

胺基化超高交联吸附树脂对苯酚和苯胺吸附行为的研究*

王瑞芳 史作清** 施荣富 张静泽 欧来良

(南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 在超高交联吸附树脂上负载不同胺基后,无论是在非水体系还是在水体系中,树脂对苯酚的吸附选择性大大增强.非水体系中,树脂对苯胺和苯酚的吸附是靠氢键作用,水体系中,树脂对苯酚的吸附是表面吸附和基团吸附综合作用的结果.动态吸附表明,树脂胺基化前(Rf18)树脂与季铵化后(Rs6),对苯胺和苯酚混合水溶液的动态吸附泄漏曲线差别较大.对 Rf18 树脂,苯酚首先在 147 BV(床体积)处泄漏,其泄漏液浓度上升很快,在 212 BV 处达吸附饱和,苯胺在 184 BV 处才开始泄漏,且其泄漏液浓度上升缓慢;在 147~184 BV 之间可收集到苯酚溶液.对 Rs6 树脂,苯胺先泄漏(17 BV 处),其泄漏浓度很快趋于水平,在 47 BV 处达吸附饱和;苯酚在 44 BV 处开始泄漏,其泄漏曲线也上升很快,在 79 BV 处趋于水平,在 17~44 BV 之间可收集到苯胺水溶液.

关键词 胺基化超高交联吸附树脂, 苯酚, 苯胺

70 年代初, Davankov 等将线性聚苯乙烯或低交联聚苯乙烯通过 Friedel-Crafts 反应进行后交联,制得了一类超高交联聚苯乙烯型多孔聚合物^[1].20 多年来,国内外许多学者致力于这方面的研究^[2,3],发现这类超高交联聚苯乙烯具有优良的吸附性能和广阔的应用前景.

超高交联聚苯乙烯树脂具有较高的比表面积,这是悬浮聚合法直接制备的普通吸附树脂所无法比拟的.在一般交联聚苯乙烯树脂上引入极性基团,可使树脂的吸附选择性得到提高,但会引起缩孔,使比表面积大幅度地降低.超高吸附树脂因其骨架的刚性较强,又有很高的比表面积,如果引入极性功能基,有可能仍会保持较高的比表面积,从而得到既有表面的物理吸附能力又有功能基作用的性能优良的吸附树脂.

本文以超高交联聚苯乙烯树脂为母体,合成了带不同胺基的吸附树脂,经研究发现,这种负载了胺基的树脂,对喜树果提取液中的活性成分喜树碱和喜果甙具有较好的吸附性能和层析分离效果(将另文发表).为进一步研究这种功能基化的吸附树脂的吸附性能,选取苯酚和苯胺为模型化合物,考察这些树脂对弱酸性和弱碱性物质在非水体系和水体系中的吸附性能及吸附热力学情况.关于这方面的研究鲜见报道.

1 实验部分

1.1 试剂及设备

树脂, Rf18、Rs3、Rs4、Rs5、Rs6(自制), 苯酚、苯胺、正己烷、无水乙醇为分析纯.

DSHZ-300 多用途水浴恒温振荡器, 江苏太仓市实验设备厂. 754 型紫外可见分光光度计, 上海第三分析仪器厂. 气相色谱仪 GC-9A.

1.2 树脂的预处理及其物化参数的测定

树脂 Rf18、Rs3、Rs4、Rs5、Rs6 用工业乙醇抽提 8 h, 水洗, 对 Rs3、Rs5、Rs6 树脂, 再用 10% NaOH、10% 盐酸水溶液反复淋洗, 中间大量水洗至中性, 最后用 10% NaOH 淋洗, 再水洗至中性.

交换量的测定, 按国标 GB5757-86 的方法测定^[2]; 比表面积的测定, 用简易 BET 低温氮吸附法测定^[2]; 树脂的红外谱图, 用 Nicolet 5DX FT-IR 仪测定.

1.3 静态吸附实验方法

准确称取一定量的树脂, 置入 100 mL 的锥型瓶中, 再加入 25 mL 一定浓度的苯胺(或苯酚)的正己烷(或水)溶液, 恒温震荡 24 h 达平衡. 用 UV-754 分光光度计检测, 用标准曲线法求算平衡吸附量.

