

改性 PANF 铁配合物催化降解偶氮染料的研究

王笑笑^a, 陈 涛^{a,b}, 王际平^{a,b,c}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 教育部生态染整工程技术研究中心;

c. 国家纺织与日用化学国际科技合作基地, 杭州 310018)

摘 要: 分别使用多胺类化合物(乙二胺、四乙烯五胺、超支化聚乙烯亚胺)和盐酸羟胺对聚丙烯腈纤维(PANF)进行了改性,将改性 PANF 纱线分别与三氯化铁反应得到 PANFs-Fe,并将其作为催化剂应用于偶氮染料活性红 195 的催化降解反应中。通过增重率、有机元素分析、SEM、XRD 及 FTIR 对改性 PANF 进行了表征,利用 EDS 对 PANF 铁配合物中的铁含量进行了分析,并对 PANFs-Fe 去除染料的方式及效率进行了探讨。结果表明:四种化合物均成功地对 PANF 进行了改性。其中,盐酸羟胺改性 PANF 易与金属铁离子络合形成稳定的铁配合物,铁含量达到 11.59%,对染料催化降解具有较高的活性,50 min 降解率可以达到 90%以上,循环利用 3 次后,仍具有较高催化活性。

关键词: 多胺;盐酸羟胺;改性 PANF;PANFs-Fe;染料降解

中图分类号: TS195.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 04-0515-06 **引用页码:** 070106

0 引 言

在印染工业中,棉织物染色和印花使用大量的活性染料,生产加工过程中会产生大量印染废水。目前,工业印染废水处理有物理法和化学法。最常见的物理方法是吸附法,但是往往会造成二次污染,有一定的局限性。化学方法主要将染料降解为小分子物质,便于分离和去除,通常也会与物理方法相结合,得到更好的效果^[1-2]。常用化学方法是 Fenton 法, Fenton 试剂对印染污水的处理效果较为显著,因而得到广泛关注。Fenton 试剂是由双氧水(H_2O_2)和 Fe^{2+} 混合而成的一种强氧化剂,其中 H_2O_2 被 Fe^{2+} 催化分解产生具有高反应活性氧化电位为 2.8V 的羟基自由基($\cdot OH$)^[3-6]。羟基自由基具有极强的氧化性可将染料部分或全部氧化为有机小分子。

非均相 Fenton 催化剂通常由铁离子或亚铁离子固定于负载材料表面而成^[7-8],因此在不同 pH 有

机污染物的降解反应中具有较强的适用性、易于分离及二次使用等优点。聚丙烯腈纤维(PANF)是一种来源广泛、成本低廉的合成纤维,抗氧化性好,耐光性优异。而且不同多胺结构改性 PANF 与金属离子配位能够形成具有不同配位结构的金属配合物^[9-13]。本文分别使用 3 种多胺类化合物及盐酸羟胺对 PANF 进行改性,制备了其相应的铁配合物,然后将改性 PANF 的铁配合物催化剂作为非均相 Fenton 反应催化剂应用于偶氮染料降解反应中,考察和比较了多胺类改性 PANF 和盐酸羟胺改性 PANF 的各项性能,及其在正常辐射光条件下对染料的催化去除效果,这对于改性 PANF 铁催化剂的结构优化和性能改善具有重要意义。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

PANF 纱线(市售),乙二胺(ETED)、四乙烯五胺(TEPA)、超支化聚乙烯亚胺(HPEI)、盐酸羟胺、

收稿日期: 2015-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21302170);浙江理工大学化学工程与技术浙江省重中之重学科项目

作者简介: 王笑笑(1989-),女,河南洛阳人,硕士研究生,研究方向为新型染整化学品及绿色合成技术。

通信作者: 王际平, E-mail: jpwang@zstu.edu.cn

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 (上海阿拉丁试剂有限公司), 活性红 195 (天津市三环化学有限公司)。活性红

