

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180401407

# 选择性吸附 Pt(IV) 的杯芳烃纤维制备及其吸附动力学

陶旭晨, 李林

(安徽工程大学 纺织服装学院, 安徽 芜湖 241000)

**摘要** 为制备含杯芳烃的新型选择性吸附纤维, 首先通过酰胺化和静电纺丝技术制备杯芳烃聚酰胺酸(CPAA)纤维, 再将 CPAA 纤维通过热亚胺化制备得到杯芳烃聚酰亚胺(CPI)纤维, 借助红外光谱仪、扫描电子显微镜、热重分析仪分析了纤维的结构和性能, 并采用吸附实验研究了纤维的吸附选择性及动力学。结果表明: 杯芳烃已引入纤维中, 对比 CPAA 纤维, CPI 纤维具有直径更小、主链分解温度更高的优点; CPI 纤维可从 Pt(IV)、Ag(I) 混合溶液中选择性吸附 Pt(IV), 溶液 pH 值为 7 时吸附量最大, 达 28 mg/g; CPI 纤维吸附 Pt(IV) 符合一级动力学特征, 20 °C 时吸附速率常数为  $0.0039 \text{ min}^{-1}$ , 且吸附速率常数随温度升高而增大; CPI 纤维易吸附 Pt(IV), 吸附所克服的活化能较低, 仅为 12.24 kJ/mol。

**关键词** 杯芳烃纤维; 聚酰亚胺; 选择性吸附; 吸附动力学

中图分类号: TQ 342; O 631.3 文献标志码: A

## Preparation and adsorption kinetics of calixarene fibers with selective adsorption of Pt(IV)

TAO Xuchen, LI Lin

(College of Textiles and Clothing, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China)

**Abstract** In order to prepare novel selective adsorption fibers containing calixarene, calixarene polyamide acid (CPAA) fibers were firstly prepared by amidating and electrospinning. Subsequently, the calixarene polyimide (CPI) fibers were obtained by thermal imidization of the CPAA fibers. The CPI and CPAA fibers were characterized by Fourier transform infrared spectrometer, scanning electron microscope and thermogravimetric analysis. The adsorption selectivity and adsorption kinetics of the CPI fibers were also investigated. The results show that calixarene is successfully incorporated into the CPAA and CPI fibers. The CPI fibers possess smaller diameter and higher thermal degradation temperature by comparison with the CPAA fibers. Only the CPI fibers can adsorb Pt(IV) selectively from the mixture of Pt(IV) and Ag(I). The maximum Pt(IV) adsorption capacity of CPI fibers is 28 mg/g at pH 7, and its adsorption behavior fits well with the first-order adsorption kinetics model. The adsorption rate constant is  $0.0039 \text{ min}^{-1}$  at 20 °C and increases with the elevating adsorption temperature. The required activation energy for adsorption is only 12.24 kJ/mol, which indicates the CPI fibers adsorbing Pt(IV) is easy to occur.

**Keywords** calixarene fiber; polyimide; selective adsorption; adsorption kinetics

贵金属如铂、银等广泛应用于化学化工行业, 但在生物体内有聚集倾向而对人体产生危害, 因而有关贵金属回收的研究越来越多<sup>[1-2]</sup>。目前, 分离

回收金属离子的方法有溶剂萃取<sup>[3]</sup>、离子交换<sup>[4]</sup>、膜分离<sup>[5]</sup>和吸附<sup>[6-7]</sup>, 其中吸附法因具有成本低、效率高、易再生等特点被广泛关注。吸附材料中, 纳米

收稿日期: 2018-04-08 修回日期: 2018-12-02

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(1808085ME145); 安徽省高等学校省级自然科学研究重点项目(KJ2018A0114); 安徽高校优秀青年人才支持计划项目(gxyq2018022)

第一作者: 陶旭晨(1982—), 男, 副教授, 硕士。主要研究方向为功能性纳米纤维。E-mail: taouxuchen@ahpu.edu.cn。

纤维因具有表面积大、吸附性强等特点而备受关注,而静电纺丝被认为是制备直径从微米级到纳米级连续性纤维比较有效的方法<sup>[8-9]</sup>。

杯芳烃是由对叔丁基苯酚与甲醛发生环缩合反应得到的齐聚物,具有离子识别功能。陶旭晨等<sup>[10-12]</sup>制备了杯芳烃单取代、双取代衍生物,证明了其对金属离子的选择性吸附性能。将杯芳烃作为单体键合到聚合物中,制成具有选择性吸附性能的纤维材料,可拓宽纤维吸附材料范围。

文献[13-14]将杯芳烃溶解到聚丙烯腈(PAN)溶液中得到混合液,再通过静电纺丝技术制备了杯芳烃 PAN 纤维,但存在杯芳烃组分因未与 PAN 发生化学键合而流失的可能。若将杯芳烃与酸酐发生酰胺化、亚胺化反应,杯芳烃以酰亚胺键结合于聚酰亚胺主链中,可保证杯芳烃稳定存在,同时聚酰亚胺还具备优异的热稳定性及耐腐蚀性。为此,本文通过三步法制备杯芳烃聚酰亚胺(CPI)纤维:首先用酰胺化法合成杯芳烃聚酰胺酸(CPAA)纺丝液,然后通过静电纺丝技术制备 CPAA 纤维,最后对 CPAA 纤维进行热酰亚胺化得到 CPI 纤维。采用红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TGA)对纤维进行表征,对 Pt(IV)、Ag(I)混合溶液中 CPI 纤维的吸附选择性及吸附动力学特征进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与仪器

