

含酚羟基吸附树脂的研究进展

周 鹏 彭志远*

(吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

摘 要 含酚羟基的吸附树脂不仅对金属离子具有较好的螯合性能, 也对有机分子具有很好的吸附性能。含酚羟基的吸附树脂可以由酚类化合物与醛反应制备, 也可以将酚羟基引入到聚合物表面制备酚羟基修饰的吸附树脂。综述了由苯酚及衍生物、植物多酚, 如单宁、木质素、漆酚为原料制备含酚羟基吸附树脂的研究进展。

关键词 酚醛树脂, 单宁, 木质素, 漆酚, 酚羟基

Research progress of polymeric adsorbent containing phenolic hydroxyl group

Zhou Peng Peng Zhiyuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000)

Abstract Polymeric adsorbent containing phenolic hydroxyl group not only has good chelating properties for metal ions, but also shows excellent adsorptive properties for organic molecules. The adsorbent may be prepared by the reaction of phenolic compounds with aldehyde, and by the introduction of phenolic hydroxyl groups into the polymer surface. The research progress of polymeric adsorbent containing phenolic hydroxyl groups prepared from phenol and its derivatives, and plant polyphenols such as tannin, lignin and urushiol, were reviewed.

Key words phenolic resin, tannin, lignin, lacquer phenol, phenolic hydroxyl

吸附树脂是指一类多孔性、高度交联的高分子共聚物, 这类高分子材料含有某种特定分子或离子, 具有选择性亲和作用、较大的比表面积和适当的孔径、较大的吸附容量等特点和性能, 被广泛用于天然产物提取分离, 以及工业废水的治理和环境保护等领域^[1-2]。根据吸附树脂的极性大小可以分为非极性、中极性、极性 3 类。极性吸附树脂是指带极性功能基团, 如酚羟基、羧基、羰基、氨基及其酰胺基的共聚物^[1]。含酚羟基的吸附树脂属于极性吸附树脂, 对金属离子、有机物, 如碱性染料、生物碱等有着良好的吸附能力。含酚羟基的吸附树脂合成路线可以是酚类化合物与醛反应直接制备, 也可以将酚羟基引入到聚合物表面制备酚羟基修饰的吸附树脂。阐述了苯酚及衍生物和植物多酚, 如单宁、木质素、漆酚为原料制备的酚醛型吸附树脂及酚羟基修饰的吸附树脂的研究与应用进展。

1 酚醛型吸附树脂

1.1 基于苯酚及衍生物的吸附树脂

苯酚及衍生物是最早用来合成酚醛型吸附树脂

的原料之一, 和醛类化合物在催化剂作用下可以发生缩聚反应, 由苯酚及衍生物合成的酚醛吸附树脂已广泛应用于水处理、医药工业、食品工业等领域^[3]。Gorshkov 等^[4]用苯酚和甲醛在酸催化下合成了酚醛树脂, 该树脂对碱金属离子 Rb^+ 、 Cs^+ 的吸附选择性较高, 具有较好的分离与富集作用。Samanta 等^[5]通过间苯二酚与甲醛缩合反应制备酚醛吸附树脂, 利用柱实验法研究了其对 CS^+ 的吸附性能, 结果表明, 该树脂在 Na^+ 浓度较高的溶液中对 CS^+ 有较高的选择吸附性。Mustafa 等^[6]用邻苯三酚和甲醛通过缩合反应制备邻甲阶酚醛树脂, 再进一步转化为纳米颗粒树脂, 对含氯溶液中铈(III)离子的吸附量为 15.43mg/g。

由苯酚及其衍生物合成的酚醛吸附树脂, 由于含有酚羟基, 属于极性较强的吸附树脂, 不仅对金属离子有较强的络合作用, 还对有氢键受体的有机物具有较强的吸附能力。王重等^[7]以苯酚为原料, 多聚甲醛为交联剂, 在致孔剂和酸性催化条件下通过反相悬浮聚合合成酚醛树脂, 该树脂在水体系中对苯胺、N-甲基苯胺、N,N-甲基苯胺的吸附量分别

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31760196)