195 是一种偶氮染料, 常用于棉织物的染色, 其化学结构如图 1 所示。

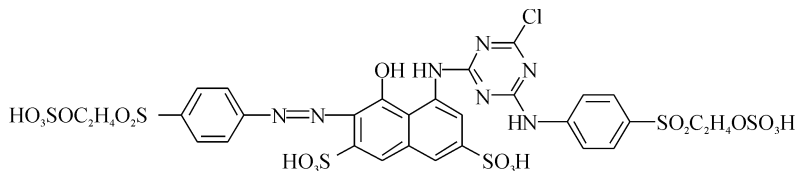


图 1 C. I. 活性红 195 的化学结构

1.2 仪器与设备

Variomicrocube* 型有机元素分析仪 (德国 Elementar 公司), JSM-5610LV 扫描电镜 (日本电子 JEOL 公司), ARLXTRA 型 X 射线衍射仪 (美国热电瑞士 ARL 公司), Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱分析仪 (瑞士 BRUKER 公司), JSM-5610LV 型能谱仪 (日本电子 JEOL 公司), Lambda35 紫外分光光度 (珀金埃尔默仪器上海有限公司)。

1.3 PANF 改性方法

1.3.1 乙二胺改性 PANF

依次将 PANF 纱线 (0.5 g)、乙二胺 (5 mL) 和去离子水 (10 mL) 加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 混合物在充分搅拌下于 100°C 回流反应 4 h。待其降温冷却后, 将混合物过滤并用 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 的热水充分清洗直至其呈中性。然后将改性纤维在 70°C 真空条件下干燥 12 h, 得到乙二胺改性 PAN 纤维, 简称 ED-PANF。

1.3.2 四乙烯五胺改性 PANF

改性过程与乙二胺改性 PANF 类似, 反应温度为 110°C , 得到四乙烯五胺改性 PAN 纤维, 简称 TP-PANF。

1.3.3 超支化聚乙烯亚胺改性 PANF

将 PANF 纱线与超支化聚乙烯亚胺 (HPEI) 以质量比为 1 : 3 加入烧杯中, 加入合适的去离子水保证纤维被水浸没, 室温搅拌 2 h 使 HPEI 全部溶解, 再将混合物转入高温高压染色机反应罐中。在高温高压染色机中, 混合物在 140°C 下反应 3 h 后冷却, 滤出纱线并用 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 的热水充分清洗直至其呈中性。然后将改性纱线在 70°C 真空条件下干燥 12 h, 得到 HPEI 改性 PANF, 简称 PE-PANF, 多胺类反应式如图 2 所示。

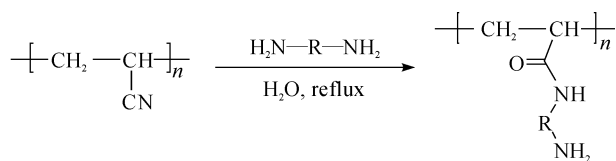


图 2 多胺类化合物改性 PANF

1.3.4 盐酸羟胺改性 PANF

将洗净的 PANF 纱线 2.0 g 置于 200 mL 浓度为 0.4 mol/L 的盐酸羟胺水溶液中, 用氢氧化钠调

节其 pH 为 5.5~6.0, 使 PANF、NaOH 和 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 的质量比为 1.00 : 0.75 : 1.25, 然后在温度为 75°C 和搅拌条件下反应 2 h, 滤出纱线并用乙醇和蒸馏水反复洗涤后烘干得盐酸羟胺改性 PANF, 简称 AO-PANF, 反应如图 3 所示。

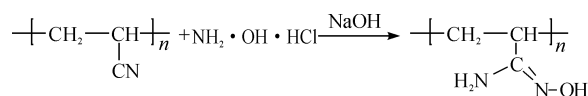


图 3 盐酸羟胺改性 PANF

1.4 配位反应

将 4 种改性纱线 ED-PANF、TP-PANF、PE-PANF、AO-PANF 浸没在浓度 0.1 mol/L 的氯化铁水溶液里, 在 25°C 条件下充分搅拌 24 h, 取出之后用蒸馏水和乙醇反复洗涤至无氯离子后烘干, 得到 4 种纤维状的改性 PANF 纱线铁配合物, 对应于 4 种改性纤维分别用 Fe-ED-PANF、Fe-TP-PANF、Fe-PE-PANF、Fe-AO-PANF 表示。通过 EDS 表征方法, 可以测得络合物中铁的含量。

