枝游离氢离子的质子化作用，能加强 CS-g-PDN 与阴离子染料的电荷中和作用，将去除率保持在一个较高水平。在碱性条件下，随着阴离子浓度的增大抑制的电荷中和作用，去除率因此降低。

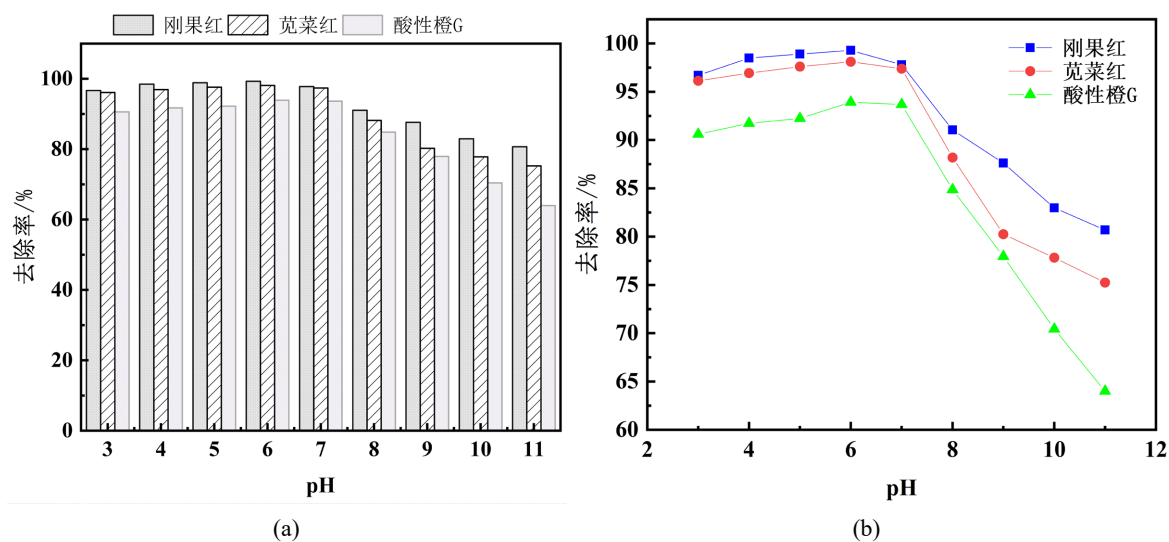


Figure 10. Effect of pH on the flocculation performance of CS-g-PDN  
图 10. pH 对 CS-g-PDN 絮凝性能的影响 pH 对 CS-g-PDN 絮凝性能的影响

## 7.3. 初始染料浓度对于染料性能的影响

如图 11(a) 所示，在 pH = 6 及固定投加量(刚果红 0.25 g/L，苋菜红 1.25 g/L，酸性橙 G 1.5 g/L) 条件

下, CS-g-PDN 对不同初始浓度的染料表现出差异去除效果: 对刚果红在 0.25~2 g/L 浓度范围内, 去除率均高于 98%; 对苋菜红: 浓度在 0.25~1.5 g/L 时去除率超过 97.5%, 浓度升至 2 g/L 时略降至 95.8%; 对酸性橙 G: 浓度在 0.2~1.5 g/L 时去除率达 90%以上, 浓度 2 g/L 时降至 80%。

这种趋势在图 11(b)中可以更直观的观察。随着染料浓度的增大, 去除率逐渐减小的原因包括: (1) 电荷中和不足: 絮凝剂投加量固定时, 高浓度染料所需的中和阳离子位点不足, 导致电荷中和不彻底; (2) 桥联作用受限: 高浓度下颗粒过于密集, 阻碍絮凝剂分子伸展与架桥, 降低絮凝效率; (3) 竞争吸附与空间位阻: 过多染料颗粒竞争有限吸附位点, 并产生空间位阻, 影响絮体形成与沉降。污染物浓度过高时, 颗粒之间的碰撞频率增加, 但同时也可能因为颗粒过多而阻碍絮凝剂的吸附和桥联[12], 形成较小的絮体, 沉降性能变差[13]。

