

多胺修饰聚苯乙烯大孔吸附树脂的制备及性能研究

孟 启 刘培萍 刘 江 华 佳

(常州大学石油化工学院,常州 213164)

摘 要 通过聚苯乙烯大孔吸附树脂乙酰化后与二乙烯三胺缩合,制备了一种含二乙烯三胺功能基的多胺型聚苯乙烯吸附树脂 Dx-Ta。研究了催化剂、物料比、温度及时间等因素对反应的影响。结果表明:以偏三甲苯为溶剂, TsOH 为催化剂, 160℃ 温度下反应 25h 制得的 Dx-Ta 树脂的全交换容量为 2.18mmol/g, 比表面积为 211.0m²/g。该树脂对水溶液中 Cu²⁺ 的吸附速度和容量随温度的升高而提高, 静态吸附平衡时间为 6h, 45℃ 时平衡吸附量为 1.54mmol/g。Dx-Ta 树脂对 Cu²⁺ 的吸附速度、脱附速度和平衡吸附量均高于具有相同修饰基团的胺化聚苯乙烯树脂(PASDA)树脂。比较发现, 多胺修饰聚苯乙烯吸附树脂对 Cu²⁺ 的吸附容量与其全交换容量不成正相关, 比表面积和孔容对吸附速度和平衡吸附量有一定影响。

关键词 大孔吸附树脂, 聚苯乙烯, 二乙烯三胺, 缩合, 吸附, 铜离子

Preparation and property of polystyrene macroporous adsorption resin modified by polyamine

Meng Qi Liu Peiping Liu Jiang Hua Jia

(Petrochemical Institute of Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract A polyamine-type polystyrene macroporous adsorption resin with diethylenetriamine functional group, Dx-Ta, was prepared from polystyrene macroporous adsorption resin through the acetylation followed by the condensation of diethylenetriamine. The effects of catalyst, material ratio, temperature and time on the reaction were studied. The complete exchange capacity of Dx-Ta prepared by reaction of 25h at 160℃ with 1,2,4-trimethylbenzene as solvent and p-toluene sulfonic acid as catalyst was 2.18mmol/g. The specific surface area was 211.0m²/g. The adsorption rate and capacity of Dx-Ta for Cu²⁺ in aqueous solution increased with the increase of temperature, the static adsorption equilibrium time was 6 hours, and the equilibrium adsorption capacity was 1.54mmol/g at 45℃. The adsorption rate, desorption rate and equilibrium adsorption capacity of Dx-Ta for Cu²⁺ were higher than PASDA resin which had the same modification group. It was found that the adsorption capacity of modified polystyrene resin for Cu²⁺ was not positively correlated with the complete exchange capacity, and the specific surface area and pore volume had some influence on the adsorption rate and equilibrium adsorption capacity.

Key words macroporous adsorption resin, polystyrene, diethylenetriamine, condensation, adsorption, Cu²⁺

大孔吸附树脂是一类重要的有机吸附材料,具有化学稳定性好、吸附量大、吸附选择性高、可重复使用等优势,广泛应用于化工、制药和环保等领域^[1-3]。研究发现,大孔吸附树脂经化学修饰可以改善吸附性能^[4-6],聚苯乙烯类大孔吸附树脂的化学修饰是研究的重点之一。董方^[7]以大孔吸附树脂 D101 为原料先进行甲基化,再以 NaOH 为介质,实现了 D101 的磺酸化和胺羧酸化改性。张晓晓等^[8]以氯乙酰化聚苯乙烯为原料引入了乙二胺和己二

胺,并将制得的两种树脂的担载量进行了比较。杨其文等^[9]制备了胺基修饰的比表面积超过 300m²/g 的聚苯乙烯吸附树脂,并研究了制得的树脂对水溶液中酚类的吸附性能。本研究以聚苯乙烯大孔吸附树脂 Dx 为起始原料,乙酰化后与二乙烯三胺进行缩合,制备了一种多胺修饰的吸附树脂 Dx-Ta,研究了其对水中 Cu²⁺ 的吸附作用,并与同样修饰的低表面积树脂进行了比较,发现 Dx-Ta 树脂在平衡吸附量、吸附速度、脱附速度方面具有明显优势。

