

螯合型聚氨酯微粒的制备及对 Hg(Ⅱ) 吸附行为

周进康*, 陈 珊, 赵 君, 王 毓, 马敏肖

(贵州师范学院 化学与材料学院, 贵阳 550018)

摘要:以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、三羟甲基丙烷(TMP)为原料,在温和条件下合成了具有异氰酸根的聚氨酯中间体(PU),由其表面端基—NCO 和含有一NH₂、—SH 活性基团的螯合剂进行加成反应,制备得到了螯合型聚氨酯微粒材料。以吸附量、吸附率为指标对螯合剂种类及用量进行了优化,采用 IR、XRD 及 SEM 对其结构进行表征,探究了氨基改性聚氨酯吸附剂对水中 Hg(Ⅱ)的吸附性能。结果表明,在螯合剂三聚氰胺为 1 mmol 制备的螯合型聚氨酯微粒(PU-MEAM),在常温、pH 值为 4、时间为 60min、初始浓度为 100mg·L⁻¹ 的 Hg(Ⅱ)吸附量达到 48.34mg·g⁻¹,吸附动力学符合准二级动力学模型,属于化学吸附,吸附热力学符合 Langmuir 模型描述的单分子层吸附,在 Hg(Ⅱ)与 Ca(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)组成的混合体系中对 Hg(Ⅱ)有较高的选择性,选择性系数分别达到 14.82、7.75。

关键词:聚氨酯;螯合;吸附剂;选择性;汞离子

引言

汞矿采集、有色金属冶炼、电解电镀等行业都会产生大量含汞的废水^[1~3],进而会导致严重的环境污染问题。汞是一种有毒性的重金属,可在生物体内不断累积,严重威胁人类的健康^[4,5]。目前,汞污染的处理方法主要有物理稀释法、电解法、离子交换法、吸附法等^[6~9],其中吸附法适合于处理农田、河流水体及工厂废水等;普通吸附材料选择性不高^[9,10];因此,开发价格低廉、吸附能力强,选择性高的吸附材料是吸附法的关键。

聚氨酯是一种高分子化合物,可由二异氰酸酯和多元醇经逐级加成反应得到,调节两种单体比例 R 值(—NCO:—OH),可以得到异氰酸根(—NCO)为端基的凝胶状聚氨酯预聚体。—NCO 反应活性高,可与含有氨基、巯基、羟基等活泼氢的化合物反应,制备得到多种功能性聚氨酯材料。为获得聚氨酯基吸附材料,人们采用加成等改性方法对聚氨酯进行了大量的研究^[10~13]。如在聚氨酯端基—NCO 上可加成引入—NH₂、—SH 等活性因子来增强其对靶标重金属离子及有机污染物的络合配位作用,进而制备得到吸附容量高、选择性好的螯合型聚氨酯吸附材料;在重金属离子、有机污染物的检测、分离和富集等方面呈现广阔的应用前景^[14~17]。Mariana 等^[15]以木家具工业废液为原料合成了含纤维素的聚氨酯泡沫塑料,用于吸附普施安黄色 HE-4R 和红色 HE-7B 染料、去除率达到约 70%。康莹等^[16]将双硫脲接枝到聚氨酯上制得一种吸附树脂,在处理低浓度 8mg·L⁻¹ 的含汞废水时,去除率可达到 99.99%。张学芬等^[17]在聚氨酯海绵上负载聚苯胺后,在低浓度时,用于吸附铬(VI)离子,去除率也达到 99.99%。三聚氰胺等作为交联剂、阻燃剂、力学性能改性剂引入聚氨酯结构获得功能性材料已有研究^[18,19],作为金属螯合试剂加成引入聚氨酯结构中,利用其氨基的络合作用获得吸附材料还鲜有报道。

基于此,以 MDI 和 TMP 为原料进行反应,调节其摩尔比,反应温度和搅拌速率等,得到端基为 —NCO 聚合中间体,然后在 —NCO 上加成引入含有一NH₂ 的螯合试剂三聚氰胺。设计制备出具有更

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.11.007

收稿:2021-02-16;修回:2021-08-11;

基金项目:贵州省科技厅基金项目([2019]1252),黔研合平台人才项目([2019]5778-08),贵州省教育厅特色重点实验室建设项目(黔教合 KY 字[2018]001),贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2018]263 号),贵州省大学生创新训练计划项目(20195200205);

* 通讯联系人:周进康(1964-),男,硕士,教授,从事功能高分子材料的研究与应用。E-mail:jinkangzhou@126.com.

多吸附活性因子的螯合型聚氨酯吸附材料。通过结构表征、吸附试验,考察了该材料对 Hg(Ⅱ)的吸附量和吸附率,以及其热力学、动力学吸附机理分析,筛选得到了一种吸附性能较好的螯合型聚氨酯吸附材料。

1 实验部分

1.1 原料

二苯基甲烷二异氰酸酯(Diphenyl-methane- diisocyanate, MDI),分析纯,济宁恒泰化工有限公司;三羟甲基丙烷(Trimethylolpropane, TMP),分析纯,南京手牵手化工科技有限公司;硫脲(Thiourea, THA),分析纯,南京化学试剂有限公司;二乙烯三胺(Diethylenetriamine, DETA),分析纯,天津市大茂化学试剂有限公司;三聚氰胺(Melamine, MEAM),分析纯,济南盛茉莉化工有限公司;4-氯苯硫酚(4-Chlorothiophenol, CTP)、98% 阿拉丁试剂;*N*-甲基吡咯烷酮(98%),分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;氯化汞、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯(EA)、盐酸等其它试剂均为国产分析纯。