药品:5,17-二氨基-26,28-(1',11'-二氧杂-4',8'-二硫杂十一烷基)-杯芳烃(简称 B,参照文献[12]自制);4,4'-联苯醚二酐(ODPA,聚合级,中山联久生物科技有限公司);二甲基甲酰胺(DMF,化学纯)、无水乙醇(分析纯)、硝酸铂(优级纯)、硝酸银(优级纯),国药集团化学试剂有限公司;3,3-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(聚合级,常州市阳光药业有限公司)。

仪器:IR Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司);S4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司);TG209F1 型热重分析仪(德国耐驰公司);AA7000G 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司);静电纺丝机,自组装;SXL-1200C 型马弗炉(上海钜晶精密仪器制造有限公司)。

### 1.2 纤维制备与表征

#### 1.2.1 纤维制备流程

图1示出 CPI 纤维制备流程。其中 B 的母体是由亚甲基桥连苯环构成的大环化合物,母体下端的

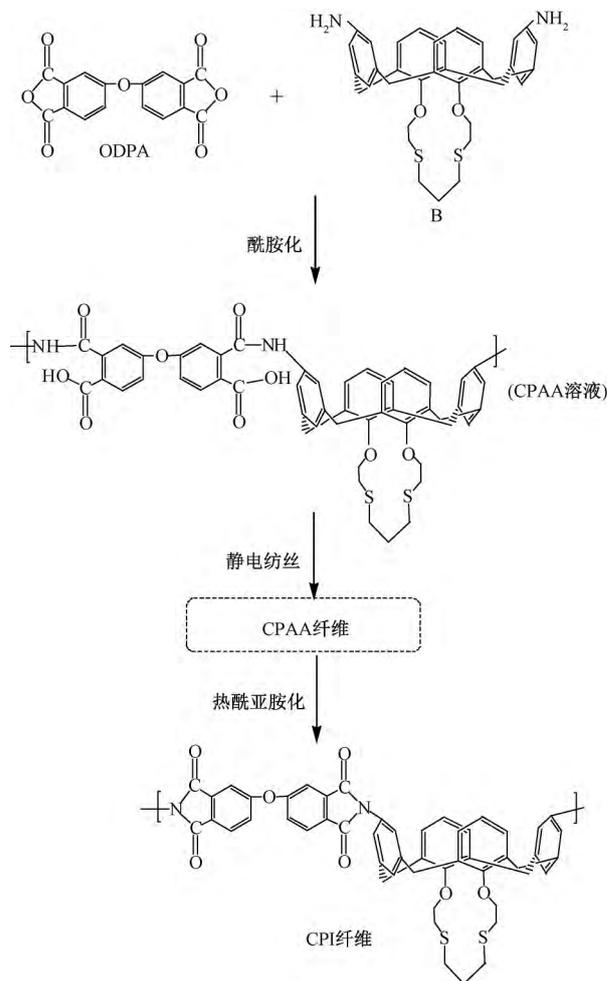


图1 CPI 纤维制备流程

Fig.1 Preparation process of CPI fibers

1',11'-二氧杂-4',8'-二硫杂十一烷基是可吸附金属离子的功能性基团,而母体上端的氨基具有反应性。首先 B 中的氨基与 ODPA 中的酸酐发生酰胺化反应制备得到 CPAA 溶液;再将 CPAA 溶液进行静电纺丝得到 CPAA 纤维;最后通过高温将 CPAA 纤维进行热酰亚胺化得到 CPI 纤维。

#### 1.2.2 CPAA 溶液的制备

为保证氨基与酸酐为等物质的量比,将 5.8 g 的 B (0.01 mol) 溶解在 100 mL 的 DMF 中,再加入 3.1 g 的 ODPA (0.01 mol) 于室温搅拌反应 5 h,得到 CPAA 溶液。

#### 1.2.3 CPAA 纤维的制备

将质量分数为 15% 的 CPAA 溶液加入到装有内径为 0.7 mm 针头的塑料注射器中,再将注射器置于静电纺丝机中,设置纺丝距离为(180±10) mm,纺丝电压为(20±1) kV,溶液流速为(0.60±0.05) mL/h,纺丝时间为 4 h 进行静电纺丝,纺丝结束后对纤维进行真空干燥,得 CPAA 纤维毡。

#### 1.2.4 CPI 纤维的制备

将 CPAA 纤维置于马弗炉中进行热酰亚胺化处

理,使 CPAA 纤维化学结构中相邻的酰胺基与羧基脱水环化得酰亚胺基,得到 CPI 纤维。热酰亚胺化温度为 330 °C,反应时间为 20 min。

### 1.2.5 纤维表征

化学结构:将 CPAA 纤维、CPI 纤维剪碎,分别与溴化钾研磨压片,用傅里叶变换红外光谱仪测定其化学结构,扫描范围为 3 000~500 cm<sup>-1</sup>。

