

聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)对水中苯酚的吸附

王小梅* 赵晨曦 黎成勇 黄永平

(长沙学院生物工程与环境科学系 长沙 410003)

摘 要 由大孔交联氯甲基化聚苯乙烯进行甲胺化和乙酰化反应,合成了聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)树脂,树脂的氯含量由原来的 3.95 mmol/g 降至 0.63 mmol/g。测定了树脂对水中苯酚的吸附等温线,结果表明,吸附平衡数据符合 Freundlich 等温方程。利用热力学函数关系计算了吸附焓、吸附自由能和吸附熵,结果表明,吸附量在 10~40 mg/g 时,吸附焓为 -71.20~-24.65 kJ/mol,吸附自由能为 -4.64~-6.07 kJ/mol,吸附熵为 -62.35~-218.56 J/(mol·K)。讨论了吸附过程中树脂对水中苯酚吸附的氢键与疏水作用的吸附机理。

关键词 吸附树脂,苯酚,吸附热力学

中图分类号: O631.3 O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)06-0714-04

酚类物质大量存在于工业废水中,其剧毒性且难以生物降解等特性引起了广泛关注^[1]。在处理与回收酚类的方法中,吸附方法因其吸附树脂的高稳定性、高选择性、易再生和结构多样性等最具发展潜力^[2]。酰胺基功能化树脂是处理工业废水中酚类的优良树脂^[3],研究这类树脂的吸附热力学性能对开发新型吸附剂有指导意义^[4,5]。由吸附等温线数据可得到吸附过程中的吸附焓、吸附自由能和吸附熵,并已探讨了吸附机理、吸附自发性、体系的混乱度等^[6~8]。本文由大孔交联氯甲基化聚苯乙烯进行甲胺化和乙酰化反应,得到了新型的酰胺基功能化的大孔交联聚苯乙烯树脂,研究了其对水中苯酚的吸附性能,吸附过程中的吸附热力学及吸附机理,期望将这种功能化树脂应用于处理含酚废水的酚类物质以及天然产物中某些有效成分的提取分离。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

THZ88-1 型台式多用恒温振荡器; Lambda 17 型紫外可见分光光度计(美国 PE 公司)。大孔交联氯甲基化聚苯乙烯(南开大学化工厂),交联度 8%,氯含量 3.95 mmol/g。苯酚和甲胺水溶液等均为化学纯试剂,乙酸酐和对甲基苯酚等均为分析纯试剂。

1.2 聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)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 30 g 用 1,2-二氯乙烷溶胀好的氯甲基化聚苯乙烯,60 mL 甲胺水溶液,常温下搅拌反应 24 h 过滤,用乙醇抽提 10 h 晾干得大孔交联聚(N-对乙炔基苄基甲胺),产率由氯含量计算为 84.1%。

将 23 g 干燥的大孔交联聚(N-对乙炔基苄基甲胺),80 mL 苯和 25 mL 乙酸酐置于装有温度计、回流冷凝管和电动搅拌器的三颈瓶中,回流 12 h 以上,冷却过滤,用乙醇抽提 10 h 干燥得聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)。

1.3 树脂的结构表征

采用文献[8]方法,测定大孔交联聚(N-对乙炔基苄基甲胺)的残余氯含量;采用文献[9]方法,测定聚(N-对乙炔基苄基甲胺)和聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)的弱碱交换量。

2007-07-12 收稿, 2007-11-23 修回

长沙学院资助项目(91332)

通讯联系人:王小梅,女,硕士,讲师; E-mail: wxm@ccsu.cn 研究方向:精细化学品和功能高分子的合成

1.4 树脂对水中苯酚的吸附等温线的测定

称取 0.2 g 树脂于 6 个锥形瓶中, 分别加入 25 mL 一定浓度的苯酚水溶液, 在恒温振荡器上振荡 24 h 以上, 使吸附达平衡, 用紫外可见分光光度计在波长 269.9 nm 处测定吸附平衡后的吸光度, 求出各个平衡浓度下树脂对苯酚的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 树脂结构的确定

