

吸附 Ni(II) 对 AECS 热分解行为的影响*

石光¹, 袁彦超^{1,2}, 章明秋²

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510631;

2. 中山大学化学与工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 通过 FTIR、WXRD、TGA、DTA 等测试手段, 详细研究了吸附 Ni(II) 给交联壳聚糖微球树脂(AECS)的结构与性能带来的变化。结果表明, AECS 对 Ni(II) 的吸附导致 AECS 结构和性能发生显著变化。红外分析表明 Ni(II) 以配位键的形式吸附于 AECS, 使 AECS 上氨基的伸缩振动、变形振动以及羟基的变形振动等发生明显变化。由于交联, 壳聚糖的结晶结构发生明显破坏, Ni(II) 可以通过非晶区扩散到晶区, 从而使 AECS 的结晶结构进一步被破坏。热分析表明 AECS-Ni(II) 的特征失重温度在 350 ℃ 附近, 表现为吸热过程; 而 AECS 的特征失重温度在 280 ℃ 附近, 表现为放热过程。另外吸附 Ni(II) 使 AECS 在空气条件下的燃烧温度由原来的 450 ℃ 左右提高到 500 ℃, 同时大大提高了燃烧放热量。

关键词: 交联壳聚糖; Ni(II); 结构与性能; 吸附

中图分类号: O636 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 04-0075-04

含镍废水主要来自于矿产工业、有色冶金工业、金属加工、电镀、仪器仪表及各种应用镍化合物的企业。镍对人体和环境都有一定的危害。另外, 镍也是重要的稀有金属, 通过对含镍废水中镍的有效回收, 可以同时起到环保和有效利用资源的双重作用。壳聚糖(CTS)是天然材料甲壳素脱乙酰后的产物, 其分子结构上带有大量的活性基团 -NH₂、-OH, 金属离子可以与活性基团形成配位键而被 CTS 吸附。关于 CTS 对 Ni(II) 的吸附研究国内外已有报道, 王爱勤等^[1]在均相条件下合成了 CTS-Cu 配聚物, 并用元素分析、IR、TGA 等方法对配聚物进行了结构表征; 关怀民等^[2]通过 XPS、ESR 以及电导率的测定综合分析了 CTS-Ni(II) 配位聚合物中 Ni(II) 的配位数。曲荣君^[3]通过适当的交联研究了 CTS 对 Ni(II) 的吸附情况。Baba 等^[4]制备出对一些金属离子有较高选择性的 N-(2-吡啶甲基)交联壳聚糖。我们采用 CTS 为原料, 甲醛为预交联剂, 环氧氯丙烷为交联剂, 通过反相悬浮交联法制备出耐酸性能好、吸附能力强、孔隙率较高的新型微球状壳聚糖树脂(AECS), 解决了 CTS 耐酸性能差、吸附能力弱等缺点^[5]。本文讨论了 AECS 对 Ni(II) 的吸附情况, 并通过 FTIR、XRD、TGA、DTA 等测试分析手段对 AECS-Ni(II) 复合物的结构与性能进行了研究。发现 AECS 对 Ni(II) 有较好的吸附, 且吸附 Ni(II) 对 AECS 的结构和性能产生明显的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

CTS、AECS 自制^[6]; NiSO₄·6H₂O, 分析纯, 广州化学试剂厂。

Perkin-Elmer1730 傅立叶变换红外光谱仪(美国), 溴化钾压片测定; Rigaku XD-3A 型广角 X-射线衍射仪(日本), 工作电压 40 kV, 工作电流 25 mA, Ni 过滤 CuK_α 线, 测试的衍射角 $2\theta = 5 \sim 50$ (°); 天美 UV-Vis 紫外可见分光光度计(中国); Perkin-Elmer TGS-2 热重分析仪(美国), 升温速率 10 ℃/min, 分别在 N₂ 和空气气氛中测定, 测试温度范围为 30~700 ℃。

Perkin-Elmer DTA1700 差热分析仪(美国), 升温速率为 10 ℃/min, 分别在 N₂ 和空气气氛中测定, 测试温度范围为 30~700 ℃。

