疏水/亲水大孔 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附性能

肖谷清^{1,2} 谢祥林¹ 徐满才^{1,*}

(¹ 湖南师范大学化学化工学院, 湖南 长沙 410081; ² 湖南城市学院化学与环境工程系, 湖南 益阳 413000)

摘要: 采用分步悬浮聚合法制备了具有疏水性能的聚二乙烯基苯(polydivinylbenzene, PDVB)为第一网, 具有亲水性能的聚丙烯酰胺乙二胺(polyacrylethylenediamine, PAEM)为第二网的疏水/亲水大孔聚二乙烯基苯/聚丙烯酰胺乙二胺(PDVB/PAEM)互穿聚合物网络(interpenetrating polymer networks, IPN), 研究这类疏水/亲水 IPN 组成的树脂对吸附质的吸附热力学和吸附动力学; 测定了该树脂对香兰素在不同温度下的吸附等温线, 吸附等温线符合 Freundlich 等温吸附方程, 利用热力学函数关系计算出了吸附焓、自由能和熵变. 实验表明, PDVB/PAEM IPN 树脂中疏水性的 PDVB 网具有疏水作用吸附能力, 亲水性的 PAEM 网具有氢键作用吸附能力. 吸附动力学数据符合 Lagergren 二级速率方程, 颗粒内扩散是吸附速率的主要控制步骤, 可采用 HSDM 模型加以描述.

关键词: 疏水/亲水; PDVB/PAEM IPN; 香兰素; 吸附; 热力学; 动力学

中图分类号: O642; O643

Adsorption Performances for Vanillin from Aqueous Solution by the Hydrophobic-Hydrophilic Macroporous Polydivinylbenzene/Polyacrylethylenediamine IPN Resin

XIAO Gu-Qing^{1,2} XIE Xiang-Lin¹ XU Man-Cai^{1,*}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, P. R. China; ²College of Chemistry and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, Hunan Province, P. R. China)

Abstract: Hydrophobic-hydrophilic macroporous polydivinylbenzene/polyacrylethylenediamine interpenetrating polymer networks (PDVB/PAEM IPN) were prepared by the sequential suspension polymerization method. These were composed of two networks, of which one was hydrophobic (PDVB) and the other was hydrophilic (PAEM). The objective of this work was to study the adsorption thermodynamics and adsorption kinetics of this hydrophobic-hydrophilic IPN. The focus was on adsorption isotherms of vanillin at different temperatures, and these fit well into the Freundlich adsorption isotherm. The isosteric adsorption enthalpy, adsorption Gibbs free energies and the adsorption entropy could be calculated according to thermodynamic functions. The hydrophobic PDVB in the PDVB/PAEM IPN resin adsorbs through hydrophobic interaction while the hydrophilic PAEM adsorbs by hydrogen bonding. The adsorption kinetic data was fitted to the Lagergren pseudo second order rate equation. Intraparticle diffusion was the rate controlling step and could be described by HSDM model.

Key Words: Hydrophobic-hydrophilic; PDVB/PAEM IPN; Vanillin; Adsorption; Thermodynamics; Kinetics

香兰素, 又叫香草醛或香草酚, 化学名称为 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛. 香兰素是一种名贵香料, 是

全球产量最大、应用范围最广的香料之一, 主要应用于食品添加剂^[1-2]. 近几年在医药领域的应用被不断

Received: July 21, 2008; Revised: September 15, 2008; Published on Web: November 12, 2008.

*Corresponding author. Email: xmcxgq@yahoo.com.cn; Tel: +86-13875819052.

国家自然科学基金(20474015)和湖南省教育厅科研项目(07C185)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

拓宽,用来制造治疗高血压、心脏病、皮肤病及消除口臭、利尿的常用药物.除此之外,它还可在电镀工业中用作上光剂,农业生产中用作催熟剂等^[9].香兰素主要使用有机溶剂从发酵液和制浆废液中提取,需要使用大量的甲苯来富集香兰素,这不仅增加了生产成本,而且造成环境污染,同时影响安全生产^[4-5].树脂作为吸附分离手段受到越来越多的关注^[6-8],树脂有分离效率高、溶剂消耗少、操作安全、能循环使用等优点,研究用大孔树脂从发酵液^[4]、制浆废液^[5]中吸附分离香兰素是一项非常有意义的工作.

