

聚间苯二胺胺化改性及其对 SO_4^{2-} 的吸附性能

王云燕, 桑培伦, 王海鹰, 张理源, 柴立元, 苏 珍

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410017)

摘 要: 采用化学氧化法制备聚间苯二胺, 并采用环氧氯丙烷及三乙烯四胺等多胺为原料, 制备一类新型改性聚间苯二胺。研究溶剂等不同因素对合成反应及其硫酸根离子吸附的影响, 并利用 FTIR、TG 及溶解性测试等进行结构性能表征。结果表明: 与未改性聚间苯二胺相比, 胺化改性后的聚间苯二胺吸附硫酸根离子的性能得到大幅提升, 在本研究吸附条件下, 其吸附量达到了 187.5 mg/g。胺化改性可以降低改性聚间苯二胺的溶剂溶解性, 在 40~250 °C 范围内, 其热稳定性也有所提高。对聚间苯二胺合成改性的机理进行了初步探讨。

关键词: 聚间苯二胺; 胺化; 吸附; 硫酸根离子

中图分类号: X703.1; TQ050.24+25

文献标志码: A

Aminated modification of poly(m-phenylenediamine) and its application to adsorption of SO_4^{2-}

WANG Yun-yan, SANG Pei-lun, WANG Hai-ying, ZHANG Li-yuan, SU Zhen

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410017, China)

Abstract: Poly(m-phenylenediamine) (PmPD) synthesized by chemically oxidative polymerization was modified with epichlorohydrin and amination. The influences of various factors were investigated, including the aminating agents, solvent and reaction temperature. Meanwhile, modified PmPD was characterized through solubility tests, FTIR and TG. The results show that the sulfate adsorption performance of modified PmPD is enhanced obviously with an absorbance of 187.5 mg/g. The aminated modification leads to a lower solubility of the polymer adsorbent in some solvents and an improved thermostability in temperature range of 40–250 °C. The modification mechanism was then discussed preliminarily.

Key words: poly(m-phenylenediamine) (PmPD); amination; adsorption; sulfate ion

高浓度硫酸盐废水主要来源于冶炼、矿山、制药等行业^[1], 含硫酸盐废水不经处理直接排入水体产生一系列环境危害^[2-4]。随着国家环境污染形势的日益严峻, 废水中硫酸根离子的脱除越来越引起人们的关注。

目前, 脱除硫酸根的方法有冷冻法^[5]、化学沉淀^[6]、反渗透^[7]、离子交换法^[8]、生物法^[9]和吸附法等, 前 5 种方法由于操作成本高, 或易于导致二次污染, 应用受到限制, 而吸附法由于操作简单、运行成本低, 近

年来逐步得到人们重视。目前, 国内外学者相继开发了如针铁矿、粉煤灰、活性炭、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等硫酸根吸附剂^[10-13]。但这些吸附剂仍然存在较多的不足, 如吸附性能欠佳等。因此, 硫酸根离子新型吸附剂的开发具有非常重要的意义。

近年来, 研究者发现聚苯胺及其衍生物可有效应用于处理含各种重金属离子废水, 包括含汞离子和有机汞离子^[14]、六价铬离子^[15]、铅离子^[16]及银离子^[17]等金属离子的废水; 同时, 也有文献报道, 聚苯胺聚

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50925417); 国家自然科学基金重点项目资助项目(50830301); 国家公益性(环保)行业科研项目(2011467062)

收稿日期: 2011-12-29; **修订日期:** 2012-04-20

通信作者: 王海鹰, 副教授, 博士; 电话: 13874882823; 传真: 0731-88830875; E-mail: haiyw25@yahoo.com.cn

吡咯等可有效处理含氟离子废水^[18]。

本研究的前期工作发现聚间苯二胺对水体中硫酸根离子具有良好的吸附性能,但在溶剂和酸性溶液中存在一定溶解性,其应用受到限制。为此,本文作者基于相关文献报道的方法合成聚间苯二胺,并以环氧氯丙烷及多胺为原料,重点研究溶剂等不同因素对聚间苯二胺胺化改性反应及其对产物吸附性能的影响。

1 实验

1.1 试剂

实验所用试剂有间苯二胺、过硫酸铵、无水硫酸钠、盐酸、铬酸钡、环氧氯丙烷(ECH)、25%浓氨水(AW-25%)、乙二胺(EDA)、二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TETA)、乙醇(EtOH)、甲苯(Toluene)、二甲苯(DMB)、二甲基亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF);所有试剂均为 AR 级。