1.4 动态吸附实验方法

配制苯胺和苯酚的浓度均为 100 mg/L 的混

* 2004-02-12 收稿, 2004-05-26 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20174017)资助项目; ** 通讯联系人

合水溶液,作为上柱液.将 2 mL 湿树脂装在内径 10 mm 的玻璃吸附柱内,室温下以一定流速进行动态吸附,流出液分步收集,气相色谱测定,计算流出液中苯酚和苯胺的浓度,确定动态吸附泄漏曲线.

气相色谱检测条件,色谱柱, Silicone GE SE30;柱温为 130℃;气化室温度为 240℃;载气为 N₂;流速 40 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 树脂的物化性质测定结果

在 Rf18 树脂上负载甲胺基、二甲胺基、三甲胺基,分别得树脂 Rs3、Rs5 和 Rs6, Rs3 树脂再经乙酰化得树脂 Rs4.红外光谱测定结果(图 1)表明, Rf18 树脂在 1695 cm⁻¹处有强吸收峰,说明树脂中含有羰基,这是因为树脂在 Friedel-Crafts 后交联过程,发生氧化副反应^[4, 5], Rs4、Rs3、Rs5、Rs6 树脂在 1695 cm⁻¹处的羰基吸收峰逐渐减小.

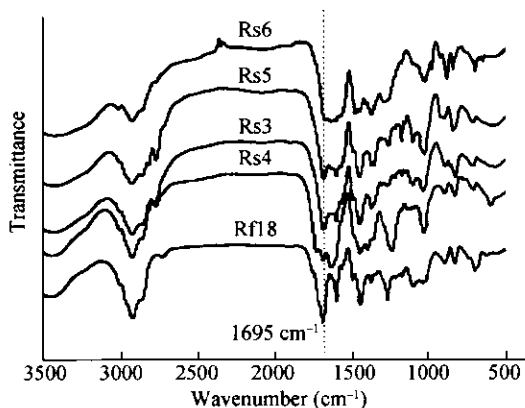


Fig. 1 The IR spectra of the studied resins

树脂的含水量、交换量、比表面积测定结果列于表 1.由表 1 可知,树脂经胺基修饰后,含水量增加,树脂的亲水性能增强.随树脂上所负载胺基碱性的增强,树脂的比表面积逐渐降低,这可能是因为极性基团的增加,引起树脂内部孔结构的塌陷,致使树脂比表面积下降.

Table 1 Physical and chemical parameters of synthesis resins

Resins	Rf18	Rs4	Rs3	Rs5	Rs6
Imbedded moisture (%)	48.58	55.92	57.08	60.34	61.09
Introduced functional group (mmol/g)	-	<i>N</i> -Methylacetamido	Methylamine	Dimethylamine	Trimethylamine
Specific area (m ² /g)	395.9	369.2	319.0	210.2	174.1

2.2 静态吸附

2.2.1 非水体系中的静态吸附 非极性树脂只能从水溶液中以范德华力吸附有一定疏水性的有机物,对非极性有机溶剂中的极性物质基本没有吸附能力.因此对非水体系中的极性吸附质只能用极性较强的树脂进行吸附.

超高交联吸附树脂在合成过程中因氧化副反应使树脂中含有一定的羰基,羰基氧原子可作为氢键受体,与含氢键供体的化合物形成氢键.胺基化后,负载的胺基基团可与溶液中的吸附质产生较强的静电作用力.为此,考察了正己烷中,胺基化的超高交联树脂对苯酚和苯胺的吸附情况,结果列于表 2.

树脂对溶液中吸附质的吸附选择性可用容量因子(*K*)表示,两物质容量因子的比值,称为分离因子(α),分离因子是树脂对两物质吸附差异的量度,吸附差异越大,分离因子越大.根据静态吸附结果计算出树脂对苯酚和苯胺的分离因子,结果也列于表 2.

