http://pmse.scu.edu.cn

聚偕胺肟基双交联复合水凝胶制备及海水提铀性能

黄 优[1],邹淑芬[1,2],林 珊[1,2],那 兵[1,2],张 爽[1,2],李著尧[1,2]
(1. 东华理工大学 化学与材料学院,江西 南昌 330013;2. 东华理工大学 功能有机高分子江西省重点实验室,江西 南昌 330013)

摘要:采用羧甲基纤维素(CMC)和聚乙烯亚胺(PEI)为基体材料,引入聚偕胺肟(PAO)为功能性组分,制备了PAO基双交联复合水凝胶,用于海水提铀。研究了加标海水中铀酰离子的接触时间、初始浓度和温度等条件对复合水凝胶吸附铀的影响。结果表明,在pH=8、铀酰离子初始浓度为10 mg/L的加标海水中,PAO/CMC/PEI复合水凝胶的铀吸附容量高达250 mg-U/g。在多种干扰金属离子存在的模拟海水中,复合水凝胶表现出对铀酰离子较高的选择性。在25 ℃,pH值为8的条件下,经过7 d的吸附后,复合水凝胶在模拟海水中对铀的吸附量达21.7 mg-U/g,远高于其他金属离子。

关键词:羧甲基纤维素;聚乙烯亚胺;聚偕胺肟;海水提铀;双交联复合水凝胶
中图分类号:TQ427.2+6 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)07-0008-09

随着全球能源需求的持续增长,清洁、高效的核能在能源结构中的比例逐年上升。铀作为一种重要的核燃料,其稳定供应对于我国核工业的可持续发展至关重要。由于传统的陆地铀资源开采面临资源枯竭、环境污染和成本高昂等问题,从海水中提取铀资源因其储量巨大(约45亿吨)和开采成本较低而逐渐受到重视[1,2]。但是,海洋环境的复杂性为海水提铀带来了巨大的挑战[3]。首先,海水中铀的浓度极低,仅为大约3.3 μg/L,这使得从海水中提取铀变得异常困难。其次,海水中存在多种干扰离子,如钠、镁、钙等,这些离子的存在不仅会与铀离子产生竞争吸附作用,而且还可能干扰和抑制铀的吸附过程。此外,复杂的海洋环境,包括洋流活动及生物因素等,都可能对吸附材料的性能和稳定性造成影响。因此,开发高效的海水提铀材料对于缓解能源危机和推动核能可持续发展具有重要的现实意义和战略意义。

在众多铀提取方法中,吸附法因操作简单,成本低廉而备受关注。迄今为止,已经开发出多种用于海水提铀的吸附材料。其中,水凝胶类吸附材料具有独特的物理化学特性,如亲水性、高比表面积和结构可调性,在促进铀酰离子向吸附位点迁移方面展现出明显的优势[4,5]。水凝胶的形成通常依赖于聚合物链间的共价键、氢键和范德华力等化学或物理相互作用。根据交联机制的不同,水凝胶可分为物理交联、化学交联和物理/化学双交联水凝胶。构建水凝胶的基体材料主要分为2类:一类是天然高分子及其衍生物,例如羧甲基纤维素、壳聚糖、海藻酸钠和纤维素等[5~7];另一类则是合成高分子,如聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯亚胺(PEI)和聚丙烯酰胺等[8,9]。

使用单一组分的水凝胶作为海水提铀的材料时常常面临诸多问题,如吸附容量低、力学性能差等。因此,科研工作者对水凝胶进行了不同程度的改性,其中最常用的方法是同时增强水凝胶网络和引入功能性组分[10],这样可以同时达到提升水凝胶吸附材

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0108
收稿日期:2024-06-19
基金项目:江西省自然科学基金资助项目(20224BAB213030);中国海水提铀技术创新联盟创新发展基金项目(CNNC-CXLM-202212);
江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ2200781)
通讯联系人:邹淑芬,主要从事环境与能源高分子材料研究,E-mail: shufenzou@ecut.edu.cn;
那兵,主要从事环境与能源高分子材料研究,E-mail: bna@ecut.edu.cn

料力学性能和有效提升吸附容量的目的。大量研究表明，在海水提铀领域，具有显著优势的功能性组分为含有偕胺肟基的吸附材料。偕胺肟基吸附材料优异的吸附性能和高的离子选择性能够有效地从低浓度的海水环境中高效地吸附铀离子[11]。

为了同时提升海水提铀材料的吸附容量和选择性，开发偕胺肟功能化的水凝胶吸附材料是一种有效的策略。Hazer等[12]通过共聚合制备了一种偕胺肟化水凝胶，该水凝胶可用于海水中铀的富集。Ma等[10]制备了一种聚偕胺肟（PAO）水凝胶，该水凝胶具有半互穿网络结构和亲水的聚丙烯酰胺三维水凝胶网络，可以很好地分散和固定PAO。该水凝胶在海水中浸泡4周后，铀吸附容量可达（4.87±0.38）mg/g。Yan等[4]制备了一种新型的离子交联超分子水凝胶(Zn^{2+}-PAO)，这种水凝胶在海水中浸泡4周后，铀吸附容量高达9.23 mg/g。Huang等[5]通过超分子作用制备了聚偕胺肟-纳米纤维素（PAO-CNF）复合水凝胶，该水凝胶在海水中经过35 d的吸附，铀的吸收能力达到6.6 mg/g。