1.5 染料降解

将改性 PANF 铁配合物催化剂 0.5 g 浸入 50 mL 活性红 195 浓度为 60 mg/L 和 H_2O_2 浓度为 3.0 mmol 的水溶液中, 调节 pH 值为 6.0, 在室温条件下反应, 每隔 5 min 取出染液少许^[14], 使用分光光度计在染料的最大吸收波长处 (532 nm) 测定吸光度, 并通过标准曲线法计算残余染液浓度 (C_{RR195})。

2 结果与讨论

2.1 改性 PANF 的增重率

胺类改性原料接到 PANF 上的有效率以 PANF 改性后增加的重量为依据。增重率的计算方法如下:

$$W_i/\% = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100 \quad (1)$$

式中: W_i 为增重率; W_0 为改性反应前 PANF 的干重; W_1 为改性反应后改性 PANF 的干重。

由 4 种不同改性原料经过不同改性方法获得的改性 PANF 的增重率如表 1 所示, 发现多胺类化合物和盐酸羟胺均可以有效地对 PANF 进行改性。其中, 较小分子乙二胺改性 PANF 获得的增重率相

对较低,为 22.78%,而四乙烯五胺和超支化聚乙烯胺均可以获得近 50%的增重率,经盐酸羟胺改性的 PANF 增重率达到 30.28%。

表 1 改性纤维增重率和元素含量

试样	增重率/%	氮/%	碳/%	氢/%
PANF	—	23.46	65.56	5.70
ED-PANF	22.78	17.98	50.62	7.13
TP-PANF	53.41	20.06	52.94	7.42
PE-PANF	48.42	19.84	55.99	6.81
AO-PANF	30.28	22.50	48.85	6.51

2.2 改性 PANF 的有机元素分析

改性 PANF 的氮、碳、氢元素含量由有机元素分析仪测得,如表 1 所示。对比原样发现,多胺化合物改性后 PANF 纤维碳、氮、氢含量发生明显变化。其中碳元素含量降低,而氢元素含量有所增加,忽略 PANF 中第二、第三单体的影响,这可能是与两方面的原因^[15]有关,一是氰基转化为酰胺基,引入了氧元素,二是引入改性的多胺类化合物含有较少的碳元素,而含有较多的氢元素。除了碳和氢元素含量

的变化外,氮元素的含量也有不同程度的降低,这可能是因为氰基转化为酰胺基的过程中失去了一个氮原子,在实际改性反应过程中,一个多氨分子可能与多个氰基反应,释放多个氮原子。盐酸羟胺改性 PANF 引入氮、氧和氢元素,因此碳的含量有所下降,然而氮和氢的含量有所增加。

2.3 改性 PANF 的 SEM 分析

由不同改性原料经过不同改性方法获得的改性 PANF 的形貌有所不同,改性前后 PANF 的扫描电镜图如图 4 所示。通过电子扫描镜图像可清楚地看出,原样 PANF 表面十分平滑,而经多胺和盐酸羟胺改性后的 PANF 表面明显变得粗糙且凹凸不平,某些部位甚至出现破损。这是由于 3 种改性原料胺类是强碱性化合物,在高温反应条件下侵蚀 PANF,对纤维表面造成了一定的损伤。另外,改性 PANF 对比于未改性 PANF,发现其直径显著增加,这是由于胺类原料接到 PANF 表面上,使其发生膨胀,直径增大。