Table 2 Adsorption capacity and separation factor

	Rf18	Rs4	Rs3	Rs5	Rs6
Phenol(mg/g)	15.52	57.89	52.84	61.06	69.03
Aniline(mg/g)	22.15	8.92	6.62	7.88	9.68
$\alpha_{p/a}$	0.32	2.65	7.35	10.06	4.57

由表 2 可知,正己烷中,含有一定羰基的 Rf18 树脂对苯酚和苯胺均有一定的吸附能力.引入胺基后,树脂对苯酚的吸附量大大增加,而对苯胺的吸附量却明显下降.非水体系(正己烷)中,疏水作用被排除,树脂对苯酚和苯胺的吸附靠的是氢键作用或键合作用.树脂上的羰基和胺基均可作为氢键受体,与苯酚上的酚羟基形成氢键.因此,含有羰基的树脂 Rf18 对苯酚有一定的吸附量,电负性更强的胺基树脂 Rs3 ~ Rs6 对苯酚的吸附量更大.但苯胺与胺基之间形成氢键的能力较小,并且树脂上的胺基和苯胺的基团之间还存在一定的静电斥力,不利于对有机碱类的吸附,所以与 Rf18 相比 Rs3 ~ Rs6 对苯胺的吸附量大大减少,这从另一方面证明了上述树脂在正己烷中对苯酚和苯胺

的氢键吸附机理。

分离因子的计算结果表明,超高交联吸附树脂胺基化后,对苯酚和苯胺的吸附选择性发生了显著变化。Rf18 树脂对苯胺的吸附选择性稍高,而胺基化后,树脂对苯酚的吸附选择性大大增加。较大的分离因子说明胺基吸附树脂有可能用于两类化合物的分离。

为了验证胺基化超高交联树脂在正己烷中对苯酚和苯胺的氢键吸附机理,我们又研究了各树脂在无水乙醇中对苯胺和苯酚的吸附情况,结果见表 3。

Table 3 Static equilibrium adsorption in ethanol

Q (mg/g)	Rf18	Rs4	Rs3	Rs5	Rs6
Phenol	0	0	0.39	0.05	0.3
Aniline	12.76	4.83	2.11	1.10	0.63

表 3 显示,无水乙醇体系中,树脂对苯酚几乎不吸附,这可能是由于乙醇的存在严重破坏了树脂和苯酚之间的氢键作用,使树脂失去了对苯酚的吸附能力。这也说明,树脂在正己烷中吸附苯酚后,可用乙醇作为高效的洗脱剂。

树脂对苯胺的吸附量也大大降低,同样是因为乙醇的存在破坏了树脂与苯胺间的氢键作用。但树脂 Rf18 在无水乙醇中对苯胺仍有相当的吸附能力,吸附量达 12.76 mg/g。这可能是因为,苯胺作为伯胺可与树脂上的羰基形成西夫碱(示意图见图 2),这种吸附作用力较强,无水乙醇难以破坏。胺基化后,树脂上的羰基明显减小,因而吸附量下降。

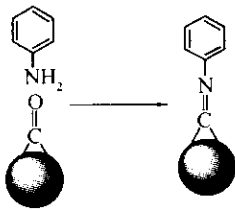


Fig. 2 Sketech map of adsorption of aniline

2.2.2 水体系中的静态吸附 图 3、图 4 是各树脂对水体系中苯酚和苯胺的吸附等温线。由图 3、4 明显看出,水体系中,带有不同胺基的树脂在吸附苯胺和苯酚时,随着比表面积的减小,吸附量均相应降低,尤其是对苯胺的降低程度更大。这说明水体系中各树脂对苯胺、苯酚的吸附以物理吸附为主。

