

一种后交联大孔吸附树脂的合成及其对苯酚和 维生素 B₁₂ 吸附性能研究*

曾小伟 陈丽娟 范云鸽** 王春红 施荣富

(功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 工业二乙烯苯悬浮聚合制备的大孔树脂,在二氯乙烷溶剂中以无水三氯化铁为催化剂进行悬挂双键后交联反应,得到的后交联树脂的比表面积和孔容都有显著增加.低温氮气吸附/脱附等温线得到的孔径分布曲线证明初始共聚物 PDT-55 (polydivinylbenzene, toluene as porogen) 和 PDH-55 (polydivinylbenzene, heptane and toluene as porogen) 经后交联反应,所形成的新孔以微孔为主.树脂对水溶液中苯酚和维生素 B₁₂ (VB₁₂) 的静态吸附研究发现树脂经后交联后,对苯酚的吸附量有显著提高,但对 VB₁₂ 的吸附量增加不大,原因是分子尺寸较大的 VB₁₂ 无法进入由悬挂双键后交联反应所形成的微孔.树脂 PDT-55pc 对苯酚的吸附量大于商品树脂 XAD-4;后交联前后树脂 PDT-55、PDT-55pc (post-crosslinking of PDT-55)、PDH-55、PDH-55pc (post-crosslinking of PDH-55) 对 VB₁₂ 的吸附量均大于树脂 XAD-4.在本研究的实验条件下,Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程能很好地拟合树脂对水溶液中苯酚和 VB₁₂ 的吸附,相关系数在 0.99 以上.静态吸附动力学实验结果表明后交联前后树脂对苯酚的吸附较 VB₁₂ 更容易达到吸附平衡.吸附动力学数据的拟合结果显示,McKay 二级吸附动力学模型符合树脂对苯酚的吸附,而对 VB₁₂ 的吸附更符合 Lagergren 一级吸附动力学模型.

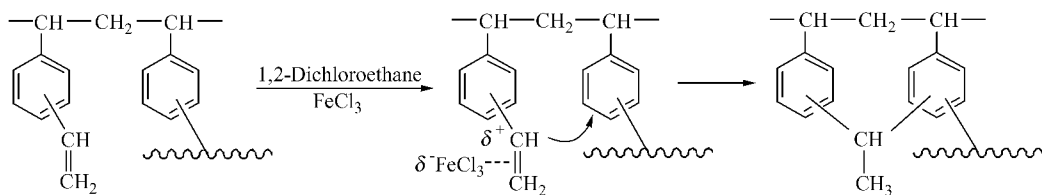
关键词 聚二乙烯苯树脂,悬挂双键,后交联,吸附

苯乙烯型大孔吸附树脂是一类有机高聚物吸附剂,已在医药和食品领域获得了广泛应用.利用大孔树脂特有的吸附性能,在化学药物、抗生素、维生素、中草药有效成分提取分离、浓缩、纯化、脱色过程中发挥着重要作用.比表面积是大孔吸附树脂的重要的参数之一,通常大的比表面积意味着高的吸附能力,因此,提高树脂的比表面积是当前大孔树脂研究的一项重要内容.目前获得高比表面积苯乙烯型大孔吸附树脂的方法主要有,(1)采用高 DVB (divinylbenzene) 含量(如 80% DVB)的二乙烯苯聚合^[1]; (2) Davankov 后交联法^[2-7]; (3) 悬挂双键后交联法^[8-10].第一种方法目前由于原料成本原因国内大多数树脂生产厂没有采用;第二种方法需使用强致癌的后交联试剂氯甲醚及有毒反应溶剂,反应步骤较多,树脂生产成本较高;悬挂双键后交联法是 Ando^[11] 首先提出的,原理是 DVB 发生聚合时,第二双键并未完全参与反应,这部分双键称为悬挂双键.在 Friedel-Craft 催化剂存在下,悬挂双键与临近的苯环发生了反应

并产生新的交联桥,使树脂的孔结构和微观聚集形态等发生改变,其反应原理如示意图 1 所示.由于反应过程不需要使用氯甲醚等有毒交联剂,反应工艺简单,后交联可有效提高树脂的比表面积和机械强度,这种制备树脂的方法获得了美国、日本及欧洲等发明专利^[12].悬挂双键用于树脂改性近年来国内外报道多在树脂形态和孔结构的表征方面,而对于树脂的吸附性能研究报道甚少.

本文采用含 DVB55% 的二乙烯苯,以甲苯或甲苯和正庚烷混合溶剂为致孔剂,聚合得到大孔树脂,红外和 Raman 光谱检测到有悬挂双键存在.在无水三氯化铁催化下发生后交联反应,得到高比表面积的大孔吸附树脂.为了探索后交联前后树脂的孔结构和吸附性能的变化,测定了在液氮温度下树脂对氮气的吸附等温线,并选用水溶液中的苯酚和 VB₁₂ 作为静态吸附研究对象,以商品树脂 XAD-4 作对比,为进一步设计研究新型高分子吸附剂及其工业应用提供参考依据.

