

疏水/亲水大孔聚二乙烯基苯/聚(*N*-2-氨基乙基丙烯酰胺) IPN 树脂的合成及对水杨酸吸附性能研究^{*}

肖谷清^{1,2} 高淑芹¹ 谢祥林¹ 徐满才^{1**}

(¹ 湖南师范大学化学化工学院 长沙 410081) (² 湖南城市学院化学与环境工程系 益阳 413000)

摘 要 采用分步悬浮聚合法制备了聚二乙烯基苯/聚丙烯酸甲酯(PDVB/PMA)大孔互穿聚合物网络,将其中的聚丙烯酸甲酯用乙二胺氨解,合成了具有疏水/亲水性能的聚二乙烯基苯/聚(*N*-2-氨基乙基丙烯酰胺)(PDVB/PNAEAM)大孔互穿聚合物网络(IPN)。测定了该树脂的孔结构、含水量、弱碱交换量和溶胀性能;测定了该树脂对水杨酸在不同温度下的吸附等温线,利用热力学函数关系计算出了吸附焓、自由能和熵。推测 PDVB/PNAEAM IPN 树脂中疏水性的 PDVB 一网具有疏水作用吸附能力、亲水性的 PNAEAM 一网具有氢键作用吸附能力。动态吸附及脱附实验表明湿态 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水溶液中水杨酸的饱和吸附量达到 46.1 mg/mL。树脂可以通过 4% NaOH 溶液再生。PDVB/PNAEAM IPN 树脂在分离工业废水中水杨酸等芳香有机酸有良好的应用前景。

关键词 疏水/亲水, PDVB/PNAEAM, IPN, 水杨酸, 吸附

在水杨酸和甲醇酯化生产水杨酸甲酯的过程中,由于反应在高醇水比和强酸条件下进行,工业中排放出的废水含有未反应完全的原料水杨酸,该废水难以降解且具有生物毒性^[1]。

树脂吸附分离作为多种有机污染物有效处理技术受到越来越多的关注^[2-5]。有报道用聚苯乙烯型树脂通过疏水作用吸附废水中水杨酸等芳香有机酸^[6,7],聚苯乙烯型树脂是一种典型的非极性吸附树脂,极端的疏水表面降低了树脂吸附废水中极性有机酸的能力。研究者通过化学修饰在聚苯乙烯型树脂中引入氨基通过氢键作用吸附废水中水杨酸等芳香有机酸^[8]。水杨酸作为芳香有机酸的代表,选用水杨酸作为模型分子,我们将二者结合起来,针对水杨酸分子中含有疏水性的苯环,合成了疏水性具有疏水作用吸附能力的聚二乙烯基苯(PDVB)为第一网,针对水杨酸分子中含有亲水性的酚羟基、羧基,合成亲水性具有氢键作用吸附能力的聚(*N*-2-氨基乙基丙烯酰胺)(PNAEAM)为第二网。通过互穿聚合物网络(IPN)技术实现亲水性聚合物和疏水性聚合物共混,利用分子链缠结产生“强迫相容”,获得了性能较好的疏水/亲水性 PDVB/PNAEAM 互穿聚合物网络,探讨 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水杨酸的吸附性能。

IPN 是 20 世纪 70 年代发展起来的一类新型

高分子材料^[9,10],其独特的结构和性能使 IPN 作为新材料和新的聚合物改性手段得到了迅速的发展。但文献报道组成 IPN 聚合物网络的疏水性或亲水性大都是相近或相同的,由疏水性交联聚合物和亲水性交联聚合物组成的 IPN 的研究报道很少^[11-13]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV3010 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);Tristar3000 全自动比表面积及孔隙率分析仪(美国 Micromeritics 公司);370FT-IR 红外光谱仪(美国热电尼高力公司);SHA-B 水浴恒温振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂);W-O 型恒温油水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司)。

丙烯酸甲酯(MA)为分析纯试剂;异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、二乙烯基苯(DVB)(DVB 含量为 50%)均为工业品,使用前均已脱去阻聚剂;偶氮二异丁腈(AIBN)和过氧化苯甲酰(BPO)为工业品,精制后使用;水杨酸(分析纯,广东汕头市西陇化工厂);其余试剂均为分析纯。

