

非水体系中大孔交联酰胺基树脂的吸附热力学*

黄贱苟¹ 徐满才^{1,2} 李海涛¹ 史作清² 何炳林²¹ 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081;² 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 南开大学高分子化学研究所, 天津 300071)

摘要 合成了大孔交联聚(*N*-甲基-*N*-对乙烯基苄基乙酰胺)树脂, 测定了树脂对环己烷溶液中苯酚的吸附等温线, 根据热力学函数关系计算了等量吸附焓、吉布斯吸附自由能和吸附熵, 推测吸附过程为氢键吸附。同时, 通过比较树脂对环己烷溶液中苯酚和邻硝基苯酚的吸附性能的差别, 进一步论证了大孔交联聚(*N*-甲基-*N*-对乙烯基苄基乙酰胺)树脂在非水体系中酚类物质的吸附是基于氢键作用的机理。

关键词: 大孔交联聚(*N*-甲基-*N*-对乙烯基苄基乙酰胺)树脂, 非水体系, 酚类, 氢键, 吸附机理

中图分类号: O642, O647

20世纪50年代, 在聚酰胺的层析研究中, 针对聚酰胺对酚类物质的吸附机理, 曾提出过氢键吸附理论^[1]。80年代末, Payne等^[2]研究了非水体系中大孔交联聚丙烯酸酯系树脂对含有氢供体的有机物的氢键吸附。近年来, 史作清、徐满才等^[3-5]对氢键吸附进行了系统的研究。但是到目前为止, 大多数有关氢键吸附的研究是在水体系中进行的^[6-8]。为此, 我们合成了一种带酰胺功能基的吸附树脂, 研究了它对环己烷溶液中酚类物质的吸附热力学性能及吸附机理。

1 实验部分

1.1 试剂

氯甲基化聚苯乙烯树脂由南开大学和成科技发展有限公司提供(交联度为6%, 氯含量为 $3.95\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 甲胺水溶液、苯酚、邻硝基苯酚均为化学纯试剂(甲胺含量为25%~30%, 苯酚使用前重蒸一次), 苯、乙酸酐、环己烷均为分析纯试剂。

1.2 大孔交联聚(*N*-甲基-*N*-对乙烯基苄基乙酰胺)树脂的合成^[9]

在装有温度计、回流冷凝管和电动搅拌器的三颈瓶中, 加入溶胀好的氯甲基化聚苯乙烯树脂30g、甲胺60mL, 搅拌反应12h以上, 过滤, 乙醇抽提10h, 晾干得大孔交联聚(*N*-对乙烯基苄基甲胺),

简记为PSt-CH₂NHCH₃。

将23g干燥的PSt-CH₂NHCH₃、80mL苯和25mL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, 回流反应10h以上, 冷却过滤, 乙醇抽提10h, 干燥得大孔交联聚(*N*-甲基-*N*-对乙烯基苄基乙酰胺)树脂, 简记为PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃。

1.3 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃树脂的结构表征

参考文献[10], 测定PSt-CH₂NHCH₃的残余氯含量。参考文献[11], 分别测定PSt-CH₂NHCH₃和PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃树脂的弱碱交换容量。

1.4 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃树脂对环己烷溶液中酚类物质的吸附等温线的测定

准确称取一定量的PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃树脂于具塞锥形瓶中, 加入一定量一系列的不同浓度的苯酚(或邻硝基苯酚)的环己烷溶液, 置于恒温振荡器中恒温振荡20h以上, 使吸附达到平衡。用紫外可见分光光度计测定残液中苯酚的浓度 c , 根据下式计算其吸附量:

$$q = 10^{-3}(c_0 - c)V/m \quad (1)$$

式中 q 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_0 , c 分别为吸附前和吸附后溶液中酚的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为吸附液的体积(mL), m 为树脂质量(g)。分别作出树脂在288、296、303、308和313K的吸附等温线(图1)。

2002-06-14收到初稿, 2002-08-19收到修改稿。联系人: 徐满才(E-mail: xu-mc@yahoo.com.cn)。*国家自然科学基金(29974015)

