

· 研究论文 ·

聚苯乙烯复合微球的制备及盐酸吸附性能研究

许芮铭^{1†} 范盟苑^{1†} 刘伟^{1*} 张春庆¹ 汤华伟² 赵忠夫^{1*}

(¹大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室 大连 116024)

(²威海润蓝水处理设备有限公司 威海 264200)

摘要 为开发高性能酸阻滞吸附材料,本研究设计并合成了一系列溴化聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)嵌段共聚物(BMPSB),并通过悬浮聚合法将其与苯乙烯共聚,制备了季铵化聚苯乙烯复合微球(PS@BMPSB).采用活性阴离子聚合合成了3种不同丁二烯嵌段长度的聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)(PSB-50、PSB-60、PSB-70),经四丁基三溴铵溴化后得到BMPSB-50、BMPSB-60、BMPSB-70.研究了BMPSB种类及用量对复合微球形貌、粒径分布及表面功能基团富集的影响.实验结果表明,PS@BMPSB中聚丁二烯段含量越高,微球粒径越小;当BMPSB-50用量为30 wt%时,所得微球表面溴元素含量最高,达9.72%,粒径为205.14 μm ,分散度良好.吸附性能研究表明,该微球对盐酸的静态吸附过程6 min内达到平衡,符合准二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型,最大吸附容量为46.84 mmol/g.动态吸附实验中,穿透体积为0.6 BV,洗脱初期酸浓度高可直接回收,经10次循环使用后微球交换容量仍保持初始值的80%以上,展现出优异的再生稳定性.本研究为酸阻滞法提供了新型高效吸附材料,并为功能化聚苯乙烯微球的结构设计提供了实验依据.

关键词 聚苯乙烯微球;嵌段共聚物;季铵化;溴化;酸阻滞

引用: 许芮铭,范盟苑,刘伟,张春庆,汤华伟,赵忠夫.聚苯乙烯复合微球的制备及盐酸吸附性能研究.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26164.

Citation: Xu, R. M.; Fan, M. Y.; Liu, W.; Zhan, C. Q.; Tang, H. W.; Zhao, Z. F. Preparation and hydrochloric acid-adsorption properties of polystyrene composite microspheres. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26164.

废酸是工业生产过程中产生的一种高浓度酸性废水,中国每年产生废酸量接近10000万吨^[1,2].钢铁、金属表面处理、冶金工业及化工制造等众多生产领域采用高浓度酸性溶液(如盐酸、硫酸、硝酸及氢氟酸等)对原料或生产装置进行酸处理,随着反应的推进,酸液有效成分逐步减少,同时金属离子含量逐渐增大,当酸液中金属离子含量累积至临界阈值时,酸液的处理能效显著降低.此类失效的废酸同时含有重金属等有毒

物质,若未经专业处理直接排放,会造成水污染、土壤酸化及生态链破坏,同时对人体表皮及呼吸道黏膜等组织产生强烈的化学刺激作用^[3-5].因此,开发高效、低成本的废酸回收技术,对于减少环境污染、改善生态环境和经济循环发展具有重要意义^[6,7].

截止目前,工业生产中陆续出现了多种废酸的处理方法,各自呈现不同的优势和不足.譬如,中和沉淀法^[8]通过碱性物质中和废酸中游离

黄葆同/冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑;2026-05-11收稿,2026-06-09录用,
基金项目:2024年山东省科技型中小企业创新能力提升工程(项目号2024TSGC0712).

[†] 共同第一作者.

* 通信联系人, E-mail: liuwei08@dlut.edu.cn; zfzhao@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26164; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7662

网络出版.

的酸,而不是回收,不仅消耗大量的碱性中和剂,而且造成资源浪费;同时,处理过程还会产生大量的热、气体和废渣沉淀等物质,引发二次污染.喷雾焙烧法^[9]在工业废液处理中展现出显著优势,其核心特点在于高效处理能力和资源循环效能,但是,废气给环境带来负面影响,且处理过程复杂,成本高.溶液萃取法^[10]通过向废酸中加入萃取剂将废酸中的 H^+ 转移到萃取剂中,再通过反萃取回收酸,从而实现酸和金属盐的分离和提纯;该方法效率低,萃取溶剂易导致二次污染,反萃取效率受温度影响显著.氧化还原法^[11]是用氧化剂或还原剂改变废酸中某些成分的化合价态,从而改变其物理化学性质,便于后续处理或回收利用,但是成本高.扩散渗析法^[12]基于离子交换膜的选择性分离技术,主要用于从含金属离子的废酸中回收游离酸,不足之处在于回收效率低.电渗析法^[13]是一种基于离子交换膜和电场驱动力的分离技术,能耗和投资成本高.蒸发浓缩法^[14-16]通过加热蒸发、反渗析或者电渗析等手段分离酸和金属盐,主要用于易挥发性酸的回收,易于造成空气污染,设备易受蒸发结晶的影响而造成堵塞,对于温度、真空度等条件要求较高.离子交换法^[17]通过离子交换微球上附着的可交换离子,与废酸体系中待去除的金属阳离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等)发生选择性离子交换反应.然而,符合要求的微球少且造价贵,使得其处理成本较高,并且对于浓度高、半径大、化合价高的金属离子,其分离效果较差,而且运用该方法得到的酸浓度较低,不能直接回收利用.

为克服上述方法的不足,研究人员研发了一种从盐中分离强酸的简单物理方法——矮床酸阻

滞技术,如图1所示,其基于离子交换聚合物微球的选择性吸附原理,用离子交换聚合物微球从废酸溶液中吸附酸并排出金属盐,从而实现酸和金属盐溶液的有效分离.该方法具有一系列明显的优点^[18-20]:微球床层矮,高度仅为5~60 cm,便于设备小型化;采用小粒径微球,离子交换速率高,微球床的流动空隙小,可减少洗脱时所消耗的洗脱剂的体积;同时,只需用水冲洗,便可快速完成吸附酸的洗脱和微球的再生,循环时间短,一般在5~10 min就可完成一个循环,具有流程周期较短、工艺步骤精简、操作成本低、操作效率高等特点,同时能够实现多种金属资源的高效回收,大大改善了传统工艺的弊端,其广阔的应用前景进一步推动了该技术在水处理领域的商业化应用.

聚合物微球具有结构稳定、粒径可控、比表面积大、吸附能力和表面反应能力强、不易生物降解等特点,被广泛应用于色谱分离、医学免疫、药物控释、分析化学、生物化学、催化等领域^[21,22].其常见的制备方法包括悬浮聚合、种子溶胀聚合、分散聚合、沉淀聚合和乳液聚合等,不同的制备方法不仅原理和合成工艺不同,而且制备的微球的粒径范围不同.鉴于酸阻滞法要求聚苯乙烯微球的直径在50~100 μm 之间,且颗粒尺寸均一,本技术领域多采用悬浮聚合工艺合成初始微球:以苯乙烯、引发剂、交联剂组成的液滴在聚乙烯醇等分散剂的辅助下稳定分散在水相中,升温固化成球;并进一步通过氯甲基化、胺化等后功能化步骤,制备目标微球.其复杂的制备过程及药品价格(氯甲基化试剂1,4-二氯-2,5-二甲氧基丁烷成本较高)等因素导致其制造成本较高,阻碍了其产业化应用推广.

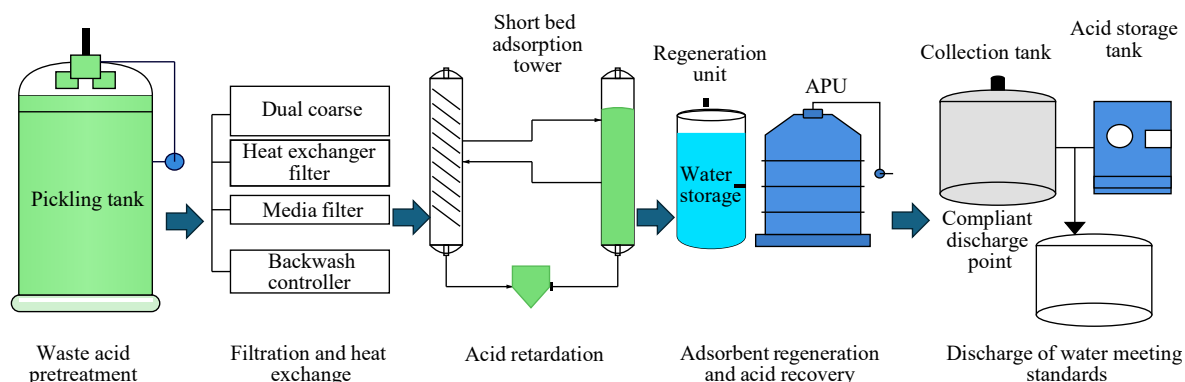


Fig. 1 Process flow for low-bed acid blocking technology.