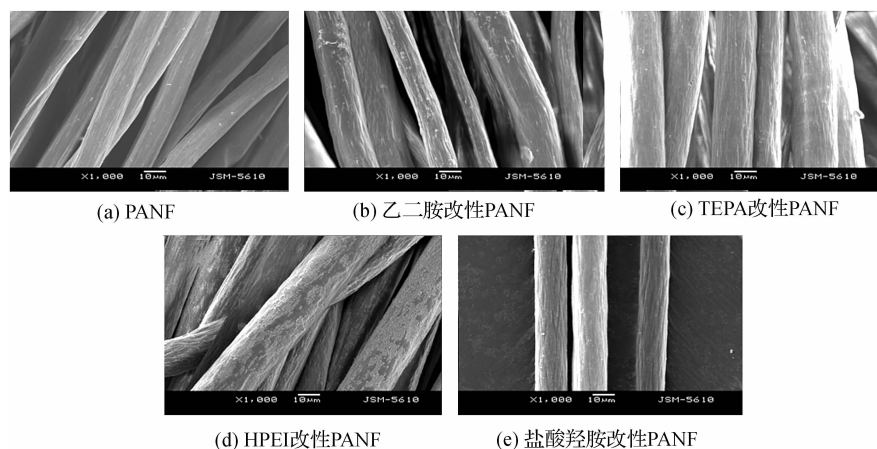
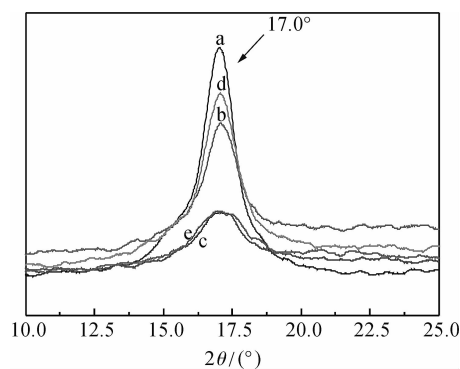


图 4 改性前后 PANF 的 SEM 图

2.4 改性 PANF 的 XRD 分析

X-射线衍射用来表征 PANF 改性前后纤维内部结构的变化。改性前后纤维的 X-射线衍射图如图 5 所示。从图 5 中发现,原样 PANF 在 $2\theta=17^\circ$ 处显示很强的一个吸收峰^[16],这个特征吸收峰代表 PANF(100)内结晶区结构的 X-射线吸收峰。而改性后的 PANF 在 $2\theta=17^\circ$ 处的吸收峰都有了明显的减弱。这说明改性后,PANF 的部分内结晶区受到一定程度的破坏,这是由于改性反应过程中,纤维分子链间极性作用减弱。从峰形的减弱程度来看,四乙烯五胺和盐酸羟胺改性的 PANF 减弱程度最大,而乙二胺和超支化聚乙烯胺改性 PANF 的减弱程度相差不大,说明四乙烯五胺和盐酸羟胺改性的 PANF 的内结晶区结构受到的破坏最大。这与其增

重率的大小有直接的关系,同时还受到改性反应条件,改性原料碱性强弱等因素的影响。



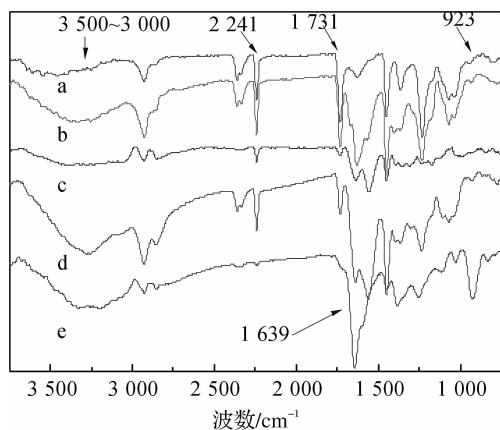
a. PANF; b. 乙二胺改性 PANF; c. TEPA 改性 PANF;
d. HPEI 改性 PANF; e. 盐酸羟胺改性 PANF