1.2 PDVB/PNAEAM IPN 树脂的合成

1.2.1 PDVB 树脂的合成 在装有回流冷凝管的 500 mL 三口瓶中加入 200 mL 含 1% 聚乙烯醇

^{*} 2008-01-08 收稿,2008-02-18 修稿。国家自然科学基金(基金号 20474015)和湖南省教育厅科研项目(项目号 07C185)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: xmcxgq@yahoo.com.cn

和 3% NaCl 的水溶液,升温至 45℃,在搅拌下加入 DVB、甲苯(质量为 DVB 的 200%)、液体石蜡(质量为 DVB 的 50%)和过氧化苯甲酰(BPO)的混合油相,调节搅拌速度控制油珠的大小,缓慢升温至 60℃,聚合 1 h,升温至 70℃,聚合反应 2 h,继续升温到 80℃,聚合 1 h,缓慢升温至 95℃,恒温反应 6 h,停止反应.产物分别用热水、冷水、去离子水洗涤,干燥.在索氏提取器中用石油醚提取其致孔剂,得到大孔 PDVB 树脂.

1.2.2 PDVB/PMA IPN 的合成 称取一定量的 PDVB 树脂,将 MA、TAIC、乙酸丁酯(质量为 MA 和 TAIC 总质量的 200%)、正庚烷(质量为 MA 和 TAIC 总质量的 50%)、AIBN(质量为 MA 和 TAIC 总质量的 1%)混合均匀,加入到 PDVB 树脂中,溶胀过夜,抽滤,除去未溶胀进去的残液,在 45℃ 下,把溶胀好的球珠投入到 200 mL 含 1% 聚乙烯醇和 3% NaCl 水溶液中,缓慢升温至 67℃,聚合 2 h,升温至 75℃,聚合反应 2 h,继续升温到 85℃,聚合 2 h,升温至 95℃,恒温反应 4 h,停止反应.产物分别用热水、冷水、去离子水洗涤,干燥.在索氏提取器中用石油醚提取其致孔剂,得到 PDVB/PMA IPN 树脂.

1.2.3 PDVB/PNAEAM IPN 树脂的合成 将得到的 PDVB/PMA IPN,先用过量的乙二胺溶胀过夜,再在回流状态下反应 12 h,使聚合物中的 PMA 转化为聚(*N*-2-氨基乙基丙烯酰胺)(PNAEAM),氨解率大于 72.56%.冷却,过滤,用 5% 的 NaCl 溶液洗涤树脂,用去离子水冲洗至中性,然后用乙醇洗涤后,用乙醇提取 24 h,得到 PDVB/PNAEAM IPN.

1.3 树脂结构表征和性能测定

1.3.1 PDVB/PNAEAM IPN 树脂的红外光谱 树脂经干燥、研细,用 KBr 压片法在傅立叶变换红外光谱仪上测定其红外光谱.

1.3.2 PDVB/PNAEAM IPN 树脂孔结构的测定

树脂的比表面积用 Tristar3000 全自动比表面积及孔率率分析仪测定

1.3.3 PDVB/PNAEAM IPN 树脂含水量和弱碱交换量的测定 树脂的含水量和弱碱交换量分别按国家标准 GB 5757-86 和 GB 5760-86 测定.

1.3.4 PDVB/PNAEAM IPN 树脂在不同溶剂中的溶胀性能测定 采用数码照相法,将树脂干燥后的状态拍摄下来,测定照片中树脂的直径,记做 D_0 .将室温下该树脂在不同溶剂中溶胀 24 h 后的

状态拍摄下来,测定照片中树脂的直径,记做 D_t .溶胀后树脂的直径 D_t 与干态树脂的直径 D_0 的比值 D_t/D_0 ,根据下式计算出树脂的溶胀比 $R_v = (D_t/D_0)^3$.

1.3.5 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水杨酸吸附等温线的测定 准确称取一定量的湿态树脂若干克(约干树脂 0.1 g)于具塞锥形瓶中,加入一定量不同浓度水杨酸水溶液(测得 pH = 3.6),置于 THZ88-1 型台式多用恒温振荡器中恒温振荡 24 h,使吸附达到平衡,用紫外可见分光光度计在水杨酸最大吸收波长 296.1 nm 处测定吸附残液中水杨酸的浓度,根据下式计算其吸附量:

$$q = \frac{(c_0 - c)V}{W \times (1 - X)} \times 10^{-3}$$

式中 q 为吸附量(mg/g), c_0 、 c 分别为吸附前和吸附后水溶液中水杨酸的浓度(mg/L), V 为吸附液的体积(mL), w 为湿态树脂的质量(g). X 为树脂的持水量.画出树脂在不同温度下对水溶液中水杨酸的吸附等温线.

