

聚环糊精对对硝基苯酚的吸附和脱附性能研究

彭光怀¹, 张小联¹, 胡珊玲¹, 邱承洲¹, 赖华²

(1. 赣南师范学院, 江西 赣州 341000; 2. 昆明理工大学 材料与冶金学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 用二异氰酸酯交联 β -环糊精合成了 β -环糊精聚合物, 并通过红外光谱和测定固含量和溶胀率来进行分析. 分别在不同投料比得到的聚合物、不同吸附温度和不同被吸附溶质浓度情况下, 研究了聚环糊精对对硝基苯酚的吸附性能和解吸性能. 结果发现, 聚环糊精的吸附和解吸性能都很强, 可作为循环吸附材料.

关键词: 聚环糊精; 对硝基苯酚; 纯化水

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2007)01-0015-04

Study on Adsorption and Desorption Properties of β -Cyclodextrin Polymer for P-Nitrophenol

PENG Guang-huai¹, ZHANG Xiao-lian¹, HU Shan-ling¹, QIU Cheng-zhou¹, LAI Hua²

(1. Gannan Teacher's College, Ganzhou Jiangxi, Ganzhou, Jiangxi 341000, China; 2. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: β -cyclodextrin polymer (β -CDP) is prepared by crosslinking β -cyclodextrin with diisocyanate and analyzed by using FTIR and measuring the solid content and swelling ratio. The adsorption and desorption properties of β -CDP for p-nitrophenol from aqueous solution are investigated under different situations, including β -CDPs prepared with different reactant ratios, different adsorption temperatures and adsorption concentrations. The result show that the adsorption and desorption capacities of β -CDP are so strong that it can be used as a kind of recyclable sorbents.

Key words: β -Cyclodextrin polymer; P-nitrophenol; purification water

0 引言

用于纯化水的传统材料有活性炭、沸石和半透膜. 目前出现了聚合物吸附材料, 其中聚环糊精是研究较为活跃的一个方向. 近年来出现了高分子吸附树脂^[1,2]. 这类吸附材料在吸附性能上与活性炭很相似, 多孔、比表面积很大, 主要是以范德华力为基础对有机物吸附. 本论文中介绍的是另一种新型的吸附树脂— β -环糊精聚合物(β -CDP). 它与一般的吸附树脂最大的区别是结构中含有具有包结能力的环糊精杯状体. 杯状体是由亲水性外沿和疏水性内腔构成, 在水溶液中, 亲水性外沿使之能溶于水, 疏水性内腔则能包含有机或无机化合物分子; 而在有机溶剂中, 吸附了有机分子的环糊精杯状体因其外沿亲水性而与所包含的有机分子“解包含”. 这样就实现了对有机分子的吸附-脱附过程. 在本文中, 利用2,4-甲苯二异氰酸酯作为交联剂制得不溶性 β -CDP, 并以对硝基苯酚为研究对象来考察其吸附和解附性能.

1 实验部分

1.1 药品及仪器

β -CD(重结晶提纯); 2,4-甲苯二异氰酸酯-100(TDI)(化学纯, 华北地区特种化学试剂开发中心

收稿日期: 2006-11-22.

第一作者简介: 彭光怀(1974~), 男, 硕士, 讲师. 主要研究方向: 材料化学. E-mail: pghnick@yahoo.com.cn

(天津);吡啶(分析纯,北京益利精细化学品有限公司);对硝基苯酚(北京理工大学宏宇化工公司);PE-1600型傅立叶变换红外光谱仪,聚合物试样经KBr粉末压片,TDI经NaCl作背景;UV752C型紫外-可见分光光度计(上海分析仪器总厂);恒温振荡器。

1.2 TDI交联 β -CDP的制备

将 β -CD溶解在吡啶中,蒸发1/3的吡啶以除去痕量的水.加热至80℃并连续通氮气,缓慢滴加计算量的TDI,恒温搅拌反应6h,得清亮液体.用大量的丙酮沉淀出溶液中的高分子产物,依次用丙酮-水-丙酮各浸泡3h,以除去产物中残留的溶剂和未反应的小分子,然后真空干燥12h得白色产物。

1.3 β -CDP溶胀率及 β -CD固含量测定

β -CDP溶胀率的测定:称取等量不同 β -CDP,室温下在水中浸泡24h,按下式计算其溶胀率:

$$\text{溶胀率}(\%) = \frac{\text{湿树脂重量} - \text{干树脂重量}}{\text{干树脂重量}} \times 100\%$$