1.2 样品制备

1.2.1 聚间苯二胺的制备

取 10.0 g (92.4 mmol) 间苯二胺溶于 175 mL 蒸馏水(0.528 mol/L),转移至 500 mL 四口烧瓶中并置于水浴锅内控制温度为 25 °C,保持 20 min。取过硫酸铵 21.1 g (92.4 mmol)溶于 55 mL (1.68 mol/L)蒸馏水中,以 1 d/s 的速度将氧化剂 APS 溶液加入四口烧瓶中,20 min 加完氧化剂;随后,保温 25 °C 反应 5 h。反应结束后,用 250 mL 3 号砂芯漏斗过滤样品,用蒸馏水润洗 5 遍后用体积比 1:1 的氨水润洗一次,再用蒸馏水润洗 5 遍,使得润洗滤液 pH 值约为 7,最后再用无水乙醇润洗两次后放入 60 °C 烘箱中烘干,所得产物为聚间苯二胺(PmPD)。

1.2.2 聚间苯二胺的环氧化预备反应

称取 5.0 g 聚间苯二胺粉末,加入至 250 mL 四口烧瓶中,加 50 mL 无水乙醇混匀。移取 7.3 mL 环氧氯丙烷,逐滴加至四口烧瓶中;四口烧瓶置于 80 °C 水浴锅中保温反应 6 h;其中环氧氯丙烷的用量按照聚间苯二胺与环氧氯丙烷的摩尔比为 1/2 确定,反应结束后用蒸馏水润洗数次,置于 60 °C 烘箱中烘干,所得产物为环氧化聚间苯二胺(epoxidized PmPD)。

1.2.3 环氧化产物的胺化改性

称取 1.0 g 的环氧化产物置于四口烧瓶中,加入一定量的溶剂及多胺化合物。四口烧瓶置于温度为 120 °C 的油浴锅中;保温反应 12 h。反应结束后,用 60 mL

5 号砂芯漏斗过滤样品,并用蒸馏水润洗数次,置于 60 °C 烘箱中烘干,所得产物为胺化聚间苯二胺(aminated PmPD)。

胺化改性产物产率的计算公式以下:

$$\eta = \frac{m_{\text{PmPD}}}{m_{\text{PmPD}}^a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为产物的产率; m_{PmPD} 表示胺化之前的聚间苯二胺的质量; m_{PmPD}^a 为胺化改性之后聚间苯二胺的质量。

1.3 聚间苯二胺吸附溶液中硫酸根离子

取 15.0 mL 的硫酸根离子浓度为 2 000 mg/L 的溶液于 100 mL 聚四氟乙烯瓶中,用盐酸调节 pH 约为 1.70 并于 30 °C 恒温水浴振荡器中预热,加入 200 mg 聚间苯二胺,反应 1 h 后过滤,参照铬酸钡分光光度法检测滤液中硫酸根离子的浓度。

聚合物对硫酸根离子的吸附率根据以下公式计算:

$$q = \frac{\rho_i - \rho_a}{\rho_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q 为聚合物对硫酸根离子的吸附率; ρ_i 和 ρ_a 分别为吸附反应前后溶液中硫酸根离子的浓度, mg/L。

聚合物对硫酸根离子的吸附量根据以下公式计算:

$$Q = \frac{\rho_i - \rho_a}{W} \times V \quad (3)$$

式中: Q 为聚合物对硫酸根离子的吸附量, mg/g; W 为聚合物的投加量, g; V 为硫酸根溶液的体积, L。

1.4 聚间苯二胺溶解性的测定

取 500 mg 聚间苯二胺样品加入至 50 mL 溶剂中,于振荡器中振荡 8 h,后静置 30 min,记录上清液的颜色,过滤,测定剩余样品的质量,判断样品在溶剂中的溶解性^[17]。

1.5 聚间苯二胺的表征方法

采用 Nicolet IS10 傅里叶红外光谱分析仪测定样品的红外谱图,红外扫描的波数范围为 500~4000 cm^{-1} ;制备样品时取少量样品与 KBr 混匀碾碎并于 YP-2 压片机上压制成片。

采用 STA449F3 综合同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司)进行测定。升温范围为 40~1 200 °C,升温速率 10.0 K/min,氩气流速为 100 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 胺化条件的优化及对 SO_4^{2-} 的吸附性能

2.1.1 胺化溶剂种类的影响

本研究考察了 DMSO(二甲基亚砜)、甲苯及二甲苯等不同溶剂对聚间苯二胺胺化反应及其产物吸附硫酸根离子的影响。其反应溶剂量为 5 mL, 采用三乙烯四胺为原料。由于聚间苯二胺难以有效测定其分子量, 因此本研究以聚间苯二胺单体为基准, 衡量多胺化合物的投入量。本实验中聚间苯二胺单体与三乙烯四胺的摩尔比为 1:3。实验结果如表 1 所列。