* 2008-10-13 收稿,2009-01-30 修稿;天津市自然科学基金(基金号 09JCYBJC13600)资助项目和天津市科技攻关计划培育项目(项目编号 06YFGPSH02800)资助;** 通讯联系人,E-mail: fanyunge@nankai.edu.cn



Scheme 1 Mechanism of preparation the post-crosslinked adsorbent

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二乙烯基苯为工业品(DVB含量55%);VB₁₂(中国嘉兴生化试剂有限公司);苯酚(使用前重蒸)、无水乙醇、丙酮、甲苯、正庚烷、无水三氯化铁等为市售分析纯试剂;树脂XAD-4(Rohm & Haas Company)。

TU-1810型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);Autosorb-1-MP气体吸附分析仪(美国康塔仪器公司);FTIR测定采用Nicolet560型红外光谱仪;Bruker RFS100/S型独立FT-RAMAN拉曼分光光度计;DSHZ-300多用途水浴恒温振荡器(江苏太仓市实验设备厂)。

1.2 实验过程

1.2.1 树脂的合成 水相以明胶为分散剂,油相为工业二乙烯基苯与致孔剂混合物,过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂,常规悬浮聚合方法进行聚合反应,反应完成后,趁热滤出树脂,大量热水洗涤树脂至洗出水澄清,丙酮洗涤,索氏提取器中用丙酮抽提8 h,晾干后60℃真空烘干,称重,产率约为90%,称重,产率约为90%,筛分30~60目球粒备用。

1.2.2 树脂的后交联 在三口烧瓶中将聚合所得树脂在二氯乙烷(树脂质量的6倍)中充分溶胀,加无水三氯化铁(树脂质量的20%)作催化剂于80℃下后交联反应8 h,降至室温,过滤,乙醇洗涤并浸泡过夜,加入适量的1 mol·L⁻¹ HCl水溶液浸泡2 h,大量水洗涤至流出水为中性,乙醇洗涤,晾干后60℃真空烘干,称重,产率基本为100%。

1.2.3 N₂ 吸附 低温N₂吸附/脱附等温线由Autosorb-1-MP气体吸附分析仪在77 K测定,脱气温度60℃,脱气时间4 h。测定的数据采用Quantachrome Instruments NovaWin2软件进行处理,计算出比表面积、孔容、微孔面积、微孔体积以及

平均孔径。

1.2.4 树脂溶胀性能及湿视密度的测定 取2 mL干树脂于5 mL的量筒中,加入一定量的溶剂,使树脂充分溶胀,赶出其中的气泡,记录溶胀后树脂的体积,树脂所增加的体积与原体积之比即为树脂的体积溶胀度。3次测量取其平均值。树脂的湿视密度按照GB 8331-1987方法测定。

1.2.5 静态吸附平衡实验 准确称取干重0.2 g树脂置于100 mL具塞磨口锥形瓶中,加入1 mL甲醇润湿树脂,用蒸馏水洗涤3次,然后定量加入25 mL初始浓度为 c_0 的苯酚(或VB₁₂)水溶液于恒温振荡器上振荡,转速110 r/min,温度298 K,吸附平衡后,用紫外可见分光光度计测定溶液吸光度,并计算吸附后苯酚和VB₁₂的平衡浓度 c_e (mg/L),按下式计算平衡吸附量 Q_e (mmol/g):

$$Q_e = (c_0 - c_e) \times V / (1000 MW)$$

式中 V 为吸附液体积(mL), M 为吸附质的摩尔质量(g/mol), W 为干树脂重量(g)。

1.2.6 静态吸附动力学实验 准确称取干重0.2 g树脂于500 mL的具塞锥形瓶中,加入1 mL甲醇润湿树脂,用蒸馏水洗涤3次,然后分别加入200 mL(100 mg/L)苯酚(或VB₁₂)水溶液于恒温振荡器上振荡,转速120 r/min,温度298 K,定时从锥形瓶中取0.5 mL苯酚(或VB₁₂)水溶液并稀释10倍,用紫外可见分光光度计测定其吸光度,至吸光度不变时认为达到吸附平衡。以 t 时刻的吸附量 Q_t (mmol/g)对吸附时间 t (min)作图, Q_t-t 曲线即为静态吸附动力学曲线。

2 结果与讨论

2.1 树脂的表征

用良溶剂甲苯及甲苯和正庚烷混合溶剂作致孔剂制备得到的树脂PDT-55和PDH-55,红外光谱检测其残余双键的特征吸收峰在1630和995 cm⁻¹,经后交联反应后已基本消失,如图1所示。Raman光谱的检测结果显示后交联树脂PDT-

55pc 和 PDH-55pc 中 1630 cm^{-1} 的烯键特征峰消失,说明了后交联反应的发生^[8,13].后交联前后树脂的结构参数列于表 1.