本文旨在构建具有双交联结构的复合水凝胶，并引入聚偕胺肟作为功能性组分，以提高从海水中选择性提取铀的能力。通过使用环氧氯丙烷交联剂，在水凝胶体系中成功引入了化学交联结构。此外，体系内存在大量氢键作用，进一步形成了物理与化学的双交联网络，形成的双交联结构有利于促进铀酰离子向吸附位点的迁移。复合水凝胶中功能性组分PAO中的偕胺肟基（AO）不仅提供了丰富的活性位点以吸附铀酰离子，而且具备出色的离子选择性，这2个特征赋予该材料在海水提铀方面优异的性能，展现出巨大的应用潜力。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚乙烯亚胺（$\overline{M}_w$=7×10⁴）、羧甲基纤维素（800~1000 mPa·s）、聚丙烯腈（PAN，$\overline{M}_w$=15×10⁴）、偶氮肼III（分析纯）、盐酸羟胺（98.5%）、环氧氯丙烷（分析纯）、六水合硝酸钴（99%）和三水合硝酸铜（99%）：上海阿拉丁生化科技有限公司；六水合硝酸铀酰（99%）：北京华威锐科化工有限公司；九水合硝酸铁（98.5%）、六水合硝酸镍（99%）、六水合硝酸锌（分析纯）、氢氧化钠（分析纯）和碳酸钠（99%）：西陇科学股份有限公司；偏钒酸铵（99%）：国药集团化学有限公司。

恒温振荡器：ZQTY-70V，上海知楚；精密pH计：PHSJ-4F，上海雷磁；傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）：Nicolet 380，美国Thermo Scientific；X射线光电子能谱仪（XPS）：K-Alpha+，美国Thermo Scientific；扫描电子显微镜（SEM）：Nova Nano SEM 450，美国FEI；能量色散光谱仪（EDS）：X-Max20，英国Oxford；紫外可见分光光度计：UV-2600i，日本岛津；电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）：Agilent 7700，美国安捷伦。

1.2　实验过程

1.2.1　PAO的制备：将11.29 g盐酸羟胺（$NH_2OH\cdot HCl$）溶解于100 mL DMF中，然后加入8.48 g Na_2CO_3，搅拌3 h后，调节溶液pH到中性。往该混合溶液中加入4.24 g PAN粉末，在65 ℃反应24 h之后，离心收集上清液。随后滴入去离子水中获得PAO沉淀。水洗后的沉淀物在60 ℃真空干燥过夜。

1.2.2　CMC/PEI及PAO/CMC/PEI复合水凝胶的制备：将2.5 g CMC粉末分散于去离子水中，搅拌溶解，超声30 min，配成质量分数为2.5%的CMC溶液，备用。取8 g PEI溶于水中，搅拌溶解，配成质量分数4%的PEI溶液。取8 g CMC溶液和10 g PEI溶液进行混合，使得混合溶液中CMC和PEI的质量比为1:2，加入2%的环氧氯丙烷，在60 ℃恒温干燥箱中反应1 h，用去离子水洗涤得到CMC/PEI复合水凝胶，记为CMC/PEI。

将0.1 g，0.2 g，0.4 g和0.6 g PAO分别溶于氢氧化钠水溶液中，然后与上述CMC/PEI混合溶液混合，之后加入2%的环氧氯丙烷为交联剂，通过机械搅拌使其混合均匀。随后在60 ℃恒温干燥箱中反应1 h。之后用去离子水洗涤干净，获得含不同质量分数PAO的PAO/CMC/PEI复合水凝胶。如果文中没有特别说明，那么PAO/CMC/PEI复合水凝胶指的是质量分数40% PAO的复合水凝胶。

1.3　测试与表征

1.3.1　红外分析：采用傅里叶变换红外光谱仪对冷冻干燥后的水凝胶样品进行红外光谱扫描。分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为32次。通过各官能团对应特