大孔交联聚(N-对乙烯基苄基甲胺)的残余氯含量为 0.63 mmol/g, 弱碱交换量为 3.30 mmol/g。乙酰化反应后测得聚(N-甲基-N-对乙烯基苄基乙酰胺)的强碱交换量和弱碱交换量均为 0, 说明甲胺化反应中无二次烷基化产物且乙酰化反应进行完全。其它的物理参数见表 1。表中数据说明, 氯甲基化聚苯乙烯被酰胺基修饰后, 并没有使孔结构等发生明显变化, 但树脂的极性增加, 持水量增加。

表 1 氯甲基化聚苯乙烯和聚(N-甲基-N-对乙烯基苄基乙酰胺)的物理参数

Table 1 Physical Parameters of chloromethylated polystyrene and poly(N-methyl-N-p-vinylbenzylacetamide)

Physical Parameters	BET specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	Porosity/(mL · g ⁻¹)	q(Chlorine)/(mmol · g ⁻¹)	Water regain/(mL · g ⁻¹)
Chloromethylated polystyrene	28	5.6	0.68	3.95	0.12
Poly(N-methyl-N-p-vinylbenzylacetamide)	32	5.5	0.72	0.63	0.45

2.2 聚(N-甲基-N-对乙烯基苄基乙酰胺)对水中苯酚的吸附

图 1 为聚(N-甲基-N-对乙烯基苄基乙酰胺)对水中苯酚的吸附等温线, 可见均属于 I 型吸附, 随着温度的升高, 吸附量逐渐降低, 说明吸附过程是放热的^[9]。用 Freundlich 吸附方程^[7]拟合得到:

$$\lg q_e = \lg K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \lg c_e \quad (1)$$

式中, c_e 和 q_e 分别为吸附平衡时的平衡质量浓度 (mg/L) 和平衡吸附量 (mg/g), K_F 和 n 为特征常数。

拟合后的线性回归方程、常数 K_F 、 n 以及相关系数 R 见表 2。表中可见, 树脂对水中苯酚的吸附符合 Freundlich 吸附方程。在实验温度范围内, n 均大于 1, 表明吸附是优惠吸附。

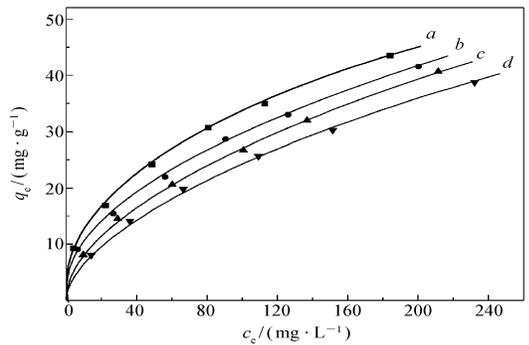


图 1 聚(N-甲基-N-对乙烯基苄基乙酰胺)对水中苯酚的吸附等温线

Fig 1 Adsorption isotherms of Phenol onto poly(N-methyl-N-p-vinylbenzylacetamide) from aqueous solution
T/K: a 298 b 303 c 308 d 313

表 2 聚(N-甲基-N-对乙烯基苄基乙酰胺)对苯酚的吸附等温线按 Freundlich 等温线拟合得到的参数

Table 2 Regression equation of $\lg q_e$ vs $\lg c_e$ for adsorption of Phenol onto poly(N-methyl-N-p-vinylbenzylacetamide)

T/K	Regression equation	K_F	n	R
298	$\lg q_e = 0.4081 \lg c_e + 0.7031$	5.0479	2.4503	0.9979
303	$\lg q_e = 0.4490 \lg c_e + 0.5723$	3.7350	2.2271	0.9975
308	$\lg q_e = 0.5176 \lg c_e + 0.3982$	2.5013	1.9321	0.9997
313	$\lg q_e = 0.5614 \lg c_e + 0.2625$	1.8304	1.7812	0.9996

2.3 树脂对水中苯酚的吸附热力学

由 Clausius-Clapeyron 方程^[2]:

$$\ln c_e = \Delta H / (RT) + K \quad (2)$$

式中, c_e 为吸附平衡时的平衡质量浓度 (mg/L), T 为绝对温度 (K), R 为理想气体常数, ΔH 为吸附焓 (kJ/mol), K 为常数。由图 1 数据作 $\ln c_e \sim 1/T$ 图, 得一系列直线。结果表明, 吸附过程服从于 Clausius-Clapeyron 方程, 由线性回归法得出各直线的斜率, 计算得到不同吸附量时的吸附焓 ΔH 。

