

辐射接枝法制备氧肟化超高分子量聚乙烯及其 重金属吸附性能

郝杏芳¹ 咸春颖¹ 王衡东² 沈丽¹

¹(东华大学化学与化工学院 上海 201620)

²(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201821)

摘要 采用⁶⁰Co- γ 预辐射接枝法将丙烯酸和丙烯酰胺先后接枝于超高分子量聚乙烯纤维上,随后用羟胺碱溶液对纤维进行氧肟化改性,制备出含氧肟酸基、酰胺基和羧基的超高分子量聚乙烯纤维吸附剂。扫描电子显微镜(SEM)图、傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)谱图和热重曲线均表明,丙烯酰胺和丙烯酸成功接枝到纤维上,且氧肟化反应成功将酰胺基转化为氧肟基。重金属离子吸附性能测试结果表明:所制备的超高分子量纤维吸附剂对Cu(II)、Co(II)、Ni(II)3种重金属离子吸附容量最高可达到318 mg/g、165 mg/g、140 mg/g(吸附质量浓度为500 mg/L,时间为4 h);在竞争吸附实验中,对Cu(II)、Co(II)、Ni(II)离子的去除率分别为99.5%、43.5%、60.5%(Cu(II)、Co(II)、Ni(II)离子初始质量浓度均为200 mg/L,吸附剂用量为3 g/L)。

关键词 超高分子量聚乙烯纤维,预辐照,丙烯酰胺,氧肟酸,重金属离子吸附

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0088

Preparation of hydroxime group-modified ultra-high molecular weight polyethylene fiber adsorbent by radiation-induced graft polymerization and its application to heavy metal ions removal

HAO Xingfang¹ XIAN Chunying¹ WANG Hengdong² SHEN Li¹

¹(College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

²(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201821, China)

ABSTRACT The secondary grafting of acrylic acid and acrylamide onto ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) fibers was accomplished through ⁶⁰Co gamma-ray pre-irradiation, and UHMWPE fiber adsorbents containing hydroxamic, amide, and carboxyl groups were prepared through a hydroxamic reaction. The results of scanning electron microscope (SEM), attenuated total internal reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA) all showed that acrylamide and acrylic acid were successfully grafted onto the fiber and that the hydroxamic reaction successfully converted the amide group into the hydroxamic group. Evaluation of the heavy metal ion adsorption performance indicated that the adsorption capacities of the UHMWPE fiber adsorbent for Cu(II), Co(II), and Ni(II) could reach 318 mg/g, 165 mg/g, and 140 mg/g, respectively (the adsorption concentration was 500 mg/L for 4 h). In the competitive adsorption of copper-cobalt-nickel mixed heavy metal ions, the removal rates of the copper, cobalt, and nickel ions were 99.5%, 43.5%,

第一作者: 郝杏芳,女,1996年10月,2020年6月在安徽工程大学获得学士学位,东华大学硕士研究生在读

通信作者: 沈丽,副教授, E-mail: shenli@dhu.edu.cn

收稿日期: 初稿 2022-08-22; 修回 2022-10-26

First author: HAO Xingfang (female) was born in October 1996, and obtained her bachelor's degree from Anhui Polytechnic University. Now she is a graduate student at Donghua University

Corresponding author: SEHN Li, associate professor, E-mail: shenli@dhu.edu.cn

Received 22 August 2022; accepted 26 October 2022

and 60.5%, respectively (the initial ion concentrations were all 200 mg/L and the amount of adsorbent used was 3 g/L).

KEYWORDS Ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber, Pre-irradiation, Acrylamide, Hydroxamic acid, Heavy metal ion adsorption

CLC TL13

重金属污染对动植物和人类健康构成重大威胁,其治理是国内环境领域的一个重要课题^[1]。目前,废水中重金属离子的处理方法有很多种^[2],其中,吸附法效率高、简单快捷、成本适中、用完可回收^[3],在重金属离子污染的治理上应用广泛^[4]。常用的有机吸附材料通常是通过接枝共聚或化学改性,在基材上引入能够吸附重金属离子的官能团,来合成高分子改性重金属吸附材料^[5]。高分子材料改性方法有很多种,其中,辐射接枝改性操作简单,过程中不需要加入引发剂,室温下即可进行,它可以通过控制吸收剂量、接枝聚合单体浓度等达到所需的接枝率^[6]。对于吸附剂来说,基材的接枝率自然不能太低,这就对基材的强度有一定的要求。在高分子材料中,聚烯烃因其原料多、产量大、成本低、加工简单、综合性能良好,是用作基材较好的选择^[7]。在聚烯烃中,分子量为150万以上的聚乙烯称为超高分子量聚乙烯(Ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE),它具有高比强度、高比模量和优良的耐冲击性、耐腐蚀性以及耐磨性,在高剂量辐射后受损较小^[8],所以能很好地满足后续吸附实验对于强度的要求。因此,辐照接枝改性超高分子量聚乙烯纤维具有稳定性好、吸附性能佳、易于分离、再生性能好等优点,具有广泛的应用前景^[9]。近年来,国内也开展了很多通过辐射接枝制备纤维吸附剂的研究,例如中国科学院上海应用物理研究所吴国忠研究团队,采用电子束预辐射接枝法将丙烯腈与甲基丙烯酸接枝于UHMWPE纤维上,并通过胺脲化反应制备出偕胺脲基吸附材料^[10];利用预辐射接枝技术制备含有季铵盐官能团的超高分子量聚乙烯(UHMWPE-g-P(GMA-co-MA)-TETA-GTA)纤维,研究该纤维对Au(III)的吸附性能^[11]等,都呈现出较好的吸附效果;邢哲等^[12]还探讨了辐射接枝改性对纤维性能的影响。羧基、酰胺基和氧脲基都可以与重金属离子通过络合作用而结合,从而有效吸附重金属离子^[13]。若将三者均引至超高分子量纤维表面,则可制备对重金属具备良好吸附性能的吸附剂。以往的研究多由盐酸羟胺和聚丙烯酰胺凝胶反应来制备含有氧脲基和酰胺