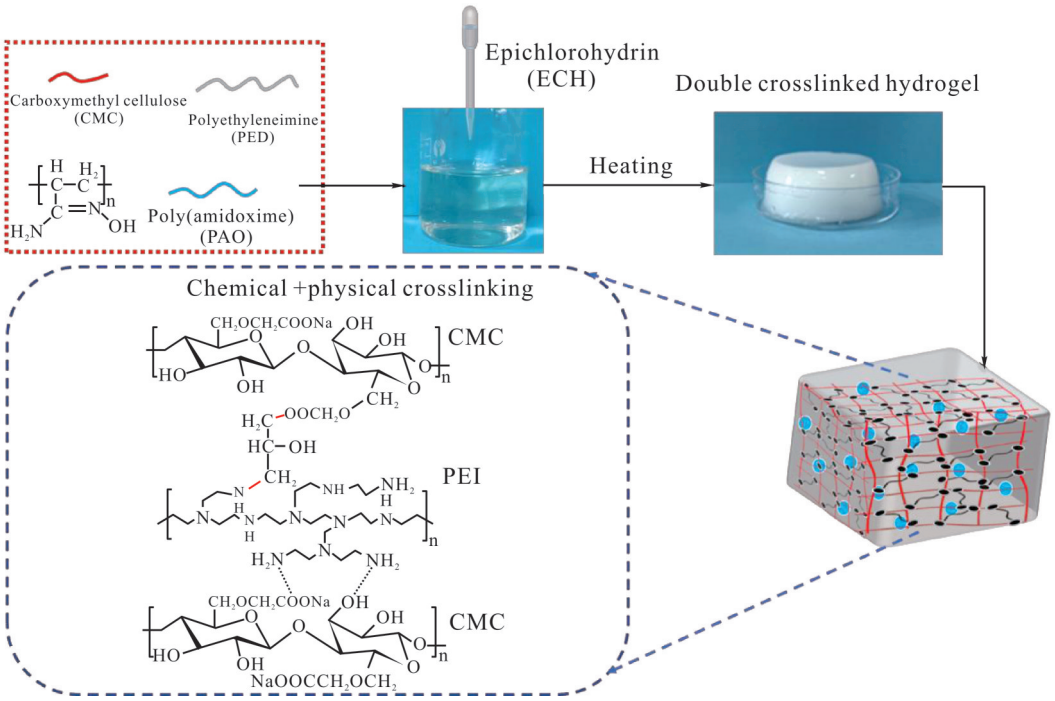


Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of double crosslinked PAO/CMC/PEI composite hydrogels

征峰的位置分析样品的化学结构。

1.3.2 微观形貌观察及元素分析：采用扫描电子显微镜和能量色散光谱仪，将样品喷金后进行微观形貌观察及元素分析。加速电压为 10 kV。

1.3.3 元素分析：将X射线光电子能谱用于元素组成和化学状态的分析。

1.3.4 铀吸附测试

（1）加标海水中的铀吸附：准确称取2.1311 g六水合硝酸铀酰超声溶解于20 mL浓硝酸，定容于1 L容量瓶获得1000 mg/L的铀储备液。将35g海盐溶解于水中，过滤，定容于1 L容量瓶获得海水。后续吸附实验所需加标海水均由上述铀储备液用配的海水逐级稀释而来。量取500 mL 10 mg/L的铀U(VI)加标海水，加入$NaCO_3$或稀HNO_3溶液调节其pH值至8，之后将5 mg吸附材料分散于其中。然后放入25 ℃转速为180 r/min的恒温振荡摇床。吸附后，用0.45 μm水系滤头进行过滤取上清液，用偶氮胂III法测试溶液铀浓度。铀的吸附量（q_e，单位mg-U/g）根据式(1)计算，

$$q_e=\frac{(C_0-C_e)V}{m} \tag{1}$$

式中：C_0，C_e——分别为初始浓度和剩余/平衡铀离子浓度，mg/L；V——溶液体积，mL；m——吸附材料的质量，mg。

（2）模拟海水中的铀吸附：通过在海水中溶解盐，制备了一种模拟海水（pH=8）。盐分别为$UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$，NH_4VO_3，$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$，$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$，$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$，$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$和$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$。金属阳离子(U，V，Fe，Co，Ni，Zn和Cu）的浓度约为实际海水中的100倍。值得注意的是，模拟海水中铀浓度为330 μg/L。在模拟海水中，在25 ℃的温度下振荡吸附7 d。采用ICP-MS分析吸附前后金属离子浓度。用式(1)计算吸附材料对铀及各种金属离子的吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 PAO基双交联复合水凝胶的形貌与结构

Fig.1给出了PAO/CMC/PEI双交联复合水凝胶的制备过程示意图。首先，CMC，PEI和PAO溶液经过物理共混搅拌形成了均匀的混合溶液。由于CMC分子结构中含有大量的羟基(O—H)和羧酸钠(COONa)，PEI分子结构中存在大量的氨基，PAO分子结构中含有偕胺肟基，因此，混合溶液中存在大量的氢键作用。之后在混合溶液中加入交联剂环氧氯

