

B-62交联 F-46/ EDA 梳型树脂的合成及吸附性能*

王春华¹ 曲荣君^{1, 2* *} 纪春暖¹ 孙昌梅¹ 唐清华¹

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

摘 要 以酚醛环氧树脂 (F-46)、乙二胺 (EDA)、甘油环氧树脂 (B-62) 为原料合成一种新型树脂, 研究其对 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附性能. 结果表明, 该树脂对 Cu^{2+} 具有很好的吸附性能, 吸附量可达 $1.29\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; 对 Ni^{2+} 有一定的吸附性能, 吸附量为 $0.23\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; 而对 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 不吸附. 该树脂可在 Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Co^{2+} 等离子共存下选择吸附 Cu^{2+} . 液膜扩散是吸附的主控步骤, 可用 Boyd 膜扩散方程来描述.

关键词 螯合树脂, 合成, 吸附, 重金属离子.

多乙烯多胺可与甘油环氧树脂 (B-62) 反应形成螯合树脂, 由于其原料的亲水性较强, 在水中溶解性较大, 在水溶液中使用时常造成流失, 尽管其对金属离子有较好的螯合吸附作用, 但不宜直接作为吸附树脂使用. 若采用多胺与酚醛环氧树脂交联, 由于交联度过高, 虽然在水中溶解性能有所改善, 但其对金属离子的吸附性能显著降低.

本文采用酚醛环氧树脂与过量多胺交联, 先制成具有梳型结构的水溶性树脂, 在除去过量多胺后与 B-62 交联, 经该方法制备的树脂仍含有大量的羟基、氨基和醚键等亲水基团. 实验结果表明, 该树脂在水中具有一定的溶胀性能, 对 Cu^{2+} 具有很好的吸附性能, 对 Ni^{2+} 吸附性能稍差, 而对 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 根本不吸附.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙二胺 (EDA, 化学纯)、酚醛环氧树脂 (F-46)、甘油环氧树脂 (B-62). 五水硫酸铜、七水硫酸镍、七水硫酸钴、硫酸锌均为分析纯, 金属离子溶液的配制参见文献[1]. 所用的缓冲溶液为六次甲基四胺-盐酸体系, 缓冲溶液的配制参见文献[2].

CHA-S 型气浴恒温振荡器 (江苏金坛市恒丰仪器厂), WSTO-1 型红外线快速干燥器 (上海市吴淞五金厂), DHT 型搅拌恒温电热套 (山东省郯城永兴仪器厂).

1.2 树脂的合成

取 $25\text{ml } 0.326\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ F-46/ 苯置于恒压滴液漏斗中, 在电磁搅拌下逐滴滴入盛有 25ml EDA 的圆底烧瓶中, 控温 22°C 左右, 滴完后继续搅拌 1h , 然后减压蒸馏, 除去过量的 EDA, 用 20ml 热水将梳型树脂转移至 250ml 烧杯中. 再在电磁搅拌下向烧杯中

逐渐滴入 25ml B-62 水溶液, 控温 30℃, 搅拌至出现乳黄色胶冻状物质, 然后将此产物转移到干净表面皿上于红外灯下干燥。取出固体研碎过 60 目筛, 用分析纯乙醇在索氏萃取器中回流萃取 6h, 再在红外灯下烘干, 得 13.68g B-62 交联 F-46/EDA 螯合树脂。

1.3 溶胀性能的测试

称取 0.1000—0.2000g 树脂于精度为 0.1ml 的试管中, 机械振动至体积不再变化, 读取体积 V_0 , 然后加入 5ml 溶剂, 平衡 5h, 读取溶胀后体积 V , 重复上述操作 2 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

准确称取 0.1000g 树脂, 分别加入 10ml 金属离子 (Cu^{2+} 0.0317mol·l⁻¹; Ni^{2+} 0.0303mol·l⁻¹; Zn^{2+} 0.0311mol·l⁻¹; Co^{2+} 0.0309mol·l⁻¹) 和 10ml pH= 4.5 的缓冲溶液, 在 25℃ 时气浴恒温振荡器振荡 6h, 静置 12h, 过滤, 测定溶液中金属离子的浓度, 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⁻¹), C_0 , C 为吸附前、后金属离子的浓度 (mmol·l⁻¹), W : 树脂的干重 (g), V : 溶液的体积 (l)。