1.3.6 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水杨酸的动态吸附及脱附 用内径为 10 mm 层析柱湿态装柱,床体积为 10 mL,流速为 2.8 BV/h,用浓度为 0.6687 mg/L 的水杨酸溶液(测得 pH = 3.6)上柱.

洗脱前,先用 3 BV 去离子水洗出上柱液.用 4% NaOH 溶液为洗脱液,洗脱速度为 1.4 BV/h.

2 结果与讨论

2.1 PDVB/PNAEAM IPN 树脂的红外光谱

图 1 为 PDVB、PDVB/PMA IPN、PDVB/PNAEAM IPN 的红外光谱图.由图可知,PDVB/PMA IPN、PDVB/PNAEAM IPN 的红外光谱图既保留了 PDVB 的特征吸收峰,又在 1750 cm^{-1} 处出现了羰基的特征吸收峰.与 PDVB/PMA IPN 相比较,氨解后的 PDVB/PNAEAM IPN 在 3100 ~ 3500 cm^{-1} 处出现宽峰,是 PNAEAM 中 N—H 键的伸缩振动吸收峰,说明 PDVB/PMA IPN 确实发生了氨解反应,合成了疏水/亲水性 PDVB/PNAEAM IPN.

2.2 PDVB/PNAEAM IPN 树脂的孔结构

从表 1 可以看出,PDVB/PMA IPN 树脂与 PDVB 树脂相比,BET 表面积以及孔容均减小,这是由于第二网 PMA 填充了第一网 PDVB 原有的空隙.PDVB/PMA IPN 经乙二胺氨解后,—NH—CH₂—CH₂—NH₂ 比 —O—CH₃ 体积增大,极性增强,故 PDVB/PNAEAM IPN 树脂与 PDVB/PMA

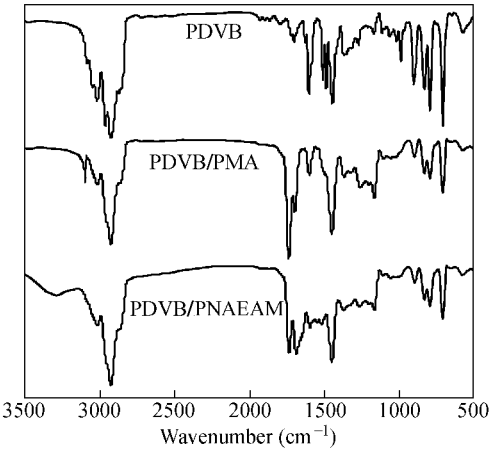


Fig. 1 IR spectra of PDVB, PDVB/PMA IPN, PDVB/PNAEAM IPN resins

Table 1 The values of BET surface, pore volume of PDVB, PDVB/PMA and PDVB/PNAEAM IPN resin

	PDVB	PDVB/PMA IPN	PDVB/PNAEAM IPN
BET surface(m ² /g)	656.23	489.26	301.78
Pore volume(cm ³ /g)	1.35	1.08	0.72

Table 2 The weak base exchange capacity and water retention capacity of the polymers

	PDVB	PDVB/PMA IPN	PDVB/PNAEAM IPN
Water retention capacity	13.18%	53.29%	58.18%
Weak base exchange capacity(mmol/g)	0	0	1.12

表 3 中.从表 3 数据可以看出,PDVB/PNAEAM IPN 树脂在水和甲苯中的溶胀比相差不多,与在乙醇和苯甲醇中的溶胀比相比较较小.这是因为 PDVB/PNAEAM IPN 树脂在水中溶胀时,疏水性的苯环限制了水分子的接近,而在甲苯中溶胀时,亲水性的基团限制了甲苯分子的接近.在乙醇中溶胀时,由于乙醇中具有疏水作用的乙基可以和 PDVB/PNAEAM IPN 树脂中的苯环发生疏水相互作用,而亲水性的羟基可以和 PDVB/PNAEAM IPN 中亲水性的氨基通过氢键相互作用,导致溶胀比增大,由于苯甲醇中苯环的疏水作用强于乙醇中乙基,因此 PDVB/PNAEAM IPN 树脂在苯甲醇中溶胀比最大.由溶胀性能可推测 PDVB/PNAEAM IPN 树脂中疏水性的 PDVB 一网具有疏水作用吸附能力、亲水性的 PNAEAM 一网具有氢键作用吸附能力.理论上,该树脂应该对既有疏水性

Table 3 Swelling ratio of PDVB/PNAEAM IPN in different forms of solvents

Solvent	Water	Ethanol	Benzyl alcohol	Toluene
Swelling ratio	1.06	1.26	1.31	1.12

IPN 树脂相比,BET 表面积以及孔容均减小.