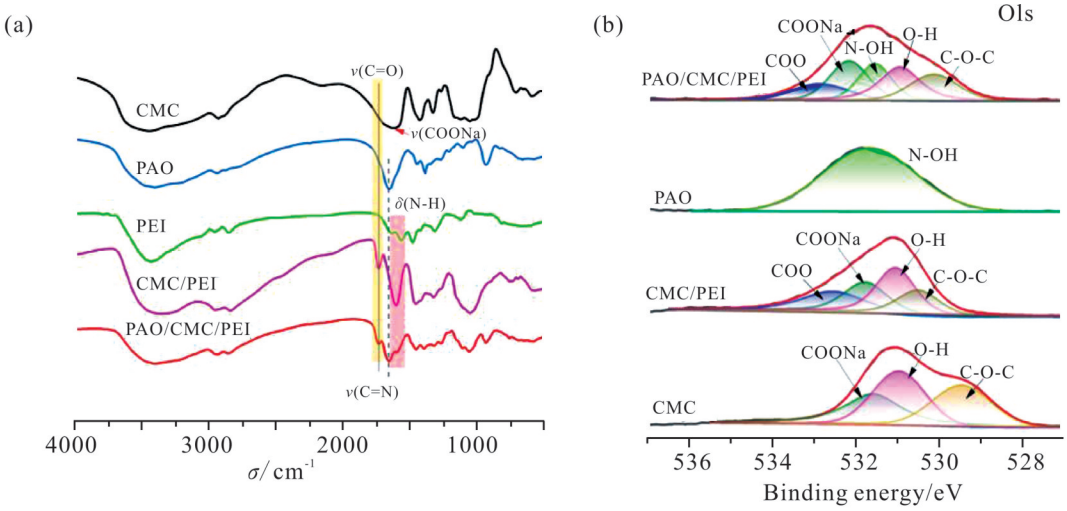


Fig. 2 (a) FT-IR and (b) high-resolution XPS spectra of the O 1s peak for various samples

丙烷,在一定条件下,CMC与PEI都可以与环氧氯丙烷发生化学反应形成新的共价键。在氢键和共价键的协同作用下,形成了具有双交联结构的PAO基复合水凝胶。

Fig.2的FT-IR和XPS分析结果表明成功制备了PAO基双交联复合水凝胶。在CMC的红外图谱中,3439 cm^{-1},1623 cm^{-1}处的吸收峰分别归属于其O—H和COONa的伸缩振动峰(Fig.2(a))[13,14]。当加入PEI及交联剂后,1623 cm^{-1}处的特征峰发生了变化,同时在1733 cm^{-1}处(归属于酯基)出现了1个新的吸收峰[15,16]。这说明CMC/PEI及PAO/CMC/PEI复合水凝胶中CMC的COONa与交联剂发生了化学键合作用,使得COONa转变为酯基(COO),形成了交联结构。与CMC相比,CMC/PEI及PAO/CMC/PEI在3439 cm^{-1}归属于O—H的伸缩振动峰迁移到了更低的波数,这可能是由于氢键作用导致的。PEI在1640 cm^{-1}和1568 cm^{-1}处的吸收峰分别归属于伯胺和仲胺中N—H的弯曲振动峰[17]。通过对比发现,CMC/PEI和PAO/CMC/PEI复合水凝胶中归属于PEI的氨基振动峰都发生了明显的偏移,这说明,PEI的氨基与交联剂通过化学键合作用形成了新的化学键。此外,PAO在1657 cm^{-1}处存在的C=N伸缩振动峰,在PAO/CMC/PEI复合水凝胶中也出现了,证明制备的PAO/CMC/PEI复合水凝胶中存在PAO组分。

Fig.2(b)是各个样品的O 1s分峰处理后的高分辨谱。由图可知,CMC中含有3种类型的O原子。其中,531.6 eV是COONa的峰,531.0 eV是O—H的峰,529.5 eV是C—O—C的峰。PAO样品中可以看到在531.7 eV处属于N—OH的峰。通过对比发现,CMC/PEI中除了COONa,O—H和C—O—C峰之外,在532.6 eV处出现1个新的归属于COO的峰。PAO/CMC/PEI出现了2个新峰,一个是归属于COO的峰,另一个是归属于N—OH的峰。CMC/PEI和PAO/CMC/PEI中出现的属于COO的峰证明CMC中的COONa参与了交联反应生成了酯基。同时,出现在PAO中的N—OH峰出现在了PAO/CMC/PEI样品中,再次证明复合膜中PAO组分的存在。以上结果表明,成功制备了PAO/CMC/PEI双交联复合水凝胶。

Fig.3为CMC/PEI和PAO/CMC/PEI复合水凝胶冷冻干燥后的SEM照片。由图可见,这2种复合水凝胶内部均出现了相互连通的三维多孔结构。三维多孔结构的形成是体系中的交联剂与原料形成的共价键以及原料之间的氢键共同作用导致的。同时,经过对比发现,加了PAO的复合水凝胶的内部孔径更小,说明PAO/CMC/PEI复合水凝胶的交联密度更高。这可能是由于PAO中的碱溶液促进了交联反应的发生,导致体系的交联密度增加。