作者简介: 周鹏(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质功能材料。

联系人: 彭志远, 男, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质功能材料。

为 93.54mg/g、71.84mg/g、169.20mg/g。常怀春等^[8]在水溶液中使茶碱分子与苯酚预先通过氢键自组装,采用反相悬浮缩聚法,与甲醛溶液进行交联,合成了茶碱分子模板酚醛吸附树脂,对茶碱的吸附量达 184 μ mol/g。

1.2 基于单宁的吸附树脂

植物单宁又称植物多酚,是一类天然多酚化合物,按照化学结构特征可将单宁分为水解单宁和缩合单宁(如图 1 所示)^[9]。缩合单宁的 A 环多为间苯二酚的结构,具有较好的生物活性,能与蛋白质、生物碱、多糖结合。缩合单宁的 B 环中存在大量邻位酚羟基(邻苯二酚或邻苯三酚),能与多种金属离子发生络合或静电作用,可用于金属离子的吸附与分离^[9-10]。但是单宁具有一定的水溶性,不能直接作为吸附剂,通常将其固化制备成不溶于水的聚合物。单宁富含酚羟基,在浓硫酸催化下,酚羟基之间可以脱水发生缩合反应,交联成不溶于水的聚合物,可以用于金属离子的吸附与分离^[11]。Inoue 等^[12]发现用硫酸催化自缩合的柿子单宁凝胶,在 pH<3 时,该凝胶在有 Fe(Ⅲ)、Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Cr(Ⅲ)等离子混合溶液中选择吸附 Cr(Ⅵ),其吸附容量最高可达 7.18mol/kg。

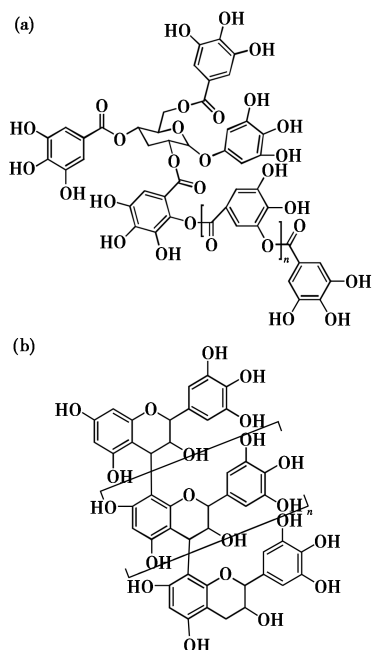


图 1 单宁化学结构图

[(a)水解单宁;(b)缩合单宁]

缩合单宁的 A 环多为间苯二酚结构,其 C-6 和 C-8 位点具有很强的亲核性,可以与醛类发生酚醛缩合反应制备单宁酚醛树脂。单宁酚醛树脂对金属

离子具有优良的络合作用,Kunnambath 等^[13]以从尼罗相思树叶中提取的单宁与甲醛交联合成单宁基酚醛树脂,该树脂对 Ni(Ⅱ)的最大吸附量为 250mg/g。单宁酚醛树脂可以成为一种固定化酶的载体,也可以吸附一些含有氢键受体的有机物。卢玉栋等^[14]以单宁酸为原料、甲醛为交联剂,采用反相悬浮聚合法制备单宁微球,再用戊二醛固定 α -淀粉酶,单宁微球对 α -淀粉酶的固定率达 96.99%。Beltránheredia 等^[15]以从海岸松中提取的单宁与甲醛交联制备的单宁酚醛对甲氧苄氨嘧啶的吸附量达到 370mg/g。单宁基酚醛树脂以甲醛等小分子交联,网络空间较小,由于单宁的无定形结构,使得制备的单宁酚醛树脂易碎,在一定程度上限制了其应用。

1.3 基于木质素的吸附树脂

木质素是产量仅次于纤维素的天然高分子物质,木质素结构单元是苯丙烷,主要包含愈疮木基丙烷、紫丁香木基丙烷、对羟基丙烷 3 种类型,分子结构中存在酚羟基,如图 2 所示。所以,木质素本身是一种天然无定形交联的多酚型树脂,可用于重金属离子的吸附^[16]。Guo 等^[17]用氢氧化钠处理后的造纸黑液木质素对铅(Ⅱ)、铜(Ⅱ)、镉(Ⅱ)、锌(Ⅱ)和镍(Ⅱ)二价重金属离子均有吸附作用。

