

基于萘二胺多氟聚合物颗粒的制备及吸附性能研究

郑丹, 贾琳, 黄廷洪*

(四川轻化工大学化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:以1,5-萘二胺与2,3,5,6-四氟对苯二甲醛为原料,在冰乙酸催化条件下合成席夫碱,并以三乙酰氧基硼氢化钠为原料、二氯甲烷为溶剂还原胺化生成含氟胺类还原产物。利用FT-IR、XRD、SEM、BET和TG对其进行表征,考察其对甲基橙废水的吸附性能。结果表明,吸附剂质量为25 mg、吸附温度为60℃、吸附时间为70 min时,含氟席夫碱对甲基橙的脱色率为25%,经光催化后脱色率可提升到55%;含氟胺类还原产物对甲基橙脱色率可达到95%以上。含氟胺类还原产物吸附甲基橙符合Freundlich吸附等温模型。含氟聚合物颗粒是废水处理的潜在有效吸附剂。

关键词:聚合物颗粒;席夫碱;甲基橙废水;吸附;光催化;脱色率

中图分类号:TQ032.4;TQ034

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0161-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.032

Preparation of fluorine-containing polymer particle based on naphthylenediamine and adsorption properties

ZHENG Dan, JIA Lin, HUANG Ting-hong*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract:Schiff base is synthesized through one-step method by using 1,5-naphthalenediamine and 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalaldehyde as raw materials under glacial acetic acid catalytic conditions. Two new types of fluorine-containing polymer particles are generated through the reduction and amination of Schiff base, with sodium triacetoxyborohydride as raw materials and dichloromethane as solvent. The polymer is characterized and analyzed by means of FTIR, XRD, SEM, BET and TG. The adsorption performance of methyl orange wastewater by the fluorine-containing polymer microspheres is investigated. The optimum conditions are determined through experiments as follows: the dosage of the adsorbent is 25 mg, the adsorption temperature is 60℃, and the adsorption spends 70 min. Under the optimal conditions, the decolorization rate of methyl orange-containing wastewater by fluorine-containing Schiff base reaches 25%, and reaching 55% after photocatalytic treatment. The decolorization rate of methyl orange by the reduced fluorine-containing amines can exceed 95%. The adsorption isotherms of methyl orange by the reduced fluorine-containing amines can be well fitted with Freundlich model. It is suggested that the fluorine-containing polymer particles can be a potentially efficient adsorbent for wastewater treatment.

Key words: polymer particles; Schiff base; methyl orange-containing wastewater; adsorption; photocatalysis; decolorization rate

随着工业发展产生的生活、工业废水的增加,其中印染废水的处理问题引起人们的广泛关注,开发吸附性能良好的催化剂迫在眉睫^[1]。聚合物颗粒由于比表面积大、负载量高、吸附性能好,在废水处理中应用广泛^[2-4]。氟碳键具有高键能,且氟原子具有低极化率,对分子链产生屏蔽作用,使得含氟聚合物颗粒具有显著的优良性能,因此高键能的氟碳键的引入使聚合物颗粒性能得到提升^[5-8]。席夫碱优良的配位化学结构以及独特的抗菌生理活性,使其在许多方面引起人们广泛地关注^[9]。席夫碱聚合物的合成方法较多,配体的物理化学性质、产物分离提纯难易程度为其主要影响因素^[10]。一般采用

“一步法”合成席夫碱配体,操作简便、产率较高。聚合物颗粒粒径不同,席夫碱应用领域也有所不同。氟元素的引入使得聚合物表现出高表面活性、高热稳定性以及“两憎”特性^[11]。在此基础上,笔者设计制备了2种新型含氟席夫碱聚合物颗粒,利用FT-IR、XRD、SEM、BET和TG对聚合物及其还原产物微观结构进行表征,并考察了其对于甲基橙溶液的吸附性能。

1 实验

1.1 仪器与试剂

紫外-可见分光光度计(UV-1200),翱艺仪器

收稿日期:2021-08-11;修回日期:2022-05-30

基金项目:四川省科技计划(2020YFG0163)

作者简介:郑丹(1989-),女,博士,讲师,硕士生导师,研究方向为结晶器设计及配合物结晶, zhengdan0830@163.com;黄廷洪(1984-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为配合物合成,通讯联系人, hth_chem@126.com。