2.2　铀吸附性能

Fig.4(a)给出了含不同质量分数PAO的PAO/

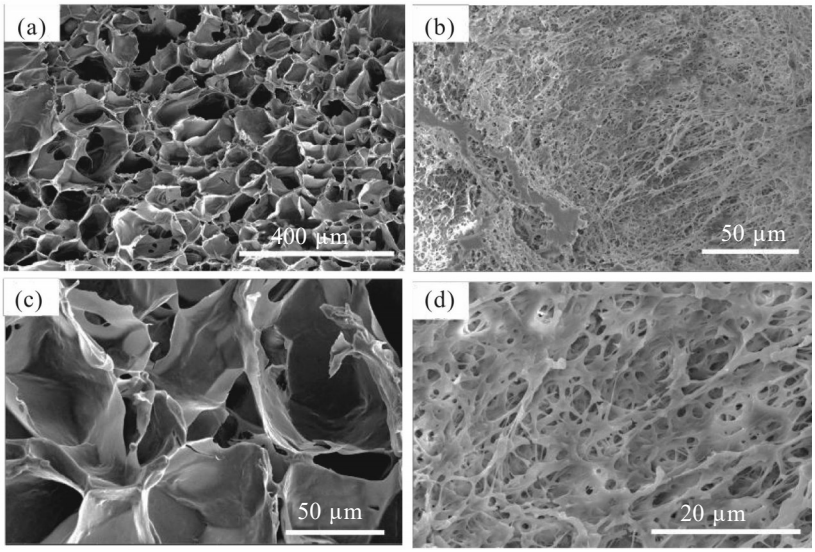


Fig. 3 SEM images of (a, b) CMC/PEI and (c, d) PAO/CMC/PEI composite hydrogels

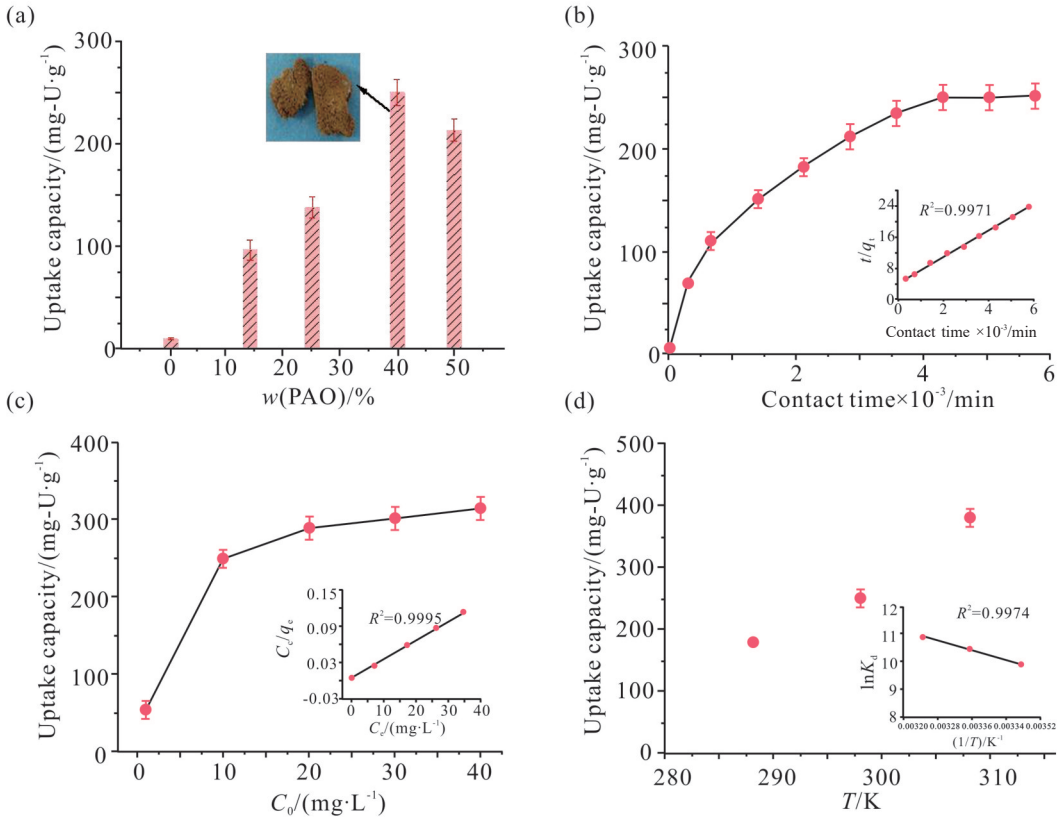


Fig. 4 Uranium uptake performance of the PAO/CMC/PEI composite hydrogels in the uranium-spiked seawater: (a) effect of PAO loading ratio (the inset photograph illustrating the sample appearance after uranium uptake, C_0=10 mg/L, pH=8); (b) time-dependent uptake capacity and pseudo-second-ordering fitting (C_0=10 mg/L, pH=8); (c) concentration-dependent and Langmuir fitting (pH=8); (d) temperature-dependent uptake capacity and thermodynamic fitting (C_0=10 mg/L, pH=8)

Tab. 1 Uranium uptake comparison with that of other hydrogel adsorbents

Hydrogel adsorbents	C_0/(mg·L^{-1})	pH	Uptake capacity /(mg·g^{-1})	Reference
PCNS	200	4	~160	[18]
PAA	20	4	~50	[19]
PAAAM	200	4	~200	[20]
PAO/CMC/PEI	10	8	250	this work