2 结果与讨论

2.1 树脂的溶胀性能

从理论上讲, 一个 N—H 键就可以打开一个环氧环, 当氨基和环氧基之比为 1:1 时即可制成梳状多胺树脂, 但为防止一个氨基同时和多个环氧基发生交联, 需要过量的乙二胺。实验证明, 当 EDA 中的氨基和 F-46 中的环氧基之比为 10:1 时, 将 F-46/苯逐滴滴入 EDA 中, 即可制得水溶性的梳型树脂。经 B-62 树脂与梳型树脂交联制得螯合树脂。

树脂的溶胀性能是影响其吸附性能的重要因素, 适当的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部的传质速度, 并使树脂的螯合基团得以充分利用^[3]。因为树脂在再生过程中又不可避免地用到不同浓度的酸和碱溶液, 因此, 本文主要研究了树脂在水、有机溶剂及在不同浓度的酸碱溶液中的溶胀情况。表 1 和表 2 分别是树脂在不同极性溶剂和不同浓度酸碱中的溶胀系数。

表 1 的数据表明, 本文所合成的树脂在水及不同的有机溶剂中的溶胀倍数均在 1.2—3.0 之间, 一方面证明了树脂属交联结构与预期结构相符; 另一方面, 树脂在水中的溶胀情况与一般的离子交换树脂差不多, 也说明了该树脂适合水溶液中金属离子的吸附, 适合于作螯合树脂使用^[4]。从表 1 还可以看出, 树脂的溶胀系数随着溶剂极性的增大而增大, 在 CH_3COOH 中溶胀性最强。该树脂在 CH_3OH 中的溶胀系数明显大于在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 中的溶胀系数, 这一顺序与三种溶剂的极性大小顺序是吻合的。由于 CH_3OH 的极性最大且分子体积最小, 因而更容易进入到树脂网络的内部, 使树脂充分地溶胀, 而后两者的疏水性强于 CH_3OH , 因此, 相对而言不容易进入具有

很强极性的树脂的内部，这可能是导致其溶胀性不如前者的主要原因。

表 1 树脂在不同极性溶剂中的溶胀系数

Table 1 The swelling coefficients of resin in different solvents (15℃)

溶剂	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	C ₆ H ₆
溶胀系数	2.9	2.3	2.2	1.5	1.5	1.2

表 2 的数据表明，树脂在酸中的溶胀系数大于在碱中的溶胀系数，这是因为酸（包括 CH₃COOH）可以使分子中的—N—质子化，导致树脂溶胀。

取表 2 所列树脂溶胀后的上层清液 1ml，调 pH 值为 4.5，加入 1ml 0.0317mol·l⁻¹ Cu²⁺ 溶液，无绛兰色出现，说明上层清液中没有溶解的螯合树脂，即该螯合树脂在稀酸稀碱中只溶胀而不溶解，所以用稀酸稀碱处理树脂不会造成树脂的流失和破坏，树脂可以重复利用，同时也证明该树脂具有交联结构，达到了预期的合成目的。

表 2 树脂在不同浓度酸碱中的溶胀系数

Table 2 The effects of solutions of base and acid on the swelling coefficients (25℃)

酸碱	1% HCl	5% HCl	10% HCl	10% NaOH	5% NaOH	1% NaOH
溶胀系数	3.3	3.5	3.1	2.3	2.1	2.1

2.2 吸附性能

2.2.1 吸附容量

在相同条件 (pH= 4.5) 下，螯合树脂对 Cu²⁺，Ni²⁺，Zn²⁺，Co²⁺ 的静态吸附容量 *Q* 分别为：1.29，0.23，0，0mmol·g⁻¹。即在相同的 pH 值下，螯合树脂对 Cu²⁺ 有较大的吸附容量，而对 Ni²⁺ 的吸附容量较小，说明螯合树脂对 Cu²⁺ 比对 Ni²⁺ 有较高的吸附选择性。当 Cu²⁺ 与 Zn²⁺，Co²⁺ 共存时，螯合树脂可选择吸附 Cu²⁺。由于螯合树脂对 Zn²⁺，Co²⁺ 的吸附容量为 0，在以下的性能测试中只研究 Cu²⁺，Ni²⁺。

2.2.2 吸附动力学

图 1 为合成树脂的吸附动力学曲线，从图 1 可以看出，树脂对 Cu²⁺，Ni²⁺ 的吸附量随时间 *t* 的增大而增大，且对 Cu²⁺，Ni²⁺ 在 2h 内均具有较快的动力学速度，Ni²⁺ 吸附 2h 时，已基本达到吸附平衡，此时 Cu²⁺ 的吸附量也已达到吸附 6h 的 80%。

