

磁性 PS-DEA 树脂的制备与表征

路翠萍, 马应霞, 王茹娟, 陈颖, 杜雪岩

(兰州理工大学材料科学与工程学院, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要 利用二乙醇胺(DEA) 对氯甲基化聚苯乙烯树脂(PS-Cl) 进行表面改性, 制备了亲水性的 PS-DEA 树脂, 然后以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体通过共沉淀法原位复合制备了磁性 PS-DEA 树脂. 表征了磁性 PS-DEA 样品的形貌、结构以及磁性能, 研究了 PS-DEA 和磁性 PS-DEA 对水溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附性能. 结果表明, 含有 Fe_3O_4 的磁性 PS-DEA 树脂的比饱和磁化强度 (M_s) 为 $0.92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 磁性树脂中 Fe_3O_4 所占的质量分数为 1.7%. 用 Langmuir 等温模型拟合了 PS-DEA 和磁性 PS-DEA 对水溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附数据, 计算得到最大吸附量分别为 320.51 和 352.11 mg/g, 这表明磁性纳米粒子的引入有利于提高树脂的吸附性能, 这种磁性树脂有望作为吸附剂用于水处理领域.

关键词 二乙醇胺; 氯甲基化聚苯乙烯树脂; 共沉淀法; 磁性 PS-DEA

中图分类号 O631; O614 文献标志码 A

随着工农业的迅猛发展以及人口数量的快速增加, 越来越多的含金属离子废水排放对自然界的生态平衡及人类的身体健康都造成极大的危害, 所以对含金属离子废水的处理以及金属离子的去除变得尤为重要^[1-3]. 在众多金属离子中, 汞是具有剧毒且应用广泛的金属之一, 对水中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除方法有沉淀法、离子交换法、膜分离法和吸附法等, 其中吸附法具有操作简单, 快捷有效等特点, 是最常用和最有前景的水处理技术^[4-6].

近年来, 随着磁性分离技术的发展, 磁性复合吸附材料在去除水体污染物领域的应用受到广泛关注, 作为一种新型功能材料, 其内部结构单元存在独特孔道结构且具有磁响应性能. 因此, 结合了磁性分离特性的磁性吸附剂的制备成为研究的一大热点^[7-10]. 在磁性复合材料中, 磁性螯合吸附剂具有优良的吸附性能, 良好的再生性能以及对金属离子具有选择性等特点, 使这类具有相应配位体的磁性材料在污水处理领域备受关注. 含有特定化学官能团的磁性螯合吸附剂的制备及对水溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除研究报道较多^[11-14]. 在螯合树脂中, 最常见的一类是含有多胺、胍基基团和氨基吡啶的螯合树脂, 这些含有 N 原子的螯合树脂对二价过渡金属离子具有优良的吸附效果和选择性^[15-18]. 目前, 磁性吸附剂中研究较多的是对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面进行改性以及采用原位聚合法制备具有螯合基团的磁性树脂, 而以疏水性的大孔树脂为原料直接制备磁性螯合树脂的研究较少. 因此, 本文利用含有亚氨基和羟基的二乙醇胺(DEA) 对疏水性的氯甲基化聚苯乙烯大孔树脂(PS-Cl) 进行亲水改性, 然后采用共沉淀法原位复合磁性 Fe_3O_4 , 制备了既具有螯合基团又具有磁响应性的磁性 PS-DEA. 通过扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS) 和振动样品磁强计(VSM) 对样品的形貌、结构和性能进行了表征. 研究了 PS-DEA 和磁性 PS-DEA 对水溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附性能, 利用 Langmuir 等温模型拟合了 PS-DEA 和磁性 PS-DEA 的吸附数据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯甲基化聚苯乙烯大孔树脂(交联度 7%, 含氯 18.92%, 西安蓝晓科技有限公司); $\text{FeSO}_4 \cdot$

收稿日期: 2013-10-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51061009)、甘肃省高校基本科研项目(批准号: 13220)和甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室开放基金(批准号: SKL1315)资助.