图 5 改性前后 PANF 的 XRD 图

2.5 改性 PANF 的 FTIR 分析

FTIR 表征改性前后纤维结构的变化如图 6 所示。从图 6 可以看出,原样 PANF 中在 2241 cm^{-1} , 1731 cm^{-1} 分别为 $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ (存在于 PANF 的第二单体) 的伸缩振动吸收峰;相比,多胺化合物改性后的 PANF 的红外光谱中出现一些新的吸收峰,如在 1643 cm^{-1} 处出现的一个很强的吸收峰代表酰胺键中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,它的出现是 PANF 改性成功有力的证据之一。 3300 cm^{-1} 左右出现的宽峰代表胺类改性原料端氨基的伯胺和酰胺键中仲胺的伸缩振动峰; 2928 cm^{-1} 峰代表典型的烷烃 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,既出现在 PANF 红外谱图中,也出现在改性后 PANF 红外谱图中; 2242 cm^{-1} 处的强吸收峰是 PANF 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动峰,多氨化合物改性纤维的红外谱图中皆出现此峰说明只有部分 $\text{C}\equiv\text{N}$ 参与了改性反应。

盐酸羟胺改性 PANF 的红外光谱图明显不同于原样,如图 6 中曲线 e 所示, $\text{C}\equiv\text{N}$ 吸收峰明显减弱, 1639 cm^{-1} 、 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 、 923 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰。其中 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是 NH 和 OH 基团的伸缩振动吸收峰, 1637 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰,而 923 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰^[17],这说明在 PANF 中生成偕胺肟基团。



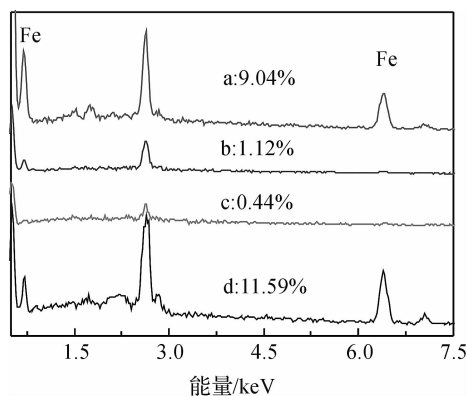
a. PANF, b. 乙二胺改性 PANF, c. HPEI 改性 PANF, d. TEPA 改性 PANF, e. 盐酸羟胺改性 PANF

图 6 改性前后 PANF 的 FTIR 图

2.6 改性 PANF 铁配合物的 EDS 分析

EDS 能谱分析改性纤维铁配合物中铁的含量,结果如图 7 所示。结果表明多胺类化合物改性 PANF 测试到铁的含量明显少于盐酸羟胺改性 PANF 络合铁的含量,改性纤维铁配合物含量由高到低依次为: AO-PANF-Fe、ED-PANF-Fe、TP-

PANF-Fe、PE-PANF-Fe。究其原因,多胺类化合物改性 PANF 与铁结合主要是由于氨基的引入有一定的碱性,可以将金属粒子吸附在其表面。因此,铁含量与端氨基含量有一定关系,增重率基本相同的情况下,乙二胺引入更多氨基,故铁含量更多,且不够稳定。而盐酸羟胺改性 PANF 具有偕胺肟基团,可以与三价铁离子形成配位数为 6 的金属配合物,结合更牢固,故铁的含量最多。



a. ED-PANF-Fe; b. TP-PANF-Fe; c. PE-PANF-Fe; d. AO-PANF-Fe

图 7 改性 PANF 铁配合物的 EDS 谱图

2.7 改性纤维铁配合物对活性红 195 的催化降解研究

为研究不同改性 PANF 的结构与其铁配合物与偶氮染料去除作用的关系,将 PANs-Fe 置于 60 mg/L 活性红 195 染液中,在 H_2O_2 存在下进行催化降解反应,每隔 5 min 测试染液的吸光度,染液吸光度与反应时间的关系如图 8 所示。从图 8 可以明显看出,活性红 195 在 532 nm 处有最大吸收,4 种改性 PANF 中,随着反应时间增长,吸光度逐渐变小。ED-PANF-Fe 和 TP-PANF-Fe 去除染料时, 5 min 吸光度有明显下降,之后速率明显减缓, 50 min 后,脱色率达到 90% 。而 PE-PANF-Fe 与染料作用时,吸光度也有所下降,但下降速度很慢, 50 min 后脱色率仅为 20% 左右;由此可以看出前三者改性纤维铁络合物除去染料主要是吸附作用。而对于 AO-PANF-Fe,由图 8(d) 看出,吸光度随时间有规律的下降, 50 min 后, 532 nm 处无明显吸收峰,说明活性红 195 被全部降解,重复利用三次以后染料降解率仍可达到 90% 以上。由此可见,盐酸羟胺改性的 PANF 纤维由于在其表面形成了偕胺肟基团,能与 Fe^{3+} 形成稳定的配合物,因此相对于多胺类化合物改性可以形成更稳定、催化活性更高的铁配合物。