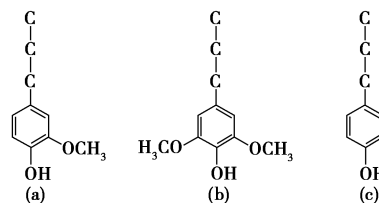


图 2 木质素结构

[(a)愈疮木基丙烷;(b)紫丁香木基丙烷;(c)对羟基丙烷]

木质素对金属离子吸附能力的大小主要取决于网络结构的酚羟基含量。因此,对木质素进行酚化改性,可以增加木质素的酚羟基含量,提高木质素对金属离子的吸附能力。Yang 等^[18]从芦苇中提取碱木质素,用苯酚进行改性,得到的酚化木质素对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 有较好的吸附效果。Parajuli 等^[19]先将从柏松中提取的木质素与邻苯二酚进行改性,得到木质素-邻苯二酚聚合物,再与甲醛交联,得到木质素酚醛树脂,该树脂对金属离子有较好的吸附效果,特别是对 Pb^{2+} 吸附效果最佳,吸附量达 1.79mol/kg。

1.4 基于漆酚的吸附树脂

漆酚是天然涂料生漆的主要成分,漆酚是邻苯

二酚的衍生物,环上有两个互成邻位的酚羟基活性基团,可以发生酚醛反应^[16]。陈钦慧等^[20]以漆酚、甲醛为原料,利用悬浮缩聚的方法合成漆酚缩甲醛聚合物微球,该微球对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量分别为 21.9mg/g、21.3mg/g、7.1mg/g。Yang 等^[21]制备的漆酚缩甲醛多孔微球对乙二胺和二乙烯三胺具有较好的吸附作用,吸附量分别为 320.9mg/g 和 222.2mg/g,该微球对氯仿和四氯化碳也有吸附作用,吸附量分别为 248.1mg/g 和 119.7mg/g。漆酚的分子结构侧链也具有多个反应活性基团,可将更多的小分子功能基团接枝到漆酚树脂上,增强漆酚树脂对金属离子等物质的吸附能力。雷福厚等^[22]利用漆酚树脂中残留的 $\text{C}=\text{C}$ 双键和邻本二酚接枝,增加了漆酚树脂的酚羟基含量,得到的改性树脂对 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 的吸附容量比漆酚树脂更大。Shi 等^[23]以漆酚和水杨酸在温和条件下催化聚合的方法合成漆酚-水杨酸接枝树脂,该树脂对 Ag^+ 的饱和吸附量为 673mg/g,能用于金属离子的分离与富集。

2 酚羟基改性的高分子吸附树脂

将酚羟基作为功能基团引入到聚合物的骨架上,可以制备酚羟基修饰的高分子吸附树脂。袁新华等^[24]采用反相悬浮法,以苯酚、多聚甲醛为原料制备出羟基修饰氢键型酚醛树脂 LM-4,该树脂对水溶液中的苯胺吸附量为 68.4mg/g。费正皓等^[25]将间苯三酚通过 Friedel-Crafts 反应接枝到氯甲基化的苯乙烯-二乙烯苯聚合物上,制备出酚羟基修饰的吸附树脂,该树脂对水溶液中的 2,6-二氯苯酚和间苯三酚有良好的吸附效果,与 DA150 树脂进行吸附比较,静态吸附百分比增量分别可达 115.9% 和 18.9%。Huang^[26]以间苯二酚为原料,通过化学修饰法改性聚苯乙烯树脂合成酚羟基改性的聚苯乙烯树脂,该树脂对水溶液中的甲基橙表现出良好的吸附性能,其吸附量超过 100mg/g。

植物单宁中酚羟基的活泼氢可以发生酯化、醚化、酰化等反应,也可以用来改性高分子吸附树脂。Sun 等^[27]以氯甲基化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物(氯球)为原料,通过后交联及化学修饰反应制备单宁酸修饰的吸附树脂,该树脂对苯酚、对硝基苯酚和对氯苯酚均具有较好的吸附性能,其吸附量分别可达 1.43mmol/g、2.07mmol/g 和 2.48mmol/g,可用于吸附分离废水中的酚类化合物。Ying 等^[28]将单宁通过环氧氯丙烷固化到纤维素上制备单宁-纤维素

