

巯基功能化聚乙烯醇-明胶复合微球的研究

杨正龙¹, 汤锋锋¹, 刘永生², 罗智宇³

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 上海电力学院 数理系, 上海 200090;
3. 光大环保能源(宜兴)有限公司, 江苏 宜兴 214239)

摘要: 以聚乙烯醇、明胶和环硫氯丙烷为原料制备的一种巯基功能化聚乙烯醇-明胶复合微球吸附剂, 具有组成可控、尺寸均匀和微观结构多孔性等特点, 在高浓度汞离子环境下对汞离子的吸附率可达 93.0%, 在微量汞离子环境下对汞离子的吸收率为 99.2%, 并且多次使用后其损失率低于 1.0%, 是新一代高性能汞吸附用高分子材料。

关键词: 聚乙烯醇; 明胶; 微球; 汞离子吸附; 废水处理
中图分类号: X 703.5; O 636.1 **文献标识码:** A

Study of Thiol-groups Functionalized PVA-gelatin Microspheres

YANG Zhenglong¹, TANG Fengfeng¹, LIU Yongsheng², LUO Zhiyu³

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Mathematics and Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 3. Yixing Waste-to-energy Project Company, Everbright International Limited, Yixing 214239, China)

Abstract: Newly thiol-groups functionalized polyvinyl alcohol-gelatin composite microspheres adsorbents were successfully prepared by using raw materials of polyvinyl alcohol and gelatin, and cross-linking agent of chloromethylthiirane. The resulting microspheres adsorbents exhibit definite component, uniform size, large special area and strong absorption ability for treatment of wastewater containing Hg ion. It is shown that the microspheres adsorbents prepared have maximum 93.0% adsorbing efficiency to high-concentration mercury ions and 99.2% to trace mercury ions, and its membrane breakage factor is below 1.0% after repeated utilization. The thiol-groups functionalized PVA-gelatin microsphere will be a potential mercury absorber materials.

Key words: polyvinyl alcohol; gelatin; microspheres; mercury absorber; wastewater treatment

据预测^[1-2], 每年全球约有 1.5~3.0 万 t 的汞以废气、废水和废渣三种途径污染环境, 其中危害最大的是含汞废水, 因此含汞废水的处理, 直接关系到人类的身心健康, 如何高效处理含汞废水, 成为人类面临的极为重要的难题。一些巯基和胺基功能化的聚合物螯合树脂^[3-6], 对 Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 等重金属离子有较高的选择性和吸附容量, 因此开发和研制新型含巯基或者胺基的聚合物螯合树脂对于脱除废水中的重金属汞离子有重要的应用价值。本文以聚乙烯醇(PVA)和明胶为原料制备聚合物微球基体, 在保留明胶基体中的胺基和酰胺基等特有的功能基团的同时, 再利用明胶和 PVA 上的羟基基团在碱性条件下与环硫氯丙烷反应, 将巯基等功能性基团引入到聚合物基体中, 期望通过利用多重功能基团(巯基、胺基和酰胺基)所产生的对重金属汞离子的吸附作用, 对高浓度或者痕量的汞离子产生极强的吸附效果, 从而达到了净化水体的目的。同时, 该聚合物交联微球又具备一定的力学强度和尺寸稳定性。实验中采用红外光谱、透射电镜和激光粒度分析仪等测试手段对该聚合物复合微球的宏观和微观结构进行表征, 利用测汞仪研究样品在不同汞离子浓度条件下的工业废水的汞吸附性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

明胶、聚乙烯醇、环氧氯丙烷、戊二醛、液体石蜡、吐温-60、二氧六环、硫脲和氯化钙等所用试剂

收稿日期: 2009-06-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50703029, 10804072); 上海市青年科技启明星计划资助项目(09QA1406300, 07QA14026); 浙江大学高分子合成与功能构造教育部重点实验室开放课题资助项目(2009MSF05); 上海市基础研究重点资助项目(08JC1410400)

作者简介: 杨正龙(1974—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为功能高分子材料. E-mail: yangzhenglong@tongji.edu.cn

均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供.环硫氯丙烷,实验室自制.实验采用意大利 MILESTONE 公司 DMA-80 型测汞仪,德国 BRUKER 公司 EQUINOX 55 型红外光谱仪,日本 HITACHI 公司 H-800 型透射电镜,美国 BECHMAN-COULTER 公司 LS230 激光粒度分析仪,美国 FEI 公司 QUANTA 200 FEG 型场发射扫描电镜等仪器.