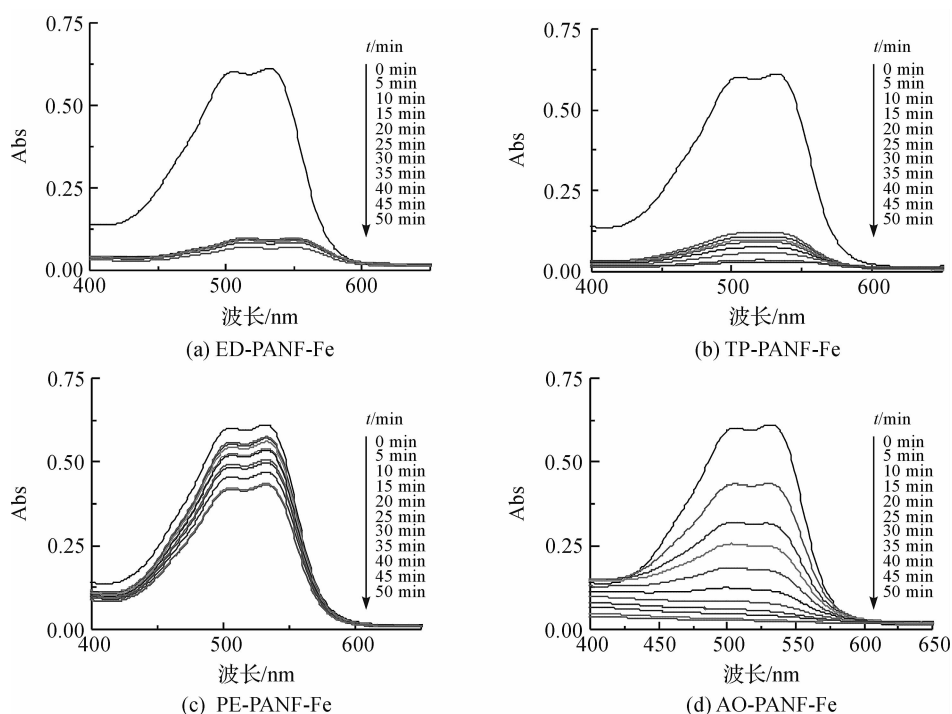


图8 改性 PANF 铁配合物在 H_2O_2 存在下催化降解活性红 195 的 UV-vis 光谱(每 5min 测试一次染液吸光度)

3 结 论

a) 利用乙二醇胺、四乙烯五胺、超支化聚乙烯亚胺以及盐酸羟胺成功对 PANF 进行了改性,分别通过增重率、SEM、XRD、FT-IR 对经过改性的 PANF 进行了表征。PANF 经多胺类化合物改性引入了较多的氨基,而经盐酸羟胺改性产生偕胺肟基团。

b) 改性的 PANF 与三价铁离子络合,可以得到其相应的铁配合物。EDS 表征可以看出,经盐酸羟胺改性 PANF 铁配合物中铁含量最多,且配位最为稳定,催化降解活性红 195 活性最高。

参考文献:

