

文章编号: 1007- 2985(2007)06- 0096- 06

2 酰胺基树脂的合成及其对茶多酚的吸附热力学^{*}

周 芸^{1,2}, 胡俐萍¹, 徐满才¹

(1. 湖南师范大学化学化工学院, 湖南 长沙 410081; 2. 湘南学院化学与生命科学系, 湖南 郴州 423000)

摘 要: 用大孔交联氯甲基化聚苯乙烯分别与己内酰胺和尿素发生功能基化反应, 合成大孔交联聚(N- 对乙 烯基苄基己内酰胺) 和大孔交联聚(N- 对乙 烯基苄基脲) 2 种树脂. 通过静态吸附试验, 测定了这 2 种酰胺基树脂对水溶液中茶多酚的吸附等温线, 发现所有的吸附等温线都符合 Freundlich 吸附等温方程. 结果表明: 聚(N- 对乙 烯基苄基脲) 对水溶液中茶多酚的吸附亲和性相对聚(N- 对乙 烯基苄基己内酰胺) 更大. 根据热力学函数关系计算等量吸附焓、Gibbs 吸附自由能和吸附熵, 表明 2 种酰胺基树脂对水溶液中茶多酚的吸附均为吸热、熵增的物理吸附过程; 同时, 聚(N- 对乙 烯基苄基脲) 对水溶液中茶多酚的吸附相对聚(N- 对乙 烯基苄基己内酰胺) 有更低的吸附自由能变, 较高的吸附焓变和熵变.

关键词: 酰胺基树脂; 吸附; 茶多酚; 热力学

中图分类号: O642

文献标识码: A

茶多酚(Tea Polyphenols TP), 又名茶单宁, 是一类多羟基酚类有机物. 因其具有良好的供氢能力, 使其成为性能优良的自然抗氧化剂. 现代研究表明, 茶多酚不仅是一种新型的天然、高效、安全的抗氧化剂, 而且具有抗衰老、抗肿瘤和辐射, 预防癌症, 降低血糖血脂, 预防肝脏及冠状动脉粥样硬化, 捕集体内自由基等多方面的药理功能^[1]. 茶多酚研究发展于 20 世纪 80 年代, 90 年代形成高潮, 其应用领域在不断开拓. 对于茶多酚的提纯和应用研究目前仍处于热门阶段. 茶多酚的提取方法主要有沉淀法, 萃取法, 吸附分离法^[2]. 沉淀法在提取过程中需要调节酸碱度, 使部分多酚类物质因氧化而被坏, 影响了有效成分含量; 萃取法因要多次使用有机溶剂氯仿等, 工艺复杂繁琐, 提取率和有效成分含量低, 成本高, 其安全性差^[3]; 而吸附分离法因具有工艺简单, 提纯效率高等诸多优点而被广泛应用于天然产物的提取和纯化中^[4].

笔者以大孔氯甲基聚苯乙烯为参照, 合成 2 种含酰胺功能基的大孔吸附树脂, 比较研究它们对水溶液中茶多酚的吸附性能, 探讨了吸附过程中的吸附热力学.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯甲基化聚苯乙烯树脂(南开大学提供, 交联度 6%, 氯质量分数 17%, 简记为 PSt(CH₂Cl); 茶多酚(安徽华宝生物有限责任公司, TP 质量分数为 98%, CAF ≤1%); 己内酰胺、尿素等试剂均为分析纯试剂.

D- 8401WZ 型电动搅拌器; 电接点式玻璃水银温度计; 索氏提取器; ZK- 82A 型真空干燥箱; 比表面分析仪; SHA- B 恒温振荡器(常州国华电器有限公司); PE- lambda- 17 紫外可见分光光度计. 其它常用仪器.