为克服已有技术的不足,本研究设计合成功能性苯乙烯嵌段聚合物,将其作为功能性组分溶于悬浮聚合体系中的反应液滴中,通过苯乙烯嵌段与苯乙烯微球相容,实现功能组分与聚苯乙烯微球原位复合,直接制备功能性聚苯乙烯微球.如图2所示,先通过阴离子聚合合成聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)(PSB)两嵌段聚合物,利用四丁基三溴铵将PSB溴化,合成溴化聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)聚合物(BMPSB),将BMPSB溶于苯乙烯单体、交联剂、引发剂等组成的反应体系中,以悬浮聚合的方式制备溴化聚苯乙烯微球;随后通过三甲胺溶液进行季铵化反应,制备季铵化聚苯乙烯复合微球.本研究重点研究PSB中两嵌段相对长度及BMPSB含量对微球表面功能活性位点的影响,通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等表征分析所制备的微球的结构和性能,并将其应用到吸附不同浓度的酸液中,探究其吸附率、最大吸附量、吸附平衡时间等实验参数,进行吸附动力学、热力学特性及再生效率研究,为推动其在工业领域的大规模实际应用提供坚实的理论与实践依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

苯乙烯(St, 分析纯)、二乙烯基苯(DVB, 分析纯)、偶氮二异丁腈(AIBN, 98%)、过氧化二

苯甲酰(BPO, 分析纯)和过硫酸铵(APS, 分析纯)均购自上海麦克林生化科技有限公司;聚乙炔吡咯烷酮(PVP, K88-96)、羟丙基甲基纤维素(HPMC, 4000 mPa·s)、正己醇(98%)、1,4-丁二醇(BDO, 分析纯)、甲醛溶液(分析纯)、三氯化磷(PCl_3 , 99%)、无水四氯化锡(SnCl_4 , 分析纯)、二氯甲烷(CH_2Cl_2 , HPLC级)、三氯甲烷(CHCl_3 , 97%)、四氯化碳(CCl_4 , 分析纯)、1,4-二氧六环(分析纯)、三甲胺(TMA, 35 wt%水溶液)、四丁基三溴铵(TBATB, >98%)、甲苯(分析纯)和亚硫酸氢钠(NaHSO_3 , 分析纯)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸(HCl , 分析纯)、氢氧化钠(NaOH , 分析纯)、无水氯化钙(CaCl_2 , 分析纯)和无水乙醇(EtOH , 分析纯)均购自天津科密欧化学试剂有限公司;柱层层析硅胶(200~300目)购自青岛海洋化工有限公司;正丁基锂($n\text{-BuLi}$, 1.6 mol/L)购自上海麦克林生化科技有限公司;环己烷(分析纯)和甲醇(工业级)购自天津富宇精细化工有限公司;去离子水为实验室自制.苯乙烯和二乙烯基苯进行预精制处理去除其中的稳定剂,偶氮二异丁腈使用前经重结晶精制处理,环己烷使用前经无水无氧处理.

1.2 聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)(PSB)两嵌段共聚物的合成

在惰性气体环境下,采用活性阴离子聚合法合成聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)两嵌段共聚物:在无

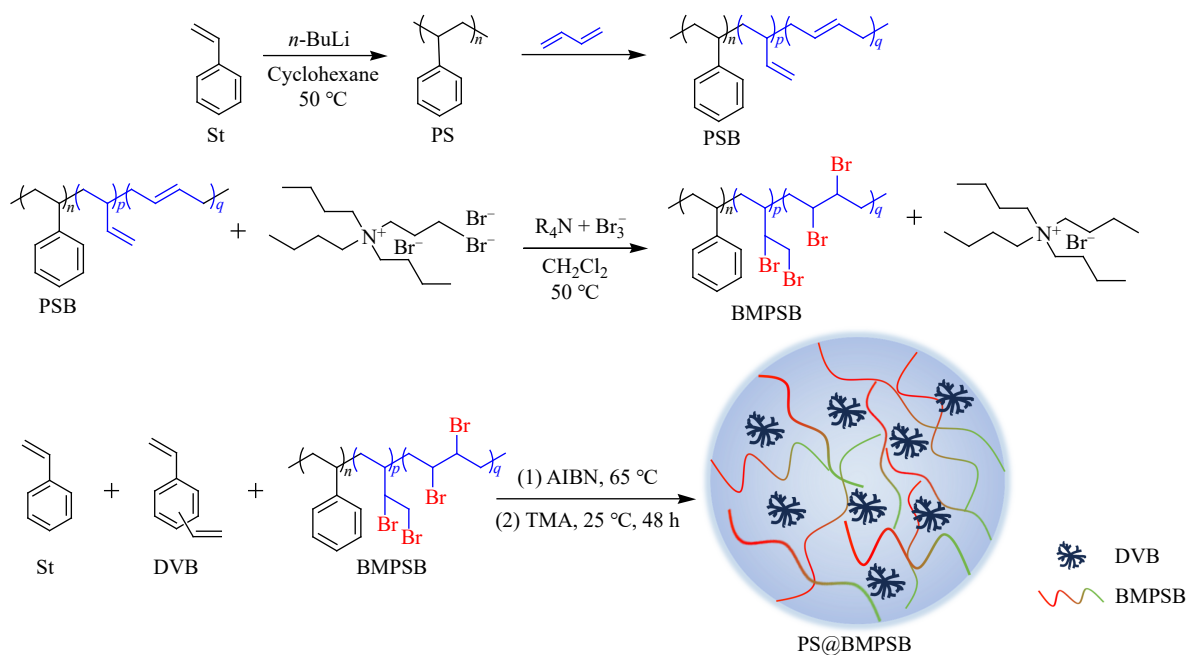


Fig. 2 Synthesis routes to microspheres.

无氧条件下,将苯乙烯(10 g, 96.2 mmol)和环己烷(90 g)加入 500 mL 的圆底烧瓶中,并在 50 °C 下进行充分的磁力搅拌,在搅拌的过程中加入正丁基锂(0.57 mmol)引发单体聚合.反应 45 min 后,将 1,3-丁二烯(10 g, 185.2 mmol)和环己烷(90 g)的混合溶液注入反应瓶中,反应 90 min.最后用含有 1 wt% 2,6-二叔丁基对甲酚的异丙醇溶液淬灭反应,将聚合物溶液沉淀在大量的无水乙醇中,用去离子水和无水乙醇多次洗涤,在 50 °C 真空烘箱中干燥至恒重,得到透明橡胶状固体.通过调节苯乙烯和 1,3-丁二烯的单体加入量,制备了 PS/PB 比例不同的 3 种 PSB 共聚物,产率>98%.根据 PS 在 PSB 中的含量(50 wt%、60 wt%、70 wt%)将样品命名为 PSB-50、PSB-60、PSB-70.

1.3 溴化聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)(BMPSB)聚合物的合成

将 PSB 共聚物溴化成 BMPSB.以 PSB-50 为例,在 1000 mL 三口烧瓶中依次加入 PSB-50 (20 g, 0.449 mmol)、四丁基三溴铵(84.27 g, 174.97 mmol)和二氯甲烷溶剂(70 mL).在 30 °C 水浴锅中将聚合物在溶剂中溶解,待溶解完全后将水浴锅温度升温至 44 °C,在冷凝回流中加热反应 4 h.反应结束后将溶液冷却至室温(25 °C),加入 150 mL 的甲苯和 250 mL 的去离子水洗涤 3~5 min 除去残留的四丁基三溴化铵,并倒入分液漏斗静置分层.将下层溶液重新收集在反应的三口烧瓶中,加入 2.5 g 的 NaHSO₃ 和 250 mL 的 NaCl 水溶液(25 wt%),洗涤产品,此时溶液由黄色变成无色.洗涤 3~5 min 后将样品重新倒入分液漏斗中静置分层.收集上层溶液于三口烧瓶中.再用 250 mL 的 NaCl 水溶液(25 wt%)洗涤 3~5 min,倒入分液漏斗中进行静置分层,并将上层液中的溴化共聚物用其体积 5 倍的甲醇混合沉淀,沉淀后过滤分离,在 70 °C 真空烘箱中干燥过夜.用 500 mL 的甲苯溶剂和 250 mL 的去离子水将溴化共聚物重新溶解洗涤以去除残留的副产物四丁基三溴铵,再用甲醇沉淀、抽滤分离.在 70 °C 真空烘箱中干燥过夜后得到 BMPSB-50 聚合物.

溴化反应为亲电加成,提高温度或延长反应时间通常可提高溴化率,因为双键转化需克服活化能.但温度过高或时间过长易引发脱溴化氢、

交联或聚合物降解等副反应,导致溴含量下降或产物变色.本研究固定反应条件为 44 °C、4 h,是基于预实验确定的较优条件,兼顾了溴化效率与产物稳定性.

1.4 季铵化聚苯乙烯复合微球(PS@BMPSB)的制备

利用悬浮聚合法制备 PS@BMPSB 微球.以 BMPSB-50 为例,在室温下取 69 mL 的去离子水和 24 mL 的无水乙醇于 250 mL 的三口烧瓶中,在 370 r/min 的机械搅拌速度下依次加入 PVP (1.5 mL, 2 wt%)、HPMC (1.5 mL, 2 wt%)和正己醇(1 mL),使分散介质混合均匀.在烧杯中加入 1 g BMPSB、9 g St、0.3 g AIBN 和 0.2 g DVB,超声 5~20 min,待超声混合均匀后倒入上述装有分散介质的三口烧瓶中,通过持续的机械搅拌获得稳定的反应体系.从室温开始升温至 65 °C,反应 16 h.反应结束后,停止加热,降低反应体系的温度至室温.用沸腾的去离子水和无水乙醇洗涤多次,在烘箱中干燥至恒重后,室温下将制备的聚合物复合微球在 TMA 溶液中浸泡 48 h,用去离子水清洗后,得到 PS@BMPSB.根据 BMPSB-50 在反应物中的含量(10 wt%、20 wt%和 30 wt%)将样品命名为 10-PS@BMPSB-50、20-PS@BMPSB-50 和 30-PS@BMPSB-50.