1.2 聚乙烯醇-明胶聚合物微球基体的制备

将明胶和聚乙烯醇先配置成质量比为 10% 的水溶液,再将明胶和聚乙烯醇水溶液按一定的体积比混合均匀,调节 pH 至 2~4,将吐温-60 溶解于液体石蜡中,搅拌下加入上述混合水溶液,搅拌约 0.5 h 后升温至 70 °C 反应 3 h 以上,降低搅拌机转速,同时搅拌下加入戊二醛水溶液,反应 3~6 h 后终止反应.经过滤,洗涤等后处理,得到聚乙烯醇-明胶聚合物微球基体,粒径为 0.2~1.0 μm.

1.3 巯基功能化的聚乙烯醇-明胶微球的制备

根据文献[6-7],以水和二氧六环为混合溶剂,环硫氯丙烷为交联剂,将聚乙烯醇-明胶微球基体在水/二氧六环混合溶剂中浸泡 24 h 后加入一定量的环硫氯丙烷单体,75 °C 下反应 2 h 后加入稀氢氧化钠溶液调节 pH 至 12 后,再继续反应 12 h.产物依次用质量分数为 5% 的盐酸溶液、醋酸溶液、NaOH 溶液和去离子水洗涤至中性,干燥至恒重,得到淡黄色聚合物产物.

1.4 汞离子吸附和损失率的测试

1.4.1 吸附剂对汞离子的吸附率

所制备的巯基功能化聚乙烯醇-明胶复合交联微球吸附剂吸附汞离子的吸附率,采用静态吸附法检测,步骤如下^[6-8]:

室温下,称取 0.5 g 样品投入 100 mL 锥形瓶中,再分别加入 25 mL 不同初始质量浓度(0.1~20.0 g·L⁻¹)的汞离子溶液,pH 值为 1~14,吸附一段时间后,过滤,采用意大利 DMA-80 测汞仪测出滤液中 Hg²⁺ 的质量浓度.根据下式计算吸附剂的吸附率 Q:

$$Q = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \times 100\%$$

式中:Q 为吸附率;ρ₀ 为吸附前汞离子的质量浓度;ρ 为吸附后汞离子的质量浓度.

1.4.2 吸附剂的损失率

准确称取 0.5 g 吸附剂放入 100 mL 蒸馏水中,在 30 °C 的恒温水浴中搅拌 24 h,过滤,取出样品,自然晾干后称重,根据处理前后的质量变化计算损失率,由 3 次以上重复实验取其平均值.

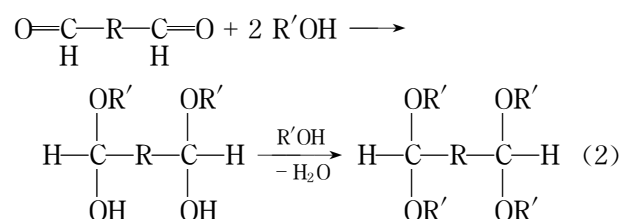
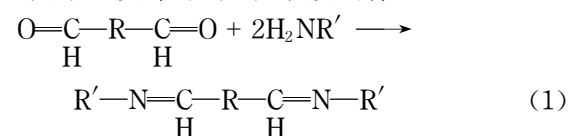
2 结果与讨论

2.1 聚乙烯醇-明胶聚合物微球基体的制备和表征

2.1.1 反应机理

明胶是由胶原蛋白水解得到的一种天然蛋白质,来源丰富,但是未交联的明胶易溶于水,硬脆,力学性能差^[9].而单独使用的聚乙烯醇材料的亲水性能低,形成的聚合物吸附材料结构单一,吸附性能较差.本实验中选用明胶和聚乙烯醇的交联聚合物微球体系作为基体材料,二者复合形成的交联微球结构一方面可以大幅度改善聚合物的力学性能,另一方面,将明胶中的多种功能基团(例如氨基和酰胺基)引入到微球中,可以增强其汞离子吸附性能.