表面形貌:采用扫描电子显微镜观察 CPAA 纤维、CPI 纤维的表面形貌,并利用 Image Pro 软件对 SEM 照片中随机选取的 20 根纤维直径进行测量,计算直径平均值及标准误差。

热稳定性:采用热重分析仪测试 CPAA 纤维、CPI 纤维的热重曲线,测试时纤维质量为 0.2 g,在氮气环境下从室温升至 800 °C,升温速率为 20 °C/min。

### 1.3 选择性吸附实验

将制得的纤维分别置于含有 150 mL 金属离子溶液的玻璃瓶中,于室温振荡进行吸附,吸附时间为 9 h。金属离子溶液为 40 mg/L 的 Pt(IV) 和 40 mg/L 的 Ag(I) 双离子溶液(pH 值分别为 1、3、5、7、9),纤维质量为 0.2 g,测试 3 次,取平均值。金属离子浓度用原子吸收分光光度计测定,平衡吸附量按照式(1)进行计算。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:q<sub>e</sub> 为金属离子平衡吸附量,mg/g; c<sub>0</sub> 和 c<sub>e</sub> 分别为初始状态和平衡状态下金属离子的质量浓度,mg/L; V 为金属离子溶液体积, L; m 为纤维质量, g。

吸附选择性用分配系数 K<sub>d</sub> 和选择性系数 β 表征<sup>[15]</sup> β 大于 1 表明纤维具有吸附选择性。K<sub>d</sub> 和 β 分别按式(2)、(3)计算。

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{K_{dPt(IV)}}{K_{dAg(I)}} \quad (3)$$

式中:K<sub>d</sub> 为金属离子分配系数, L/g; β 为 Ag(I) 和 Pt(IV) 混合溶液中 Pt(IV) 的选择性系数,无量纲; K<sub>dPt(IV)</sub> 和 K<sub>dAg(I)</sub> 分别为 Pt(IV) 和 Ag(I) 的分配系数, L/g。

为验证杯芳烃吸附选择性功能,本文以 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷及 ODPA 为单体,按照 1.2 节方法制备了不含杯芳烃的普通聚酰亚胺(PI)纤维用于选择性吸附对比实验。

### 1.4 吸附动力学实验

#### 1.4.1 吸附反应级数的确定

在一定的温度下,取 4 份 CPI 纤维,分别置于不

同起始浓度的硝酸铂溶液恒温振荡吸附,在不同吸附时间点取样,用原子吸收分光光度计测定样品中 Pt(IV) 浓度,绘制 Pt(IV) 浓度与时间的关系曲线,即为 CPI 纤维对 Pt(IV) 的吸附动力学曲线。

因吸附过程中 Pt(IV) 溶液浓度很低, CPI 纤维远远过量,则影响吸附速率的因素主要是温度和 Pt(IV) 浓度,因此,反应级数 n 可按式(4)所示的速率方程<sup>[16]</sup>进行计算。

$$\lg\left(-\frac{dc_0}{dt}\right) = \lg k + n \lg c_0 \quad (4)$$

式中: c<sub>0</sub> 为 Pt(IV) 的起始浓度, mol/L; t 为吸附时间, min; k 为吸附速率常数; n 为反应级数。当温度为定值时, n 和 k 为常数,则 n 的值等于该速率方程的斜率。

#### 1.4.2 吸附速率常数和活化能的计算

当反应级数 n 确定后,依据 n 级反应特征,可计算得到吸附速率常数 k。再依据式(5)所示的 Arrhenius 方程<sup>[17]</sup>计算吸附活化能 E<sub>a</sub>。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

式中: k 为吸附速率常数; A 为指前因子; E<sub>a</sub> 为活化能, J/mol; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维表面形貌分析

图 2 示出 CPAA 和 CPI 纤维的扫描电镜照片。可以看出,2 种纤维都有均匀的线密度和光滑表面。CPI 纤维直径为 (440 ± 45) nm,而 CPAA 纤维直径为 (660 ± 40) nm。这是因为 CPAA 纤维在热酰亚胺化过程中,其内部残留的溶剂进一步挥发,且分子结构中相邻的酰胺基及羧基不断脱水环化,失去水分子,进而导致生成的 CPI 纤维直径变小,纤维之间产生部分黏连<sup>[18]</sup>。

### 2.2 纤维化学结构分析

图 3 示出 CPAA 和 CPI 纤维的红外光谱图。CPAA 曲线上未发现 1 862 cm<sup>-1</sup> 处对应酸酐中羰基的对称峰,说明在酰亚胺化过程中, ODPA 已完全反应。在 1 718 cm<sup>-1</sup> 处的羰基伸缩振动峰和 3 100~2 500 cm<sup>-1</sup> 范围的羟基伸缩振动峰表明羧基的存在。在 1 638 cm<sup>-1</sup> 处的羰基伸缩振动峰和 1 535 cm<sup>-1</sup> 处的仲氨基弯曲振动峰表明酰胺基的存在<sup>[18]</sup>; 在 652 cm<sup>-1</sup> 处的弱峰对应于 CPAA 纤维化学结构中 B 组分的 C—S 键<sup>[19]</sup>。上述结果表明了 CPAA 纤维的化学结构特征。