1.5 测试仪器与表征

采用日本岛津公司 SALD-MS23 型激光粒度衍射仪测定微球粒径及分布,折射率设为(1.60±0.01),样品超声分散 2 min 后测试.扫描电子显微镜(SEM)测试采用美国 FEI 公司 QUANTA450 型扫描电子显微镜观察微球形貌,加速电压为 20.0 kV,样品经喷金处理,部分样品同时进行能谱分析以测定表面元素含量.傅里叶变换红外光谱(FTIR)采用美国 Thermo Fisher 公司 Nicolet6700 型傅里叶红外光谱仪分析化学结构,扫描范围 4000~500 cm⁻¹,分辨率 0.4 cm⁻¹,样品经溴化钾压片.热重分析(TGA)采用美国 TA 公司 Q500 型热重分析仪测试热稳定性,氮气氛围下以 10 °C/min 升温至 600 °C.采用美国 Agilent 公司 1260 型凝胶渗透色谱仪测定聚合物分子量,四氢呋喃为流动相,流速 1.0 mL/min,柱温 30 °C,以聚苯乙烯为标样.采用瑞士 Bruker 公司 AVANCE III 500 MHz 型核磁共振波谱仪进行 ¹H-NMR 测试,以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标.

采用莫尔法测定微球中的氯含量. 取 0.1 g 的微球于 25 mL 坩埚中, 加入 0.2 g 硝酸钾和 0.2 g 氢氧化钠, 混合均匀后在 600 °C 的马弗炉中灼烧 2 h. 将坩埚中的灼烧剩余物用去离子水溶解后, 将所有液体收集在 250 mL 锥形瓶中, 用 0.05 mol/L 的硝酸银标准溶液滴定, 按公式(1)计算出微球的氯含量.

$$\eta = \frac{V \times c_1 \times 35.45}{1000 \times m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 是氯含量(%), V 是消耗硝酸银标准溶液的体积(mL), c_1 是硝酸银溶液的摩尔浓度(mol/L), m 是微球的质量(g).

称取 10 g 微球倒入装有 50 mL 的 0.2 mol/L 的 HCl 溶液中, 在不同时间段取 3 mL 溶液, 用 0.05 mol/L NaOH 标准溶液滴定该时刻下溶液中酸的浓度, 并根据公式(2)测定微球的吸附量 Q_t , 绘制 Q_t-t 曲线, 建立吸附量 Q_t 随吸附时间的变化关系.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m(1 - \omega)} \quad (2)$$

式中, Q_t 是酸在微球上的平衡吸附量(mmol/g), C_0 和 C_t 分别为初始和平衡时溶液中酸的浓度(mol/L), V 为溶液体积(mL), m 为湿微球的质量(g), ω 为微球的含水量(%).

称取 5 g 的微球置于 100 mL 的锥形瓶中, 分别加入 50 mL 不同酸度下的盐酸溶液, 在 15 °C、25 °C 和 35 °C 下恒温震荡 12 h, 使微球充分吸收酸. 取 5 mL 分离后的盐酸溶液, 加入 2~3 滴酚酞溶液作为指示剂, 用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液进行滴定, 按公式(3)测定吸附平衡后溶液里 HCl 的浓度 C_e , 并根据公式(2)计算平衡吸附量 Q_e ,

绘制 Q_e-C_e 吸附等温曲线, 建立平衡吸附量随平衡浓度的变化关系.

$$C_e = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{废酸}}} \quad (3)$$

式中, C_e 是吸附平衡后溶液里 HCl 的浓度(mol/L), C_{NaOH} 为滴定时所用 NaOH 溶液的浓度(mol/L), V_{NaOH} 为滴定时所消耗 NaOH 溶液的体积(mL), $V_{\text{废酸}}$ 为滴定时所取吸附平衡后溶液的体积(mL).

图 3 为微球的动态吸附实验装置示意图, 完整的一个运行过程可分为上行吸附和下行再生两步, 废酸由下而上经过微球床进行微球的酸吸附, 由上而下进行微球的酸洗脱再生. 微球的酸吸附过程是在蠕动泵的作用下, 溶液以一定的流速自下而上从层析柱的底部缓慢通过微球床, 由于微球床对酸有吸附作用而对盐没有吸附作用, 因此从微球柱中最先流出的是微球床缝隙中的水, 待流出液中有酸时证明微球吸附饱和, 此时停止进酸. 微球的酸洗脱再生过程是在蠕动泵的作用下, 用去离子水作为再生液以一定的流速自上而下从层析柱的顶部缓慢通过微球床.

采用自然沉降法利用去离子水一层一层的将 50 mL 的湿微球装入微球柱中, 并将微球床层压紧, 提高整个装置的稳定性. 利用蠕动泵将 0.5 mol/L 的盐酸溶液以 3.68 BV/h 恒定流速送入微球床, 并利用自动部分收集器对流出的溶液按固定体积的方式进行收集. 利用 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液对流出液进行酸碱滴定, 按公式(8)计算每份流出液中酸的浓度, 并与空白样进行对照. 以 C/C_0 为纵坐标, 流出液体积为横坐标, 绘制穿透曲线.

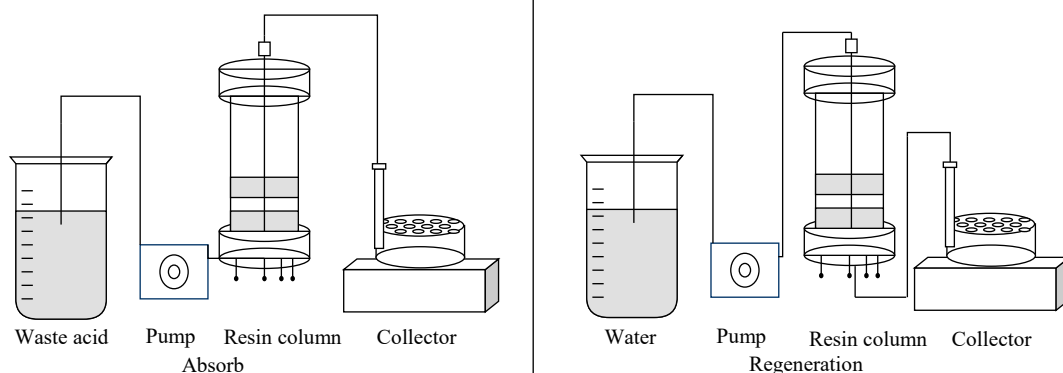


Fig. 3 Experimental setup of acid absorption (left) and regeneration (right) of microspheres.

为减少实验误差,对吸附后的微球进行再生.对再生后的微球进行动态吸附实验,在穿透点后继续通入酸溶液,直至流出液浓度与初始浓度相等($C/C_0=1$),此时微球完全饱和.通过式(4)利用积分法计算再生后微球的饱和吸附容量.

$$Q_{\text{sat}} = \frac{C_0}{m} \int_0^{V_{\text{sat}}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV \quad (4)$$

式中, Q_{sat} 是微球的饱和吸附容量(mmol/g), C_0 为初始酸浓度(mol/L), V_{sat} 为累计流出液体积(L), m 是微球的质量(g).

2 结果与讨论

2.1 PSB和BMPSB的合成及结构表征

在活性阴离子聚合过程中,通过单体用量控制PSB两嵌段共聚物嵌段组成,所合成的一系列PSB两嵌段共聚物具有近似相等的聚苯乙烯嵌段长度,聚苯乙烯嵌段提供共聚物与聚苯乙烯微球的相容性,确保后续功能性基团在聚苯乙烯微球上有效负载;而聚1,3-丁二烯嵌段长度逐渐增大,借助PB嵌段引入功能化基团,研究功能化基团的负载特性及其对聚苯乙烯微球结构及性能的影响.