CMC/PEI复合水凝胶在10 mg/L加标海水中的铀吸附能力。由图可知,不含PAO的CMC/PEI复合水凝胶对铀的吸附能力很差,吸附容量只有10 mg-U/g。随着PAO含量的增加,其对铀的吸附量先升高后下降。当PAO质量分数为40%时,复合水凝胶的铀吸附性能最好,吸附容量高达250 mg-U/g。复合水凝胶吸附铀之后,颜色变为棕红色 (Fig.4(a)内置图)。结果表明,PAO/CMC/PEI是一种高效的海水提铀材料。一方面,PAO中的偕胺肟基团对铀酰离子具有很强的配位和选择吸附能力,复合水凝胶中PAO含量越高,其对海水中铀的吸附能力越强,PAO的引入显著增强了该复合水凝胶在加标海水中对铀的吸附能力。另一方面,PAO的加入增加了复合水凝胶交联网络的密度,提高了材料的稳定性,并且形成的亲水性离子通道促进了铀酰离子向PAO的迁移和聚集,进一步增强了材料的铀吸附能力。但是,当PAO质量分数超过40%时,复合水凝胶对铀的吸附能力下降。这一现象可能是因为复合水凝胶中PAO含量过高,导致铀酰离子向PAO的扩散通道减少,进而造成吸附量的降低。此外,将所制备的吸附材料的铀吸附容量与其他报道过的水凝胶吸附材料进行对比发现,所制备的吸附材料展现出较高的铀吸附容量(见Tab.1)。含40% PAO的复合水凝胶表现出最佳的铀吸附性能,因此,后续的铀吸附实验以该样品为研究对象。

PAO基复合水凝胶对加标海水中铀的吸附是一个动力学控制的过程。从Fig.4(b)可以看出,复合水凝胶对加标海水中铀的吸附是个极其缓慢的过程,经过72 h才能达到吸附平衡状态。准一级和准二级动力学模型通常用于描述铀吸附动力学,这2种模型拟合后的相关系数分别为0.9517和0.9971。复合水凝胶的吸附动力学遵循准二级动力学模型 (Fig.4(b)内置图),表明复合水凝胶对加标海水中铀的吸附过程以化学吸附为主。

加标海水中初始铀浓度对铀的吸收有重要影响。Fig.4(c)给出了加标海水中铀酰离子的初始浓度从1 mg/L增加至40 mg/L对铀吸附容量的影响。铀吸附容量随着加标海水中铀酰离子初始浓度的增加而增加。当初始浓度从1 mg/L升高到40 mg/L时,铀吸附容量从55 mg-U/g增加到314 mg-U/g。分别用Langmuir和Freundlich吸附等温模型对实验数据进行拟合发现,两者的拟合相关系数分别为0.9995 (Fig.4(c)内置图) 和0.9532。这表明,复合水凝胶对加标海水中铀的吸附更符合Langmuir模型,表现为单分子层吸附。

Fig.4(d)给出了反应温度对PAO/CMC/PEI复合水凝胶铀吸附性能的影响。当溶液温度升高时,复合水凝胶对铀的吸附能力增强。在15 ℃,25 ℃和35 ℃时,该水凝胶在10 mg/L的加标海水中的铀吸附容量分别为179 mg-cl/g,250 mg-cl/g和378 mg-U/g。根据ln K_d对1/T的图线 (Fig.4(d)内置图),计算得到热力学参数△H(39.71 kJ/mol)＞0和△S(220.30 J/(mol/K))＞0,表明复合水凝胶对铀的吸附过程是吸热过程。因此,温度升高有利于促进吸附的进行。结合焓变和熵变结果可以推断,在15 ℃,25 ℃和35 ℃时,吸附过程的吉布斯自由能分别为－23.77 kJ/mol,－25.97 kJ/mol和－28.17 kJ/mol,这表明,在测试的温度范围内,复合水凝胶对铀的吸附是自发进行的。

在加标海水中吸附铀后,PAO/CMC/PEI复合水凝胶的EDS元素分析证实了铀酰离子与复合水凝胶的结合 (Fig.5)。吸附铀之后,复合水凝胶中除了原有的C,N和O元素之外,可以看到U元素均匀地分布在复合水凝胶中。同时,在PAO/CMC/PEI-U

