

蛇笼型螯合树脂 CMC/ EDA/ B-62 的合成及性能研究*



纪春暖¹, 王春华¹, 曲荣君^{1,2*}, 孙昌梅¹, 于 莲¹, 成国祥²

(1. 烟台师范学院 化学系, 山东 烟台 264025;
2. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 370002)

J I C N

摘 要: 以羧甲基纤维素(CMC)为蛇树脂, 乙二胺(EDA)-甘油环氧树脂(B-62)体系为笼树脂, 合成了一种新型弱酸弱碱型两性螯合树脂。研究了该树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附容量, 吸附动力学及等温吸附过程等静态吸附性能。结果表明, 该树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附容量可分别达到 1.72, 0.43, 0.37 和 0.13 mmol/g。

关键词: 羧甲基纤维素; 蛇笼树脂; 吸附金属离子

中图分类号: TQ352.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)01-0035-04

STUDIES ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SNAKE-CAGE TYPE CHELATING RESIN OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE- ETHYLENEDIAMINE-B-62

J I Chun-nuan¹, WANG Chun-hua¹, QU Rong-jun^{1,2}, SUN Chang-mei¹,
YU Lian¹, Cheng Guo-xiang²

(1. Department of Chemistry, Yantai Normal University, Yantai 264025, China;

2. School of Material Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 370002, China)

Abstract: Using carboxymethyl cellulose(CMC) as snake resin and B-62 resin crosslinked by ethylenediamine as (EDA) as cage resin, a new type of weak acid and weak base snake-cage resin was synthesized. Its adsorption for Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} have been investigated. Results showed that this resin has better adsorption for Cu^{2+} than for Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} , with adsorption capacities at 1.72, 0.43, 0.37, 0.13 mmol/g resin, respectively.

Key words: carboxymethyl cellulose; snake-cage resin; metallic ions adsorption

纤维素是一种广泛存在于自然界中的天然高分子材料, 由于其原料丰富, 价格低廉而受到广泛研究^[1~2]。纤维素经羧甲基化后得到水溶性的高聚物——羧甲基纤维素(CMC), 因 CMC 分子中有较多的羧基, 可以和许多重金属离子发生离子交换和螯合反应, 并形成沉淀, 再加上容易发生降解, 不会造成环境污染, 因此很适合用作离子交换树脂, 但必须先进行交联成为不溶/不熔物。文献[3~4]报道的纤维素基离子交换树脂一般合成方法为: 先交联然后功能化, 但都因为纤维素难溶于一般溶剂而使交联反

* 收稿日期: 2002-07-16

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(Q99B15)

作者简介: 纪春暖(1963-), 男, 讲师, 硕士, 主要从事有机合成及应用研究。

* 通讯联系人

应不易进行。本实验采用新的途径制备了一种新型的纤维素基离子交换树脂——纤维素蛇笼树脂。该树脂在酸性溶液中不易流失,有利于对过渡金属离子的回收。研究表明,该树脂能够有效的吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 等。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

乙二胺(EDA) 羧甲基纤维素(CMC) 钠盐,甘油环氧树脂(B-62),七水硫酸镍,氯化锌,氢氧化钠,均为化学纯;五水硫酸铜,锌粒,硝酸铅,二甲酚橙,均为分析纯;甲酸-氢氧化钠,醋酸-醋酸钠,醋酸-醋酸铵,六次甲基四胺-硝酸缓冲溶液均按文献[5]配制。CHA-S型气浴恒温振荡器;Nicolet MAGNA-IR550型红外分光光度计;pHS-1酸度计。

1.2 树脂的合成

取 50 mL 15 g/L 的 CMC 钠盐溶液于烧杯中,加入 1 mL EDA, 30 °C 下电磁搅拌均匀,然后加入约 8.2 g B-62, 30 min 后,调温至 75 °C,待出现凝胶后,转移至红外灯下烘干,研碎过 60 目筛,用热无水乙醇在索氏萃取器中回流萃取 5~6 h,得约 7.2 g 淡黄色有弹性的蛇笼树脂。红外光谱采用 KBr 压片法测定树脂结构,采样次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3 溶胀性能的测试^[6]