1.2 大孔交联聚(N- 对乙 烯基苄基己内酰胺) 树脂的合成

参照文献[5], 在装有回流冷凝管、温度计和电动搅拌器的 250 mL 三颈圆底烧瓶中加入 6 g 氯甲基聚苯乙烯(简记为 PSt- CH₂Cl) 和 40 mL 甲苯, 溶胀过夜. 加入己内酰胺 10 g, 氯化钾 4 g, 50% NaOH 水溶液 10

* 收稿日期: 2007- 06- 01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20474015); 湖南省教育厅重点研究项目(04A029)

作者简介: 周 芸(1968-), 女, 湖南师范大学化学化工学院硕士生, 湘南学院化学与生命科学系副教授, 主要从事有机合成研究

通讯作者: 徐满才, E- mail: xu. mc@ yahoo. com. cn.

g, 25% 四丁基季铵碱溶液 5 g, 控制温度 70~ 80 °C 下搅拌反应 24 h 以上. 冷却, 倾入 200 mL 水中, 搅拌后静置, 待沉降后换水洗至中性无氯离子, 再用乙醇抽提 12 h 以上, 真空 60 °C 下干燥 8 h, 置于干燥器中冷却备用, 得大孔交联聚(N- 对乙烯基苄基己内酰胺) 简记为 PSt- CH₂- ε- Cl, 如图 1 所示.

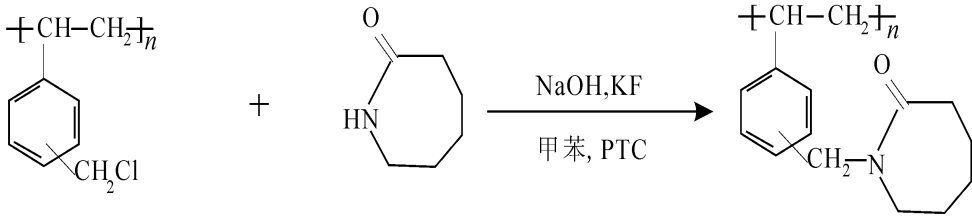


图 1 PStCH₂- ε- Cl 合成示意图

Fig. 1 Synthesis of PStCH₂- ε- Cl

1.3 大孔交联聚(N- 对乙烯基苄基脲) 树脂的合成

用 1.2 同样方法, 将己内酰胺换成尿素, 合成大孔交联聚(N- 对乙烯基苄基脲) 树脂, 简记为 PSt- CH₂Ur, 如图 2 所示.

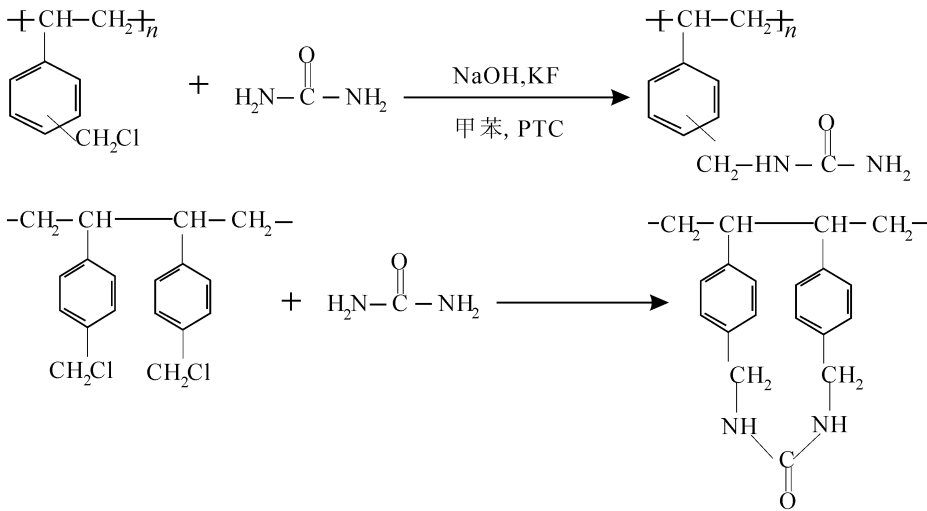


图 2 PStCH₂- Ur 合成示意图

Fig. 2 Synthesis of PStCH₂- Ur

1.4 2 种酰胺基树脂的结构表征

1.4.1 树脂残余氯质量分数的测定 参考文献 [6], 测定 2 树脂的残余氯质量分数.