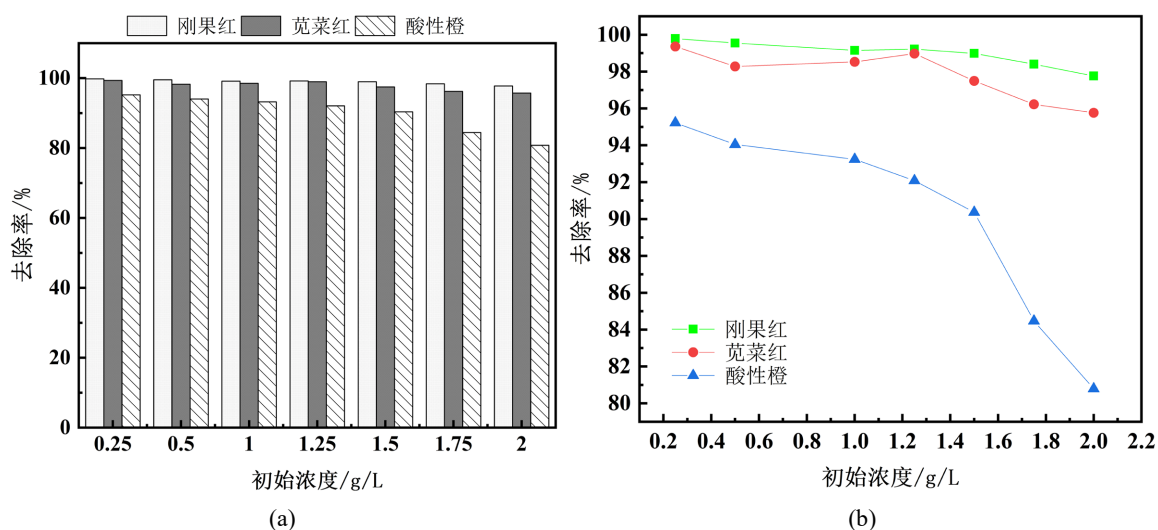


Figure 11. Flocculation performance of CS-g-PDN as a function of initial dye concentration  
图 11. 初始染料浓度对于 CS-g-PDN 絮凝性能的影响

#### 7.4. pH 对染料去除率的影响

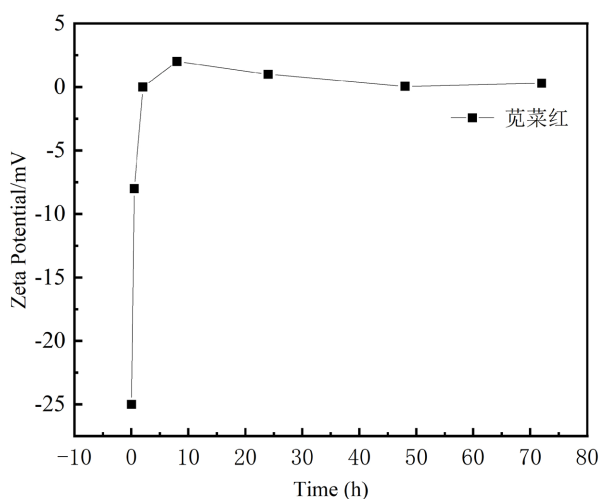


Figure 12. Variation in zeta potential of the supernatant  
图 12. 絮凝过程上清液的 Zeta 电位变化图像