基的重金属吸附剂^[14],均对重金属离子有良好的吸附效果,但凝胶和纤维相比接触面积小,且吸附上去的重金属离子不易洗脱,限制了它的应用。

本研究使用预辐照二次接枝的方法,大幅提高了丙烯酰胺在UHMWPE纤维上的接枝率,再用盐酸羟胺对接枝后的纤维进行氧脲化改性来制备重金属离子吸附材料,并探讨了不同因素对于辐照改性UHMWPE纤维对重金属离子吸附性能的影响。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

UHMWPE纤维的直径是16 μm、线密度为 4×10^{-7} kg/m,购自北京同益中特种纤维科技发展有限公司;丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸羟胺($\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、氯化铜(CuCl_2)、氯化钴(CoCl_2)、氯化镍(NiCl_2)和去离子水等购自国药集团化学试剂有限公司,上述药品均为分析纯。预辐射接枝改性所使用的⁶⁰Co-γ射线源来自于中国科学院上海应用物理研究所,钴源的放射性活度为 5.957×10^{15} Bq。

1.2 氧脲基改性聚丙烯酰胺接枝UHMWPE纤维(UHMWPE-HO)的制备

UHMWPE-HO纤维的制备流程如图1所示。

1.2.1 预辐照改性UHMWPE纤维

取1 g UHMWPE纤维洗净烘干,在空气氛围中采用⁶⁰Co-γ射线对纤维进行预辐照,纤维的吸收剂量为10 kGy。将预辐照后的UHMWPE纤维浸入质量分数为10%的丙烯酸溶液中,抽真空通氮气10 min,循环3次,防止溶液中的氧气把纤维上的自由基淬灭,然后密封试管,放入90 °C恒温水浴中加热反应不同时间,获得不同丙烯酸接枝率的纤维(UHMWPE-g-PAA)。取出接枝纤维,用去离子水反复清洗,去除反应后残留在纤维表面的单体和多余的均聚物,最后将纤维放在真空烘箱处理至完全干燥(60 °C),采用质量法依据公式(1)计算丙烯酸单体的接枝率 D_g 。

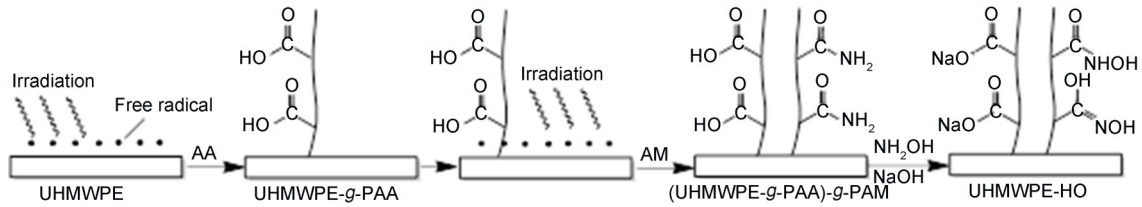


图1 UHMWPE-HO纤维的制备流程
Fig.1 Synthetic route of UHMWPE-HO fiber

将UHMWPE-g-PAA纤维在空气氛围下再次进行预辐照处理,纤维的吸收剂量为100 kGy,然后将纤维浸入质量分数为30%的丙烯酰胺溶液中,重复上述通氮气步骤,密封试管,放入90 °C水浴中加热反应12 h后取出接枝纤维((UHMWPE-g-PAA)-g-PAM),然后重复以上清洗和烘干步骤,并计算丙烯酰胺单体接枝率 D_g ,如公式(1)所示。

$$D_g(\%) = (W_g - W_0) / W_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: W_0 表示原始UHMWPE纤维的质量,g; W_g 表示接枝后UHMWPE纤维的质量,g。

1.2.2 (UHMWPE-g-PAA)-g-PAM纤维的氧化化反应

首先配制质量分数为5%的羟胺水溶液,用质量分数为20%的NaOH水溶液调节盐酸羟胺溶液的pH值至11。采用的(UHMWPE-g-PAA)-g-PAM纤维的丙烯酸和丙烯酰胺的接枝率分别为10%和250%,将该(UHMWPE-g-PAA)-g-PAM纤维置于上述羟胺水溶液中,抽真空充氮气30 min后在60 °C恒温水浴锅中反应2 h,再升温至80 °C反应4 h,将纤维中的酰胺基(-CONH₂)转变为氧肟基(Hydroxamic, HO)。取出纤维在去离子水中清洗干净,并置于60 °C下真空烘干至恒重,用于后续表征测试和吸附性能测试。经过上述氧化化反应后的纤维被命名为UHMWPE-HO。