1.2 吸附曲线的测定

于具塞锥形瓶中准确称取多份 0.2 g 粒径为 0.45~0.90 mm 的 AECS, 分别加入 20 mL 不同浓度的 NiSO₄ 溶液, 并于 30 ℃ 恒温, 恒速(100 r/min)振荡直至吸附达到平衡。稀释后用紫外可见分光光度计在 700 nm 处测定其吸光度, 计算其浓度 c_e , 根据下式计算吸附容量。

$$Q_e = (c_0 - c_e)V/m$$

* 收稿日期: 2004-09-09

作者简介: 石光(1973年生), 女, 副教授; 通讯联系人: 章明秋; E-mail: ceszmq@zsu.edu.cn

式中, Q_e 为吸附容量 (mmol/g); c_0 和 c_e 分别为原溶液和平衡溶液浓度 (mmol/L); V 为溶液体积 (L), m 为树脂质量 (g)。

1.3 AECS-Ni(II)复合物的制备

取适量 AECS 置于具塞锥形瓶中, 用去离子水润湿后, 加入过量的 20 mmol/L 的 NiSO_4 溶液, 间歇振荡直至吸附达到平衡。将树脂过滤后, 水洗至滤液中检测不到 SO_4^{2-} 存在。常温下真空干燥至恒质量, 得浅绿色 AECS-Ni(II)。

2 结果与讨论

2.1 AECS 对 Ni(II) 的吸附及其红外分析

图 1 为 AECS 对不同初始浓度 NiSO_4 溶液的饱和吸附等温线, 可以看出随溶液浓度的增大, AECS 对 Ni(II) 的饱和吸附量快速增大, 无论是对低浓度 Ni(II) 溶液还是高浓度 Ni(II) 溶液, AECS 都有较好的吸附效果, 说明 AECS 非常适合工业含 Ni(II) 废水的处理, 适应浓度范围宽。

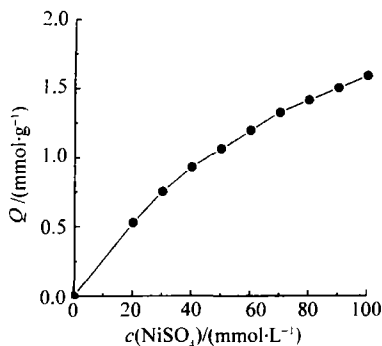


图 1 30 °C 下 AECS 对 Ni(II) 的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of Ni(II) into AECS

图 2 为 AECS 吸附 Ni(II) 前后红外光谱的变化。在 AECS-Ni(II) 谱图中, $3\,200 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 区间的氨基和羟基伸缩振动吸收峰向低波数扩展, 氨基在 $1\,597\text{ cm}^{-1}$ 附近处的变形振动吸收峰位移至 $1\,614\text{ cm}^{-1}$ 处, $1\,322\text{ cm}^{-1}$ 处伸羟基的变形振动吸收峰明显减弱, 表明 Ni(II) 与氨基 N 原子和 (或) 羟基 O 原子之间形成了 $\text{N} \rightarrow \text{Ni(II)}$ 、或 $\text{O} \rightarrow \text{Ni(II)}$ 形式的配位键。可见吸附于 AECS 上的 Ni(II) 与氨基、羟基上的孤对电子间形成了配位键合。

2.2 吸附 Ni(II) 对 AECS 结晶结构的影响

图 3 为 CTS、AECS 及 AECS-Ni(II) 的 X 射线衍射谱图。CTS 分别在 2θ 为 10.1° 和 19.7° 处显示出 2 个主要结晶峰。与 CTS 相比, AECS 在 10° 左右的衍射峰完全消失, 20° 左右的衍射峰相对强度明显降低, 无定形面积相对增加, 说明交联作用