互穿聚合物网络(IPN)是20世纪70年代发展起来的一类新型高分子材料^[9-10],其独特的结构和性能使IPN作为新材料和新的聚合物改性手段得到了迅速的发展.天然药物中需分离出来的化合物,废水中需处理的溶质等大都既含有疏水基团,又含有亲水基团,当这类分子进入到疏水/亲水IPN组成的树脂中,分子中疏水基团与疏水性聚合物亲合性较强,分子中亲水基团与亲水性聚合物亲合性较强,因而疏水/亲水IPN组成的树脂比单独疏水性或亲水性IPN树脂对这类分子表现出更强的吸附性.由于亲水性聚合物和疏水性聚合物性质差别大,难以通过简单共混法获得既亲水又疏水的聚合物网络,因此文献报道组成IPN树脂中的两网或多网的疏水性或亲水性大都是相近或相同的,由疏水性交联聚合物和亲水性交联聚合物组成的IPN树脂的研究报道很少^[11-13].研究这类疏水/亲水IPN组成的树脂对吸附质的吸附热力学和吸附动力学未见文献报道.

香兰素为芳香酚类的代表,被作为模型分子.为此,针对香兰素分子中含有疏水性的苯环,我们合成具有疏水性吸附能力的聚二乙烯基苯(PDVB)为第一网.针对香兰素分子中含有亲水性的酚羟基,我们合成具有亲水性吸附能力的聚丙烯酰乙二胺(PAEM)为第二网.通过IPN技术实现亲水性聚合物和疏水性聚合物共混,利用分子链缠结产生“强迫相容”,获得了性能较好的疏水/亲水性PDVB/PAEM互穿聚合物网络,探讨PDVB/PAEM IPN树脂对香兰素的吸附热力学和吸附动力学.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

使用仪器有UV3010紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);370FT-IR红外光谱仪(美国热电尼高

力公司);SHA-B水浴恒温振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂);W-O型恒温油水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司).

使用试剂丙烯酸甲酯(MA)为分析纯;异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、二乙烯基苯(DVB)(DVB含量为50%)均为工业品,使用前均已脱去阻聚剂;偶氮二异丁腈(AIBN)和过氧化苯甲酰(BPO)为工业品,精制后使用;香兰素,分析纯,上海化学试剂有限公司产品;其余试剂均为分析纯.

1.2 PDVB/PAEM IPN 树脂的合成

1.2.1 PDVB 树脂的合成

在装有回流冷凝管的500 mL三口瓶中加入200 mL含1%聚乙烯醇(PVA)和3%NaCl的水溶液,升温至45℃,在搅拌下加入DVB、甲苯(质量为DVB的200%)、液体石蜡(质量为DVB的50%)和过氧化苯甲酰(BPO)的混合油相,搅拌片置于油水界面处,调节搅拌速率控制油珠的大小.缓慢升温至60℃,聚合1 h;升温至70℃,聚合反应2 h;继续升温到80℃,聚合1 h;继续升温至85℃,聚合反应1 h;升温至90℃,聚合反应1 h;缓慢升温至95℃,恒温反应6 h,停止反应.产物分别用热水、冷水、去离子水洗涤,干燥.在索氏提取器中用石油醚提取其致孔剂.干燥、过筛,收集20-60目树脂.

1.2.2 PDVB/ PMA IPN 的合成

称取一定量的PDVB树脂,将MA、TAIC、乙酸丁酯(质量为MA和TAIC总质量的200%)、正庚烷(质量为MA和TAIC总质量的50%)、AIBN(质量为MA和TAIC总质量的1%)混合均匀,加入到PDVB树脂中,溶胀过夜、抽滤,除去未溶胀进去的残液,在45℃下,把溶胀好的球珠投入到200 mL含1% PVA和3% NaCl水溶液中,缓慢升温至67℃,聚合2 h;继续缓慢升温至75℃,聚合反应2 h;继续升温到85℃,聚合2 h;继续升温至90℃,聚合2 h;升温至95℃,恒温反应4 h,停止反应.产物分别用热水、冷水、去离子水洗涤,干燥.在索氏提取器中用石油醚提取其致孔剂,得到PDVB/PMA IPN树脂.