如表1所示,以正丁基锂为引发剂,控制PSB共聚物中PS嵌段的分子量为20 kDa,合成了PSB-50、PSB-60和PSB-70 3种两嵌段共聚物,其PB按该顺序逐渐减小.以PSB-50为例,采用GPC测试PS嵌段聚合物和PSB-50共聚物的 M_n 值,分别为23.2和44.5 kDa.根据PSB-50的 M_n 值和PS嵌段的 M_n 值,计算得到PB嵌段的 M_n 值为21.3 kDa. PSB-50、PSB-60和PSB-70中,PS嵌段的 M_n 近似相等,接近设计值,总体分子量随PB分子量降低,分别为44.5、32.0和29.4 kDa

(如图4(a)).采用 $^1\text{H-NMR}$ 结果(如图4(b))确认聚合物分子结构. $\delta=6.3\sim 7.2$ 处为苯乙烯中苯环上5个质子氢的化学位移峰,1,2-丁二烯结构单元中 $=\text{CH}_2$ 的化学位移峰出现在 $\delta=4.81\sim 5.07$ 处,1,4-丁二烯结构单元中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的化学位移峰出现在 $\delta=5.23\sim 5.41$ 处,1,2-丁二烯结构单元中 $=\text{CH}-$ 的化学位移峰出现在 $\delta=5.42\sim 5.57$ 处.通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中特征峰的积分面积,计算PSB共聚物中PS和1,2-丁二烯结构单元的质量分数(ω_{PS} 和 $\omega_{1,2}$),计算公式如式(5)和(6):

$$\omega_{\text{PS}} (\text{wt}\%) = \frac{104 \times \frac{A_a}{5}}{104 \times \frac{A_a}{5} + \frac{54}{2} \times \left(A_c + \frac{A_b}{2}\right)} \times 100\% \quad (5)$$

$$\omega_{1,2} (\%) = \frac{\frac{A_b}{2}}{A_c + \frac{A_b}{2}} \times 100\% \quad (6)$$

式中, A_a 、 A_b 和 A_c 分别代表化学位移在 $\delta=6.30\sim 7.20$ 、 $4.81\sim 5.07$ 和 $5.23\sim 5.57$ 处的特征峰积分面积, A_a 为图中a、a'、b峰的积分面积, A_b 为图中c、c'、d峰的积分面积, A_c 为图中e峰的积分面积. 3种PSB共聚物的PS含量计算结果分别为50.0 wt%、60.4 wt%和70.0 wt%,聚苯乙烯嵌段含量分别是19.68 wt%、25.05 wt%和33.77 wt%;相应的PB含量为50.0 wt%、39.6 wt%和30.0 wt%,其中1,2-丁二烯结构单元在聚丁二烯嵌段中的比值为79.0 wt%、80.1 wt%和81.8 wt%,与设计预期基本一致.

在二氯甲烷溶剂中,以四丁基三溴铵为溴源,将溴引入PSB中聚丁二烯的不饱和键,制备BMPSB共聚物.其FTIR谱图(如图4(c))显示,丁二烯中的双键被溴取代,导致PSB红外曲线在

Table 1 Molecular structure characterization of PSB and BMPSB copolymers.

Sample	$M_{n,\text{PS}}^a$ $\times 10^4$	$M_{n,\text{PSB}}^a$ $\times 10^4$	M_w/M_n^a	PS ^b (wt%)	Microstructure ^b		Br ^b (%)
					1,2- (%)	1,4- (%)	
PSB-50	2.32	4.45	1.01	50.0	79.0	21.1	—
PSB-60	1.92	3.20	1.01	60.4	80.1	20.0	—
PSB-70	2.06	2.94	1.01	70.0	81.8	18.2	—
BMPSB-50	—	—	—	19.7	65.4	34.6	69.4
BMPSB-60	—	—	—	25.1	64.1	35.9	74.3
BMPSB-70	—	—	—	33.8	63.0	37.0	68.1

^a The GPC test results; ^b Calculated results from the NMR test. PSB stands for polystyrene-butadiene block copolymer; BMPSB stands for brominated poly(styrene-*b*-butadiene) block copolymer.

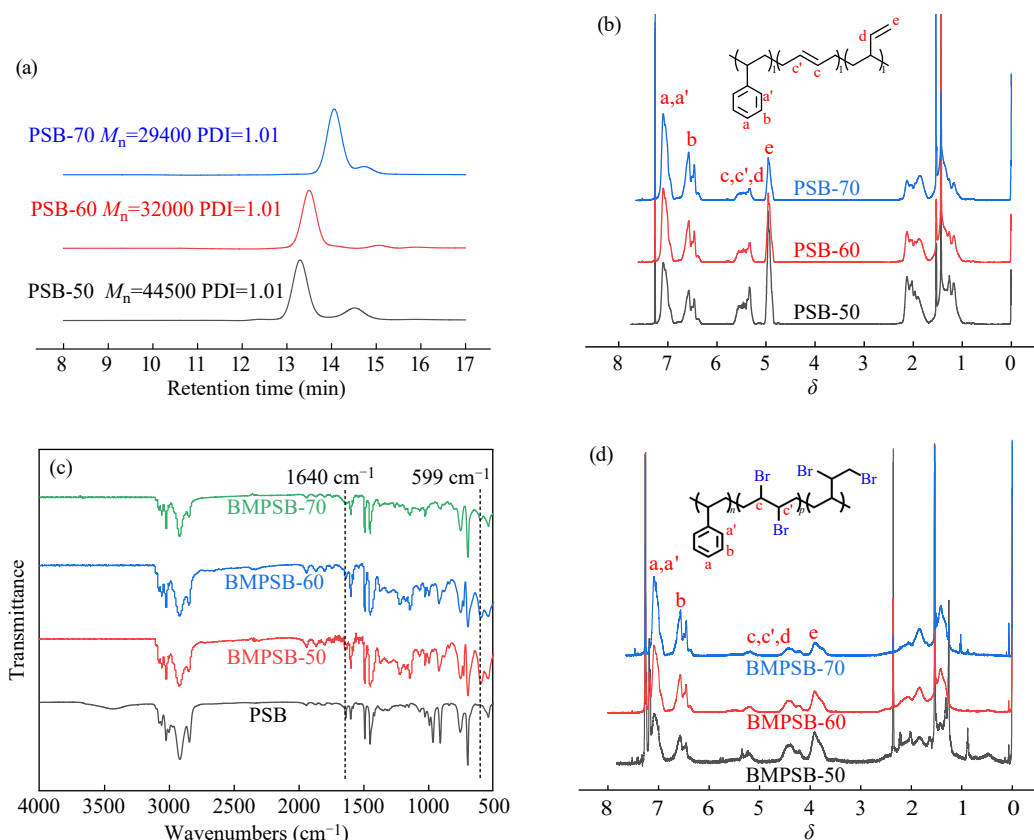


Fig. 4 (a) GPC curves and (b) ^1H -NMR spectra of PSB copolymer; (c) FTIR spectra and (d) ^1H -NMR spectra of BMPSB copolymer. PSB stands for polystyrene-butadiene block copolymer; BMPSB stands for brominated poly(styrene-*b*-butadiene) block copolymer.

1640 cm^{-1} 处的双键特征峰消失, 在BMPSB红外曲线中在 599 cm^{-1} 处出现相应的C—Br键的特征峰, 其峰面积随PB含量增加逐步增大(PBS-70、PBS-60和PBS-50), 表明PSB成功溴化为BMPSB. 相应的 ^1H -NMR谱图(如图4(d))显示, 聚丁二烯嵌段在 $\delta=4.7\sim 5.7$ 处的化学位移峰几乎消失, 只有微弱残留, 取而代之的是在 $\delta=3.59\sim 4.63$ 处出现的新化学位移峰, 属于聚丁二烯嵌段中的双键被溴取代后的化学位移峰. 其中, 1,4-丁二烯结构单元中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 被溴取代后的化学位移峰出现在 $4.07\sim 4.63$ 处, 1,2-丁二烯结构单元中 $=\text{CH}-$ 被溴取代后的化学位移峰出现在 $4.07\sim 4.27$ 处, 1,2-丁二烯结构单元中 $=\text{CH}_2$ 被溴取代后的化学位移峰出现在 $3.59\sim 4.07$. 丁二烯结构单元中溴化度(被溴取代的双键占原来双键的摩尔百分比)的计算公式为式(7):

$$\text{Br}(\%) = \frac{A_c + \frac{A_d}{2}}{A_a + \frac{A_b}{2} + A_c + \frac{A_d}{2}} \times 100\% \quad (7)$$

其中 A_a 、 A_b 、 A_c 和 A_d 分别代表化学位移在 $\delta=5.5\sim$

5.8 、 $5.2\sim 5.5$ 、 $4.0\sim 4.6$ 和 $3.5\sim 4.0$ 的特征峰积分面积, A_c 代表 $-\text{CHBr}-$ 次甲基图d中c、c'、d峰, A_d 代表 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 亚甲基, 即4图(d)中e峰. 溴化度分别为是69.4%、74.3%和68.1%, 显然, 在相同溴化条件下, 溴化度没有随PB嵌段长度的增长而有显著改变

值得注意的是, BMPSB-60的溴含量略高于BMPSB-50和BMPSB-70. 这一趋势可能与PB嵌段的分子量及链构象有关, BMPSB-50的PB段分子量较高, 在溶液中易形成链缠结, 部分双键的可及性降低; BMPSB-60的PB段分子量适中, 链段较为舒展, 有利于溴化试剂扩散; 而BMPSB-70的PB段分子量最低, 但1,2-结构占比最高, 侧链双键密集导致空间位阻增大, 阻碍了大体积四丁基三溴铵的进攻. 此外, BMPSB-70分子量较低, 在溴化后处理过程中可能存在部分低分子量组分的流失.

