

科学研究

季铵化壳聚糖-硅酸乙酯有机-无机杂化膜的制备及其吸附性能研究

万贺廷 王吉林* 王璐璐 封瑞江

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部石油化工学院,抚顺 113001)

摘 要 以季铵化壳聚糖(QCS)和正硅酸乙酯(TEOS)为原料,借助交联剂戊二醛(GA),通过溶胶-凝胶法制得有机-无机 QCS/TEOS 杂化膜,并考察其对罗丹明 B(RB)的吸附效果。结果表明:当温度为 40℃、吸附时间为 20min、溶液 pH=6、TEOS 用量为 20%(wt,质量分数)、RB 初始浓度为 8mg/L 条件下,QCS/TEOS 杂化膜对 RB 的吸附效果最好,吸附量达到 3.402mg/g。

关键词 季铵化壳聚糖,正硅酸乙酯,溶胶-凝胶法,吸附,罗丹明 B

Adsorption ability of quaternized chitosan tetraethoxysilane hybrid membrane for rhodamine

Wan Heting Wang Jilin Wang Lulu Feng Ruijiang

(School of Petroleum and Chemical Technology, College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Organic-inorganic hybrid membranes were synthesized with quaternized chitosan (QCS) and tetraethoxysilane(TEOS) through crosslinked glutaraldehyde(GA) and the method of sol-gel reaction, and studied the adsorption ability for Rhodamine B(RB). The results showed that the optimum adsorption condition was that the adsorption temperature was 40℃, the adsorption time was 20min, the solution pH value was 6, the ethyl silicate dosage was 20(wt)% and the initial concentration of RB was 8mg/L. Under the aforementioned conditions, RB adsorption capacity of membrane reached 3.402mg/g.

Key words quaternized chitosan, tetraethoxysilane, sol-gel method, adsorption, Rhodamine B

染料废水处理的常用方法有吸附法和膜分离法等^[1],其中膜处理技术是当今社会的一大热点。膜分为有机高分子膜和无机膜,其中有机高分子膜通常具有良好的柔韧性、选择渗透性等优点;但热力学稳定性、耐酸碱性差,易溶胀。无机膜稳定性好、机械强度高、易于再生,但选择性、柔韧性差,应用受到限制^[2]。有机-无机杂化膜,可以结合二者的优良性能,既有高渗透选择性,又具有柔性、强度好和耐老化等特性,日益成为膜研究领域的热点^[3]。有机-无机杂化膜的制备过程中,可以借助有机反应引入特定的基团,改善膜的某些性能,同时无机元素的引入,使膜材料的稳定性和韧性等指标的调控性也得

到了明显改善^[4]。

本研究将带有正电荷的季铵基团接枝到壳聚糖(CS)的骨架上,由此得到携带正电荷基团的季铵化壳聚糖(QCS),并以此膜为制膜基材,将其与正硅酸乙酯(TEOS)进行复合,进行有机-无机杂化,制成表面带有正电荷的有机-无机杂化吸附膜材料,考察其对吸附罗丹明 B(RB)的应用潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CS、RB、戊二醛(GA)、无水乙醇、异丙醇、乙酸、盐酸、正硅酸乙酯(TEOS),均为分析纯,国药集团

基金项目:辽宁省科技厅博士启动项目(20141126);辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2013153);抚顺市科学技术发展资金计划项目(20141115);辽宁石油化工大学博士启动基金(2013XJJ-006)

作者简介:万贺廷(1991-),男,硕士,主要研究方向为聚合物电解质。

联系人:王吉林(1978-),男,博士,副教授,主要从事聚合物电解质研究。

化学试剂有限公司;2,3-环氧丙基三甲基氯化铵,山东东营国丰精细化学品有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet IS5 型),美国尼高力公司。

1.2 QCS/TEOS 杂化膜制备

称取一定质量的 QCS^[5] 粉末溶于 2%(体积分数)的醋酸溶液中,室温下搅拌、溶解后加入一定比例的 TEOS(以无水乙醇为溶剂),以盐酸为催化剂,再滴加 1.0%(体积分数)的交联剂-戊二醛。室温下搅拌 1h,然后超声波振荡 30min。将制得的膜溶液静置脱泡,采用流延法浇铸成膜。自然风干后,即制得均质透明的 QCS/TEOS 杂化膜。根据 TEOS 用量的不同,命名为 T-X,(X 表示膜中 TEOS 用量)。

1.3 吸附量计算

称取一定质量的 QCS/TEOS 膜置于烧杯中,向烧杯中加入一定体积、浓度的 RB 水溶液,吸附一定时间后。测定 RB 的浓度并根据公式(1)计算膜的吸附量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附量,mg/g; C_0 为 RB 的初始质量浓度,mg/L; C_e 为吸附后 RB 质量浓度,mg/L; V 为 RB 溶液的体积,mL; m 为膜质量,g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