明胶上未反应的氨基可以与戊二醛上的醛基按照式(1)所示的过程反应生成席夫碱,聚乙烯醇上的羟基与戊二醛上的醛基发生式(2)所示的缩醛化反应.三种基团相互交联形成了互穿网络式结构,这一交联结构不仅增强了聚合物的力学性能,还提高了聚合物的抗溶剂和耐水洗性能.实验中聚乙烯醇和明胶按照质量比为 1:1 进行复合,使得聚合物的亲水性和力学强度都得到一定程度的保证.



2.1.2 结构表征

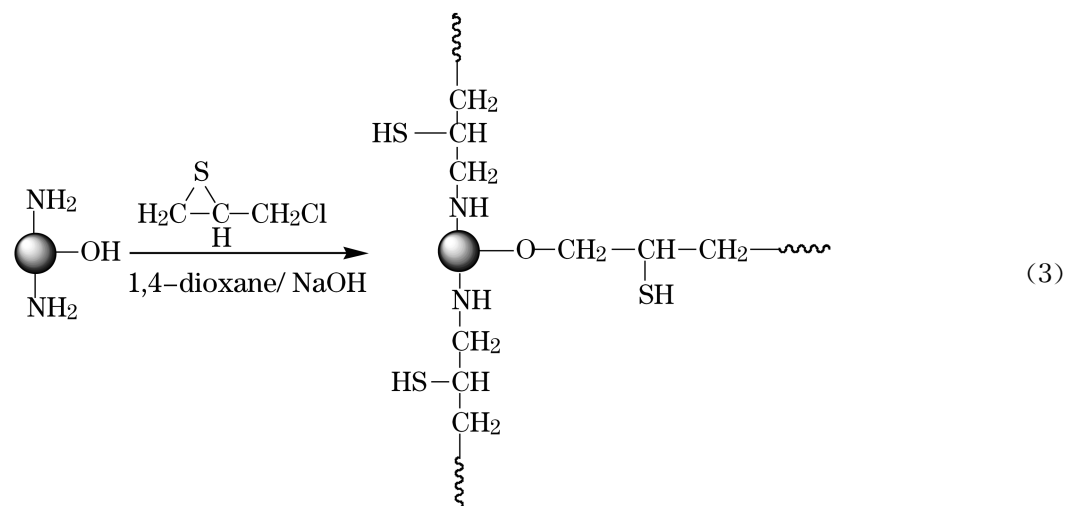
图 1 是制备得到的 PVA-明胶交联聚合物微球的傅里叶变换红外光谱图,3 352 cm⁻¹ 处的峰为羟基(—OH)的伸缩振动峰,表明聚合物微球中有羟基基团的存在;2 922 cm⁻¹ 和 2 853 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为甲基(—CH₃)的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰;1 643 cm⁻¹ 处为胺基的吸收振动峰,PVA 阻止了明胶自身氢键的形成,使交联明胶的结构发生变化,因此胺基振动峰峰值与文献[9]报道的明胶 1 544 cm⁻¹ 的数值存在一定出入,这一现象也可说明明胶与 PVA 已经发生了复合交联;1 500 cm⁻¹ 处是 C=N 伸缩振动峰;1 048 cm⁻¹ 为 C—N 的伸缩

振动峰. 该红外光谱图数据表明, 明胶与 PVA 已经成功发生复合交联, 形成了聚乙烯醇-明胶交联聚合物微球基体.

2.2 巯基功能化的聚乙烯醇-明胶微球的制备和表征

2.2.1 反应机理

巯基功能化的 PVA-明胶交联聚合物微球的合成机理如式(3)所示. PVA-明胶交联聚合物微球基体与环硫氯丙烷发生化学反应, 聚合物微球上的—OH和—NH₂基团与环硫氯丙烷在碱性条件下发生脱 HCl 反应, 生成巯基和交联结构^[5-6].



