

• 研究论文 •

大孔交联聚(对乙烯基苄基苯胺)树脂对苯酚的吸附

王小梅* 彭江鸣 赵晨曦 徐 峰

(长沙学院生物工程与环境科学系 长沙 410003)

摘要 由氯甲基化聚苯乙烯合成了大孔交联聚(对乙烯基苄基苯胺)树脂,测定了其对于正己烷和水中苯酚的吸附等温线,计算了吸附焓。结果表明,苯胺基树脂主要是通过氢键吸附正己烷中苯酚的,树脂负载的功能基氮原子和苯环都作为氢键受体与苯酚的羟基氢原子形成氢键,而其对水中苯酚的吸附是基于氢键和疏水作用。

关键词 树脂; 苯酚; 吸附; 氢键

Adsorption of Phenol onto Macroporous Crosslinked Poly(*p*-vinylbenzylaniline) Resin

WANG, Xiao-Mei* PENG, Jiang-Ming ZHAO, Chen-Xi XU, Feng

(Department of Bioengineering and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003)

Abstract Macroporous crosslinked poly(*p*-vinylbenzylaniline) resin was synthesized from chloromethylated polystyrene, and the adsorption isotherms of phenol in hexane and in aqueous media were measured, and adsorption enthalpies were calculated. The results indicated that hydrogen bonding was primarily responsible for the adsorption in hexane, and the nitrogen atom and benzene ring of the loaded aniline group of the resin acted as hydrogen bonding acceptors to form hydrogen bonding with the hydrogen atoms of the hydroxyl groups of phenols, while hydrogen bonding and hydrophobic interaction were involved for the adsorption in aqueous media.

Keywords resin; phenol; adsorption; hydrogen bonding

应用大孔吸附树脂进行吸附分离是 20 世纪 60 年代末发展起来的继离子交换树脂后的一项新的吸附分离技术。吸附树脂的吸附性能主要取决于树脂的孔结构、表面物理化学性质和吸附质的性质^[1]。对普通的大孔吸附树脂进行功能基化是拓展吸附树脂应用范围的一种行之有效的方法^[2]。通常对树脂的骨架进行化学修饰改变其表面性质,从而改善其对吸附质的吸附行为^[3~5]。

能与氢原子形成氢键的原子一般电负性较大,且有孤对电子。氮原子和氧原子具有较大的氢键碱性^[6],更容易与含氢键供体的有机物如酚类形成氢键。苯环有大 π 键,也可作为氢键受体参与形成氢键^[7]。如果能将氮原子或氧原子以及苯环作为功能基同时引入到聚苯乙烯骨架上,讨论其对水和非水体系中酚类的吸附性能,

尤其是吸附机理将很有意义。为此,我们合成了大孔交联聚(对乙烯基苄基苯胺)树脂,考察了其对于正己烷和水中苯酚的吸附性能,探讨了吸附过程中的吸附机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2450 型紫外可见分光光度计(尤尼柯仪器有限公司上海分公司), Nicolet 510P 傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司)。

大孔交联氯甲基化聚苯乙烯由河北廊坊树脂厂提供(交联度 8%, 氯含量 17.3%); 苯胺和 *N,N*-二甲基甲酰胺等均为化学纯试剂; 苯酚(使用前重蒸一次)和正己烷

* E-mail: wxm@ccsu.cn

Received August 25, 2007; revised October 7, 2007; accepted January 20, 2008.

等均为分析纯试剂。

1.2 大孔交联聚(对乙烯基苄基苯胺)树脂的合成

在装有温度计、回流冷凝管和电动搅拌器的三颈瓶中, 加入用 *N,N*-二甲基甲酰胺溶胀好的氯甲基化聚苯乙烯 30 g, 适量的苯胺, 升温至 333 K, 搅拌反应 20 h. 取少量树脂球测定残余氯含量和红外光谱. 确定反应完成后, 冷却过滤, 乙醇洗涤后再抽提 8 h, 晾干, 得大孔交联聚(对乙烯基苄基苯胺)树脂, 简记为苯胺基树脂。

1.3 苯胺基树脂的结构表征

参考文献[8], 测定苯胺基树脂的残余氯含量; 用红外光谱仪测定氯甲基化聚苯乙烯与苯胺基树脂的红外光谱。

1.4 苯胺基树脂对苯酚的吸附等温线测定

准确称取一定量的树脂于具塞锥形瓶中, 加入不同浓度的苯酚溶液, 恒温振荡 24 h(在等温吸附实验前, 事先进行吸附动力学实验, 结果发现, 吸附 15 h 后基本达到平衡), 用紫外可见分光光度计测定吸附残余液中苯酚的浓度 C , 根据下式计算其吸附量。

$$q = (C_0 - C)V/m \quad (1)$$

式(1)中 q 是平衡吸附量(mg/g), C_0 和 C 分别是吸附前和吸附平衡后溶液中苯酚的浓度(mg/L), V 为吸附液的体积(L), m 为树脂重量(g). 以 C 为横坐标, q 为纵坐标, 绘制各温度下树脂对苯酚的吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 苯胺基树脂的结构

