

磷酸化 MOF 衍生碳基材料 (PC-808-PO₄) 对 U(VI) 吸附性能的研究

魏媛媛, 王有群, 裴佳莹, 南华瑞, 曹小红*, 刘云海

(核资源与环境国家重点实验室, 东华理工大学, 江西 南昌 330013)

摘要:以 MOF-808 为牺牲模板, 经惰性气氛碳化和磷酸化改性制备磷酸化 MOF 衍生碳基材料 PC-808-PO₄, 并考察其对 U(VI) 的吸附性能。结果表明, 在 pH 5.5 和 298.15 K 时, PC-808-PO₄ 对 U(VI) 的最大吸附容量为 391.54 mg/g。U(VI) 在 PC-808-PO₄ 上的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学模型, 表明其为单层化学吸附过程。PC-808-PO₄ 对 U(VI) 的优异吸附效果可用于放射性废水中 U(VI) 的去除。

关键词: MOF 衍生碳基材料; 磷酸化; 铀; 吸附

中图分类号: TQ314.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)01-0118-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.01.024

Study on adsorption properties of phosphorylated MOF-derived carbon materials (PC-808-PO₄) to U(VI)

WEI Yuan-yuan, WANG You-qun, PEI Jia-ying, NAN Hua-rui, CAO Xiao-hong*, LIU Yun-hai

(State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Using MOF-808 as sacrificial templates, phosphorylated MOF-derived carbon materials (PC-808-PO₄) are prepared by carbonization in inert atmosphere followed by phosphorylation. PC-808-PO₄ are used as adsorbents for the removal of U(VI) through batch experiments. Results show that the maximum adsorption capacity of PC-808-PO₄ to U(VI) reaches 391.54 mg·g⁻¹ at a pH value of 5.5 and 298.15 K. The adsorption process of U(VI) by PC-808-PO₄ conforms to Langmuir adsorption isotherm and pseudo-second-order kinetic model, indicating a monolayer chemical adsorption process. PC-808-PO₄ can be used as adsorbent to remove U(VI) from radioactive wastewater due to their excellent adsorption performance.

Key words: MOF-derived carbon materials; phosphorylation; uranium; adsorption

多孔碳材料由于具有高孔隙率、优异的化学稳定性和来源便宜易得等特点, 广泛应用于吸附、催化和电化学等领域^[1-3]。目前, 制备多孔碳的常用方法有传统活化法、催化活化法、聚合物碳化法、有机凝胶碳化法、模板法等。模板法中, 采用不同来源和结构形貌的模板材料, 对于多孔碳基材料的性能和应用领域影响很大, 因而越来越多的研究者尝试采用不同来源的模板材料制备多孔碳, 以扩大多孔碳材料的应用范围。如 Zhou 等^[4]以废弃生物质为前驱体, 采用两步化工艺并结合溶剂挥发诱导自组合法(EISA)合成了一种新型的三维层次结构多孔材料(MgO@ONPC), 含 O/N 官能团和 MgO 纳米粒子共修饰的多孔碳表面能显著提高丙酮的吸附容量和循环性能。Meng 等^[5]通过自由基聚合和氧化聚合制备了高交联咪唑基多孔碳(CPVK-800), 该材料具有高比表面积、优异的孔性能和良好的物理化学

稳定性, 可用于罗丹明 B(RhB)、亚甲基蓝(MEB)和甲基橙(MO)的吸附研究。Ning 等^[6]以 SBA-15 为硬模板, 通过在 SBA-15 介孔中原位生长的 Ni-MOF-74 纳米颗粒的受限热解, 成功制备了一种新型 Ni-PC 复合材料(Ni-PC@SBA-15), 在 1,2-二氯乙烷气相催化加氢脱氯(HDC)制乙烯反应中表现出优越的催化活性和选择性。