水体系中树脂对苯酚的吸附量随比表面积降

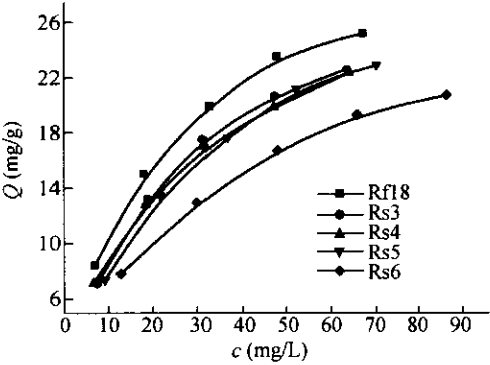


Fig. 3 Equilibrium adsorption isotherme at 294 K for phenol

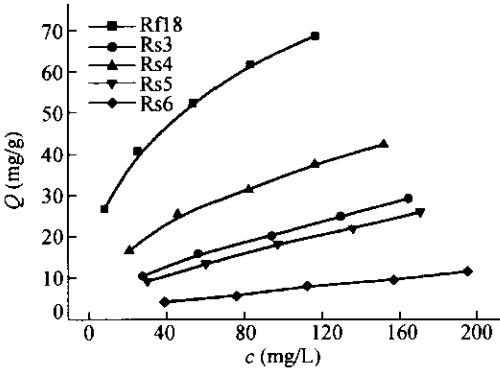


Fig. 4 Equilibrium adsorption isotherme at 294 K for aniline

低而减小,但减小的程度不太大,这可能是表面吸附与基团吸附综合作用的结果。虽然比表面积降低后,物理吸附量减小,但引入胺基后,树脂电负性增强,树脂与苯酚间的氢键作用加强,此外苯酚作为有机弱酸,还可与树脂上的碱性胺基发生一定的酸碱作用,从而使吸附能力增加。例如 Rs5 树脂,比表面积减少了约 50%,而对苯酚的吸附量仅下降了 13%(由表 1、4 算出)。

水体系中 Rf18 树脂对苯胺的吸附最大,Rs6 对苯胺的吸附量还不到 Rf18 的十分之一,这显然不能单从比表面积的降低来解释。一般来说,疏水性吸附与树脂的比表面积有关,但 Rf18 树脂的比表面积为 Rs6 的 2.36 倍,而吸附量约是 Rs6 树脂的 11 倍。这是因为,水体系中 Rf18 树脂对苯胺的吸附除疏水作用和氢键作用外,树脂上的羰基可与苯胺形成西夫碱,因而吸附量较高。胺化后,引起树脂缩孔,比表面积降低,影响了树脂对苯胺的吸附。

由吸附等温线(图 3、4)求得平衡浓度 $c_e = 50$ mg/L 时,树脂对苯酚和苯胺的吸附量,计算出

体系中树脂对苯酚和苯胺的分离因子,结果列于表 4.

Table 4 Static equilibrium adsorption in water

Q (mg/g)	Rf18	Rs4	Rs3	Rs5	Rs6
Phenol	23.37	20.36	20.80	20.15	16.84
Aniline	50.31	31.88	18.83	11.87	4.44
$\alpha_{p/s}$	0.46	0.64	1.10	1.70	3.79

由表 4 可看出,树脂对苯酚和苯胺的分离因子,随负载胺基碱性的增强发生明显的变化. Rf18 和 Rs4 树脂对苯胺的选择性吸附较强;引入碱性胺基的 Rs3、5、6 树脂对苯酚的选择性较大,且随负载胺基碱性的增强,树脂对苯酚的吸附选择性不断增加.这是胺基的存在使吸附机理发生了变化的结果,说明对树脂进行功能基化,可有效地调节树脂对不同吸附质的吸附选择性,从而可根据需要合成出高选择性的吸附树脂.

为进一步研究不同胺基的存在对吸附苯酚的影响,考察了树脂对苯酚的吸附-解析性能.

精确称取一定量的湿树脂加入 100 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 100 mg/L 的苯酚水溶液,塞紧瓶口后置锥形瓶于恒温振荡器中,在 25℃ 下振荡,充分吸附后,取样,由吸附残液测定结果与母液相比计算吸附量;树脂过滤,快速水洗 3 遍后完全转移到 100 mL 干净的锥形瓶中,加入 20 mL 无水乙醇进行静态洗脱(40℃),测定洗脱液中苯酚的浓度,计算洗脱率.结果列于表 5.

Table 5 Static equilibrium adsorption and desorption in water

Resins	Rf18	Rs4	Rs3	Rs5	Rs6
Adsorption capacity (mg/g dry beads)	20.72	18.73	19.76	18.29	15.57
Desorption ratio (%)	94.28	79.50	82.14	70.63	53.31

由表 5 可知,随树脂负载的胺基碱性的增强,苯酚的解析率明显降低,尤其是三甲胺化的树脂 Rs6,其解吸率仅有 53.31%.这可能是因为,胺基的存在使树脂对苯酚的吸附力增强.强碱性树脂 Rs6 上的胺基可与弱酸性的苯酚产生酸碱离子性作用,这种作用力较强,无水乙醇难以洗脱完全.