1.3 表征方法

1.3.1 扫描电子显微镜

SEM S-4800型(Hitachi),真空喷金,观察表面形貌。

1.3.2 傅里叶红外光谱仪

ATR-FTIR DA7440GP型(Swedish Pertent),分辨率4 cm⁻¹,扫描次数32次,扫描范围为500~4 000 cm⁻¹。

1.3.3 热重分析

TGA 800型(Perkin Elmer),氮气氛围,氮气流速是20 mL/min;测试温度范围50~600 °C,升温速

率为10 °C/min。

1.4 吸附实验

本研究中的吸附实验在25 °C水浴中进行,水浴恒温振荡器的转速设置为120 r/min。用ICP-MS测试吸附后的重金属离子浓度。重金属离子的吸附量按照(2)式计算。

$$Q_e = (C_0 - C_t)V / m \quad (2)$$

式中: C_0 为重金属离子起始浓度,mg/L; C_t 为 t 时间时金属离子浓度,mg/L; m 为吸附剂的质量,g; V 为溶液体积,L; Q_e 为吸附量,mg/L。

1.4.1 pH、吸附时间、初始浓度对吸附的影响

使用氯化铜、氯化钴、氯化镍和去离子水分别配制单一重金属离子溶液,用盐酸调节pH。每种重金属离子分别配制三组溶液,第一组改变溶液的pH($C_0=500$ mg/L,饱和吸附),第二组设置不同的吸附时间($C_0=500$ mg/L, pH=7),第三组改变溶液的初始浓度(pH=7,饱和吸附)。以上实验的吸附剂用量均为0.3 g/L。

1.4.2 洗脱次数对吸附的影响

在UHMWPE-HO纤维饱和和吸附后,可以通过酸洗脱再次利用。首先,将纤维在0.1 mol/L硝酸溶液中室温解吸2 h。其次,用0.1 mol/L氢氧化钠溶液中和纤维。最后,用去离子水充分洗涤并于60 °C真空烘干12 h。再按照以上步骤重复重金属离子吸附实验($C_0=500$ mg/L, pH=7),UHMWPE-HO纤维用量为0.3 g/L,在25 °C水浴中震荡吸附至饱和,将纤维重复多次洗脱并吸附,探究洗脱性能。

1.4.3 混合重金属离子的竞争吸附

配制Cu(II)、Co(II)、Ni(II)重金属离子混合溶液,Cu(II)、Co(II)、Ni(II)3种重金属离子质量浓度均为200 mg/L,总质量浓度为600 mg/L,吸附剂用量分别设置为1 g/L、2 g/L、3 g/L,于25 °C水浴中震荡吸附至饱和。

吸附完毕后,依照(3)式对溶液中混合重离子的去除率进行计算。

$$R(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (3)$$

式中： C_0 表示溶液中重金属离子的起始质量浓度，mg/L； C_t 表示吸附某时刻溶液中重金属离子的质量浓度，mg/L。

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE-HO 纤维的制备机理及表征

2.1.1 制备机理

本研究中，将UHMWPE纤维在空气中预辐照，是因为在无氧条件下辐照时，纤维直接被 γ 射线照射，产生更多的辐射裂解，使纤维强度受损较大，且纤维上产生的自由基存活时间较短，辐照后需要立即与单体进行反应^[15]。而UHMWPE纤维在氧气中经预辐照后可生成烷基过氧化物，该烷基过氧化物可以在远离辐照场后，在低温下稳定存在半年左右^[16]。然后将纤维在除氧加热条件下与单体反应，

因为纤维上的烷基过氧化物分解温度为70℃左右，本研究选择在90℃下进行接枝聚合反应，不仅有利于过氧化物分解产生更多的过氧自由基(R-O-O•)引发单体接枝聚合反应，提高接枝率，而且能加速单体在溶液中的扩散速率，从而加快接枝聚合速率^[17]。

采用二次接枝方法制备(UHMWPE-g-PAA)-g-PAM，是由于UHMWPE纤维结晶度高不利于接枝，而丙烯酰胺单体易于均聚，增加了接枝难度，单纯地提高丙烯酰胺单体的浓度或延长反应时间都很难达到较高的接枝率^[18]，如表1中的1~2号样品，接枝率仅为50%左右。当先在纤维上接枝部分丙烯酸时，接枝上的丙烯酸长链对于纤维上的结晶区有一定的破坏作用，更有利于后续丙烯酰胺分子进入到纤维内部进行接枝，从而大幅提高了丙烯酰胺的接枝率，但接枝的丙烯酸过多时，会占据纤维上大部分活性位点，导致后续丙烯酰胺的接枝率下降，如表1中的3~6号样品。

表1 丙烯酰胺单独接枝和二次接枝的接枝率
Table 1 AM grafted alone and AM grafted after AA onto UHMWPE

样品 Sample	1	2	3	4	5	6
首次预辐照的吸收剂量 / kGy	200	200	10	10	10	10
First absorbed dose						
反应时间 / min	/	/	60	80	90	120
Reaction time						
丙烯酸接枝率 / %	/	/	5	10	20	50
D_g of AA						
二次预辐照的吸收剂量 / kGy	/	/	100	100	100	100
Secondary absorbed dose						
丙烯酰胺单体浓度 / %	30	40	30	30	30	30
C_0 of AM						
丙烯酰胺接枝率 / %	23	55	172	250	178	85
D_g of AM						

将(UHMWPE-g-PAA)-g-PAM纤维与羟胺在碱性条件下反应，羟胺与酰胺基发生亲核取代反应的活性要大于羟胺与羧基发生亲核取代反应的活性^[19]。氧肟酸可以由三价铁离子检测，生成棕红色^[14]，由图2可以看出，接枝丙烯酰胺再羟肟化改性后的纤维(UHMWPE-PAM/NH₂OH)成功引入氧肟基，而接枝丙烯酸的纤维(UHMWPE-PAA/NH₂OH)无法被氧肟化。因此，为了增加纤维上氧肟基的含量，可尽可能地提高丙烯酰胺在纤维上的接枝率，使重金属离子吸附效率更高。



