

聚乙烯亚胺表面改性硅藻土及其对苯酚吸附特性的研究*

高保娇** 姜鹏飞 安富强 赵书英

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 使用紫外吸收光度法研究了硅藻土对聚乙烯亚胺(PEI)的等温吸附;采用浸渍法,用 PEI 对硅藻土进行了表面改性;使用 4-氨基安替比林光度法研究了经 PEI 表面改性的硅藻土对苯酚的捕集行为. 研究结果表明,凭借强烈的静电相互作用,表面带负电荷的硅藻土粉体对阳离子性大分子 PEI 具有很强的吸附能力,等温吸附满足 Freundlich 吸附方程;经 PEI 表面改性后,硅藻土粉体表面的电性发生了根本性改变,且等电点由 $\text{pH} = 2.0$ 移至 $\text{pH} = 10.5$;在中性溶液中,改性粉体通过氢键作用与静电相互作用的协同,对水溶液中的苯酚会产生很强的捕集作用,饱和吸附量可达 92 mg/g ;在酸性溶液中改性粉体通过氢键相互作用,对水溶液中的苯酚产生一定的吸附作用,但由于 PEI 分子链高度的质子化,氮原子对苯酚的氢键相互作用很弱,吸附量很低.

关键词 聚乙烯亚胺,硅藻土,苯酚,表面改性,吸附,静电相互作用,氢键相互作用

聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)是一种典型的水溶性聚胺,在水溶液中呈碱性,分子链上拥有大量的胺基 N 原子,商品化的 PEI 往往是带有支链(branched PEI)的大分子,分子链上的伯、仲、叔胺基的比例一般为 $1:2:1$ ^[1]. 大分子链上丰富的 N 原子使 PEI 具有很强的授电子性,这不仅表现在它对金属离子能产生很强的螯合作用^[2],还表现在它具有很强的亲质子性,在水溶液中,当 $\text{pH} < 10$ 时,其分子链上的胺基多处于质子化状态^[1],因此聚乙烯亚胺是一种带正电荷的聚电解质,即为正离子聚电解质^[3~5]. 聚乙烯亚胺作为一种功能性水溶性大分子,其特性引起了国内外学者的广泛关注,已将其应用于多个研究领域,如自组装膜^[5,6]、生物大分子的分离纯化及固定化^[4]、金属离子的吸附分离^[2,7]、pH 及生物传感器的构建^[8,9]、药物释放^[10,11]等领域.

用功能性大分子对多孔性微粒进行表面改性,是制备功能性微粒材料的途经之一,如用聚胺改性硅藻土制备导电性填料^[12]、用季铵化的 PEI 改性多孔氧化铝去除生物毒素^[13]、用 PEI 改性阳离子交换树脂用于分离金属离子^[14]、用 PEI 改性纤维素吸附水中的重金属离子^[7]等.

硅藻土(diatomite)是由古代单细胞低等植物硅藻遗体堆积后,经过成岩作用而形成的一种具有多孔性的生物硅质岩. 它由硅藻的壁壳组成,壁壳上拥有大量多级、有序排列的微孔. 这种独特的

微孔结构,赋予其许多优良的性能. 硅藻土轻质、孔容大,比表面积大,吸附性强,而且其化学稳定性好,耐酸,耐磨,耐热,已广泛应用于各工业部门作为吸附剂、助滤剂、充填剂、催化剂载体、磨料增强剂^[15]等. 天然硅藻土的主要成分为 SiO_2 ,是一种无毒无害的非金属矿粉. 在水介质中硅藻土微粒表面带负电荷,具有强的吸附正电荷能力. 酚类化合物排放量大、毒性强,是我国优先控制的水污染物之一,不断开拓出处理含酚工业废水的新方法与新材料,对于环境保护具有重要意义. 能否用功能性水溶性高分子 PEI 对硅藻土进行表面改性,形成可治理含酚工业废水的新固体介质? 尚需进行理论性探索. 本文首先研究了硅藻土对聚乙烯亚胺的等温吸附规律,发现二者之间具有强烈的吸附作用;然后使用聚乙烯亚胺对硅藻土进行了表面改性,研究了经 PEI 改性的硅藻土对苯酚的捕集作用. 实验结果表明,经聚乙烯亚胺改性的硅藻土表面具有了强正离子特性,在中性溶液中,其微粒在静电相互作用与氢键作用的协同下,会对水介质中苯酚产生强烈的捕集作用. 本文在制备功能性吸附介质、分离纯化介质等方面做了探索性研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯亚胺(武汉强龙化学工业有限公司,