2.2 PS@BMPSB微球的合成及结构表征

分别用10 wt%的BMPSB-50、BMPSB-60和BMPSB-70制备一系列复合微球(10-PS@BMPSB-

50、10-PS@BMPSB-60 和 10-PS@BMPSB-70), 探究 BMPSB 含溴量对溴元素在微球表面负载量的影响规律. 图 5(a)~5(i) 为它们在 200 和 1000 倍放大倍数下的扫描电镜图像及相应的粒径分布图, 3 种微球表面光滑, 尺寸呈现正态分布; 然而, 如表 2 所示, 它们的粒径随着 BMPSB 中 PB 嵌段含量的减小(PS 含量相似, 相应的整体聚合物分子量减小)而逐渐增大, 依次为 205.14、293.09 和 380.43 μm . 原因在于, PS 嵌段易溶于苯乙烯

反应液滴中, 其与原位生成的聚苯乙烯嵌段具有良好相容性, 当 PB 嵌段溴化后, 溴化 PB 嵌段会降低共聚物在苯乙烯反应液滴中的溶解性, 趋于在液滴表面析出(极性含溴组分更易于与水相接触), 相当于在液滴表面形成极性保护层, 起到分散剂作用, 因此, 当溴化 PB 嵌段增大, 反应液滴尺寸变小, 降低液滴表面张力, 防止液滴之间的相互聚并, 微球尺寸变小. 因此, 溴化 PB 嵌段含量越高, 液滴的分散性越好, 得到的复合

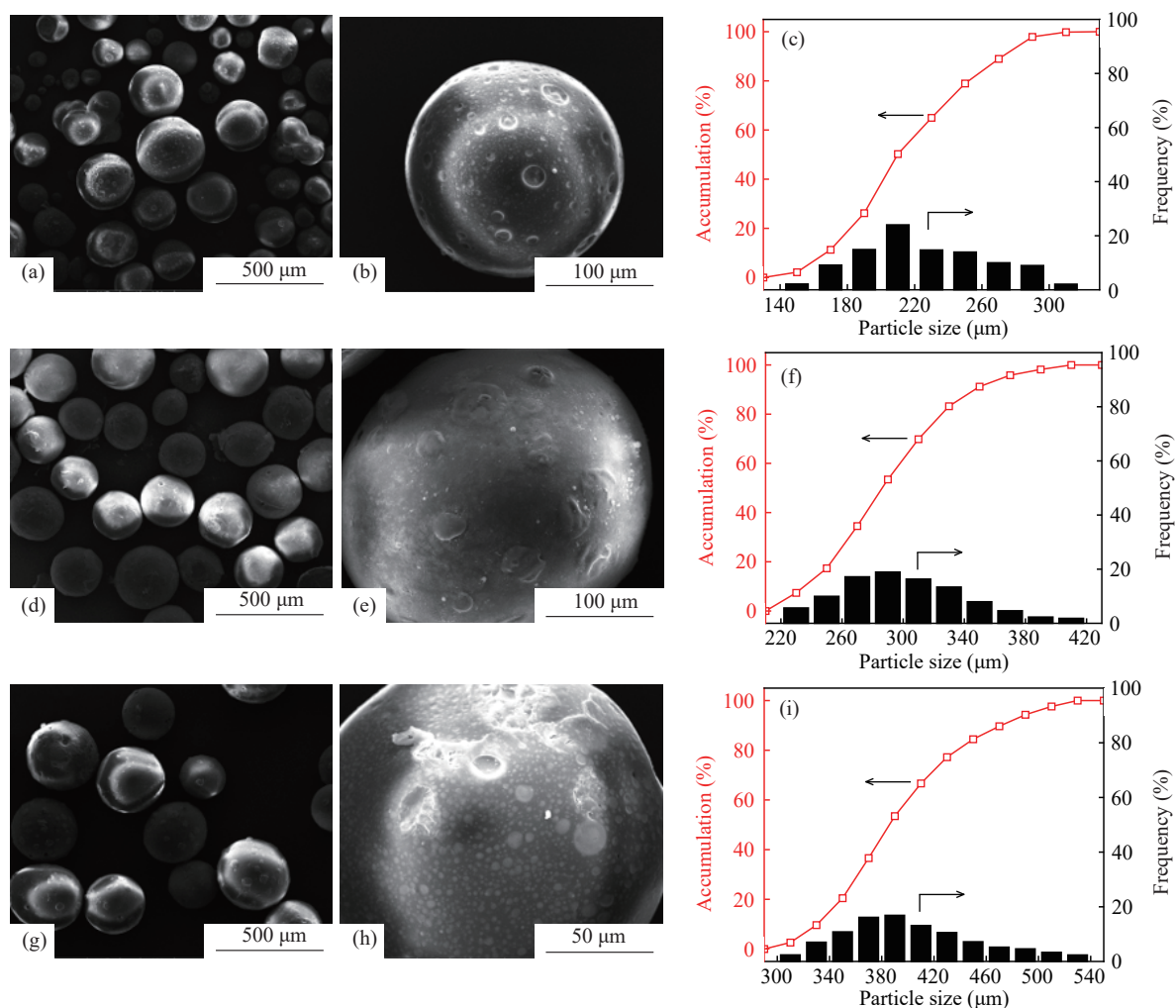


Fig. 5 SEM images under different magnifications, and particle size distribution of: (a–c) 10-PS@BMPSB-50 microspheres, (d–f) 10-PS@BMPSB-60 microspheres and (g–i) 10-PS@BMPSB-70 microspheres. Note: PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

Table 2 PS@BMPSB Particle size and surface element content of microspheres.

Sample	Particle size (μm)	Distribution	C (%)	Br (%)
10-PS@BMPSB-50	205.14	0.085	86.79	9.72
10-PS@BMPSB-60	293.09	0.116	87.10	7.86
10-PS@BMPSB-70	380.43	0.138	89.68	6.95

PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

微球更加规整、球形度更好，表面更加光滑，从而得到粒径较小的聚合物复合微球。

利用EDS探究溴化PB嵌段在PS@BMPSB微球表面上的分布，如图6(a)~6(d)所示，Br元素和N元素均匀分布在微球的表面，表明BMPSB共聚物成功引入聚苯乙烯微球中，表面上溴元素能够被TMA取代，但是，TMA难以渗透到深层结构取代溴元素，导致Br元素含量仍旧很高(EDS具有一定的探测深度)，基本与溴化BMPSB中溴含量变化趋势一致，如表2所示，按10-PS@BMPSB-50、10-PS@BMPSB-60及10-PS@BMPSB-70顺序递减，其中，10-PS@BMPSB-50微球中Br元素含量最高，为9.72%。因为深层结构中的溴转化受限，溴的EDS结果在一定程度上

能够反映BMPSB共聚物在微球表面的分布情况。

图7(a)是3种微球的红外反射光谱图，C—N键及C—Br键的特征峰分别出现在1374和599 cm^{-1} 处，它们的特征峰强度按10-PS@BMPSB-50、10-PS@BMPSB-60和10-PS@BMPSB-70顺序逐渐减小，和溴化PB长度呈正相关关系，与EDS能谱表征结果一致，符合实验预期。

EDS测试中N元素因原子序数较低，特征X射线信号较弱，且与碳、氧等轻元素的谱峰存在重叠干扰，定量分析误差较大，故表2中未列出氮含量。但EDS元素分布图显示N元素在微球表面均匀分布，结合FT-IR谱图中1374 cm^{-1} 处的C—N键特征峰，可确认季铵基团已成功引入微球表面。本研究曾尝试采用元素分析进行氮含量定

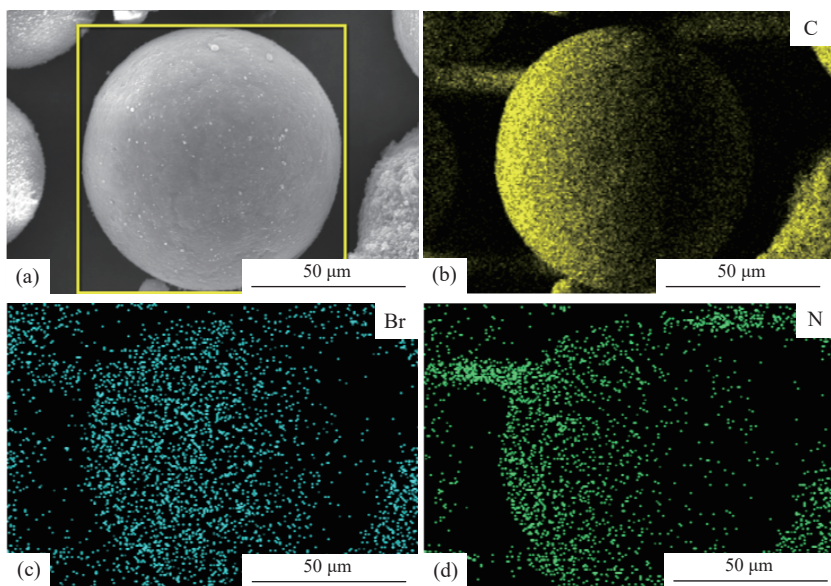


Fig. 6 EDS spectra of PS@BMPSB microspheres: (a) SEM image, (b) carbon element mapping, (c) bromine element mapping, (d) nitrogen element mapping. Note: PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