1.2 螯合聚氨酯微粒的制备

在装有电动搅拌器、滴液瓶及冷凝装置的三口烧瓶中,加入一定量的 TMP、乙酸乙酯及少量 *N*-甲基吡咯烷酮搅拌至完全溶解后,加一定比例的 MDI 乙酸乙酯溶液,升温至合适温度,搅拌反应至溶液呈黏稠状时,再加乙酸乙酯快速搅拌至生成聚氨酯凝胶微粒(PU),常规搅拌,滴加螯合剂(DETA、CTP、THA、MEAM)与 Hg(Ⅱ)的乙酸乙酯及四氢呋喃混合溶液,反应 1h 后,过滤,用少量乙酸乙酯、乙醇洗涤,用体积分数 7% 硝酸溶液,冲洗至检测不到 Hg(Ⅱ)金属离子、纯水冲洗到中性、65℃ 下真空烘干得螯合聚氨酯吸附材料,过筛,取 40~100 目的微粒备用。分别得到螯合聚氨酯样品:PU、PU-THA、PU-DETA、PU-MEAM、PU-CTP。合成路线如图 1 所示。

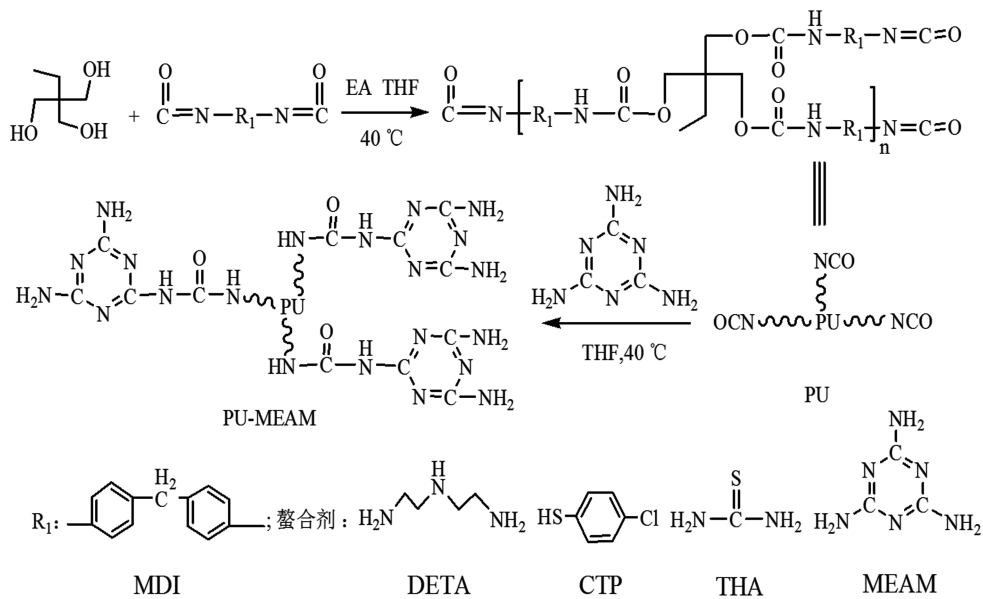


图 1 PU-MEAM 合成路线

Figure 1 PU-MEAM synthesis route

1.3 吸附实验

配制 Hg(Ⅱ)浓度为 1000mg·L⁻¹ Hg(NO₃)₂ 溶液作为测试液,按需要稀释为 20mg·L⁻¹~200mg·L⁻¹ 的 Hg(Ⅱ)吸附液。取 50mL 一定浓度的 Hg(Ⅱ)溶液调节 pH 值,与 0.100g(即浓度 2g/L)螯合聚氨酯吸附材料置于 150mL 的锥形瓶中,组成螯合聚氨酯微粒浓度为 2g·L⁻¹ 的吸附体系。在常温下,振荡

吸附一定时间后,采用分光光度法,以试剂空白为参比,在 600nm 处测定吸附液吸光度^[12],换算出吸附液的浓度,用公式(1)、(2)分别计算吸附量和吸附率^[15]。

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 Q 为吸附剂对 $\text{Hg}(\text{II})$ 溶液的吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为 $\text{Hg}(\text{II})$ 溶液初始浓度, C_t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附时间为 t 时的 $\text{Hg}(\text{II})$ 溶液浓度, V 为 $\text{Hg}(\text{II})$ 溶液体积(L), m 为吸附剂的质量(g), η 为去除率(%)。

1.4 选择性吸附实验

在 PU-MEAM 用量 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 4, 振荡速率 $150\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 在 $25\text{mL } 200\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}(\text{II})$ 溶液中, 分别加入 $25\text{mL } 200\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 溶液组成二组分吸附体系, 在常温 25°C 左右振荡吸附 60min, 测定吸附体系中金属离子吸光度, 分别计算吸附体系中金属离子的吸附量、吸附率。