近年来, 以 MOFs 材料为模板碳化制备碳基材料成为多孔碳合成和 MOFs 研究的热门话题^[7-9]。通过惰性气氛下热解的方法可以将 MOFs 转换为多孔碳基材料, 并且碳化过程中 MOFs 独特的孔结构被最大程度地保留下来, 使得多孔碳基材料具有高的比面积和微孔结构, 在吸附领域显示出巨大的应用潜力^[10-11]。如 Huo 等^[12]采用原位生长法在 CuO 纳米片上预生长 ZIF-8, 然后 800℃ 下炭化制备出铜、锌双金属嵌入多孔碳(CuZn@C)。通过以 ZIF-

收稿日期: 2020-09-15; 修回日期: 2020-11-14

基金项目: 江西省自然科学基金项目(20202BABL203016, 20202BABL213026)

作者简介: 魏媛媛(2001-), 女, 硕士研究生, 研究方向为放射性核素的分析与检测, yywei0410@163.com; 曹小红(1974-), 女, 博士, 教授, 主要从事放射性核素的分析与检测研究, 通讯联系人, xhcao@ecut.edu.cn。

8 为牺牲模板,在炭化过程中有效地抑制了 Cu 物种的聚集,促进了活性金属的高度均匀分布,获得的 CuZn@C-0.05 具有优越的吸附脱硫性能。龚有进等^[13]以 ZIF-7 为前驱体直接碳化制备 MOF 衍生的微孔碳材料 Z7CB-1000 并用于 Xe/Kr 的吸附分离。298 K 及 100 kPa 条件下 Z7CB-1000 对 Xe 的动态吸附容量为 17.6 mmol/kg,表明 Z7CB-1000 是优异的 Xe 吸附分离孔材料。Bakhtiari 等^[14]以 ZIF-8 为牺牲模板,采用直接碳化法制备了纳米多孔物质(MOF-NC),并成功用于水体中铜离子的去除。此外,Abbasi 等^[15]还总结了 MOF 衍生的多孔碳在水处理中去除各种有机污染物的研究进展。

在铀矿开采、水冶理以及放射性废物的处理过程中,大量高度流动的 UO₂²⁺ 释放到环境中,对土壤、农作物、地表和地下水造成严重的污染。同时铀是重要的战略资源,因此从含铀废水中去除和回收铀具有重要的意义^[16-17]。虽然 MOF 衍生的碳基材料被广泛用于有机污染物和有害气体的吸附研究,但将其用于放射性核素吸附的研究鲜见报道^[18]。

笔者以 MOF-808 为牺牲模板,于惰性气氛下碳化制得 MOFs 衍生碳基材料(PC-808)。为提高 PC-808 的吸附容量和选择性,通过磷酸改性制备了磷酸化 MOFs 衍生碳基材料(PC-808-PO₄)。研究了 pH、温度、反应时间和 U(VI) 初始浓度等因素对 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI) 性能的影响,并结合动力学、热力学和吸附等温线等探究 PC-808-PO₄ 对水中 U(VI) 的吸附能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氯化锆(ZrCl₄)、均苯三甲酸、浓磷酸(85%)、偶氮胂(Ⅲ),均为分析纯(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;甲酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均为 AR 级,西陇科学股份有限公司生产。

扫描电子显微镜, Nova Nano 450 型,荷兰 FEI 公司生产;傅里叶变换红外光谱仪, FTS-65A 型,美国 Bio-RAD 公司生产;Zeta 电位仪, StabinoPMX400 型,美国 Microtrac 有限公司生产;X-射线粉末衍射仪, Bruker D8-A25 型,德国 Bruker(布鲁克)公司生产。

1.2 磷酸化 MOFs 衍生碳基材料(PC-808-PO₄) 的制备

准确称取 0.446 0 g ZrCl₄ 和 0.362 3 g 均苯三甲酸于 250 mL 烧杯中,加入 45 mL DMF 和 45 mL 甲酸磁力搅拌溶解后,将溶液移入 250 mL 锥形瓶