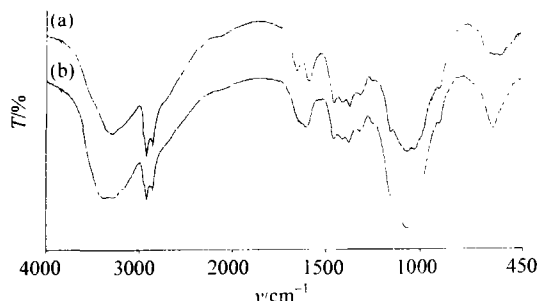


图 2 AECS (a) 和 AECS-Ni(II) (b) 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of AECS (a) and AECS-Ni(II) (b)

限制了高聚物分子的活动能力, 破坏了分子链的规整性, 从而导致高聚物结晶能力降低^[7]。与 AECS 相比, AECS-Ni(II) 在 20° 左右的衍射峰相对强度进一步下降, 结晶能力进一步降低, 说明 Ni(II) 在 AECS 中的配位、吸附不仅发生在 AECS 的非晶区, Ni(II) 也可以渗透进 AECS 的晶区, 并使其晶区结构发生破坏。其主要原因是由于 Ni(II) 与分子链上的氨基、羟基配位从而破坏分子间 (或分子内) 的氢键, 而且所形成的配位键又起到一定程度的交联作用, 致使树脂的结晶能力下降。

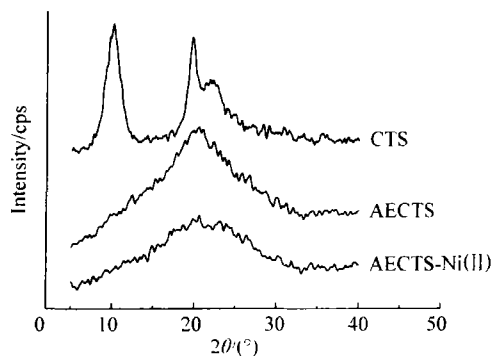


图 3 CTS, AECS 和 AECS-Ni(II) 的广角 X 射线衍线图

Fig.3 XRD powder patterns of CTS, AECS and AECS-Ni(II)

2.3 吸附 Ni(II) 对 AECS 耐热性能的影响

对 AECS、AECS-Ni(II) 在氮气及空气条件下的热分解性能进行了分析, 结果如图 4、5 所示。

AECS 在 N_2 条件下的 297.5°C 和空气条件下 295°C 附近均出现一个明显的失重阶梯, N_2 条件下的失重峰温略微向高温移动。 N_2 条件下的炭化部分在空气条件下 450°C 附近被完全燃烧而出现第 2 个失重阶梯, 通过 DTG 曲线可以看出此阶段的分解分裂为 2 个峰, 分别位于 446 和 461°C 。相比之下 AECS 吸附 Ni(II) 之后, 其在 N_2 气氛下除在 350.5°C 出现一个较小失重峰外, 在 280.5°C 又出现一个更大的失重峰。而在空气条件下, 在 280°C

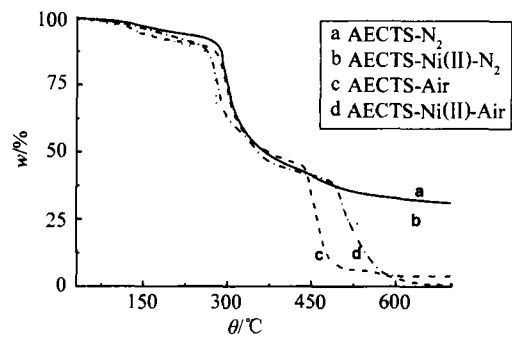


图 4 AECTS 和 AECTS-Ni (II) 在 N₂ 及空气气氛下的 TG 曲线
Fig.4 TG curves of AECTS and Ni (II) under N₂ and air conditions