1.5 材料表征与测试

采用德国 TENSOR2 型红外光谱仪测试样品分析结构; UItima-IV 型 X-射线粉末衍射仪分析物相变化, 结构特征; 采用日本 Hitachi S-570S 扫描电子显微镜观察样品形貌, 比较 PU 与 PU-MEAM 结构变化。采用日本 UV-2450 型紫外分光光度计测定吸附前后吸附体系中金属离子的浓度, 通过吸附量评价吸附材料的吸附性能。采用电位滴定法测定聚氨酯预聚体表面—NCO 的含量^[20], 用分光光度法测定氨基在 PU-MEAM 结构上的接枝率^[21], 根据氨基的物质的量和结构特征, 分析其对产品吸附性能的影响。

2 结果与分析

2.1 聚氨酯微粒的合成结果

2.1.1 合成参数

为了获得指标 1 端基—NCO 含量高、指标 2 粒度均匀的聚氨酯材料, 对原料 MDI、TMP 投料摩尔比 R (—NCO/—OH)、反应温度(T)、搅拌速率(V)等影响较大的合成工艺参数进行考察, 结果如图 2 所示。

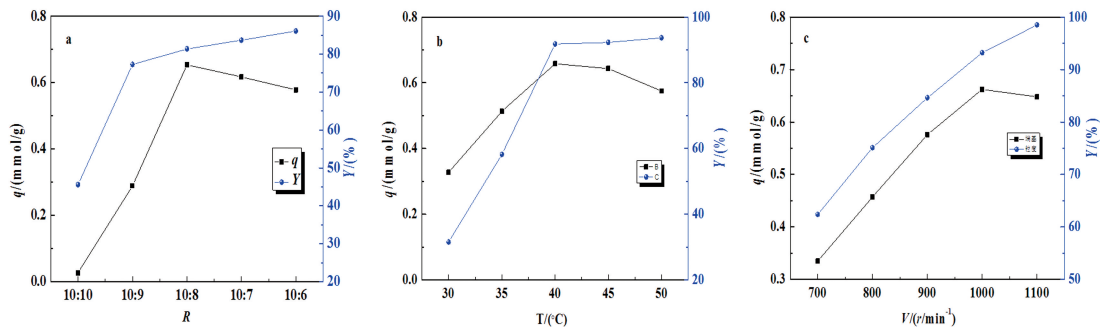


图 2 合成工艺

Figure 2 Synthesis process

从图 2a 可知, 其它条件不变时, 在系列投料比中, R 值在 10 : 8 时指标 1 有峰值, 端基异氰酸根含量为 0.654mmol/g , R 值为 10 : 8 时粒度 40~100 目的质量百分数为 81.4%, 之后一直呈缓慢增加趋势, 综合分析 R 取 10 : 8; 图 2b 中, 在 R 为 10 : 8, 温度从 30°C 增加到 50°C , 在 40°C 时出现拐点, 指标分别为 0.647mmol/g 和 89.5%; 图 c 中, 在优化的投料比和温度下, 调节搅拌速度, 端基异氰酸根含量峰值为

0.662mmol/g,搅拌速度超过 1000r•min⁻¹后端基异氰酸根含量有下降趋势,40~100 目的产物质量百分数达到 98.7%,搅拌速度快有利于获得粒度较小产物。最佳合成参数为:R 值为 10:8,反应温度 40℃,搅拌速度为 1000r•min⁻¹。

2.1.2 螯合剂种类对 Hg(Ⅱ)吸附性能的影响

在上述合成参数下,由几种螯合剂与端基为异氰酸根的聚氨酯预聚体反应制备螯合型聚氨酯微粒:PU,PU-THA、PU-DETA、PU-MEAM、PU-CTP 对 Hg(Ⅱ)的吸附量见图 3。

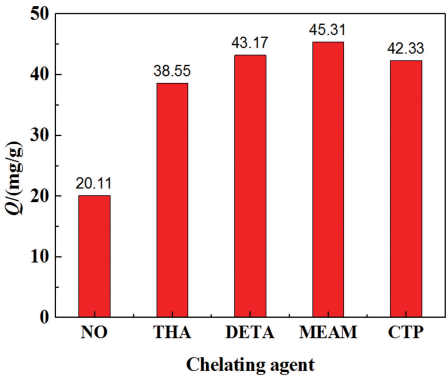


图 3 几种螯合型聚氨酯吸附材料的吸附行为
Figure 3 Adsorption behavior of several chelated polyurethane adsorbents

从图 3 可知,聚氨酯微粒 PU 吸附量较低为 20.11mg•g⁻¹,THA、DETA、MEAM、CTP 四种螯合剂接枝得到的产物,吸附量有明显的升高,其中,接枝 MEAM 获得的聚氨酯微粒对 Hg(Ⅱ)吸附量最高为 45.31mg•g⁻¹,这是三聚氰胺结构中有多个氨基,一个氨基参与聚氨酯上异氰酸根的加成反应,还余下两个活性氨基可以和 Hg(Ⅱ)作用,而 THA、DETA、CTP 加成后只余下一个游离活性基团,所以,三聚氰胺显示出较好的吸附性能。另外,对三聚氰胺用量从 0.5mmol、0.7mmol、1.0mmol、1.3mmol 到 1.5mmol 进行考察,在其它条件不变,三聚氰胺用量为 1.0mmol 时,PU-MEAM 表面氨基含量最高为 0.224mmol/g,接枝率为 33.8%,理论吸附量在 44.8mg•g⁻¹ 以上。这与 PU 表面异氰酸根含量(0.662mmol/g)相比,氨基的接枝反应效率或有效氨基数不高,在反应过程中异氰酸根会发生自聚或被包埋起来,最终使聚氨酯微粒 PU 表面的活性—NCO 数量有限,只能和一定数量的螯合剂反应^[9]。合成工艺有待深入研究。