中,置于微波炉中于 400 W 下加热并反应 15 min。产物用 DMF 和甲酸洗涤 3 次,最后于 80℃ 真空干燥,得到 MOF-808。

将 5 g MOF-808 置于刚玉瓷舟中并放入管式炉中,氮气气氛保护下以 3℃/min 升温至 600℃ 并保温 3 h 后,自然冷却至室温,得到了碳化后 MOFs 衍生碳基材料(PC-808)。

称取 1 g PC-808 与 100 mL 浓磷酸混合,磁力搅拌 24 h 之后过滤,并用蒸馏水洗涤至中性,最后于 60℃ 真空干燥得到磷酸化 MOF-808 衍生碳基材料(PC-808-PO₄)。

1.3 吸附性能研究

采用 0.1 mol/L NaOH 或 HNO₃ 溶液调节 U(VI) 溶液的 pH,将 0.010 g 吸附剂加入 U(VI) 溶液中。在恒温摇床中振荡离心分离后,通过偶氮胂-Ⅲ法($\lambda_{\max}=650$ nm)测定上清液中 U(VI) 浓度,用差减法计算吸附量(q_e , mg/g)和分配系数(K_d , mg/L):

$$q_e = [(C_0 - C_e) \times V] / m \quad (1)$$

$$K_d = (q_e / C_e) \times 1000 \quad (2)$$

式中: C_0 、 C_e 分别为 U(VI) 的初始质量浓度和平衡质量浓度, mg/L; V 为 U(VI) 溶液的体积, L; m 为吸附剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 表征

通过 SEM 表征了 MOF-808、PC-808 和 PC-808-PO₄ 的微观形貌,结果如图 1 所示。由图 1 中

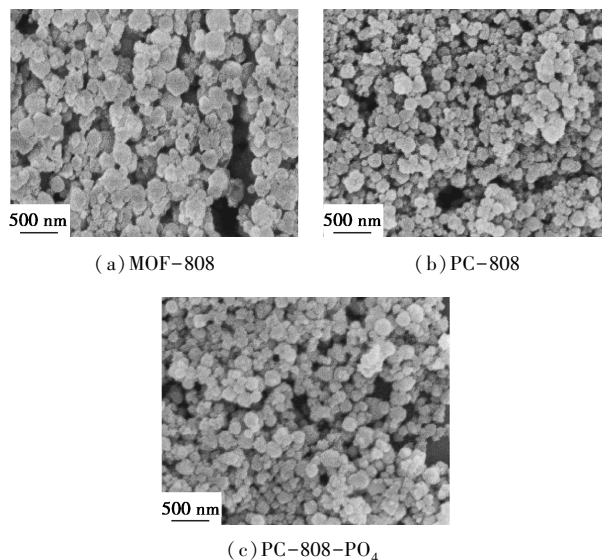
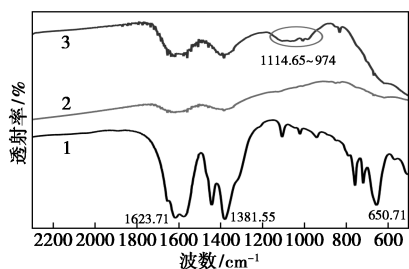


图 1 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 的 SEM 图

可以看出,MOF-808、PC-808 和 PC-808-PO₄ 均为粒状结构,平均粒径分别为 200、180 nm 和 180 nm。与 MOF-808 相比,PC-808-PO₄ 表面的形貌无明显变化,仍为颗粒状结构,表明碳化和磷酸化修饰未破坏 MOF-808 样品的内部结构。

2.1.2 FT-IR 表征

MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,合成的 MOF-808 与文献报道的特征峰吻合^[19],1 623 cm⁻¹ 和 1 381 cm⁻¹ 处的 2 个宽峰是由苯环的骨架振动峰和均苯三甲酸配体中 C=O 键的伸缩振动峰叠加而成,650 cm⁻¹ 处为苯环上 C-H 的弯曲振动峰。经过 600℃ 碳化后的 PC-808 和 PC-808-PO₄ 材料中 C=O 和 C-H 键均被破坏,苯环骨架结构消失,因此 650 cm⁻¹ 处的峰消失,1 600 cm⁻¹ 和 1 385 cm⁻¹ 处的峰变弱。相比 PC-808,磷酸化后 PC-808-PO₄ 在 974 ~ 1 114.65 cm⁻¹ 处出现一宽峰,可归属于 -PO₄ 基团中 P=O 和 P-O 的伸缩振动峰,表明磷酸基团成功引入^[20]。