在最佳实验条件下 CS-g-PDA 对苋菜红絮凝过程中上清液的 Zeta 电位变化图像如图 12 所示, 该图揭示了 CS-g-PDN 絮凝苋菜红的动态过程: 0~2 h (快速电中和): 阳离子絮凝剂迅速吸附染料颗粒, 通过电荷中和使体系脱稳, 形成微絮体; 2~24 h (吸附架桥为主): 电中和基本完成, 转为依靠三维网状结构进行桥联与网捕, 形成密实矾花并开始沉降; 24~72 h (沉降平衡): 大规模沉降结束, 上清液澄清, Zeta 电位趋于稳定, 由残留微量絮凝剂或细小絮体碎片贡献。

## 8. CS-g-PDN 在混合染料废水中的应用

使用 0.5 g/L 的苋菜红、刚果红和酸性橙 G 等体积混合模拟污水。结果如图 13(a)所示: 当投加量为 1 g/L 时, 在 pH 3~7 范围内, 絮凝剂对混合溶液中刚果红和苋菜红的去除率均高于 98.57%。对酸性橙 G 的去除效果(图 13(b))显示, 在相同 pH 范围内, 投加量 0.75 g/L 时去除率 > 74.27%, 1 g/L 时 > 80%, 1.5 g/L 时 > 90%。CS-g-PDN 在混合染料体系中对苋菜红和刚果红的去除效果仍优于酸性橙 G, 且与 CS-g-PDA 相比, 达到相同处理效果所需投加量更低。