* 2004-08-24 收稿,2004-10-16 修稿;山西省工业攻关项目(项目号 061151);** 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com

$M_r = 20000 \sim 40000$), 化学纯; 硅藻土(上海化学试剂站分装厂), 化学纯; 苯酚(西安化学试剂厂), 化学纯; 聚丙烯酰胺(Ricoh Company, Japan), 分析纯; 其余试剂均为分析纯。

UV-2602 分光光度计, 上海尤尼柯公司; 721 型分光光度计, 上海司乐仪器厂; PHS-2 型酸度计, 上海第二分析仪器厂; 电泳仪, 南京大学应用物理研究所; DDS-IIA 型电导率仪(进行电泳实验时配合使用), 上海雷磁仪器厂。

1.2 硅藻土 ζ 电位的测定

将一定量的硅藻土投入到足量的蒸馏水中, 搅拌 4 h, 静置 20 h, 取出上清液, 然后于 PHS-2 型酸度计上测其 pH 值, 并用盐酸和氢氧化钠溶液在 1~13 的范围内调节 pH 值, 在不同 pH 条件下测定硅藻土胶体溶液在电泳仪 U 型管中 15 min 内的位移, 将电泳速度数值代入(1)式中, 计算出胶体粒子的 ξ 电位。

$$\xi = 6\pi\eta\mu/\varepsilon E \quad (1)$$

式中 $E = V/l$, 电势梯度($V \cdot cm^{-1}$); V , 外加电压(V); l , 两极间距离(cm); ε , 介质的介电常数, $8.89 \times 10^{-9} (C \cdot V^{-1} \cdot cm^{-1})$; η , 水的粘度($mPa \cdot s$); μ , 电泳速度($cm \cdot s^{-1}$)。

1.3 硅藻土对 PEI 的吸附量的测定

1.3.1 PEI 紫外吸收标准曲线的绘制 配制不同浓度的 PEI 水溶液, 在 UV-2602 分光光度计上测定特征吸收波长 200 nm 处的吸光度, 绘制 PEI 紫外吸收标准曲线。

1.3.2 静态法测定硅藻土对 PEI 的定量吸附

准确称取约 0.2 g 的硅藻土若干份, 分别加入到 200 mL 不同浓度的 PEI 溶液中, 搅拌 2 h 后, 在 20℃ 静置 24 h, 取出上清液, 加入一定量的硫酸钠(使分散在溶液中的硅藻土胶体粒子发生聚沉, 以排除对吸附后 PEI 的浓度测定的干扰)后, 搅拌 30 min, 静置 30 min, 然后在离心机上离心分离 30 min, 取出一定体积的清液, 用蒸馏水稀释, 测其在 200 nm(PEI 的特征吸收)处的吸光度, 利用 PEI 标准曲线, 确定离心分离后清液的 PEI 浓度, 即吸附后 PEI 的浓度, 将所得的数据代入(2)公式, 计算吸附量, 绘制平衡吸附量~平衡浓度曲线。

$$\Gamma = (c_0 - c_1)V/m \quad (2)$$

式中 Γ , 吸附量($mg \cdot g^{-1}$); c_0 , 吸附前 PEI 的浓度($mg \cdot mL^{-1}$); c_1 , 吸附后 PEI 的浓度($mg \cdot mL^{-1}$); V , 溶液体积(mL); m , 硅藻土质量(g)。