按文献[3,4]测定聚合物中 β -CD的固含量.由于环糊精聚合物在酸性下水解不完全,该方法所得的含量为表观固含量。

按下式计算环糊精的表观固含量:

$$\beta\text{-CD表观固含量}(\mu\text{mol/g}) = \frac{\text{水解液葡萄糖浓度}(\mu\text{mol/mL}) \times 50 \times 100}{7 \times 25(\text{mg})}$$

1.4 聚合物吸收对硝基苯酚曲线的测定

β -CDP每份取0.300g,被吸附溶液每份取50mL,在一定温度下,置于恒温振荡器上振荡吸附.在4~10mg/L的质量浓度范围内,把溶液的pH调到3.5~4.0之间,在波长317nm下使用1cm厚的石英比色皿进行浓度测定^[5],得出等温动力学曲线、等温吸附曲线和解附曲线。

2 结果与讨论

2.1 环糊精聚合物红外表征

图1是TDI(液态)的红外谱图,在2243 cm^{-1} 处有累积双键 —N=C=O 的伸缩振动吸收峰.而在 β -CDP的红外光谱图图2中, —N=C=O 的特征吸收峰消失,在3200~3500 cm^{-1} 范围内出现 β -CD上产生缔合作用的 —OH 的宽而强的吸收峰,1656 cm^{-1} 对应 C=O 基团,1537 cm^{-1} 对应 —NH—CO 基团,这说明 β -CD分子中的 —OH 与TDI中的 —N=C=O 发生了反应。

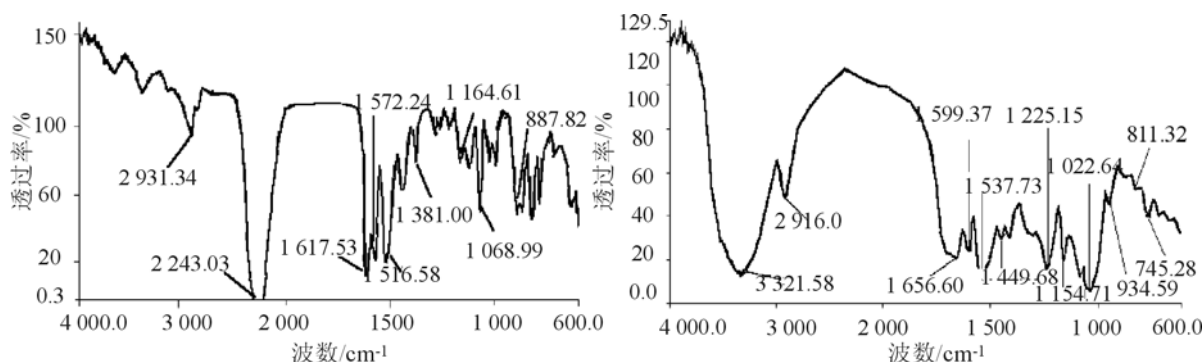


图1 TDI的红外光谱图
Fig.1 FTIR Spectral of TDI

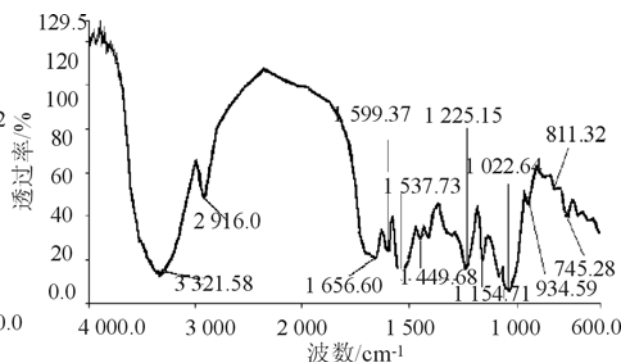


图2 β -CDP的红外光谱图
Fig.2 FTIR Spectral of β -CDP

2.2 β -CDP的溶胀率及 β -CD固含量

表1中列出了不同投料比所生成的 β -CDP的表观数据及其理论数据.由中可看出,增加 β -CD的投料比可提高其在聚合物中的含量,但表观固含量较理论固含量低很多,其原因是: β -CD与TDI反应过程中并不是以1:1的摩尔比进行的,TDI上两个 —N=C=O 可能同时与一个 β -CD上的 —OH 反应,从而降低了TDI的交联作用,使这些 β -CDP中的 β -CD固含量相差并不太大,而且TDI的用量越大,与同

— β -CD 反应的几率就越大, 所以 TDI 用量越小, 固含量会越高. 另外, 按文献[3,4]测定固含量, β -CDP 在酸性下水解不够充分, 也加大了理论固含量与表观固含量的差值. 聚合物的溶胀率随 β -CD 用量的增加而增大, 可能与 β -CD 的亲水性有关.