微球,纤维素有助于该微球多孔结构的支撑,固化的单宁与亚甲基蓝之间能产生静电吸引,使该微球具有吸附能力。刘风雷等^[29]用戊二醛交联富含单宁的柿子粉和壳聚糖,制备出一种高效的柿子单宁吸附材料,该材料对 Au^{3+} 的吸附容量达到 1500mg/g。单宁通过共价键接枝到高分子载体材料上,不仅阻止了单宁在使用过程中的溶出或脱落,而且利用高分子底物与单宁上的酚羟基之间构成协同作用,能有效地改善吸附材料的吸附能力。

3 结语与展望

含酚羟基的吸附树脂对重金属离子和含氢键受体的有机物具有较好的吸附性能,在中医药有效成分的提纯以及污水处理等方面均具有良好的应用前景和研究价值。苯酚及衍生物是从石化资源中得到的化工原料,用来合成含酚羟基的吸附树脂不仅价格昂贵还具有一定的毒性。单宁、木质素、漆酚等植物多酚是丰富的天然可再生资源,具有原料来源范围广、价格便宜、易生物降解、无污染等显著优点。研究开发基于植物多酚的高分子材料及其在工农业领域的应用,对于提高植物资源的经济和社会效益,促进山区经济发展具有非常重要的意义。

参考文献

- [1] 何炳林,钱庭宝.离子交换与吸附树脂[M].上海:上海科技教育出版社,1995:319-350.
- [2] 史作清,施荣富.吸附分离树脂在医药工业中的应用[M].北京:化学工业出版社,2008:8-9.
- [3] 曲荣君.金属离子吸附材料:制备·结构·性能[M].北京:化学工业出版社,2009:58.
- [4] Gorshkov V I, Ivanov V A, Staina I V. Selectivity of phenol-formaldehyde resins and separation of rare alkali metals[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1998, 38(2/3): 157-176.
- [5] Samanta S K, Theyyunni T K, Mizra B M. Column behaviour of resorcinol-formaldehyde polycondensate resin for radiocesium removal from simulated radwaste solution[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1995, 32(5): 425-429.
- [6] Mustafa Can, Emrah Bulut, Mahmut Ozacar. Synthesis and characterization of pyrogallol formaldehyde nano resin and its usage as an adsorbent[J]. *Journal of Chemical and Engineering*, 2012, 57(10): 2710-2717.
- [7] 王重,史作清,施荣富,等.酚醛型吸附树脂在水体系中对苯胺衍生物的吸附性能[J]. *应用化学*, 2003, 20(12): 1129-1134.
- [8] 常怀春,韩光喜,白珂,等.茶碱印迹酚醛吸附树脂的研究[J]. *高分子学报*, 2011(4): 340-346.
- [9] 石碧,狄莹.植物多酚[M].北京:中国科学出版社,2000:5-91.
- [10] 宋立江,狄莹,石碧.植物多酚研究与利用的意义及发展趋势