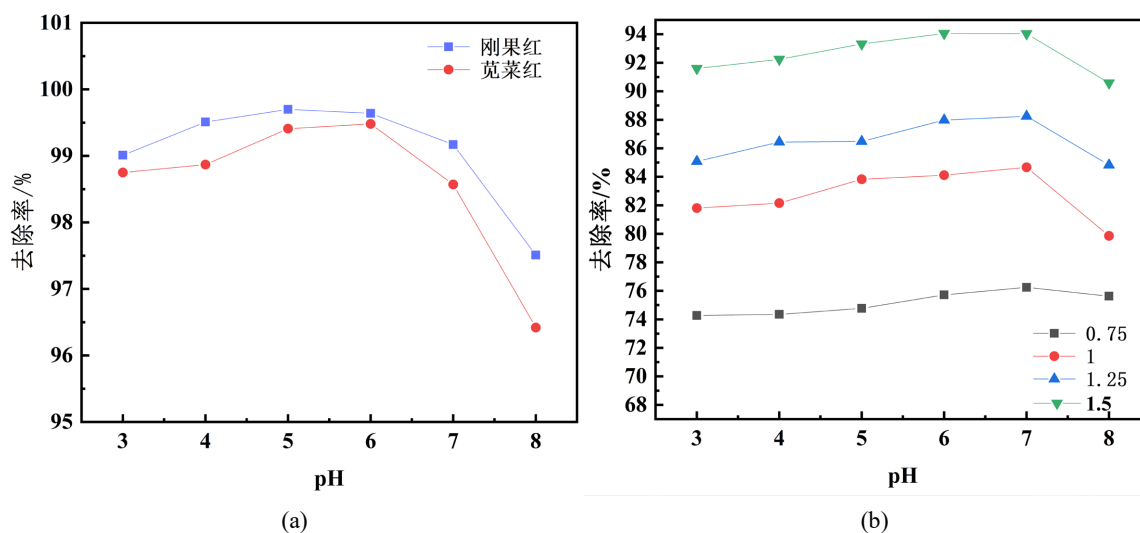


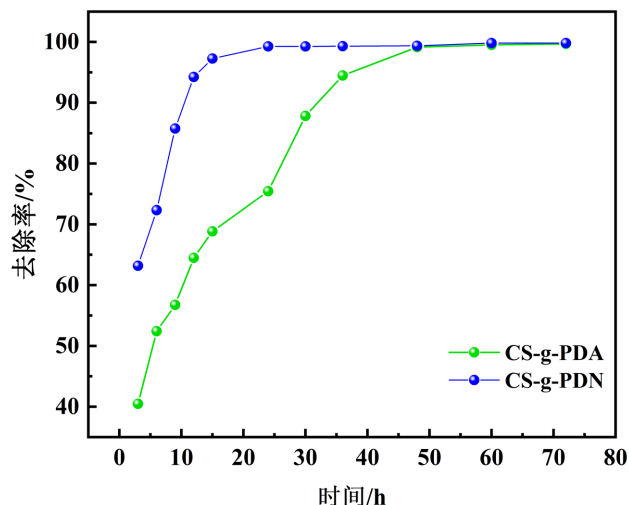
Figure 13. CS-g-PDN for the treatment of mixed wastewater

图 13. CS-g-PDN 在混合染料废水中的应用

## 9. CS-g-PDA 和 CS-g-PDN 絮凝时间对比

使用 0.5 g/L 的苋菜红溶液, 设置 pH 为 6, 探究时间对于絮凝剂 CS-g-PDN 絮凝性能的影响, 同时对照相同添加量的 CS-g-PDN 和 CS-g-PDA 在相同溶液中在不同絮凝时间下的去除率, 结果如图 14 所示。絮凝时间对去除率的影响如图 14 所示: CS-g-PDN 在 3 h 时去除率为 40.5%, 随反应时间延长逐渐升高, 至 24 h 达最大值 99.27%; CS-g-PDA 在 3 h 时去除率为 63%, 36 h 时为 94%, 48 h 才达到 99.1%。两者均随时间延长而效率提升, 源于更充分的电荷中和、架桥及网捕作用。CS-g-PDN 絮凝速率更快, 是由于其 NAM 单体中的酰胺基(-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)亲水性强、甲基基团提供空间位阻, 促进分子链伸展[13], 从而增强了桥联效率。

如表 7 所示, 在最佳合成条件下, CS-g-PDN 的接枝率、比表面积及阳离子度均高于 CS-g-PDA。这是由于 NAM 为非离子单体, 其聚合活性较高, 且不中和 DMC 的正电荷, 故 CS-g-PDN 阳离子度更高、接枝率更大。较高的阳离子度增强了其电中和能力与反应速率; 更高的接枝率与略大的比表面积则使其桥联能力与物理吸附位点更多, 有利于形成密实絮体并快速沉降, 从而实现更高效的固液分离。



**Figure 14.** Comparison of flocculation time between CS-g-PDA and CS-g-PDN  
**图 14.** CS-g-PDA 和 CS-g-PDN 絮凝时间对比

**Table 7.** Comparative evaluation of CS-g-PDA and CS-g-PDN

**表 7.** CS-g-PDA 与 CS-g-PDN 性能对比

性能指标	CS-g-PDA (最佳条件)	CS-g-PDN (最佳条件)
阳离子度	1.5 mmol/g	3.0 mmol/g
接枝率	160%	175%
比表面积	24.2503 (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	27.3304 (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>

## 10. 小结

本文以 CS、NAM 和 DMC 为原料, 通过自由基聚合制备了一种新型三元共聚絮凝剂 CS-g-PDN。采用单因素实验法对影响染料去除率的温度、反应时间、单体配比进行了优化。结果表明在 55℃、3.5 h、CS:NAM:DMC 质量比为 1:2:3 时的絮凝效果最佳; 利用正交实验验证确定三种条件对 CS-g-PDN 絮凝性能影响的顺序为单体配比(CS:DMC:NAM) > 反应时间(h) > 反应温度(℃)。在最佳反应条件下对苋菜红、刚果红、酸性橙 G 的最佳去除率可达 98%、97.5%和 90%。在三种 pH 值 3~7 的染料混合溶液中去除率达到了 80%以上。采用 FT-IR、XRD 等手段对聚合物的化学结构、结晶形态进行表征, 证明了 CS-g-PDN 的成功合成。通过 SEM 观察到 CS-g-PDN 表面出现呈现出鳞状小圆片状的三维立体结构; N<sub>2</sub> 物理分析结果验证了改性后 CS 的比表面积、孔体积和平均孔径均有了明显增大, 为该种聚合物具有良好的絮凝效果提供理论支持。对比 CS-g-PDA 在同等条件下, CS-g-PDN 的达到最大絮凝效果的时间明显短于 CS-g-PDN。是一种, 能在短时间内高效便捷, 不对环境造成二次污染的新型壳聚糖改性高分子絮凝剂。