表1 β -CDP 的溶胀率及 β -CD 固含量
Tab.1 β -CDPs' swelling ratio and solid content

聚合物	CD/TDI(摩尔比)	膨胀率/%	表观固含量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	理论固含量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$
β -CDP1	1:8	58	70.8	395.7
β -CDP2	1:5	106	90.8	498.7
β -CDP3	1:3	117	114.8	604

2.3 吸附图像和分析

2.3.1 吸附动力学曲线: 吸附量与各 β -CDP 的关系

吸附一段时间后, β -CDP 颜色由白色变成桔黄色, 溶液吸光度下降. 这说明 β -CDP 发生了吸附.

固定对硝基苯酚溶液浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 在 40°C 温度下用不同投料比所得 β -CDP 对其进行等温吸附. 所得吸附动力学曲线如图3所示. 根据文献[6], 增加 β -CD 的投料比可提高其在聚合物中的含量, 而 β -CD 的含量越高, 相对应其吸附能力也变强. 图3也表明, 投料比、固含量大的 β -CDP3 吸附量也大, 而投料比、固含量最小的 β -CDP1 吸附量最小, 因此可以得出: 固含量随投料比增加而增加, 吸附量随固含量增加而增加. 但是各种 β -CDP 吸附性能的差异在此图中表现得不够明显, 这是因为它们固含量相差不大的原因. 如果改进反应, 使 β -CD 的固含量增加, 有可能使得投料比、固含量引起的吸附量的差异变得显著.

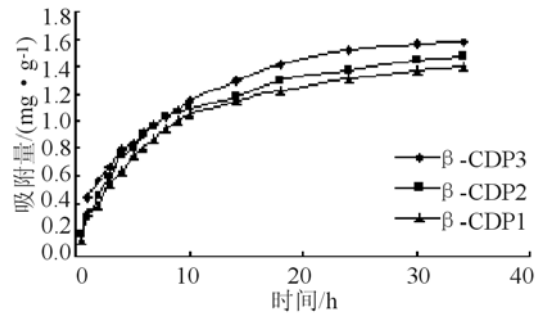


图3 各 β -CDP 的 40°C 等温吸附动力学曲线
Fig.3 Absorption kinetic curves of β -CDP prepared with different reactant ratios for p-nitrophenol under 40°C

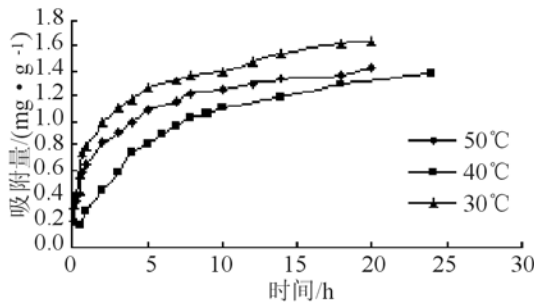


图4 不同温度下 β -CDP2 对对硝基苯酚的吸附动力学曲线
Fig.4 Absorption kinetic curves of β -CDP2 under different temperatures for p-nitrophenol

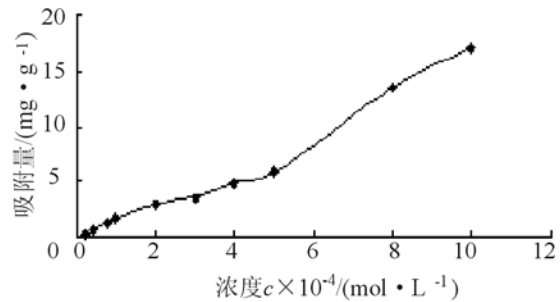


图5 40°C 下 β -CDP1 对对硝基苯酚的吸附 48 h 等温曲线
Fig.5 48 hour absorption isotherm of β -CDP1 for p-nitrophenol under 40°C

2.3.2 吸附动力学曲线: 吸附量与温度的关系

固定对硝基苯酚溶液浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, β -CDP2 在不同温度下的等温吸附实验得图4, 由于吸附过程是放热的, 温度升高, 吸附量降低, 并且达到吸附平衡的时间更长. 而另一方面, 升高温度对扩散有利. 因此温度对吸附有很大的影响, 在 30°C 时吸附量最大.

