

酚醛型吸附树脂在非水体系中对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附性能研究*

王 重^{1,2} 史作清^{2**} 施荣富² 范云鸽² 杨益忠²

(¹沈阳化工学院材料科学与工程系 沈阳 110021)

(²吸附与分离功能高分子材料国家重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 研究了酚醛型吸附树脂 JDW-2 在非水体系中对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的静态吸附. 由实验结果推论正己烷中树脂对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附是以氢键吸附机理为主进行的, JDW-2 酚醛型吸附树脂在正己烷中, 等温吸附吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的平衡吸附数据符合 Langmuir 方程, 相关系数在 0.99 以上, 因此, 酚醛型吸附树脂在正己烷中吸附吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺属单分子层吸附; 同时对非水体系中乙醇或乙酸乙酯的含量对树脂吸附吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的影响进行了研究.

关键词 酚醛型吸附树脂, 吸附, 吡啶, *N,N*-二甲基苯胺

生物碱是自然界中广泛存在的一大类碱性化合物, 是许多中草药的有效成份. 如能合成某些特效树脂采用树脂法分离生物碱, 则有可能对含生物碱类有效成分的中药提取分离创造巨大的社会价值. 为了更有效地吸附有机碱类化合物, 从理论上, 吸附树脂应含有类似酚羟基等弱酸性官能团. 这个结论反过来可由 Chanda 等^[1~4] 研究聚乙烯吡啶(PVP)、聚苯并咪唑(PBI)弱碱性吸附树脂较好地吸附羧酸和简单的酚类化合物得到证实. 我们根据这些文献的启发, 利用含酚羟基的酚醛型吸附树脂来研究其对有机碱的吸附, 其中本文采用的酚醛型吸附树脂是利用酚和醛通过缩聚合成的, 方法简单、含酚羟基的数量较多.

由于很多生物碱类有效成份含有吡啶环单元, 而且含生物碱类的中草药成份较复杂, 为了便于吸附规律的探讨, 本文选择简单的有机碱吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺, 在非水体系中用酚醛型吸附树脂对它们的吸附规律进行研究 (其中 *N,N*-二甲基苯胺和吡啶同属于叔胺, 为了便于和吡啶进行比较, 所以我们同时研究酚醛型吸附树脂对 *N,N*-二甲基苯胺的吸附), 以便对含有难溶于水生物碱有效成分的中草药大规模提取分离提供必要的理论支持. 用含酯基的弱极性吸附树脂吸附简单的有机碱已有报道^[5,6], 而使用某些无机吸附剂对吡啶, 更多的是苯胺作为有机污染物进行吸附研究也有相关报道^[7~12]. 但使用酚醛型吸附树

脂在非水体系中对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附研究鲜见报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

JDW-2 酚醛型吸附树脂, 自制, 为棕褐色球状体, 按苯酚:多聚甲醛(质量比) = 1:0.58, 采用反相悬浮缩聚法合成. 在合成中使用合适的致孔剂、分散剂及适量的油相介质, 反应在酸性催化剂存在下完成.

吡啶(AR, 天津市医药公司), *N,N*-二甲基苯胺(AR, 天津市化学试剂批发部经销), 使用前均重蒸.

简易 BET 比表面积测定仪(南开大学高分子所研制); 754 紫外可见分光光度计(上海第三仪器厂); THZ88-1 台式多用恒温振荡器(江苏太仓鹿河生化仪器厂); 真空干燥箱(天津实验仪器厂); DT-100A 型分析天平(北京光学仪器厂)等.

1.2 实验方法

树脂的预处理是将 JDW-2 在沙氏提取器中用丙酮提取 8 h 以上, 333 K 真空干燥 2 h. 树脂的含水量按 GB5757-86 进行测定. 树脂中酚羟基含量的测定按文献[13]进行. 比表面积用简易 BET 仪测定^[14]. 表观密度(ρ_a)的测定采用比重瓶法, 按文献[13]进行. 骨架密度(ρ_T)的测定, 按文献[13]进行. 孔容(V_h)按公式 $V_h = 1/\rho_a - 1/\rho_T$ 求

算.平均孔径按公式 $\bar{r} = 2V_h/S$ 求算, S 为树脂的比表面积.

