

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

功能性混合聚合物(2/3)-子計畫一

陰離子型水性混合樹脂應用探討

計畫編號：NSC 89-2216-E-032-012

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：陳幹男

執行機構：淡江大學

一、中文摘要

本論文主要目的是將環氧樹脂引入功能化二硫代基(dithiocarbamate group)，利用 dithiocarbamate group 與金屬離子有良好的螯合力合能力，使環氧樹脂具有吸附金屬離子之功能。

本實驗使用二乙基三胺(diethylene triamine)與二硫化碳(carbon disulfide)在鹼性條件中反應，生成二硫代胺基甲酸鹽，兩端胺基再與環氧樹脂進行鏈延長反應，增加環氧樹脂之分子量，甚至造成環氧樹脂架橋反應，形成含 dithiocarbamate 官能基之環氧樹脂粉末。利用紅外線光譜及核磁共振譜鑑定含 dithiocarbamate 單體之二乙基三胺衍生物，並將含 dithiocarbamate 環氧樹脂，探討在不同 pH 值下對於不同金屬 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 之吸附能力，再以最佳吸附 pH 值之條件下，改變不同變數，如環氧樹脂用量、離子濃度、吸附時間，探討其不同參數下的變化。

Abstract

Dithiocarbamate group containing compound is reactive toward metal ion chelation. It is introduced onto epoxy resin as a pendant group for potential metal ion extraction. A compound comprises both diamino and dithiocarbamate is prepared from an addition of diethylene triamine to carbon disulfide under alkaline condition. The characterizations of dithiocarbamate derivative are carried out by NMR and IR spectra. Amino group of the resulted compound reacts with epoxy resin by chain-extension, further by cross-linking reaction. The metal ion (such as Cu^{2+} , Pb^{2+} or Cd^{2+}) extraction capability under various pH

values are investigated. Furthermore, the epoxy resin dosage, metal ion concentration, extraction time at an optimal pH condition are evaluated.

二、緣由與目的

在傳統高分子研究、加工的過程中，只是將基材經由各種不同的架橋劑，或是摻入不同性質的高分子，單純做機械，耐熱等性質的提升，經過多年的研究與探討可說是已產生瓶頸現象。如何突破這一個瓶頸，便成為高分子研究發展的首要目標，而本篇論文就是以高分子為基材，將其功能化做為主要的研究方向，試圖打破高分子在一般人心中的刻板印象。

環保意識高漲，再加上近年來電子產業的蓬勃發展，使得廢水中的重金屬離子的含量相對的增加，處理這些重金屬衍然成了相當棘手的問題，多年前的隔米事件，以及不久前台塑汞污泥的廢棄，就是因重金屬處理不當所引起的，這不僅造成了台灣在國際上的不名譽，而且也使得環境受到嚴重的污染，對於我們的生活品質、健康更是一大傷害。

有鑑於此，我們就利用高分子的多變性、易加工等性質，在環氧樹脂中引入一個可以吸附金屬離子之官能基，欲使其成為可以做為回收重金屬離子之功能性高分子材料。

三、實驗

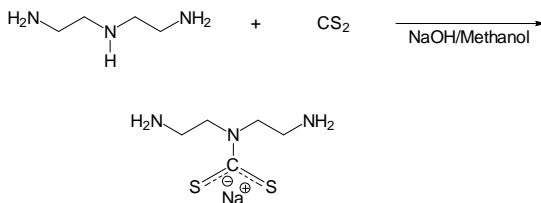
(一)螯合性環氧樹脂之製備

1. DETA-CS₂ 之合成

取 5.3 g 之氫氧化鈉(NaOH)溶於 50ml 甲醇(methanol)中，待完全溶解備用。

取 13.7 g 之二乙基三胺(diethylene triamine DETA)溶於 60ml 四氫呋喃(tetrahydrofuran THF)，置於 500ml 之圓底瓶中，再將上述氫氧化鈉之甲醇溶液倒入，以冰水浴維持反應溫度於 0℃，將 10.1 g 之二硫化碳(carbon disulfide, CS₂)溶於 60ml 四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)，置於等壓漏斗內。