(上海)有限公司生产;三用紫外分析仪(ZF-1),杭州齐威仪器有限公司生产;傅里叶变换红外仪(Frontier Std),PerkinElmer 生产;X 射线衍射仪(Bruker/D2 Phaser),德国布鲁克 AXE 公司生产;扫描电子显微镜(Lambda35),捷克 TESCAN 公司生产;BET 表面分析仪(3H-00PM2 型),贝士德仪器科技(北京)有限公司生产;同步热分析仪(STA409PC),耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司生产。

1,5-萘二胺(97%)、2,3,5,6-四氟对苯二甲醛(98%),萨恩化学科技(上海)有限公司生产;三乙酰氧基硼氢化钠(95%),上海韶远试剂有限公司生产;冰乙酸、二氯甲烷、无水乙醇(分析纯),成都市科隆化学品有限公司生产;甲基橙,成都市科龙化工试剂厂生产。

1.2 1,5-萘二胺含氟聚合物颗粒的制备

称取 2,3,5,6-四氟对苯二甲醛(0.25 mmol, 0.051 5 g)、1,5-萘二胺(0.25 mmol, 0.039 6 g)、无水乙醇(20 mL)/二氯甲烷(20 mL)、三乙酰氧基硼氢化钠(1 mmol, 0.212 0 g)置于 50 mL 圆底烧瓶中,充分溶解后得到橙红色液体/深黄绿色液体。将圆底烧瓶在 79℃/50℃ 下加热搅拌回流 6 h/2 h,直到大量沉淀析出,冷却静置,采用真空抽滤,所得产物自然晾干。

1.3 吸附实验

选择甲基橙溶液(10 mg/L)模拟污染物,并在 465 nm 波长下测定吸光度,计算脱色率:

$$\Gamma = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 、 A 分别为吸附前后的甲基橙的吸光度。

吸附量计算式为:

$$q_e = [(c_0 - c)v]/m \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡时吸附量,mg/g; c 为吸附平衡质量浓度,mg/L; c_0 为吸附质初始质量浓度,mg/L; v 为溶液体积,mL; m 为吸附材料质量,g。

采用 Freundlich 吸附等温式计算吸附容量:

$$q_e = Kc^{1/n} \quad (3)$$

式中: K 为 Freundlich 亲和系数,反应吸附剂对被吸附物的亲和力,L/mg; n 为 Freundlich 模型常数。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 SEM 分析

席夫碱 SEM 图及含氟胺类还原产物的 SEM 图

如图 1 所示。

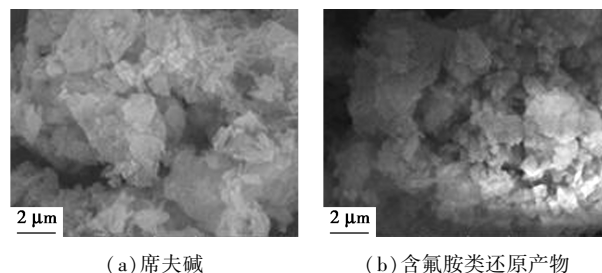
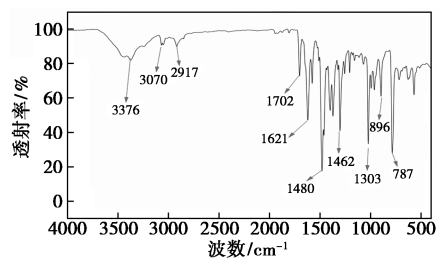


图 1 席夫碱及含氟胺类还原产物的 SEM 图

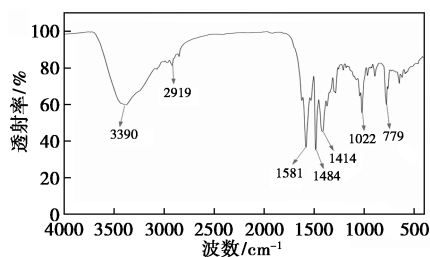
由图 1(a)中可以看出,席夫碱的微观结构为不规则球状结构,表面较粗糙,孔隙较多,其直径约为 12 μm,表明席夫碱具备良好的吸附能力。由图 1(b)中可以看出,还原产物为不规则的块状结构,其直径约为 10 μm,表明凸起减少,比表面积明显减小。