1.2.3 PDVB/PAEM IPN 树脂的合成

将得到的PDVB/PMA IPN,先用过量的乙二胺溶胀过夜,再在回流状态下反应12 h,使聚合物中的MA结构单元转化为丙烯酰乙二胺(AEM)结构单元.冷却、过滤,用5%的NaCl溶液洗涤树脂,用去离子水洗至中性,然后用乙醇洗涤后,在索氏提

取器中用乙醇提取 24 h, 干燥, 得到 PDVB/PAEM IPN 树脂。

1.3 PDVB/PAEM IPN 树脂的结构和性能表征

1.3.1 PDVB/PAEM IPN 树脂的红外光谱

树脂经干燥、研细, 用 KBr 压片法在傅立叶变换红外光谱仪上测定其红外光谱。

1.3.2 PDVB/PAEM IPN 树脂含水量和弱碱交换量的测定

树脂的含水量和弱碱交换量参照文献[14]测定。

1.3.3 PDVB/PAEM IPN 树脂在不同溶剂中的溶胀性能测定

采用数码照相法, 将树脂干燥后的状态拍摄下来, 测定照片中树脂的直径, 记做 D_0 。将室温下该树脂在不同溶剂中溶胀 24 h 后的状态拍摄下来, 测定照片中树脂的直径, 记做 D_t 。计算比值 D_t/D_0 。则溶胀比 $R_t=(D_t/D_0)^3$

1.4 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附动力学研究

称取 1.500 g PDVB/PAEM IPN 树脂置于 1000 mL 浓度为 $501 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的香兰素溶液中, 在 298 K 条件下于水浴恒温振荡器中以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡, 并定时取样分析香兰素浓度。

1.5 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附热力学研究

准确称取一定量的湿态树脂置于具塞锥形瓶中, 加入 25 mL 不同浓度香兰素溶液, 置于 THZ88-1 型台式多用恒温振荡器中恒温振荡, 分别在 293、298、303、308 K 条件下使吸附达到平衡。用紫外-可见分光光度计在香兰素最大吸收波长 309.8 nm 处测定吸附残液中香兰素的浓度 C , 根据下式计算其吸附量:

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{W \times (1 - X)} \times 10^{-3}$$

式中: Q 为吸附量, C_0 、 C 分别为吸附前和吸附后水溶液中香兰素的浓度, V 为吸附液的体积, W 为湿态树脂的质量, X 为树脂的持水量。分别作出树脂在不同温度下对水溶液中香兰素的吸附等温线, 利用热力学函数关系计算出吸附焓、自由能和熵变。

1.6 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的静态解吸

准确称取 0.150 g 湿态树脂 7 份于 7 个具塞锥形瓶中, 每份中准确加入 25.00 mL 已知浓度的香草醛溶液 ($505 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 在 293 K 条件下于水浴恒温振荡器中恒温振荡, 使吸附达到平衡, 用紫外分光光度计在 309.8 nm 处测定各残液中香草醛的浓度。

将锥形瓶中的树脂过滤, 加入适量蒸馏水洗

涤, 往锥形瓶中分别加入含 20%、40%、60%、80%、100% 的酒精溶液; 含 80% 酒精和 1% 盐酸、含 80% 酒精和 5% 盐酸的水溶液。在 293 K 条件下于水浴恒温振荡器中恒温振荡, 使脱附达到平衡。用紫外分光光度计在 309.8 nm 处测各溶液中香草醛的浓度。按下式计算其解吸率 $\delta(\%)$:

$$\delta = (\text{洗脱液浓度} \times \text{洗脱液体积} / \text{吸附量}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 PDVB/PAEM IPN 树脂的红外光谱

图 1 为 PDVB、PDVB/PMA IPN、PDVB/PAEM IPN 的红外光谱图。由图可知, PDVB/PMA IPN、PDVB/PAEM IPN 的红外光谱图既保留了 PDVB 的特征吸收峰, 又分别在 1730 和 1690 cm^{-1} 处出现了羰基的特征吸收峰。与 PDVB/PMA IPN 相比较, 氨解后的 PDVB/PAEM IPN 在 $3100\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ 处出现宽峰, 是 PAEM 中 N—H 键的伸缩振动吸收峰, 说明 PDVB/PMA IPN 确实发生了氨解反应, 合成了疏水/亲水性 PDVB/PAEM IPN。

2.2 PDVB/PAEM IPN 树脂的含水量和弱碱交换量

表 1 为 PDVB、PDVB/PMA IPN、PDVB/PAEM IPN 树脂的含水量和弱碱交换量。从表 1 数据可以看出, PDVB/PAEM IPN 含水量比 PDVB 树脂的含水量高很多。这是由于 PDVB/PAEM IPN 中存在的大量氨基能与水形成氢键。PDVB、PDVB/PMA IPN 弱碱交换量为 $0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 PDVB/PAEM IPN 为 $1.12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 PDVB/PMA IPN 与乙二胺确实发生了氨解, 氨解率大于 72.56%。计算过程如

图 1 PDVB、PDVB/PMA IPN 和 PDVB/PAEM IPN 树脂的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of PDVB, PDVB/PMA IPN, and PDVB/PAEM IPN resins