表 1 胺化溶剂种类对胺化产物产率及硫酸根吸附性能的影响

Table 1 Effect of aminating solvents on yield and sulfate adsorption performance of aminated PmPD

Aminating solvent	$\eta/\%$	$q/\%$	$Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
DMSO	114	62.5	187.5
Toluene	104	48.8	146.4
DMB	105	57.4	172.2

由表 1 可见, 不同溶剂对胺化反应有较大影响, 其中以 DMSO 为溶剂时, 胺化产率最高, 达到 114%, 其高于 100%。这是在反应过程中, 环氧氯丙烷及多胺在聚间苯二胺主链发生加成反应所致。同时, 采用 DMSO 为溶剂合成得到的产物对水体中硫酸根离子的脱除率亦达到 62.5%, 吸附量为 187.5 mg/g, 优于二甲苯及甲苯。因此, 本研究选择以 DMSO 为胺化溶剂。

2.1.2 溶剂量的影响

采用 DMSO 为反应溶剂, 改变溶剂量, 考察其对反应及其产物吸附硫酸根离子的影响, 其它反应条件不变。实验结果如表 2 所列。

由表 2 可见, 溶剂量增大不利于提高反应产物产

表 2 胺化溶剂用量对胺化产物产率及硫酸根吸附性能的影响

Table 2 Effect of dosage of aminating solvent on yield and sulfate adsorption performance of aminated PmPD

Aminating solvent dosage/mL	$\eta/\%$	$q/\%$	$Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
5	114	62.5	187.5
10	113	61.7	185.1
15	110	57.7	173.1

率及吸附性能。这显然是因为溶剂量少时, 三乙烯四胺与聚间苯二胺接触概率大, 其反应发生更为充分, 从而提高产物结构活性基团量。但进一步减少溶剂量, 会导致反应过于激烈, 反应热不易排出, 而且无法有效搅拌使反应充分进行, 因此, 在本实验条件下, 较优的反应溶剂量为 5 mL。

2.1.3 胺化剂种类的影响

采用 DMSO 反应溶剂, 用量 5 mL, 其它反应条件不变, 分别考察了浓氨水、乙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺等多胺化合物对聚间苯二胺改性反应及其硫酸根离子吸附性能的影响, 其结果见表 3。同时, 为进一步比较胺化反应对其产物吸附性能的影响, 表 3 亦给出聚间苯二胺环氧化反应产物的硫酸根吸附性能数据。

表 3 胺化剂种类对胺化产物产率及硫酸根吸附性能的影响

Table 3 Effect of aminating agents on yield and sulfate adsorption performance of aminated PmPD

Aminating agent	$\eta/\%$	$q/\%$	$Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
AW-25%	99	45.5	136.5
EDA	103	56.9	170.7
DETA	107	61.5	184.5
TETA	114	62.5	187.5
Epoxidized PmPD	—	32.7	98.1

由实验结果可以看出, 在本实验条件下, 未胺化的环氧化聚间苯二胺产物的硫酸根脱除率仅为 32.7%, 吸附量为 98.1 mg/g, 吸附性能远低于其它胺化产物, 显然胺化改性反应极大地提升了聚间苯二胺对水体中硫酸根离子的吸附性能。而且由表 3 亦可见, 随着多胺分子胺基数的增加, 聚间苯二胺改性产物的产率及吸附性能也逐步提升。当采用三乙烯四胺改性时, 胺化产物的吸附性能比未胺化环氧化聚间苯二胺的吸附性能提高近一倍。这显然是与多胺化合物分子中含有的胺基量有关。

2.1.4 胺化剂投入量的影响

考察了三乙烯四胺投入量对实验结果的影响, 其它反应条件同上。分别选择聚间苯二胺单体与三乙烯四胺的摩尔比为 1/1、1/2、1/3、1/6 和 1/9, 实验结果如表 4 所列。由表 4 可见, 随着三乙烯四胺用量增加, 反应产物产率逐步加大, 当摩尔比达到 1/3 时, 产率趋于稳定。改性产物的硫酸根吸附性能也展现相同的趋势, 表明聚间苯二胺单体与三乙烯四胺的摩尔比为 1/3 时达到最佳; 三乙烯四胺投入量过多, 多胺分子易

表 4 聚间苯二胺与胺化剂的摩尔比对胺化产物产率及硫酸根吸附性能的影响**Table 4** Effect of molar ratio of polymer/aminating agent on yield and sulfate adsorption performance of aminated PmPD