图2 (a) UHMWPE-PAA、(b) UHMWPE-PAM、(c) UHMWPE-PAA/NH₂OH、(d) UHMWPE-PAM/NH₂OH和(e) UHMWPE-HO吸附三价铁离子后的图片
Fig.2 Digital images of (a) UHMWPE-PAA, (b) UHMWPE-PAM, (c) UHMWPE-PAA/NH₂OH, (d) UHMWPE-PAM/NH₂OH, and (e) UHMWPE-HO after adsorption of Fe(III) ions

2.1.2 表征

原始 UHMWPE 纤维和接枝改性后的纤维的 SEM 图如图 3 所示。图 3(a)和(a')是原始 UHMWPE 纤维，可以看出，原 UHMWPE 纤维的直径约为 $18\ \mu\text{m}$ ，表面光滑，存在纺丝过程中产生的沿轴向的微凹槽；图 3(b)和(b')是 UHMWPE-HO 纤维，可以看出，接枝改性后的纤维直径明显增加到约 $36\ \mu\text{m}$ ，纤维

表面微凹槽消失，这是因为接枝聚合物链大部分在纤维表面累积，导致微凹槽被覆盖，纤维变粗，同时经过接枝和化学改性后加入了新的基团使纤维表面变得更加粗糙；图 3(c)和(c')为吸附铜离子后的 UHMWPE-HO 纤维，可以看出，纤维表面出现白色反光，由于重金属离子的附着，纤维表面变得更加粗糙且有颗粒感。

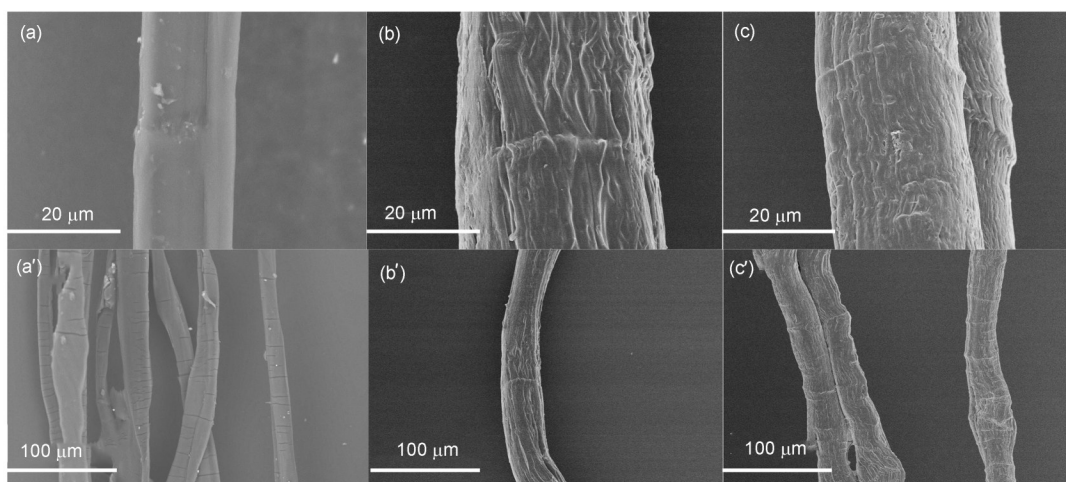


图 3 (a)和(a') UHMWPE 纤维、(b)和(b') UHMWPE-HO 纤维和 (c)和(c') UHMWPE-HO 纤维吸附重金属离子后放大的 SEM 图：(a)、(b)、(c) 放大 2 000 倍，(a')、(b')、(c')放大 400 倍

Fig.3 SEM images of (a) and (a') original UHMWPE fiber, (b) and (b') UHMWPE-HO fiber, and (c) and (c') the Cu (II)-loaded UHMWPE-HO fibers: (a), (b) and (c) magnification 2 000 \times , (a'), (b') and (c') magnification 400 \times

原始 UHMWPE 纤维和接枝改性后的纤维红外光谱如图 4 所示。

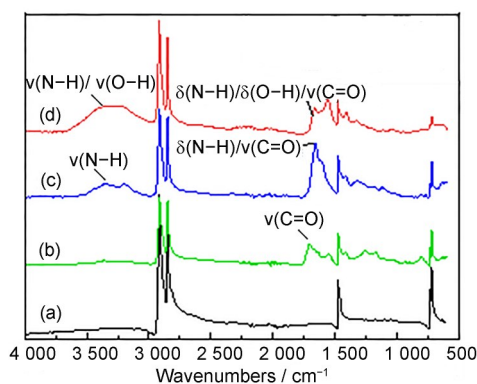


图 4 (a) UHMWPE 纤维、(b) UHMWPE-g-PAA 纤维、(c) (UHMWPE-g-PAA)-g-PAM 纤维和 (d) UHMWPE-HO 纤维的全反射红外谱图

Fig.4 ATR-FTIR spectra of (a) UHMWPE, (b) UHMWPE-g-PAA, (c) (UHMWPE-g-PAA)-g-PAM, and (d) UHMWPE-HO fibers

原始 UHMWPE 纤维只出现了 $-\text{CH}_2-$ 的对称、不对称伸缩振动吸收峰 ($2919\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2835\ \text{cm}^{-1}$) 和弯曲变形振动吸收峰 ($1454\ \text{cm}^{-1}$)；UHMWPE-g-PAA 纤维还出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰 ($1680\sim$

$1630\ \text{cm}^{-1}$)，说明 AA 接枝成功；(UHMWPE-g-PAA)-g-PAM 纤维不仅出现上述吸收峰，而且在 $3500\sim3100\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1655\sim1590\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现吸收峰，应该是 N-H 的伸缩振动和弯曲振动引起的，这表明 AA 和 AM 均接枝成功；由 UHMWPE-HO 纤维的谱图可以看出氧肟酸中 N-H 和 O-H 的伸缩振动吸收峰 ($3319\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽谱带) 和弯曲振动吸收峰 ($1660\sim1557\ \text{cm}^{-1}$)，其中部分与酰胺基和羧基的吸收峰重叠。这些结果表明，改性纤维中含有氧肟酸基团，酰胺基团和羧酸基团。另外氧肟酸基团还可以通过 Fe(III) 检测，如图 2(e) 所示，改性纤维在含有 Fe(III) 离子的溶液中会变成棕红色，也说明氧肟化改性成功^[14]。

原始 UHMWPE 纤维和接枝改性后的纤维热失重 (TG) 曲线如图 5 所示，其中图 5(a) 为 TG 曲线，图 5(b) 为热重微分 (Derivative thermo-gravimetric, DTG) 曲线。结合图 5(a) 和 (b) 可以看出，原始 UHMWPE 纤维在 $420\ ^\circ\text{C}$ 左右出现初始热分解，温度达到 $480\ ^\circ\text{C}$ 时，出现最大热分解速率，只存在一步降解过程；UHMWPE-g-PAA 纤维样品在 $370\ ^\circ\text{C}$

和 450 °C 分别出现最大热分解速率, 这两步降解过程分别是 PAA 支链和 UHMWPE 主链的降解; (UHMWPE-g-PAA)-g-PAM 纤维样品在 296 °C、388 °C 和 480 °C 处分别出现最大热分解速率, 这三步降解过程分别是 PAA 和 PAM 支链以及 UHMWPE 主链的降解; 与 (UHMWPE-g-PAA)-g-PAM 纤维样品相似, 氧肟化改性后的 UHMWPE-HO 纤维样品在 237 °C、357 °C 和 464 °C 处分别出现最大热分解速率, 这三步降解过程分别是 PAA 和 PHO 支链和 UHMWPE 主链的降解。结合产物的红外光谱和表面形貌, 可证明氧肟化聚丙烯酰胺改性 UHMWPE 纤维重金属离子吸附材料得以成功制备。

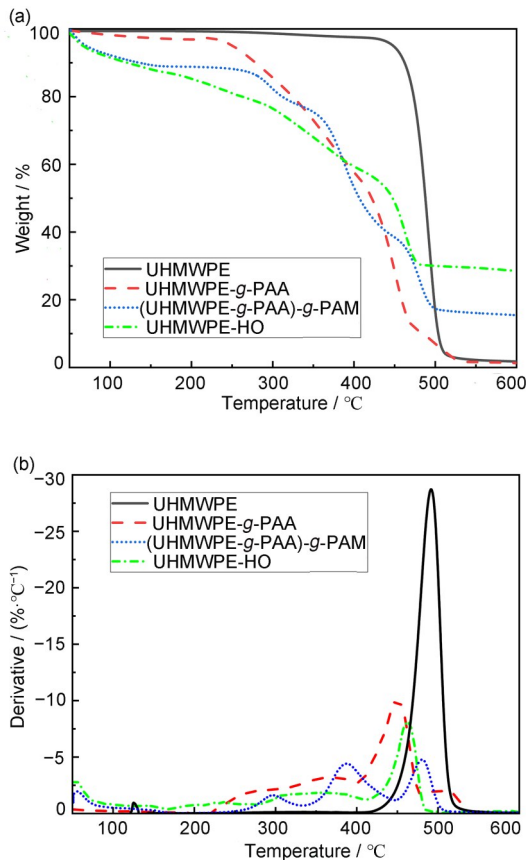


图5 UHMWPE纤维、UHMWPE-g-PAA纤维、(UHMWPE-g-PAA)-g-PAM纤维和UHMWPE-HO纤维的热失重分析图: (a) TG; (b) DTG

Fig.5 Thermogravimetric analysis curves of the UHMWPE, UHMWPE-g-PAA, (UHMWPE-g-PAA)-g-PAM, and UHMWPE-HO fibers: (a) TG; (b) DTG

2.2 单一重金属离子吸附实验

2.2.1 pH对吸附的影响

溶液的pH是影响吸附剂吸附效率的重要因素。如图6(a)所示, UHMWPE-HO表现出很强的pH

依赖性。当pH=1时, 纤维几乎不吸附重金属离子, 随着pH的不断提高, UHMWPE-HO纤维对重金属离子的吸附量大幅上升, 且增速呈现先快后慢的趋势。这是因为在pH较低时, 溶液中存在大量的H⁺, 而此时重金属离子与游离的H⁺都有能与改性纤维上官能团的孤对电子配位的空轨道, 二者会产生竞争吸附, 同时纤维上的氨基和羟肟基在低pH溶液中易质子化, 会对重金属离子产生排斥效应, 这都会减少吸附剂对重金属离子的吸附。随着pH的增加, 竞争吸附减弱, 基团的质子化效应也随之减弱, 使得对重金属离子的络合吸附反应逐渐成为主要反应。但是如果pH高于7, 溶液中存在的OH⁻会对改性纤维吸附实验产生影响, 所以后续吸附实验的溶液pH设置为7。