称取 0.1000~0.2000 g 树脂于精度为 0.1 mL 的小试管中,机械振动至体积不再变化,读取树脂体积 V_0 ,然后加入 5 mL 溶剂,平衡 3 h,读取溶胀后体积 V ,重复上述操作两次,按下式计算溶胀系数(K):

$$K = \Sigma V / \Sigma V_0$$

1.4 吸附性能的测定

1.4.1 静态吸附容量 准确称取 0.1000 g 树脂,分别加入 10 mL 金属离子溶液(Ni^{2+} 2.07×10^{-2} mol/L, Zn^{2+} 1.93×10^{-2} mol/L, Cu^{2+} 1.97×10^{-2} mol/L, Pb^{2+} 2.12×10^{-2} mol/L)和 10 mL pH 值 5.4 的六次甲基四胺-硝酸缓冲溶液,25 °C 时于气浴恒温振荡器中振荡 6 h,静置 12 h,过滤,测定溶液金属离子浓度,根据吸附前后金属离子浓度的变化,依下式计算吸附量:

$$Q = (C_0 - C) \times V / W$$

式中: Q —吸附量, mmol/g; C_0 —吸附前金属离子浓度, mmol/mL; C —吸附后金属离子浓度, mmol/mL; W —树脂的干重, g; V —溶液的体积, mL。

1.4.2 吸附动力学 重复 1.4.1 的操作,振荡不同时间,测定吸附量随时间(t)的变化,作 $Q-t$ 曲线。

1.4.3 等温吸附 改变溶液中金属离子浓度,重复 1.4.1 操作,测定溶液的平衡浓度(C),作 $Q-C$ 曲线。

1.4.4 温度的影响 改变吸附时的温度,重复 1.4.1 操作,测定吸附量随温度(T)的变化,作 $Q-T$ 曲线。

1.4.5 pH 值的影响 其他条件不变,分别加入 10 mL 不同 pH 值的缓冲溶液,重复 1.4.1 的操作,作 $Q-pH$ 曲线,所使用的缓冲溶液为: pH 值 3.7 的甲酸-氢氧化钠溶液; pH 值 4.5 的醋酸-醋酸钠溶液; pH 值 5.0 的醋酸-醋酸铵溶液; pH 值 6.5 的六次甲基四胺-硝酸水溶液。

1.4.6 金属离子浓度的测定 在 pH 值 5~6 的缓冲溶液中, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 用 EDTA 直接滴定, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 用 Zn^{2+} 标准溶液返滴定, 0.5% 的二甲酚橙作指示剂($C_{\text{EDTA}} = 0.0200 \text{ mol/L}$)。

1.5 树脂重复使用性能

将吸附了金属离子的树脂与 1% 的 HCl 溶液振荡 2 h,过滤,用 2% 的 NaOH 溶液处理 2 h,水洗至中性,干燥后,用于再吸附。

2 结果与讨论

2.1 树脂的合成

CMC 本身为线型结构,且具有良好的水溶性,不宜直接作树脂使用。由于 CMC 结构中的活性化

学键—OH 已大部分被羧甲基化, 因此进一步交联非常困难, 目前尚无合适的方法。为此, 本研究将乙二醇交联的甘油环氧树脂为网笼树脂, 将 CMC 作为蛇树脂, 通过混合、交联等过程制备出一种不溶/不熔的蛇笼型离子交换树脂(CMC/EDA/B-62)。该树脂由于交联的笼树脂 EDA/B-62 阻止了 CMC 的溶出而起到类似对 CMC 交联的作用。溶胀实验表明, 在上述实验条件下, 获得的树脂均不溶于稀酸和稀碱(见表 1), 从而证明其为交联结构。

从图 1 树脂的红外光谱可以看出, 出现了只有 CMC 分子才具有的羧基的吸收峰(ν_{COO^-} 1648.00 cm^{-1}), 证明网笼树脂中 CMC 的存在。以上事实说明此树脂的结构与预期结构相符。

2.2 蛇笼树脂的溶胀性能

树脂的溶胀性能是影响其吸附性能的重要因素, 溶胀可以使树脂骨架间的空隙增大, 有利于提高离子在树脂内的传质速度, 并使树脂的螯合基团得以充分利用^[7]。为此, 本研究考察了此树脂在不同极性溶剂中的溶胀行为及酸碱对树脂溶胀性能的影响。在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 该树脂对 CH_3COOH 、 H_2O 、 CH_3OH 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的溶胀率系数分别为 2.71, 2.1, 1.84 和 1.5。这说明, 此树脂的溶胀系数随着溶剂极性的增加而增大。在极性最大的乙酸中溶胀性能最好, 这与树脂中含有较多极性基团($-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{COO}^-$) 有关。