1.4.2 树脂的比表面积和孔径分布的测定 采用 BET 比表面积分析仪对树脂的比表面积和孔径分布进行测定.

1.5 2 种酰胺基树脂的吸附性能测定

1.5.1 茶多酚标准曲线的建立 按文献 [7] 酒石酸亚铁比色法测定茶多酚质量分数.

准确称取 0.500 0 g 茶多酚以重蒸水定容配成 500 mL 溶液为母液, 质量浓度为 1 000 mg/L. 按酒石酸亚铁比色法分别取母液再配成质量浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50 mg/L 的茶多酚标准溶液, 并用 PE- λ- 17 紫外可见分光光度计测定其吸收度值. 从而绘制出茶多酚的 A- C 工作曲线.

1.5.2 2 种酰胺基树脂对水溶液中茶多酚的吸附等温线的测定 准确称取一定量的树脂于具塞锥形瓶中, 并加入一定量的一系列不同浓度的茶多酚水溶液, 置于恒温振荡器中恒温振荡, 使吸附达到平衡, 用 PE- λ- 17 型紫外可见分光光度计在 540 nm 处测定吸附后茶多酚水溶液的吸收度值, 求出吸附达到平衡后茶多酚的质量浓度 C, 根据下式计算其吸附量:

$$q = 10^{-3} (C_0 - C) V / m. \tag{1}$$

其中: q 为吸附量(mg/g); C₀, C 分别为吸附前和吸附后水溶液中茶多酚的质量浓度(mg/L); V 为吸附液的体积(mL); m 为树脂质量(g). 以平衡浓度 C 为横坐标, 吸附量 q 为纵坐标, 作出树脂在不同温度下对水溶液中茶多酚的吸附等温线.

2 结果与讨论

2.1 PStCH₂-ε-CLt 树脂和 PStCH₂-Ur 树脂的结构确定

2.1.1 树脂的残余氯含量 PStCH₂Cl 发生酰胺化反应后测得 PStCH₂-ε-CLt 树脂残余氯质量分数为 1.8%, PStCH₂-Ur 树脂残余氯质量分数为 2.5%, 说明酰胺化反应进行得比较完全。

2.1.2 树脂的比表面积和孔径的分布 表 1 为 PStCH₂Cl, PStCH₂-ε-CLt 和 PStCH₂-Ur 树脂的比表面积、平均孔径和孔容。

表 1 PStCH₂Cl, PStCH₂-ε-CLt 和 PStCH₂-Ur 树脂的比表面积平均孔径和孔容

Table 1 The Specific Area, Average Pore Width and Porosity of PStCH₂Cl, PStCH₂-ε-CLt and PStCH₂-Ur

树脂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径(A)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
PStCH ₂ Cl	27.31	239.80	0.16
PStCH ₂ -ε-CLt	38.47	367.58	0.35
PStCH ₂ -Ur	323.60	64.31	0.52

从表 1 可以看出, 功能基化后的 PStCH₂-ε-CLt 树脂的比表面积 38.47 m²/g, 比基质树脂 PStCH₂Cl 比表面积 27.31 m²/g 略有增大, 而 PStCH₂-Ur 树脂的比表面积为 323.60 m²/g, 远远大于 PStCH₂-ε-CLt 的比表面积。同时, 基质树脂 PStCH₂Cl 经功能化后, 孔容也相应增大。说明树脂在实行功能化表面改性的同时, 在这里也改善了树脂的孔结构, 提高了比表面积和孔容。

2.2 树脂的吸附性能

2.2.1 茶多酚溶液标准曲线的绘制 按照酒石酸亚铁比色法用 PE-λ-17 型紫外可见光谱仪测定茶多酚标准溶液在 540 nm 处的吸收度 A, 以吸收度值 A 对质量浓度 C (mg/L) 作图, 得到茶多酚溶液的标准曲线(如图 3)所示。采用最小二乘法拟合曲线, 得到标准曲线方程:

$$A = 0.00935C + 0.0042, R = 0.99998. \quad (2)$$

由图 3 可见, 当茶多酚溶液的质量浓度在 0~100 mg/L 范围内, 工作曲线的线性很好, 可以用于定量分析中。

2.2.2 原料树脂与 2 种酰胺基树脂对水溶液中茶多酚的吸附等温线 图 4 是 PStCH₂Cl, PStCH₂-ε-CLt, PStCH₂-Ur 这 3 种树脂在 293 K 时对水溶液中茶