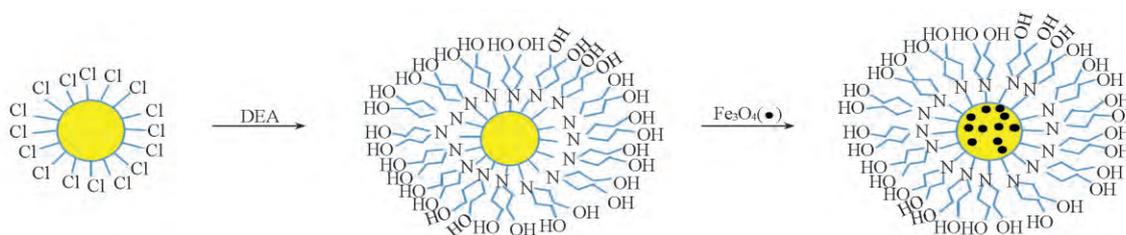
联系人简介: 杜雪岩, 男, 博士, 教授, 主要从事磁性纳米复合材料的制备、表征及性能研究. E-mail: duxy@lut.cn

7H₂O(天津市大茂化学试剂厂); 二乙醇胺(DEA, 莱阳市双双化工有限公司); FeCl₃ · 6H₂O(烟台市双双化工有限公司); NaOH(天津市德恩化学试剂有限公司); 氯化汞(天津化学试剂厂), 所有试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水.

Quanta 450 型场发射扫描电子显微镜(美国 FEI 公司); Nexus 870 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); D/MAX 2400 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学公司); Lake Shore 7304 型振动样品磁强计(美国 Lake Shore 公司); Escalab 250 型 X 射线光电子能谱仪(英国 Thermo Fisher Scientific 公司); HZQ-211C 型恒温振荡器(上海一恒科学仪器有限公司); Lambda 35 型紫外-可见分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 磁性 PS-DEA 的制备 磁性 PS-DEA 的制备如 Scheme 1 所示. 参照文献 [18] 方法利用 DEA 对 PS-Cl 进行改性, 得到 PS-DEA, 然后, 利用共沉淀法制备磁性 PS-DEA. 具体过程如下: 在 250 mL 三口瓶中, 将 2.0 g PS-DEA 溶胀在 50 mL 0.4 mol/L FeCl₃ · 6H₂O 的乙醇-水溶液体积比为 1: 1 中, 于 25 °C 水浴恒温, 静置溶胀 4 h; 在 N₂ 气保护下, 加入 50 mL 0.2 mol/L FeSO₄ · 7H₂O 的乙醇-水溶液(1: 1) 中, 充分搅拌均匀后再将 25 mL 10 mol/L NaOH 水溶液缓慢滴加到上述体系中, 溶液变为黑色, 在 30 min 内滴加完毕, 继续搅拌反应 1 h, 升温至 60 °C 继续反应 2 h. 反应结束后冷却至室温, 将产物过滤后用蒸馏水洗涤至滤液为中性, 再用无水乙醇洗涤 2 ~ 3 次, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 48 h 后装入样品瓶, 备用.



Scheme 1 Preparation of magnetic PS-DEA

1.2.2 磁性 PS-DEA 的吸附性能测试 采用批次实验法将 0.1 g PS-DEA 和磁性 PS-DEA 分别加入到 50 mL 不同初始浓度(50, 100, 200, 400 和 600 mg/L) 的 Hg(II) 水溶液中, 在 25 °C, 振荡速率为 120 r/min 的恒温振荡器中振荡吸附 24 h 后, 各取 1 mL 残余液体, 利用紫外-可见分光光度计在 610 nm 测量汞离子残余浓度, 水溶液中 Hg(II) 的吸附量根据下式计算^[16, 17]:

$$Q = (c_0 - c) \frac{V}{W} \quad (1)$$

式中, Q 为吸附 24 h 后的吸附量(mg/g), c_0 为溶液初始浓度(mg/L), c 为吸附 24 h 后的残余浓度, V 是溶液体积(L), W 是树脂投加量(mg). 用 Langmuir 等温吸附模型拟合吸附实验. 吸附方程表示如下^[16]:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{c_e}{Q_{\max}} \quad (2)$$

式中, Q_e 和 Q_{\max} 分别表示平衡吸附量和最大吸附量, c_e 表示吸附达到平衡时 Hg(II) 水溶液的浓度(mg/L), K_L 是与吸附表面能相关的 Langmuir 常数(L/mg).