表 1 为 20 $^{\circ}\text{C}$ 时酸碱对树脂溶胀性能的影响。

表 1 说明此树脂在稀酸、稀碱中只能溶胀, 这样可以保证在用稀酸、稀碱再生树脂时, 不会造成树脂结构的破坏和 CMC 的流失。

2.3 树脂的吸附性能

2.3.1 静态吸附容量 蛇笼树脂对金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+}

和 Zn^{2+} 的静态吸附容量分别为 1.72, 0.43, 0.37 和 0.13 mmol/g 。可以看出, 金属离子不同, 其吸附能力不同, 吸附选择性为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。从实验结果来看, 树脂中的氨基和羧基对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 均有吸附作用, 说明 CMC 的引入使树脂的吸附性能提高, 达到了合成目的。

2.3.2 吸附动力学 以 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 为例, 研究了树脂的吸附动力学, 结果如图 2 所示。图 2 表明, 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 均需 6 h 以上才能达到吸附平衡。对 Cu^{2+} 的吸附明显高于 Pb^{2+} 。

2.3.3 浓度对吸附量的影响

以 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 为例, 分别研究了溶液的浓度对吸附量的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在浓度为 0.01 mol/L 时, 树脂对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 具有最佳的吸附量。而对 Ni^{2+} 的吸附量则随着浓度的增大而减小。其原因可能是: 在浓度较低时, 由于溶液中所含

的金属离子的总量低于饱和吸附量时金属离子的浓度较低, 金属离子很容易扩散至树脂的内部, 吸附较充分, 因此随着浓度的增大吸附量增大; 当溶液中所含的金属离子的总量接近饱和吸附量时, 吸附量达到最大; 当溶液中所含的金属离子的总量大于饱和吸附量时, 由于溶液中金属离子的浓度较大, 吸附速

表 1 酸碱性对树脂溶胀系数 K 的影响(20 $^{\circ}\text{C}$)

Table 1 Effects of acid and base on swelling coefficients K of resins at 20 $^{\circ}\text{C}$

溶剂 solvents	溶胀系数 swelling K
10% HCl	3.55
5% HCl	3.75
1% HCl	2.67
1% NaOH	3.17
5% NaOH	2.14
10% NaOH	2.10

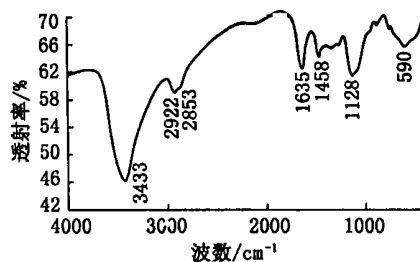


图 1 树脂的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of resin

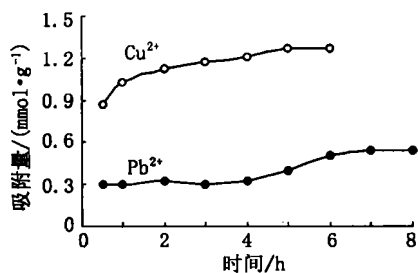


图 2 25 $^{\circ}\text{C}$ 时树脂对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线

Fig. 2 Kinetics curves of resins for adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} at 25 $^{\circ}\text{C}$

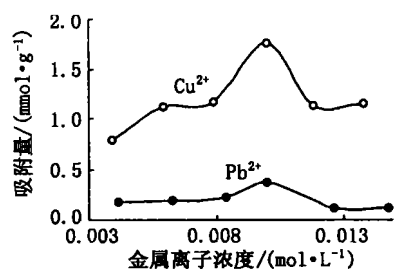


图 3 金属离子浓度对吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of metal ion concentration on adsorption capacities

度过快,金属离子来不及进入树脂内部就同树脂的螯合基团螯合形成致密的网络体系,从而阻碍了其他金属离子的进入,导致吸附量下降。

2.3.4 温度对吸附量的影响 图4显示,温度对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附虽然有一定的影响但影响不是很显著。而对 Cu^{2+} 的吸附温度则影响较明显,温度升高吸附量下降。其原因可能是:当温度升高时,离子的运动速度加快导致吸附速度加快,当金属离子没有扩散至树脂内部时,由于形成螯合物而形成的交联网络已经形成,阻碍了金属离子向树脂内部的进一步扩散,从而使吸附量下降。

