

表面功能化聚苯乙烯纳米球的制备及其性能

陈胜慧, 李林, 张道洪

(中南民族大学 化学与材料科学学院, 国家民委和教育部催化和材料科学重点实验室, 武汉 430074)

摘要 以水为分散剂, 将可聚合乳化剂 SE-10 和苯乙烯成功接枝共聚反应, 制备了功能化聚苯乙烯纳米球, 利用红外光谱、扫描电镜和透射电镜对其微观结构进行了表征。通过改变可聚合乳化剂 SE-10 的用量和反应温度等, 制备了一系列形貌规整形态规则的聚苯乙烯纳米球, 探讨了 pH 值、吸附温度、纳米球用量、吸附时间对 Cd^{2+} 吸附的影响。结果表明: 功能聚苯乙烯纳米球对低浓度 Cd^{2+} 具良好吸附效果。对于初始浓度为 $500 \mu\text{g/L}$ 的 Cd^{2+} 溶液, 吸附后 Cd^{2+} 溶液浓度可降到 $2 \mu\text{g/L}$ 。

关键词 聚苯乙烯纳米球; 共聚; Cd^{2+} 吸附

中图分类号 O631.3 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)03-0006-04

Synthesis and Performance of Surface-functionalized Polystyrene Nanospheres

Chen Shenghui, Li Lin, Zhang Daohong

(Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract With water as dispersant, polymerizable emulsifier SE-10 successfully co-polymerized with styrene to form surface-functionalized polystyrene nanospheres. The micro-structures were characterized by FT-IR, TEM and SEM. A series of polystyrene nanospheres with regular shape were obtained by varying the amount of emulsifier and the reaction temperature. The effects of pH value, adsorption temperature, dosage of nanospheres and adsorption time on the adsorption of Cd^{2+} were also investigated. The results indicated that the functionalized polystyrene nanospheres showed good adsorption efficiency for low concentrations of Cd^{2+} . The concentration of a Cd^{2+} solution with an initial concentration of $500 \mu\text{g/L}$ was reduced to $2 \mu\text{g/L}$ after the treatment.

Keywords polystyrene microsphere; copolymerization; Cd^{2+} adsorption

镉污染是近年来主要的水污染问题之一, 含镉废水未经严格处理, 易引起生物体的慢性中毒^[1], 去除 Cd^{2+} 的方法包括化学沉淀法、离子交换、吸附、膜过滤等, 其中吸附法是应用较为广泛, 各国学者都致力于寻求一种经济实用的吸附剂^[2], 但某些吸附剂对 Cd^{2+} 吸附容量较高, 出水浓度达不到排放标准, 限制了其使用^[3]。

聚苯乙烯纳米球廉价易得, 作为吸附树脂的母体骨架被广泛应用, 纳米球具有比表面积大、吸附性强、凝聚作用大及表面反应能力强等优良特性^[4-6]; 但其骨架聚苯乙烯的疏水性较大程度上影响了聚苯乙烯

纳米球的吸附性能^[7, 8]。本文通过引入亲水性的大分子 SE-10 进行共聚, 得到了带有功能性高分子链的两亲性共聚物。聚合过程中, 聚氧乙烯起稳定分散的作用, 免除了传统聚合反应中需要添加稳定剂以及反应完成后脱除稳定剂的步骤^[9]。所采用的接枝共聚法, 在聚苯乙烯纳米球表面引入亲水性的聚氧乙烯作为悬臂, 增加了功能聚苯乙烯纳米球的亲水性和吸附效果, 仅一步就形成了具有良好水分散稳定性的功能化核壳结构的聚合物纳米球, 这种纳米球对水域中低浓度 Cd^{2+} 具优良吸附效果, 目前相关研究的报道鲜见。

收稿日期 2017-03-21

作者简介 陈胜慧(1963-), 女, 教授, 博士, 研究方向: 表面活性剂合成及应用性能, E-mail: kate6312@sina.com

基金项目 国家科技支撑计划资助项目(2015BAB01B03)