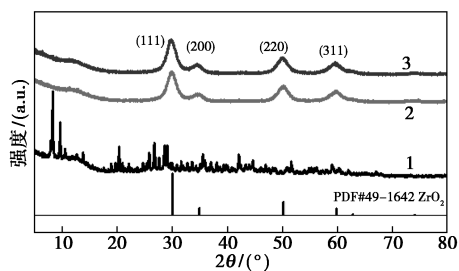


1—MOF-808; 2—PC-808; 3—PC-808-PO₄

图 2 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 的红外光谱图

2.1.3 XRD 分析

MOF-808、PC-808 和 PC-808-PO₄ 的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,合成的 MOF-808 的衍射峰位置与文献^[21]中的一致,表明制备



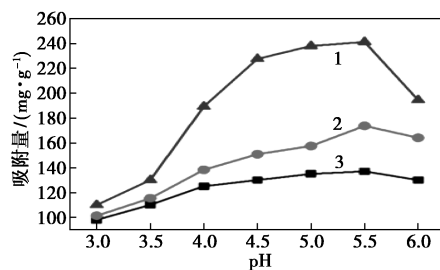
1—PDF#49-1642 ZrO₂; 2—MOF-808;
3—PC-808; 4—PC-808-PO₄

图 3 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 的 XRD 图谱

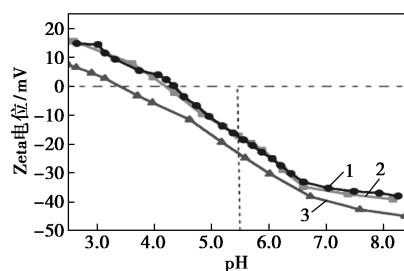
的材料纯度较高。PC-808 和 PC-808-PO₄ 均于 29.9、34.8、50.22° 和 59.7° 处出现 4 个明显的衍射峰,对应于 ZrO₂ (PDF # 49-1642) 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的特征峰,表明 600℃ 碳化使 MOF-808 转化为含有 ZrO₂ 的碳基材料。比较磷酸化改性前后的碳基材料,特征峰位置和形状未发生明显变化,表明磷酸化过程未引起碳基材料结构发生变化,磷酸化过程主要发生在材料表面。

2.2 pH 对吸附性能的影响

pH 对 PC-808-PO₄ 吸附水中 U(VI) 能力的影响及 MOF-80、PC-808 与 PC-808-PO₄ 的 Zeta 电位如图 4 所示。由图 4(a) 中可以看出,随着 pH 从 3.0 增大到 5.5,3 种吸附剂对 U(VI) 的吸附量逐渐增加,并于 pH 为 5.5 时吸附量达到最大,分别为 138.52、171.35 mg/g 和 241.22 mg/g。当溶液呈酸性时,溶液中 H₃O⁺、H⁺ 等会与 UO₂²⁺ 竞争吸附剂 PC-808-PO₄ 的吸附位点,因此过酸的环境不利于 U(VI) 的吸附。随着 pH 的增大,溶液中的 H₃O⁺、H⁺ 含量不断减少,吸附量逐步升高。由图 4(b) 中可以看出,在 pH 为 5.5 时,由于吸附剂 PC-808-PO₄ 表面的 Zeta 电位值更负,在较强的静电吸引力作用下,UO₂²⁺ 可通过较强的静电吸引作用到达吸附剂 PC-808-PO₄ 表面实现吸附,因而 PC-808-PO₄ 对 U(VI) 具有更高的吸附容量。pH 为 5.5 之后,随着 pH 继续增大,UO₂²⁺ 离子开始逐渐水解生成沉淀,