1.4 PEI 对硅藻土的表面改性

等温吸附曲线上最大平衡吸附量所对应的 PEI 水溶液的浓度, 可认为是最佳吸附浓度; 称取质量为 10 g 的硅藻土, 将其投入到一定体积的 PEI 为该浓度的水溶液中, 搅拌 24 h 后浸泡 7 天, 用蒸馏水漂洗, 以除去过量的 PEI, 于 50℃ 下干燥, 即得改性硅藻土。

1.5 改性硅藻土 ζ 电位的测定

按 1.2 所述步骤, 测定改性硅藻土的 ζ 电位。

1.6 改性硅藻土对苯酚的捕集作用

1.6.1 苯酚标准曲线的绘制 利用 4-氨基安替比林(4-AAP)法^[9], 测定苯酚标准曲线。

1.6.2 静态法测定改性硅藻土对苯酚的定量吸附 称取 0.2 g 的 PEI 改性硅藻土若干份, 分别加入到 200 mL 不同浓度的苯酚溶液中, 用盐酸和氢氧化钠溶液调节到所需的 pH 值后搅拌 2 h, 于 20℃ 下静置 24 h, 取出上清液, 加入一定滴数的聚丙烯酰胺(PAM)溶液, 使 PAM 浓度达 $1 \times 10^{-4} g \cdot L^{-1}$ (使分散在溶液中的硅藻土胶体粒子发生絮凝, 以排除对吸附后苯酚浓度测定的干扰), 然后搅拌 30 min, 静置 30 min, 在离心机上离心分离 30 min, 取一定体积的清液, 用蒸馏水稀释, 使用 4-氨基安替比林法测定 510 nm 处的吸光度, 利用苯酚标准曲线, 确定离心分离后清液中苯酚的浓度, 即吸附后苯酚的浓度, 将所得的数据代入(3)公式, 计算吸附量, 绘制平衡吸附量~平衡浓度曲线。

$$Q = (c_0 - c_1)V/m \quad (3)$$

式中 Q , 吸附量($mg \cdot g^{-1}$); c_0 , 吸附前苯酚的浓度($mg \cdot mL^{-1}$); c_1 , 吸附后苯酚的浓度($mg \cdot mL^{-1}$); V 为溶液体积(mL); m 改性硅藻土的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土颗粒的表面性质

图 1(a)为硅藻土颗粒表面的 zeta 电位随 pH 的变化曲线。显然, 硅藻土的等电点在 $pH = 2.0$ 处, 它与二氧化硅的等电点基本相同; 硅藻土的 Zeta 电位在较宽的 pH 范围内为负值, 说明与二氧化硅微粒相似, 在一般情况下硅藻土微粒表面带有负电荷。图 1(b)为经 PEI 表面改性的硅藻土颗粒表面的 zeta 电位随 pH 的变化曲线, 显然经 PEI 表面改性后硅藻土微粒表面的电性质较发生了根本性改变。

2.2 PEI 在硅藻土颗粒表面的等温吸附

通过预先的吸附动力学实验, 发现硅藻土微

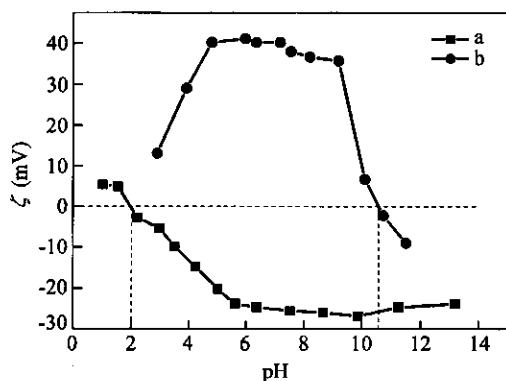


Fig. 1 The curve of zeta potential for particles

a) Diatomite particles; b) Modification diatomite particles

粒对 PEI 的吸附速率很快,在短时间内即可达到吸附平衡,预示着二者之间具有强的相互作用.图 2 为 20℃ 下 PEI 在硅藻土微粒上的等温吸附曲线.