从表 1 可知,初始共聚物 PDT-55 和 PDH-55 经后交联反应后比表面积、孔容、微孔面积、微孔体积都显著提高,这是因为用良溶剂甲苯或者混合溶剂作致孔剂制备的大孔树脂,含有大量的不稳定孔,这种孔在移除致孔剂烘干后发生孔塌缩现象,后交联反应时树脂经二氯乙烷充分溶胀后,塌缩的孔又重新恢复.后交联反应使树脂形成新的交联键,不仅形成了部分新孔,而且使初始共聚物原来不稳定的孔变得稳定而成为永久的孔隙,因此树脂的比表面积、孔容在后交联后增加.从后交联前后树脂在有机溶剂乙醇和甲苯的溶胀率可

以看出,树脂在后交联后孔结构稳定性得到明显的提高.

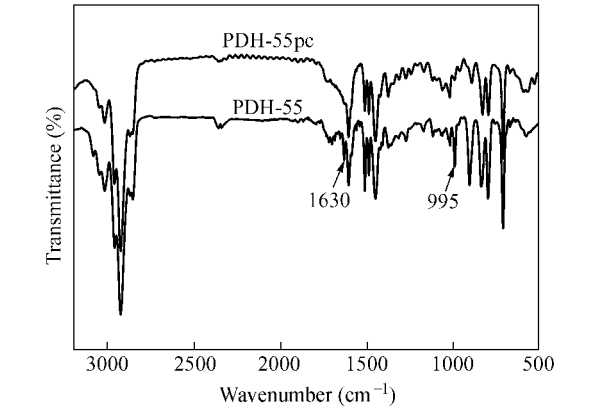


Fig. 1 IR spectra of adsorbent PDH-55 and PDH-55pc

Table 1 Typical Properties of adsorbents

Resin *	BET surface area (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Wet Density (g/cm ³)	Swelling ratio in solvent (%)	
							Ethanol	Toluene
PDT-55	513.6	52.3	0.512	0.209	3.98	0.76	90	100
PDT-55pc	849.7	352.6	1.248	0.346	5.87	0.72	30	50
PDH-55	503.9	46.2	0.789	0.206	6.26	0.83	30	60
PDH-55pc	748.3	269.8	1.165	0.315	6.22	0.80	10	20

* PDT-55 (polydivinylbenzene, toluene as porogen, commercial divinylbenzene with a purity 55%) ; PDT-55pc (post-crosslinking of PDT-55) ; PDH-55 (polydivinylbenzene, heptane and toluene as porogen) ; PDH-55pc (post-crosslinking of PDH-55)

2.2 树脂对 N₂ 的吸附/脱附等温线

在恒定温度下,通过从 0.01 至 1 逐步改变 N₂ 分压,测定相应的吸附量,由吸附量对分压作图,得到吸附等温线;反之,从 1 至 0.01 逐步改变分

压,测定相应的脱附量,由脱附量对分压作图,得到脱附等温线.后交联前后树脂的吸附/脱附等温线见图 2(a,b).

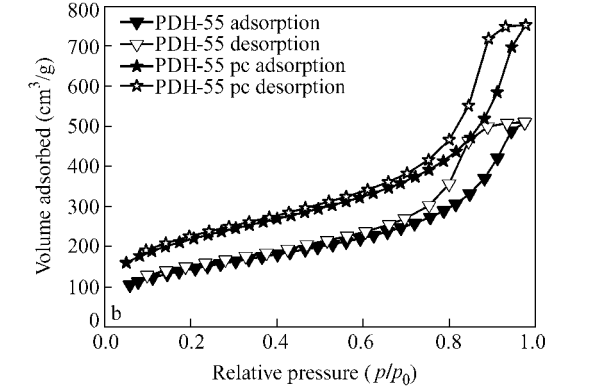
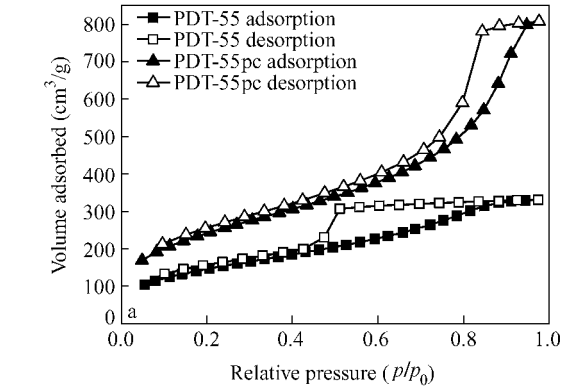