苯胺基树脂的残余氯含量为 1.42%。氯甲基化聚苯乙烯与苯胺基树脂的红外光谱结果表明(图 1), 氯甲基化聚苯乙烯中氯甲基的两个特征吸收峰, 对应的波数分别为 1263.2 和 669.2 cm^{-1} , 在其与苯胺反应后, 基本消失。苯胺基树脂的红外光谱中, 高波数部分有一中强特征吸收峰, 波数为 3415.4 cm^{-1} , 对应 N—H 的拉伸振动, 这个单吸收峰的出现, 表明氯甲基化聚苯乙烯与苯胺发生了取代反应, 且是等物质的量反应。另外, 波数在 1602.6 和 1504.2 cm^{-1} 处的振动, 归属为苯环的 C=C 特征吸收, 在氯甲基化聚苯乙烯与苯胺反应后, 增强了很多; 波数在 748.3 和 690.4 cm^{-1} 处的吸收峰, 对应苯环单取代的 C—H 面外弯曲振动, 也得到了加强, 这进一步确证了苯胺基成功负载在聚苯乙烯骨架上。

2.2 苯胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附性能

图 2 是苯胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附等温线, 可以看出, 随着温度的升高, 吸附量逐渐降低。实验过

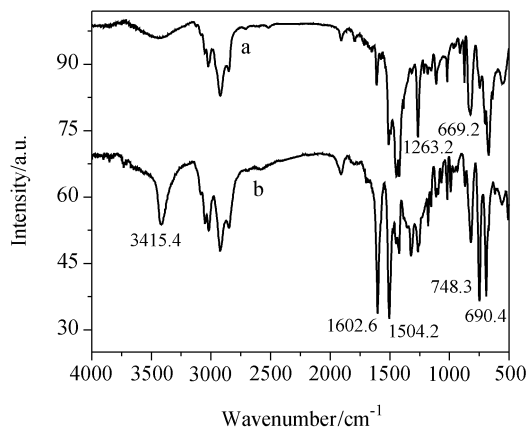


图 1 (a)氯甲基化聚苯乙烯和(b)苯胺基树脂的红外光谱图
Figure 1 Infrared spectra of (a) chloromethylated polystyrene and (b) aniline group resin

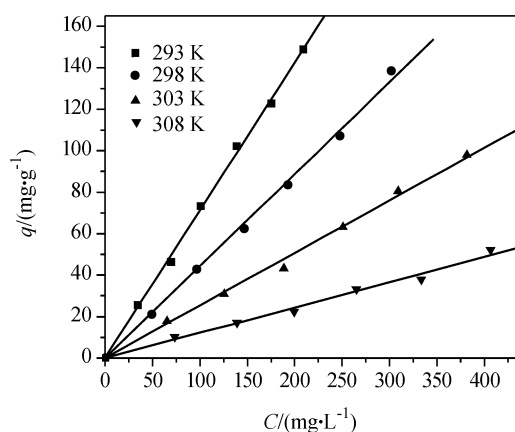


图 2 苯胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附等温线
Figure 2 Adsorption isotherms of phenol onto aniline group resin in hexane

程中, 苯酚的浓度低, 吸附量与平衡浓度呈直线关系, 平衡常数 K 与 (q/C) 呈正比, 因此, 热力学关系式 1 可得^[9]。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln [\Psi (q/C)] \quad (2)$$

式(2)中 ΔG° 是标准 Gibbs 自由能(kJ/mol), R 为理想气体状态方程常数, T 为绝对温度, K 是吸附过程中的平衡常数, Ψ 为比例常数。

根据热力学关系式 II:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

式(3)中 ΔH° 和 ΔS° 分别为标准吸附焓(kJ/mol)和吸附熵($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

将式(2)与(3)组合, 得:

$$\ln (q/C) = -\Delta H^\circ/(RT) + [\Delta S^\circ/R - \ln \Psi] \quad (4)$$

式(4)中 (q/C) 在一定的温度下为一定值, 即图 2 中各吸附

等温线的斜率, ΔS° 和 Ψ 都为常数. 因此, 作 $\ln(q/C) \sim 1/T$ 图, 得一条直线, 直线的斜率为 $-\Delta H^\circ/R$, 由此求得苯酚在苯胺基树脂上的吸附焓为 -29.58 kJ/mol .