2.1.2 FT-IR 光谱分析

席夫碱及含氟胺类还原产物的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,1,5-萘二胺与 2,3,5,6-四氟对苯二甲醛生成的席夫碱具有特征基团 C=N、不饱和的 C—H,由于骨架含有苯环取代及萘环取代,反应物具有不饱和的特征基团—NH₂、—C=O。故 3 070 cm⁻¹ 为不饱和 C—H 伸缩振动峰,1 480、1 462 cm⁻¹ 为芳环上 C=C 骨架振动峰。1 702 cm⁻¹ 处为 C=O 特征吸收峰,1 621 cm⁻¹ 处为 C=N 的特征吸收峰。芳香化合物:2 917 cm⁻¹ 处为不饱和 C—H 伸缩振动峰,在指纹区 787 cm⁻¹ 处为间双取代的 C—H 面外弯曲振动峰。胺:3 376 cm⁻¹ 处为 N—H 伸缩振动吸收峰,896 cm⁻¹ 处为 N—H 面外弯曲振动峰。由图 2(b)中可以看出,具有特征基团饱和的 C—N、—CH₂、饱和的 N—H、苯环取代及萘环取代,反应物具有不饱和的特征基团—NH₂、—C=O、R₂—COO—R₁。胺类化合物:3 390 cm⁻¹ 为胺类的 N—H 伸缩振动峰,1 022 cm⁻¹ 为 C—N 伸缩振动峰,1 581 cm⁻¹ 为 N—H 的变形振动峰。芳香化合物:2 919 cm⁻¹ 为不饱和 C—H 的伸



(a) 席夫碱



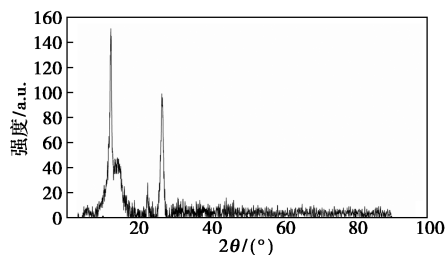
(b) 含氟胺类还原产物

图2 席夫碱及含氟胺类还原产物的 FT-IR 图

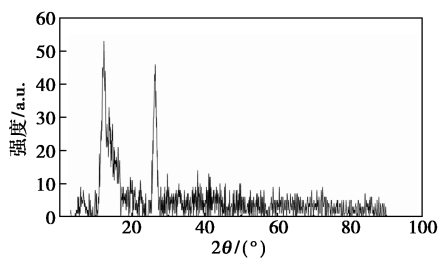
缩振动峰, 1484 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰, 在指纹区 779 cm^{-1} 为间双取代的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰。

2.1.3 XRD 分析

席夫碱及其含氟胺类还原产物的 XRD 分析结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 在 2θ 为 12.2° 、 26.3° 处出现 2 个较弱的衍射峰, 说明样品均为非晶体、无定形结构, 结晶效果较弱。由图 3(b) 中可以看出, 同样出现 2 个较弱的衍射峰, 表明其还原产物也为不规则的非晶体、无定形的结构。对比分析发现, 还原后样品的衍射峰强度明显降低, 表明还原产物粒径更小, 结晶效果更弱。



(a) 席夫碱

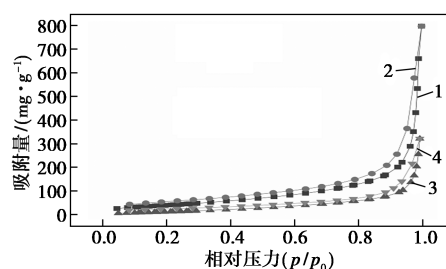


(b) 含氟胺类还原产物

图3 样品的 XRD 图

2.1.4 BET 表征

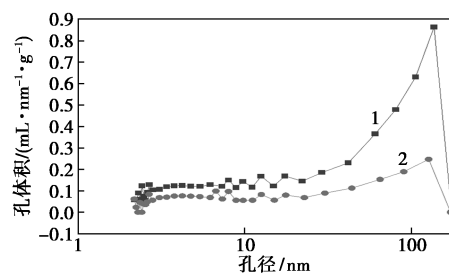
席夫碱及其还原产物的 N_2 吸脱附等温线如图 4 所示。由图 4 可知, 2 种样品的 N_2 吸脱附等温线均符合 IV 型等温线, 在相对压力较高的范围出现吸附回滞环, 符合 IV 型等温线类型中的 H3 型回滞环, 表明样品孔结构为不规整的介孔。