(a) pH 对吸附 U(VI) 的影响



(b) MOF-80、PC-808 与 PC-808-PO₄ 的 Zeta 电位
1—MOF-808; 2—PC-808; 3—PC-808-PO₄

图 4 pH 对吸附 U(VI) 的影响及 MOF-80、PC-808 与 PC-808-PO₄ 的 Zeta 电位

从而导致吸附量逐渐下降。因此,选择 pH 5.5 为 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI)的最佳 pH。

2.3 吸附动力学研究

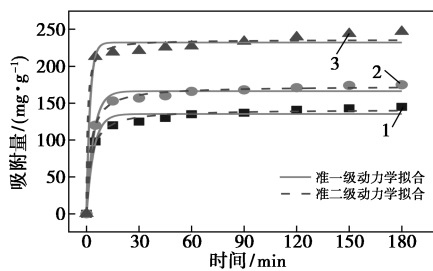
为了进一步验证吸附剂的吸附机理,通过准一级动力学模型[如式(3)所示]、准二级动力学模型[如式(4)所示]模拟 U(VI)在吸附剂上的吸附动力学过程。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t) \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; q_t 为在时间 t 时的吸附量,mg/g; k_1 和 k_2 (g/mg·min) 分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型的动力学常数。

时间对 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI)的影响及拟合结果如图 5 和表 1 所示。从图 5 中可以看出,PC-808-PO₄ 对 U(VI)的吸附分为 2 个阶段:第 1 个阶段为 0~10 min 时,吸附量 q_e 迅速增大;10 min 之后的第 2 阶段,吸附量 q_e 增大的幅度开始减缓,并逐渐到达吸附平衡。由表 1 可以看出,吸附剂 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI)的准二级模型线性相关系数(R^2)为 0.99,大于准一级模型的 0.98,并且准二级模型线性拟合得到的平衡吸附量(236.27 mg/g)更为接近实验吸附量(241.22 mg/g),表明吸附剂 PC-808-PO₄ 对 U(VI)的吸附主要受化学作用控制^[20]。



1—MOF-808;2—PC-808;3—PC-808-PO₄

图 5 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 的动力学拟合

表 1 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI)的动力学拟合参数

吸附剂	$Q_e /$ (mg·g ⁻¹)	准一级动力学模型		准二级动力学模型			
		$Q_e /$ (mg·g ⁻¹)	k_1	R^2	$Q_e /$ (mg·g ⁻¹)	k_2	R^2
MOF-808	145.23	135.30	0.24	0.96	141.73	2.84×10^{-3}	0.99
PC-808	175.12	166.28	0.24	0.98	173.31	2.54×10^{-3}	0.99
PC-808-PO ₄	241.22	232.28	0.49	0.98	236.27	6.15×10^{-3}	0.99

2.4 吸附等温线研究

考察了 U(VI) 初始质量浓度对 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI)的影响,并通过 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合。Langmuir 模型适用于发生在均匀表面的单层吸附;Freundlich 模型可用于不均匀表面的单层或多层吸附,常用于低质量浓度的吸附,适用范围较前者更为广泛。

Langmuir 模型方程式表达式为:

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (5)$$

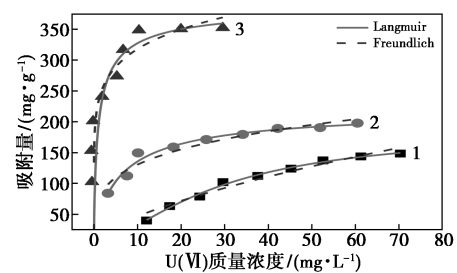
式中: q_m 为饱和吸附时的吸附容量,mg/g; K_L 为 Langmuir 平衡常数,L/mg。

Freundlich 模型方程式表达式为:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: K_F 为 Freundlich 常数; n 为经验参数,一般大于 1。

MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI)的等温线拟合曲线如图 6 所示。由图 6 中可以看出,吸附材料 PC-808-PO₄ 对 U(VI)吸附的吸附量随 U(VI)溶液质量浓度的增大而增大。对数据进行等温吸附拟合,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,Langmuir 等温模型的 R^2 均更大,表明 PC-808-PO₄ 对 U(VI)的吸附为单层吸附过程,理论饱和吸附量为 391.54 mg/g,磷酸基团的引入提高了吸附剂对 U(VI)的吸附性能。



1—MOF-808;2—PC-808;3—PC-808-PO₄

图 6 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI)的等温线拟合曲线

表 2 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI)的等温线拟合参数

吸附剂	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	K_L	$Q_m /$ (mg·g ⁻¹)	R^2	K_F	n	R^2
MOF-808	6.07×10^{-3}	185.26	0.99	10.84	1.59	0.96
PC-808	0.22	222.64	0.97	73.36	4.01	0.92
PC-808-PO ₄	0.96	391.54	0.91	231.34	7.25	0.79

2.5 温度对 PC-808-PO₄ 吸附性能的影响

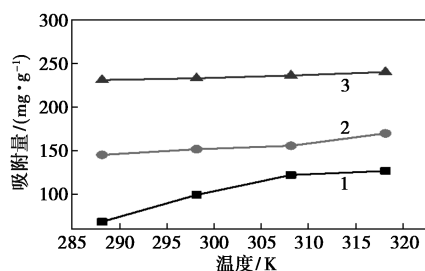
pH 为 5.5、吸附时间为 120 min 时,温度对吸附剂 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 吸附性能的影响及热力学拟合曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着反应温度的升高吸附量逐渐增大。通过引入熵变 (ΔS , J/K·mol)、焓变 (ΔH , kJ/mol) 和吉布斯自由能 (ΔG , kJ/mol) 研究吸附过程的热力学性质,相关计算公式为:

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (7)$$

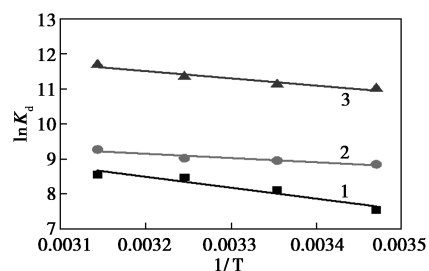
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

式中: R 为气体常数 (8.314 J/(K·mol)); T 为热力学温度, K。

以 $\ln K_d - 1/T$ 进行拟合, 计算 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI) 的 ΔH (kJ/mol)、 ΔG (kJ/mol) 和 ΔS (J), 如表 3 所示。从表 3 中可以看出, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, 表明 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI) 过程为吸热、熵增的自发过程。此外, ΔG 的绝对值随温度升高而逐



(a) 温度对 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI) 的影响



(b) 热力学拟合曲线

1—MOF-808; 2—PC-808; 3—PC-808-PO₄

图 7 温度对 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI) 的影响及热力学拟合曲线

表 3 MOF-808、PC-808 与 PC-808-PO₄ 吸附 U(VI) 的热力学参数

吸附剂	$\Delta H/$ (kJ· mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (K·mol ⁻¹ · k ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)			
			288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
MOF-808	25.96	153.61	-18.30	-19.84	-21.37	-22.91
PC-808	10.15	108.51	-21.12	-22.20	-23.29	-24.37
PC-808-PO ₄	17.17	150.58	-26.22	-27.73	-29.23	-30.73

渐增加,表明高温有助于其自发吸附。

3 结论

以 MOF-808 为牺牲模板,惰性气氛下碳化后磷酸改性 PC-808 得到 PC-808-PO₄。Zeta 电位、FT-IR、SEM 和 XRD 表征结果证明成功制备了磷酸化改性的多孔碳材料,且具有与改性前相似的表面形貌和结晶度。实验结果表明, pH 为 5.5 时, PC-808-PO₄ 对铀的吸附在 30 min 内达到平衡,理论最大吸附容量为 391.54 mg/g,吸附为单层吸附过程,主要受化学作用控制,为自发吸热过程。以上结果证明 PC-808-PO₄ 对 U(VI) 的吸附效果显著,能用于含铀废水中铀的去除。