基金项目:江苏省前瞻性联合研究项目(BY2016029-18)

作者简介:孟启(1965-),男,博士,教授,主要从事有机化学合成及树脂应用等方面的研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

聚苯乙烯大孔吸附树脂 Dx (比表面积 $332.8 \text{ m}^2/\text{g}$), 江苏苏青水处理工程有限公司; 二乙烯三胺(DETA)、乙酰氯、无水乙醇、氢氧化钠、偏三甲苯、浓硫酸、冰醋酸、对甲苯磺酸(TsOH), 均为分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司; 多胺型聚苯乙烯树脂(PASDA, 比表面积 $37.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 全交换容量 3.99 mmol/g), 按照文献[10-11]方法合成。

红外光谱仪(FT-IR, Varian 640 型), 美国瓦里安技术有限公司; 全自动比表面积和孔径分析仪(BET, ASAP2010C 型), 美国康塔仪器有限公司; 紫外-可见分光光度计(752 Pro 型), 上海棱光技术有限公司。

1.2 树脂的合成

首先, 按照文献方法[10], 以 Dx 为原料进行乙酰化反应, 得到树脂 Dx-Ac, 乙酰基含量为 3.27 mmol/g 。随后, 进行胺化, 准确称取 0.5 g 制备的 Dx-Ac, 加入 10 BV (BV 为树脂体积) 偏三甲苯溶胀 4 h , 加入 DETA 和催化剂, 加热搅拌反应。反应结束后滤出树脂, 用无水乙醇充分洗涤, 1 mol/L NaOH 水溶液浸泡 12 h , 去离子水洗至中性且无 Cl^- , 真空干燥至恒重, 制得 Dx-Ta 树脂, 测定其全交换容量。

1.3 树脂全交换容量的测定

准确称取一定质量(W)待测树脂, 置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 准确加入 100 mL 一定浓度(C_1)的 HCl 水溶液, 持续振荡 12 h 。准确量取 25 mL 上层清液, 用一定浓度(C_2) NaOH 标准溶液滴定, 酚酞为指示剂, 溶液呈现微红色且 15 s 不褪色为滴定终点, 消耗 NaOH 溶液体积为 V_1 。按式(1)计算树脂的全交换容量 E 。

$$E = \frac{100C_1 - 4V_1C_2}{W} \quad (1)$$

1.4 测试与表征

FT-IR: 树脂经干燥恒重后粉碎, KBr 压片, 波数 $550 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

BET: N_2 气氛, 升温速度 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.5 吸附脱附研究

1.5.1 静态吸附

准确称取 0.10 g 待测树脂置于具塞锥形瓶中, 准确加入 50 mL 0.5 mg/mL CuSO_4 标准溶液, 恒温持续振荡, 定时取样用紫外分光光度法^[12]测定溶液

Cu^{2+} 浓度, 计算吸附量, 绘制吸附曲线。

1.5.2 动态吸附

准确称取 1.0 g 待测树脂填充于内径 13 mm 的吸附柱中, 将 0.5 mg/mL CuSO_4 标准溶液以 3 BV/h 速度流经吸附柱, 连续收集流出液, 定时测定流出液中 Cu^{2+} 浓度, 直至树脂饱和, 流出液 Cu^{2+} 浓度恒定, 绘制动态吸附曲线。

1.5.3 动态脱附

将 1 mol/L HCl 标准溶液以 1 BV 速度流经被 Cu^{2+} 吸附饱和的树脂, 连续收集流出液, 定时测定流出液中 Cu^{2+} 浓度, 直至流出液检测不出 Cu^{2+} , 脱附完成, 绘制动态脱附曲线。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的确定

2.1.1 催化剂种类

酸的存在可以促进羰基的质子化, 有利于其与伯胺的缩合反应。选用 3 种常用的酸作为催化剂, 以反应所得 Dx-Ta 树脂的全交换容量作为考察指标, 比较不同催化剂的催化效果, 结果见表 1。由表可知, 3 种酸对反应均具有一定的催化作用, 其中 TsOH 的催化效果明显优于硫酸和冰醋酸。