2.3 苯胺基树脂对水中苯酚的吸附性能

图 3 是苯胺基树脂对水中苯酚的吸附等温线. 随着温度的升高, 吸附量逐渐降低, 表明苯胺基树脂对苯酚的吸附是放热过程^[10]. 比较图 3 与图 2, 可以发现, 在相同的温度和平衡浓度下, 苯胺基树脂对水中苯酚的吸附量比其对正己烷中苯酚的吸附量小得多.

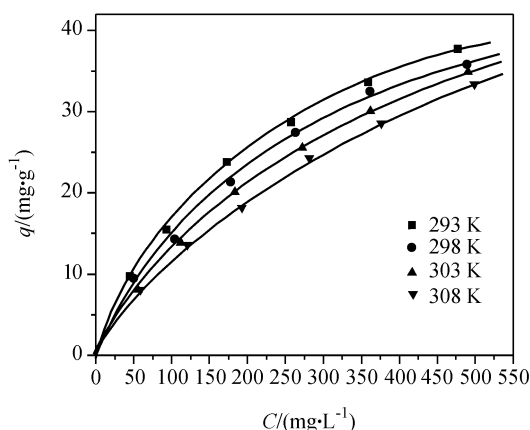


图 3 苯胺基树脂对水中苯酚的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms of phenol onto aniline group resin in aqueous

根据 Freundlich 等温吸附方程:

$$\log q = \log K_f + (1/n) \log C \quad (5)$$

式(5)中 q 为平衡吸附量, K_f 和 n 都为常数, C 为平衡浓度, 将图 3 中的吸附等温线用 Freundlich 方程拟合, 得到的拟合方程、常数 K_f 和 n 以及相关系数 R 见表 1.

表 1 苯胺基树脂对水中苯酚吸附的拟合结果

Table 1 The regression results of adsorption of phenol onto aniline group resin in aqueous

T/K	$\log q = \log K_f + (1/n) \log C$	K_f	n	R
293	$\log q = 0.03842 + 0.5839 \log C$	1.0925	1.7126	0.9956
298	$\log q = -0.0503 + 0.6068 \log C$	0.8906	1.6480	0.9963
303	$\log q = -0.2549 + 0.6710 \log C$	0.5560	1.4903	0.9988
308	$\log q = -0.2733 + 0.6773 \log C$	0.5330	1.4765	0.9967

表 1 表明, 相关系数都大于 0.99, 说明用 Freundlich 方程拟合苯胺基树脂对水中苯酚的吸附是可行的. 而且, 苯胺基树脂对水中苯酚的吸附是多层吸附, 树脂的表面能量是不均匀的. Freundlich 方程拟合参数 n 大于 1, 说明吸附是优惠吸附.

根据 Clapeyron-Clausius 方程:

$$\ln(1/C) = -\Delta H/(RT) + \ln K \quad (6)$$

式(6)中, ΔH 为吸附焓(kJ/mol). 在不同的等吸附量下作 $\ln(1/C) \sim 1/T$ 图, 由这些吸附等量线的斜率, 求出对应的吸附焓, 如表 2 所示.

表 2 苯胺基树脂对水中苯酚的吸附焓

Table 2 Adsorption enthalpies of phenol onto aniline group resin in aqueous

$q \text{ (mg/g)}$	10	15	20	25	30
$-\Delta H \text{ (kJ/mol)}$	30.08	27.94	26.28	23.68	21.19

表 2 的结果表明, 苯胺基树脂对水中苯酚的 ΔH 小于 0, 表明吸附是放热的过程. 一般来说, 物理吸附的吸附热在 $8.37 \sim 62.8 \text{ kJ/mol}$ 范围内^[1]. 由此表明苯胺基树脂对水中苯酚的吸附为物理吸附.

2.4 苯胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附机理

苯胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附焓远大于范德华力, 在氢键的键能范围内. 吸附过程中排除形成离子键、共价键和配位键的可能, 疏水作用也不存在, 初步判断苯胺基树脂是通过氢键和 $\pi-\pi$ 作用吸附正己烷溶液中苯酚的. $\pi-\pi$ 作用是一种很弱的相互作用^[11], 氢键是主要的吸附机理.