2.2 结构表征

2.2.1 外观形貌 SEM 表征 图 4 是 PU 和 PU-MEAM 的外观形貌图。

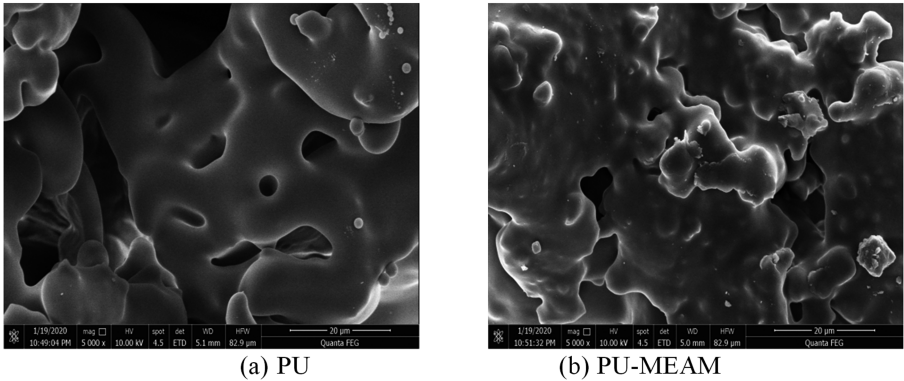


图 4 PUF 和 PUF-MEAM 的外观形貌图
Figure 4 Appearance morphology of PUF and PU-MEAM

从图 4(a)可知,MDI 与 TMP 聚合所得 PU 表面呈现为光滑、多孔形貌的凝胶状结构;图 4(b)中,在 PU-MEAM 表面出现更多的凸起、表现为多层、棱角分明的形状,其基本结构与 PU 一致。只是由于 MEAM 的加入,在一定温度及搅拌条件反应,使 PU-MEAM 表面形貌与 PU 相比略有差异,呈现出更多的空穴和沟壑^[17,18]。它们为 PU-MEAM 的吸附行为提供了场所和通道,对改善吸附性能有利。

2.2.2 红外光谱表征 图 5 是 PU 和 PU-MELAM 的红外光谱。

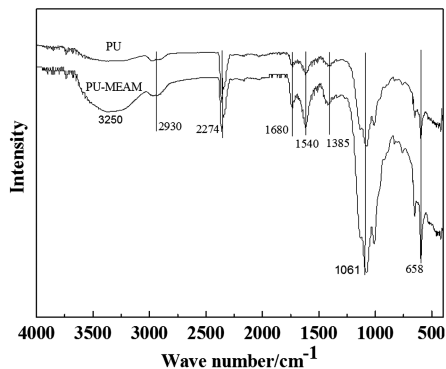


图 5 PU 和 PU-MEAM 的红外光谱

Figure 5 Infrared spectrum of PU and PU-MEAM

从图 5 可知,PU-MRAM 谱线在 3500cm^{-1} 左右有明显较强的宽峰,由于受分子间氢键的强烈影响,使 PU-MEAM 中 N—H 的伸缩振动峰强于 PU 谱线,在 2930cm^{-1} 处都有亚甲基的特征吸收峰,说明氨基甲酸酯键的存在。 2274cm^{-1} 处是聚氨酯结构中 N—C=O 的特征峰,强度有所减弱,说明 N—CO 已部分与 —NH_2 发生反应; 1680cm^{-1} 处出现了氨基甲酸酯基中的 C=O 吸收峰,在 PU、PU-MEAM 两条谱线中由于分子链交联、共轭等因素影响而较弱;谱线在 1540cm^{-1} 有氨基甲酸酯中 N—H 变形振动峰和 C—O 的伸缩振动峰, 1385cm^{-1} 处为 —NHCO— 中 N—H 变形振动吸收峰, 1061cm^{-1} 处的吸收峰表明结构中有醚键,在低波数 658cm^{-1} 处也出现了 N—H 键的伸缩振动峰^[16~20]。可见,MEAM 的接枝反应是成功的。

2.2.3 XRD 表征 图 6 是 PU 和 PU-MEAM 聚氨酯材料的 XRD 图。

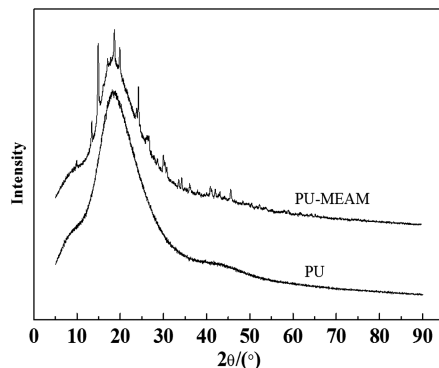


图 6 PUF 和 PU-MEAM 的 XRD 图

Figure 6 XRD patterns of PU and PU-MEAM

从图 6 可见,PU 的特征谱线在 $2\theta = 20^\circ$ 附近出现一个较强峰,与先前报道的聚氨酯特征峰基本一致^[10,14];在 PU-MEAM 的谱线基线与 PU 相近,在 $2\theta = 20^\circ$ 附近也有一个较强峰;另外,在 $2\theta = 14.1^\circ$ 、 14.9° 、 19.1° 、 21.06° 、 24.22° 等处基线出现 5 个较强的衍射尖峰,说明聚合物部分结构晶体形态发生变化,这些片段上呈现出一定的结晶性变化,应该是三聚氰胺引入点,可形成吸附活性位点,进而改善材料