Molar ratio of polymer/ aminating agent	$\eta/\%$	$q/\%$	$Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1/1	107	49.3	147.9
1/2	110	52.0	156.0
1/3	114	62.5	187.5
1/6	116	60.3	180.9
1/9	114	60.0	180.0

发生自聚反应, 降低了胺化反应效率; 而用量过少时, 胺化反应不充分。

2.1.5 胺化反应温度对胺化结果的影响

进一步考察了不同反应温度下, 胺化改性聚间苯二胺的产率及其硫酸根吸附性能的变化情况, 其中聚间苯二胺单体与三乙烯四胺的摩尔比为 1/3, 其它反应条件同上。实验结果如表 5 所列。由表 5 可知, 显然反应温度升高有利于反应的进行及吸附性能提高, 但温度过高时, 产物的产率和性能均会下降。这是因为反应温度过高可能导致高分子聚合物结构发生变化, 如降解等, 从而导致产物产率及吸附性能下降。

表 5 胺化反应温度对胺化产物产率及硫酸根吸附性能的影响**Table 5** Effect of reaction temperature on yield and sulfate adsorption performance of aminated PmPD

Reaction temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$\eta/\%$	$q/\%$	$Q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
60	107.0	35.9	107.7
80	108.0	46.4	139.2
120	114.0	62.5	187.5
150	99.5	61.9	185.7

综合以上分析可见, 聚间苯二胺改性胺化较优的条件为: 以 DMSO 为胺化溶剂, 控制其用量为 5 mL; 以三乙烯四胺为胺化剂, 其中聚间苯二胺单体与三乙烯四胺的摩尔比为 1/3, 反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 左右。由此得到改性后的聚间苯二胺产物。在本研究吸附条件下, 胺化改性聚间苯二胺对硫酸根离子的脱除率最高能达到 62.5%, 吸附量为 187.5 mg/g。

表 6 所列为目前国内外文献报道的吸附剂及未改性聚间二胺对硫酸根离子的吸附性能数据。前期探索实验表明, 本研究合成的聚间苯二胺对硫酸根离子的

表 6 不同吸附剂对硫酸根离子的吸附量^[10, 12-13, 19-24]**Table 6** Adsorbance of various adsorbents for sulfate ion reported in literatures^[10, 12-13, 19-24]

Sulfate adsorbent	Adsorbance/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Reference
Mesoporous nanocrystal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	12	[13]
Goethite	20	[10]
Calcined layered double hydroxides (CLDH)	32.9	[19]
Pillared montmorillonite	40	[20]
ZnCl_2 activated coir pith carbon	4.9	[21]
Commercial activated carbon	6.9	[12]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.7	[22]
Chitin	104	[23]
Chitin-based shrimp shells	156	[24]

脱除率为 45.1%, 吸附量为 135.3 mg/g, 要优于表 6 中文献报道的大部分无机及生物吸附剂的性能, 但其仍然低于壳聚糖改性的虾壳吸附材料^[24]。而通过本研究胺化改性后, 所得聚间苯二胺产物对硫酸根的吸附性能得到大幅改善, 其吸附率提高了 17%, 吸附量增加了 50 mg/g, 这表明改性后聚间苯二胺是一类优异的硫酸根离子吸附剂。

2.2 胺化产物的溶解性

考察了改性前后聚间苯二胺在不同溶剂中的溶解性情况, 实验结果如表 7 所列。由表 7 可见, 未改性聚间苯二胺在以下 6 种溶剂中均能溶解或部分溶解, 而改性聚间苯二胺则明显降低了溶解性, 在强酸性水溶液(pH 值为 1.5 和 3.0)及其它的 4 种溶剂中不溶。

胺化前后聚合物溶解性的改变是由于未改性聚间苯二胺的高分子结构类似于直链, 而胺化改性反应会在聚间苯二胺分子链上引入侧链, 同时, 环氧化反应也可能会在一定程度上提高聚合物的交联度, 从而有效的降低了改性聚间苯二胺的溶解性, 有利于其作为吸附剂的应用。

溶解性的表述参照文献[25]: S 为溶解(soluble), MS 为大部分溶解(mainly soluble), PS 为部分溶解(partially soluble), SS 为微溶(lightly soluble), IS 为不溶(insoluble)。括号中字母表示聚间苯二胺在溶剂中溶解后的颜色: BR 为褐色或棕色(brown), B 为黑色(black)。

2.3 红外表征

图 1 中谱线 a 和 b 所示分别为原聚间苯二胺和环氧化聚间苯二胺的红外光谱。图 1 中谱线 c 所示为胺

表7 聚间苯二胺和胺化聚间苯二胺在不同溶剂中的溶解性

Table 7 Solubility of PmPD or aminated PmPD in different solvents

Sample	Acid aqueous solution (pH 3.0)	Acid aqueous solution (pH 1.5)	EtOH	THF	DMSO	DMF
PmPD	SS(B)	MS(B)	SS(BR)	SS(BR)	PS(BR)	PS(BR)
Aminated PmPD	SS(BR)	SS(BR)	IS	IS	IS	IS

According to Ref. [27]: S=Soluble, MS=Mainly soluble, PS=Partially soluble, SS=Slightly soluble, IS=Insoluble, BR=Brown, B=Black.