2.3 PDVB/PNAEAM IPN 树脂的含水量和弱碱交换量

从表 2 数据可以看出,PDVB/PNAEAM IPN 含水量比 PDVB 树脂的含水量高.这是由于 PDVB/PNAEAM IPN 中存在的大量氨基能与水形成氢键,所以 PDVB/PNAEAM IPN 的含水量要比 PDVB 高很多. PDVB、PDVB/PMA IPN 弱碱交换量为 0 mmol/g,而 PDVB/PNAEAM IPN 为 1.12 mmol/g,说明 PDVB/PMA IPN 与乙二胺确实发生了氨解生成了 PDVB/PNAEAM IPN.

2.4 PDVB/PNAEAM IPN 树脂在不同溶剂中的溶胀性能

测定该树脂在不同溶剂中的溶胀性能列于

又有亲水性可形成氢键的水杨酸等芳香有机酸有较好的吸附.

2.5 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水杨酸的吸附等温线

图 2 是 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水杨酸的吸附等温线. PDVB/PNAEAM IPN 树脂吸附水杨酸,当温度为 40℃,水杨酸平衡浓度为 20 mg/L 时,PDVB/PNAEAM IPN 树脂的吸附量为 58 mg/g,大于 NDA-100 树脂(一种超高交联树脂)的吸附量(约 45 mg/g,见文献[7]第 660 页图 5).从图 2

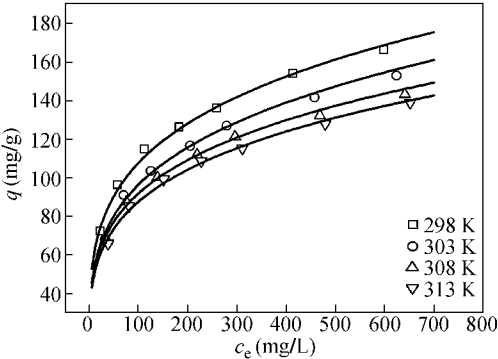


Fig. 2 Adsorption isotherms of salicylic acid onto PDVB/PNAEAM IPN resin

可以看出,这些吸附等温线都是 I 型吸附等温线^[5],且随着温度的升高,吸附量降低,说明吸附过程是放热的过程.

根据图 2 做等吸附量时的吸附等量线,如图 3 所示.从图 3 可知, $\ln c$ 与 $1/T$ 呈良好线性关系,说明吸附过程服从于 Clausius-Clapeyron 方程,由线性回归法求出直线的斜率,计算出各个吸附量

下的微分吸附焓 ΔH .

以 $\ln q$ 对 $\ln c_e$ 做图,如图 4 所示,用线性回归法求出直线所对应的斜率,求得参数 n ,再由方程 $\Delta G = -nRT$ 求出吸附自由能 ΔG .由方程 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ 求出各吸附熵 ΔS .各热力学函数数据如表 4 所示.

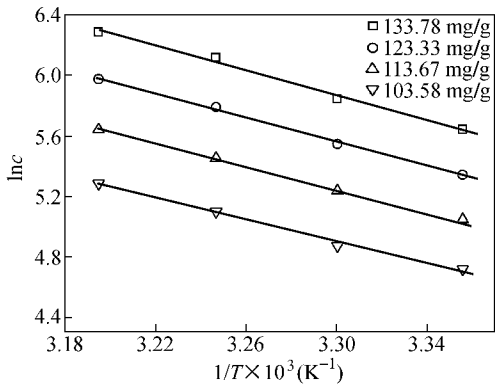


Fig. 3 Adsorption isotherms of salicylic acid onto PDVB/PNAEAM IPN resin

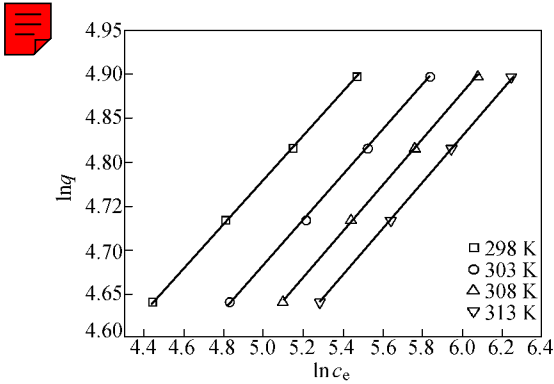


Fig. 4 Plot of $\ln q$ versus $\ln c_e$ for adsorption of salicylic acid onto IPN resin