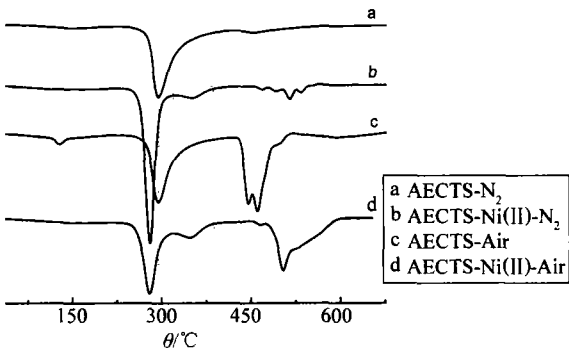


图 5 AECTS 和 AECTS-Ni (II) 在 N₂ 及空气气氛下的 DTG 曲线
Fig.5 DTG curves of AECTS and Ni (II) under N₂ and air conditions

出现较大失重峰，在 347 °C 出现一相对较小失重峰，而且在 504 °C 处出现一较大失重。可见吸附 Ni (II) 使 AECTS 在低温处的热分解分裂为两部分，其中一部分向低温移动，另一部分向高温移动，而且低温部分的失重率相对更大。另外吸附 Ni (II) 还使 AECTS 的高温分解温度移向更高温度，提高了 AECTS 的燃烧温度。

另外通过差热分析对两种材料热分解过程的吸放热情况进行了分析，其结果如图 6 所示。可见 AECTS 在 N₂ 及空气条件下 300 °C 附近的热分解均为放热过程，而吸附 Ni (II) 之后，在 280 °C 附近处的热分解为放热过程，而在 350 °C 附近的热分解则为吸放热过程。由于这两个分解峰温相差近 70 °C，因此它们各自的吸放热过程基本可以分开，从吸放热效应的差别，可以推断这是热分解机理不同的 2 个热分解过程，其中低温放热过程与 AECTS 在 300 °C 的热分解机理相似，而 350 °C 附近的吸热分解过程可能与 Ni (II) 的吸附有关，由于没有对放出气氛进行定性分析，所以很难预测其具体的化

学变化过程，但从分解峰温的变化可以推测 Ni (II) 与 AECTS 间形成的配位结构非常有利于提高 AECTS 的热分解温度。O₂ 条件下，AECTS 及 AECTS-Ni (II) 的高温氧化分解均为放热反应，类似于燃烧过程，但 AECTS-Ni (II) 比 AECTS 放出更高的热量，而且移向更高的温度。

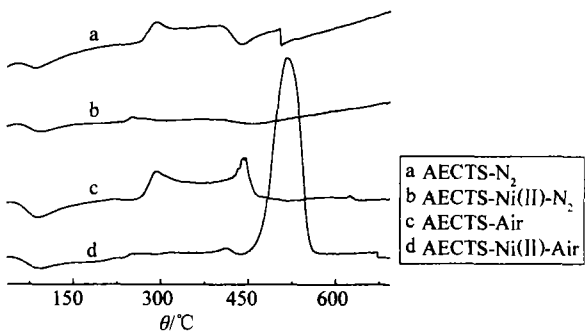


图 6 AECTS 和 AECTS-Ni (II) 在 N₂ 及空气气氛下的 DTA 曲线
Fig.6 DTA curves of AECTS and Ni (II) under N₂ and air conditions

通过上面的分析可见 AECTS 的热分解过程分为两步，其中低温部分为不需要氧等其它介质的自身热分解过程，热的作用导致分子链断裂，或部分结构环化放出小分子产物而失重，并且表现出放热效应；而高温部分的热分解则必须有氧参加，在 N₂ 条件下该过程表现为炭化过程，具有明显的吸热效应，而有氧条件下则表现为放热燃烧过程。吸附 Ni (II) 之后的 AECTS-Ni (II) 的热分解过程同样表现为两步：无氧热分解和有氧热分解过程，但具体分解过程与 AECTS 有很大区别；其无氧热分解过程又分裂为一个放热过程和一个吸热过程，无氧热分解过程的裂分与 Ni (II) 和 SO₄²⁻ 的存在有关，向低温移动的放热分解过程可能与 SO₄²⁻ 在高温条件下的氧化行为有关；而有氧热分解过程的放热量大大增加。AECTS-Ni (II) 在 350 °C 附近的热分解可以认为是 Ni (II) 与 AECTS 形成的配位键在热作用下的断裂以及由此引发的临近弱键的断裂所致，这种过程恰好是吸热的。通过 TG 及 DTA 曲线分析，可以看出 Ni (II) 在 AECTS 中形成的新结构所占比例较小，表现为代表 AECTS 分解的 280 °C 处的失重占很大比例，而代表 AECTS-Ni (II) 分解的 350 °C 处的失重所占比例较小。虽然以 Ni (II) 为中心的配位结构所占比例较少，但对材料的热性能却产生明显影响。另外，通过壳聚糖交联条件的适当调节，还可以进一步提高 AECTS 对 Ni (II) 饱和吸附容量。而且通过热分解温度的变化可以预测随