將上述二硫化碳之四氫呋喃溶液緩慢滴入步驟(2)中的混合溶液中，同時以磁攪拌機攪拌，滴完後，持續反應 10 分鐘。合成反應式如下圖所示：



DETA-CS₂ 合成反應式

2. 含 DETA-CS₂ 環氧樹脂之製備

取 100 g 環氧樹脂 (eew=188) 以 350ml 的四氫呋喃溶解之，將第 1. 部份之 DETA-CS₂ 單體溶液緩慢得加入上述的環氧樹脂 THF 溶液，此一步驟為環氧樹脂之鏈延長反應。持續反應 30 小時。

反應結束即有分層之現象，下層即為本實驗產物 - 具螯合性官能基環氧樹脂。

3. chelating powder 之製備

以大量的蒸餾水為共溶劑 (co-solvent)，將已含 DETA-CS₂ 之環氧樹脂加入水中，同時強力攪拌之，此時含 DETA-CS₂ 之環氧樹脂即可析出，過濾並以 50℃ 之烘箱烘乾，最後以研鉢研磨成粉狀。

吸附實驗設計

本實驗使用沈浸法，以磁攪拌機攪拌以利吸附金屬離子。

1. 不同之 pH 值環境

首先，利用所配製不同 pH 值之溶液，溶入一定量的金屬離子，使得所配製完成之金屬離子濃度大約大 100ppm 左右。取上述之溶液 20ml，以 0.1g 的具螯合性環氧樹脂吸附 24 小時後，以 0.45 μm 的濾紙過濾之，濾液再稀釋到檢量線的範圍內，最後再利用原子吸收光譜儀偵測所含有之金屬離子濃度。

2. 不同之螯合性樹脂量

使用上述的實驗結果，在吸附率最好的 pH 環境下，使用相同的金屬離子濃度，以 0.1g、0.3g、0.5g、1.0g、1.5g 不同的螯合性樹脂量，吸附 20ml 之金屬離子溶液 24 小時後，以 0.45 μm 的濾紙過濾，所得濾液經由原子吸收光譜儀偵測所含有之金屬離子濃度。

3. 不同之金屬離子濃度

再利用上述的實驗結果，改變不同的金屬離子濃度，約為 300ppm、200ppm、100ppm、60ppm、30ppm，以吸附率最佳之螯合性樹脂量，吸附 20ml 之不同金屬離子濃度溶液 24 小時後，以 0.45 μm 的濾紙過濾，所得濾液經由原子吸收光譜儀偵測所含有之金屬離子濃度。

4. 不同之吸附時間

最後，以吸附率最好之 pH 環境，最佳之吸附克數，最佳之金屬離子濃度，改變吸附之時間，2hr、6hr、12hr、24hr、36hr 後，以 0.45 μm 的濾紙過濾，所得濾液經由原子吸收光譜儀偵測所含有之金屬離子濃度。

離子濃度偵測

原子吸收光譜儀，測定水溶液中金屬離子濃度相當簡便，而且極為準確的一種儀器，到目前為止，已有 70 多種不同的元素，利用原子吸收光譜儀偵測濃度，其靈敏度在 ppm 甚至 ppb 內，除此之外，原子吸收光譜法是所有分析法中最具選擇性的一

種。

在實驗中，先配製好已知不同濃度的標準液，經由原子吸收光譜儀偵測，以濃度對吸收度作圖，利用最小平方方法作出一檢量線，用此檢量線求出其他未知的金屬離子濃度。

四、結果與討論

本實驗將製造出來的螯合性環氧樹脂，以沉浸法並加以攪拌，吸附 24 小時後過濾，利用原子吸收光譜測定濾液中，所含之剩餘金屬含量，用以了解螯合性環氧樹脂的吸附能力大小。