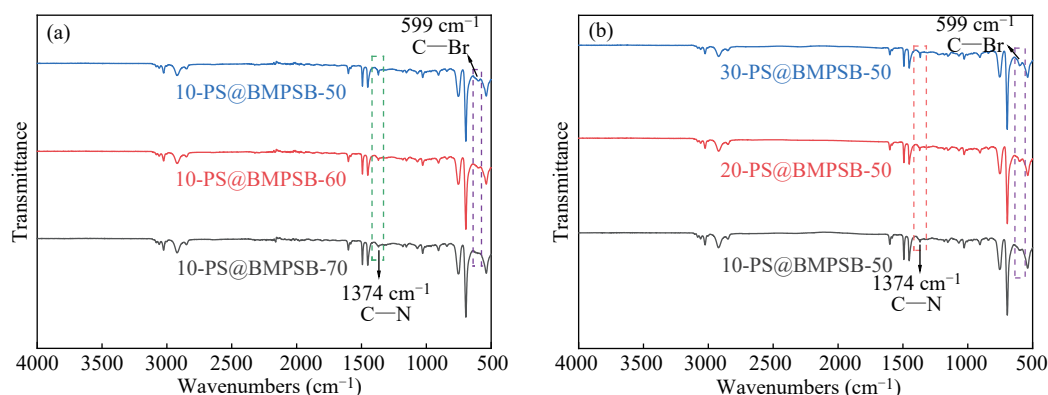


Fig. 7 FTIR spectra of PS@BMPSB microspheres: (a) prepared with different BMPSB types, (b) prepared with different BMPSB-50 contents. Notes: BMPSB stands for brominated poly(styrene-*b*-butadiene) block copolymer; PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

量,但由于样品中同时含有溴元素,氮的信号受干扰难以准确积分,故未作为定量依据.

显而易见,在苯乙烯嵌段长度确定的情况下,增大聚丁二烯嵌段链长,能够提高复合微球表面功能基团负载量,但是,溴化PB链段过长会明显降低功能共聚物在反应液滴中的溶解性,从而对复合微球的尺寸产生明显的影响.为此,在确保反应液滴溶解性的前提下,选择BMPSB-50作为功能基团载体,通过提升其使用量来提高功能基团在复合微球表面的负载量.分别采用10%、20%和30%的BMPSB-50制备一系列功能复合微球(10-PS@BMPSB-50、20-PS@BMPSB-50和30-PS@BMPSB-50),其红外谱图(如图7(b))显示,随着BMPSB-50用量增加,C-Br键在 599 cm^{-1} 处的特征峰逐渐增强,30-PS@BMPSB-50微球的特征峰强度最强,表明其表面Br元素含量最高,由于酸吸附性能主要依赖于微球表面的季铵基团,表面溴含量最高者预期具有最佳的吸附性能,因此,后续实验将使用30-PS@BMPSB-50开展性能测试实验.同时,选择BMPSB-50作为代表体系,还考虑到其在悬浮聚合中与苯乙烯的良好相容性以及所得微球优异的球形度.进一步提高PSB中丁二烯比例虽有望增加溴含量,但可能导致嵌段共聚物与苯乙烯的相容性下降,影响微球成型质量.

2.3 30-PS@BMPSB-50微球的吸附动力学研究

图8为30-PS@BMPSB-50微球对酸的吸附速率曲线,30-PS@BMPSB-50微球对氢离子的吸附量在初始阶段迅速增加,6 min后吸附量趋于稳定.6 min后微球的吸附量变化极小,可以判断此时吸附已接近饱和.采用公式(8)和(9)对30-PS@BMPSB-50微球的吸附动力学数据进行拟合,拟合曲线如图9(a)和9(b)所示,结果如表3所示.

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (8)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (9)$$

式中, Q_t 是微球在时间 t 对酸的吸附量(mmole/g),

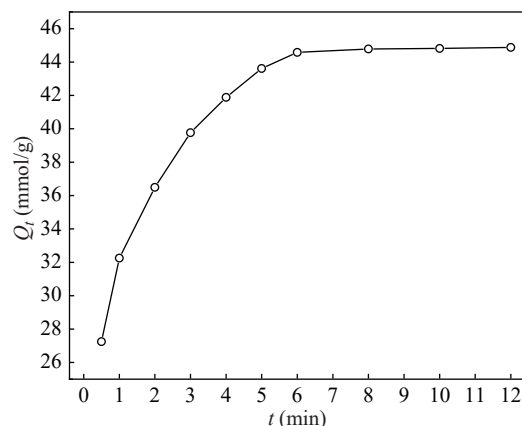


Fig. 8 Adsorption kinetics curve of 30-PS@BMPSB-50 microspheres. Note: PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

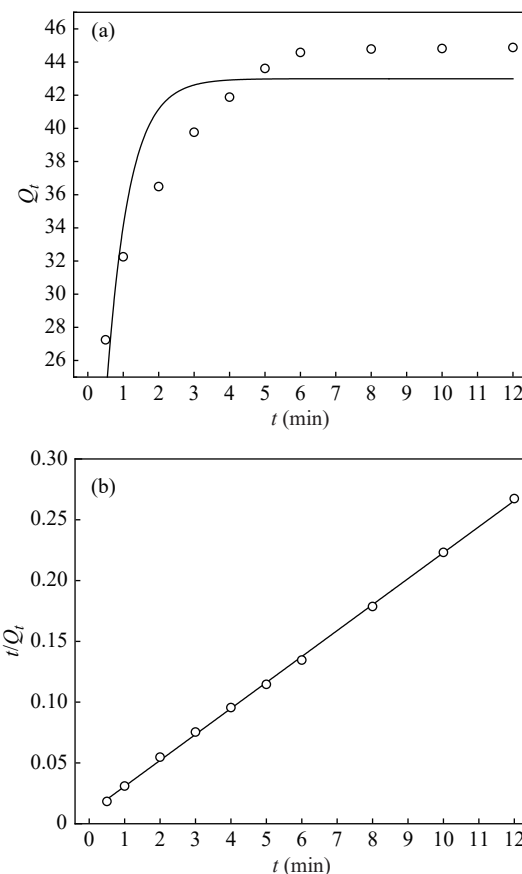


Fig. 9 Quasi-first-order kinetic model (a) and quasi-second-order kinetic model (b) of 30-PS@BMPSB-50 microspheres. Note: PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

Table 3 Dynamic fitting parameters for 30-PS@BMPSB-50 microspheres.

Sample	Quasi-first-order kinetic			Quasi-second-order kinetic		
	K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2
30-PS@BMPSB-50	1.58	42.99	0.80	0.23	46.84	1.00

PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

Q_e 是平衡时微球对酸的最大吸附量(mmol/g), K_1 和 K_2 为准一级速率常数(min^{-1})和准二级速率常数($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$), t 为吸附时间(min).

表3中30-PS@BMPSB-50微球的动力学拟合结果表明, 准一级动力学方程的相关系数 R^2 为0.80, 30-PS@BMPSB-50微球的最大吸附容量为42.99 mmol/g; 准二级动力学方程的相关系数 R^2 为1.00, 30-PS@BMPSB-50微球的最大吸附容量为46.84 mmol/g; 与准一级动力学方程相比, 准二级动力学方程所计算的最大吸附容量与实验所得的最大吸附容量(46.87 mmol/g)相吻合, 30-PS@BMPSB-50微球的吸附更符合准二级动力学.

2.4 30-PS@BMPSB-50微球的等温吸附及热力学研究

为进一步分析30-PS@BMPSB-50微球对酸吸附的热力学过程, 分别在25、35和45 °C温度下测试了30-PS@BMPSB-50微球对酸的吸附, 采用Langmuir模型(如公式(10))和Freundlich模型(如公式(11))对30-PS@BMPSB-50微球的吸附过程进行拟合.

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (10)$$

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

式中, Q_e 、 Q_m 和 C_e 分别为微球在平衡状态下单位质量微球的酸吸附容量(mmol/L)、平衡状态下最大吸附容量(mmol/L)和平衡状态下溶液中酸的浓度(mol/L), b 为吸附能相关的Langmuir常数(L/mol), K_f 和 n 是与吸附容量和吸附行为有关的2个关键Freundlich常数.

图10展示了30-PS@BMPSB-50微球的等温吸附曲线及其Langmuir和Freundlich拟合曲线. 从图中可以看出, 随着酸浓度的升高, 微球对酸的吸附量呈现增加的趋势. 这是因为离子交换微球的吸附能力主要依赖于微球上的可交换离子与溶液中目标离子之间的浓度差. 酸浓度的增加增大了浓度差, 从而增强了吸附驱动力, 促进了离

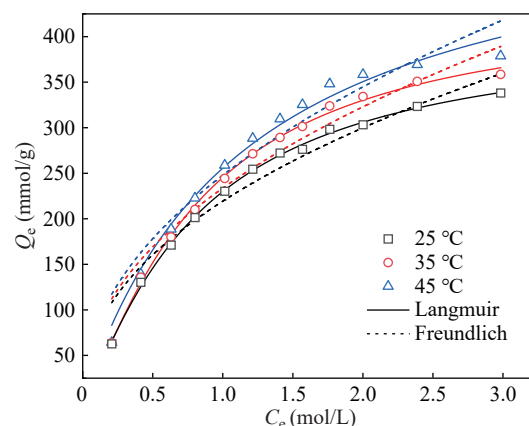


Fig. 10 Isothermal adsorption curves of 30-PS@BMPSB-50 microspheres. Note: PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

子在微球中的扩散速率, 进而促使酸的吸附. 30-PS@BMPSB-50微球对盐酸的吸附主要基于表面季铵基团与氢离子之间的物理吸附机理, 铵阳离子通过弱静电作用吸引溶液中的 H^+ , 实现酸的选择性吸附.