着 AECS 对 Ni (II) 吸附容量的提高, AECS-Ni (II) 复合物的耐热分解性能可能变得越好, 适合相对严酷条件下的应用。

3 结 论

AECS 对 Ni (II) 的吸附导致 AECS 结构和性能发生显著变化。红外分析表明吸附于 AECS 上的 Ni (II) 与氨基、羟基上的孤对电子间形成了配位键合。由于交联, AECS 的结晶结构发生明显破坏, AECS 对 Ni (II) 的吸附又使其结晶结构进一步被破坏, Ni (II) 可以通过非晶区扩散到晶区。通过热分析发现 AECS-Ni (II) 的特征失重温度在 350 ℃ (空气) 附近, 表现为吸热过程, 而 AECS 的特征失重温度在 280 ℃ 附近, 表现为放热过程。另外吸附 Ni (II) 显著提高了 AECS 在空气条件下燃烧温度, 并大大提高了燃烧放热量。

参考文献:

- [1] WANG A Q, SHAO S J, ZHOU J F, et al. Synthesis and characterization of chitosan-Cu (II) complexes [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2000 (3): 297 - 300.
- [2] GUAN H M, CHENG X S, TONG Y J. Coordination number of coordination polymer for chitosan with Ni (II) and chitosan with La³⁺ [J]. *J Function Polymers*, 1999, 12 (4): 431 - 435.
- [3] QU R J, LIU Q J. Studies of natural macromolecular adsorbents II: synthesis and characterization of chitosan resin and Ni (II) as template [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1996, 12 (4): 140 - 143.
- [4] BABA Y, MASAOKI K, KAWANO Y. Synthesis of chitosan derivative recognizing planar metal ion and its selective adsorption equilibria of copper (II) over iron (III) [J]. *Reactive & Functional Polymer*, 1998 (36): 167 - 172.
- [5] YUAN Y C, CHEN B R, WANG R X. Studies of properties and preparation of chitosan resin crosslinked by formaldehyde and epichlorohydrin [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2004, 20 (1): 53 - 57.
- [6] YUAN Y C, CHEN B R, WANG R X, et al. Studies on preparation of the novel crosslinked chitosan resin and adsorption of benzoic acid [J]. *Acta Chemica Sinica*, 2004, 62 (8): 842 - 846.
- [7] HE M J, CHEN W X, DONG X X. *Polymer physics* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990: 68.

The Effect of Ni (II) Adsorption on Thermal Degradation Behavior of Cross Linked Chitosan Microspheres

SHING Guang¹, YUAN Yan-chao^{1,2}, ZHANG Ming-qiu²

(1. College of Chemical and Environmental Science, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;

2. Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education//

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Compared with chitosan, obvious changes in structure and properties of the cross linked chitosan microspheres - Ni (II) [AECS - Ni (II)] were found as indicated by the results of FTIR, XRD, DSC and DTA. FTIR analysis revealed that Ni (II) was adsorbed onto the AECS by coordination with - NH₂ and - OH groups. XRD study showed that the adsorption of Ni (II) onto the amorphous as well as crystalline region. The characteristic peak temperature of weight loss was about 350 ℃ with an endothermic process for the AECS - Ni (II), while that of AECS was about 280 ℃ accompanying an exothermic process. Furthermore, the adsorption of Ni (II) onto AECS increased its combustion temperature from 450 ℃ to 500 ℃ under air condition and heat release.

Key words: cross linked chitosan; Ni (II); structure and properties; adsorption