资助项目

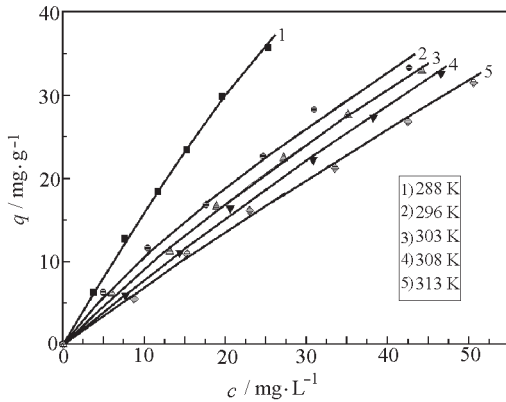


图1 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃树脂对环己烷溶液中苯酚的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of phenol by PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ resin from cyclohexane solution

q : adsorption quantity; c : equilibrium concentration

2 结果与讨论

2.1 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃树脂的结构确定

甲胺化反应后测得树脂的残余氯含量为 $0.63 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 弱碱交换量为 $3.30 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 乙酰化反应后测得树脂的弱碱交换量为 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.

2.2 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃树脂对环己烷溶液中苯酚的吸附等温线

从图 1 可以看出, 吸附等温线都是 I 型吸附等温线, 且随着温度的升高, 吸附量降低, 说明吸附是

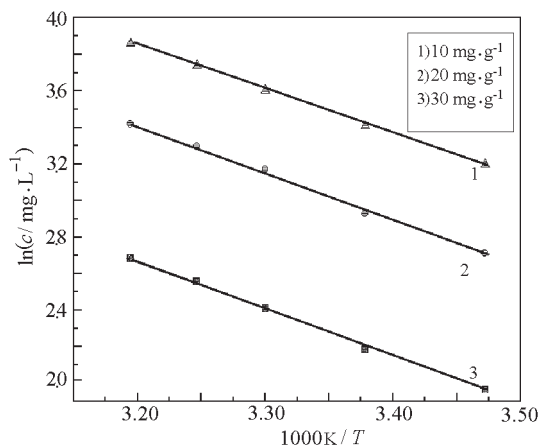


图2 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃树脂对环己烷溶液中苯酚的吸附等量线

Fig. 2 Adsorption isosters of phenol by PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ resin from cyclohexane solution

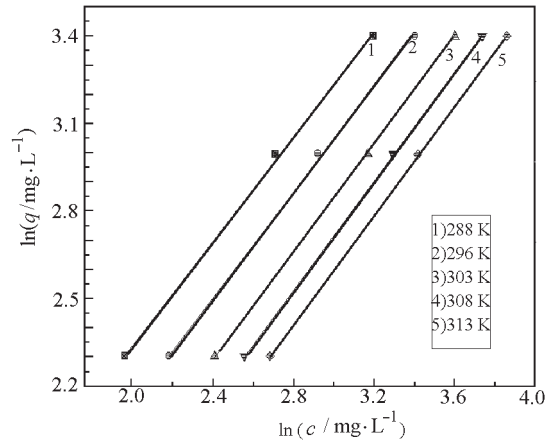


图3 吸附量与平衡浓度的关系

Fig. 3 Adsorption quantity vs equilibrium concentration

放热过程^[11]. 以 $\ln c$ 对 $1/T$ 作图得吸附等量线如图 2. $\ln c$ 与 $1/T$ 呈良好线性关系. 根据 Clausius-Clapeyron 方程可得

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

式中 c 为吸附平衡时的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), T 为绝对温度 (K), R 为理想气体常数, ΔH 为等量吸附焓 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), K 为常数. 用线性回归法求出各吸附量所对应的斜率 k , 然后计算出不同吸附量时环己烷溶液中的苯酚的微分吸附焓 ΔH .

根据 Freundlich 方程^[11]可写出

$$\ln q = (1/n) \ln c + \ln K \quad (3)$$

式中 q 为吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K 、 n 均为常数; c 为吸附平衡时的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 以 $\ln q$ 对 $\ln c$ 作图如图 3. 用线性回归法求出各条直线所对应的斜率, 便可以求出常数 n , 再根据吸附自由能公式^[12]