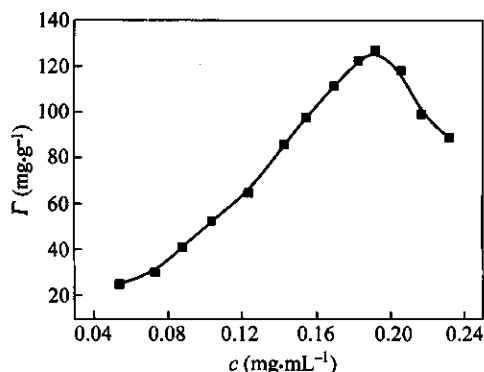


Fig. 2 Absorption isotherm of PEI on diatomite particles

从图 2 可以看到,随溶液中 PEI 平衡浓度的增大,PEI 的平衡吸附量快速增大,并产生了极大值(128 mg/g),随后吸附量又下降.等温吸附曲线的此种形状表明吸附剂与吸附质之间具有强的亲和性^[16].PEI 与硅藻土微粒之间强的相互作用力来自于二者之间的静电相互作用.PEI 大分子的基本结构为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$,分子链上拥有大量的胺基 N 原子,在水溶液中, $-\text{NH}-$ 基团可以与 H^+ 结合形成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+$,即 PEI 分子链上的胺基多处于质子化状态^[3-5],故 PEI 大分子链带有正电荷,是一种阳离子聚电解质,而硅藻土颗粒带有负电荷,二者之间通过强烈的静电相互作用加以结合,使 PEI 紧密地吸附到硅藻土颗粒表面.

将图 2 中的数据(最高点前)按 Freundlich 方程 $\Gamma = Kc^n$ 的对数形式 $\ln \Gamma = \ln K + n \ln c$ 进行线性回归处理,得到图 3 的直线,回归系数 $r = 0.994$,说明 PEI 在硅藻土表面的吸附能很好地满足 Freundlich 等温吸附方程.

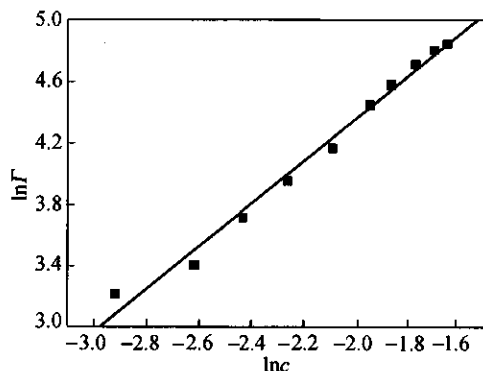


Fig. 3 Logarithm relationship between absorption capacity and concentration of PEI

2.3 经 PEI 表面改性硅藻土颗粒的表面电性质

图 1(b)是经 PEI 表面改性的硅藻土微粒,其表面的 zeta 电位随 pH 的变化曲线.在较宽的 pH 范围里改性硅藻土微粒的 Zeta 电位为正值,说明其微粒在一般情况下荷正电;微粒的等电点由改性前的 $\text{pH} = 2.0$ 移至 $\text{pH} = 10.6$ 处,与文献[1]提及的 PEI 大分子零电荷点约在 $\text{pH} = 10.8$ 处基本吻合.因此,硅藻土微粒吸附 PEI 后,其表面的电性质发生了根本性的转变,表面的电性质决定于 PEI 大分子链的电性质.如上所述,由于 PEI 大分子链上的 N 原子具有强的受质子性,使其分子链带有正电荷,故经 PEI 表面改性后,在较宽的 pH 范围里,硅藻土微粒的表面亦具有了正电性.