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 是 PS-DEA 和磁性 PS-DEA 样品的数码照片 [(A) 和 (B)] 和 SEM 照片 [(C) 和 (D)], 从图 1 (A) 和 (B) 可以看到, 磁性改性后的树脂样品由淡黄色变为黑色. 从图 1 (C) 和 (D) 可以看出, 2 种树脂样品的表面都有丰富的孔洞存在, PS-DEA 样品的表面较为光滑致密, 而磁性 PS-DEA 样品的表面较为疏松且出现了很多凸起和纤维状物质. 对磁性 PS-DEA 样品的内剖面和外表面进行扫描能谱分析,

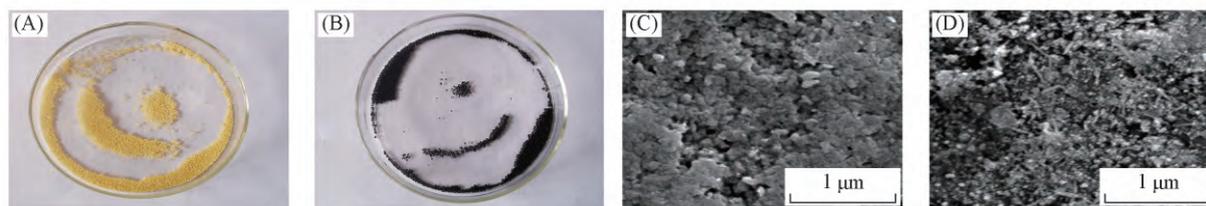


Fig. 1 Digital photographs (A, B) and SEM images (C, D) of PS-DEA (A, C) and magnetic PS-DEA (B, D) 结果如图 2 所示. 可以看出, 磁性 PS-DEA 样品内部 [图 2(A)] 和表面 [图 2(B)] 都含有 C, O, Fe 和 N 元素, 它们分别来源于聚苯乙烯树脂、 Fe_3O_4 和 DEA, 说明磁性改性后, PS-DEA 的表面和内部都存在 Fe_3O_4 .

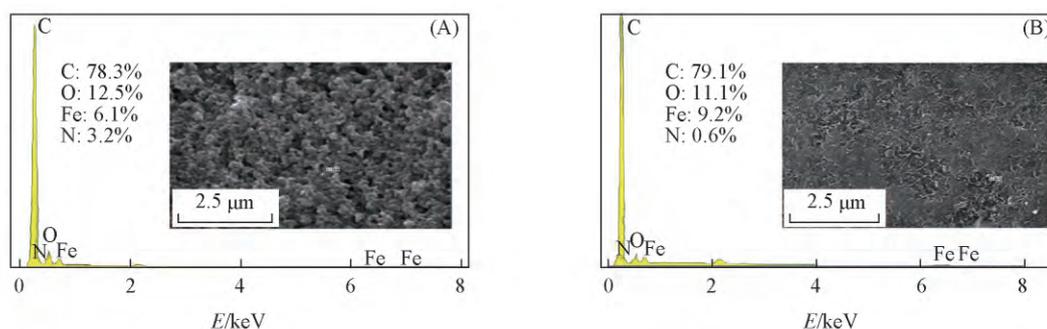


Fig. 2 EDS of cross-section (A) and outer surface (B) of magnetic PS-DEA

Insets are SEM images.

图 3 是 PS-DEA 和磁性 PS-DEA 样品的红外光谱图. 可以看出, PS-DEA 在 3367 cm^{-1} 处存在 1 个强而宽的吸收峰, 这归因于 O—H 的伸缩振动, 2922 cm^{-1} 处存在 1 个吸收峰, 这是 C—H 的伸缩振动峰, 1033 cm^{-1} 为 C—O 伸缩振动峰, 这表明制备了含有大量羟基的 PS-DEA. 将 PS-DEA 磁性改性后, 相应吸收峰的位置没有发生变化, 可以看到磁性改性后在 578 cm^{-1} 出现了新的吸收峰, 这是 Fe_3O_4 中 Fe—O 键的伸缩振动峰, 这也说明得到了磁性 PS-DEA.