$$\Delta G = -RT \int_0^a N \frac{da}{a} \quad (4)$$

在浓度较低时, 可以改写为

$$\Delta G = -RT \int_0^x q \frac{dx}{x} \quad (5)$$

结合 Freundlich 方程可以推出吸附自由能公式^[13]为

$$\Delta G = -nRT \quad (6)$$

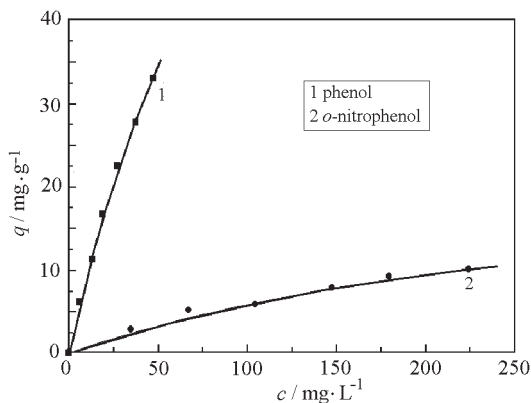
计算出吸附自由能. 其中 ΔG 为吸附吉布斯自由能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), n 为常数. 由 ΔG 和 ΔH 计算出 ΔS . 所得的各热力学函数数据如表 1.

从表 1 可看出下述结果. (1) ΔH 小于 0, 表明吸附过程是放热的, 与文献一致. 且 ΔH 的绝对值随着吸附量的增加逐渐降低. 这可以从两方面进行

表 1 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ 树脂对环己烷溶液中苯酚的吸附热力学参数Table 1 Thermodynamics parameters of phenol adsorbed by PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ from cyclohexane solution

q mg · g ⁻¹	ΔH kJ · mol ⁻¹	ΔG /kJ · mol ⁻¹					ΔS /J · K ⁻¹ · mol ⁻¹				
		288 K	296 K	303 K	308 K	313 K	288 K	296 K	303 K	308 K	313 K
10	-27.24	-3.19	-3.09	-2.94	-2.72	-2.64	-83.51	-81.59	-80.20	-79.61	-78.59
20	-26.44	-3.19	-3.09	-2.94	-2.72	-2.64	-80.73	-78.89	-77.56	-77.01	-76.04
30	-24.81	-3.19	-3.09	-2.94	-2.72	-2.64	-75.07	-73.38	-72.18	-71.72	-70.83

解释: 吸附量与树脂吸附位点的覆盖度 (θ) 是成正比的, 覆盖度越大, 吸附量也越大. 在吸附开始时 ($\theta=0$), 苯酚分子首先吸附在树脂吸附中心能量最高的吸附位点上, 放出的热量最大. 随着 θ 的增加, 高能量的吸附位点逐渐被占据, 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, 此时放出的热量减少. 另外, 由于苯酚分子偶极矩的存在, 苯酚分子在树脂的吸附位点上进行定向排列, 随着 θ 的增加, 这些定向排列的苯酚分子之间有排斥作用, 从而对后来吸附的苯酚分子的吸附产生同样的影响. 在实验浓度范围内, 环己烷溶液中苯酚的微分吸附焓在 20 ~ 30 kJ · mol⁻¹ 之间, 这一数值比范德华力大, 在氢键的键能的范围 (8 ~ 50 kJ · mol⁻¹) 之内^[14]. 吸附过程中可排除形成离子键、共价键和配位键的可能, 疏水作用也不存在, 因此可以判断 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ 树脂是通过氢键作用吸附苯酚的. (2) ΔG 为一个绝对值不大的负值, 说明吸附过程有可能自发进行. (3) ΔS 为负值, 说明苯酚分子限制在树脂吸附位点上的二维运动, 质点数减少, 整个体系的变得更为有序.

图 4 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ 树脂对环己烷溶液中酚类的吸附等温线 ($T = 303$ K)Fig. 4 Adsorption isotherms of phenols by PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ resin from cyclohexane solution ($T = 303$ K)

2.3 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ 树脂对环己烷溶液中两种酚的吸附等温线的比较

图 4 是 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ 树脂对环己烷溶液中苯酚与邻硝基苯酚的吸附等温线. 图 4 表明, 在平衡浓度相同时, PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ 树脂对邻硝基苯酚的吸附量远小于对苯酚的吸附量. 这是因为: 邻硝基苯酚存在分子内氢键^[14], 降低了 PSt-CH₂N(CH₃)COCH₃ 树脂与其形成氢键的能力. 这从另一个角度论证了氢键吸附的机理.