表 1 PDVB、PDVB/PMA IPN 和 PDVB/PAEM IPN 树脂的含水量和弱碱交换量

Table 1 The water retention capacity and weak base exchange capacity of the PDVB, PDVB/PMA IPN, PDVB/PAEM IPN resins

Resin	Water retention capacity(%)	Weak base exchange capacity (mmol·g ⁻¹)
PDVB	13.18	0
PDVB/PMA IPN	53.29	0
PDVB/PAEM IPN	59.33	1.12

下: 根据弱碱交换量可算出每克 PDVB/ PAEM IPN 树脂中氨基的物质的量, 如果乙二胺中的两个氨基在氨解时只有一个参与反应, 与第二网中聚丙烯酸甲酯生成一个酰胺键(酰胺键不表现出弱碱交换量), 未反应的氨基表现出弱碱交换量, 此时氨解率为 72.56%; 在氨解时, 有一部分乙二胺中的两个氨基都参与反应, 与第二网中聚丙烯酸甲酯生成二个酰胺键(酰胺键不表现出弱碱交换量), 氨解反应发生了却没有表现出弱碱交换量, 因此实际氨解率应大于 72.56%.

2.3 PDVB/ PAEM IPN 树脂在不同溶剂中的溶胀性能

测定该树脂在不同溶剂中的溶胀性能列于表2中. 从表 2 可看出, PDVB/PAEM IPN 树脂在苯甲醇中溶胀比最大, 在乙醇中次之, 在水和甲苯中的溶胀比相差不多. 这是因为: (1) PDVB/PAEM IPN 树脂在水中溶胀时, 疏水性的苯环限制了水分子的接近, 而在甲苯中溶胀时, 亲水性的基团限制了甲苯分子的接近; (2) 在乙醇中溶胀时, 由于乙醇中具有疏水作用的乙基可以和 PDVB/PAEM IPN 树脂中的苯环发生疏水相互作用, 而亲水性的羟基可以和 PDVB/PAEM IPN 中亲水性的氨基产生作用, 导致溶胀比增大; (3) 由于苯甲醇中苯环的疏水作用强于乙醇中乙基, 因此 PDVB/PAEM IPN 树脂在苯甲醇中溶胀比最大. 由溶胀性能可推测 PDVB/PAEM IPN 树脂中疏水性的 PDVB 网具有疏水作用吸附能力, 亲水性的 PAEM 网具有氢键作用吸附能力. 理论上, 该树脂应该对既有疏水性又有亲水性可与树脂上的胺基形成氢键的香兰素分子有较好的吸附作用.

2.4 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附动力学

PDVB/PAEM IPN 树脂吸附香兰素的速率变化见图 2. 由图 2 可看出, PDVB/PAEM IPN 树脂对当香兰素的吸附速率较快, 当吸附时间为 130 min

表 2 PDVB/PAEM IPN 树脂在不同溶剂中的溶胀比
Table 2 Swelling ratio (R_v) of PDVB/PAEM IPN in different solvents

Solvent	water	ethanol	benzoic alcohol	toluene
R_v	1.06	1.26	1.31	1.12

时, 树脂对香兰素的吸附达平衡.

将吸附动力学数据按照 Lagergren 二级吸附速率公式进行拟合, 可求得香兰素在 PDVB/PAEM IPN 树脂上的吸附速率常数^[15]. Lagergren 二级吸附速率公式如下:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

其中, k_2 为 Lagergren 二级吸附动力学方程速率常数, q_t 为即时吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t 为时间. 拟合得到的吸附速率常数 k_2 为 $0.0486 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 拟合相关系数为 0.98.

当吸附时间较短时, 吸附剂成球形颗粒, 在快速搅拌条件下液膜阻力可忽略不计, 颗粒内扩散过程为吸附速率的控制步骤时, 其动力学特征可用 HSDM^[16]模型来描述. HSDM 模型为

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{Dt}{R^2} \right]^{1/2} + L$$

其中, R 为树脂半径, D 为颗粒内扩散系数, L 为常数项. 由图 3 可以看出, q_t 对 $t^{0.5}$ 成良好线性关系(其相关系数 R 为 0.99), 表明颗粒内扩散过程为 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素吸附速率的主要控制步骤, 拟合得到的颗粒内扩散系数 D 为 $1.81 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 根据文献[15], 由于 q_t 对 $t^{0.5}$ 的直线未通过原点, 说明虽然颗粒内扩散是其主要控制步骤, 但吸附速率同时还受液膜(颗粒外)扩散的影响.