2.4 改性硅藻土对苯酚的捕集行为

图 4 为改性硅藻土于 20℃ 在 3 种不同 pH 值下对苯酚的等温吸附曲线,以及未改性硅藻土对苯酚的等温吸附曲线.从图可以看到,改性硅藻土对苯酚的吸附量均大于未改性硅藻土,尤其在中性溶液中,平衡吸附量可达 92 mg/g.这是由于未改性硅藻土是通过分子间作用力吸附苯酚,而改性硅藻土是通过次价键力吸附苯酚,故吸附量大.从图 4 中还清楚地看到,在不同的 pH 值条件下,改性硅藻土对苯酚的吸附量差别很大;在中性溶液中吸附量最大,在酸性溶液中吸附量明显减小,在碱性溶液中吸附量最小.产生这种差别的原因在于不同的 pH 值下,PEI 及苯酚的分子状态不同,相互之间的作用力不同.在酸性溶液中,苯酚

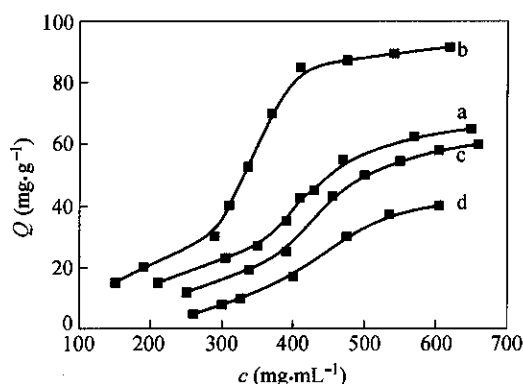


Fig. 4 Absorption isotherm of phenol on diatomite particles
a) pH = 3.0; b) pH = 6.5; c) pH = 10.0;
d) Unmodified diatomite particles

以分子状态存在,苯酚与 PEI 分子链上的 N 原子以氢键的形式相互作用;但在酸性溶液中,PEI 分子链上的 N 原子 70% 是质子化的^[1],因此硅藻土表面的 PEI 与苯酚间的氢键相互作用很弱,故对苯酚的吸附量小.在碱性溶液中,苯酚以苯氧负离子的形式存在,故苯酚与 PEI 之间的作用力是静电相互作用;但在碱性溶液中,PEI 分子链上的 N 原子质子化度大大减小,pH = 9 时,其质子化度为 32%^[1],从图 1 中亦看到,pH = 10.5 时,质子化度为零,因此在碱性溶液中硅藻土表面的 PEI 对苯氧负离子的静电相互作用很弱,故对苯酚的吸附量很小.苯酚的电离常数^[17] $K_a = 10^{-9.98}$,显然在中性溶液中,苯酚仍主要以分子状态存在,故硅藻土表面的 PEI 与苯酚分子之间的氢键相互作用依然存在;但是当溶液呈中性时(pH ≈ 7),经计算可以发现苯氧负离子已具有一定的浓度(约 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),故 PEI 与苯酚(苯氧负离子)与之间会产生静电相互作用;而且在中性溶液中,PEI 分子链上的 N 原子质子化度仍较高,约为 60%^[1],硅藻土表面仍具有高的正电荷密度,对苯氧负离子会产生强的静电相互作用,会进一步促进液相中苯酚的电离平衡向着生成苯氧负离子的方向移动,进而增大吸附量.因此,在中性溶液中,硅藻土表面的 PEI 与苯酚分子之间氢键相互作用与静电相互作用共存,二者的相互协同,使改性硅藻土对苯酚显示出很强的捕集作用.图 5 与图 6 分别为在不同 pH 值的水溶液中,苯酚与 PEI 的紫外光谱,从图中可充分反映出 pH 值不同时,苯酚及 PEI 的分子状态不同.

从图 4 还可以看到,在中性溶液中,硅藻土表面的 PEI 对苯酚的吸附呈 S 型曲线,意味着在高

平衡浓度下,苯酚在改性硅藻土表面的吸附趋于饱和,表明苯酚的吸附为单分子层吸附. PEI 大分子链上的 N 原子与苯酚间的氢键相互作用以及质子化的 PEI 与苯氧负离子之间的静电作用力都是次价键力,因此苯酚在改性硅藻土表面的吸附可视为准化学吸附,因此呈现单分子层吸附的特征.