表4展示了30-PS@BMPSB-50微球的等温吸附模型拟合详细结果. 在25 °C下, Langmuir模型的相关系数 R^2 (1.00)高于Freundlich模型的相关系数 R^2 (0.96), 表明Langmuir模型对30-PS@BMPSB-50微球吸附酸的过程拟合效果更好, 且其他温度下Langmuir模型比Freundlich模型的 R^2 更高, 拟合效果更好. 因此, Langmuir模型更适合描述30-PS@BMPSB-50微球对酸的吸附过程, 表明30-PS@BMPSB-50微球的吸附过程更接近单分子层吸附, 因而使得功能微球具有快速吸附效果, 适合矮床酸阻滞技术需求.

2.5 30-PS@BMPSB-50微球的动态吸附

如图11所示, 对30-PS@BMPSB-50微球进行酸阻滞实验, 间隔取样测得收集液中酸的浓度, 绘制穿透曲线(如图11(a))和洗脱曲线(如图11(b)). 本实验分别将 $C/C_0=0.1$ 和 $C/C_0=0.4$ 作为30-PS@BMPSB-50树脂的穿透点和酸回收终点.

Table 4 Fitting parameters of the isothermal adsorption model of 30-PS@BMPSB-50 microspheres.

Temperature (°C)	Langmuir			Freundlich		
	b	Q_m	R^2	K_f	$1/n$	R^2
25	1.28	408.76	1.00	219.38	0.45	0.96
35	1.27	438.02	1.00	233.69	0.47	0.96
45	0.85	557.67	1.00	247.89	0.48	0.98

PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

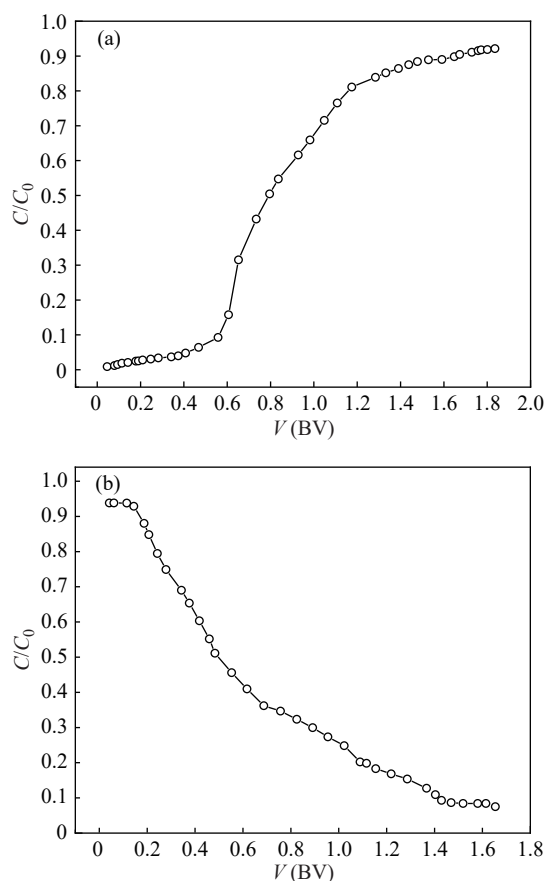


Fig. 11 Dynamic (a) adsorption and (b) elution curves of 30-PS@BMPSB-50 microspheres. Note: PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

在酸阻滞上行过程中,刚开始时,流出液中酸的浓度极低.随着上行过程的进行,功能微球对酸的吸附逐渐饱和.当流出液的体积达到0.6 BV时,酸浓度开始迅速上升,到达穿透点.穿透点后,酸含量过高,回收失去价值,因此在实际工程操作中,应在穿透点时终止吸附过程.在微球床下行洗脱过程中,当流出液体积约为0.18 BV时,酸浓度较高,可进行回收直接利用,提高酸回收液的价值.从洗脱曲线可以看出,在0.2~0.6 BV之间,洗脱液中酸的浓度迅速下降.这是因为大部分阻滞在微球树脂床层中的酸容易被蒸馏水洗脱下来,绝大多数酸被洗脱回收.在0.6 BV之后,流出液中酸的浓度缓慢下降,这是因为微球床中剩余的酸需要更多的去离子水进行洗脱,导致酸浓度大幅度降低.为保证回收液中酸的浓度不至于太低,将酸回收终点设为0.6 BV流出液处,即 $C/C_0=0.4$.

进一步研究了30-PS@BMPSB-50微球的脱附再生及可重复利用性,对30-PS@BMPSB-50

微球进行10次的回收再利用测试,分析微球树脂在重复使用过程中的全交换容量占初始时的比例.如图12所示,可以看出微球的在10次的循环再利用过程中,微球树脂的交换容量仍能保持在80%以上,具有较好的可再生利用性.

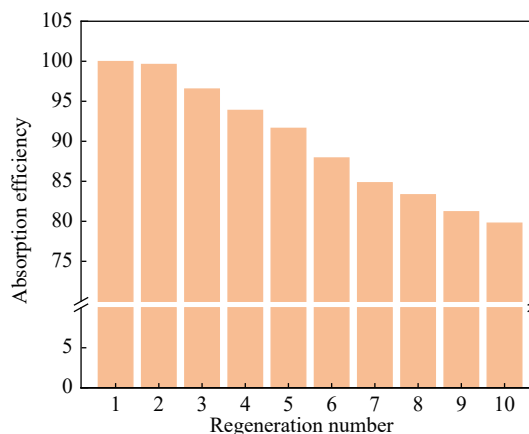


Fig. 12 Experimental diagram of the reusability of 30-PS@BMPSB-50 microspheres. Note: PS@BMPSB refers to quaternised polystyrene composite microspheres.

3 结论

以活性阴离子聚合与悬浮聚合相结合的方法,设计并制备了一类溴化嵌段共聚物改性的季铵化聚苯乙烯复合微球(PS@BMPSB),系统研究了嵌段结构及用量对微球形貌、表面功能基团富集及酸吸附性能的影响,得到以下结论:

(1) 成功合成了3种不同嵌段比例的聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)共聚物(PSB-50、PSB-60、PSB-70),其苯乙烯含量分别为50.01%、60.39%和69.98%,与设计值吻合.经四丁基三溴铵溴化后,BMPSB-50、BMPSB-60、BMPSB-70的溴含量分别为69.39%、74.25%和68.12%,FTIR与 $^1\text{H-NMR}$ 表征证实C-Br键成功引入.

(2) 通过悬浮聚合法将BMPSB与苯乙烯共聚,成功制备了PS@BMPSB复合微球.微球粒径随BMPSB中聚丁二烯段含量增加而减小,其中BMPSB-50制备的微球粒径最小,为205.14 μm ,表面溴含量最高,达9.72%.当BMPSB-50用量增至30 wt%时,所得微球表面功能基团富集效果最佳,EDS与FTIR证实溴元素在微球表面均匀分布.

(3) 吸附性能研究表明,30-PS@BMPSB-50微球对盐酸的吸附过程6 min内达到平衡,符合

准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型，最大吸附容量为 46.84 mmol/g。动态吸附中穿透点为 0.6 BV，洗脱初期酸浓度高可直接回收。经 10 次循环使用，微球交换容量保持初始值的 80% 以上，表现出良好的再生稳定性。

本研究建立的嵌段共聚物溴化-悬浮聚合-季铵化制备方法，实现了功能基团在微球表面的可控富集，为高效酸阻滞吸附材料的设计提供了新思路，在废酸资源化领域具有良好的应用前景。