(表 1)是以不同的 pH 值對於螯合性環氧樹脂，分別吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 三種不同金屬離子所做的吸附率表。首先，我們從圖中可以觀察到一個共同的現象，那就是螯合性環氧樹脂在低 pH 值(pH=1, pH=3)時，其吸附的效果極差，對三種金屬離子的吸附率大約只有在 0.5%到 5.0%之間，結果之所以會如此，是因為金屬離子的水解作用造成，金屬離子水解可以視為各種金屬離子和質子(H^+)對於羥基(OH^-)的爭奪作用，也就是說，離子電位(Z/r)小的金屬，即離子半徑大、電價低的金屬離子，如鹼土族或鹼金族離子，它們對於羥基(OH^-)的吸引力小於質子(H^+)。一般說來，金屬離子通常具有較高的離子電位，所以在低 pH 值環境中，金屬離子的配位水分子，會放出質子(H^+)，最後更可能會形成配位基為羥基的陰離子形態。

所以環氧樹脂主鏈中二硫代基就不容易，甚至不會與金屬離子進行螯合作用，因此吸附率極低。

當 pH 值逐漸升高後，即可發現對於金屬的吸附率增加，因為在較高 pH 值(pH=5, pH=7, pH=9)時，對於高離子電位的金屬離子，其水解作用便會降低，使其以羥基錯離子存在，此時二硫代基就會和金屬進行螯合作用，即出現吸附效果。對於不同的金屬，其中又以 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 兩金屬最佳，分別在 pH=9、pH=5 時，其吸附率為 93.12%以及 96.28%，在 Cu^{2+} 的部分，在 pH=9 也達到 71.73%。之所以會有這種結果，以軌域的觀點來

看，過渡金屬的特點是，最外層 s 軌域的電子數為 1 或 2 個；次外層 d 軌域的電子數為 1-9，且未填滿，因此失去最外層電子而成為金屬離子時，未填滿的 d 軌域仍可以接受外來電子而形成錯合物。 Cd 在失去兩個電子成為 Cd^{2+} 時，其電子的分佈為 5s 軌域電子數為 0；4d 軌域電子數為 10， Cu 在失去兩個電子成為 Cu^{2+} 時，其電子的分佈為 4s 軌域電子數為 0；3d 軌域電子數為 9。兩金屬離子相比，因為 Cd^{2+} 的 5s、4f、4d 三軌域會有混成的現象，因此對於外來電子有較大的接受能力，但是 Cu^{2+} 只是以單純的 4s 及 3d 接受電子，所以 Cd^{2+} 的螯合能力會比 Cu^{2+} 要大得許多，這就是 Cd^{2+} 的吸附率較大的原因。 Pb^{2+} 雖不被歸納在過渡金屬元素內，但是在 6p 軌域亦有空軌域，因而 Pb^{2+} 也具有過渡金屬的性質，除此之外， Pb^{2+} 的離子強度較高，這也就造成了 Pb^{2+} 螯合性環氧樹脂對 Pb^{2+} 也有相當高的吸附能力。

若以路易士軟硬酸鹼理論探討，無機配位機 S^{2-} 為路易士軟鹼，本實驗所偵測的三種金屬中 Cd^{2+} 及 Pb^{2+} 被歸納成路易士軟酸， Cu^{2+} 則被分為中性離子，根據這一個理論，路易士軟酸會優先與路易士軟鹼進行配位，再度證明，螯合性環氧樹脂對於 Cd^{2+} 及 Pb^{2+} 的吸附效果要優於 Cu^{2+} 。

(表 2)是以不同克數的螯合性環氧樹脂，分別吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 三種不同金屬離子所做的吸附率表。從這一系列的數據來看，我們發現另人感到相當意外的結果，當增加螯合性環氧樹脂時，樹脂對金屬的吸附率卻降低，而且加的量越多時，吸附率則降得更低，只有對 Pb^{2+} 離子的吸附率唯持在一定水準。

(表 3)中，我們可以得知在不同的離子濃度時，對相同克數的螯合性環氧樹脂的吸附情況，觀察後發現一個共同的特性，當超過一定的濃度後，螯合性環氧樹脂將不再吸附，而且還有略微下降的趨勢，其中也是對於

Pb²⁺離子有較佳的吸附能力，但是在濃度高於 200ppm 時，因為所置換出來的 Na⁺因環境的改變造成與其他金屬離子產生競爭的現象，以致於所吸附的量稍稍得降低一些。