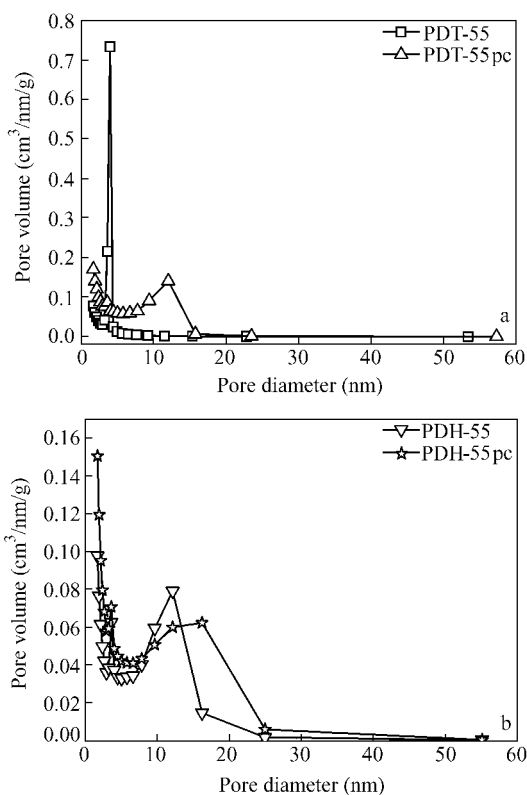
Fig. 2 Nitrogen adsorption/desorption isotherm of (a) PDT-55 and PDT-55pc and (b) PDH-55 and PDH-55pc

吸附等温线表现出明显的差异,PDT-55 吸附等温线较平缓,斜率较小,说明树脂孔为微孔且较为均匀;而 PDT-55pc 的吸附等温线当 $p/p_0 > 0.75$

时,尤其是接近于 1 时,等温线的斜率上升幅度较大,说明含有的孔较大.吸附剂中不同孔结构的情况也可以从脱附等温线与吸附等温线的重合情况

看出, PDT-55 相对压力 $p/p_0 = 0.5$ 时吸附/脱附等温线分离程度大(滞后回环), 不同于 PDT-55pc, 这是由于干态时 PDT-55 塌孔现象严重, 孔的低连贯性所造成的^[14]. 而后交联树脂 PDT-55pc 因为孔结构较 PDT-55 稳定, 所以吸附/脱附等温线分离度较 PDT-55 小. 混合溶剂致孔制备的初始共聚物 PDH-55 和后交联共聚物 PDH-55pc 的吸附/脱附等温线很类似, 分离度较小, 说明 PDH-55 和 PDH-55pc 的平均孔径较大且孔径分布不均匀^[15].

由脱附等温线按 BJH 方法分别计算这 4 种树脂的孔径分布曲线, 结果示于图 3, 从图 3(a) 可以看到良溶剂甲苯致孔得到的 PDT-55 其孔径主要在 10 nm 以下, 微孔孔隙发达; 后交联树脂 PDT-55pc 有相当量 10 nm 以上的孔存在, 这是由于后交联反应的发生使树脂结构中交联点增加, 并且使树脂内原来存在的、干态时塌陷的不稳定孔得到固定而稳定下来. 从图 3(b) 可以看到, PDH-55pc 的微孔体积较 PDH-55 有较大增加, 说明利用悬挂双键后交联反应所形成的新孔以微孔为主^[16]. 这一结果与张政朴^[8] 等通过逆体积排阻色谱 (ISEC) 和原子力显微镜 (AFM) 研究悬挂双键后交联树脂孔径变化的结果是相一致的.



3 Pore size distribution curves of precursor resins PDT-55, PDH-55, and their post-crosslinked species PDT-55pc, PDH-55pc measured by nitrogen desorption

2.3 树脂的静态平衡吸附性能研究

表面极性相似的吸附剂对某种特定的吸附质的吸附容量主要由其比表面积、孔容、孔径分布等物理特性决定. 苯酚是现代工业废水的主要成分之一, 且属于小分子; VB₁₂ 是一种重要的维生素药物, 且 VB₁₂ 属于中分子. 大孔吸附树脂在对苯酚废水处理和 VB₁₂ 的分离提纯过程具有广泛的应用前景. 以水溶液中的苯酚和 VB₁₂ 为模型分子, 探讨不同分子量的吸附质在本文合成的后交联树脂上的吸附行为, 可以从另一角度了解这类吸附剂的物理结构. 图 4 显示了水溶液中苯酚图 4(a) 和 VB₁₂ 图 4(b) 在 5 种树脂上的静态吸附等温线, 用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程分别拟合. 拟合结果如表 2 和表 3 所示, 从表中可以看到, 后交联树脂对苯酚和 VB₁₂ 的饱和吸附量 (Q_m) 都有所增加, 但增加量不同, 前者明显超过后者. 这应与共聚物的孔径有关, 由于后交联反应所形成的新孔以微孔为主^[8,16], 而苯酚是小分子, VB₁₂ 的分子量较大, 属于中分子, 因此后交联树脂吸附量的增加对小分子比对中分子量物质明显. 从图 4(a) 可以看出, 树脂 PDT-55pc 对苯酚的吸附大于商品树脂 XAD-4; 从图 4(b) 可以看出后交联前后树脂 PDT-55、PDT-55pc、PDH-55、PDH-55pc 对 VB₁₂ 的吸附量均大于树脂 XAD-4.