的吸附性能。

2.3 PU-MEAM 对 Hg(Ⅱ) 的吸附性能

2.3.1 pH 值对 Hg(Ⅱ) 吸附量的影响 pH 是吸附体系的重要因素, pH 的变化会影响 Hg(Ⅱ) 的存在形式和材料表面电荷的变化^[21]。在 PU 和 PU-MELAM 用量 2g·L⁻¹、金属离子浓度为 100mg·L⁻¹、体系温度为 25℃、振荡速率为 150r·min⁻¹ 条件下, Hg(Ⅱ) 的吸附量随着 pH 值从 1~6 的变化结果如图 7 所示。

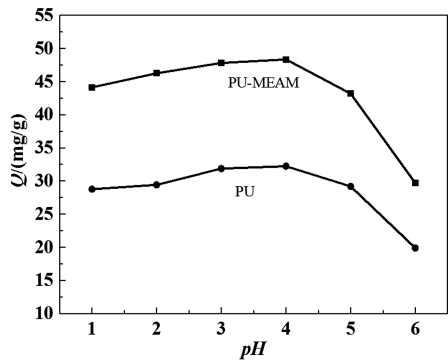


图 7 pH 值对 Hg(Ⅱ) 吸附性能的影响
Figure 7 Influence of pH value on Hg(Ⅱ) adsorption property

从图 7 可见, PU 和 PU-MELAM 在溶液 pH 值从 1~4 时对 Hg(Ⅱ) 吸附量呈增加趋势, pH 值为 4 时吸附量最高达到 48.34mg·g⁻¹, pH 值大于 4 以后吸附量开始下降, 特别在 5 之后快速下降。这是在酸性较强条件下, PU-MELAM 材料表面的氨基部分质子化与 Hg(Ⅱ) 相互排斥, 同时, 较高的 H⁺ 浓度可能会和 Hg(Ⅱ) 竞争活性吸附位点, 这些对 PU-MELAM 的吸附都会产生阻碍作用。此时, 吸附性能较差; 随着 pH 值增大到 4 时, PU-MELAM 材料表面的氨基去质子化或恢复为游离状态有利于吸附作用的产生, 所以, 吸附量达到最高; 用氢氧化钠调节 pH 值大于 5 后, Na⁺ 较小可以进入其表面的空隙, 进而与 Hg(Ⅱ) 产生了吸附竞争, 使其吸附量降低。PU 所受影响与 PU-MELAM 基本相同, 只是吸附容量较小, 最高为 32.22mg·g⁻¹, 这说明 MELAM 改性成功, 并对 PU-MELAM 吸附量有较大提高。

2.3.2 时间对吸附的影响 在螯合聚氨酯微粒 PU 和 PU-MELAM 用量 2g·L⁻¹、浓度为 100mg·L⁻¹、pH 值为 4, 温度为 25℃、振荡速率为 150r·min⁻¹ 条件下, 螯合聚氨酯微粒在不同时间吸附量的变化如图 8 所示。

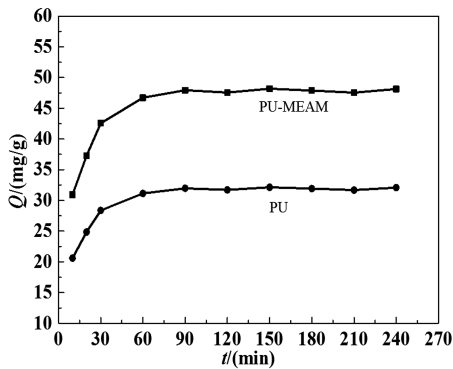


图 8 吸附时间对吸附性能的影响
Figure 8 Influence of adsorption time on adsorption performance

从图 8 可知, 在 10min~30min 时, 吸附量呈快速上升趋势, 30min 后, 吸附量增加放缓, 60min 时基

本达到平衡状态;PU-MELAM 饱和吸附量较高达到 $48.34\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,其吸附速率较快,有利于环境污染的处理,而 PU 的饱和吸附量较低为 $32.22\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

为了进一步掌握吸附剂 PU-MEAM 与 $\text{Hg}(\text{II})$ 的互相作用机理。采用准一级和准二级动力学模型拟合了 PU-MELAM 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附行为。动力学模型拟合曲线如图 8 所示,准一级动力学模型应用于固液吸附体系中,描述反应速率与一种反应物浓度呈线性的关系^[21],如(3)式所示:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

(3)

准二级动力学模型描述吸附剂与吸附质之间共享和交换电子的化学吸附。如(4)所示:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$$

(4)

上二式中: Q_e 为平衡时的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_t 为 t 时刻的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 为一级平衡常数 (min^{-1}); k_2 为二级平衡常数 ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$)。 Q_e 、 k_1 和 k_2 可以通过直线的斜率和截距求得。