1—席夫碱 N_2 吸附等温线; 2—席夫碱 N_2 脱附等温线;
3—还原产物 N_2 吸附等温线; 4—还原产物 N_2 脱附等温线

图4 N_2 吸脱附等温曲线

席夫碱及其还原产物的孔径分布曲线如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 样品孔为介孔且含有痕量大孔, 还原产物主要为介孔, 且数量明显增多。席夫碱及其还原产物的比表面积、孔容和孔径如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 比表面积和孔容均减小, 孔径增大。



1—席夫碱; 2—还原产物

图5 孔径分布曲线

表1 样品的比表面积和孔容孔径

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm	孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
席夫碱	154.2	28.1	1.08
还原产物	58.8	32.1	0.47

2.1.5 TG 分析

氮气氛围下席夫碱及其含氟胺类还原产物的热重分析如图 6 所示。由图 6(a) 中可以看出, 席夫碱在 $30 \sim 443^\circ\text{C}$ 之间开始轻微失重, 说明聚合物在此范围内骨架基本稳定; $443 \sim 494^\circ\text{C}$ 出现剧烈失重开始发生分解; 494°C 之后持续失重但未出现恒重, 说明席夫碱加热到 600°C 未完全分解。由图 6(b) 中可以看出, 还原产物在 65°C 开始剧烈失重; 在 $98 \sim 250^\circ\text{C}$ 出现一平台, 说明还原产物已初步失去配体; 250°C 以后出现持续失重, 说明还原产物骨架开始分解; 到 600°C 时质量变化为 50% 左右, 说明还原产物尚未完全分解。

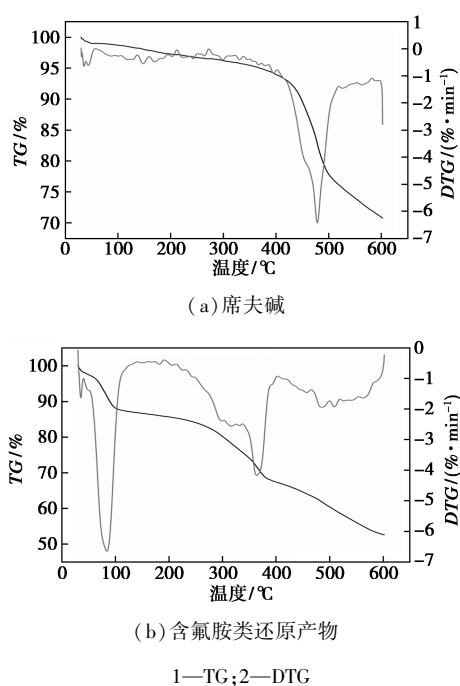


图 6 样品的 TG/DTG 曲线

2.2 吸附工艺条件的优化

2.2.1 吸附质量

席夫碱及含氟胺类还原产物质量对脱色率的影响如图 7 所示。由图 7(a) 中可以看出,随着席夫碱质量的增加,甲基橙的脱色率呈现“S”型变化,整体处于升高趋势,在质量为 25 mg 时脱色率为 25%,故均采用质量 25 mg 进行后续实验。由图 7(b) 中可以看出,随着还原产物质量的增加,甲基橙的脱色率呈现稳步升高趋势,在还原产物质量为 80 mg 时脱