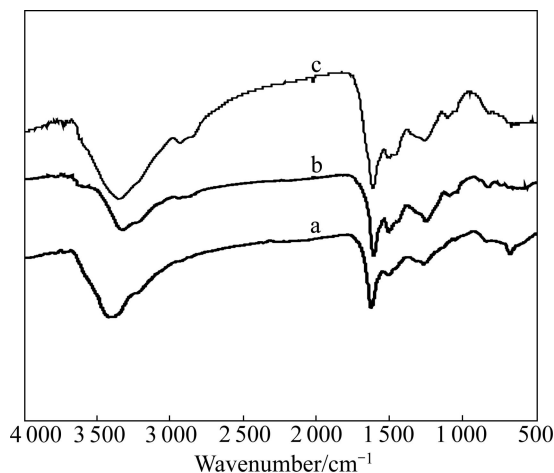


图1 不同聚间苯二胺的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of different PmPDs: (a) FTIR spectra of PmPD; (b) FTIR spectra of epoxidized PmPD; (c) FTIR spectra of aminated PmPD

化聚间苯二胺的红外光谱。由图1中谱线a可见, 3409 cm^{-1} 处为胺基(伯胺及仲胺)中N—H振动吸收峰, 1614 cm^{-1} 处为醌环骨架振动吸收峰, 1509 和 1464 cm^{-1} 处为苯环骨架振动吸收峰, 1248 cm^{-1} 处为—C—N的振动吸收峰。由图1中谱线b在 3342 和 3210 cm^{-1} 出现吸收峰,表明胺基中N—H振动吸收峰(3342 cm^{-1})强度降低且产生向右的红移,并产生—OH羟基吸收峰,即聚间苯二胺环氧化反应会有羟基产生;在 2897 cm^{-1} 处出现一个新的较弱的吸收峰,是由甲基振动引起,进一步证明环氧氯丙烷与聚间苯二胺发生反应。在 1614 cm^{-1} 处吸收峰减弱,而在 1509 和 1464 cm^{-1} 处峰强度有明显增加,表明环氧化之后的聚间苯二胺醌环含量降低而苯环含量相有所增加;在 1248 cm^{-1} 处吸收峰强度明显增加,表明与原聚间苯二胺相比,环氧化之后的聚间苯二胺中的伯胺仲胺含量降低,而叔胺含量增加,推测环氧化反应促使伯胺仲胺转化为叔胺;同时,在 1084 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,是由C—O—C振动引起。由图1中谱线c可见,在 3354 cm^{-1} (胺基中N—H振动吸收峰)峰强度明显增

强,在 2972 和 2928 cm^{-1} 处出现的吸收峰增强,分别是由甲基(—CH₃)和亚甲基(—CH₂—)的伸缩振动引起,而在 1248 cm^{-1} 处吸收峰强度基本没有变化。由此可推测胺化后聚间苯二胺骨架上伯胺仲胺(3354 cm^{-1})含量骤增,同时有甲基和亚甲基吸收峰出现。

2.4 热重分析

图2所示为聚间苯二胺和改性聚间苯二胺在氩气气氛下的TG图。由图2中曲线a可知,未改性的聚间苯二胺在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 会产生约7%左右的质量损失,这是由聚间苯二胺表面含有的水分子蒸发引起;当温度升高至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时产生了约11%左右的质量损失,这是由高分子内水分子挥发引起;继续升高温度时,聚合物的质量损失逐步增加,此阶段主要是由高分子链复杂的化学反应及由此产生的链分解所致;温度升至 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,聚合物的质量约有50%的残留。