1.3 非水体系中静态吸附实验方法

1.3.1 JDW-2 在纯正己烷中静态吸附吡啶和 N,N -二甲基苯胺实验 将不同质量的干树脂 (0.040 g, 0.100 g, 0.140 g, 0.180 g, 0.220 g) 分别加入 100 mL 具塞锥形瓶中, 然后加入 20 mL, 200 mg/mL 吡啶 (或 N,N -二甲基苯胺) 的正己烷溶液. 将具塞锥形瓶放在 298 K 的恒温摇床上震荡一定时间, 转速 100 r/min.

1.3.2 JDW-2 在含不同浓度乙醇或乙酸乙酯的正己烷溶液中静态吸附吡啶或 N,N -二甲基苯胺实验 将 0.100 g 干树脂直接加入 100 mL 具塞锥形瓶中, 然后加入 20 mL, 200 mg/mL 吡啶 (或 N,N -二甲基苯胺) 含乙醇或乙酸乙酯的正己烷溶

液. 将具塞锥形瓶放在 298 K 的恒温摇床上震荡一定时间, 转速 100 r/min.

当上述实验吸附达平衡后, 在 252、298 nm 处分别测定吡啶、 N,N -二甲基苯胺的吸光度并计算它们的平衡浓度 (c_e), 吸附质在吸附剂中的平衡浓度按 (1) 式计算:

$$q_e = V_l(c_0 - c_e)/W \quad (1)$$

式中 V_l 是吡啶或 N,N -二甲基苯胺正己烷溶液的体积 (L), W 是干树脂的质量 (g), c_0 是吡啶或 N,N -二甲基苯胺正己烷溶液的起始浓度 (mg/L).

2 结果与讨论

2.1 树脂的物理性质

JDW-2 树脂比表面积、含水量、酚羟基含量、表观密度和骨架密度的测定结果如表 1 所示.

Table 1 Typical properties of JDW-2

Surface area (m^2/g)	Moisture retention (%)	Phenolic hydroxyl amount (mmol/g)	ρ_e (mL/g)	ρ_r (mL/g)	Average diameter (nm)	Porosity (mL/g)
60.90	41.70	3.72	0.81	1.16	12.58	0.38

2.2 非水体系中的吸附机理

从吡啶的结构 (见图 1) 可以看出吡啶环上的氮以 sp^2 杂化成键, 一个 p 电子参与共轭, 形成具有 6 个 p 电子的闭合的共轭体系, 具有芳香性. 氮上的孤对电子未参与共轭, 因此具有碱性, $\text{p}K_b = 8.75$; 而 N,N -二甲基苯胺中的氮也为 sp^2 杂化, 尽管两个甲基是供电子基, 但氮上的孤对电子可与苯环共轭, 电子可分散于芳环上 (见图 1), 这样就减少了氮周围的电子云密度, 使它不易接受质子, 碱性较吡啶弱, 而且氮上连有的两个甲基空间位阻也较大, 根据以上结构分析, 两者和酚羟基形成氢键的机会和强度应该是吡啶 $> N,N$ -二甲基苯胺. 两者和树脂中的酚羟基形成氢键示意图如图 2 所示. 图 3 为 JDW-2 在正己烷中对吡啶和 N,N -二甲基苯胺的吸附等温线. 在相同平衡浓度时, JDW-2 对吡啶的吸附量大于它对 N,N -二甲基苯胺的吸附量.