1 实验部分

1.1 材料和仪器

苯乙烯(St,用前用5% NaOH溶液洗涤3次除去阻聚剂)、过硫酸铵(APS)均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。烯丙氧基壬基苯氧基丙醇聚氧乙烯醚硫酸铵(可聚合乳化剂SE-10)购于上海迈瑞尔化学技术有限公司。傅里叶红外光谱仪(Nexus470型,美国热电尼高力公司),透射电子显微镜(TECNAI G220S-TWIN型,美国FEI),场发射电镜(SU8010型,日本日立),电感耦合等离子质谱仪(Nexion300型,美国珀金埃尔默)。

1.2 功能聚苯乙烯纳米球的合成

聚合反应在装有回流冷凝管、导气管和恒压滴液漏斗的250 mL三口烧瓶中进行。将可聚合乳化剂SE-10、苯乙烯和水加入三口瓶中进行搅拌,通过恒温加热磁力搅拌器控制搅拌速率,并通入氮气30 min,再通过恒压滴液漏斗加入引发剂过硫酸铵,升温至60℃反应12 h,得到的白色乳液用蒸馏水进行透析,除去乳液中的小分子,将产物在50℃烘干,研磨得到白色粉末状产物。

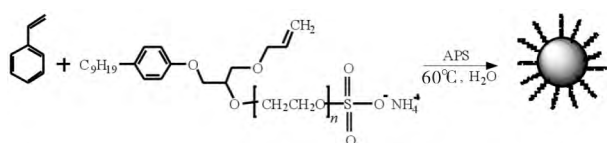


图1 功能聚苯乙烯纳米球的合成

Fig. 1 Synthesis of functional polystyrene nanospheres

1.3 功能聚苯乙烯纳米球对 Cd²⁺ 的吸附试验

将50 mg的聚苯乙烯纳米球粉末置于锥形瓶中,加入初始浓度为500 μg/L、pH为5的Cd²⁺溶液50 mL,混匀后将锥形瓶置于恒温振荡器中进行吸附处理。吸附后,离心分离所得溶液,将上层清液进行过膜处理,用ICP-MS测量溶液中剩余Cd²⁺浓度。

1.4 红外光谱表征

将聚苯乙烯纳米球样品研磨后采用KBr压片的方法,用傅里叶红外-可见光分光光度计进行测定。

1.5 透射电镜和扫描电镜表征

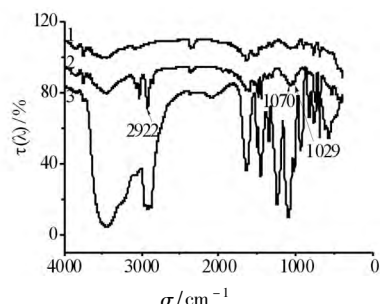
将制备的聚苯乙烯纳米球溶液进行透析处理,对得到的溶液在50℃烘干后用透射电镜和扫描电镜进行表征。

2 结果与讨论

2.1 红外表征

为苯乙烯、可聚合乳化剂、功能聚苯乙烯的

FTIR图谱见图2。由图2可见:反应后苯乙烯芳环引入了含饱和烃基和醚键的侧链,2922 cm⁻¹处为饱和烃基的C-H伸缩振动特征峰,1070、1029 cm⁻¹处分别为共聚后引入硫酸根的特征峰和醚键的伸缩振动峰,证明了功能乳化剂被成功引入聚合物链中。



1) 苯乙烯; 2) 聚苯乙烯纳米球; 3) SE-10

图2 功能聚苯乙烯纳米球 FTIR 图谱

Fig. 2 FT-IR of functional polystyrene nanospheres

2.2 纳米球电镜结果

以0.8 g可聚合乳化剂SE-10、10 g苯乙烯、0.15 g过硫酸铵和90 g水为原料,在氮气氛围的保护下,升温至60℃反应12 h。将合成的聚苯乙烯纳米球乳液进行透析处理,然后烘干后进行透射电镜和扫描电镜表征,结果见图3。图3中透射电镜的标尺分别为0.2 μm和100 nm,将标尺和图中纳米球的大小对比,可见以上条件下制备的聚苯乙烯纳米球粒径约50 nm,有较好的分散性,球形度好,大小比较均一。