2.3 水体系统中的动态吸附曲线的测定

由树脂对苯胺和苯酚的静态吸附结果可知,所研究的树脂对苯酚和苯胺的吸附具有不同的吸附选择性,当树脂对吸附质的吸附选择性足够时,便可能以层析的方式将混合物分离^[6].为进一步研究树脂的胺基化对吸附的影响,考察了树脂对

苯酚和苯胺混合水溶液的动态吸附情况, Rf18、Rs6 树脂的吸附曲线如图 5、6 所示.

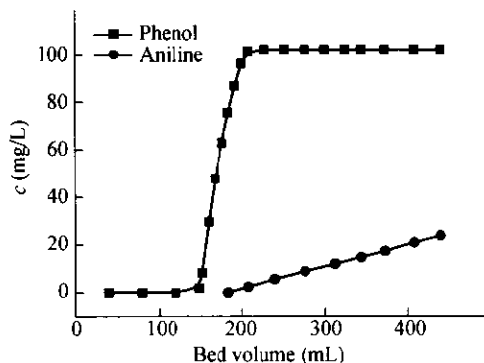


Fig. 5 The dynamic sorption curves of Rf18

Column: BV = 2 mL in 10 mm I. D. column at room temperature; Flow rate 4 BV/h

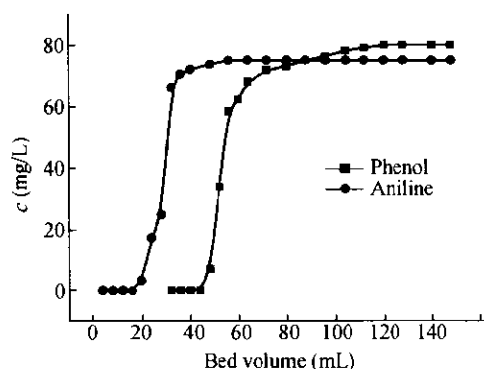


Fig. 6 The dynamic sorption curves of Rs6

Column: BV = 2 mL in 10 mm I. D. column at room temperature; Flow rate 4 BV/h

Rf18 树脂的泄漏曲线表明,苯酚在 147 BV 处开始泄漏,其泄漏液浓度上升很快,在 212 BV 后不再变化,说明吸附趋于饱和.苯胺在 184 BV 处才开始泄漏,且其泄漏浓度上升缓慢.

Rs6 树脂的泄漏曲线与 Rf18 树脂明显不同,苯胺在 17 BV 处先泄漏,穿透点为 35 BV,苯酚在 44 BV 处开始泄漏,其泄漏曲线也上升很快,在 79 BV 处趋于水平.如果将 17~44 BV 的流出液单独收集,可以得到纯的苯胺溶液.如果把树脂的粒度、柱长、溶液流速等条件进一步优化,可能会使分离效果提高.

此外,由图 5、6 还可看出,通过对树脂进行表面修饰改变树脂对不同吸附质的吸附选择性,可有效改变吸附质的吸附洗脱顺序.

2.4 树脂对苯酚和苯胺的吸附焓

为考察胺基化后,树脂对苯酚和苯胺的吸附热力学情况,分别测定了各树脂对苯酚和苯胺在

294、305、315、325 K 的吸附等温线(图略),采用 Langmuir 吸附等温方程对吸附等温线数据进行拟合,结果呈良好线性关系($R > 0.98$),表明 5 种树脂对苯酚的吸附均属单分子层吸附。

吸附焓 ΔH 可由 Van't Hoff 方程得出, Van't Hoff 方程经整理得下式:

$$\ln c = \frac{\Delta H}{RT} + K$$

c 为吸附平衡时吸附质浓度, K 为常数。

计算吸附焓时,以某一吸附量 Q 时的 $\ln c$ 对 $1/T$ 作图,由直线的斜率计算 ΔH ,计算结果列于表 6。

Table 6 Enthalpy of aniline and phenol onto the studied resins in water

ΔH (kJ/mol)	Rf18	Rs4	Rs3	Rs5	Rs6
Aniline	21.11	-5.55	-14.94	-11.85	-39.04
Phenol	-26.25	-24.94	-21.69	-17.31	-13.25