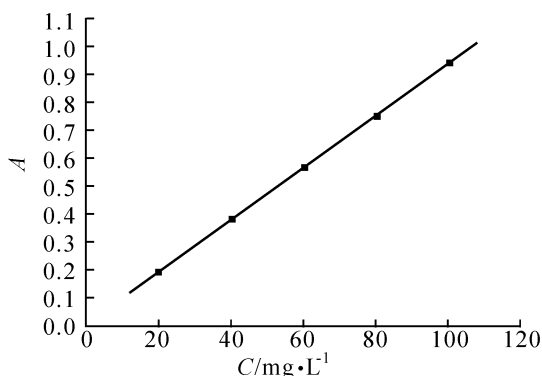
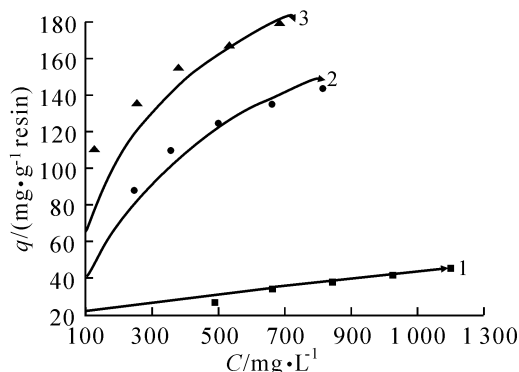


图 3 茶多酚水溶液的标准曲线

Fig. 3 The Standard Curve of the TP Aqueous Solution



1—PStCH₂Cl; 2—PStCH₂-ε-CLt; 3—PStCH₂-Ur (T = 293 K)

图 4 3 种树脂对水溶液中茶多酚的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption Isotherms at 293 K for TP by the Three Resins From Aqueous Solution

多酚的吸附等温线。从图 4 可以看出, 在研究的浓度范围内 3 种树脂对水溶液中茶多酚的吸附能力为 PStCH₂-Ur > PStCH₂-ε-CLt > PStCH₂Cl, 且 2 种合成树脂都比原料树脂的吸附量要大得多。众所周知, 吸附剂的吸附性能不仅与吸附剂的比表面积和孔结构有关, 而且与吸附剂表面的化学、物理性质有关。PSt-CH₂Cl 是弱极性的, 其对水溶液中茶多酚吸附的主要推动力是 π-π 作用和范德华力, 在 PSt-CH₂Cl 上引入功能基合成的 PSt-CH₂-ε-CLt 和 PSt-CH₂Ur 树脂, 一是分子的极性加大, 二是树脂结构中都含有酰胺基, 酰胺基可与茶多酚的羟基之间形成氢键^[8-9], 这样就加大了它们对茶多酚的吸附作用力, 所以茶多酚在 PSt-CH₂-ε-CLt 和 PSt-

CH₂Ur 树脂上的吸附量较在 PSt-CH₂Cl 上要大很多。又由于树脂 PStCH₂-Ur 的比表面积和孔径又要大于 PStCH₂-ε-Clt 树脂, 同时 PSt-CH₂Ur 较之有更多的极性功能基, 极性更大^[10]。故在相同平衡浓度下, PSt-CH₂Ur 对茶多酚的吸附量要高于 PSt-CH₂-ε-Clt。

2.2.3 2 种功能化合成树脂对水溶液中茶多酚的吸附等温线 图 5—6 分别为 PStCH₂-ε-Clt、PStCH₂-Ur 树脂对水溶液中茶多酚的吸附等温线。