- [1] 陈文松,韦朝海. Fenton 氧化-混凝法处理印染废水的研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(4): 39-41.
- [2] 王绍温,陈胜,孙德智. 物化法处理印染废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2010, 30(1): 8-12.
- [3] 韩振邦,董永春,马斌,等. 不同 PAN 纤维铁配合物光催化偶氮染料降解反应[J]. 太阳能学报, 2011, 32(3): 408-415.
- [4] 董永春,杜芳,韩振邦. 改性 PAN 纤维与铁离子的配位结构及其对染料降解的催化作用[J]. 物理化学学报, 2008, 24(11): 2114-2121.
- [5] 胡杨,易世雄,孙胜,等. 羊毛铁配合物的配位反应及其氧化降解作用[J]. 西安工程大学学报, 2014, 28(4): 406-412.
- [6] 黄应平,刘德富,张水英,等. 可见光/Fenton 光催化降解有机染料[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(12): 2273-2278.
- [7] 赵雪婷,董永春,程博闻,等. 不同直径改性 PAN 纳米纤维膜与 Fe^{3+} 的配位反应及其配合物对有机染料降解的催化性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(12): 2513-2522.
- [8] 韩振邦,董永春,刘春燕. 改性 PAN 纤维与 Fe^{3+} 的配位反应及配合物的催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(5): 986-993.
- [9] 赵中谣,韩杰. 聚丙烯腈的研究现状[J]. 黑龙江科技信息, 2009(15): 50-50.
- [10] 杨丹,王金淳,蔡萍莉,等. 功能聚丙烯腈纤维的研究进展[J]. 宁波化工, 2012, 1(1): 11-14.
- [11] 朱锐钿,严玉蓉,詹怀宇,等. 聚丙烯腈纤维的化学改性[J]. 化纤与纺织技术, 2007(1): 16-20.
- [12] YU L, YAN D, SUN G, et al. Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogel fibers based on hydrolyzed-polyacrylonitrile/soy protein[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(2): 1100-1108.
- [13] MOROI G, BILBA D, BILBA N. Thermal degradation of mercury chelated polyacrylamidoxime[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(2): 207-214.
- [14] 王志超,董永春,韩振邦. 改性 PAN 纤维铁配合物暗态催化偶氮染料降解反应[J]. 纺织学报, 2011, 32(2): 88-95.
- [15] WANG M L, JIANG T T, LU Y, et al. Gold

- nanoparticles immobilized in hyperbranched polyethylenimine modified polyacrylonitrile fiber as highly efficient and recyclable heterogeneous catalysts for the reduction of 4-nitrophenol [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(19): 5923-5933.
- [16] LI G, XIAO J, ZHANG W. Knoevenagel condensation catalyzed by a tertiary-amine functionalized polyacrylonitrile fiber[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(7): 1828-1836.
- [17] DONG Y, HAN Z, LIU C, et al. Preparation and photocatalytic performance of Fe (III)-amidoximated PAN fiber complex for oxidative degradation of azo dye under visible light irradiation[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(10): 2245-2253.

Study on Catalytic Degradation of Azo Dyes with Modified PANF Iron Compound

WANG Xiaoxiao^a, CHEN Tao^{a,b}, WANG Jiping^{a,b,c}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education; c. National Base for International Science and Technology Cooperation in Textiles and Consumer-Goods Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polyamine compound (ethylenediamine, tetraethylenepentamine and hyperbranched polyethyleneimine) and hydroxylamine hydrochloride were used to modify polyacrylonitrile fiber (PANF). The modified PANF fibers reacted with FeCl_3 respectively to produce PANFs-Fe, and PANFs-Fe as the catalyst was applied in catalytic degradation of azo dye reactive red 195. Modified PANF was characterized by weight gain rate, organic element analysis, SEM, XRD and FTIR; EDS was applied to analyze the iron content of PANFs-Fe, and the dye removal methods and efficiency by PANFs-Fe were also discussed. The results show that the four compounds successfully modify PANF. PANF modified by hydroxylamine hydrochloride is easy to complex with metallic iron ion to form stable iron compound; the iron content reaches 11.59%; it has high activity for catalytic degradation of dyes; the degradation rate at 50min can reach 90%; after cyclic utilization for 3 times, it still has high catalytic activity.

Key words: polyamines; hydroxylamine hydrochloride; modified PANF; PANFs-Fe; dye degradation

(责任编辑: 许惠儿)