同时, 我们用氯甲基化聚苯乙烯与甲胺水溶液反应, 合成了大孔交联聚(对乙烯基苄甲胺), 简记为甲胺基树脂, 测定了其对于正己烷中苯酚的吸附等温线, 结果见图 4. 图 4 表明, 在相同的温度和平衡浓度下, 甲胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附量相对苯胺基树脂小, 计算得到其吸附焓为 -21.23 kJ/mol . N -甲基苯胺(与苯胺基树脂相当)和二甲基胺(与甲胺基树脂相当)的氢键碱性分别为 0.47 和 0.70^[6], 说明苯胺基树脂氮原子的氢键碱性弱, 其作为氢键受体与苯酚的羟基氢原子形成氢键的能力弱, 吸附焓的绝对值应该小, 这与我们的实验结果不

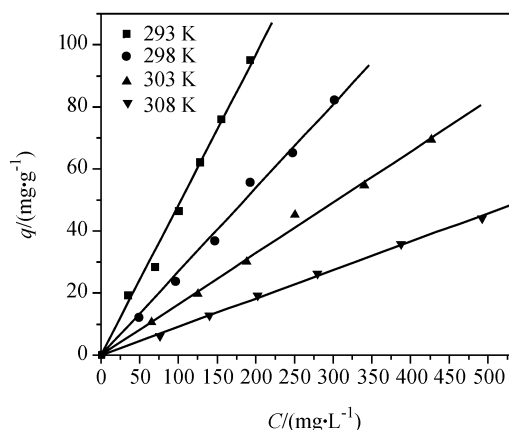


图 4 甲胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附等温线

Figure 4 Adsorption isotherms of phenol onto methylamine group resin in hexane

符. 比较这两种树脂的结构, 可以发现, 与树脂骨架相连的一个为苯胺基, 另一个为甲胺基. 苯胺基树脂的苯胺基, 氮原子与苯环 $p-\pi$ 共轭, 对苯环供电子, 使得苯环的电子云密度增加. 苯胺基树脂吸附苯酚时, 不仅氮原子可与苯酚的羟基氢原子形成氢键, 而且苯环的 π 电子也可与苯酚形成氢键, 加强了吸附.

我们还合成了大孔交联聚(对乙烯基苄基对硝基苯胺), 简记为对硝基苯胺基树脂, 测定了其对于正己烷中苯酚的吸附等温线, 如图 5 所示, 计算得到其吸附焓为 -22.71 kJ/mol . 图 5 表明, 在相同的温度和平衡浓度下, 对硝基苯胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附量比苯胺基树脂小. 这是因为: 一方面, 硝基的强拉电子性使对位胺基氮原子的 p 电子向苯环偏移, 其作为氢键受体的能力降低; 苯环的电子云密度也降低, 作为氢键受体的能力也降低; 另一方面, 硝基虽可作为氢键受体, 氢键碱性为 $0.27^{[6]}$, 其作为氢键受体的能力也不强. 综合起来, 对硝基苯胺基树脂对苯酚的吸附量相对较小, 吸附焓也小.

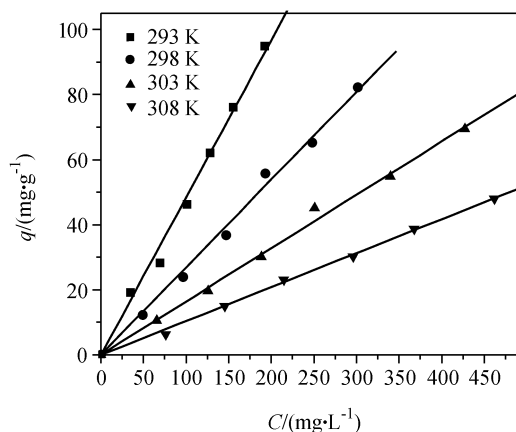


图 5 对硝基苯胺基树脂对正己烷中苯酚的吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherms of phenol onto *p*-nitroaniline group resin in hexane

2.5 苯胺基树脂对水中苯酚的吸附机理

为了探讨苯胺基树脂对水中苯酚的吸附机理, 我们测定了温度为 293 K 时苯胺基树脂对水中苯酚和对硝基苯酚的吸附等温线(图 6). 图 6 表明, 平衡浓度相同时, 苯胺基树脂对水中苯酚的吸附量比其对对硝基苯酚的吸附量小得多.

吸附质与吸附剂之间的极性匹配是影响吸附的重要因素, 极性吸附剂容易选择性地吸附极性吸附质. 苯胺基树脂表面有极性苯胺基, 苯酚也是极性的, 对硝基苯酚的极性更大. 因此, 苯胺基树脂对对硝基苯酚有更强的亲和力. 它们之间的作用主要体现为苯胺基树脂与苯酚的氢键作用^[12].