由图 5—6 可以看出, 这些吸附等温线都是 I 型吸附等温线, 且随着温度的升高, 吸附量增加, 说明该吸附过程为吸热过程。

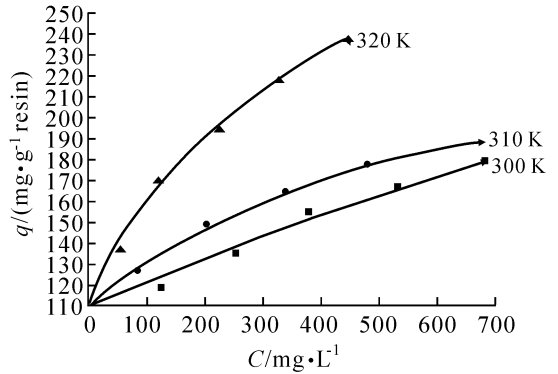
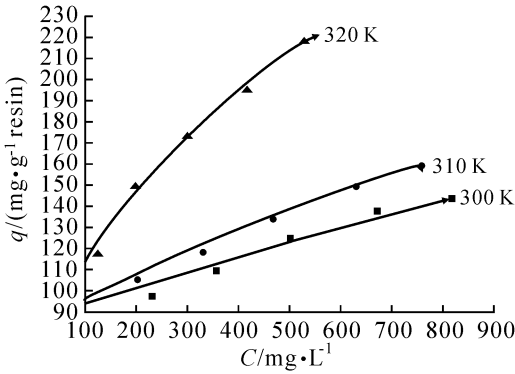


图 5 PStCH₂-ε-Clt 对水中茶多酚的吸附等温线

图 6 PStCH₂-Ur 对水中茶多酚的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption Isotherms of TP by PStCH₂-ε-Clt Resin from Aqueous Solution

Fig. 6 Adsorption Isotherms of TP by PStCH₂-Ur Resin from Aqueous Solution

根据 Freundlich 等温方程^[11]:

$$\ln q = (1/n) \ln C + \ln K \tag{3}$$

其中: q 为吸附量(mg/g); K , n 为常数; C 为吸附平衡时的平衡浓度(mg/L), 对实验测得 2 种合成树脂的吸附等温线图 5 和图 6 进行了拟合, 即以 $\ln q$ 对 $\ln C$ 作图, 如图 7 和图 8 所示, 发现实验数据与拟合曲线十分吻合。得到的线性回归方程、常数 n 以及相关系数 R 等见表 2。由表 2 可知, PStCH₂-ε-Clt、PStCH₂-Ur 树脂对水溶液中茶多酚的吸附等温线用 Freundlich 方程进行拟合, 相关系数 R 基本都大于 0.99, 说明用 Freundlich 方程对其进行拟合是可信的。因此, 可以由 Freundlich 方程中的参数 n 值来计算树脂在各温度下对茶多酚的吸附自由能。同时, 常数 n 均大于 1, 说明吸附是优惠吸附, PStCH₂-Ur 对水溶液中茶多酚的吸附过程中 n 值大于 PStCH₂-ε-Clt 对应的 n 值, 表明 PStCH₂-Ur 对水溶液中茶多酚的吸附亲和性相对 PStCH₂-ε-Clt 要强。

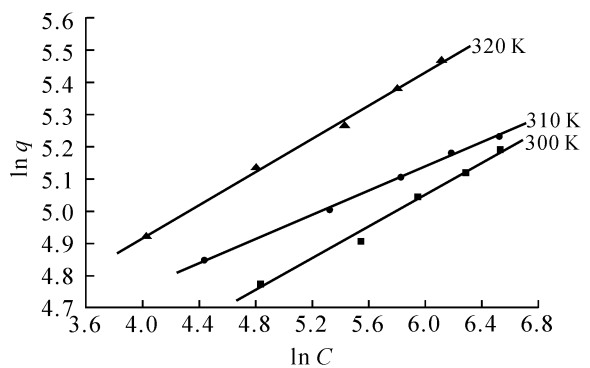
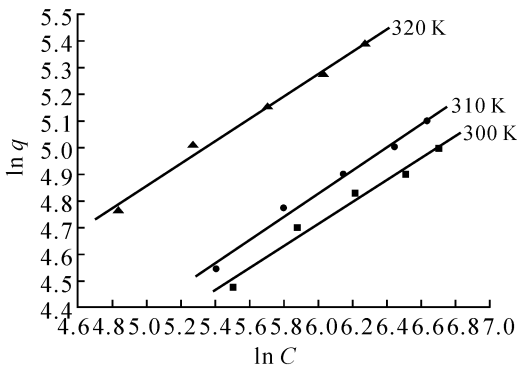