在本实验条件下 5 种树脂对水溶液中苯酚或 VB₁₂ 的吸附均符合 Langmuir 吸附模型, 相关系数 R^2 在 0.99 以上, 因此 5 种树脂在水体系中吸附苯酚和 VB₁₂ 属单分子层吸附. 从表 2 和表 3 可看出用 Freundlich 吸附模型拟合的结果也很好, 且 n 值均大于 1, 说明这 5 种树脂对苯酚和 VB₁₂ 的吸附均为优惠吸附.

2.4 吸附动力学

分别测定了温度在 25℃ 下, PDT-55、PDT-55pc、PDH-55、PDH-55pc 4 种树脂吸附水溶液中苯酚和 VB₁₂ 过程中溶液浓度的变化. 通过计算可以得到在树脂上的吸附量, 将其对时间 t 作图, 可得到吸附速率曲线, 结果见图 5, 从图中可以看出, 4 种树脂对苯酚的吸附都较快, 大约 60 min 吸附可达平衡 (图 5a); 图 5(b) 可以看出 4 种树脂对 VB₁₂ 的吸附约 600 min 才达吸附平衡, 其吸附平衡时间是吸附苯酚的 10 倍. 那是因为分子量为 1355 的 VB₁₂ 在被树脂吸附时扩散进入吸附剂较小的孔道时受到的阻碍较大^[17].

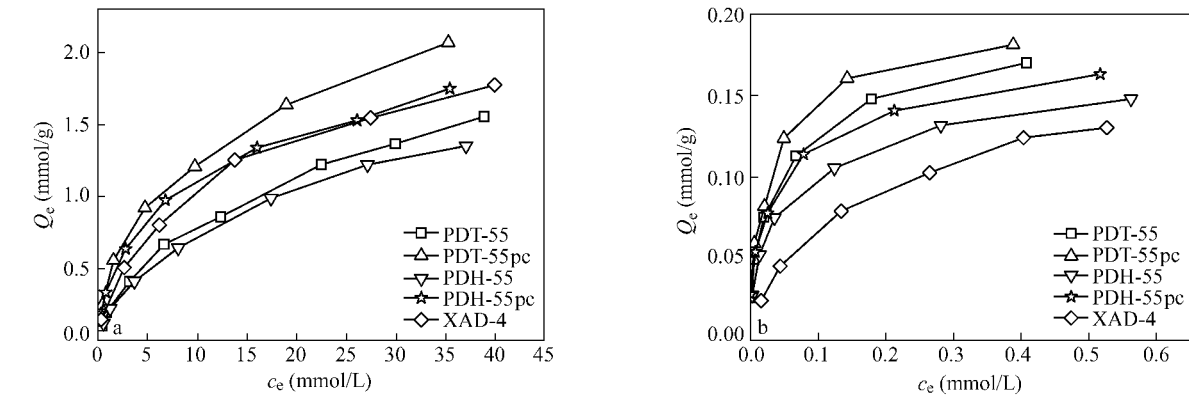


Fig. 4 Comparison of adsorption isotherms of (a) phenol and (b) VB₁₂ onto adsorbents

Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm constants of phenol sorption

Resin	Langmuir equation			Freundlich equation		
	Q_m (mmol/g)	B	R^2	K	n	R^2
PDT-55	1.757	0.1031	0.988	0.1954	1.706	0.996
PDT-55pc	2.418	0.1746	0.991	0.3685	1.946	0.994
PDH-55	1.683	0.0988	0.989	0.1830	1.732	0.994
PDH-55pc	2.101	0.1834	0.996	0.3568	2.142	0.990
XAD-4	2.051	0.1319	0.990	0.2986	1.870	0.992

Table 3 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm constants of VB₁₂ sorption

Resin	Langmuir equation			Freundlich equation		
	Q_m (mmol/g)	B	R^2	K	n	R^2
PDT-55	0.1762	0.0459	0.994	0.0234	3.073	0.990
PDT-55pc	0.1873	0.0586	0.996	0.0259	3.591	0.989
PDH-55	0.1531	0.0305	0.994	0.0193	3.226	0.992
PDH-55pc	0.1668	0.0436	0.995	0.0212	3.359	0.993
XAD-4	0.1489	0.0228	0.992	0.0176	2.679	0.991