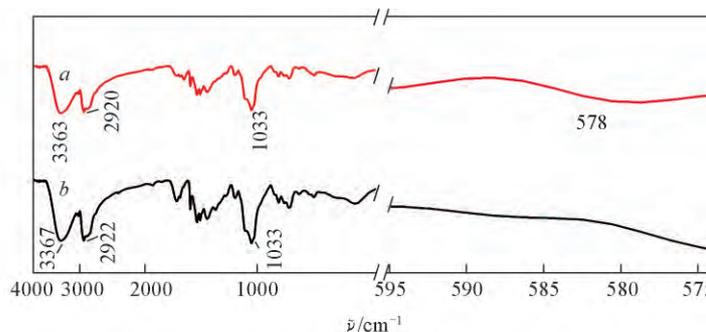


Fig. 3 FTIR spectra of PS-DEA (a) and magnetic PS-DEA (b)

图 4 是纯 Fe_3O_4 样品和负载有 Fe_3O_4 的磁性 PS-DEA 样品的 XRD 谱图. 与标准图谱 (JCPDS No. 85-1436) 对照, 在 $2\theta = 30.04^\circ, 35.38^\circ, 43.06^\circ, 53.46^\circ, 57.26^\circ$ 和 62.72° 出现的衍射峰分别对应于 Fe_3O_4 相的 (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面, 说明所制备的磁性颗粒为立方结构的 Fe_3O_4 . 与纯 Fe_3O_4 相比, 磁性 PS-DEA 样品也出现了上述这些特征峰, 说明磁性 PS-DEA 样品中含有 Fe_3O_4 , 但是由于还含有大量的 PS-DEA 树脂, Fe_3O_4 相应特征峰的强度明显减弱.

图 5 是吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 前后磁性 PS-DEA 样品的 XPS 图谱. 可以看出, 磁性 PS-DEA 样品在结合能为 399.33 eV 处出现了 N_{1s} 峰, 归属于 DEA 中 C—N 键的特征峰^[18]. 在 284.88 eV 处出现的 C_{1s} 峰, 对应的是 DEA 中 C—C 键的特征峰. 在 532.57 eV 处出现的 O_{1s} 峰, 对应的是 DEA 中 O—H 的特征峰, 表明得到了 PS-DEA. 此外, 在结合能为 711.92 eV 处还出现了 Fe_{2p} 峰, 进一步表明 Fe_3O_4 负载在 PS-DEA 上. 吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 后, 除了 Fe_{2p} , O_{1s} , N_{1s} 和 C_{1s} 特征峰以外, 还出现了很强的 Hg_{4f} 的特征峰 (结合能为 102.31 eV), 表明磁性 PS-DEA 吸附了 HgCl_2 水溶液中的 $\text{Hg}(\text{II})$.

图 6(A) 是磁性 PS-DEA 样品的磁滞回线. 可以看出, 样品的磁化曲线呈“S”型, 比饱和磁化强度

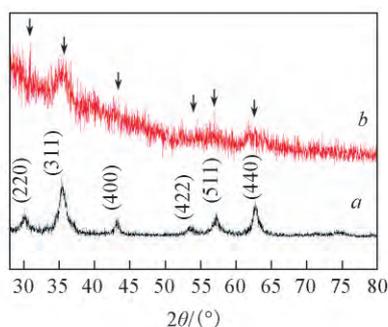


Fig. 4 XRD patterns of Fe_3O_4 (a) and magnetic PS-DEA (b)

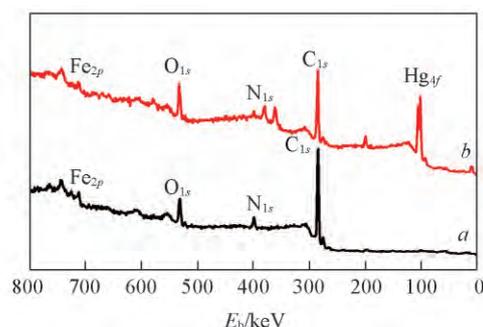


Fig. 5 XPS spectra of magnetic PS-DEA before (a) and after (b) adsorption

(M_s) 为 $0.92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 从图 6 (B) 可以得出剩余磁化强度 ($28.71 \text{ mA} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) 和矫顽力 (1.44 mT) 都很小 (接近于 0), 表明样品具有超顺磁性特点. 通过磁滞回线计算样品中磁性物质 Fe_3O_4 的含量. 当样品质量为 11.1 mg , M_s 为 $0.92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 时, 按 Fe_3O_4 的比饱和磁化强度 ($52.6 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) 来计算^[19], 则磁性树脂样品中 Fe_3O_4 的含量为 1.7% (质量分数), 即 11.1 mg 磁性 PS-DEA 样品中含有 0.19 mg Fe_3O_4 . 从图 6 (C) 的数码照片可以看出, 当有一个外加磁场作用时, 磁性样品在很短的时间内被迅速地吸附在有磁场的瓶壁一侧, 表明样品的比饱和磁化强度可以满足固液相分离的要求.