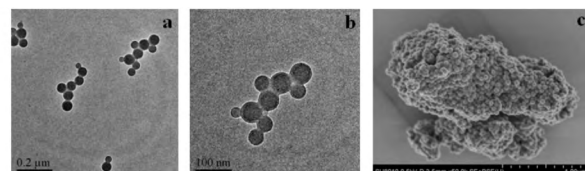


图3 功能聚苯乙烯纳米球 TEM(a、b)和SEM(c)图像

Fig. 3 TEM(a、b) and SEM(c) images of the functional polystyrene nanospheres

2.3 不同反应因素对吸附效果的影响

纳米球对Cd²⁺的吸附是纳米球表面所带的功能乳化剂具有的功能基团与Cd²⁺相互作用的结果,聚苯乙烯高分子链末端为化学活性较高的SO³⁻基团,Cd²⁺能与SO³⁻上带有孤对电子的O原子络合配位,形成具有稳定结构的螯合物,通过引入聚氧乙烯悬臂增加纳米球的亲水性和功能基团SO³⁻的柔软性,使其在吸附过程中能自由调整功能原子的位置,有利于提高纳米球的吸附能力。不同反应因素对Cd²⁺吸附效果的影响如下。

2.3.1 可聚合乳化剂用量的影响

为了研究乳化剂用量对所得纳米球的粒径和吸附效果的影响,本部分仅改变乳化剂用量,其他参数

保持不变.具体条件为:苯乙烯 10 g,温度 65℃,引发剂过硫酸铵 0.15 g,改变可聚合乳化剂 SE-10 用量,制得的聚苯乙烯样品用研钵磨成粉末,取不同的聚苯乙烯粉末样品 50 mg 置于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL pH 值为 5、浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd^{2+} 溶液,在温度为 25℃ 的恒温振荡器中处理 6 h,用 ICP-MS 测量剩余 Cd^{2+} 溶液浓度,结果分别见图 4 和图 5. 由图 4 可见:聚苯乙烯纳米球的粒径随着 SE-10 用量的增加而减小,当 SE-10 用量在 0.05 ~ 0.8 g 时,纳米球粒径减小趋势明显;在 0.8 ~ 2.0 g 时,纳米球粒径减小趋于平缓.这是由于乳化剂用量增加时,胶粒数量增加,乳化剂的空间位阻效应限制纳米球的生长,导致纳米球粒径变小.

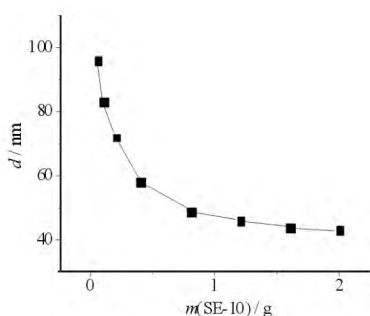


图4 可聚合乳化剂 SE-10 的用量对纳米球粒径大小的影响

Fig.4 Influence of dosage of polymeric emulsifier SE-10 on diameter of microspheres

由图 5 可见:在一定乳化剂用量范围内,随着乳化剂的增加,纳米球吸附效果先增大后减小,当乳化剂为 0.8 g 时,有最好的吸附效果.这是由于乳化剂的增加,使纳米球粒径减小,比表面增大,功能基团增多;但随着用量继续增加,过量的乳化剂形成了胶束,影响了纳米球的吸附效果.

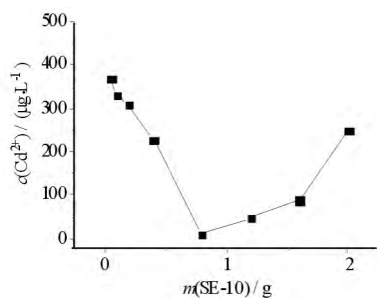


图5 可聚合乳化剂 SE-10 的用量对纳米球吸附效果的影响

Fig.5 Influence of dosage of the polymeric emulsifier SE-10 on adsorption effect of nanospheres

2.3.2 合成温度的影响

维持苯乙烯 10 g,乳化剂 0.8 g,引发剂过硫酸铵 0.15 g 条件不变,改变合成温度.将制得的聚苯乙烯样品用研钵磨成粉末,取不同的聚苯乙烯粉末样品 50 mg 置于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL pH 值为 5、浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd^{2+} 溶液,在温度为 0, 10, 20, 30, 40, 50℃ 的恒温振荡器中处理 6 h,用 ICP-MS 测量剩余 Cd^{2+}

浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd^{2+} 溶液,在温度为 25℃ 的恒温振荡器中处理 6 h,用 ICP-MS 测量剩余 Cd^{2+} 溶液浓度,结果见图 6. 由图 6 可见:在一定温度范围内,合成温度为 60℃ 纳米球时获得的聚苯乙烯纳米球吸附效果最好.