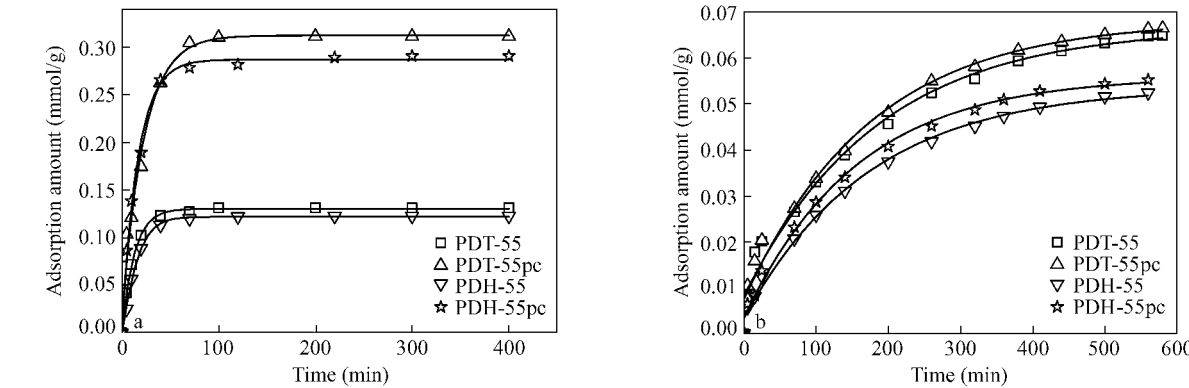


Fig. 5 Comparison of adsorption kinetic curves of (a) phenol and (b) VB₁₂ onto adsorbents

树脂吸附溶质的速率可以用吸附过程的动力学来描述,吸附质在固-液界面上的滞留时间是由吸附速率控制的。吸附动力学可用 Lagergren 一级

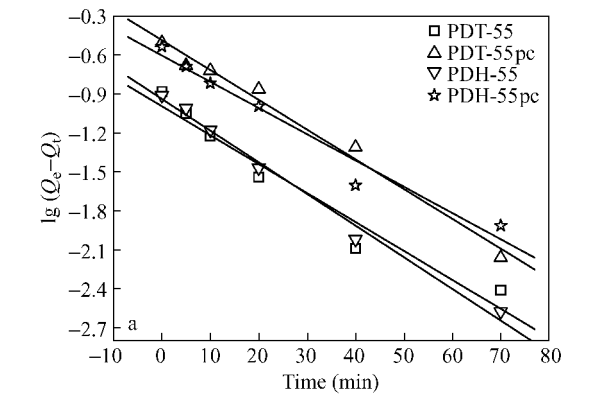
吸附动力学^[18]和 McKay 二级吸附动力学方程^[19]描述。

Lagergren 一级吸附动力学方程表达式为：

$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - K_1 t/2.303$

式中, Q_e (mmol/g) 为平衡吸附量; Q_t (mmol/g) 是 t 时刻的吸附量; K_1 是一级吸附速率常数.

用 Lagergren 方程拟合树脂对水溶液中苯酚和 VB₁₂ 的吸附作 $\lg(Q_e - Q_t)$ - t 曲线图, 如图 6 所示, 一级吸附速率常数 K_1 的拟合计算结果列于表 4 和表 5.



McKay 二级吸附动力学方程表达式为:

$$tQ_t = 1/K_2 Q_e^2 + t/Q_e$$

式中 K_2 为二级吸附速率常数.

用 McKay 方程拟合树脂对水溶液中苯酚和 VB₁₂ 的吸附作 t/Q_t - t 曲线图, 如图 7 所示, 通过图 6 求出的各参数值列于表 4 和表 5.

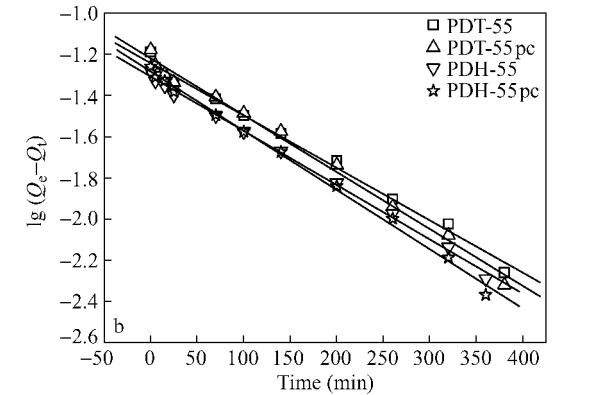


Fig. 6 Pseudo-first order model adsorption kinetic of (a) phenol and (b) VB₁₂ onto adsorbents