2.2.2 结构表征

图2是巯基功能化的 PVA-明胶聚合物微球的傅里叶变换红外光谱图, 2570 cm⁻¹处的吸收峰为巯基的特征峰, 1633 cm⁻¹和 1540 cm⁻¹分别为聚合物微球的胺基和 C=N 伸缩振动峰, 740 cm⁻¹为 C—S 的振动峰, 该红外光谱图进一步证明, 所得样品为巯基功能化的聚乙烯醇-明胶交联聚合物微球.

图3为巯基功能化的 PVA-明胶微球的粒径分布图, 其尺寸大小为 1.5~10.0 μm, 且分布较宽, 但要比文献中报道的 0.1~2.0 μm 小而窄^[10]. 其可能的原因是制备过程中搅拌机转速较高, 使水相液滴在液体石蜡中分布较均匀, 从而形成了粒径较均匀的聚合物微球. 而粒径较小的聚合物微球的比表面积增大, 增强了微球与汞离子溶液的接触面积, 从而使得微球的吸附性能有望得到大幅提高. 图4是巯基功能化的 PVA-明胶微球的数码照和透射电镜图, 可以发现聚合物微球的表面含有纳米多孔结构(孔径为 40~400 nm), 大大增强了微球与汞离子溶液的接触面积, 有利于增强其对汞离子的吸附性能.

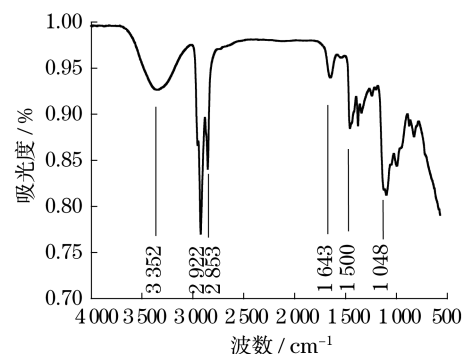


图1 聚乙烯醇-明胶交联微球的红外光谱图
Fig.1 FT-IR of PVA-gelatin microspheres

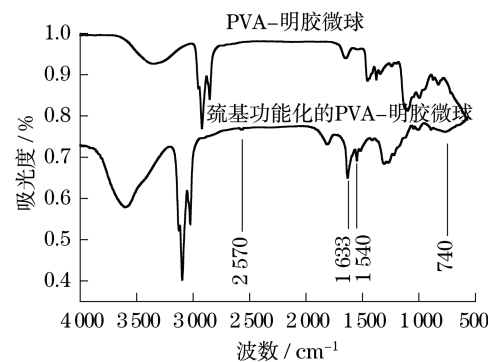


图2 PVA-明胶微球基体和巯基功能化的 PVA-明胶微球的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of PVA-gelatin microspheres and thiol-groups functionalized PVA-gelatin microspheres

2.3 巯基功能化的 PVA-明胶微球的汞离子吸附性能研究

2.3.1 吸附时间对微球吸附性能的影响

图5是时间对吸附性能的影响, 可以看出, 在吸附初期(45 min 内), 时间对汞离子吸附性能的影响

非常大,巯基功能化的 PVA-明胶微球表现出对汞离子极强的吸附能力,在 45 min 内的汞吸附率达到了 93.4%以上,但是随着吸附时间的进一步增加,汞的吸附量虽然有一定的提高,但是吸附时间对微球汞离子吸附的影响不大,微球的汞离子吸附在长时间(180 min)后逐渐达到了平衡,其饱和吸附量达 99%.