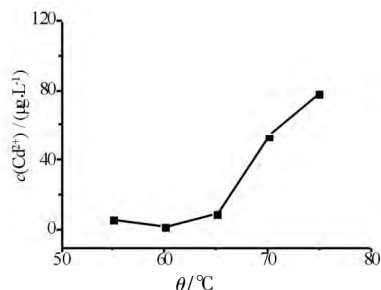


图6 合成温度对纳米球吸附效果的影响

Fig.6 Influence of synthesis temperature on adsorption effect of nanospheres

2.3.3 pH 值的影响

维持制备纳米球的条件不变,即苯乙烯 10 g,乳化剂 0.8 g,引发剂过硫酸铵 0.15 g,合成温度为 60℃.将制得的聚苯乙烯样品用研钵磨成粉末,取聚苯乙烯粉末样品 50 mg 置于 100 mL 锥形瓶中,分别加入 50 mL pH 值为 1, 2, 3, 4, 5, 6 浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd^{2+} 溶液,在温度为 25℃ 的恒温振荡器中处理 6 h,用 ICP-MS 测量剩余 Cd^{2+} 溶液浓度,结果见图 7. 由图 7 可见:在一定 pH 值范围内,随着 pH 值的增加,纳米球对溶液中 Cd^{2+} 的吸附效果增强,在 pH 值为 5 ~ 6 之间吸附效果最好.这是由于高浓度的 H^+ 能和 Cd^{2+} 形成竞争吸附,使聚苯乙烯纳米球的吸附性能受到较大的影响,随着酸度的增加对 Cd^{2+} 的吸附效果减弱.即 pH 越低, H^+ 浓度越高,在与 Cd^{2+} 离子竞争的过程中占据优势地位,导致其吸附效果降低.

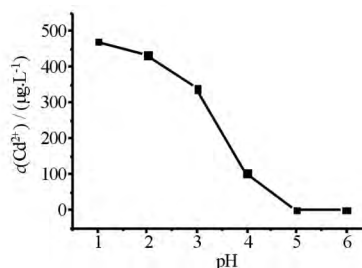


图7 pH 值对纳米球吸附效果的影响

Fig.7 Influence of pH value on adsorption effect of nanospheres

2.3.4 温度的影响

维持 2.5 中制备条件不变,将制得的聚苯乙烯样品用研钵磨成粉末,取聚苯乙烯粉末样品 50 mg 置于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL pH 值为 5、浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd^{2+} 溶液,在温度为 0, 10, 20, 30, 40, 50℃ 的恒温振荡器中处理 6 h,用 ICP-MS 测量剩余 Cd^{2+}

溶液浓度 结果见图8。由图8可见:在一定温度范围内,随着温度增加,纳米球吸附能力逐渐增强,在40~50℃有最好的吸附效果。

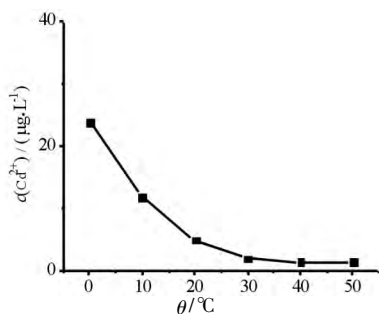


图8 吸附温度对纳米球吸附效果的影响

Fig. 8 Influence of temperature on adsorption effect of nanospheres

2.3.5 聚苯乙烯纳米球用量的影响

维持2.5中制备条件不变,将制得的聚苯乙烯样品用研钵磨成粉末,分别取聚苯乙烯粉末样品20, 35, 50, 65, 80 mg置于100 mL锥形瓶中,加入50 mL pH值为5、浓度为500 μg/L的Cd²⁺溶液,在温度为25℃的恒温振荡器中处理6 h,用ICP-MS测量剩余Cd²⁺溶液浓度,结果见图9。由图9可见:在一定范围内,随着聚苯乙烯纳米球用量的增加,对Cd²⁺吸附效果在增强,当用量为0.02~0.035 g时吸附效果明显增强,而用量在0.05~0.08 g时,吸附效果无明显变化。