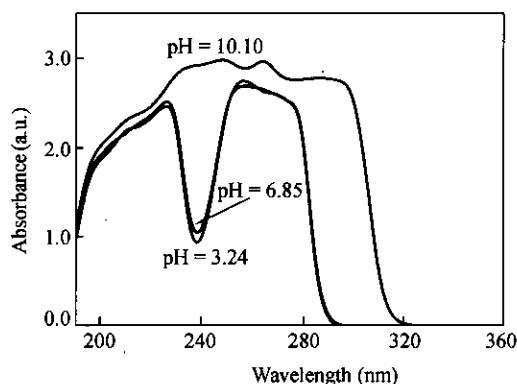


Fig. 5 The UV spectra of phenol in aqueous solutions with different pH values

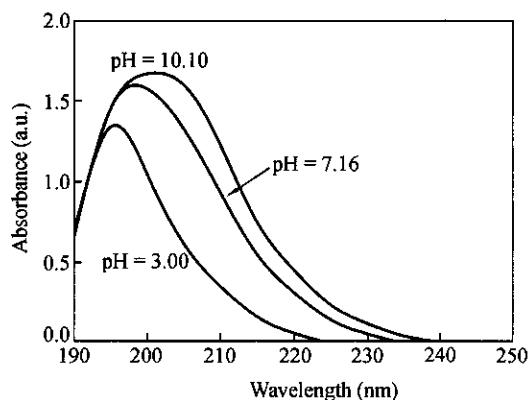


Fig. 6 The UV spectra of PEI in aqueous solutions with different pH values

目前国内外处理含酚废水所采用的各种吸附树脂,如 XRD 系列、H 系列、GDX 系列及 NKA 系列大孔树脂,对苯酚的吸附都是凭借分子间的范德华力(主要为疏水相互作用)^[18,19],这是一种弱相互作用,故吸附树脂对苯酚的吸附属物理吸附,且苯酚须以分子态的形式被吸附,吸附过程需要在酸性溶液中进行^[19],而且 pH 越小越有利于树脂的吸附,否则,苯氧负离子形式将显著降低树脂的吸附能力^[20].

吸附树脂与 PEI 改性硅藻土对苯酚或其它有机物的吸附为两种不同类型的吸附,对此两种类型的吸附尽管还未能来得及进行综合比较,但

PEI 改性硅藻土对苯酚的吸附具有化学吸附的特点,如果进一步将 PEI 化学键合于硅藻土表面,可能会制备出性能更优的固体吸附介质,本研究工作将继续深化.拟将功能高分子对孔性微粒特别是无机非金属矿粉进行表面改性,将前者的功能

性与后者具有大的比表面、化学及热稳定性以及低成本等特性相结合,可能是获得新型固体吸附材料的一条良好途径,在吸附、分离、富集、催化、分析乃至复合材料等领域都可能具有良好的发展前景.