2.3.5 pH值的影响 溶液的pH值通常是影响吸附量的最重要因素之一。作者研究了树脂在不同pH值的缓冲溶液中对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能,见图5。结果表明,从总体上看,pH值升高,对吸附有利,而低pH值则不利于吸附。这与在较高酸度下笼树脂中胺基的质子化,蛇树脂中的 $-COO^-$ 形成了一 $-COOH$ 而失去配位能力有关。吸附的最佳pH值为: Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 均为5.4; Zn^{2+} 为6.4,超过此值,金属离子发生水解。在相同pH值条件下,对不同金属离子树脂的吸附选择性是不同的。例如:在pH值为5.4时,吸附选择性为: $Cu^{2+} \gg Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$,这说明可以利用pH值对吸附性能的影响来达到分离金属离子的目的。pH值较小时,树脂对各种离子吸附量很小,因此可以利用稀酸使吸附后的树脂再生。

值得注意的是,与一般的螯合树脂不同,本研究所合成的蛇笼树脂在pH值为4~5范围内并没有表现出良好的吸附性能,除了 Pb^{2+} 是由于使用了 $HOAc-NaOAc$ 缓冲体系导致了 OAc^- 的竞争配位以外^[8],主要原因可能是:由于该树脂是由含羧基蛇树脂和含胺基的笼树脂组成的复合树脂,在pH值4~5范围内达到等电点形成 $-NH_3^+ -COO^-$ 式内盐结构,使其与金属离子的配位能力下降。

3 结论

本实验合成的蛇笼树脂对重金属离子具有良好的吸附能力,对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量分别为1.72, 0.43, 0.37和0.13 mmol/g,可广泛用于脱除污水中的重金属离子和金属离子的分离等方面。

该树脂以纤维素为原料制备,具有易生物降解不会造成二次污染的特点,为纤维素的进一步开发应用提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] 戚 苓, 王晓平, 杨春和. 用螯合滤纸预浓缩测定海水中铜镉铅铬钴镍[J]. 环境化学, 1987, 6(4): 43.
- [2] 朱伯儒, 史作清, 何炳林. 球型纤维素吸附剂的制备及其应用研究进展[J]. 精细化工, 1996, 13(3): 44.
- [3] 徐羽梧, 李 健, 董世华. 聚硫醚型离子交换纤维的合成及其吸附性能[J]. 高分子学报, 1993, (5): 575.
- [4] 刘道杰, 柳仁民. 黄原酯棉富集双波长分光光度法测定天然水中镉[J]. 分析化学, 1988, 16(8): 716.
- [5] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 264.
- [6] QU R J, SUN Y Z, WANG C H, et al. Synthesis and properties of carboxymethyl chitosan/ urea-formaldehyde snake cage resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 310.
- [7] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995. 395.
- [8] 曲荣君, 王春华, 阮文举, 等. 多胺交联纤维素树脂的合成及吸附性能(XI)——天然高分子吸附剂研究[J]. 林产化学与工业, 1997, 17(3): 19-24.

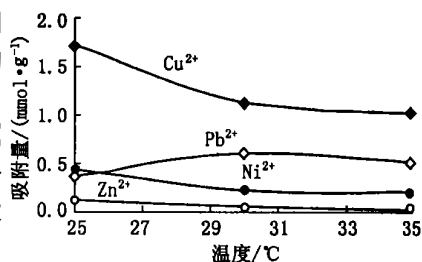


图4 温度对吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of temperature on adsorption capacities

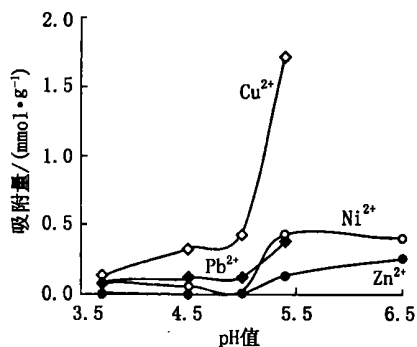


图5 pH值对吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of pH value on adsorption capacities