不同 TEOS 用量的 QCS/TEOS 膜、CS 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,965、1475 和 1644 cm^{-1} 处的吸收峰是季铵基团中 C—N 的伸缩振动峰,表明季铵基团已成功接枝到 CS 分子上;1048 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si—O—C 的伸缩振动引起的;1135 cm^{-1} 的强吸收峰为 C—O—C 的伸缩振动引起的;2847 cm^{-1} 处为—CH₂ 键伸缩、弯曲振动所引起的谱带^[6],表明 CS 存在并成功的接枝了 SiO₂;3356 cm^{-1} 左右的吸收峰主要是材料表面的一OH 或表面吸附水—OH 的对称伸缩振动^[7]。

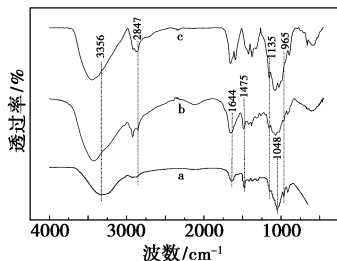


图 1 不同 TEOS 用量的 QCS/TEOS 膜、CS 的 FT-IR 谱图
(a: T=20, b: T=0, c: CS)

2.2 温度对吸附量的影响

在吸附时间为 20min、pH=6、TEOS 用量为 20%(wt,质量分数,下同)、RB 初始浓度为 8mg/L 的条件下,不同温度对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响见图 2。从图可以看出,当温度小于 40℃ 时,随着温度逐渐升高,QCS/TEOS 对 RB 的吸附量逐渐增大,温度达到 40℃ 时,吸附量达到最高值为 3.402mg/g,此后随着温度继续升高,吸附量反而减少。这是由于温度升高导致分子运动加剧,化学吸附增强,有利于吸附的正向进行,随着温度继续升高,吸附量有所减少,是由于温度的升高,抑制了吸附速度,致使脱附速度占优,平衡向脱附的方向移动,导致吸附量减少。实验结果表明吸附温度最佳为 40℃。

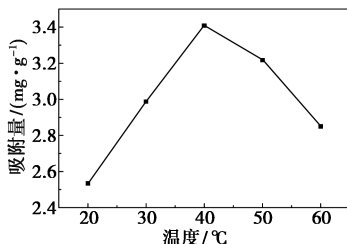


图 2 温度对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响

2.3 吸附时间对吸附量的影响

在温度为 40℃、pH=6、TEOS 用量为 20%、RB 初始浓度为 8mg/L 的条件下,吸附时间对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响见图 3。从图可以看出,随着时间的增加 QCS/TEOS 对 RB 的吸附量逐渐上升,当吸附时间在 20min 时吸附量达到 3.402mg/g,20min 后,吸附量趋于平缓,此时吸附已经达到了平衡。这是因为 20min 前 QCS/TEOS 的活性吸附位点相对较多,吸附能力比较强,吸附量会持续增加,在 20min 后活性位点不足,达到了动态的平衡,使吸附量保持稳定。实验结果表明较适宜的吸附时间为 20min。

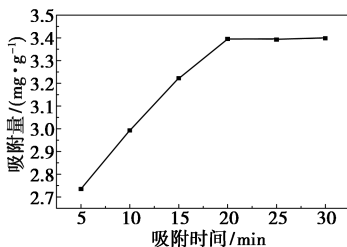


图 3 吸附时间对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响

2.4 pH 对吸附量的影响

在温度为 40℃、吸附时间为 20min、TEOS 用量为 20%、RB 初始浓度为 8mg/L 的条件下,pH 对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响见图 4。从图可以看

出,QCS/TEOS 对 RB 的吸附量随着 pH 的不同而有明显的变化,随着 pH 的增加吸附量增加,当 $\text{pH}=6$ 时,吸附量最大达到 3.402mg/g ,此后随着 pH 的增大,吸附量略有降低。在 pH 低于 6 时,RB 分子保持在单体形式且很容易进入到膜的空隙结构,吸附量会随着 pH 增加而增加。而 pH 大于 6 时,吸附量反而减少,这是因为当 pH 大于 6 时,水溶液中的 RB 以两性离子形式存在,增加了 RB 的团聚,很难进入到膜的空隙结构中,并且 RB 分子之间的排斥力大于吸引力。实验结果表明较适宜的 pH 为 6。