Resin	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model		
	K_1	R^2	K_2	Q_e	R^2	Q_e
	(min^{-1})		($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)	(mmol g^{-1}) calculational		(mmol g^{-1}) experimental
PDT-55	0.05131	0.952	1.2596	0.1338	0.999	0.1312
PDT-55pc	0.05278	0.982	0.2998	0.3223	0.998	0.3114
PDH-55	0.05615	0.980	0.8395	0.1265	0.999	0.1225
PDH-55pc	0.04657	0.965	0.3742	0.2988	0.999	0.2906

Resin	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model		
	K_1	R^2	K_2	Q_e	R^2	Q_e
	(min^{-1})		($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)	(mmol g^{-1}) calculational		(mmol g^{-1}) experimental
PDT-55	0.00573	0.992	0.1556	0.0731	0.980	0.0649
PDT-55pc	0.00626	0.993	0.1492	0.0755	0.978	0.0665
PDH-55	0.00601	0.998	0.1457	0.0617	0.984	0.0524
PDH-55pc	0.00656	0.996	0.1508	0.0646	0.976	0.0552

表 4 和表 5 中的吸附速率常数 K_1 、 K_2 可以看到吸附 VB₁₂ 大概是吸附苯酚速率的十分之一. 分别用一级吸附模型和二级吸附模型对树脂吸附苯酚和 VB₁₂ 进行拟合. 从表 4 的数据说明, 相对于模拟一级吸附模型, 二级吸附模型的结果线性相关性更好, 通过二级吸附模型计算出的 Q_e 值与实验值非常接近, 因此二级吸附模型更能真实地

反映树脂对苯酚溶液的吸附机理. 从树脂吸附苯酚的二级速率常数可以看到, 后交联前速率常数大于后交联后, 微孔较多的后交联树脂不利于吸附质苯酚分子扩散进入所以吸附较慢. 从表 5 树脂对 VB₁₂ 的吸附动力学参数可以看出, 二级吸附模型计算出的 Q_e 值与实验值相差较大; 而一级吸附模型更能真实地反映树脂对 VB₁₂ 溶液的吸

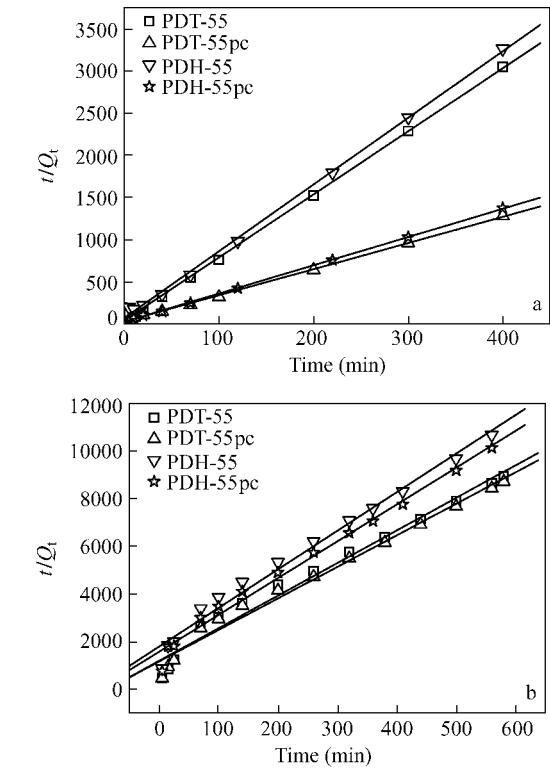


图 7 苯酚和 VB₁₂ 在吸附剂上的拟二级吸附动力学 (a) 苯酚和 (b) VB₁₂

附机理.表 5 的一级速率常数是后交联前小于后交联后,这可以推测表面吸附位点较多(比表面积大)的树脂吸附 VB₁₂ 相对较快.

3 结论

聚二乙烯苯悬挂双键后交联得到的树脂,比表面积和孔容有显著增加,机械稳定性有所提高;溶胀性能及孔分布测定结果表明,经后交联后原来不稳定的孔得到固定而稳定下来,所形成的新孔以微孔为主.静态吸附实验测得的后交联树脂对苯酚的静态平衡吸附量相对于其初始共聚物大大增加,而对 VB₁₂ 的吸附量增加不大.树脂 PDT-55pc 对苯酚的吸附量大于商品树脂 XAD-4;后交联前后树脂 PDT-55、PDT-55pc、PDH-55、PDH-55pc 对 VB₁₂ 的吸附量均大于树脂 XAD-4.树脂对水溶液中苯酚和 VB₁₂ 的吸附等温模型均符合 Langmuir 和 Freundlich 方程.树脂的吸附动力学数据显示后交联前后树脂吸附苯酚时较吸附 VB₁₂ 更快达到吸附平衡;McKay 二级吸附动力学模型符合树脂对苯酚的吸附,而对 VB₁₂ 的吸附更符合 Lagergren 一级吸附动力学模型.