Table 4 Thermodynamics functions of salicylic acid onto PDVB/PNAEAM IPN resin from aqueous solution

q (mg/g)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)				ΔS (J/(mol·K))			
		298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K
103.58	-29.87	-9.98	-9.90	-9.83	-9.79	-66.74	-65.91	-65.06	-64.15
113.67	-30.98	-9.98	-9.90	-9.83	-9.79	-70.47	-69.57	-68.67	-67.70
123.33	-33.26	-9.98	-9.90	-9.83	-9.79	-78.12	-77.10	-76.07	-74.98
133.78	-34.27	-9.98	-9.90	-9.83	-9.79	-81.51	-80.43	-79.35	-78.21

从表 4 可以看出(1) ΔH 小于 0,表明吸附过程是放热的,这种放热吸附过程与文献一致^[5].在实验浓度范围内,水溶液中水杨酸的微分吸附焓在 20 ~ 50 kJ/mol 之间,这一数值比范德华力要大,在氢键的键能范围(8 ~ 50 kJ/mol)之内,吸附过程中可排除离子键、共价键和配位键的可能,且 PDVB/PNAEAM IPN 树脂中 PDVB 一网不可能形成氢键,因此可以判断 PDVB/PNAEAM IPN 树脂中 PNAEAM 一网是通过氢键作用吸附水杨酸的.(2) ΔG 小于 0,说明吸附过程能自发进行.(3) ΔS 小于 0,说明树脂吸附水杨酸后,水杨酸分子被限制在树脂吸附位点上,质点数减少,整个体系变得更为有序.

2.6 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水杨酸的动态吸附及脱附

图 5 为 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水杨酸水溶液的动态吸附曲线.从图可以看出,在流出液为

53.2 BV 时出现泄漏.图 6 为 PDVB/PNAEAM IPN 树脂对水杨酸水溶液的动态脱附曲线.从图可以看出,以 4% NaOH 为洗脱剂时,水杨酸很容易洗脱下来,解吸率为 100%.在室温下,该树脂对水杨酸的饱和和吸附量达到 46.1 mg/mL(湿树脂).在装柱使用过程中,树脂机械强度好,未破损,可重复使用.

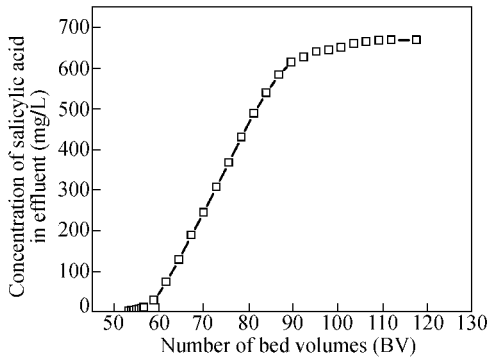


Fig. 5 Fluidizing adsorption curve of salicylic acid

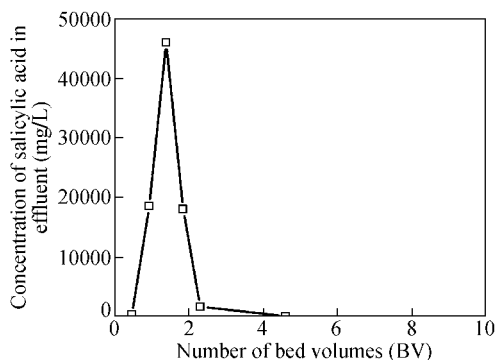


Fig. 6 Fluidizing desorption curve of salicylic acid

3 结论

采用分步悬浮聚合法制备了聚二乙烯基苯/聚丙烯酸甲酯大孔互穿聚合物网络,将其中的聚丙烯酸甲酯用乙二胺氨解,合成了具有疏水/亲水性能的 PDVB/PNAEAM IPN 树脂.树脂中疏水性的 PDVB 一网具有疏水作用吸附能力、亲水性的 PNAEAM 一网具有氢键作用吸附能力,经研究表明该种树脂对水杨酸吸附量达到 46.1 mg/mL(湿树脂).树脂可以通过 4% NaOH 溶液再生. PDVB/PNAEAM IPN 树脂在提取分离废水中水杨酸等芳香有机酸有良好的应用前景.