Rf18 树脂对苯胺的吸附焓大于零,表明在水体系中, Rf18 树脂对苯胺的吸附是吸热过程,原因在于树脂上的羰基可与苯胺形成西夫碱,西夫

碱的形成是一化学吸热过程,这与表 3 中的结果和图 2 所表示的意思是相符的。随着树脂负载胺基碱性的增加,树脂上的羰基不断减少(可由红外谱图看出),对苯胺的化学吸附比例越来越小,物理吸附越来越起主导作用,随着胺基碱性的增强,吸附焓的绝对值逐渐增大。

这几种树脂对苯酚的吸附均是放热过程,吸附以物理吸附为主。随树脂负载胺基碱性的增强,吸附焓的绝对值不断减小。可能是因为,随胺基碱性的增强,物理吸附作用的比例越来越小,树脂与苯酚间离子-偶极作用的比例增大。

在超高交联聚苯乙烯树脂上引入胺基可显著提高树脂的吸附选择性;胺基树脂对苯酚、苯胺等吸附质的吸附可包括树脂表面的范德华吸附、氢键吸附、离子-偶极吸附、化学吸附等多种机理;胺基的存在使树脂在水体系和非极性中均有良好的吸附能力;胺基的性质对树脂的吸附能力和吸附选择性有显著的影响。

REFERENCES

- 1 Davankov V A, Rogozhin S V, Tsyurupa M P. J Polym Sci Polym Symp, 1974, 47: 95 ~ 99
- 2 He Binlin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附). Shanghai(上海): Technology and Education Press in Shanghai(上海科技教育出版社), 1992. 104 ~ 127
- 3 Xu Mancai(徐满才), Shi Zuoqing(史作清), He Binlin(何炳林). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1994, 10(6): 555 ~ 562
- 4 Xie Xianglin(谢祥林), Zeng Yao(曾跃), Zhang Shang(张尚), Tang Yangcheng(唐阳成), Xu Mancai(徐满才). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2003, 19(2): 121 ~ 126
- 5 Xu Mancai(徐满才), Shi Zuoqing(史作清), He Binlin(何炳林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (4): 446 ~ 449
- 6 Wang Ruifang(王瑞芳), Shi Zuoqing(史作清), Shi Rongfu(施荣富). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)(增刊), 2001, 22(10): 223 ~ 226

THE STUDY OF ADSORPTION OF PHENOL AND ANILINE ON AMINATED-MACROPOROUS HYPERCROSSLINKED RESINS

WANG Ruifang, SHI Zuoqing, SHI RongFu, ZHANG Jingze, OU Lailiang

(*State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, TianJin 300071*)

Abstract Macroporous hypercrosslinked resins with high specific area and rigid framework could possibly still retain considerable specific area after being loaded with polar groups. Excellent resins with high specific area and high functional selectivity could be obtained by aminating macroporous hypercrosslinked resins. A series of aminated adsorption resins have been prepared by loading different amidocyanogen groups on macroporous hypercrosslinked polystyrene. The sorption of phenol and aniline on the synthesized resins in aqueous and nonaqueous solutions was investigated. The result showed the selectivity of phenol in both systems increased with alkalescence increasing of the loaded amination. In *n*-hexane solutions, phenol and aniline may form hydrogen bond with the hydrogen acceptor of the adsorbent. In aqueous solutions, the study on the adsorption of phenol from water has indicated that the interaction was a synergy of hydrogen bonding and hydrophobic interaction. The study of dynamic adsorption of phenol and aniline in water onto a pre-aminated resin (Rf18) and a quaternary ammonium resin (Rs6) showed that for Rf18, phenol leaked out first at 147 bed volume(BV). The content of effluent solution rose fast and saturated at 212 BV. Aniline leaked out at 184 BV and the content of effluent solution rose slowly. For Rs6, aniline leaked out first (17 BV) and the content of effluent solution saturated fast (47 BV). Phenol leaked out at 44 BV and the content of effluent solution also rose fast, and reached saturation at 79 BV. So in the range of 17 ~ 44 BV, aniline could be obtained.

Key words Aminated-macroporous hypercrosslinked polystyrene, Phenol, Aniline