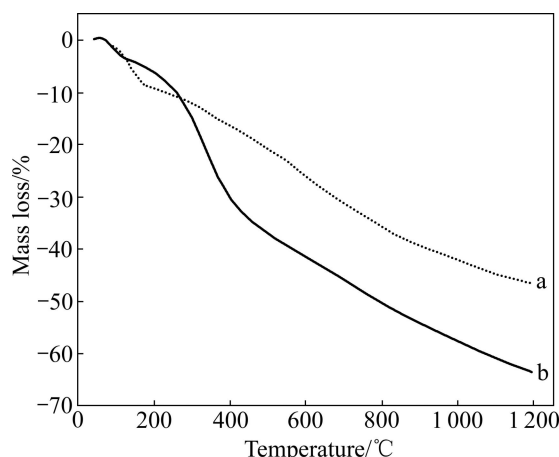


图2 不同聚间苯二胺在氩气气氛下的TG图

Fig. 2 Thermogravimetric (TG) curves of different PmPDs in Ar: (a) PmPD; (b) Aminated PmPD

由图2中曲线b可知,温度在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,聚合物的质量损失约4%;温度在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,聚合物损失的质量损失约9%,这两个阶段的分别由聚合物分子外部和内部水分子的蒸发所致。显然,在 $40\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$

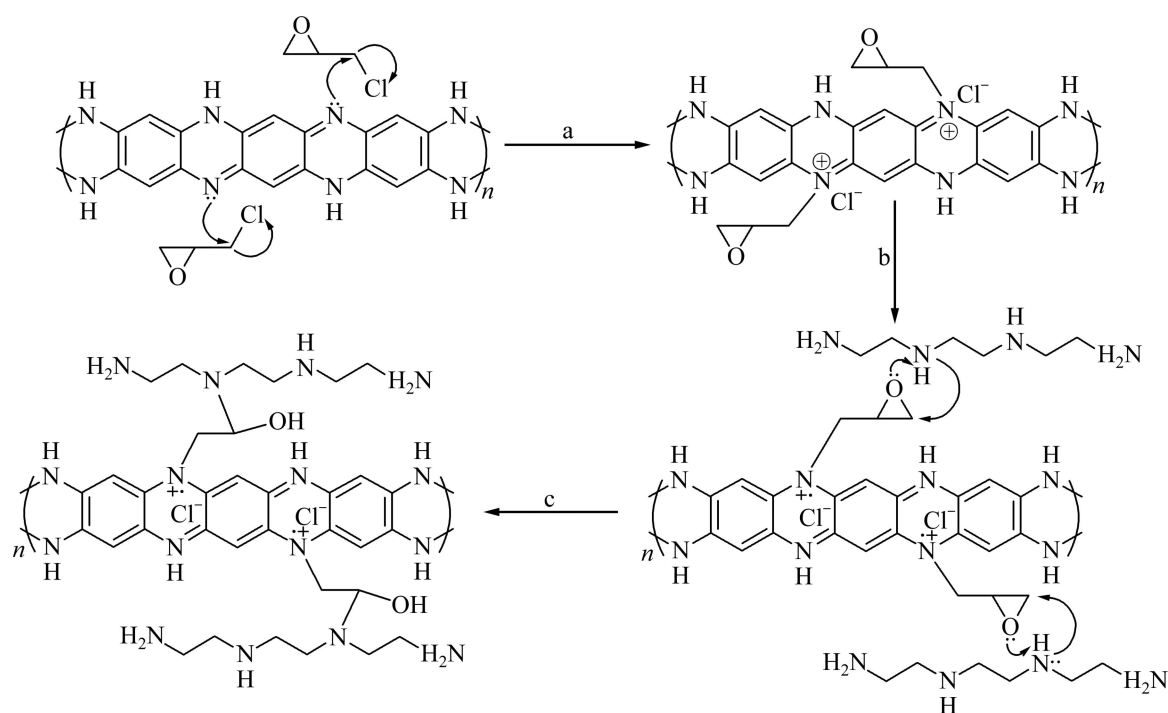


图 3 聚间苯二胺环氧化及胺化改性机理

Fig. 3 Epoxidation and amination mechanism of PmPD

范围内, 改性聚间苯二胺的热稳定性要优于未改性聚间苯二胺的。但继续升高温度, 改性聚合物的质量损失会骤然增加, 当温度升至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 质量损失达到 37% 左右, 这很可能是源于改性聚间苯二胺上的胺基链发生链断裂, 导致较大的质量损失^[26]。而进一步升高温度时, 聚合物的质量损失逐步增加, 此阶段主要是由高分子链复杂的化学反应及由此产生的链分解所致。改性聚间苯二胺与未改性聚间苯二胺的 TG 曲线变化趋势基本一致。