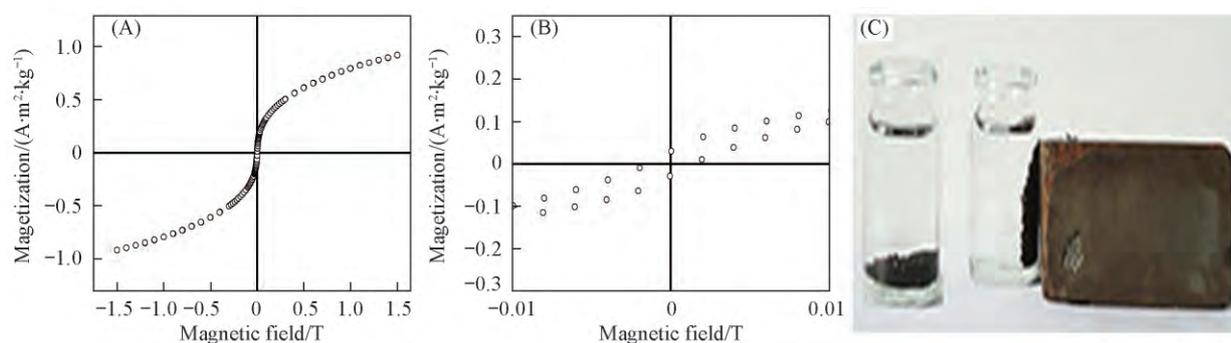


Fig. 6 Magnetization curve (A), coercivity and remanence (B) and magnetic separation from aqueous solution (C) of magnetic PS-DEA

2.2 磁性 PS-DEA 的吸附性能

利用 Langmuir 模型拟合了 PS-DEA 和磁性 PS-DEA 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附, 结果列于表 1. 可以看出, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, PS-DEA 和磁性 PS-DEA 对水溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的最大吸附量分别达到了 320.51 和 352.11 mg/g , 表明磁性纳米粒子不但没有降低树脂原来的吸附性能, 而且负载的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在吸附过程中, 还起到协同作用, 从而有利于提高树脂的吸附性能.

Table 1 Isotherm model of Langmuir for adsorption $\text{Hg}(\text{II})$ onto PS-DEA and magnetic PS-DEA

Parameter	Equation	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
PS-DEA	$c_e/Q_e = 0.1793 + 0.0031c_e$	320.51	0.015	0.9793
Magnetic PS-DEA	$c_e/Q_e = 0.0835 + 0.0028c_e$	352.11	0.017	0.9526

3 结 论

利用化学共沉淀法, 通过原位复合制备了磁性 PS-DEA 树脂, 并进行了结构表征. 磁性 PS-DEA 具有超顺磁性, 样品中 Fe_3O_4 的质量分数为 1.7%, 比饱和磁化强度为 $0.92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 可以满足固液相磁分离的要求. 通过用 Langmuir 等温吸附模型拟合了 PS-DEA 和磁性 PS-DEA 对不同初始浓度 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附, 计算得到最大吸附量分别为 320.51 和 352.11 mg/g , 表明磁性纳米粒子的引入有利于提高树脂的吸附性能, 这种磁性树脂有望作为吸附剂用于水处理领域.