2.2.2 吸附时间对吸附的影响

吸附剂在多长时间能达到平衡吸附, 对于研究吸附剂对重金属离子的亲和力尤为重要。如图6(b)所示, 纤维在25 min内完成初始的快速吸附, 因为纤维上有丰富的活性位点和较大的吸收表面积, 以及与溶液中的重金属离子有较大的浓度差, 保证了与重金属离子的快速螯合; 其次是缓慢吸附阶段(25~35 min), 这是由于已经吸附的和未被吸附的重金属离子之间存在静电排斥, 使得溶液中的重金属离子很难向纤维内部渗透, 导致吸附缓慢进行; 最后吸附达到平衡(120 min), 纤维上没有剩余的活性位点可以与重金属离子结合了, 从而得到纤维的平衡吸附量。为保证吸附饱和, 选择4 h作为平衡时间进行进一步测试^[20]。

2.2.3 重金属离子初始质量浓度对吸附的影响

调节溶液中重金属离子的初始浓度能够得到吸附剂的最大饱和吸附容量。由图6(c)可知, 改性纤维对重金属离子的吸附容量随溶液中重金属离子的初始浓度增加, 且增速呈现先快后慢的趋势。这是由于在重金属离子初始浓度较低的情况下, 纤维吸附少量的重金属离子就接近溶液中的浓度, 纤维上剩下大量的吸附位点没有被结合, 导致达到平衡时纤维的吸附容量较小。在重金属离子初始浓度进一步增大的过程中, 纤维需要吸附更多的重金属离子才能减少浓度差, 使得纤维的吸附容量也不断增加。由于改性纤维的吸附位点有限, 当初始质量浓度达到500 mg/L时, 绝大部分的活性中心被占据, Cu(II)、Co(II)、Ni(II)离子都达到最大饱和吸附量, 分别为318 mg/g、165 mg/g、140 mg/g。

2.2.4 洗脱次数对吸附的影响

考虑到成本和实用性,吸附剂重复使用能力是评价吸附剂性能的一个很重要的因素。UHMWPE-HO纤维上的重金属离子易洗脱,用0.1 mol/L硝酸溶液即可完成洗脱。如图6(d)所示,经过两次洗脱

之后,纤维对于Cu(II)、Co(II)、Ni(II)3种离子的吸附量与第一次吸附相比下降幅度较小,Cu(II)、Co(II)、Ni(II)离子的吸附量分别达到第一次吸附容量的98%、98%和96%。这说明UHMWPE-HO纤维具有良好的再生性能,可重复利用。

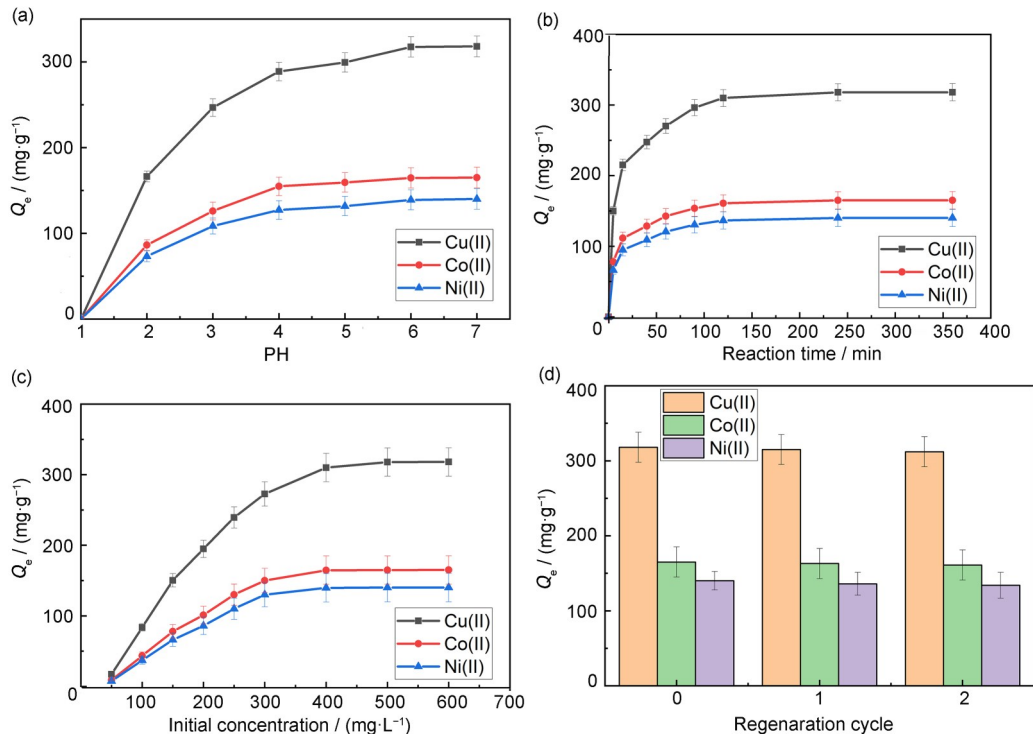


图6 (a) pH、(b)吸附时间和(c)初始浓度对吸附的影响;(d)洗脱次数对UHMWPE-HO纤维吸附能力的影响
Fig.6 Effects of (a) pH, (b) reaction time, and (c) initial concentration on absorption performance of UHMWPE-HO fibers; (d) adsorption ability of UHMWPE-HO fibers at different regeneration cycles

2.3 混合重金属离子的竞争吸附

§2.2均是在单一重金属离子溶液中对于改性纤维吸附性能的考察,为全面了解UHMWPE-HO纤维对于Cu(II)、Co(II)、Ni(II)离子的吸附效果,本小节探索了吸附剂在混合重金属离子溶液中对于各组分的竞争吸附情况,以及吸附剂用量对各组分的去除率的影响。