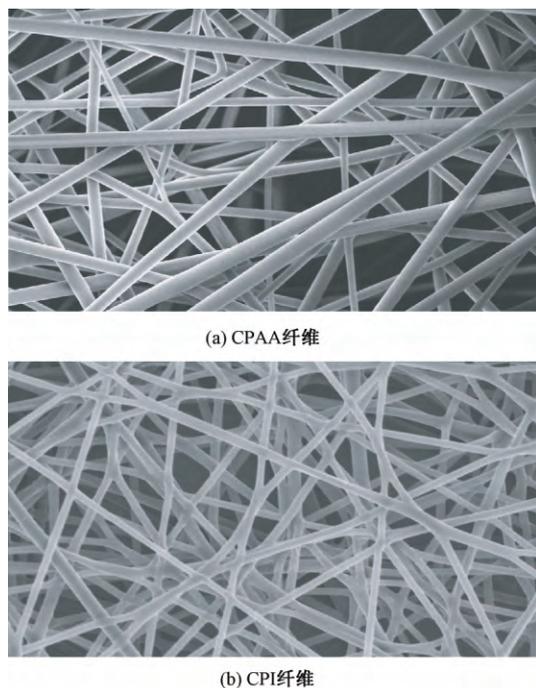


图2 CPAA 和 CPI 纤维的扫描电镜照片(×5 000)  
Fig.2 SEM images of CPAA (a) and CPI (b) fibers(×5 000)

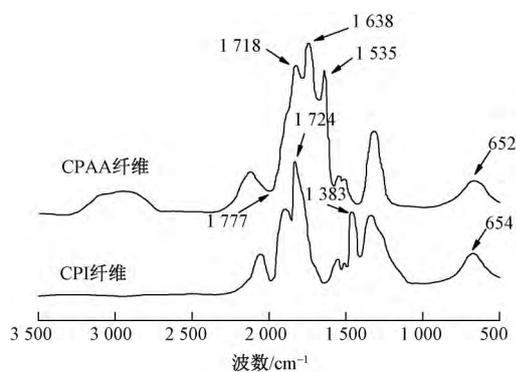


图3 CPAA 和 CPI 纤维的红外光谱图  
Fig.3 FT-IR spectra of CPAA and CPI fibers

由图3中CPI曲线可知,1777、1724  $\text{cm}^{-1}$ 处分别为酰亚胺基中羰基的对称和不对称振动峰,而1383  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰亚胺基中C—N键的伸缩振动<sup>[19]</sup>。CPI纤维化学结构中B组分的C—S键出现在654  $\text{cm}^{-1}$ 处,此外,没有发现酰胺基的峰。

### 2.3 纤维热稳定性分析

图4示出CPAA纤维和CPI纤维的热稳定性曲线。由CPAA纤维热稳定性曲线可知:110~160  $^{\circ}\text{C}$ 的质量损失是由CPAA纤维中残留溶剂的挥发引起的;300~520  $^{\circ}\text{C}$ 的质量损失是由CPAA纤维的侧链分解引起的;从520  $^{\circ}\text{C}$ 开始,纤维发生主链分解。由CPI纤维热稳定性曲线可知,CPI纤维侧链分解温度在300~630  $^{\circ}\text{C}$ 之间,而其主链分解温度开始于630  $^{\circ}\text{C}$ 。表明CPI纤维的热稳定性高于CPAA纤维,这是因为CPI纤维中有含N五元杂环结构及苯

醚结构,它们的共轭效应使CPI纤维主链键能较大,需要高温才能使分子链断裂,因而具有较高的热稳定性<sup>[20]</sup>。

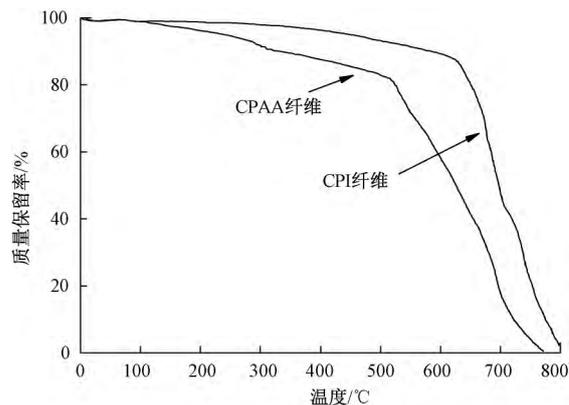


图4 CPAA 和 CPI 纤维的热重分析曲线  
Fig.4 TG curves of CPAA and CPI fibers

### 2.4 纤维吸附选择性分析

图5分别示出PI、CPAA和CPI纤维对Pt(IV)和Ag(I)的吸附。可以看出,CPAA纤维、CPI纤维对Pt(IV)和Ag(I)均有一定程度的吸附,但PI纤维吸附量很小,这是因为PI纤维化学结构中不含可与金属离子配位吸附的基团。CPAA纤维可以吸附Pt(IV)和Ag(I),吸附无选择性,但CPI纤维却可选择性吸附Pt(IV),这种现象可从纤维的配位点和金属离子电荷半径比2个方面来解释。配位点方面,CPAA纤维化学结构有2种配位点:一是相邻的羧基及酰胺基;二是杯芳烃组分中1,11-二氧杂-4,8-二硫杂十一烷基。然而,CPAA纤维转化为CPI纤维过程中,第1种配位点脱水环化生成酰亚胺基,使CPI纤维仅含有第2种配位点,因此,CPI纤维具有吸附选择性。电荷半径比方面,因金属离子电荷半径比越高,其与纤维配体(CPAA纤维、CPI纤维)形成的配合物越稳定<sup>[21]</sup>,Pt(IV)和Ag(I)的电荷半径比分别为6.15和0.79<sup>[22]</sup>,则与Ag(I)相比,Pt(IV)更容易被配体纤维吸附,且吸附量较大。