(表 4)是以不同吸附時間對於螯合性環氧樹脂，分別吸附 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺三種不同金屬離子所做的吸附率表。也發現一個共同的特徵，吸附 2hr、6hr、12hr 時，螯合性環氧樹脂對於金屬離子的吸附率隨著時間的增加，其吸附率也逐漸增加，但是經過 12hr 以後，螯合性環氧樹脂已經達到平衡狀態，吸附率並不再因吸附時間的加長而升高。

五、結論

一、經過鏈延長反應後的環氧樹脂，不僅造成不溶性，而且也成功的將具吸附金屬離子的官能基引入到環氧樹脂的主鏈中，形成螯合性環氧樹脂粉末。

二、螯合性環氧樹脂已成功的吸附金屬離子，其中對於 Cd²⁺、Pb²⁺的吸附能力最好，吸附率可以高達 95% 左右，對 Cu²⁺的吸附率也有達到 70% 左右。

六、參考文獻

1. Akelah, A. and. Moet, A., "Functionalized Polymers and Their Applications", CHAPMAN AND HALL, Inc., N. Y. 1900
2. 陳靜生，水環境化學，曉園出版社，1992
3. Douglas, B. E., McDaniel, D. H. and Alexander, J. J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry" John Wiley and Sons Inc., 1994
4. Zhi Xing Su, Xun Lu, Xi Jun Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 819 (1999)
5. Ling Zhi Meng, Ling Hu and Yuan Yin Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1457 (2000)

七、圖表

表 1 pH 值對於不同金屬離子之吸附率比較表

pH	Cu ²⁺			Cd ²⁺			Pb ²⁺		
	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)
1	105.78	104.78	0.95	102.06	101.58	0.47	107.8	83.67	22.38
3	100.24	95.55	4.68	99.51	96.06	3.47	98.34	76.33	22.38
5	85.28	68.47	19.71	99.12	15.56	84.30	86.76	3.23	96.28
7	95.16	45.17	52.53	100.56	7.08	92.96	81.43	4.52	94.45
9	100.05	28.28	71.73	96.9	6.67	93.12	83.19	7.05	91.53

表 1 pH 值對於不同金屬離子之吸附率比較表

pH	Cu ²⁺			Cd ²⁺			Pb ²⁺		
	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)
1	105.78	104.78	0.95	102.06	101.58	0.47	107.8	83.67	22.38
3	100.24	95.55	4.68	99.51	96.06	3.47	98.34	76.33	22.38
5	85.28	68.47	19.71	99.12	15.56	84.30	86.76	3.23	96.28
7	95.16	45.17	52.53	100.56	7.08	92.96	81.43	4.52	94.45
9	100.05	28.28	71.73	96.9	6.67	93.12	83.19	7.05	91.53

表 3 螯合性環氧樹脂對於不同金屬離子濃度之吸附率比較表

原始濃度 ppm	Cu ²⁺		原始濃度 ppm	Cd ²⁺		原始濃度 ppm	Pb ²⁺	
	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)		剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)		剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)
8.3	0.5	—	18.12	1.04	—	22.56	1.93	—
21.7	0.7	—	39.1	1.6	—	42.7	2.14	—
58.8	13.5	45.3	58.37	1.7	56.67	91.3	4.31	86.99
127	79.7	47.3	142.6	68.98	73.62	167.81	23.28	144.53
212.34	168.29	44.05	229.7	162.4	67.3	240.25	110.3	129.95

表 4 吸附時間對於不同金屬離子之吸附率比較表

吸附時間 (hr)	Cu ²⁺			Cd ²⁺			Pb ²⁺		
	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)	原始濃度 ppm	剩餘濃度 ppm	吸附率 (%)
2		41.8	31.92		29.87	57.44		22.44	55.30
6		30.2	50.81		16.83	76.02		10.58	78.92
12	61.4	17.58	71.37	70.19	4.47	93.63	50.2	3.71	92.61
24		17	72.31		4.29	93.89		1.98	96.06
36		16.33	73.40		3.74	94.67		1.67	96.67