图 7 PSt-CH₂-ε-Clt 对水中茶多酚的吸附量与平衡浓度的关系

图 8 PStCH₂-Ur 对水中茶多酚的吸附量与平衡浓度的关系

Fig. 7 Adsorption Quantity vs Equilibrium Concentration of TP by PSt-CH₂-ε-Clt Resin from Aqueous Solution

Fig. 8 Adsorption Quantity vs Equilibrium Concentration of TP by PStCH₂-Ur Resin from Aqueous Solution

表 2 树脂吸附水溶液中茶多酚的 Freundlich 等温回归方程

Table 2 The Regression Equation for Freundlich Isotherms of TP onto the Two Resins from Aqueous Soution

Adsorbents	T/ K	Regression equation	n	R
PSt- CH ₂ - ε- CL	300	ln q= 0. 413 9ln C+ 2. 230 5	2. 42	0. 988 8
	310	ln q= 0. 433 4 ln C+ 2. 225 9	2. 31	0. 994 5
	320	ln q= 0. 419 7ln C+ 2. 757 0	2. 38	0. 995 5
PSt- CH ₂ Ur	300	ln q= 0. 246 6ln C+ 3. 572 1	4. 06	0. 994 6
	310	ln q= 0. 188 6ln C+ 4. 008	5. 30	0. 999 3
	320	ln q= 0. 258 4ln C+ 3. 884	3. 87	0. 998 5

对图 7—8 中的吸附等温线作等吸附量下 ln C 对 1/T 图, 得吸附等量线如图 9—10. 可以发现 ln C 与 1/T 呈良好线性关系, 根据 Clausius-Clapeyron 方程可得:

$$\ln C = \Delta H / (RT) + K. \tag{4}$$

其中: C 为吸附平衡时的平衡浓度(mg/L); T 为绝对温度(K); R 为理想气体常数, ΔH 为等量吸附焓(kJ/mol); K 为常数. 用线性回归法求出不同等吸附量时 2 种树脂对水溶液中茶多酚的等量吸附焓 ΔH.

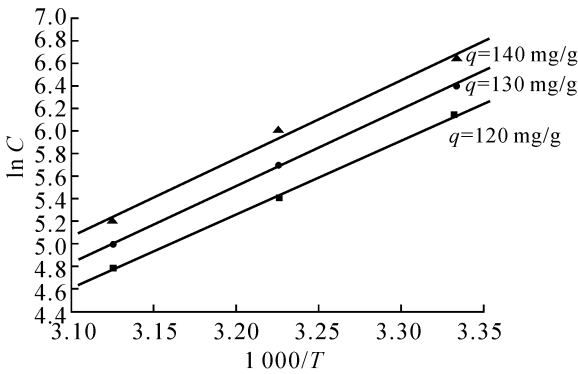


图 9 PStCH₂- ε- CL 对水中茶多酚的吸附等量线

Fig. 9 Adsorption Isosters of TP by PStCH₂- ε- CL

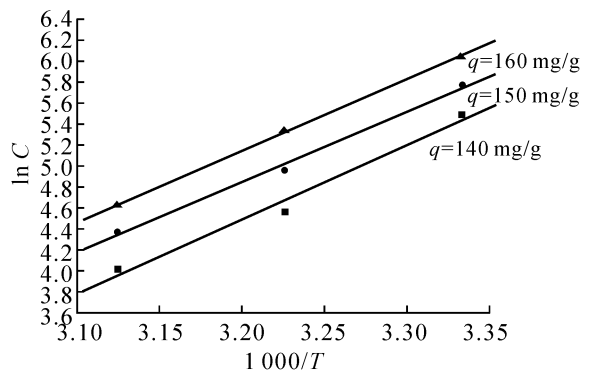


图 10 PStCH₂- Ur 对水中茶多酚的吸附等量线

Fig. 10 Adsorption Isosters of TP by PStCH₂- Ur

Resin from Aqueous Soution
由吸附自由能计算式^[12]