分别以 $\ln(Q_e - Q_t)$ 和 t/Q_t 对时间 t 作图得到拟合曲线图,如图 9 所示。

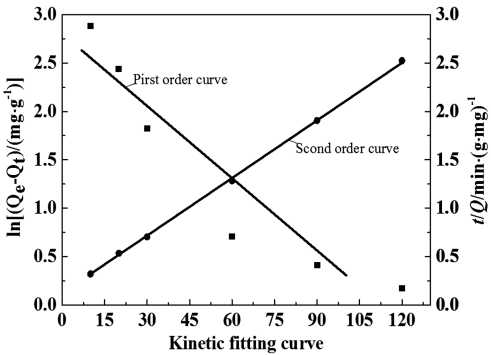


图 9 PU-MEAM 的吸附动力学拟合曲线
Figure 9 Adsorption kinetics fitting curve of PU-MEAM

从图 9 可知,采用准一级动力学模型拟合方程为: $y = -0.0247x + 2.7667, R^2 = 0.8928$;准二级动力学模型拟合方程为 $y = 0.0199x + 0.1178, R^2 = 0.9996$ 。根据 PU-MEAM 吸附行为随时间的变化关系,准一级和伪二级/动力学吸附模型方程,拟合得到的准一级和伪二级吸附动力学模型参数如表 1 所示。

表 1 吸附动力学模型参数
Table 1 Adsorption kinetics model parameters

平衡吸附量(Q_e)/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			伪二级吸附动力学模型		
	吸附量(Q)/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	一级平衡常数 (k_1)/min	相关系数/ R^2	吸附量(Q)/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	二级平衡常数(k_2)/ [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]	相关系数/ R^2
48.34	15.91	0.0247	0.8928	50.25	0.0336	0.9996

准二级拟合方程相关系数 $R^2 = 0.9996$,线性关系很高,同时计算出的饱和吸附量为 $50.25\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 接近实际测量值。因此,PU-MELAM 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附机理更符合准二级模型,主要为化学吸附,包括电子转移和电子共用,主要由氨基配位、静电力及氢键等提供吸附动力^[22]。

2.3.3 浓度对 PU-MEAM 吸附行为的影响 实验考察了 PU-MEAM 对不同浓度 $\text{Hg}(\text{II})$ 溶液中的吸附行为, $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附量、吸附率随着浓度的变化关系曲线如图 10 所示。

从图 10 可见,浓度从 20 到 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量快速增加达到最高 $48.34\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这之后吸附量基本稳定,吸附达到饱和状态;在 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附率缓慢下降为 85.06%,浓度再增加吸附率快速下降,可见,浓度 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 是 PU-MEAM 的吸附拐点。这可能是 PU-MEAM 表面吸附活性位点数量的阀

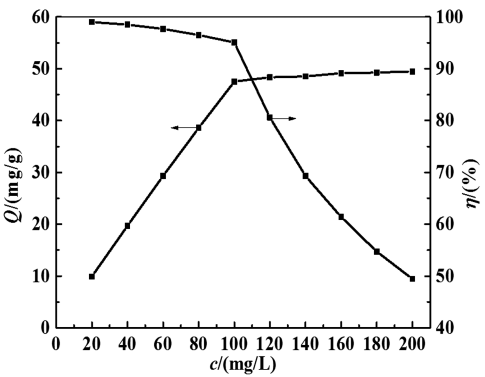


图 10 Hg(Ⅱ)初始浓度对 PU-MEAM 吸附行为的影响

Figure 10 Influence of initial concentration of Hg(Ⅱ) on adsorption behavior of PU-MEAM

值,其表面的活性位点被 Hg(Ⅱ)占满,吸附就达到饱和状态。为了进一步描述 PU-MEAM 对 Hg(Ⅱ)的吸附行为,引入等温吸附模型,使用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,如式(5)和式(6)所示。

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{c_e}{Q_{\max}} \tag{5}$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{6}$$

式中, $c_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 分别是吸附平衡时的离子浓度和吸附量, $Q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 和 $b(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ 为 Langmuir 常数;反应了吸附剂的吸附能力和吸附能,大于零有利于吸附。常数 K_f 和 n 表示浓度对吸附容量的影响,反应了吸附作用的强度,一般在 $2\sim 3$ 之间,其数值可判定吸附过程是否有利; $n>1$ 为有利吸附, $n=1$ 为线性吸附, $n<1$ 为不利吸附^[23]。