由下式求得吸附自由能 ΔG^{\ominus} ：

$$\Delta G = -nRT \quad (3)$$

式中, ΔG 为吸附自由能 (kJ/mol), n 为 Freundlich 方程中的常数。

用 Gibbs-Helmholtz 方程计算吸附熵 ΔS^{\ominus} ：

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (4)$$

不同吸附量下的吸附焓、吸附自由能及吸附熵的数据列于表 3。表中结果可知, 吸附焓小于 0 表明树脂对水中苯酚的吸附过程是放热的。吸附焓的绝对值随着吸附量的增加逐渐变小, 这主要是由树脂表面能量的不均匀性所引起^[7]。苯酚分子首先吸附在能量高的吸附位点上, 放出的热量较多, 随着吸附量的增加, 后来吸附的苯酚分子只能吸附在那些能量较低的吸附位点上, 放出的热量减少。此外, 吸附开始时主要为吸附质与吸附剂之间直接作用; 随着吸附量的增加, 树脂表面被覆盖或树脂微孔被填充, 吸附质与吸附剂之间的作用逐渐被吸附在树脂上的吸附质和水中吸附质的相互作用所取代, 吸附焓也因此降低。吸附自由能为负值, 表明苯酚吸附到树脂上为自发过程; 同时, 吸附自由能与吸附量无关。吸附熵为负值, 说明吸附过程发生以后, 苯酚分子运动的自由度减小。

表 3 聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)对水中苯酚的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of Phenol adsorption onto poly(N-methyl-N-p-vinylbenzylacetamide)

q_e (mg·g ⁻¹)	$-\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$-\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			
		298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K
10	71.20	6.07	5.61	4.95	4.64	218.56	216.47	215.10	212.65
20	44.60	6.07	5.61	4.95	4.64	129.30	128.68	128.73	127.66
30	32.42	6.07	5.61	4.95	4.64	88.42	88.48	89.19	88.75
40	24.65	6.07	5.61	4.95	4.64	62.35	62.83	63.96	63.93

2.4 聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)与水中苯酚的吸附机理

298 K 时氯甲基化聚苯乙烯和聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)对水中苯酚的吸附等温线如图 2 所示。结果表明, 平衡浓度相同时聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)对苯酚的吸附量大于氯甲基化聚苯乙烯。

由于聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)与氯甲基化聚苯乙烯的比表面积、孔结构和孔分布数据都基本相近(表 1), 因此影响吸附的重要因素是吸附质与吸附剂之间的极性匹配。聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)表面有酰胺基, 其极性比氯甲基化聚苯乙烯的大, 而酚类化合物也具有极性, 因此, 聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)比氯甲基化聚苯乙烯对酚类化合物有更强的亲和力。吸附质与吸附剂之间的作用主要为树脂的酰胺基与苯酚的羟基之间的氢键。

以 N,N-二甲基乙酰胺为模型分子, 模拟聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)与苯酚之间作用的结果表明, N,N-二甲基乙酰胺的羰基氧原子与苯酚的羟基氢原子形成了较强的氢键, 氢键键长 ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$) 为 0.172 2 nm, 氢键键角 ($\angle \text{CHO}$) 为 170.8°, 作用能为 -55.23 kJ/mol。由此可推断, 氢键在树脂吸附水中苯酚的过程中起着主要的作用。

图 2 为在 298 K 时聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)对水中对甲基苯酚的吸附等温线。一般来说, 水中有机物在吸附树脂上的吸附与溶质的疏水性有关, 溶质的疏水性越大, 越容易被吸附。对甲基