$$\Delta G = - nRT \tag{5}$$

计算出吸附自由能. 其中: ΔG 为 Gibbs 自由能(kJ/mol); n 为 Freundlich 等温吸附方程中常数 n; R 为理想气体常数; T 为绝对温度(K). 并由 ΔG 和 ΔH 的关系式

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \tag{6}$$

可计算出吸附焓 ΔS. 所得各热力学函数数据列于表 3.

表 3 PSt- CH₂- ε- CL 和 PSt- CH₂Ur 树脂对水溶液中茶多酚的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic Parameters of TP Adsorbed by PSt- CH₂- ε- CL and PSt- CH₂Ur from Aqueous Solution

	q/ (mg•g ⁻¹)	ΔH/ (kJ•mol ⁻¹)	ΔG/(kJ•mol ⁻¹)			ΔS/(J•K ⁻¹ •mol ⁻¹)		
			300 K	310 K	320 K	300 K	310 K	320 K
PSt- CH ₂ - ε- CL	120	54. 18	- 6. 03	- 5. 95	- 6. 33	200. 1	194	189. 1
	130	56. 42	- 6. 03	- 5. 95	- 6. 33	208. 2	201. 2	196. 1
	140	57. 59	- 6. 03	- 5. 95	- 6. 33	212. 1	205	199. 8
PSt- CH ₂ Ur	140	60. 41	- 10. 12	- 13. 65	- 10. 29	235. 1	238. 9	220. 9
	150	57. 09	- 10. 12	- 13. 65	- 10. 29	224. 0	228. 2	210. 6
	160	57. 83	- 10. 12	- 13. 65	- 10. 29	226. 5	230. 6	212. 9

从表 3 中树脂的吸附热力学参数可以得到下述结论: (1) ΔG 均为负值, 负的自由能体现了吸附质倾向于从溶液中吸附到吸附剂的表面, 吸附是一种自发过程. PSt- CH₂Ur 吸附茶多酚的自由能变化的绝对

值大于 $\text{PSt-CH}_2\text{-}\epsilon\text{-CLt}$ 树脂对应的自由能变化值,表明 $\text{PSt-CH}_2\text{Ur}$ 树脂对茶多酚的亲合力更强.同时, ΔG 在 $-20\sim 0\text{ kJ/mol}$ 范围内,说明吸附过程是物理吸附.(2) ΔH 均为正值,表明吸附是一个吸热过程.这与一般的吸附为放热过程不同,这是因为树脂自水溶液中吸附茶多酚时,原树脂上的水就要被茶多酚置换下来,吸附茶多酚时是放热的,而水的解析是需要吸热的,由于茶多酚分子比水分子大得多,吸附一分子的茶多酚需要解析许多分子水,导致吸附过程需要吸收热量,使吸附焓大于 0. $\text{PSt-CH}_2\text{Ur}$ 吸附茶多酚的吸附焓变大于 $\text{PSt-CH}_2\text{-}\epsilon\text{-CLt}$ 树脂的,进一步表明 $\text{PSt-CH}_2\text{Ur}$ 树脂更易于吸附水溶液中的茶多酚.同时, ΔH 的值在 $50\sim 62.8\text{ kJ/mol}$ 范围内,表明吸附过程是物理吸附.(3) ΔS 均为正值,这也与一般的吸附不同,一般的吸附过程熵变小于 0,而在这里吸附熵变大于 0.这是因为吸附过程为溶质被吸附而引起溶剂脱附,溶质被吸附使得体系熵变减小,溶剂脱附导致体系熵变增加,整个过程的熵变是两者综合作用的结果.由于吸附自由能较大,吸附趋势较强,因而可以预见其总的熵变大于 0,由于茶多酚的吸附和水的解析是两个相反的熵变过程,对于吸附茶多酚这样的大分子将引起过多的水分子脱附,从而使总的熵变大于 0. $\text{PSt-CH}_2\text{Ur}$ 对茶多酚的吸附熵变较 $\text{PSt-CH}_2\text{-}\epsilon\text{-CLt}$ 的略大,也表明 $\text{PSt-CH}_2\text{Ur}$ 树脂更易于吸附水溶液中的茶多酚.