参考文献

- [1] Li Z, Guo D, Liu Y, *et al.* Recent advances and challenges in biomass-derived porous carbon nanomaterials for supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125418.
- [2] 张向倩, 何斌, 董晓玲, 等. 多孔炭材料设计合成及电化学储能应用 [J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 404-420.
- [3] 黄一君, 何玉凤, 王丽, 等. 多孔炭材料的制备及在废水处理中的应用研究进展 [J]. *工业水处理*, 2015, 35(01): 1-8.
- [4] Zhou K, Ma W, Zeng Z, *et al.* Waste biomass-derived oxygen and nitrogen co-doped porous carbon/MgO composites as superior acetone adsorbent; Experimental and DFT study on the adsorption behavior [J]. *Chemical Engineering Journal*. doi: 10.1016/j.cej.2020.124173.
- [5] Meng Q, Liu Y Y, Luo Y, *et al.* Synthesis of carbazole-based polymer derived N-enriched porous carbon for dyes sorption [J]. *Polymer Bulletin*, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125418.
- [6] Ning X, Deng D, Fu H, *et al.* Ni-PC@SBA-15 derived from nano-sized Ni-MOF-74 confined in SBA-15 as a highly active catalyst for gas phase catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(51): 6985-6988.
- [7] Wang C, Kim J, Tang J, *et al.* Large-scale synthesis of mof-derived superporous carbon aerogels with extraordinary adsorption capacity for organic solvents [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(5): 2066-2070.
- [8] Zheng L, Yu S, Lu X, *et al.* Two-dimensional bimetallic Zn/Fe-metal-organic framework (MOF)-derived porous carbon nanosheets with a high density of single/paired Fe atoms as high-performance oxygen reduction catalysts [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(12): 13878-13887.
- [9] Huang S, Pang H, Li L, *et al.* Unexpected ultrafast and high adsorption of U(VI) and Eu(III) from solution using porous Al₂O₃ microspheres derived from MIL-53 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 157-166.
- [10] Yuen W, Qi Z, University S. Research progress on preparation of MOF-derived porous carbon materials through pyrolysis [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(22): 2246-2263.

(下转第 127 页)

处分别浸泡在无水乙醇、5% (摩尔分数,下同) HCl、5% NaOH 和 5% NaCl 的溶液中,定时观察涂层表面的变化,结果如表 3 所示。

表 3 改性前后水性聚氨酯乳液膜耐化学性

测试项目	未改性乳液膜	改性后乳液膜
耐酸性	4 h 后起皱、破损	4 h 后起皱、破损
耐碱性	6 h 后起皱、破损	12 h 后略起皱
耐盐性	24 h 后略起皱	24 h 后无明显变化
耐乙醇性	1 h 后起泡	4 h 后起泡

由表 3 可知,改性前后的薄膜在 4 种化学品中的浸泡结果有所差异,其中改性后的薄膜的耐碱性、耐盐性、耐乙醇性优于改性前,但在耐酸性方面无明显优势。耐化学性性是材料稳定性的一项重要指标,全氟烷基乙基丙烯酸酯和乙烯基三乙氧基硅烷中的含氟基团和含硅基团电负性极强,整体呈高度绝缘,故具有稳定性和极强的化学惰性,所以改性后的水性聚氨酯薄膜的耐化学性有所提高。

3 结论

以 PBA 和 IPDI 为基础合成单体、DMPA 为乳化剂、TMP 为交联剂,加入同质量比同质量分数的全氟烷基乙基丙烯酸酯和乙烯基三乙氧基硅烷作为复合改性剂,采用单体与改性剂共聚法和外交联的手段制得改性水性聚氨酯乳液。当 DMPA 质量分数高于 3.3% 时,乳液外观、储存稳定性良好;随着 TMP 质量的升高,胶膜硬度升高,最高为 50.3 HA,吸水率最低可达 8.9%;复合改性后的胶膜耐热性、