表 1 催化剂种类对反应的影响

催化剂	无	浓硫酸	冰醋酸	TsOH
全交换容量 $E/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	1.21	1.42	1.45	1.68

注: $n(\text{Dx-Ac})/n(\text{DETA})/n(\text{催化剂}) = 1/1/0.4$, 8 h (物质的量比), 100°C ; $n(\text{Dx-Ac})$ 以其所含乙酰基计, 下同。

2.1.2 TsOH 用量

表 2 列出了催化剂 TsOH 用量对反应的影响。由表可知, 当 TsOH 与 Dx-Ac (以所含乙酰基计) 物质的量之比为 $0.4:1$ 时, 所得树脂的全交换容量达到最大值 1.68 mmol/g , 继续增大催化剂用量反而会使 Dx-Ta 全交换容量下降, 这可能是因为过量的酸加剧了 DETA 质子化。

表 2 TsOH 用量对反应的影响

$n(\text{TsOH}):n(\text{Dx-Ac})$	0.10	0.25	0.40	0.50	0.75	1.00	1.50
全交换容量 $E/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	1.24	1.61	1.68	1.67	1.58	1.50	1.44

注: 催化剂 TsOH, $n(\text{Dx-Ac})/n(\text{DETA}) = 1/1$, 8 h , 100°C 。

2.1.3 物料比选择

研究表明, DETA 与 Dx-Ac (以所含乙酰基计) 的物料比对反应有一定影响, 实验结果见表 3。由

表可知,随着物料比的增加,所得树脂 Dx-Ta 全交换容量逐渐增大。当 DETA 与 Dx-Ac(以所含乙酰基计)物质的量之比为 12:1 时,树脂全交换容量达到 1.92mmol/g。继续增大 DETA 用量,所得树脂的全交换容量不再提高。

表 3 物料比对反应的影响

$n(\text{DETA}):n(\text{Dx-Ac})$	1	2	4	6	8
全交换容量 $E/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.68	1.69	1.72	1.80	1.90
$n(\text{DETA}):n(\text{Dx-Ac})$	10	12	14	16	
全交换容量 $E/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.91	1.92	1.92	1.91	

注: $n(\text{Dx-Ac})/n(\text{TsOH})=1/0.4, 100^\circ\text{C}, 8\text{h}$ 。

2.1.4 反应温度

反应温度对反应的影响见表 4。由表可知,随着反应温度升高,所得 Dx-Ta 树脂的全交换容量也逐步增大,温度达到 160°C 时,全交换容量达到最大值 1.96mmol/g。继续升高反应温度,反应体系开始沸腾,所得树脂的全交换容量有所下降。

表 4 反应温度对反应的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	70	80	100	120
全交换容量 $E/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.58	1.80	1.92	1.93
温度/ $^\circ\text{C}$	140	150	160	170
全交换容量 $E/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.95	1.95	1.96	1.95

注: $(\text{DETA})/n(\text{TsOH})=1/0.4, n(\text{Dx-Ac})/n(\text{DETA})=1/12, 8\text{h}$ 。

2.1.5 反应时间

由于树脂的修饰反应是在固液两相界面上进行的,DETA 和 TsOH 受扩散速度影响致使反应较慢,延长反应时间对提高产物 Dx-Ta 树脂全交换容量有利。反应时间对反应的影响见表 5。由表可知,反应时间达到 25h 时,所得 Dx-Ta 树脂的全交换容量达到最大值 2.18mmol/g,继续延长反应时间,全交换容量不再提高。

表 5 反应时间对反应的影响

反应时间/h	5	10	15	20	25	30	35
全交换容量 $E/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.92	1.97	2.08	2.17	2.18	2.18	2.18