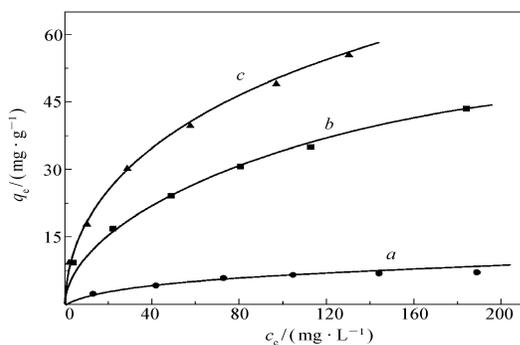


图 2 氯甲基化聚苯乙烯 (a) 和聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺) (b) 对水中

苯酚及其对甲基苯酚 (c) 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of phenol onto (a) chloromethylated polystyrene and (b) poly(N-methyl-N-p-vinylbenzylacetamide) as well as that of (c) p-methylphenol from aqueous

苯酚比苯酚的疏水性强, 所以在相同的平衡浓度下, 其吸附量要略高。因此, 疏水作用在聚(N-甲基-N-对乙炔基苄基乙酰胺)吸附水中苯酚的过程中也起到了作用。

参 考 文 献

1. Comel P, Sontheimer H. Chem Eng Sci J, 1986 41: 1791
2. HUANG Jian-Gou(黄贱苟), XU Man-Cai(徐满才), LI Hai-Tao(李海涛), SHI Zuo-Qing(史作清), HE Bing-Lin(何炳林). Acta Phys. Chim. Sin(物理化学学报) [J], 2003 19(3): 208
3. Shi Z Q, Xu M C, Lin X, Xu M C, Fan Y G, Shi R F, Yang Y Z, He B L. Chinese J React Polym J, 2000 9(1): 34
4. JIANG Peng-Fei(姜鹏飞), GAO Bao-Jiao(高保娇), LEI Hai-Bo(雷海波). Acta Chim Sin(化学学报) [J], 2006 64: 817
5. CHENG Qian(程倩), BAO Bo-Rong(包伯荣), CAO Wei-Guo(曹卫国), CHEN Wei-Yan(陈蔚燕), HAN Yang(韩阳). Chinese J Appl Chem(应用化学) [J], 2005 22(5): 530
6. WANG Xiao-Mei(王小梅). Chinese J Appl Chem(应用化学) [J], 2007 24(11): 1322
7. Huang J H, Huang K L, Liu S Q, Luo Q, Xu M C. J Colloid Interf Sci J, 2007 315: 407
8. WU Cheng-Pei(吴承佩), ZHOU Cai-Hua(周彩华), LI Fang-Xing(栗方星). Experiments on Polymeric Chemistry(高分子化学实验) [M]. Hefei(合肥): Anhui Science Technology Press(安徽科技出版社), 1987: 200
9. HE Bing-Lin(何炳林), HUANG Wen-Qiang(黄文强). Ion Exchange and Adsorption Resins(离子交换与吸附树脂) [M]. Shanghai Science Technology Education Press(上海科技教育出版社), 1995: 198

Adsorption of Phenol to Poly(N-methyl-N-p-vinylbenzylacetamide) from Aqueous

WANG Xiao-Mei*, ZHAO Chen-Xi, LI Cheng-Yong, HUANG Yong-Ping

(Department of Bioprocessing and Environmental Science, Changsha College, Changsha 410003)

Abstract Poly(N-methyl-N-p-vinylbenzylacetamide) resin was prepared from macroporous crosslinked chloromethylated polystyrene by methylamination and acetylation, and in the process the chlorine content of the resin decreased from 3.95 mmol/g to 0.63 mmol/g. Adsorption isotherm of phenol on the resin from aqua was measured, and the equilibrium data can be characterized by Freundlich isotherms. The enthalpy, free energy, and entropy for the adsorption were calculated according to thermodynamic function relationships. The adsorption enthalpy was $-24.65 \sim -71.20$ kJ/mol, the adsorption free energy $-4.64 \sim -6.07$ kJ/mol, and the adsorption entropy $-62.35 \sim -218.56$ J/(mol·K), when the adsorption capacity was in the range of 10~40 mg/g. In addition, the adsorption mechanism of hydrogen bonding and hydrophobic interaction was discussed. This functionalized resin may be applied in the removal of phenol in the wastewater with phenolic compounds and the extraction of active components with hydrogen bonding donor of Chinese traditional and herbal drugs.

Keywords polymeric adsorbent; phenol adsorption; thermodynamics