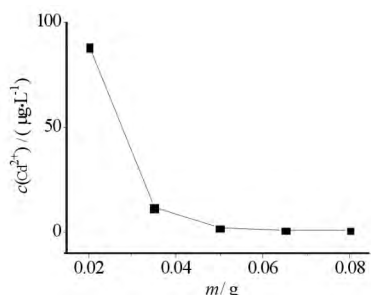


图9 功能聚苯乙烯纳米球用量对Cd²⁺吸附效果的影响

Fig. 9 Influence of dosage of functional polystyrene nanospheres on adsorption effect of Cd²⁺

2.3.6 吸附时间的影响

维持2.5中制备条件不变,将制得的聚苯乙烯样品用研钵磨成粉末,取聚苯乙烯粉末样品50 mg置于100 mL锥形瓶中,加入50 mL pH值为5、浓度为500 μg/L的Cd²⁺溶液,在温度为25℃的恒温振荡器中进行处理,分别在20, 40, 60 min和1.5, 2, 3, 4, 6 h进行取样,用ICP-MS测量剩余Cd²⁺溶液浓度,结果见图10。由图10可见:在初始阶段,吸附时间在0~2 h之间时Cd²⁺浓度减小十分明显,吸附时间为20 min时,Cd²⁺吸附率已经达到80%以上;吸附时间3~6 h时Cd²⁺浓度变化趋于平缓,吸附接近平衡。

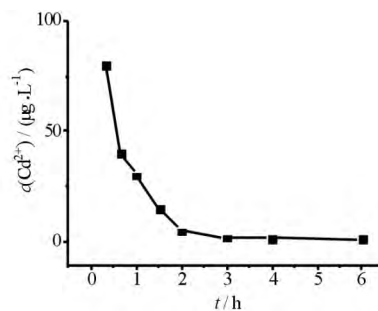


图10 吸附时间对Cd²⁺吸附效果的影响

Fig. 10 Influence of adsorption time on adsorption effect of Cd²⁺

3 结论

(1) 通过改变可聚合乳化剂SE-40纳米球的用量和反应合成温度制备了一系列功能聚苯乙烯纳米球。当苯乙烯10 g,可聚合乳化剂0.8 g,反应温度60℃,此条件下对Cd²⁺吸附效果最佳,合成的聚苯乙烯纳米球粒径在约50 nm有较好的球形度。

(2) 在一定范围内纳米球对Cd²⁺的吸附效果随着pH值、吸附温度、纳米球用量和吸附时间增加而增大。

(3) 对于初始浓度为500 μg/L的Cd²⁺溶液,吸附后浓度降为2 μg/L,合成的聚苯乙烯纳米球对低浓度Cd²⁺溶液具有良好的吸附效果。

参考文献

- [1] 常艳丽. 含镉废水处理技术研究进展[J]. 净水技术, 2013, 32(3):1-4.
- [2] 王丽苑. 苯乙烯系氮配位螯合树脂对水中重金属离子吸附性能的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.
- [3] 张青梅, 向仁军, 成应向. 巯基树脂的合成及对Hg²⁺的吸附特征[J]. 环境科学研究, 2010, 23(7):888-891.
- [4] Shen R, Akiyama C, Senyo T, et al. Emulsion and dispersion polymerization of styrene in the presence of PEO macromonomers with *p*-vinylphenylalkyl end groups [J]. CR Chim, 2003, 6(11/12):1329-1335.
- [5] 范婷, 陈建定, 黄广建. 分散聚合法制备单分散聚苯乙烯纳米球[J]. 功能高分子学报, 2007, 19/20(2):172-177.
- [6] 王春华. 直链型聚苯乙烯基螯合树脂吸附剂的合成及吸附性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [7] 邓宇巍, 徐祖顺, 易昌凤. 微波辐射分散聚合制备单分散聚苯乙烯-g-聚氧乙烯纳米球[J]. 高分子学报, 2006, 21(1):185-188.
- [8] 孙昌梅. 含亲水性链结构的聚苯乙烯基螯合吸附剂[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [9] 陈明清, 陈瑜, 刘晓亚, 等. 热敏性聚(*N*-乙烯基异丁酰胺)接枝高分子纳米球的合成[J]. 高分子学报, 2002(4):447-451.