参 考 文 献

- [1] Ge F. , Li M. M. , Ye H. , Zhao B. X. , *J. Hazard. Mater.* , **2012** , 211/212 , 366—372
- [2] Pang Y. , Zeng G. M. , Tang L. , Zhang Y. , Liu Y. Y. , Lei X. X. , Li Z. , Zhang J. C. , Xie G. X. , *Desalination* , **2011** , 281 , 278—284
- [3] Monier M. , Abdel-Latif D. A. , *J. Hazard. Mater.* , **2012** , 209/210 , 240—249
- [4] Zhou S. Y. , Xue A. L. , Zhao Y. J. , Wang Q. W. , Chen Y. , Li M. S. , Xing W. H. , *Desalination* , **2011** , 270 , 269—274
- [5] Pan S. D. , Shen H. Y. , Xu Q. H. , Luo J. , Hu M. Q. , *J. Colloid. Interf. Sci.* , **2012** , 365 , 204—212
- [6] Meng Q. T. , Zhang X. L. , He C. , Zhou P. , Su W. P. , Duan C. Y. , *Talanta* , **2011** , 84 , 53—59
- [7] Imran A. , *Chem. Rev.* , **2012** , 112 , 5073—5091
- [8] Cerffa M. , Morweiser M. , Dillschneider R. , Michel A. , Menzel K. , Posten C. , *Bioresour. Technol.* , **2012** , 118 , 289—295
- [9] Ambashta R. D. , Sillanpää M. , *J. Hazard. Mater.* , **2010** , 180 , 38—49
- [10] Gong J. M. , Wang X. Q. , Shao X. L. , Yuan S. , Yang C. L. , Hu X. L. , *Talanta* , **2012** , 101 , 45—52
- [11] Huang S. S. , Li C. X. , Cheng Z. Y. , Fan Y. , Yang P. P. , Zhang C. M. , Yang K. Y. , Lin J. , *J. Colloid. Interf. Sci.* , **2012** , 376 , 312—321
- [12] Chang Y. P. , Ren C. L. , Qua J. C. , Chen X. G. , *Appl. Surf. Sci.* , **2012** , 261 , 504—509
- [13] Yu J. X. , Chi R. A. , Zhang Y. F. , Xu Z. G. , Xiao C. Q. , Guo J. , *Bioresour. Technol.* , **2012** , 110 , 160—166
- [14] Lin Z. Y. , Zhang Y. X. , Chen Y. L. , Qian H. , *Chem. Eng. J.* , **2012** , 200—202 , 104—112
- [15] Hao Y. M. , Chen M. , Hu Z. B. , *J. Hazard. Mater.* , **2010** , 184 , 392—399
- [16] Farrukh A. , Akram A. , Ghaffar A. , Hanif S. , Hamid A. , Duran H. , Yameen B. , *Appl. Mater. Interfaces* , **2013** , 5 , 3784—3793
- [17] Lin Y. F. , Chen H. W. , Chien P. S. , Chiou C. S. , Liu C. C. , *J. Hazard. Mater.* , **2011** , 185 , 1124—1130
- [18] Sun C. M. , Qu R. J. , Ji C. N. , Wang C. H. , Sun Y. Z. , Yue Z. W. , Cheng G. X. , *Talanta* , **2006** , 70 , 14—19
- [19] Kowlgi K. N. K. , Koper G. J. M. , Picken S. J. , Lafont U. , Zhang L. , Norder B. , *Langmuir* , **2011** , 27 , 7783—7787

Preparation and Characterization of Magnetic PS-DEA Resins[†]

LU Cuiping , MA Yingxia , WANG Rujuan , CHEN Ying , DU Xueyan*

(School of Materials & Science , State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050 , China)

Abstract The hydrophilic PS-DEA resins were prepared by diethanolamine(DEA) for the surface modifier of chloromethylation polystyrene resins(PS-Cl) . *In-situ* magnetic PS-DEA composites were prepared by co-precipitation method with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as precursors. The morphology , structure and magnetic properties of the magnetic PS-DEA samples were characterized. The adsorption properties of PS-DEA and magnetic PS-DEA for $\text{Hg}(\text{II})$ in aqueous solution were investigated by batch methods. The results showed that the magnetic PS-DEA with magnetic Fe_3O_4 were prepared. The saturation magnetization(M_s) of the magnetic PS-DEA was $0.92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, and the Fe_3O_4 contents of the magnetic PS-DEA were 1.7% (mass fraction) . The adsorption data of PS-DEA and magnetic PS-DEA for $\text{Hg}(\text{II})$ in aqueous solution were fitted using Langmuir isothermal model , respectively. The maximum adsorption capacities of PS-DEA and magnetic PS-DEA for $\text{Hg}(\text{II})$ were 320.51 and 352.11 mg/g , respectively , which demonstrated that the adsorption property of the PS-DEA resin was improved after introducing the magnetic nanoparticles. The obtained magnetic PS-DEA could be used as a promising magnetic adsorbent in waste water treatment.

Keywords Diethanolamine; Chloromethylation polystyrene resin; Co-precipitation method; Magnetic PS-DEA (Ed. : D , Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 51061009) , the Basic Scientific Research Project in Colleges and Universities in Gansu Province , China(No. 13220) and the Opening Foundation of State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials , China(No. SKL1315) .