REFERENCES

- 1 Amara M, Kerdjoudj H. *Talanta*, 2003, 60: 991 ~ 1001
- 2 Bisset W, Jacobs H, Koshti N. *Reactive and Functional Polymer*, 2003, 55: 109 ~ 119
- 3 Amara M, Kerdjoudj H. *Desalination*, 2003, 155: 79 ~ 87
- 4 Andersson M M, Hatti-Kaul R. *Journal of Biotechnology*, 1999, 72: 21 ~ 31
- 5 Gao Shuiying(高水英), Yu Laigui(余来贵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (1): 18 ~ 22
- 6 Ren Sili(任嗣利), Yang Shengrong(杨生荣), Xue Qunji(薛群基). *Wuli Huaxue Xuebao(物理化学学报)*, 2001, 17(2): 97 ~ 100
- 7 Navarro R R, Tatsumi K, Sumi K. *Water Res*, 2001, 35(11): 2724 ~ 2720
- 8 Reybier K, Zairi S, Jaffrezic-Renault N. *Materials and Engineering C*, 2001, 14: 47 ~ 53
- 9 Reybier K, Zairi S, Jaffrezic-Renault N. *Talanta*, 2002, 56: 1015 ~ 1020
- 10 Vinogradov S, Batrakova E, Kabanov A. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, 16: 291 ~ 304
- 11 Rosa G D, Bochot A, Quaglia F. *International Journal of Pharmaceutics*, 2003, 254: 89 ~ 93
- 12 Li X W, Bian C Q, Chen W. *Applied Surface Science*, 2003, 207: 378 ~ 383
- 13 McNeff C, Zhao Q, Almlöf E. *Analytical Biochemistry*, 1999, 274: 181 ~ 187
- 14 Amara M, Kerdjoudj H. *Talanta*, 2003, 60: 991 ~ 1001
- 15 Gu Jinchuan(谷晋川), Liu Yachuan(刘亚川), Zhang Yunxiang(张允湘). *Nonmetallic Mines(非金属矿)*, 2003, 26(1): 46 ~ 47
- 16 Öztekin N, Alemdar A, Güngör N. *Materials Letters*, 2002, 55: 73 ~ 76
- 17 Chen Fangyan(陈芳艳), Tang Yubing(唐玉斌), Luo Peng(罗鹏). *Environment Science of Zhongqing(重庆环境科学)*, 2000, 22(2): 50 ~ 53
- 18 Yu Ping(于萍), Yao Lin(姚琳), Luo Yunbai(罗运柏). *Industrial Water Treatment(工业水处理)*, 2002, 22(9): 5 ~ 8
- 19 Qiu Yuping(邱宇平), Chen Jinlong(陈金龙), Chen Yiliang(陈一良). *Industrial Water Treatment(工业水处理)*, 2003, 23(4): 50 ~ 52
- 20 Xiao Jimin(肖吉敏), Wang Huaisan(王槐三), Liu Yuxin(刘玉鑫). *Journal of Sichuan University(四川大学学报)*, 2003, 35(2): 64 ~ 67

STUDIES ON THE ADSORPTION BEHAVIOR OF POLYETHYLENEIMINE-MODIFIED DIATOMITE TOWARDS PHENOL

GAO Baojiao, JIANG Pengfei, AN Fuqiang, ZHAO Shuying

(*Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051*)

Abstract The adsorption isotherm of polyethyleneimine (PEI) modified diatomite was studied using UV spectrophotometry. The surface of diatomite was modified with polyethyleneimine by using impregnation method, and the trapping behavior of the modified diatomite for phenol was investigated by using 4-aminoantipyrine method. The experiment results showed that negatively charged diatomite particles had very strong adsorption effect for cationic macromolecules of PEI, and it was attributed to the strong electrostatic interaction. The adsorption isotherm fits the Freundlich equation. After modification, the electric properties on the surface of diatomite particles changed factually, and the isoelectric point moved from $\text{pH} = 2.0$ to $\text{pH} = 10.5$. In acidic solutions, phenol exists as molecules, and the modified particles adsorb phenol through hydrogen bonding interaction. However the hydrogen bonding interaction between nitrogen atoms on PEI chains and phenol is weak because of the high degree of protonation of polyethyleneimine macromolecules, so the adsorption quantity is low. In basic solutions, phenol exists as phenoxy anions, and the modified particles adsorb phenol through electrostatic interaction. However the electrostatic interaction between PEI and phenoxy anions is very weak owing to the low degree of protonation of polyethyleneimine macromolecules, so the adsorption quantity is much lower. The modified particles exhibit very strong trapping effect for phenol through the cooperation of strong electrostatic interaction with hydrogen bond effect in neutral solutions, and the saturated adsorption capacity can be as high as 92 mg/g .

Key words Polyethyleneimine, Diatomite, Phenol, Surface modification, Adsorption, Electrostatic interaction, Hydrogen bond interaction