图 11 是 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合曲线。

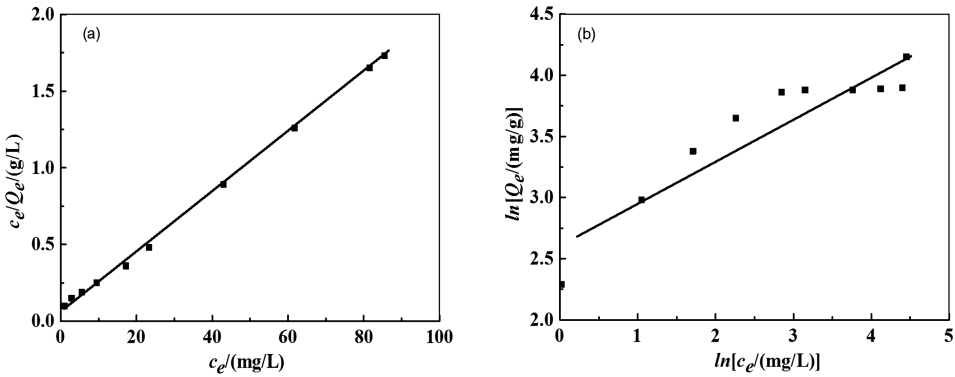


图 11 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合曲线

Figure 11 Fitting curves of Langmuir and Freundlich models

从图 11(a)可见,PU-MEAM 对 Hg(Ⅱ)吸附的吸附行为,由 Langmuir 模型拟合的等温吸附方程为 $y=0.0194x+0.0645, R^2=0.9989$,线性关系较好,而图 11(b) Freundlich 模型拟合曲线方程为 $y=0.3482x+2.6198, R^2=0.8660$ 。线性关系较差,PU-MEAM 对 Hg(Ⅱ)吸附的吸附行为明显符合 Langmuir 等温吸附模型,吸附形式主要为单分子层表面吸附。这与 PU-MEAM 的结构,外观形貌为具有较多的空穴或沟壑不相符合,即具有表面氨基位点产生吸附作用外,还有表面空穴或沟壑产生一些吸附量,这也说明 PU-MEAM 对 Hg(Ⅱ)的吸附行为为化学吸附,氨基螯合配位提供的活性吸附位点产生主要吸附能力,而空穴和沟壑产生的物理吸附作用较弱或处于次要地位,这与 2.1.2 节氨基含量测定与实

际吸附量有差距相符合。以拟合曲线方程计算获得的拟合参数如表 2 所示。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温模型模型参数
Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm model parameters

平衡吸附量(Q_e)/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	吸附量($Q_{\max}$)/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	常数(b)/ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	相关系数/ (R^2)	常数(K_f)/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	常数/ (n)	相关系数/ (R^2)
48.34	51.55	0.301	0.9989	13.733	2.872	0.8660

从表 2 中 Langmuir 和 Freundlich 等温模型参数可以看出,在考察的 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度范围内 Langmuir 吸附模型对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的最大饱和吸附量为 $51.55\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 与实测吸附量更为接近, b 值为 0.301 大于零,说明其吸附剂的吸附能力较强。

2.3.4 PU-MEAM 吸附选择性 在 PU-MEAM 用量 $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 值为 4,振荡速率 $150\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,在 $25\text{mL } 200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Hg}(\text{II})$ 溶液中,分别加入 $25\text{mL } 200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 溶液组成二组分吸附体系,在常温 25°C 左右振荡吸附 60min,分别测定吸附体系中两种金属离子吸光度,吸附量如图 12 所示。

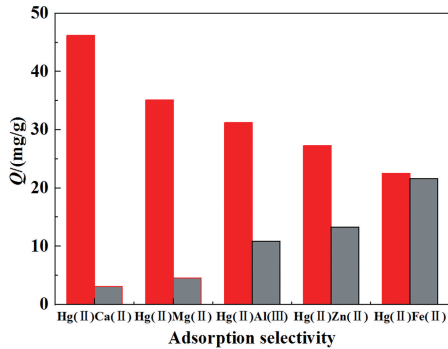


图 12 螯合聚氨酯的吸附选择性
Figure 12 Adsorption selectivity of chelated polyurethane

从图 12 可知,PUF-MEAM 吸附剂对 $\text{Hg}(\text{II})$ 与 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 组成的二组分吸附体系中有不同的吸附效果,其中 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 组成的混合体系对 $\text{Hg}(\text{II})$ 仍然具有较好的吸附效果,吸附量最高达 $46.14\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对 $\text{Hg}(\text{II})$ 显示出较好的选择性,随 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 的存在, $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量发生变化,选择性变差,选择性系数: $Q_{\text{Hg}(\text{II})}/Q_{\text{Ca}(\text{II})}$ 、 $Q_{\text{Hg}(\text{II})}/Q_{\text{Mg}(\text{II})}$ 、 $Q_{\text{Hg}(\text{II})}/Q_{\text{Al}(\text{III})}$ 、 $Q_{\text{Hg}(\text{II})}/Q_{\text{Zn}(\text{II})}$ 和 $Q_{\text{Hg}(\text{II})}/Q_{\text{Fe}(\text{II})}$ 分别为 14.82、7.75、2.87、2.05 和 0.90。这可能是 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 为主族元素,不易与 NH_2 配位,而 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 为过度元素,且原子半径逐渐增大,特别是 $\text{Fe}(\text{II})$ 更容易被螯合 PU-MEAM 表面氨基吸引配位。通常污染环境中都会有 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 存在,所以,用 PU-MEAM 作吸附剂去除其中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的危害可能是合适的。

3 结论

(1)采用二苯基甲烷二异氰酸酯、三羟甲基丙烷为原料合成了聚氨酯预聚体 PU,然后加成引入具有螯合作用的氨基、巯基类化合物,制备了螯合型聚氨酯微粒吸附剂;搅拌速度对产物粒度大小的影响较大,在 $1000\text{r}/\text{min}$ 时,40 目以上粒度产物可达 98.7% 以上;三聚氰胺加成制备的螯合聚氨酯微粒 PU-MEAM 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附效果最好,吸附量为 $48.34\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

(2)优化获得该螯合聚氨酯吸附剂的最佳使用条件是用量为 $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、

pH 值为 4、吸附时间为 60min、温度为 25℃、振荡速率为 150r•min⁻¹；

(3)在 Ca(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)存在的混合体系中,整合聚氨酯吸附剂对 Hg(Ⅱ)有较好吸附效果,吸附量分别为 46.14、35.12mg•g⁻¹,并具有较好的选择性;其吸附选择性系数: $Q_{Hg(Ⅱ)}/Q_{Ca(Ⅱ)}$ 、 $Q_{Hg(Ⅱ)}/Q_{Mg(Ⅱ)}$ 分别为 14.82、7.75;这类整合聚氨酯树脂用于汞污染环境的治理值得进一步研究。

参考文献：

[1] 喻子恒, 黄国培, 张华, 李秋华. 生态学杂志, 2017, 36(8): 2296~2301.