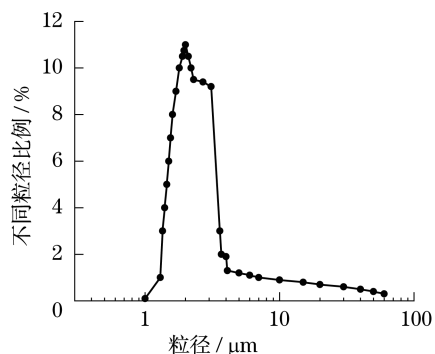


图3 巯基功能化的 PVA-明胶微球的粒径分布图
Fig.3 Particle size distributions of thiol-groups functionalized PVA-gelatin microspheres

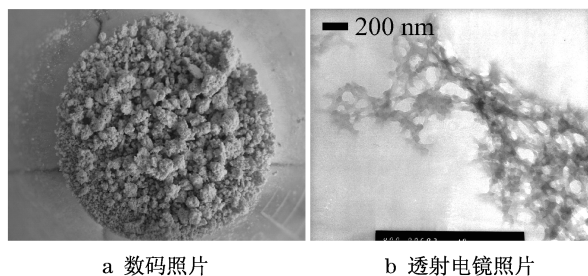


图4 巯基功能化的 PVA-明胶微球的微观结构图
Fig.4 Digital photos and TEM images of thiol-groups functionalized PVA-gelatin microspheres

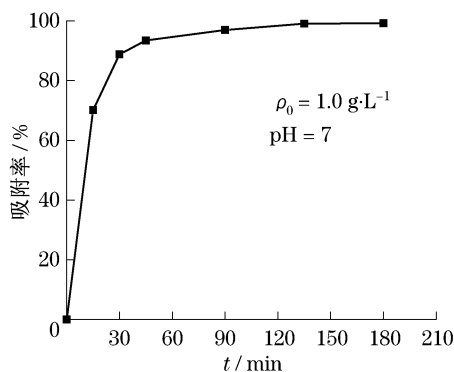


图5 时间对巯基功能化的 PVA-明胶微球吸附性能的影响
Fig.5 Effect of time on thiol-groups functionalized PVA-gelatin microspheres resin sorption for Hg^{2+}

2.3.2 初始汞离子质量浓度对微球吸附性能的影响

如图6所示,PVA-明胶微球对汞离子的吸附能力随着汞离子初始质量浓度的提高而逐渐下降,当汞离子的初始质量浓度由 $2.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐减少为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,聚合物微球对汞离子的吸附率由 98.4% 逐渐升高到 99.2%. 这可能是因为汞离子的初始质量浓度越低,微球进行化学吸附所需要的巯基和胺基的数量也就越少,它对汞离子的吸附就越容易接近 100%,从而使得吸附量随着初始质量浓度的减少而增加. 初始质量浓度对吸附性能的影响同时也说明,在较高汞离子环境下,聚合物微球内外表面将被大量汞离子包围,位阻效应使得微球对汞离子的吸附能力降低.

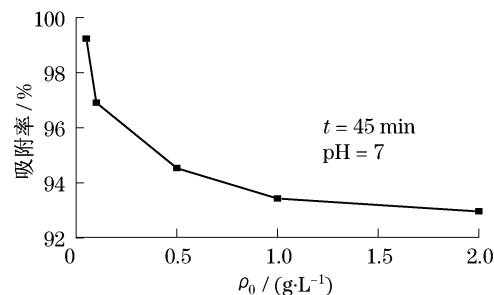


图6 汞离子初始质量浓度对巯基功能化的 PVA-明胶微球吸附性能的影响

Fig.6 Effect of initial weight concentration on thiol-groups functionalized PVA-gelatin microspheres resin sorption for Hg^{2+}

2.3.3 pH 值对微球吸附性能的影响

图7为在不同 pH 值的条件下该复合微球对汞离子吸附率的变化情况. 从图中可以看出, pH 值的高低对汞离子吸附率的影响较大,当 $\text{pH} = 1$ 时,微球的吸附率为 75%,而 $\text{pH} = 10$ 时,其吸附率增大到 97%,说明 pH 值越高,越有利于微球对汞离子的吸附. 这可能是因为巯基功能化的 PVA-明胶微球对汞离子的化学吸附作用,主要是通过微球分子上的巯基、胺基及其他活性基团对重金属离子的螯合作用完成的,当 pH 值较低时,微球上的部分活性基团,如 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NH}-$ 会形成 $-\text{NH}_3^+$ 或 $-\text{NH}_2^+$,使 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 的配位能力下降,微球对汞离子的吸附率降低. 随着 pH 值的升高,微球中的 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NH}-$ 会游离出来,并与汞离子发生螯合作用,从而提高了对汞离子的吸附率,因此 pH 值升高会使微球对汞离子的吸附能力增大. 当 pH 值足够低时,带巯基的 PVA-明胶微球对汞离子的吸附很弱,这

一性质可以解决巯基功能化的 PVA-明胶微球的再生问题,吸附在微球上的汞离子可以在强酸溶液中脱吸附,使聚合物微球获得再生.