## 参考文献

- [1] Zhao, Q., Wu, H., Shen, W., Han, X., Zheng, B. and Wang, Y. (2023) Dielectric Barrier Discharge Plasma-Modified Chitosan Flocculant and Its Flocculation Performance. *International Journal of Biological Macromolecules*, **251**, Article ID: 126364. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126364>
- [2] Pérez-Calixto, M.P., Ortega, A., Garcia-Uriostegui, L. and Burillo, G. (2016) Synthesis and Characterization of N-Vinylcaprolactam/N,N-Dimethylacrylamide Grafted onto Chitosan Networks by Gamma Radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **119**, 228-235. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.10.030>
- [3] 甘颖, 陈千仟, 叶翠情, 等. 羧甲基壳聚糖接枝 N,N-二甲基丙烯酰胺复合水凝胶的制备及性能研究[J]. 精细石

- 油化工, 2018, 35(1): 61-65.
- [4] 杨小华. N,N-二甲基丙烯酰胺聚合物的合成及其应用研究进展[J]. 应用化工, 2009, 38(10): 1509-1512.
- [5] 张旺. 天然高分子接枝阳离子型絮凝剂的制备及絮凝性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2021.
- [6] 王柱, 陈洋, 李兴华, 等. 有机高分子型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂合成技术研究进展[J]. 造纸科学与技术, 2022, 41(6): 15-19.
- [7] Wahlström, R., Kalliola, A., Heikkinen, J., Kyllönen, H. and Tamminen, T. (2017) Lignin Cationization with Glycidyltrimethylammonium Chloride Aiming at Water Purification Applications. *Industrial Crops and Products*, **104**, 188-194. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.026>
- [8] 任二辉, 肖红艳, 郭荣辉, 等. 阳离子度对疏水化阳离子型絮凝剂脱色性能的影响[J]. 染整技术, 2019, 41(10): 21-25.
- [9] 于晓东, 张凯明, 程泽红, 等. 壳聚糖基接枝改性絮凝剂的合成及絮凝性能研究[J/OL]. 矿产综合利用, 1-10. <https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20250116.1645.010>, 2026-03-25.
- [10] Nguyen, N.T., Nguyen, N.T. and Nguyen, V.A. (2020) *In Situ* Synthesis and Characterization of ZnO/Chitosan Nanocomposite as an Adsorbent for Removal of Congo Red from Aqueous Solution. *Advances in Polymer Technology*, **2020**, Article ID: 3892694. <https://doi.org/10.1155/2020/3892694>
- [11] 欧文波, 祝方, 万鹏, 等. 壳聚糖絮凝剂对焦化废水生化出水的 COD 去除研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(21): 167-172.
- [12] Wu, P., Yi, J., Feng, L., Li, X., Chen, Y., Liu, Z., *et al.* (2020) Microwave Assisted Preparation and Characterization of a Chitosan Based Flocculant for the Application and Evaluation of Sludge Flocculation and Dewatering. *International Journal of Biological Macromolecules*, **155**, 708-720. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.011>
- [13] Abdiyev, K.Z., Toktarbay, Z., Zhenissova, A.Z., Zhursumbaeva, M.B., Kainazarova, R.N. and Nuraje, N. (2015) The New Effective Flocculants—Copolymers of N,N-Dimethyl-N,N-Diallyl-Ammonium Chloride and N,N-Dimethylacrylamide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **480**, 228-235. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.025>