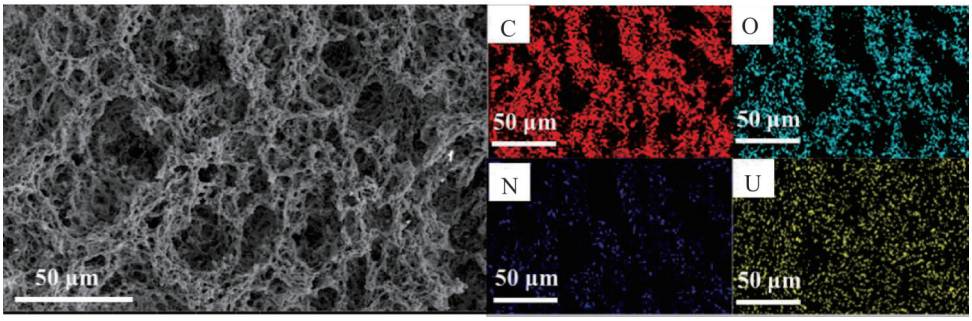


Fig. 5 SEM image and EDS mapping of the U-uptake PAO/CMC/PEI composite hydrogel

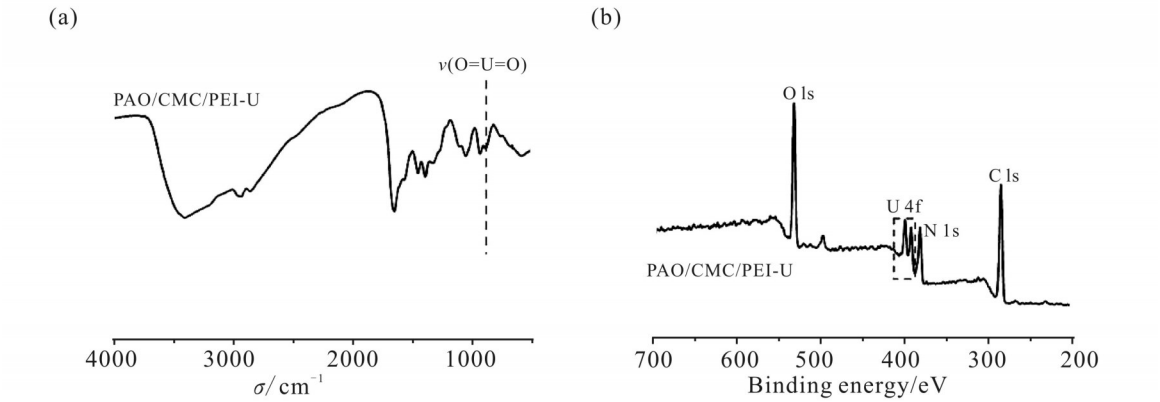


Fig. 6 (a) FT-IR and (b) XPS spectrum of the PAO/CMC/PEI composite hydrogel after uranium adsorption

的红外谱图中可以看到，在 902 cm^{-1} 处出现了铀酰离子的特征吸收峰 (Fig.6(a))。同样，在 PAO/CMC/PEI-U 的 XPS 能谱中 (Fig.6(b))，出现了 U 4f 的峰。这表明，PAO/CMC/PEI 复合水凝胶可以从加标海水中吸附铀。

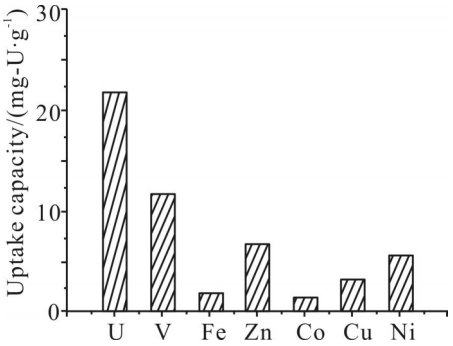


Fig. 7 Adsorption capacities for various metal ions in simulated seawater by the PAO/CMC/PEI composite hydrogel

为了验证复合水凝胶对铀的选择性，进行了模拟海水实验，评估其对铀的提取性能(Fig.7)。模拟海水中金属离子的浓度大约是海水中金属离子的 100 倍。由图可知，当溶液中存在多种竞争离子 (Ni^{2+}，V^{5+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Fe^{3+}和 Co^{2+}) 时，PAO/CMC/PEI 复合水凝胶对铀的吸附容量仍然比较高，而对其它竞争离子的吸附容量很低，表现出对 U(VI)较高的吸附选择性。在 25℃、pH 值为 8 的条件下，经过 7 d 吸附实验后，在模拟海水中对铀的吸附容量达到 21.7 mg-U/g。

3 结论

本文利用氢键和共价键的协同作用，制备了 PAO/CMC/PEI 双交联复合水凝胶用于海水提铀。红外光谱、XPS 和 SEM 分析证明该复合水凝胶形成了双交联网络结构，并成功固定了功能性组分 PAO。在 pH＝8 的 10 mg/L 的加标海水中，复合水凝胶具有 250 mg-U/g 的高铀吸收能力。PAO/CMC/PEI 复合水凝胶的铀吸附行为符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型，证明复合水凝胶的铀吸附过程是以化学吸附为主导的单分子层吸附。此外，复合水凝胶在模拟海水中对铀的吸附表现出优异的选择性，表明该复合水凝胶具有海水提铀的潜力。

参考文献:

[1] Tsouris C. Uranium Extraction: fuel from seawater[J]. Nature Energy, 2017, 2: 17022.

[2] Abney C W, Mayes R T, Saito T, *et al*. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. Chemical Reviews, 2017, 117: 13935-14013.

[3] Xie Y, Liu Z Y, Geng Y Y, *et al*. Uranium extraction from seawater: material design, emerging technologies and marine engineering[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52: 97-162.