参考文献:

- [1] TANG Y F, ZHANG M L, FANG B, et al. Anti-Microbial Activities of Tea Polyphenol [J]. Journal of Zhejiang Forestry College, 2005, (5): 553- 557.
- [2] 贡长生. 茶多酚的提取和应用研究进展 [J]. 现代化工, 1999, 19(3): 14- 16.
- [3] 王梅, 张盛, 李慕玲, 等. 树脂法提取茶多酚的研究 [J]. 离子交换与吸附, 1998, 14(5): 428- 433.
- [4] 姜绍通, 董新昕, 黄静. PA、H103 及 XAD-4 树脂在茶多酚吸附工艺中的特性研究 [J]. 食品科学, 2003, 24(12): 40- 43.
- [5] ZENG Z Q. Experiments of Organic Chemistry [M]. Beijing: Education Press, 1993.
- [6] WU C P, ZHOU C H, LI F X. Experiments of Polymer Chemistry [M]. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1987.
- [7] Standard of China GB8313- 87 [S].
- [8] 王庆文, 杨玉恒, 高鸿宾. 有机化学中的氢键问题 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1993.
- [9] 魏瑞霞, 陈金龙, 陈连龙, 等. 2- 噻吩乙酸在 3 种树脂上的吸附行为研究 [J]. 高分子学报, 2004, (4): 471- 476.
- [10] 唐课文, 周春山, 钟世安, 等. 聚酰胺树脂对茶多酚和咖啡因吸附选择性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(1): 143- 145.
- [11] CARMO A M, HUNDAL L S, THOMPSON M L. Sorption of Hydrophobic Organic Compounds by Soil Materials: Application of Unit Equivalent Freundlich Coefficients [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(20): 4 363.
- [12] 黄贱苟, 徐满才, 李海涛, 等. D301 树脂对酚类的吸附热力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 37- 42.

Synthesis and Adsorption Thermodynamics of Tea Polyphenols onto Two Polymeric Adsorbents with Amide Groups

ZHOU Yun^{1,2}, HU Li-ping¹, XU Ma- cai¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China; 2. Department of Chemistry and Biological Science, Xiangnan University, Chenzhou 423000, China)

Abstract: Two polymeric adsorbents, $\text{PSt-CH}_2\text{-}\epsilon\text{-CLt}$ and $\text{PSt-CH}_2\text{-Ur}$, were synthesized from macroporous crosslinked chloromethylated poly (styrene-co-divinylbenzene). The adsorption isotherms of tea polyphenols onto the two polymeric adsorbents from aqueous solution were measured and correlated to Freundlich adsorption equation. It was shown all of the adsorption isotherms can be fitted to Freundlich adsorption equation well, and $\text{PSt-CH}_2\text{-Ur}$ has larger adsorption affinity than $\text{PSt-CH}_2\text{-}\epsilon\text{-CLt}$. Isotheric adsorption enthalpies, Gibbs free energies and adsorption entropies were calculated, and the results indicated that the adsorption were all spontaneous, absorbing heat and adsorption entropies increasing processes of with physical characters, and the Gibbs free energies $\text{PSt-CH}_2\text{-Ur}$ was more negative than $\text{PSt-CH}_2\text{-}\epsilon\text{-CLt}$, the isotheric adsorption enthalpies and adsorption entropies of $\text{PSt-CH}_2\text{-Ur}$ were larger than those of $\text{PSt-CH}_2\text{-}\epsilon\text{-CLt}$.

Key words: polymeric adsorbents with amide groups; adsorption; tea Polyphenols (TP); thermodynamics

(责任编辑 易必武)