2.5 胺化机理的探讨

聚间苯二胺环氧化反应的完成由环氧氯丙烷的结构特性决定。环氧氯丙烷含有两个活性中心, 分别是环氧基和 $\text{C}-\text{Cl}$ 基。 $-\text{C}-\text{Cl}$ 键中碳周围电子云密度低, 倾向于和电子云密度更高的基团反应。当环氧氯丙烷接触聚间苯二胺分子链时, 聚合物分子链上的亚胺基团上的 $-\text{N}=\text{}$ 有一个孤对电子, 其电子云密度相对 $-\text{Cl}$ 更高, 其中一个电子易与 $-\text{C}-\text{Cl}$ 键中电子云密度低的碳形成 $-\text{C}-\text{N}$ 键, 由 $-\text{N}=\text{}$ 提供轨道; $-\text{N}=\text{}$ 上孤对电子的另一个电子吸引 $-\text{Cl}$, 最终发生类取代反应, 如图 3 反应 a 所示。而环氧基中 $-\text{O}-$ 周围的电子云密度远大于 $-\text{C}-$ 周围的, 当遇到 $-\text{NH}$ 基团时, O 吸引 H , C 易与 N 上孤对电子成键, 进而形成 $\text{C}-\text{N}$ 键及羟基 $-\text{OH}$, 从而导致环氧基倾向于开

环。由于 $\text{C}-\text{Cl}$ 基的活性相比环氧基更大, 以上的两种反应中类取代反应优先发生, 如图 3 反应 b 所示。

环氧化反应中, 环氧氯丙烷上 $\text{C}-\text{Cl}$ 基先与聚间苯二胺发生类取代反应; 由于环氧氯丙烷过量必然导致环氧氯丙烷上其中的环氧基团未被活化, 加入三乙烯四胺等胺化剂时, 环氧基团与胺基反应, 将整个多胺分子嫁接在聚间苯二胺高分子链上, 形成胺化聚间苯二胺, 达到胺化目的, 如图 3 反应 c 所示。

3 结论

1) 采用化学氧化法制备了聚间苯二胺, 并对其进行胺化改性研究。优化改性条件为: 以 DMSO 为胺化溶剂, 控制其用量为 5 mL; 以三乙烯四胺为胺化剂, 控制聚间苯二胺与三乙烯四胺的摩尔比为 1/3; 胺化反应温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。胺化产物产率可达到 114%。

2) 与未改性聚间苯二胺相比, 胺化改性后的聚间苯二胺脱除硫酸根离子的性能得到大幅提升, 在本研究吸附条件下, 其吸附量达到了 187.5 mg/g , 优于目前文献报道的各类吸附剂的吸附性能, 表明胺化改性的聚间苯二胺是一类优异的硫酸根离子吸附剂。

3) 聚间苯二胺胺化改性有利于降低其溶剂溶解性, 并在 $40\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内提高其热稳定性。