从溶液酸碱性方面进行比较:酸性条件下,溶液中氢离子可能与Pt(IV)发生竞争性吸附<sup>[23]</sup>,从而降低吸附量;而在弱碱性实验中发现Pt(IV)和Ag(I)均会形成沉淀,导致金属离子吸附量急剧下降;中性溶液吸附效果最优,此时CPI纤维对Pt(IV)饱和和吸附量最大,可达28  $\text{mg/g}$ 。

另外,选择性系数 $\beta$ 大于1表明具有选择性<sup>[15]</sup>。按1.3节实验条件及图5中pH值为7时的平衡吸附数据,依据式(2)、(3)计算得 $\beta = 15.6$ ,表明在Ag(I)存在下,CPI纤维可选择性吸附Pt(IV)。

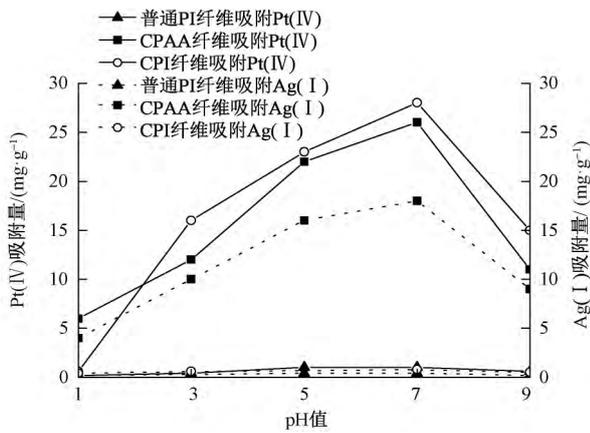


图 5 PI 纤维、CPAA 纤维和 CPI 纤维对 Pt( IV )、Ag( I ) 的吸附

Fig.5 Adsorption of Pt( IV ) and Ag( I ) on common PI , CPAA and CPI fibers

### 2.5 吸附动力学曲线及反应级数的确定

由 2.1、2.3、2.4 节分析可知 ,与 CPAA 纤维相比 ,CPI 纤维具有直径更小 ,热稳定性更高 ,吸附选择性更强的优点 ,因此主要研究 CPI 纤维的吸附动力学。

在温度为 293.15 K 时 ,取 4 份质量为 1.0 g 的 CPI 纤维毡与初始浓度  $c_0$  分别为 0.080 25、0.040 12、0.020 06、0.010 08 mol/L 的 Pt( IV ) 溶液恒温振荡吸附。以时间为横坐标 ,以残液中 Pt( IV ) 浓度为纵坐标 ,作吸附动力学曲线 ,如图 6 所示。

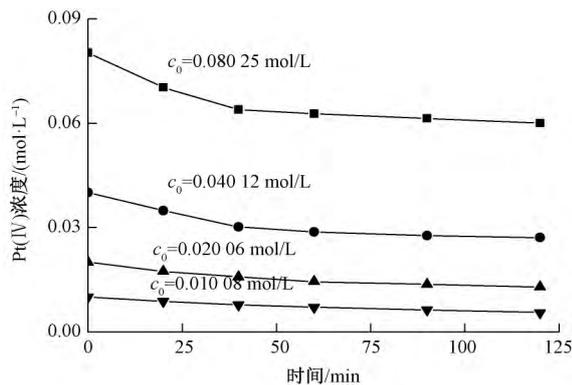


图 6 CPI 纤维对 Pt( IV ) 的吸附动力学曲线

Fig.6 Adsorption kinetics curves of Pt( IV ) on CPI fibers

由起始浓度  $c_0$  可计算  $\lg c_0$  的值 ,由图 6 中各曲线在起点处的斜率可得到  $-dc_0/dt$  的值 ,进而可计算  $\lg(-dc_0/dt)$ 。再依照式 (4) 方程模型 ,以  $\lg c_0$  为横坐标 ,以  $\lg(-dc_0/dt)$  为纵坐标得到  $\lg(-dc_0/dt)$  与  $\lg c_0$  的关系图 ,如图 7 所示。可知 , $\lg(-dc_0/dt)$  与  $\lg c_0$  为线性关系 相关系数为 0.999 ,斜率为 0.988 ,接近于 1 ,所以反应级数  $n=1$  ,即 CPI 纤维与 Pt( IV ) 的吸附反应级数为 1 级。