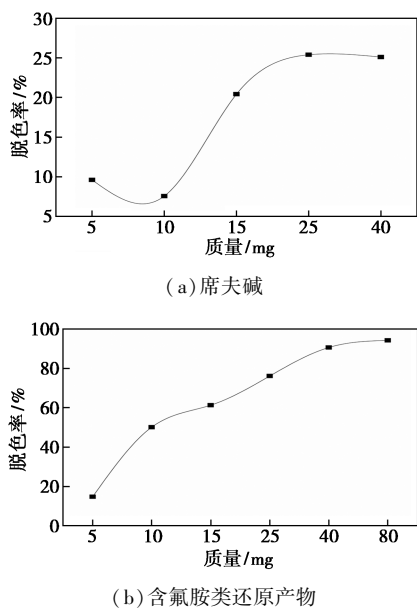


图 7 席夫碱及含氟胺类还原产物质量对脱色率的影响

色率已经达到 95% 左右,说明还原产物对甲基橙废水具有更优异的吸附性能,故而后续考虑对其进行吸附动力学研究。

2.2.2 吸附温度

席夫碱及含氟胺类还原产物吸附温度对脱色率的影响如图 8 所示。由图 8(a) 中可以看出,随着吸附温度的上升,席夫碱对甲基橙的吸附性能呈现“U”字趋势,说明席夫碱需要较高温状态下吸附性能较好,但由于席夫碱本身性质不稳定,高温易分解,故选择 60℃ 作为吸附温度。还原产物对甲基橙吸附温度变化呈现倒“U”字趋势,到 60℃ 左右开始逐步下降,说明吸附性能在 60℃ 达到最优。

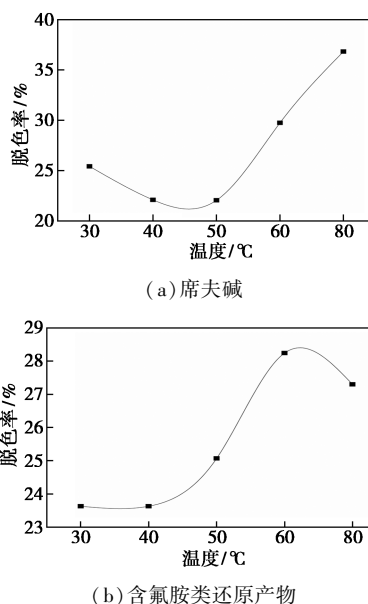
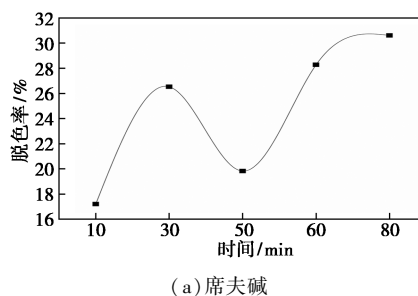
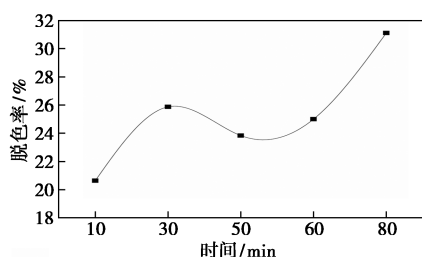


图 8 席夫碱及含氟胺类还原产物吸附温度对脱色率的影响

2.2.3 吸附时间

席夫碱及含氟胺类还原产物吸附时间对脱色率的影响如图 9 所示。由图 9(a) 中可以看出,随着吸附时间的上升,席夫碱对甲基橙的吸附性能呈现“M”字趋势,50 min 左右开始出现脱附,此时吸附性能较差,70 min 左右吸附趋于稳定。由图 9(b) 中可以看出,还原产物随不同吸附时间变化呈现“S”型趋势。