耐水性、耐化学品性均有所提高,氟硅质量分数为 9% 时,吸水率为 7.7%,完全失重的热分解温度为 432℃,与改性前相比吸水率降低了 9.7%,热分解温度提高了 20℃。扫描电镜结果显示改性后胶膜表面及断裂面平滑度均有所提高。

参考文献

- [1] Fang Changqing, Pan Shaofei, Wang Zhen, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane using snow as dispersant: Structures and properties controlled by polyols utilization [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(7): 1491-1498.
- [2] Hao Zhang, Ying She, Xue Zheng, *et al.* Optical and mechanical properties of polyurethane/surface-modified nanocrystalline cellulose composites [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(10): 1363-1372.
- [3] Li Yang, Zhao Tianbo, Qu Xiaoling, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane modified by nano-SiO₂ silicone and properties of the WPU coated RDX [J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2015, 17(2): 39-45.
- [4] 闫华, 张汝兵, 咸漠. 聚氨酯的生物降解研究进展 [J]. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(5): 985-992.
- [5] 阎利民, 朱长春, 宋文生. 聚氨酯胶黏剂 [J]. *化学与粘合*, 2009, 31(5): 53-56.
- [6] 朱建琴, 戴文琪, 郇向宇. 有机硅改性水性聚氨酯皮革涂饰剂的合成和应用 [J]. *塑料助剂*, 2017(4): 16-19.
- [7] 魏阳, 杨武, 谭鸿等. 水性聚氨酯-SiO₂/TiO₂ 复合涂料的制备与研究 [J]. *聚氨酯工业*, 2004, (6): 17-19.
- [8] 杜郢, 王哲, 周太炎, 等. 硅烷偶联剂改性高固含量水性聚氨酯的合成 [J]. *合成树脂及塑料*, 2012, 29(1): 16-20.
- [9] Xing Zhou, Yan Li, Changqing Fang, *et al.* Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: A review [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(7): 708-722. ■
- [10] 2010, 132(39): 13572-13574.
- [11] Yao X, Li Y. MOFs as sacrificial templates for preparation of nanoporous carbon materials and their applications [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(20): 1906-1914.
- [12] Huo Q, Li J, Qi X, *et al.* Cu, Zn-embedded MOF-derived bimetallic porous carbon for adsorption desulfurization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122106.
- [13] 龚有进, 熊顺顺, 唐元明, 等. ZIF-7 基多孔碳材料制备与氙吸附性能研究 [J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(08): 1336-1342.
- [14] Bakhtiari N, Azizian S, Alshehri S, *et al.* Study on adsorption of copper ion from aqueous solution by MOF-derived nanoporous carbon [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 217: 173-177.
- [15] Abbasi Z, Cseri L, Zhang X, *et al.* Chapter 7-metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-derived porous carbon materials for sustainable adsorptive wastewater treatment. In *Sustainable Nanoscale Engineering [M]*. Amsterdam: Elsevier, 2020: 163-194.
- [16] Sather A, Berryman O, Rebek J. Selective recognition and extraction of the uranyl ion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(39): 13572-13574.
- [17] Mathews G, Nagaiah N, Karthik K, *et al.* Radiological and chemical toxicity due to ingestion of uranium through drinking water in the environment of Bangalore [J]. *India Journal of Radiological Protection*, 2015, 35(2): 447-455.
- [18] Lv Z, Wang H, Chen C, *et al.* Enhanced removal of uranium (VI) from aqueous solution by a novel Mg-MOF-74-derived porous MgO/carbon adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537: A1-A10.
- [19] 胡银龙, 郑双, 林真真, 等. 金属有机骨架材料 MOF-808 (Zr) 的制备与表征 [J]. *广东化工*, 2016, 43(11): 60-61.
- [20] Dong Z, Qiu Y, Dai Y, *et al.* Removal of U(VI) from aqueous media by hydrothermal cross-linking chitosan with phosphate group [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 309(3): 1217-1226.
- [20] Li Z, Yang J, Sui K, *et al.* Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal [J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 412-414. ■

(上接第 122 页)