按照上述分析, 如果以氢键吸附机理为主, 在正己烷中 JDW-2 对吡啶和 N,N -二甲基苯胺吸附量大小顺序应该是吡啶 $> N,N$ -二甲基苯胺, 这与实验事实一致, 可见, 正己烷中树脂对吡啶和 N,N -二甲基苯胺的吸附是以氢键吸附机理为主 (其中酚与吡啶在非水体系的氢键作用已为实验证

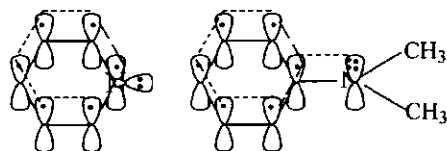


Fig. 1 The chemical construction of pyridine and N,N -dimethylaniline

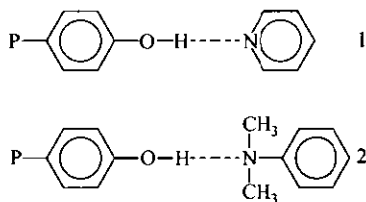


Fig. 2 Postulated mechanism for pyridine and N,N -dimethylaniline from a nonpolar solvent onto the phenolic resin adsorbent

实^[15]), 这种机理导致在平衡浓度为 162 mg/L 时, JDW-2 对吡啶的吸附量为 77 mg/g, 约是 N,N -二甲基苯胺的 4 倍.

为了考察 JDW-2 吸附树脂在正己烷中对吡啶和 N,N -二甲基苯胺吸附的等温线是否符合 Langmuir 方程, 我们做了以下研究, 下面是 Langmuir 方程:

$$c_e/q_e = 1/(K_b A_s) + c_e/A_s, \tag{2}$$

q_e, c_e 的含义同(1)式. A_s , 饱和吸附量 (mg/g dried resin); K_b , 结合常数 (L/g)

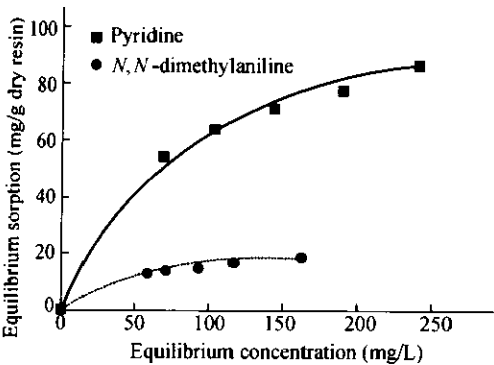


Fig. 3 Selective adsorption of *N,N*-dimethylaniline and pyridine from hexane
Equilibration period 24 h;
Temperature of equilibration 298 K

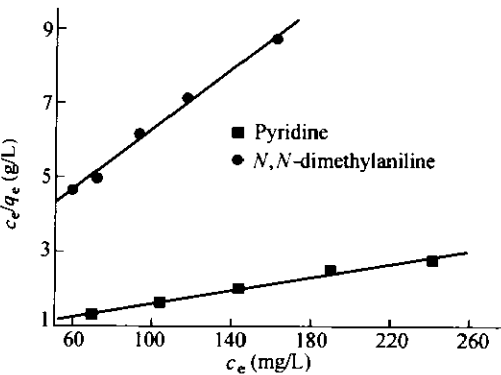


Fig. 4 Fit linear of the Langmuir isotherm (Eq. 2) were determined by least squares fit

图 3 的相关数据代入方程(2)中,得到图 4 相应的 Langmuir 线性回归图.由图 4 得到的饱和吸附量 A_s 和结合常数 K_b 列于表 2.

Table 2 Parameters of Langmuir isotherm (Eq.2) for sorption of pyridine and *N,N*-dimethylaniline on JDW-2 resin in hexane

Sorbate/Sorbent	A_s (mg/g) $\times 10^3$ (L/g)	K_b	Correl. coeff.
Pyridine/JDW-2	112.9	12.44	0.99696
<i>N,N</i> -dimethylaniline/JDW-2	24.4	18.05	0.99751

从图 4 和表 2 可见,在正己烷中,JDW-2 对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附在考察的浓度范围内较好地符合 Langmuir 方程,相关系数也为 0.99 以上,因此,正己烷中 JDW-2 对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附属单分子层吸附,JDW-2 对吡啶的饱和吸附量为 112.9 mg/g,约是 JDW-2 对 *N,N*-二

甲基苯胺的饱和吸附量 4.6 倍.较高的亲合系数 K_b 值预示着较强的吸附力即氢键作用力的存在^[16].