如果用液膜扩散方程，-ln(1- *F*) = *kt* 对图 1 中的实验数据进行拟合，可得树脂对 Cu²⁺，Ni²⁺ 吸附的线性回归系数 *r* 分别为 0.9989 和 0.9985，即- ln(1- *F*) 与 *t* 之间呈良好的直线关系，说明液膜扩散是吸附速率的主控步骤^[5]，液膜扩散系数 *k* 可被看作是吸附速率常数，其对 Cu²⁺，Ni²⁺ 的吸附速率常数分别为 1.6375 × 10⁻⁴s⁻¹ 和 1.4668 × 10⁻⁴s⁻¹，即树脂对 Cu²⁺，Ni²⁺ 的吸附速率常数大小顺序为 Cu²⁺ > Ni²⁺。

2.3 pH 值的影响

树脂在不同 pH (1.0，3.6，4.5，5.4) 溶液中的吸附性能如图 2 所示，从图 2 可以看出，该树脂对 Cu²⁺ 的吸附量受 pH 值的影响很大，随 pH 值升高，吸附量明显增大，这与在较高酸度下螯合树脂中氨基质子化而失去配位能力有关。对 Cu²⁺ 的最佳吸附 pH 值在 4.5—5.4 之间。此时，对 Ni²⁺ 的吸附量很小，因此，可用于分离 Cu²⁺，Ni²⁺ 和处

理含 Cu^{2+} 的工业废水. 在 $\text{pH}=1.0$ 时, 树脂对 Cu^{2+} 离子几乎不吸附, 在 $\text{pH}=3.0$ 时, 树脂对 Ni^{2+} 离子几乎不吸附, 因此, 可利用稀酸使吸附后的树脂再生.

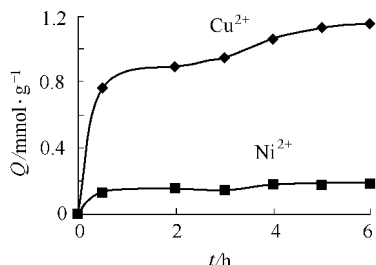


图 1 树脂的吸附动力学曲线

Fig. 1 The adsorption kinetic curves of resin for M^{2+}

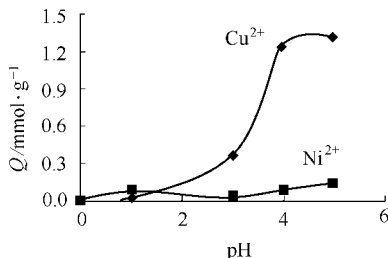


图 2 pH 值对吸附的影响

Fig. 2 The relationship between pH and Q

综上所述, 本文合成的 B-62 交联 F-46/EDA 梳型树脂对金属离子尤其是 Cu^{2+} 吸附性能较好, 该树脂可在 Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Co^{2+} 等离子共存下选择吸附 Cu^{2+} . 因此, 可用于 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 的分离以及含 Cu^{2+} 工业废水处理.

参 考 文 献

- [1] 曲荣君, 刘庆俭, 田福军等, 水杨醛改性壳聚糖对金属离子的吸附性能. 环境化学, 1997, **16**(1): 55—58
- [2] 史启桢, 肖新亮, 无机化学与化学分析实验 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995, 379
- [3] 何柄林, 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
- [4] 王春华, 曲荣君, 蒋涛等, 蛇笼型螯合树脂的合成及性能研究. 离子交换与吸附, 2000, **16**(1): 22—29
- [5] 曲荣君, 孙言志, 王春华, 新型球状胺基淀粉树脂的合成及性能. 材料研究学报, 2001, **15**(4): 473—478

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF F-46/ EDA PECTINATE RESIN CROSSLINKED BY B-62

WANG Chunhua¹ QU Rongjun^{1,2} JI Chun-nuan¹ SUN Chang-mei¹ TANG Qing-hua¹

(1 Department of Chemistry, Yantai Normal College, Yantai, 264025;

2 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 370002)

ABSTRACT

By using novolac epoxy resin, ethylenediamine and glycerol epoxy resin as materials, a kind of new resin was synthesized and its adsorption properties for Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Co^{2+} had been studied. The results showed that this resin has good adsorption capacities for Cu^{2+} with $1.29 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ and it has some adsorption capacities for Ni^{2+} with $0.23 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. But it hardly has adsorption capacities for Ni^{2+} and Co^{2+} . The resin has good adsorption selection for Cu^{2+} at the presence of Zn^{2+} , Co^{2+} . Liquid film diffusion was major controlling step of adsorption rate which can be described by G. E. Boyd equation.

Keywords: chelating resin, synthesis, adsorption, heavy metal ion.