REFERENCES

- 1 Yan, H. Y.; Peng, K.; Yan, J. Y.; Jiang, C. X.; Wang, Y. M.; Feng, H. Y.; Yang, Z. J.; Wu, L.; Xu, T. W. Bipolar membrane-assisted reverse electrodialysis for high power density energy conversion via acid-base neutralization. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 647, 120288.
- 2 Lott, D. J.; Robey, N. M.; Fonseca, R.; Bowden, J. A.; Townsend, T. G. Behavior of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in Pilot-Scale vertical flow constructed wetlands treating landfill leachate. *Waste Manag.*, **2023**, 161, 187–192.
- 3 Agrawal, A.; Sahu, K. K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 171(1–3), 61–75.
- 4 Nleya, Y.; Simate, G. S.; Ndlovu, S. Sustainability assessment of the recovery and utilisation of acid from acid mine drainage. *J. Clean. Prod.*, **2016**, 113, 17–27.
- 5 Negro, C.; Blanco, M. A.; López-Mateos, F.; DeJong, A. M. C. P.; LaCalle, G.; Van Erkel, J.; Schmal, D. Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths. *Sep. Sci. Technol.*, **2001**, 36(7), 1543–1556.
- 6 Chen, W.; Shen, H. Y.; Gong, Y. F.; Li, P.; Cheng, C. L. Anion exchange membranes with efficient acid recovery obtained by quaternized poly epichlorohydrin and polyvinyl alcohol during diffusion dialysis. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 674, 121514.
- 7 Azeez, F.; Al-Hetlani, E.; Arafa, M.; Abdelmonem, Y.; Nazeer, A. A.; Amin, M. O.; Madkour, M. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. *Sci. Rep.*, **2018**, 8(1), 7104.
- 8 Dai, J.; Yang, K.; Zhang, L. B. Study on the efficient precipitation of germanium by $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid generated by neutralization precipitation method. *Colloid Polym. Sci.*, **2024**, 302(12), 1999–2013.
- 9 Cai, W. C.; Xia, H. Y.; Zhang, Q.; Jiang, G. Y.; Xu, Y. J. Defluorination of waste cathodic carbon through steam under conventional high-temperature roasting. *JOM*, **2023**, 75(2), 400–406.
- 10 Xiao, L. P.; Ji, L.; Chen, A. L.; Chen, X. Y.; Liu, X. H.; Li, J. T.; He, L. H.; Sun, F. L.; Zhao, Z. W. Separation of molybdenum from peroxotungstic acid solution by solvent extraction with TBP and TRPO. *Miner. Eng.*, **2023**, 197, 108063.
- 11 Lugo-Lugo, V.; Bernal-Martínez, L. A.; Ureña-Núñez, F.; Linares-Hernández, I.; Almazán-Sánchez, P. T.; de J B Vázquez-Santillán, P. Treatment of Cr(VI) present in plating wastewater using a Cu/Fe galvanic reactor. *Fuel*, **2014**, 138, 203–214.
- 12 Xu, J.; Lu, S. G.; Fu, D. Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 165(1–3), 832–837.
- 13 Pan, X. R.; Li, W. W.; Huang, L.; Liu, H. Q.; Wang, Y. K.; Geng, Y. K.; Kwan-Sing Lam, P.; Yu, H. Q. Recovery of high-concentration volatile fatty acids from wastewater using an acidogenesis-electrodialysis integrated system. *Bioresour. Technol.*, **2018**, 260, 61–67.
- 14 张候文, 杨大锦, 代龙果, 张钊洋, 崔鹏媛, 俞小花. 从酸性高浓度含砷溶液中脱砷研究进展. *湿法冶金*, **2024**, 43(4), 370–379.
- 15 周浩. 新型聚乙烯醇杂化壳聚糖阴离子交换膜的制备及在废酸回收中的应用. 长沙: 湖南大学, **2019**.
- 16 蔡澄璐. 离子交换树脂脱除混酸废液中铁离子的研究. 武汉: 武汉工程大学, **2017**.
- 17 Raj, P.; Patel, M.; Karamalidis, A. K. Chemically modified polymeric resins with catechol derivatives for adsorption, separation and recovery of gallium from acidic solutions. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(5), 110790.
- 18 Craig, J. Brown.; 夏德长. Recoflo 矮床层离子交换回收酸和金属. *湿法冶金*, **1988**(4), 12–18.
- 19 郝敏. 不锈钢盐酸废水的资源化回收研究. 太原: 中北大学, **2021**.
- 20 Miesiac, I. Removal of zinc(II) and iron(II) from spent hydrochloric acid by means of anionic resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44(4), 1004–1011.

- 21 过证核, 潘凌政, 李玲, 刘媛媛. 聚苯乙烯复合微球的制备及应用进展. 塑料工业, **2022**, 50(S1), 10–17.
- 22 Ali, M. H.; Huang, Y. P.; Johnson, D.; Tu, Z. Y.; Yuan, X. Effects of polystyrene microspheres on the swimming behavior and metabolism of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*). *Aquat. Toxicol.*, **2024**, 273, 107009.

Research Article

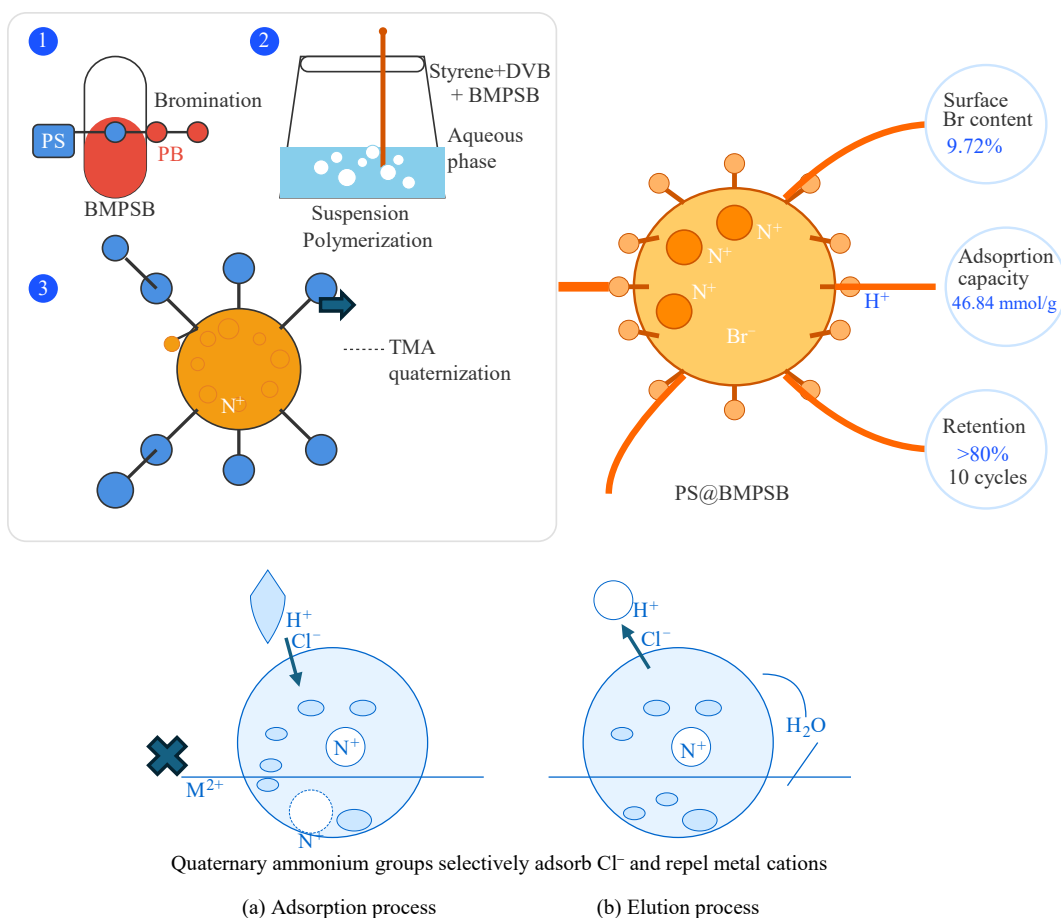
Preparation and Hydrochloric Acid-adsorption Properties of Polystyrene Composite Microspheres

Rui-ming Xu¹, Meng-yuan Fan¹, Wei Liu^{1*}, Chun-qing Zhan¹, Hua-wei Tang², Zhong-fu Zhao^{1*}

(¹State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(²Weihai Greenlan Water Treatment Equipment Co., Ltd., Weihai 264200)

Abstract To develop high-performance acid-blocking adsorbents, this study designed a series of brominated poly(styrene-*b*-butadiene) block copolymers (BMPSB), which were dispersed within styrene phase during suspension polymerization to prepare quaternized polystyrene composite microspheres (PS@BMPSB). Three types of poly(styrene-*b*-butadiene) copolymers (PSB-50, PSB-60, PSB-70) with varying butadiene block lengths were synthesized using living anionic polymerization, and subsequently brominated with tetrabutylammonium



*Corresponding authors: Wei Liu, E-mail: liuwei08@dlut.edu.cn

Zhong-fu Zhao, E-mail: zfzhao@dlut.edu.cn

tribromide to obtain BMPSB-50, BMPSB-60, and BMPSB-70. The effects of BMPSB type and dosage on the morphology, particle size distribution, and enrichment of surface functional groups of the composite microspheres were systematically investigated. The results indicated that the higher the polybutadiene segment content in PS@BMPSB, the smaller the microsphere particle size; when the BMPSB-50 dosage was 30 wt%, the resulting microspheres exhibited the highest surface bromine content, reaching 9.72%, with a particle size of 205.14 μm and good dispersion. Studies on adsorption performance showed that the static adsorption of hydrochloric acid by these microspheres reached equilibrium within 6 min, conforming to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm, with a maximum adsorption capacity of 46.84 mmol/g. In dynamic adsorption experiments, the breakthrough volume was 0.6 BV. During the initial elution stage, the high acid concentration allowed for direct recovery. After 10 cycles, the exchange capacity of the microspheres remained at over 80% of the initial value, demonstrating excellent regeneration stability. This study provides a novel, highly efficient adsorbent material for the acid-blocking method and offers experimental evidence for the structural design of functionalized polystyrene microspheres.

Keywords Polystyrene microspheres; Block copolymers; Quaternization; Bromination; Acid retardation