[2] 冯钦忠, 刘俐媛, 陈扬, 张正洁, 王俊峰, 李路远. 世界有色金属, 2015, 6: 18~22.

[3] 高盟, 陈雪云, 张天芳, 李迪汉, 罗羽裳, 杨凌云. 世界有色金属, 2016, 20:15~18.

[4] Sandhu G, Aloor R, Jaar B. Am J Kidney Dis, 2020, 75(4): 629~629.

[5] 邵雷. 现代食品, 2016, 2: 36~37.

[6] 葛芳芳, 周鸣. 工业技术创新, 2014, 1(2): 236~240

[7] 周鸣, 朱书法, 许景明, 姚梦雅, 孙岚峰. 环境污染与防治, 2015, 37(8): 21~25.

[8] 林建清, 陈尹洪, 张亚爽, 庄马展, 洪超, 高春柏, 巫晶晶, 黄宁, 林锦美. 泉州师范学院学报, 2018, 36(2): 45~49.

[9] 张振江, 祝丽荔, 金娟. 材料导报, 2017, 31(5): 34~39.

[10] 赵亮, 方向晨, 王刚, 段晓光, 王少彬, 石油化工, 2020, 49(9): 876~882.

[11] Zhao W Y, Zhou T, Zhu J X, Sun X, Xu Y. Environ Sci Pollut R, 2018, 25(4): 3745~3755.

[12] Mohammadpour R, Sadeghi G M M. J Polymenviron, 2020, 28(3): 892~905.

[13] Saigl Z M. Environ Monit Assess, 2020, 192(12): 748~748.

[14] Zhao J J, Xu L Q, Su Y Z, Yu H W, Liu H, Qian S P, Zheng W G, Zhao Y Q. J Environ Sci-China, 2021, 101:177~188.

[15] Goes M M, Keller M, Oliveira V M, Villalobos L D G, Garcia J C, Carvalho G. Ind Crop Prod, 2016, 85: 149~158.

[16] 康莹, 刘建. 应用化工, 2014, 43(9): 1562~1566.

[17] 张学芬. 聚氨酯海绵负载聚苯胺吸附还原银(Ⅰ)、汞(Ⅱ)及铬(VI)离子的研究. 长沙:湖南师范大学, 2012.

[18] Sut A, Zilligen E M, Grosshauser M, Pfaendner R, Schartel B. Polym Test, 2019: 74: 196~204.

[19] 倡庆波, 金范龙. 吉林化工学院学报, 2020, 37(7): 68~71, 92.

[20] 李燕. 秸秆酶解木质素液化改性及聚氨酯发泡材料制备研究. 北京:中国林业科学研究院, 2012.

[21] 张筱烨, 孙赫宇, 何洋, 李健健, 冯霞, 赵义平, 陈莉. 材料导报, 2020, 34(4): 4142~4147.

[22] 蒋约林. 环境响应型纺织基吸附材料用于高效油水分离的研究. 杭州:浙江理工大学, 2016.

[23] 孟令蝶, 王凤奇, 李金培, 田野, 吴敏, 吴大勇, 黄勇. 高分子学报, 2014, 8:1070~1077.

Preparation and Adsorption Behavior of Chelated Polyurethane Particles of Mercury Ions

ZHOU Jin-kang^{*}, CHEN Shan, ZHAO Jun, WANG Yu, MA Min-xiao

(College of Chemistry and Materials, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China)

Abstract: Using diphenylmethane diisocyanate (MDI) and trimethylol propane (TMP) as raw materials, polyurethane midbodies were synthesized under mild conditions. The surface end group —NCO and chelating agent containing —NH_2 , —SH active group were added to extend the chain reaction to prepare the chelating polyurethane adsorbent (PU-MEAM). The types and dosages of chelating agents were optimized with adsorption capacity and adsorption rate as the index, the structure was characterized by IR, XRD and SEM, the adsorption performance was investigated of the amino modified polyurethane adsorbent of $\text{Hg}(\text{II})$ ions in water. The results showed that the adsorption capacity reached $48.34\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of PU-MEAM was better when the chelating agent melamine was 1 mmol, at normal temperature, pH value 4, time was 60min and initial concentration was $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Adsorption kinetics conforms to the quasi-second-order kinetics model and belongs to chemical adsorption, Adsorption thermodynamics conforms to the Langmuir model of monolayer adsorption, In $\text{Hg}(\text{II})$ and $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$ in the mixed system of $\text{Hg}(\text{II})$ with high selectivity, respectively, selectivity coefficients were 14.82 and 7.75.

Key words: Polyurethane; Chelation; Adsorbent; Selectivity; Mercury ion