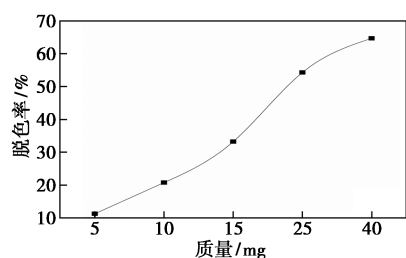


(b) 含氟胺类还原产物

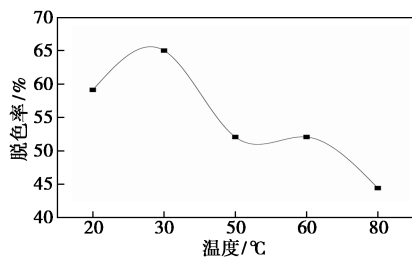
图9 席夫碱及含氟胺类还原产物吸附时间对脱色率的影响

2.3 席夫碱的光催化作用

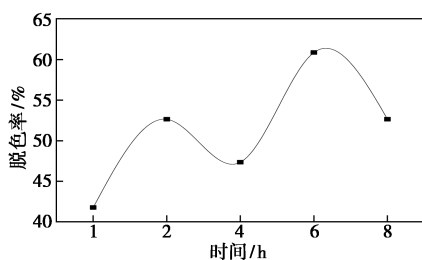
席夫碱光催化反应条件对吸附性能的影响如图10所示。由图10(a)中可以看出,光催化下脱色率已提升至60%。由图10(b)中可以看出,随着温度升高,脱色率呈现“M”字趋势且逐步下降。由图10(c)中可以看出,光催化时间影响也呈现“M”字趋势,说明光催化对席夫碱吸附性能的影响较为明显,且存在吸脱附现象,因此,优选最佳降解时间为6 h。



(a) 吸附用量



(b) 吸附温度



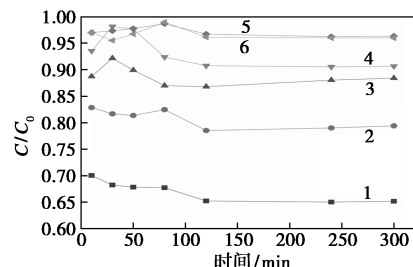
(c) 吸附时间

图10 席夫碱光催化反应条件对吸附性能的影响

2.4 吸附等温曲线

还原产物质量浓度与溶液浓度的关系如图11

所示。由图11中可以看出,随着吸附剂质量浓度的升高,吸附平衡溶液浓度与初始溶液浓度比值降低,表明还原产物对甲基橙吸附性能越好;随着吸附时间的变化,吸附性能先明显升高最后趋于稳定,吸附平衡时间为3 h。



1—1.5 g/L; 2—0.75 g/L; 3—0.375 g/L; 4—0.1875 g/L;
5—0.0938 g/L; 6—0.0469 g/L

图11 还原产物质量浓度与溶液浓度的关系

常温下测定不同吸附浓度下还原产物达到吸附平衡的实验数据如表2所示。

表2 吸附平衡实验数据

溶液体积/ mL	聚合物 颗粒质量/ mg	甲基橙初始 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	初始 吸光度 A_0	吸附平衡 吸光度 A	吸附平衡 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
10	5	10	0.337	0.252	7.48
20	5	10	0.347	0.292	8.41
40	5	10	0.344	0.325	9.45
60	5	10	0.347	0.335	9.65
80	5	10	0.345	0.340	9.86

氟胺类还原产物对甲基橙溶液的 Freundlich 等温模型拟合结果如图12所示,拟合参数如表3所示。

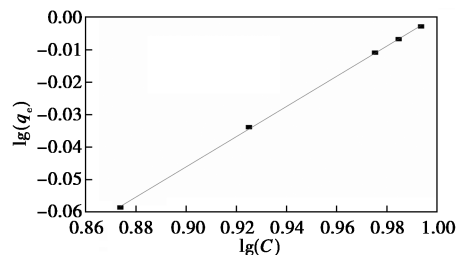


图12 Freundlich 模型拟合

表3 Freundlich 模型参数

t/h	K	1/n	R ²
3	-0.46497	0.46546	0.999

由表3中可以看出,甲基橙溶液吸附符合

Freundlich 模型,可以推测氟胺类还原产物的表面吸附位点具有不均匀性。本研究中 $1/n=0.46546$,表明氟胺类还原产物对甲基橙吸附能力较强。

3 结论

(1) SEM 表征结果表明,聚合物微球表面粗糙、孔隙较多,为不规则球状结构;XRD 分析结果表明,聚合物微球均为非晶体、无定形结构;BET 表征结果表明,席夫碱较还原产物比表面积大;TG 分析结果表明,聚合物热稳定性较好。

(2) 多氟席夫碱对甲基橙废水脱色率可达到 25%,最佳吸附质量为 25 mg、最佳吸附温度为 60℃、最佳吸附时间为 70 min;其在光催化下脱色率可提升至 55%,最佳降解质量为 25 mg、最佳降解温度为 30℃、最佳降解时间为 6 h。多氟席夫碱经三乙酰氧基硼氢化钠还原合成的还原产物对甲基橙脱色率可达到 95%。