REFERENCES

- Greim H, Ahlers J, Bias R. *Chemosphere*, 1994, 28 : 2203 ~ 2236
- Chen Jinlong(陈金龙), Shen Chunyin(沈春银), Liu Dinglun(刘定伦). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, (2) : 168 ~ 174
- Gao Guandao(高冠道), Chen Jinlong(陈金龙), Fei Zhenghao(费正皓), Li Aiming(李爱民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (1) : 113 ~ 117
- Jiang Hua(姜华), Zhang Quanxing(张全兴), Chen Jinlong(陈金龙). *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, 2000, 16(6) : 540 ~ 546
- He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*. Shanghai(上海): Technological and Educational Press in Shang Hai(上海科技教育出版社), 1995. 463 ~ 466, 394 ~ 399
- Wang Xuejiang(王学江), Zhao Jianfu(赵建夫), Xia Siqing(夏四清), Zhang Quanxing(张全兴). *Environmental Chemistry(环境化学)*, 2004, 23(5) : 268 ~ 273
- Wang Xuejiang(王学江), Zhang Quanxing(张全兴), Li Aiming(李爱民), Chen Jinlong(陈金龙). *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2002, 22(5) : 658 ~ 670
- Liu Fuqiang(刘富强), Fei Zhenghao(费正皓), Chen Jinlong(陈金龙). *Environmental Pollution and Control(环境污染与防治)*, 2005, 27(11) : 570 ~ 574
- Millar J R. *J A Chem Soc*, 1960, 82 : 1311 ~ 1317
- Millar J R, Smith D G, Marr W E. *J A Chem Soc*, 1962, 84 : 1789 ~ 1794
- Sperling L H, Lshra V. *Polym Adv Technol*, 1996, 7 : 197 ~ 208
- Lee J H, Kim S C. *Macromolecules*, 1986, 19 : 644 ~ 648
- Sandeep S, Bajpai A K, Kulkarni R A. *J App Polym Sci*, 2005, 95 : 1129 ~ 1142

SYNTHESIS OF HYDROPHOBIC-HYDROPHILIC MACROPOROUS POLYDIVINYLBENZENE/POLY(N-2-AMINOETHYLACRYLAMIDE) IPN RESIN AND ITS ADSORPTION PERFORMANCES FOR SALICYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

XIAO Guqing^{1,2}, GAO Shuqin¹, XIE Xianglin¹, XU Mancai¹

⁽¹⁾ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

⁽²⁾ College of Chemistry and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000)

Abstract The objective of this work was to develop an adsorption resin for removing aromatic acid contaminations of aqueous environment. The macroporous polydivinylbenzene/poly(methyl acrylate) interpenetrating polymer network was prepared by sequential suspension polymerization method; it was then converted to the hydrophobic-hydrophilic macroporous polydivinylbenzene/poly(*N*-2-aminoethylacrylamide) interpenetrating polymer network (PDVB/PNAEAM IPN) by aminolysis with ethylenediamine. The hydrophobic PDVB part in PDVB/PNAEAM IPN resin has the ability of adsorption through hydrophobic interaction; on the other hand the hydrophilic PNAEAM part has the ability of adsorption by means of hydrogen bonding. For the adsorption studies salicylic acid was chosen as the representative of aromatic acids, because there is a hydrophobic benzene ring and a hydrophilic hydroxyl group in the molecule. The pore structure, the weak base exchange capacity, the water retention capacity and the swelling ratio of PDVB/PNAEAM IPN resin were measured. The adsorption isotherms of salicylic acid at different temperatures were studied. Isothermal adsorption enthalpy, Gibbs free energy and entropy were calculated according to thermodynamic equations. The saturated adsorption capacity for salicylic acid was up to 46.1 mg/mL (wet resin) according to the dynamic adsorption and desorption experiments. The resin can be regenerated by 4% NaOH. The results of adsorption for salicylic acid indicate that the PDVB/PNAEAM IPN resin may have a promising prospect in separating aromatic acid from waste water in industry.

Keywords Hydrophobic-hydrophilic, PDVB/PNAEAM IPN, Salicylic acid, Adsorption