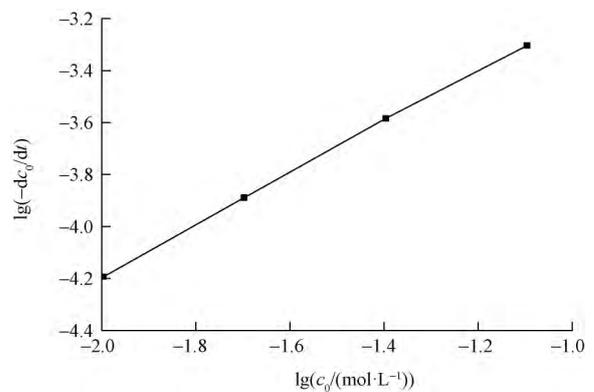


图 7  $\lg(-dc_0/dt)$  与  $\lg c_0$  的关系

Fig.7 Relationship between  $\lg(-dc_0/dt)$  and  $\lg c_0$

### 2.6 吸附速率常数的确定

由 2.5 节可知 ,CPI 纤维与 Pt( IV ) 的吸附为一级反应 ,则其一级吸附速率方程如式 (6) [17] 所示。

$$\ln c_t = -kt + \ln c_0 \quad (6)$$

式中:  $c_0$  和  $c_t$  分别为起始状态和  $t$  时间下溶液中 Pt( IV ) 浓度 ,mol/L;  $t$  为吸附反应时间 ,min;  $k$  为一级吸附速率常数 , $\text{min}^{-1}$ 。因  $\ln c_t$  与  $t$  呈线性关系 ,则由斜率可计算得出  $k$  值。

取 4 份起始浓度为 0.080 25 mol/L 的 Pt( IV ) 溶液与 4 份质量为 1.0 g 的 CPI 纤维分别在温度为 293.15、303.15、313.15、323.15 K 条件下进行平行吸附 ,得到  $\ln c_t$  与时间  $t$  的线性关系 ,如图 8 所示。由图 8 的斜率可计算得出不同温度下的一级吸附速率常数 ,分别为  $k_{293.15\ \text{K}} = 0.003\ 9\ \text{min}^{-1}$ 、 $k_{303.15\ \text{K}} = 0.004\ 3\ \text{min}^{-1}$ 、 $k_{313.15\ \text{K}} = 0.005\ 1\ \text{min}^{-1}$ 、 $k_{323.15\ \text{K}} = 0.006\ 2\ \text{min}^{-1}$ 。可见吸附速率常数随温度升高而增大 ,表明升温有助于 CPI 纤维吸附 Pt( IV )。

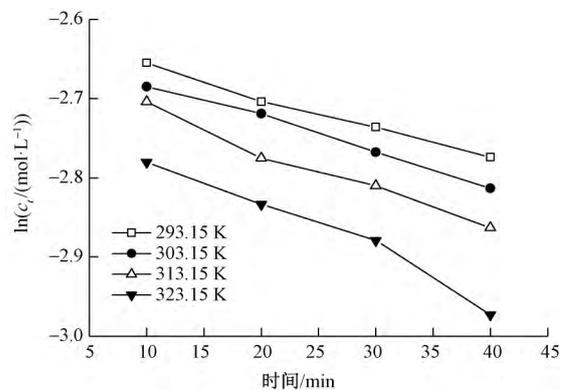


图 8 不同温度下  $\ln c_t$  与时间  $t$  的关系

Fig.8 Relationship between  $\ln c_t$  and  $t$  at various temperatures

### 2.7 吸附活化能的确定

CPI 纤维与 Pt( IV ) 的吸附为一级反应 ,活化能可采用式 (5) 进行计算。将 2.6 节中各温度下吸附速率常数  $k$  与对应温度  $T$  经过数学处理 ,得到  $\ln k$

与  $1/T$  关系曲线,如图 9 所示。可知  $\ln k$  与  $1/T$  呈线性关系,相关系数为 0.971 1,截距  $\ln A = -0.555 8$ ,可计算得到  $A = 0.573 6 \text{ min}^{-1}$ ,斜率  $-E_a/R = -1 472. 1$ ,则活化能  $E_a = 12. 24 \text{ kJ/mol}$ 。因活化能较小,CPI 纤维与 Pt(IV) 的吸附所需克服的能量障碍较小,吸附容易发生。

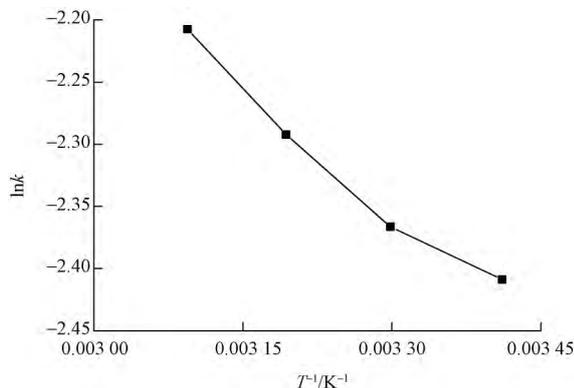


图9  $\ln k$  与  $1/T$  的关系

Fig.9 Relationship between  $\ln k$  and  $1/T$

### 3 结 论

1) 首先将杯芳烃与 ODPA 进行酰胺化得 CPAA 纺丝液,再经静电纺丝制得 CPAA 纤维,接着对 CPAA 纤维进行热亚胺化成功制得 CPI 纤维。与 CPAA 纤维相比,CPI 纤维具有直径更小,热稳定性更高的优点;CPI 纤维仅含有杯芳烃一种配位点,所以可在  $\text{Ag}(\text{I})$  存在下选择性吸附电荷半径比更高的  $\text{Pt}(\text{IV})$ ,中性条件下饱和吸附量为  $28 \text{ mg/g}$ 。