注: $n(\text{Dx-Ac})/n(\text{DETA})/n(\text{TsOH})=1/12/0.4, 160^\circ\text{C}$ 。

综上,在偏三甲苯体系中,催化剂 TsOH 与 Dx-Ac(以所含乙酰基计)物质的量之比为 0.4:1、反应物 DETA 与 Dx-Ac(以所含乙酰基计)物质的量之比为 12:1, 160°C 温度下反应 25h,可制得全交换容

量为 2.18mmol/g 的 Dx-Ta 树脂。

2.2 树脂结构分析

2.2.1 FT-IR 分析

原料 Dx、中间体 Dx-Ac 和产物 Dx-Ta 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,Dx 在 709cm^{-1} (a) 处有单取代苯环 C—H 面外弯曲振动吸收峰,Dx-Ac 中此峰减小, 829cm^{-1} (b) 处出现苯环双取代 C—H 弯曲振动峰, 1685cm^{-1} (c) 处出现 C=O 伸缩振动吸收峰,说明引入乙酰基。Dx-Ta 在 1635cm^{-1} (d) 处出现 C=N 伸缩特征峰,说明 DETA 是通过 C=N 键修饰在 Dx-Ta 上的。

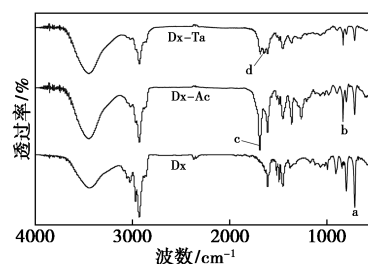


图 1 Dx、Dx-Ac 和 Dx-Ta 的 FT-IR 谱图

2.2.2 树脂孔结构参数分析

采用 N_2 吸附-脱附法测定 Dx-Ta 树脂的比表面积、孔容及孔径,并与修饰前的吸附树脂 Dx、具有相同修饰基团的多胺树脂 PASDA 进行比较,结果见表 6。

表 6 树脂的孔结构参数

树脂	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
PASDA	37.8	0.0957	10.12
Dx	332.8	0.8128	9.77
Dx-Ta	211.0	0.6939	13.15

由表可知,Dx-Ta 的比表面积为 $211.0\text{m}^2/\text{g}$, PASDA 的比表面积为 $37.8\text{m}^2/\text{g}$,含有多胺基团的 Dx-Ta 树脂比 Dx 树脂在比表面积和孔容上明显减小,说明树脂孔道内部也发生了修饰反应。可能是由于引入的多胺基团封闭了树脂内部的细小孔道,造成实际测得的平均孔径反而增大。此外,多胺修饰基团之间的排斥作用可能也是造成树脂孔径加大的原因之一^[7]。数据显示,Dx-Ta 树脂的比表面积和孔容均比按文献[10-11]方法合成的多胺 PASDA 高出数倍。

2.3 树脂对 Cu^{2+} 的吸附性能分析

2.3.1 温度对 Dx-Ta 树脂吸附性能的影响

不同温度下 Dx-Ta 树脂对 Cu^{2+} 的静态吸附曲线见图 2。由图可知,Dx-Ta 树脂对 Cu^{2+} 的吸附量

随吸附时间逐渐增加,前3h吸附速度较快,随后逐步减慢,到6h后吸附趋向平衡。温度越高,吸附速度越快,平衡吸附量越大。25、35和45℃下的平衡吸附量分别为1.32、1.41和1.54mmol/g。

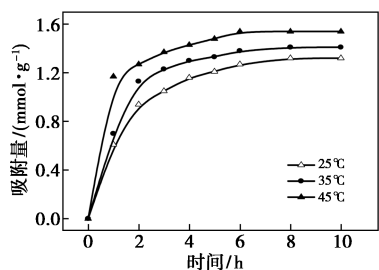


图2 温度对Dx-Ta吸附性能的影响

2.3.2 Dx-Ta和PASDA对Cu²⁺吸附/脱附性能的影响

图3显示了25℃时Dx-Ta与PASDA对Cu²⁺静态吸附的影响。由图可见,Dx-Ta树脂对Cu²⁺的吸附速度明显高于PASDA,Dx-Ta约7h达到吸附平衡,PASDA为20h。PASDA的全交换容量为3.99mmol/g,Dx-Ta树脂为2.18mmol/g。PASDA平衡吸附量为0.97mmol/g,Dx-Ta达到1.32mmol/g,这说明此类多胺修饰的聚苯乙烯树脂对Cu²⁺的吸附容量与其全交换容量不成正相关,比表面积和孔容不但影响到树脂的吸附速度,也对平衡吸附量有一定影响。