从图7(a)和(b)可以明显看出,在混合重金属离子的竞争吸附中,对Cu(II)、Co(II)、Ni(II)的吸附量大小和去除率均为Cu(II)>Ni(II)>Co(II)。

随着吸附剂投入量不断增加(1~3 g/L),重金属离子能够结合的吸附活性位点显著增多,对溶液中重金属离子的去除率也大幅提升。当吸附剂投入量为3 g/L时,溶液中Cu(II)、Co(II)、Ni(II)离子浓度由初始浓度200 mg/L分别降到了1 mg/L、113 mg/L和79 mg/L,去除率分别为99.5%、43.5%和60.5%。这说明UHMWPE-HO纤维在混合重金属离子的竞

争吸附中,对于铜离子的选择性吸附最好,去除率也最高,其次是镍离子,最后是钴离子。显然,吸附选择性是由UHMWPE-HO纤维上的官能团和金属离子的特性共同决定的,这里可以用路易斯酸碱理论来解释。首先,羧酸和氧酐酸是弱酸,所以UHMWPE-HO纤维上的羧基、氧酐基是软碱。然后,可以根据离子半径、极化率、电荷数来判断软酸或硬酸。一般来说,电荷数与离子半径的比值越高,酸就越硬。Cu(II)、Ni(II)和Co(II)离子的电荷数相同,但离子半径逐渐减小。尽管三者都是软酸,但是其中Cu(II)离子相对最软,Co(II)离子相对最硬。根据匹配原理,由软碱和软酸而非硬酸产生的配位化合物更为稳定,可知Cu(II)离子和纤维上官能团产生的络合物最稳定,其络合常数最大。因此,UHMWPE-HO纤维对Cu(II)离子的亲和力强于Ni(II)离子和Co(II)离子^[21]。

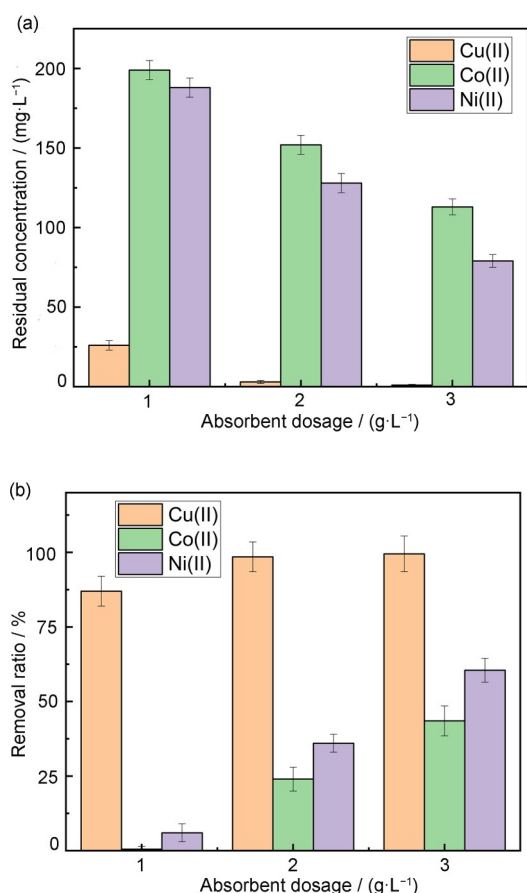


图7 吸附剂用量在混合液中对(a) Cu(II)、Co(II)、Ni(II)剩余浓度和(b)去除率的影响

Fig.7 Effects of adsorbent dosage on (a) residual concentration, and (b) removal ratio for Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions in mixed solution

3 结论

通过预辐射二次接枝的方法对UHMWPE纤维进行接枝改性,使AM在UHMWPE纤维上的接枝率可以达到250%,再与羟胺经过氧肟化反应制备了UHMWPE-HO重金属离子螯合纤维。采用ATR-FTIR、SEM和TGA对样品的表面形貌、化学结构和热分解情况等进行了表征,证明了改性纤维吸附剂的成功制备。UHMWPE-HO纤维上的羧基、酰胺基和氧肟基对于金属离子的螯合能力强,纤维洗脱步骤简单且易于回收。在单一重金属离子溶液里,该纤维吸附剂在短时间内(120 min)即可达到吸附平衡,对Cu(II)、Co(II)、Ni(II)3种离子的吸附容量可以分别达到318 mg/g、165 mg/g、140 mg/g。经2次洗脱后,第3次吸附时Cu(II)、Co(II)、Ni(II)的吸附量分别可以达到第一次吸附量的98%、98%和96%,具有良好的再生能力。在混合重金属离子溶液里(Cu(II)、Co(II)、Ni(II)离子浓度均为200 mg/L),在对Cu(II)、Co

(II)、Ni(II)三者的竞争吸附中,对铜离子的吸附量最高,当吸附剂用量为3 g/L时,溶液中Cu(II)、Co(II)、Ni(II)离子去除率分别为99.5%、43.5%、60.5%。综上,UHMWPE-HO纤维综合性能优良,可重复利用,在重金属离子污染的治理上具有广阔的发展前景。