2.3 非水体系中乙醇含量对树脂吸附吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺性能的影响

由图 5 可见,在考查的范围内,JDW-2 对吡啶的吸附量始终大于它对 *N,N*-二甲基苯胺的吸附量(无水乙醇除外),这是由于在正己烷中,树脂对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附是以氢键吸附机理为主,两者和酚羟基形成氢键的机会和强度是吡啶 > *N,N*-二甲基苯胺,因此导致树脂对吡啶的吸附量大于它对 *N,N*-二甲基苯胺的吸附量.在纯正己烷中 JDW-2 对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附量是最大的,分别是 40、16.5 mg/g,随着乙醇含量的增加,JDW-2 对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺的吸附量开始(当乙醇含量为 0 ~ 20%)迅速减少,而后缓慢减少,当乙醇含量 100% 时 JDW-2 对吡啶吸附量约为 0.当乙醇含量为 80% 时,JDW-2 对 *N,N*-二甲基苯胺的吸附量降到最小值为 1.5 mg/g.原因是在正己烷-乙醇体系中,乙醇分子中的羟基能和吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺分子中的氮原子形成氢键,从而破坏了树脂中的酚羟基与吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺分子中的氮原子之间形成氢键,随着乙醇含量的增加,树脂中的酚羟基与吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺分子间形成氢键被破坏的程度加剧,最终导致 JDW-2 对吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺吸附量明显降低.

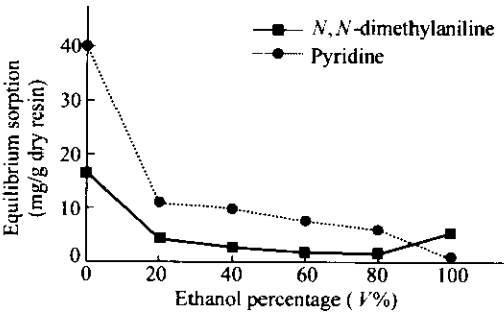


Fig. 5 Effect of the sorption of *N,N*-dimethylaniline and pyridine in different concentrations ethanol-hexane solution (V:V)
Initial concentrations 200 mg/L; Resin loading (dry) 5 g/L;
Temperature of equilibration 298K; Equilibration period 24 h

2.4 非水体系中乙酸乙酯含量对树脂吸附吡啶和 *N,N*-二甲基苯胺性能的影响

由图 6 可见吸附规律基本类似图 5 情形.

在考查的范围内,JDW-2 对吡啶的吸附量始终大

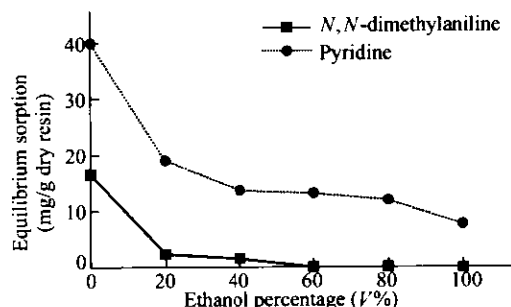


Fig. 6 Effect of the sorption of *N, N*-dimethylaniline and Pyridine in different concentrations ethyl acetate-hexane solution (V:V)

Initial concentrations 200 mg/L; Resin loading (dry) 5 g/L;
Temperature of equilibration 298K; Equilibration period 24 h

于它对 *N, N*-二甲基苯胺的吸附量,原因也是由于两者和酚羟基形成氢键的机会和强度是吡啶 > *N, N*-二甲基苯胺.当乙酸乙酯含量 100% 时 JDW-2 对吡啶吸附量约为 7.7 mg/g,当乙酸乙酯含量 > 60% 时,JDW-2 对 *N, N*-二甲基苯胺的吸附量降到最小值为 0.这是由于在正己烷—乙酸乙酯体系中,乙酸乙酯分子中的酯基能和树脂中的酚羟基形成氢键(这和正己烷—乙醇体系有所不同),从而破坏了树脂中的酚羟基与吡啶和 *N, N*-二甲基苯胺分子中的氮原子之间形成氢键,随着乙酸乙酯含量的增加,树脂中的酚羟基与吡啶和 *N, N*-二甲基苯胺分子间形成氢键被破坏的程度加剧,最终导致 JDW-2 对吡啶和 *N, N*-二甲基苯胺吸附量明显降低.