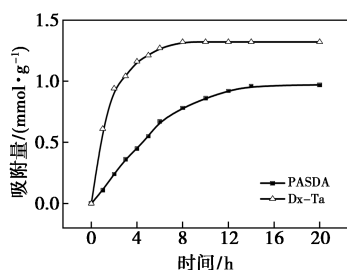


图3 Dx-Ta与PASDA对Cu²⁺静态吸附性能的影响

图4显示了25℃下Dx-Ta与PASDA对Cu²⁺动态吸附性能的影响。由图可知,PASDA和Dx-Ta对Cu²⁺的动态饱和吸附量分别为1.27和

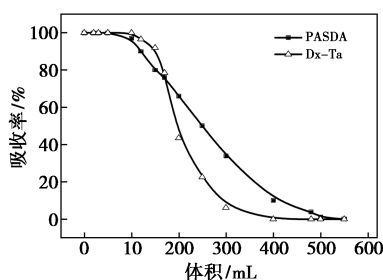


图4 Dx-Ta与PASDA对Cu²⁺动态吸附性能的影响

1.03mmol/g,Dx-Ta树脂的击穿体积为120mL,饱和体积为400mL。PASDA的击穿体积为90mL,饱和体积为600mL,说明Dx-Ta对Cu²⁺的动态吸附速度更快、效率更高,更加有利于实际应用。

从实际应用角度考虑,图5比较了Dx-Ta与PASDA对Cu²⁺动态脱附性能的影响。由图可知,这两种树脂上吸附的Cu²⁺都可以用1mol/L HCl溶液洗脱,在HCl溶液流速相同的情况下,Dx-Ta洗脱液用量为20mL,PASDA为40mL,说明Dx-Ta的脱附速度更快。根据计算,PASDA和Dx-Ta的脱附率分别为97.5%和95.4%。

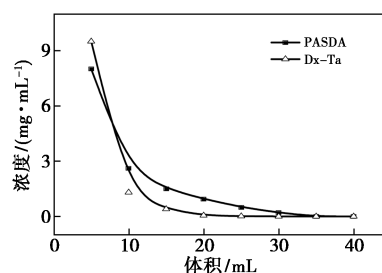


图5 Dx-Ta与PASDA对Cu²⁺动态脱附性能的影响

3 结论

利用Dx乙酰化得到的Dx-Ac树脂与DETA缩合,可制得一种多胺修饰的大孔吸附树脂Dx-Ta。偏三甲苯为溶剂,TsOH为催化剂,催化剂与Dx-Ac物质的量比为0.4:1、反应物DETA与Dx-Ac物质的量比为12:1,在160℃温度下反应25h,制得Dx-Ta树脂的全交换容量为2.18mmol/g,比表面积为211.0m²/g。该树脂对Cu²⁺的吸附速度和容量均随温度的升高而提高,静态吸附平衡时间为6h,45℃时平衡吸附量为1.54mmol/g。与具有相同修饰基团但比表面积仅为37.8m²/g的PASDA树脂相比较,Dx-Ta树脂对水溶液中Cu²⁺的吸附体现出明显优势,吸附速度、脱附速度和平衡吸附量均高于PASDA,具有更好的应用前景。研究发现,采用本方法以二乙烯三胺修饰的聚苯乙烯吸附树脂对Cu²⁺的吸附容量与其全交换容量不成正相关,比表面积和孔容不但影响到树脂的吸附速度,也对平衡吸附量有一定影响。

参考文献

- [1] Huang J H, Zhou Y, Huang K I, et al. Adsorption behavior, thermodynamics, and mechanism of phenol on polymeric adsorbents with amide group in cyclohexane [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 316(1): 10-18.

(下转第147页)