2.3.3 吸附等温曲线: 吸附量与浓度的关系

图5可以看出 β -CDP1 的吸附量随着对硝基苯酚溶液浓度的增加而增加, 而且增幅很大, 说明 β -CDP 的吸附容量是很大的. 当对硝基苯酚溶液的浓度为 10^{-3} mol/L 时, 吸附量为 17.1 mg/g . 图5中曲线近

似为线性,与一般的 Langmuir 吸附模型的曲线图不同.这是由于 β -CDP 不是依靠自身的多孔性、比表面积的大小来吸附有机分子,而主要是 β -CD 杯状体在起作用,通过杯状体对对硝基苯酚的包合作用而产生吸附. β -CD 杯状体的结构为,在杯状体的上部(宽口一侧)联结着羟基;在杯状体的下部(狭口一侧)碳-6 联结着醇基.所以从分子整体来看,它是亲水的,可溶于水.与此相对应,在其内部,由碳-3 和碳-5 的氢形成疏水区.因此,在杯状体内部,亲油的物质可与有机物形成包合物.从 β -CD 杯状体的结构可以推断, β -CDP 对对硝基苯酚的吸附更可能由分配作用决定,而不是一般的物理吸附过程.

2.4 脱附图像和分析

2.4.1 脱附曲线

将在 40°C 下,浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的对硝基苯酚溶液中吸附平衡的各 β -CDP 干燥后置于 50 mL 乙醇中脱附,得到脱附曲线图 6.由图可知,各 β -CDP 的脱附后溶液中对硝基苯酚的浓度很大,并且脱附在 1 h 就达到平衡,这说明在乙醇中, β -CDP 的脱附能力很强.

2.4.2 β -CDP 多次吸附-脱附

用 0.300 g β -CDP 在浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 对硝基苯酚与乙醇中反复吸附、脱附,得每次的吸附、脱附率,得表 2.可见,虽然 β -CDP 的吸附能力还有待提高,但是它在乙醇中的脱附能力很高,可以循环使用多次,这是 β -CDP 作为吸附材料的独特之处.

表 2 吸附率与脱附率比较

Tab.2 Adsorption ratios and desorption ratios

聚合物	第一次		第二次		第三次	
	吸附率/%	脱附率/%	吸附率/%	脱附率/%	吸附率/%	脱附率/%
β -CDP1	76	100	65	98	68	98
β -CDP2	80	100	68	98	71	96
β -CDP3	86	100	74	93	76	95

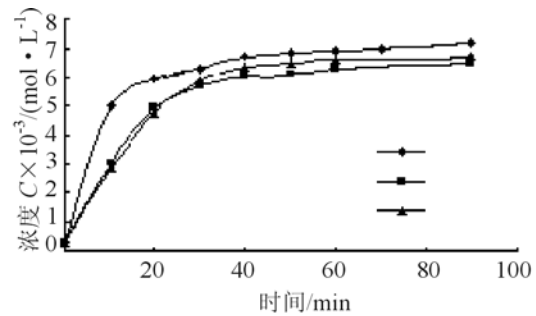


图6 各 β -CDP 吸附对硝基苯酚平衡后乙醇中的脱附曲线
Fig.6 Desorption curves of β -CDPs in ethanol after adsorption equilibrium in p-nitrophenol solution

3 结论

由试验各项分析可以得出, β -CDP 对于对硝基苯酚的吸附能力很强,并且能被有机溶剂解附,是一种可循环使用的新型吸附材料,可用于吸附水中的有机物来纯化水.

参考文献:

- [1] Bakass M, Mokhlisse A, Lallemand M. Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polyelectrolyte: Role of polymer on the capacity for absorption of a ground[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(6):1541-1548.
- [2] 吴洪,姜忠义,贾琦鹏,等.聚环糊精的制备及其对苯酚的吸附性能研究[J].离子交换与吸附,2003(05):463-467.
- [3] 何炳林,赵晓斌.新型 β -环糊精固载化高分子合成研究(I)[J].中国科学(B辑),1992(12):1242-1247.
- [4] 苏小笛,刘六战,沈含熙. β -环糊精交联聚合物与有机显色剂客体包结反应研究[J].分析科学学报,1997,13(2):102-107.
- [5] 郭坤梅,邓友军.紫外分光光度法测定对硝基苯酚的适宜条件的探讨[J].环境污染与防治,1998,18(1):47-48.
- [6] 赵晓斌,何炳. β -环糊精高聚物对芳香类化合物包络吸附性能研究[J].功能高分子学报,1994,7(2):148-152.