REFERENCES

- [1] 周集体, 谭 靓, 曲媛媛, 童 健, 李昂. 化学沉淀-生物法处理难降解制药废水的实验研究[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2007, 23(4): 655-659.
ZHOU Ji-ti, TAN Liang, QU Yuan-yuan, TONG Jian, LI Ang. Treatment of xanthine synthesis wastewater with chemical deposition-biotreatment technics [J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2007, 23(4): 655-659.
- [2] SILVA A J, VARESCHE M B, FORESTI E, ZAIAT M. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor [J]. Process Biochemistry, 2002, 37(9): 927-935.
- [3] HAGHSHEENO A R, MOHEBBI A, HASHEMIPOURA H, SARRAFIA A. Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 961-966.
- [4] 王海鹰, 彭小玉, 王云燕, 柴立元, 舒余德. 采用复盐法脱除工业废水中的硫酸根[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(2): 434-439.
WANG Hai-ying, PENG Xiao-yu, WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan, SHU Yu-de. Removal of sulfate from industry wastewater by double salt method [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(2): 434-439.
- [5] 王广兴, 郭连才. 盐水中硫酸根的脱除技术[J]. 中国氯碱, 2006(8): 5-7.
WANG Guang-xing, GUO Lian-cai. Removal technology of sulfate anion in brine system [J]. China Chlor-Alkali, 2006(8): 5-7.
- [6] BENATTI C T, TAVARES C R G, LENZI E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 504-511.
- [7] BÓDALO A, GÓMEZ J L, GÓMEZ E, LEÓN G, TEJERA M. Reduction of sulphate content in aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes [J]. Desalination, 2004, 162(10): 55-60.
- [8] BASHA C A, SELVI S J, RAMASAMY E, CHELLAMMAL S. Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 141(1-3): 89-98.
- [9] 李二平, 闵小波, 舒余德, 杨少辉, 柴立元. 内聚营养源SRB污泥固定化处理含锌及硫酸根废水[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(6): 1522-1527.
LI Er-ping, MIN Xiao-bo, SHU Yu-de, YANG Shao-hui, CHAI Li-yuan. Treatment of wastewater containing zinc and sulfate ion in immobilized beads of SRB sludge with inner cohesive carbon source [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(6): 1522-1527.
- [10] 孙 进, 王志国, 李龙海. 针铁矿吸附水中硫酸根离子的试验研究[J]. 黄金, 2005, 26(3): 43-45.
SUN Jin, WANG Zhi-guo, LI Long-hai. Removal of sulfate from aqueous solutions adsorbed on goethite [J]. Gold, 2005, 26(3): 43-45.
- [11] 刘海成, 刘 健. 粉煤灰合成沸石吸附硫酸盐条件优化试验研究[J]. 煤矿环境保护, 2009, 15(4): 101-103.
LIU Hai-cheng, LIU Jian. Experimental study on the optimization condition of adsorbing sulphate by synthesized zeolite with fly ash [J]. Coal Mine Environmental Protection, 2009, 15(4): 101-103.
- [12] TOLEDO B, UTRILLA J R, GARCIA M A F, CASTILLA C M. Influence of the oxygen surface complexes of activated carbons on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: Effect of sodium chloride and humic acid [J]. Carbon, 1994, 32(1): 93-100.
- [13] 冯智宇, 冯青琴. 介孔纳米 γ - Al_2O_3 的制备及其对硫酸根离子的吸附性能研究[J]. 河南科学, 2009, 27(8): 924-927.
FENG Zhi-Yu, FENG Qing-Qin. Preparation of the mesoporous nanocrystal γ - Al_2O_3 powders and adsorption behavior research to SO_4^{2-} [J]. Henan Science, 2009, 27(8): 924-927.
- [14] BALARAMA KRISHNA M V, KARUNASAGAR D, RAO S V, ARUNACHALAM J. Preconcentration and speciation of inorganic and methyl mercury in waters using polyaniline and gold trap-CVAAS [J]. Talanta, 2005, 68(2): 329-335.
- [15] ANSARI R. Application of polyaniline and its composites for adsorption/recovery of chromium (VI) from aqueous [J]. Acta Chimica Slovenica, 2006, 53(1): 88-94.
- [16] WANG J J, JIANG J, HU B, YU S H. Uniformly shaped poly(p-phenylenediamine) microparticles: Shape-controlled synthesis and their potential application for the removal of lead ions from water [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(7): 1105-1111.
- [17] ZHANG L Y, CHAI L Y, LIU J, WANG H Y, YU W T, SANG P L. pH manipulation: A facile method for lowering oxidation state and keeping good yield of poly(m-phenylenediamine) and its powerful Ag^+ adsorption ability [J]. Langmuir, 2011, 27(22): 13729-13738.
- [18] KARTHIKEYAN M, SATHEESHKUMAR K K, ELANGO K P. Removal of fluoride ions from aqueous solution by conducting polypyrrole [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/3): 300-305.
- [19] 李冬梅, 王海增, 王立秋, 赵正鹏. 焙烧水滑石吸附脱除水中硫酸根离子的研究[J]. 矿物学报, 2007, 27(2): 109-114.
LI Dong-mei, WANG Hai-zeng, WANG Li-qiu, ZHAO Zheng-peng. Removal of sulfate from aqueous solution by adsorption of it on layered double hydroxides [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(2): 109-114.
- [20] 刘桂荣, 廖立兵. 柱撑蒙脱石吸附水中硫酸根离子的实验研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 470-472.

- LIU Gui-rong, LIAO Li-bing. Removal of sulfate from aqueous solution by adsorption on pillared montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2001, 21(3): 470–472.
- [21] NAMASIVAYAM C, SANGEETHA D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water [J]. *Desalination*, 2008, 219(1/3): 1–13.
- [22] KOLICS A, POLKINGHORNE J C, WIECKOWSKI A. Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(18): 2605–2618.
- [23] SAG Y, AKTAY Y. Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin [J]. *Process Biochemistry*, 2000, 36(1/2): 157–173.
- [24] MORET A, RUBIO J. Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(8): 715–722.
- [25] LI X G, HUANG M R, YANG Y. Synthesis and characterization of o-phenylenediamine and xylylene copolymers [J]. *Polymer*, 2001, 42(9): 4099–4107.
- [26] 张理源, 柴立元, 王海鹰, 刘 晴, 谭鑫波. 高分子聚胺 PED 的合成及废水硫酸根的吸附性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2010, 41(2): 422–427.
- ZHANG Li-yuan, CHAI Li-yuan, WANG Hai-ying, LIU Qing, TAN Xin-bo. Synthesis of polyamine macromolecule PED and its adsorption in sulfate wastewater [J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2010, 41(2): 422–427.

(编辑 何学锋)