(3) 还原产物的吸附过程满足 Freundlich 吸附等温式,表明氟胺类还原产物可作为一种经济、高效地处理印染废水的催化吸附剂。

参考文献

- [1] Shi X T, Chen S, Zhou J H, *et al.* Directing osteogenesis of stem cells with drug-laden, polymer-microsphere-based micropatterns generated by teflon microfluidic chips[J]. *AdvFunct Mater*, 2012, 22:3799-3807.
- [2] Gao C Y, Zhang H, Wu M, *et al.* Polyethyleneimine functionalized polymer microsphere: A novel delivery vector for cells[J]. *Polym Chem*, 2012, 3:1168-1173.
- [3] Lee H J, Cho Y J, Cho W, *et al.* Controlled isotropic or anisotropic nanoscale growth of coordination polymers: Formation of hybrid coordination polymer particles[J]. *ACS Nano*, 2013, 7:491-499.
- [4] Filonina V S, Nadaraia K V, Mashtalyar D V, *et al.* Formation of protective coatings on AMg₃ aluminum alloy using fluoropolymer nanopowder[J]. *Solid State Phenomena*, 2020, 312:330-334.
- [5] 孙建英, 卿凤翎. 高性能有机氟材料制备科学及应用进展[J]. *化工进展*, 2020, 348(9): 8-15.
- [6] Bazhenova T A, Zorina L V, Simonov S V, *et al.* A novel family of hepta-coordinated Cr(III) complexes with a planar pentadentate N₃O₂ Schiff base ligand: Synthesis, structure and magnetism[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2021, 522:120358.
- [7] Yang Y, Shan L, Shen H, *et al.* Manufacturing of robust superhydrophobic Wood surfaces based on PEG-Functionalized SiO₂/PVA/PAA/Fluoropolymer hybrid transparent coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 154:106186.
- [8] 尚滨. 含氟聚合物在化工设备防腐和表面防护方面的应用[J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(4): 95, 97.
- [9] Basak D, Leusen J V, Gupta T, *et al.* Unusually distorted pseudo-octahedral coordination environment around Co(II) from thioether schiff base ligands in dinuclear [CoLn] (Ln=La, Gd, Tb, Dy, Ho) complexes: Synthesis, structure, and understanding of magnetic behavior[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(4): 2387-2405.
- [10] Jeyaraman P, Alagaraj A, Natarajan R. In silico and in vitro studies of transition metal complexes derived from curcumin-isoniazid Schiff base[J]. *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics*, 2020, 38(2): 488-499.
- [11] Roslizar A, Dottermusch S, Schmager R, *et al.* Hot-embossed microcone-textured fluoropolymer as self-cleaning and anti-reflective photovoltaic module covers[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 214:110582. ■

科莱恩为万华 20 万 t/a 顺酐生产装置提供 SynDane[®] 催化剂

近日,科莱恩宣布获得万华化学集团重要合同,为其新的顺酐项目提供催化剂。万华目前正在建设的生产装置是全球最大的顺酐生产装置之一,设计年产能高达 20 万 t,其生产工艺将基于科莱恩的 SynDane 催化剂。该装置位于山东省烟台市,计划于 2023 年投产。

万华的顺酐生产装置将率先采用全新的生产工艺。相比传统技术,新生产工艺的生产效率更高、能耗更低。据工艺技术专利商康瑟(Conser)估计,该装置每小时生产能耗可减少 2.5~3.0 MW,假设全年生产 8 000 h,每年有望节约能耗 2 万~2.4 万 MW·h。

科莱恩 SynDane 催化剂良好适用于该全新生产工

艺,其在先前已在使用 MAN DWE[®] 反应器的性能测试中得到成功验证。此外,由于其极低的压降, SynDane 能进一步提升新工艺的生产效率和能源效率。该催化剂的特殊结构和化学组分也提高了对顺酐的选择性,从而可最大限度地提高产品收率。

中国正在逐步淘汰不可降解塑料的使用,顺酐作为生产生物可降解塑料聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的重要基材,市场需求巨大。PBAT 塑料的性能与低密度聚乙烯(PE)塑料相似,但在土壤中填埋后会被自然产生的微生物完全分解,不会留下有毒残留物。PBS 则是另一种具有高度生物降解性的生物可降解塑料。(何玮)