REFERENCES

- 1 Okay O. Prog Polym Sci,2000,25 711 ~ 779
- 2 Davankov V A,Tsyurupa M P. React Polym,1990,13 27 ~ 42
- 3 Tsyurupa M P,Davankov V A. React Funct Polym,2006,66 768 ~ 779
- 4 Wei Ruixia (魏瑞霞),Chen Jinlong(陈金龙),Chen Lianlong(陈连龙),Fei Zhenghao (费正皓),Li Aimin(李爱民),Zhang Quanxing(张全兴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(4) 471 ~ 477
- 5 Liu Fuqiang(刘福强),Chen Jinlong(陈金龙),Li Aimin(李爱民),Zhang Quanxing(张全兴). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2004,(5): 661 ~ 666
- 6 Pan B C,Du W,Zhang W M,Zhang X,Zhang Q R,Pan B J,LV L,Zhang Q X,Chen J L. Environ Sci Technol,2007,41 5057 ~ 5062
- 7 Zhang Quanxing(张全兴),Chen Jinlong(陈金龙),Li Aiming(李爱民),Yang Weiben(杨维本). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(7) 651 ~ 655
- 8 Aleksieva K,Xu J,Wang L M,Sassi A,Pientka Z,Zhang Z P,Jerabek K. Polymer,2006,47 6544 ~ 6550
- 9 Nyhus A K,Hagen S,Berge A. J Polym Sci Part A Polym Chem,2000,38 1366 ~ 1378
- 10 Zhou C C,Yan J,Cao Z N. J Appl Polym Sci,2002,83 1668 ~ 1677
- 11 Ando K,Ito T,Teshima H,Kusano H. In Streat M, ed. Ion Exchange for Industry. Chichester Ellis Horwood Ltd,1988. 232 ~ 238
- 12 Takayanagi H,Teshima H. US patent,C08F,5885638. 1999-03-23
- 13 Christy A A,Nyhus A K,Kvalheim O M,Hagen S,Schanche J S. Talanta,1999,48 1111 ~ 1120
- 14 Zgrablich G,Mendioroz S,Daza L,Pajares J,Mayagoitia V,Conner W C. Langmuir,1991,7 779 ~ 785
- 15 Deleuzel H,Schultze X,Sherrington D C. Polym Bull,2000,44 179 ~ 186
- 16 Cao Zhinong(曹志农),Wei Jia(韦嘉),Yan Jun(严俊). Acta Polymer Sinica(高分子学报),2002,(4) 452 ~ 456
- 17 Zhang X,Li A M,Jiang Z M,Zhang Q X. J Hazard. Mater,2006,B137 1115 ~ 1122
- 18 Dutta M,Baruah R,Dutta N N. Sep Purif Tech,1997,12(2) 99 ~ 108
- 19 Ho Y S,McKay G. Process Biochem,1999,34 451 ~ 465

PREPARATION OF A POST-CROSSLINKED MACRORETICULAR RESIN ADSORBENT AND ITS ADSORPTION PERFORMANCE ON PHENOL AND VB₁₂

ZENG Xiaowei, CHEN Lijuan, FAN Yunge, WANG Chunhong, SHI Rongfu

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A post-crosslinked polymeric adsorbent was prepared by Friedel-Crafts reaction of the pendant vinyl groups. It was obvious that both the specific surface area and the pore volume of starting copolymers increased significantly after post-crosslinking. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves revealed that the new pores of the resulted copolymers formed by post-crosslinking reaction were mainly micropores. The results of static adsorption indicated that the adsorbents sorption capability of phenol had been greatly improved after post-crosslinked, while this phenomenon was not obvious to VB₁₂. It could be attributed to the molecular size of VB₁₂, which prevented VB₁₂ diffusing from solution phase into the micropore region formed by post-crosslinking. PDT-55pc exhibited higher adsorption capacity of phenol than the commercial macroporous resin XAD-4. The adsorption capacity of VB₁₂ onto adsorbent PDT-55 (polydivinylbenzene, toluene as porogen), PDT-55pc (post-crosslinking of PDT-55), PDH-55 (polydivinylbenzene, heptane and toluene as porogen), PDH-55pc (post-crosslinking of PDH-55) was larger than that onto XAD-4. The equilibrium adsorption curves for resins adsorbed phenol and VB₁₂ showed good agreement with the Langmuir and Freundlich isotherm equations. Correlation coefficients were larger than 0.99. Adsorption kinetic curves indicated that the time for adsorption equilibrium of phenol was shorter than that of VB₁₂. The kinetic data were then fitted to the pseudo-first order and pseudo-second order models. The results showed that phenol uptake onto adsorbents could be followed by the pseudo-second order model, while VB₁₂ onto adsorbents would be more suitably represented by the pseudo-first order model.

Keywords Polydivinylbenzene copolymers, Pendant vinyl groups, Post-crosslinking, Adsorption