作者贡献声明 郝杏芳设计研究方案,实施研究过程,采集整理数据,设计论文框架,撰写原稿;咸春颖终审论文;王衡东提出研究选题,技术支持,指导性支持;沈丽提出研究选题,修订论文,终审论文。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 Yang K, Wang G, Chen X M, *et al.* Treatment of wastewater containing Cu²⁺ using a novel macromolecular heavy metal chelating flocculant xanthated chitosan[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **558**: 384-391. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.06.082.
- 2 Fijałkowska G, Wiśniewska M, Szewczuk-Karpisz K. Adsorption and electrokinetic studies in kaolinite/anionic polyacrylamide/chromate ions system[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **603**: 125232. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125232.
- 3 Xie X L, Zhao X N, Luo X, *et al.* Mechanically activated starch magnetic microspheres for Cd(II) adsorption from aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, **33**: 40-49. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.06.003.
- 4 Zheng X Y, Zheng H L, Xiong Z K, *et al.* Novel anionic polyacrylamide-modify-chitosan magnetic composite nanoparticles with excellent adsorption capacity for cationic dyes and pH-independent adsorption capability for metal ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**: 123706. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123706.
- 5 Fijałkowska G, Szewczuk-Karpisz K, Wiśniewska M. Anionic polyacrylamide influence on the lead(II) ion accumulation in soil - the study on montmorillonite[J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2020, **18**(2): 599-607. DOI: 10.1007/s40201-020-00485-w.
- 6 Aarya S, Kumar P, Bhatia M, *et al.* Gamma rays induced modification in ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE)[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2021,

- 2021: 7013154. DOI: 10.1155/2021/7013154.
- 7 冯鑫鑫. 辐射改性聚乙烯纤维(无纺布)对铀酰离子和铂离子的吸附研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
FENG Xinxin. Radiation modification of polyethylene fiber/nonwoven fabric for adsorption of uranyl and platinum ions[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- 8 Zhang L, Sawae Y, Yamaguchi T, *et al.* Effect of radiation dose on depth-dependent oxidation and wear of shelf-aged gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) [J]. *Tribology International*, 2015, **89**: 78-85. DOI: 10.1016/j.triboint.2014.12.011.
- 9 Chhetri S, Bougherara H. A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, **140**: 106146. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106146.
- 10 冯鑫鑫, 邱龙, 张明星, 等. 偕胺肟基超高分子量聚乙烯纤维对含氟含铀溶液中铀的吸附性能研究[J]. *核技术*, 2020, **43**(2): 020301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.020301.
FENG Xinxin, QIU Long, ZHANG Mingxing, *et al.* Preparation of amidoxime-based ultra-high molecular weight polyethylene fiber for removing uranium from fluorine-containing wastewater[J]. *Nuclear Techniques*, 2020, **43**(2): 020301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.020301.
- 11 李光珍, 高乾宏, 胡江涛, 等. 含有季铵盐的超分子量聚乙烯纤维对 Au(III) 的吸附效应[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2016, **34**(3): 030301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2016.rrj.34.030301.
LI Guangzhen, GAO Qianhong, HU Jiangtao, *et al.* Adsorption effects of quaternary ammonium-based ultrahigh molecular weight polyethylene fiber on Au(III) ions[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2016, **34**(3): 030301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2016.rrj.34.030301.
- 12 邢哲, 王谋华, 刘伟华, 等. 辐射接枝改性对 UHMWPE 纤维性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, **29**(10): 36-40. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2013.10.009.
XING Zhe, WANG Mouhua, LIU Weihua, *et al.* Effect of radiation grafting polymerization on the properties of UHMWPE fiber[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, **29**(10): 36-40. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2013.10.009.
- 13 Liang G J, Nguyen A V, Chen W M, *et al.* Interaction forces between goethite and polymeric flocculants and their effect on the flocculation of fine goethite particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 1034-1045. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.107.
- 14 Arun Y, Daifa M, Domb A J. Polyhydroxamic acid as an efficient metal chelator and flocculant for wastewater treatment[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, **32**(2): 842-852. DOI: 10.1002/pat.5135.
- 15 Forster A L, Tsinas Z, Al-Sheikhly M. Effect of irradiation and detection of long-lived polyenyl radicals in highly crystalline ultra-high molar mass polyethylene (UHMWPE) fibers[J]. *Polymers*, 2019, **11**(5): 924. DOI: 10.3390/polym11050924.
- 16 Singh A. Irradiation of polyethylene: some aspects of crosslinking and oxidative degradation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, **56**(4): 375-380. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00328-X.
- 17 Fujita M, Izato Y I, Miyake A. Kinetic analysis of the spontaneous thermal polymerization of acrylic acid[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, **144**(2): 435-442. DOI: 10.1007/s10973-020-10534-z.
- 18 Nuryanthi N, Syahputra A R, Oktaviani, *et al.* Preparation of zeolite-g-polyacrylamide using radiation induced grafting and its adsorption isotherms study on several heavy metal ions[J]. *Macromolecular Symposia*, 2020, **391**(1): 1900139. DOI: 10.1002/masy.201900139.
- 19 孙林, 刘春萍, 马松梅, 等. 羟肟酸功能化 PMMA/AM/HOA 的合成及对 Hg²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(11): 6409-6415.
SUN Lin, LIU Chunping, MA Songmei, *et al.* Synthesis of hydroxamic acid functionalized PMMA/AM/HOA resin and its adsorbability for Hg²⁺ and Cd²⁺ [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(11): 6409-6415.
- 20 Gao X P, Guo C, Hao J J, *et al.* Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **164**: 4423-4434. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046.
- 21 Huang J, Xu Y B, Zhang X Y, *et al.* Polyethylenimine and dithiocarbamate decorated melamine sponges for fast copper (II) ions removal from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2018, **445**: 471-477. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.196.