[4] Yan B J, Ma C X, Gao J X, *et al*. An ion- crosslinked supramolecular hydrogel for ultrahigh and fast uranium recovery from seawater[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1906615.

[5] Huang Y, Zou S F, Li Z Y, *et al*. Tough polyamidoxime-nanocellulose supramolecular composite hydrogels for effective uranium extraction from seawater[J]. Polymer, 2024, 298: 126895.

[6] 王斐昊, 许波, 王平, 等. 纤维素/海藻酸钠/明胶复合水凝胶的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 133-142.
Wang F H, Xu B, Wang P, *et al*. Preparation and properties of cellulose/sodium alginate/gelatin composite hydrogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 133-142.

[7] 张晓亮, 张毅. 胶原/O-羧甲基壳聚糖复合水凝胶的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11): 139-144.
Zhang X L, Zhang Y. Preparation and characterization of collagen/O- carboxymethyl chitosan composite hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11): 139-144.

[8] Sun Z K, Chen Y Y, Liu Y, *et al*. A proton-exchange poly(acrylic acid) supramolecular hydrogel for ultrahigh uranium adsorption [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9: 21402-21409.

[9] 李江波, 黄光速, 郑静. 基于自组装行为的微球复合水凝胶制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(10): 30-37.
Li J B, Huang G S, Zheng J. Preparation and properties of microsphere composite hydrogels based on self- assembly behavior.[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37 (10): 30-37.

[10] Ma C X, Gao J X, Wang D, *et al*. Sunlight polymerization of poly (amidoxime) hydrogel membrane for enhanced uranium extraction from seawater[J]. Advanced Science, 2019, 6: 190085.

[11] Zhang D, Liu L J, Zhao B, *et al*. Highly efficient extraction of uranium from seawater by polyamide and amidoxime co-functionalized Mxene[J]. Environmental Pollution, 2023, 317: 120826.

[12] Hazer O, Kartal S. Use of amidoximated hydrogel for removal and recovery of U(VI) ion from water samples[J]. Talanta, 2010, 82: 1974-1979.

[13] Fan L H, Peng M, Zhou X Y, *et al*. Modification of carboxymethyl cellulose grafted with collagen peptide and its antioxidant activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 112: 32-38.

[14] Jiang L Y, Li Y B, Zhang L, *et al*. Preparation and characterization of a novel composite containing carboxymethyl cellulose used for bone repair[J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29: 193-198.

[15] Obokata T, Isogai A. The mechanism of wet- strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 302: 525-531.

[16] Zhang F, Lan X W, Peng H W, *et al*. A "Trojan Horse" camouflage strategy for high- performance cellulose paper and separators[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2002169

[17] Chen D Y, Zhang D X, Zou S F, *et al*. A robust polyethyleneimine- based supramolecular hydrogel towards uranium adsorption and deposition[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 660: 130886.

[18] He J R, Jin J L, Wang Z Z, *et al*. Encapsulating nanosilica into polyacrylic acid and chitosan interpenetrating network hydrogel for preconcentration of uranium from aqueous solutions[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 317: 1299-1309.

[19] Yi X F, Xu Z Q, Liu Y, *et al*. Highly efficient removal of uranium (VI) from wastewater by polyacrylic acid hydrogels[J]. RSC Advances, 2017, 7: 6278.

[20] Wei C C, Yang M X, Guo Y Y, *et al*. Highly efficient removal of uranium- (VI) from aqueous solutions by poly(acrylic acid- co-acrylamide) hydrogels[J], Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 315: 211-221.

Preparation of Polyamidoxime-Based Double Crosslinked Composite Hydrogels for Effective Uranium Extraction from Seawater

You Huang[1], Shufen Zou[1,2], Shan Lin[1,2], Bing Na[1,2], Shuang Zhang[1,2], Zhuyao Li[1,2]

(*1. School of Chemistry and Materials Science, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. Jiangxi Province Key Laboratory of Functional Organic Polymers, East China University of Technology, Nanchang 330013, China*)

ABSTRACT: Carboxymethyl cellulose (CMC) and polyethyleneimine (PEI) were used as matrix materials, and poly(amidoxime) (PAO) was introduced as functional component to prepare PAO- based double crosslinked composite hydrogels for uranium extraction from seawater. The effects of contact time, initial concentration and temperature on the adsorption of uranium by the composite hydrogels in the uranium- spiked seawater were studied. The results show that the uranium adsorption capacity of the PAO/CMC/PEI composite hydrogels reach 250 mg-U/g in the uranium-spiked seawater with a pH of 8 and an initial concentration of uranyl ions of 10 mg/L. In simulated seawater containing various interfering metal ions, the composite hydrogels exhibit high selectivity towards uranyl ions. After 7 d of adsorption under the conditions of 25 °C and pH 8, the composite hydrogels in simulated seawater achieve a uranium adsorption capacity of 21.7 mg-U/g, which is significantly higher than that of other metal ions.

Keywords: carboxymethyl cellulose; polyethyleneimine; polyamidoxime; uranium extraction from seawater; double crosslinked composite hydrogels