References

- Carelli, V.; Liquori, A. M.; Mele, A. *Nature*, **1955**, *176*: 70
- Payne, G. F.; Payne, N. N.; Ninomiya, Y. K.; Shuler, M. L. *Sep. Sci. Technol.*, **1989**, *24*: 457
- Xu, M. C.; Xu, M. C.; Shi, Z. Q.; Liu, J. X.; Shi, R. F.; He, B. L. *Chinese. J. React. Polym.*, **2000**, *9*(1): 47
- Xu, M. C.; Xu, M. C.; Shi, Z. Q.; Liu, J. X.; Shi, R. F.; He, B. L. *Chinese. J. React. Polym.*, **2000**, *9*(1): 42
- Xu, M. C.; Yao, S. J.; Zeng, Y.; Zhang, S. *Acta. Sci. Nat. Univ. Norm. Hunan*, **1998**, *21*(2): 42 [徐满才, 姚似锦, 曾盈, 张尚. 湖南师范大学自然科学学报 (*Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao*), **1998**, *21*(2): 42]
- Xu, M. C.; Shi, Z. Q.; Xie, X. L.; Xu, M. C.; Zeng, Y.; Liang, L. Y.; He, B. L. *Chinese. J. React. Polym.*, **2000**, *9*(1): 10
- Shi, Z. Q.; Xu, M. C.; Lin, X.; Xu, M. C.; Fan, Y. G.; He, B. L. *Chinese. J. React. Polym.*, **2000**, *9*(1): 34
- Zeng, Y. L.; Xu, M. C.; Zhu, A. L.; Zeng, Y. *Ion Exchange and Adsorption*, **2001**, *17*: 110 [曾佑林, 徐满才, 朱爱玲, 曾盈. 离子交换与吸附 (*Lizi Jiaohuan Yu Xifu*), **2001**, *17*: 110]
- Zeng, Z. Q. *Experiments of organic chemistry*, Beijing: Higher Education Press, 1993: 146 [曾昭琼. 有机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1993: 146]
- Wu, C. P.; Zhou, C. H.; Li, F. X. *Experiments of polymer chemistry*. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1987: 200 [吴承佩, 周彩华, 栗方星. 高分子化学实验. 合肥: 安徽科技出版社, 1987: 200]
- He, B. L.; Huang, W. Q. *Ion exchange and adsorptive resin*. Shanghai: Shanghai Science and Education Press, 1995: 126, 394, 398 [何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂. 上海: 上海科技教育出版社, 1995: 126, 394, 398]

- 12 Daniel, S. G. *Frans. Faraday Soc.*, **1951**, **47**: 1345
13 Bull, H. B. *Biochem. Biophys. Acta*, **1956**, **19**: 464
14 Wang, Q. W. ; Yang, Y. H. ; Gao, H. B. Problems on hydrogen bond in organic chemistry. Tianjin: Tianjin Univesity Press, 1993: 15 [王庆文, 杨玉恒, 高鸿宾. 有机化学中的氢键问题. 天津: 天津大学出版社, 1993: 5]

Adsorption Thermodynamics of Macroporous Cross-linked Poly(*N*-methyl- *N*-*p*-vinylbenzylacetamine) Resin for Phenols from Non-aqueous System*

Huang Jian-Gou¹ Xu Man-Cai^{1,2} Li Hai-Tao¹ Shi Zuo-Qing² He Bing-Lin²

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081;

² The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The title resin was synthesized and the adsorption isotherms of phenol from cyclohexane solution were measured. Values of isosteric adsorption enthalpy, adsorption Gibbs free energy and adsorption entropy were calculated. These values implied a hydrogen-bonding adsorption mechanism. Furthermore, difference of adsorption property for phenol and *o*-nitrophenol from cyclohexane solution was studied, and the result was in accordance with the hydrogen-bonding mechanism.

Keywords: Macroporous cross-linked poly(*N*-methyl- *N*-*p*-vinylbenzylacetamine) resin, Non-aqueous system, Phenols, Hydrogen-bonding, Adsorption mechanism

Received: June 14, 2002; Revised: August 19, 2002. Correspondent: Xu Man-Cai (E-mail: xu_mc@yahoo.com.cn). * The Project Supported by NSFC(29974015)

本刊荣获中国科协优秀期刊三等奖

在第三届中国科学技术协会优秀科技期刊评奖活动中,《物理化学学报》获得优秀期刊三等奖。在此,我们衷心感谢广大作者、读者对我刊工作的大力支持和关怀。