经损失率试验,该巯基功能化聚乙烯醇-明胶复合交联微球吸附剂的损失率为 0.8%~0.9%.

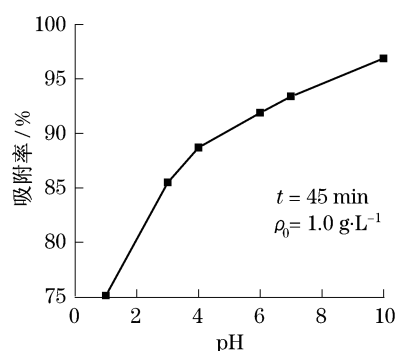


图7 pH值对巯基功能化的PVA-明胶微球吸附性能的影响

Fig.7 Effect of pH value on thiol-groups functionalized PVA-gelatin microspheres resin sorption for Hg^{2+}

3 结论

成功制备和表征了一种巯基功能化的 PVA-明胶交联聚合物微球,该样品对超低或超高浓度的含汞废液都具有良好的汞吸附能力,其最高吸附能力可达 99.2%,可用于工业废水中汞离子的吸附,多次使用后其损失率可低于 1.0%.微球对汞离子的吸附性能受外界环境因素,如 pH 值、吸附时间和初始质量浓度的影响很大.

参考文献:

- [1] Bailey S E, Olin T J, Bricka R M. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals[J]. Water Research, 1999, 33(11): 2469.
- [2] Pontius F W, Clark S W. Water quality and treatment[M]. 5th ed. New York: McGraw-Hill Inc, 1999.
- [3] Atia A A, Donia A M, Elwakeel K Z. Selective separation of mercury (II) using a synthetic resin containing amine and mercaptan as chelating groups[J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 65(3): 267.
- [4] Liu C, Huang Y, Naismith N, et al. Mercury ions removal from aqueous solution using an activated composite membrane[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(19): 7667.
- [5] 李维实, 沈之荃, 张一烽. 新型螯合树脂研究(I)——以聚硫醚为主链伯胺型树脂的合成及吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(2): 322.
LI Weishi, SHEN Zhiqian, ZHANG Yifeng. Studies on new type chelating resins (I)——synthesis and sorption properties of chelating resins having polythioether backbone and primary amino group[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1998, 19(2): 322.
- [6] 董绮功, 张军平, 李亚荣, 等. 新型含氮、硫纤维素螯合树脂的合成及其吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(4): 719.
DONG Qigong, ZHANG Junping, LI Yarong, et al. Synthesis and adsorption properties of new type chelating cellulose resins containing sulfur and nitrogen[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(4): 719.
- [7] Touaibia D, Benayada B. Removal of mercury (II) from aqueous solution by adsorption on keratin powder prepared from algerian sheep hooves[J]. Desalination, 2005, 186(1/3): 75.
- [8] 张启伟, 王桂仙. 氨基膦酸树脂对汞、铅混合液的吸附研究[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2004, 28(4): 355.
ZHANG Qiwei, WANG Guixian. Adsorption behavior of amino methylene phosphonic acid resin for the mixed solution of mercury(II) and lead(II)[J]. Journal of Jiangxi Normal University: Natural Science, 2004, 28(4): 355.
- [9] 张幼珠, 尹桂波, 徐刚. 聚乙烯醇/明胶共混膜的结构和性能研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(5): 34.
ZHANG Youzhu, YIN Guibo, XU Gang. Study of structure and property of PVA/ Glutin blend membranes[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(5): 34.
- [10] Yavuz E, Senkal B F, Bicak N. Poly(acrylamide) grafts on spherical polyvinyl pyridine resin for removal of mercury from aqueous solutions[J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 65(1/2): 121.