我们也测定了 293 K 时苯胺基树脂对水中对甲基苯

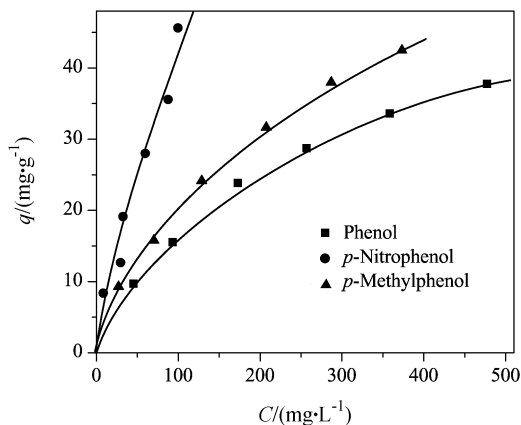


图 6 苯胺基树脂对水中苯酚、对硝基苯酚和对甲基苯酚的吸附等温线

Figure 6 Adsorption isotherms of phenol, *p*-nitrophenol, and *p*-methylphenol onto aniline group resin in aqueous

酚的吸附等温线(图 6). 一般来说, 在水中, 吸附质在吸附树脂上的吸附与吸附质的疏水性有关, 吸附质的疏水性越大, 越容易被吸附^[13]. 对甲基苯酚比苯酚的疏水性强^[14], 所以在相同的平衡浓度下, 其吸附量要大一些. 因此, 疏水作用也是苯胺基树脂吸附水中苯酚的驱动力之一.

3 结论

研究表明, 苯胺基树脂是通过氢键吸附正己烷中苯酚的, 树脂负载的功能基氮原子和苯环都作为氢键受体与苯酚的酚羟基氢原子形成氢键; 其对水中苯酚的吸附是物理吸附, 苯酚是通过氢键和疏水作用吸附到树脂上的.

References

- Li, A. M.; Zhang, Q. X.; Chen, J. L.; Fei, Z. H.; Long, C.; Li, W. X. *React. Funct. Polym.* **2001**, 49, 225.
- Jiang, P.-F.; Gao, B.-J.; Lei, H.-B. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 817 (in Chinese). (姜鹏飞, 高保娇, 雷海波, 化学学报, **2006**, 64, 817.)
- Huang, J. G.; Xu, M. C.; Li, H. T.; Shi, Z. Q.; He, B. L. *Chin. Chem. Lett.* **2003**, 14, 914.
- Huang, J. H.; Huang, K. L.; Liu, S. Q.; Luo, Q.; Xu, M. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 315, 407.
- Huang, J.-H.; Xu, M.-C.; Huang, K.-L.; Liu, S.-Q.; Luo, Q. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 1907 (in Chinese). (黄健涵, 徐满才, 黄可龙, 刘素琴, 罗琼, 化学学报, **2007**, 65, 1907.)
- Marcus, Y. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 6, 409.
- Robert, H. C.; Per, E. M. S.; Odile, E.; Arnold, L. R.; Thomas, F. K. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 348.

- 8 Wu, C.-P.; Zhou, C.-H.; Li, F.-X. *Experiments of Polymeric Chemistry*, Anhui Science and Technology Press, Hefei, **1987** (in Chinese).
(吴承佩, 周彩华, 栗方星, 高分子化学实验, 安徽科技出版社, 合肥, **1987**.)
- 9 Maity, N.; Payne, G. F.; Chipchosky, J. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2456.
- 10 He, B.-L.; Huang, W.-Q. *Ion Exchange and Adsorptive Resins*, Science and Technology Education Press, Shanghai, **1995** (in Chinese).
(何炳林, 黄文强, 离子交换与吸附树脂, 上海科技教育出版社, 上海, **1995**.)
- 11 Glemza, A. J.; Koehler, J. A.; Brune, B. J.; Payne, G. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3685.
- 12 Gao, B.-J.; Jiang, P.-F.; An, F.-Q.; Zhao, S.-Y. *Acta Polym. Sin.* **2006**, (2), 70 (in Chinese).
(高保娇, 姜鹏飞, 安富强, 赵书英, 高分子学报, **2006**, (2), 70.)
- 13 Cai, J. G.; Li, A. M.; Shi, H. Y.; Fei, Z. H.; Long, C.; Zhang, Q. X. *Chemosphere* **2005**, 61, 502.
- 14 Pan, B. C.; Zhang, X.; Zhang, W. M.; Zheng, J. Z.; Pan, B. J.; Chen, J. L.; Zhang, Q. X. *J. Hazard. Mater. B* **2005**, 121, 233.

(A0707251 QIN, X. Q.; DONG, H. Z.)