- [J].化学进展,2000,12(5):161-170.
- [11] Gurung Manju, Adhikari Birendra Babu, Kawakita Hidetaka, et al. Recovery of Au(III) by using low cost adsorbent prepared from persimmon tannin extract[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2/3): 556-563.
- [12] Inoue Katsutoshi, Paudya Hari, Nakagawa Hisashi, et al. Selective adsorption of chromium(VI) from zinc(II) and other metal ions using persimmon waste gel[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 123-128.
- [13] Kunnambath P M, Thirumalaisamy S. Characterization and utilization of tannin extract for the selective adsorption of Ni(II) ions from water[J]. Journal of Chemistry, 2015, 2015(2): 1-9.
- [14] 卢玉栋, 林晨霞, 叶琳, 等. 单宁微球固载 α -淀粉酶及其催化性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(9): 157-160.
- [15] Beltránheredia Jesus, Palo Patricia, Sánchezmartín Jesus, et al. Natural adsorbents derived from tannin extracts for pharmaceutical removal in water[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(1): 50-57.
- [16] 胡玉洁. 天然高分子材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 156-170.
- [17] Guo Xueyan, Zhang Shuzhen, Shan Xiaoquan. Adsorption of metal ions on lignin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 134-142.
- [18] Yang Lei, Yan Huizhen. Modification of reed alkali lignin to adsorption of heavy metals[J]. Advanced Materials Research, 2012, (622/623): 1646-1650.
- [19] Parajuli Durga, Inoue Katsutoshi, Ohto Keisuke, et al. Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel[J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 62(2): 129-139.
- [20] 陈钦慧, 张志华, 郑龙辉, 等. 漆酚缩甲醛聚合物微球的制备及其吸附性能[J]. 中国生漆, 2012, 31(1): 1-5.
- [21] Yang Zhu, Zhang Zhihua, Deng Feng. Adsorption property of urushiol-formaldehyde resin porous microsphere for organic compounds[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2007, 23(1): 77-81.
- [22] 雷福厚, 郭明高, 喻宗源. 漆酚-邻苯二酚氧化还原树脂——II性能测试[J]. 林产化学与工业, 1993, 13(3): 239-244.
- [23] Shi Boan, Wang Ning. Adsorption properties of urushiol-salicylic acid resin for Ag^+ [J]. Journal of Hubei Institute for Nationalities, 2006, 24(3): 261-263.
- [24] 袁新华, 宋伟, 刘黎明, 等. 反相悬浮制备酚羟基修饰酚醛树脂对苯和苯胺的吸附[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(10): 13-16.
- [25] 费正皓, 刘总堂, 施未忠, 等. 间苯三酚修饰的吸附树脂对水中2,6-二氯苯酚和间苯三酚的吸附机理的研究[J]. 化学学报, 2011, 69(21): 2555-2560.
- [26] Huang Jianhan. Adsorption thermodynamics of methyl orange from aqueous solution onto a hyper-cross-linked polystyrene resin modified with phenolic hydroxy groups[J]. Adsorption Science and Technology, 2010, 28(5): 397-405.
- [27] Sun Yufeng, Liu Zongtang, Fei Zhenghao. Adsorption of phenolic compounds onto tannic acid modified hyper-crosslinked adsorption resin[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014, 14(1): 107-114.
- [28] Ying Pei, Wu Xingjun, Xu Gaoqiang, et al. Tannin-immobilized cellulose microspheres as effective adsorbents for removing cationic dye(Methylene Blue) from aqueous solution[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016, 92(10): 1-10.
- [29] 刘风雷, 王仲民, 戴培邦. 壳聚糖固化柿子单宁对 Au^{3+} 吸附特性的研究[J]. 材料导报, 2014, 28(6): 57-60.

收稿日期: 2017-03-18

(上接第43页)

- [37] Zhang H, Xu D, Huang Y, et al. Highly spectral dependent enhancement of upconversion emission with sputtered gold island films[J]. Chemical Communications, 2011, 47(3): 979-981.
- [38] Feng W, Sun L, Yan C. Ag nanowires enhanced upconversion emission of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ nanocrystals via a direct assembly method[J]. Chemical Communications, 2009(29): 4393-4395.
- [39] Saboktakin M, Ye X, Oh S J, et al. Metal-enhanced upconversion luminescence tunable through metal nanoparticle-nanophosphor separation[J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 8758-8766.
- [40] Xu Z, Quintanilla M, Vetrone F, et al. Harvesting lost photons: plasmon and upconversion enhanced broadband photocatalytic activity in core@shell microspheres based on lanthanide-doped NaYF_4 , TiO_2 , and Au[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(20): 2950-2960.
- [41] Feng A L, You M L, Tian L, et al. Distance-dependent plasmon-enhanced fluorescence of upconversion nanoparticles using polyelectrolyte multilayers as tunable spacers[J]. Scientific Reports, 2015(5): 7779.
- [42] Feng A L, Lin M, Tian L, et al. Selective enhancement of red emission from upconversion nanoparticles via surface plasmon-coupled emission[J]. RSC Advances, 2015, 5(94): 76825-76835.
- [43] Shen J, Li Z Q, Chen Y R, et al. Influence of SiO_2 layer thickness on plasmon enhanced upconversion in hybrid $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}, \text{Gd}$ structures[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 712-717.
- [44] Zhao J, Jin D, Schartner E P, et al. Single-nanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence[J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(10): 729-734.
- [45] Zou W, Visser C, Maduro J A, et al. Broadband dye-sensitized upconversion of near-infrared light[J]. Nature Photonics, 2012, 6(8): 560-564.
- [46] 赵兵. 上转换荧光色素薄膜的制备及其性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2016.

收稿日期: 2017-03-13