2) CPI 纤维对  $\text{Pt}(\text{IV})$  的吸附符合一级吸附动力学模型,20 °C 条件下吸附速率常数为  $0.003 9 \text{ min}^{-1}$ ,吸附速率常数随着温度升高而增大,升温有利于吸附;吸附所要克服的活化能较小,仅为  $12. 24 \text{ kJ/mol}$ ,吸附反应容易发生。 **FZXB**

#### 参考文献:

[ 1 ] WANG J J , LI J , WEI J . Adsorption characteristics of noble metal ions onto modified straw bearing amine and thiol groups [ J ] . Journal of Materials Chemistry A , 2015 , 35( 3 ) : 18163-18170 .  
 [ 2 ] ERMAKOVA T G , SHAULINA L P , KUZNETSOVA N P , et al . Sorption recovery of noble metal ions with a copolymer of 1 - vinyl-1 , 2 , 4-triazole with acrylonitrile [ J ] . Russian Journal of Applied Chemistry , 2012 , 85( 8 ) : 1289-1295 .  
 [ 3 ] BRAY D J , CLEGG J K , WENZEL M , et al . Selective solvent extraction of silver ( I ) by tris-pyridyl tripodal

ligands and X-ray structure of a silver ( I ) coordination polymer incorporating one such ligand [ J ] . Australian Journal of Chemistry , 2015 , 68( 4 ) : 549-554 .  
 [ 4 ] ALI S A , KAZI I W , ULLAH N . New chelating ion-exchange resin synthesized via the cyclopolymerization protocol and its uptake performance for metal ion removal [ J ] . Industrial and Engineering Chemistry Research , 2015 , 54 ( 40 ) : 9689-9698 .  
 [ 5 ] RIVAS B L , POOLEY S A , PEREIRA E , et al . Water-soluble polymer materials as complexing reagents for the separation of metal ions using membrane filtration [ J ] . Polymers for Advanced Technologies , 2006 , 17 ( 11/12 ) : 671-684 .  
 [ 6 ] 凤权 ,王清清 ,魏取福 ,等 .  $\text{Cd}^{2+}$ -PVA/PA6 金属配合纳米纤维的制备及反应动力学分析 [ J ] . 纺织学报 , 2012 , 33( 3 ) : 5-8 .  
 FENG Quan , WANG Qingqing , WEI Qufu , et al . Preparation of  $\text{Cd}^{2+}$ -PVA/PA6 metal chelated nanofibers and analysis of reaction kinetics [ J ] . Journal of Textile Research , 2012 , 33( 3 ) : 5-8 .  
 [ 7 ] DENG S , ZHANG G S , WANG X , et al . Preparation and performance of polyacrylonitrile fiber functionalized with iminodiacetic acid under microwave irradiation for adsorption of  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{Hg}(\text{II})$  [ J ] . Chemical Engineering Journal , 2015 , 276: 349-357 .  
 [ 8 ] FONG H , CHUN I , RENEKER D H . Beaded nanofibers formed during electrospinning [ J ] . Polymer , 1999 , 40( 16 ) : 4585-4592 .  
 [ 9 ] CHASE G G , VARABHAS J S , RENEKER D H . New methods to electrospin nanofibers [ J ] . Journal of Engineered Fibers and Fabrics , 2011 , 6( 3 ) : 32-38 .  
 [ 10 ] TAO X C , LI L , HE J X . Synthesis of bis-substituted calix [ 4 ] arenes and mechanism of substituents effect on  $\text{K}^+$  and  $\text{Hg}^{2+}$  ions transports through liquid membrane [ J ] . Journal of Donghua University ( English Edition ) , 2011 , 28( 6 ) : 621-623 .  
 [ 11 ] TAO X C , LI L . Synthesis and transport of  $\text{K}^+$  ions of mono-substituted calix [ 4 ] arenes [ J ] . Advanced Materials Research , 2012 , 441: 392-397 .  
 [ 12 ] TAO X C , HE J X . Synthesis of calix [ 4 ] arene thia derivative and extraction effect of substituents on mercury ( II ) and lead ( II ) [ J ] . Journal of Donghua University ( English Edition ) , 2017 , 34( 1 ) : 49-52 .  
 [ 13 ] CHEN M , WANG C J , FANG W , et al . Electrospinning of calixarene functionalized polyacrylonitrile nanofiber membranes and application as an adsorbent and catalyst support [ J ] . Langmuir , 2013 , 29 ( 38 ) : 126-127 .  
 [ 14 ] 刁国旺 ,张旺 ,房伟 ,等 . 一种杯芳烃聚丙烯腈复合纳米纤维的制备方法: 102358962A [ P ] . 2012-02-22 .  
 DIAO Guowang , ZHANG Wang , FANG Wei , et al . A preparation method of calixarene polyacrylonitrile composite nanofibers: 102358962A [ P ] . 2012-02-22 .