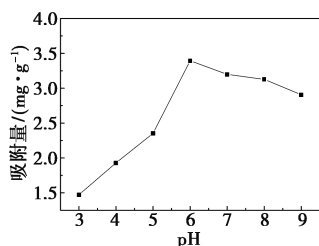


图 4 pH 对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响

2.5 TEOS 用量对吸附量的影响

在温度为 40°C 、吸附时间为 20min、 $\text{pH}=6$ 、RB 初始浓度为 8mg/g 的条件下,TEOS 用量对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响见图 5。从图可以看出,QCS/TEOS 对 RB 的吸附量随着 TEOS 用量的增加吸附量持续增加,当 TEOS 用量为 20% 时,吸附量最大达到 3.402mg/g 。因为 QCS/TEOS 具有紧密的膜结构,能够加强对 RB 的吸附作用和基团的相互吸引,当 TEOS 用量超过 20% 时,吸附量反而降低,这是由于过多的 TEOS 不能很好地与 QCS 结合,脱落于溶液中,而且提高 TEOS 会拉近它们之间的距离,增加了它们之间的团聚概率,致使吸附能力降低。实验结果表明最佳的 TEOS 用量为 20%。

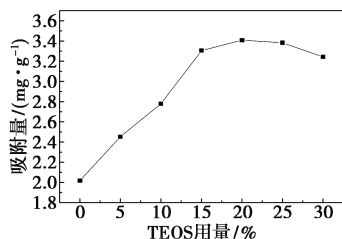


图 5 TEOS 用量对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响

2.6 RB 初始浓度对吸附量的影响

在温度为 40°C 、吸附时间为 20min、 $\text{pH}=6$ 、TEOS 用量为 20% 的条件下,RB 初始浓度对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响见图 6。从图 6 可以看出,

QCS/TEOS 对 RB 的吸附量随着 RB 初始浓度的增加,吸附量增大^[8],当 RB 初始浓度为 8mg/L 时,吸附量最大达到 3.402mg/g ,此后随着 RB 初始浓度的增加,吸附量略有下降。这是因为吸附作用,主要是 QCS/TEOS 膜上的正电基团与 RB 两性离子基团结合,RB 初始浓度的增加会使膜上活性位点变少,分子之间的相互排斥力占优。实验结果表明 RB 初始浓度最佳为 8mg/L 。

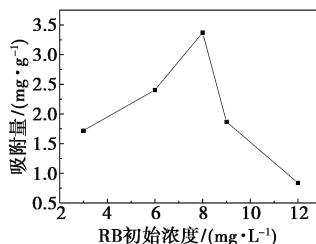


图 6 RB 初始浓度对 QCS/TEOS 吸附 RB 的影响

3 结论

季铵基团的引入使得季铵化壳聚糖的骨架中带有荷正电的季铵基团,该基团对罗丹明 B 染料的吸附起到了积极的作用。正硅酸乙酯的引入同样对改善染料在复合膜表面的吸附过程,起到了积极的推动作用。在一定的范围内,随着正硅酸乙酯的增加,染料分子在膜结构表面的吸附量逐渐上升。通过条件考察以及吸附性能测试结果表明,本研究合成的有机-无机 QCS/TEO 杂化膜性能优良,在吸附脱除染料等方面具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 王静.粉煤灰颗粒吸附材料的制备及其吸附性能的研究[D].青岛:中国海洋大学,2013.
- [2] 田岳林.无机膜与有机膜分离技术应用特性比较研究[J].过滤与分离,2011,21(1):45-48.
- [3] 吴永会.有机-无机杂化阴离子交换膜的制备、表征和应用[D].合肥:中国科学技术大学,2009.
- [4] Shao G N, Hilonga A, Sun J J, et al. Influence of titania content on the mesostructure of titania-silica composites and their photocatalytic activity[J]. Powder Technology, 2013, 233(2): 123-130.
- [5] 张扬,王璐璐,王吉林,等.QPVA/G(8-2-8)/AM 全互穿网络膜的制备及其对 Cr(VI) 的吸附性能研究[J].化工新型材料, 2016, 44(4): 184-186.
- [6] 魏婷,郭卫红,宋丹丹,等. SiO_2 基复合相变材料的制备及性能研究[J].化工新型材料, 2015, 43(2): 60-62.
- [7] 杨靖,许好,李保松,等. Pd/SiO_2 有机-无机薄膜的制备及其在 N_2 气氛中的热稳定性[J].膜科学与技术, 2015, 43(1): 9-13.
- [8] 于艳,熊敏,李仲谨,等. SiO_2 气凝胶对罗丹明 B 的吸附动力学研究[J].化工新型材料, 2014, 42(12): 148-150.

收稿日期:2016-09-29

修稿日期:2017-10-13