REFERENCES

- Chanda M, O'Driscoll K F, Rempel G L. *React Polym*, 1983, 1: 281 ~ 293
- Chanda M, O'Driscoll K F, Rempel G L. *React Polym*, 1985, 4: 39 ~ 48
- Chanda M, Rempel G L. *Sep Sci Technol*, 2000, 35(6): 883 ~ 902
- Chasanov M G, Kunin R, McGarvey F X. *Ind Eng Chem*, 1956, 48: 305 ~ 309
- Payae G F, Ninomiya Y. *Sep Sci Technol*, 1990, 25(11&12): 1117 ~ 1129
- Yang Y B, Verzele M. *J Chromatogr*, 1987, 387: 197 ~ 205
- Michael E E. *Soil Sci*, 1994, 158(3): 181 ~ 188
- Homenauth O P, McBride M B. *Sci Soc Am J*, 1994, 58: 347 ~ 358
- Zhu Lizhong(朱利中), Xu Xia(徐霞), Hu Song(胡松), Zou Zhongli(邹忠利), Bao Weimin(鲍卫民), Chen Baoliang(陈宝梁). *Environmental Science(环境科学)*, 2000, 21(2): 28 ~ 31
- Tao Hong(陶红), Zhou Shilin(周仕林), Gao Tingyao(高廷耀). *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2002, 22(3): 409 ~ 411
- Ardizzone S, Hoiland H, Lagioni C, Sivieri E. *J Electroanal Chem*, 1998, 447: 17 ~ 23
- Rahman M A, Ghosh A K. *J Colloid Interface Sci*, 1980, 77: 50 ~ 52
- He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). *Ion Exchange and Adsorption Resin(离子交换与吸附树脂)*. Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology and Education Press(上海科技出版社), 1995. 96 ~ 100
- Tan Qiming(谈启明), Shi Zuqing(史作清). *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, 1987, 3(1): 30 ~ 33
- Li Zhiwei(李志伟), Chen Aitong(陈爱通), Hu Riheng(胡日恒). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1994, 15(2): 285 ~ 286
- Chanda B M, Rempel G L. *Sep Sci Technol*, 2000, 35(6): 883 ~ 902

STUDIES ON THE ADSORPTION OF PYRIDINE AND *N,N*-DIMETHYLANILINE BY A PHENOLIC RESIN ADSORBENT IN NONAQUEOUS SYSTEMS

WANG Zhong^{1,2}, SHI Zuoqing², SHI Rongfu², FAN Yunge², YANG Yizhong²

(¹ Department of Polymer Materials and Engineering, Shenyang College of Chemical Technology, Shenyang 110021)

(² The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The adsorption of pyridine and *N,N*-dimethylaniline by a phenolic resin adsorbent JDW-2 in nonaqueous systems was investigated under static conditions. Experimental results indicated that the dominating mechanism of adsorption of pyridine and *N,N*-dimethylaniline by the adsorbent in hexane is a hydrogen bonding sorption process. The equilibrium sorption data for adsorbent JDW-2/pyridine (or JDW-2/*N,N*-dimethylaniline) systems in hexane showed good agreement with the Langmuir isotherm equation. The correlation coefficients are larger than 0.99. It implies that the sorption of pyridine and *N,N*-dimethylaniline onto the adsorbent in hexane systems is a monomolecular sorption. The influence of ethanol and ethyl acetate concentrations in hexane solutions on the adsorption of pyridine and *N,N*-dimethylaniline was also studied.

Key words Phenolic resin adsorbent, Adsorption, Pyridine, *N,N*-dimethylaniline, Nonaqueous system