(下转第 31 页)

- storage [J]. *Applied Energy*, 2015, 159: 601-609.
- [9] WANG S P, QIN P, FANG X M, et al. A novel sebacic acid/expanded graphite composite phase change material for solar thermal medium-temperature applications [J]. *Solar Energy*, 2014, 99: 283-290.
- [10] DENG Y, LI J H, QIAN T T, et al. Thermal conductivity enhancement of polyethylene glycol/expanded vermiculite shape-stabilized composite phase change materials with silver nanowire for thermal energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 427-435.
- [11] LOHRASBI S, SHEIKHOLESAMI M, GANJI D D. Multi-objective RSM optimization of fin assisted latent heat thermal energy storage system based on solidification process of phase change material in presence of copper nanoparticles [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 118: 430-447.
- [12] QI G Q, YANG J, BAO R Y, et al. Hierarchical graphene foam-based phase change materials with enhanced thermal conductivity and shape stability for efficient solar-to-thermal energy conversion and storage [J]. *Nano Research*, 2017, 10(3): 802-813.
- [13] WANG L J, HAN D B, LUO J, et al. Highly efficient growth of boron nitride nanotubes and the thermal conductivity of their polymer composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 1867-1873.
- [14] KE H Z. Phase diagrams, eutectic mass ratios and thermal energy storage properties of multiple fatty acid eutectics as novel solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 113: 1319-1331.
- [15] KE H Z, GHULAM MUH, LI Y G, et al. Ag-coated polyurethane fibers membranes absorbed with quinary fatty acid eutectics solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy [J]. *Renewable Energy*, 2016, 99: 1-9.
- [16] SARI A, KARAIPEKLI A. Preparation and thermal properties of capric acid/palmitic acid eutectic mixture as a phase change energy storage material [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 903-906.
- [17] SARIER N, ONDER E. Organic phase change materials and their textile applications: an overview [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 540: 7-60.
- [18] MONDAL S. Phase change materials for smart textiles: an overview [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, 28: 1536-1550.

(上接第25页)

- [15] LIN S, WEI W, WU X H, et al. Selective recovery of Pd(II) from extremely acidic solution using ion-imprinted chitosan fiber: adsorption performance and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299(6): 10-17.
- [16] 陶庭先, 吴之传, 孙志娟. 偕胺肟基纤维对  $Ni^{2+}$  的吸附动力学 [J]. *华南理工大学学报*, 2003, 31(9): 53-56.  
TAO Tingxian, WU Zhichuan, SUN Zhijuan. Kinetics of adsorption of nickel (II) ion on fibre containing amidoxime groups [J]. *Journal of South China University of Technology*, 2003, 31(9): 53-56.
- [17] 李松林, 周亚平, 刘俊吉. 物理化学: 下册 [M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 517-529.  
LI Songlin, ZHOU Yaping, LIU Junji. *Physical Chemistry: Volume 2* [M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2009: 517-529.
- [18] LI X J, WANG X, WANG Q Q, et al. Effects of imidization temperature on the structure and properties of electrospun polyimide nanofibers [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2014, 9(4): 33-38.
- [19] 董世华, 胡运华. 冠醚聚合物的研究 II: 以聚硫醚为主链的硫杂冠醚聚合物的合成及其络合性能 [J]. *高分子学报*, 1990, 1(4): 399-405.  
DONG Shihua, HU Yunhua. Studies on polymeric crown ethers II: syntheses and complexation properties of polymeric thiacyclopentane ethers with polythiaether back-
- bone [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1990, 1(4): 399-405.
- [20] 李书干, 焦晓宁. 聚酰亚胺针刺织物与聚苯硫醚针刺织物的热稳定性与燃烧性能对比 [J]. *纺织学报*, 2012, 33(12): 35-39.  
LI Shugan, JIAO Xiaoning. Comparison of thermal stability and combustibility between PI and PPS needle punched fabrics [J]. *Journal of Textile Research*, 2012, 33(12): 35-39.
- [21] 孔敏荣. 电荷半径比在无机化学中的应用 [J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 1992(1): 65-68.  
KONG Minrong. Some application of charge-radius ratio in inorganic chemistry [J]. *Journal of Beijing Teachers College (Natural Sciences Edition)*, 1992(1): 65-68.
- [22] 关勇, 孔繁荣. 电荷-半径比在无机化学中的某些应用 [J]. *北京农学院学报*, 1994(2): 120-124.  
GUAN Yong, KONG Fanrong. Some applications of charge-radius ratio in inorganic chemistry [J]. *Journal of Beijing Agricultural College*, 1994(2): 120-124.
- [23] 凤权, 武丁胜, 桓珊, 等. AOPAN/RC 纳米纤维膜的制备及对金属离子吸附性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(8): 140-144.  
FENG Quan, WU Dingsheng, HUAN Shan, et al. Preparation and metal ion adsorption properties of AOPAN/RC nanofibrous membrane [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(8): 140-144.