图 2 香兰素在 PDVB/PAEM IPN 树脂上的吸附动力学曲线

Fig.2 Adsorption kinetic curve of vanillin onto PDVB/PAEM IPN resin

图3 香兰素在 PDVB/PAEM IPN 树脂上的吸附 HSDM 模型

Fig.3 HSDM model of vanillin onto PDVB/PAEM IPN resin

2.5 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附热力学

图4是用 Freundlich 方程拟合出来的 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附等温线。从吸附等温线可以看出, PDVB/PAEM IPN 树脂吸附香兰素, 当温度为 303 K、香兰素平衡浓度为 $0.74 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PDVB/PAEM IPN 树脂的吸附量约为 $110 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 大于文献[4]表1中10种树脂中任何一种树脂对香兰素的吸附量(其最大吸附量为 $90.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 文献[4]测定条件温度为 28°C , 香兰素浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素吸附量从图4看将会高于 $110 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。从图4可以看出, 这些吸附等温线都是 I 型吸附等温线^[14], 且随着温度的升高, 吸附量降低, 说明吸附过程是放热过程。

根据图4作等吸附量时的吸附等量线, 如图5所示。从图5可知, $\ln C_e$ 与 T^{-1} 呈良好的线性关系,

图4 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附等温线
Fig.4 Adsorption isotherms of vanillin onto PDVB/PAEM IPN resin

图5 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附等量线
Fig.5 Adsorption isosters of vanillin onto PDVB/PAEM IPN resin

说明吸附过程服从于 Clausius-Clapeyron 方程, 由线性回归法求出各吸附量所对应的斜率, 计算出各个吸附量下的微分吸附焓 $\Delta H^{\text{[8]}}$ 。

以 $\ln q_e$ 对 $\ln C_e$ 作图, 如图6所示, 用线性回归法求出直线所对应的斜率, 求得参数 n , 再由方程 $\Delta G = -nRT$ 求出吸附自由能 $\Delta G^{\text{[8]}}$ 。由方程 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ 求出各吸附熵 ΔS 。各热力学函数数据如表3所示。从表3可以看出, (1) ΔH 小于0, 表明吸附过程是放热的过程。在实验浓度范围内, 水溶液中香兰素的微分吸附焓的数值比范德华力要大, 且在氢键的键能范围($8\text{--}50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)之内, 吸附过程中可排除形成离子键、共价键和配位键的可能, 因此可以判断 PDVB/PAEM IPN 树脂中 PAEM 网是通过氢键作用吸附香兰素的。(2) ΔG 小于0, 说明吸附过程能自发进行。(3) ΔS 小于0, 说明树脂吸附香兰素后, 香兰素分子被限制在树脂吸附位点上, 质点数减少, 整个体系变得更为有序。

2.6 PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的静态解吸

图6 吸附量与平衡浓度的关系
Fig.6 Relation of adsorption quantity versus equilibrium concentration

表 3 PDVB/PAEM IPN 树脂对水溶液中香兰素的吸附热力学函数

Table 3 Thermodynamics functions of vanillin onto PDVB/ PAEM IPN resin from aqueous solution

$q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			
		293 K	298 K	303 K	308 K	293 K	298 K	303 K	308 K
72.44	-19.98	-5.19	-5.12	-5.30	-5.33	-50.48	-49.87	-48.45	-47.56
82.86	-19.78	-5.19	-5.12	-5.30	-5.33	-49.80	-49.19	-47.79	-46.92
92.31	-19.67	-5.19	-5.12	-5.30	-5.33	-49.42	-48.83	-47.43	-46.56
102.73	-19.49	-5.19	-5.12	-5.30	-5.33	-48.81	-48.22	-46.83	-45.97

表 4 不同解吸液对 PDVB/PAEM IPN 树脂上香兰素的解吸率(δ)Table 4 The static elution ratio (δ) of vanillin onto PDVB/ PAEM IPN resin in different solvents

Solvent	20% C ₂ H ₅ OH-H ₂ O	40% C ₂ H ₅ OH-H ₂ O	60% C ₂ H ₅ OH-H ₂ O	80% C ₂ H ₅ OH-H ₂ O	100% C ₂ H ₅ OH	80% C ₂ H ₅ OH-1% HCl	80% C ₂ H ₅ OH-5% HCl
δ	60.63	79.97	80.47	87.81	71.44	82.35	73.46

表 4 为不同解吸液对 PDVB/PAEM IPN 树脂上香兰素的解吸率. 从表 4 可以看出, 当静态解吸液中酒精浓度从 20% 增加到 80%, 解吸率增加, 这是因为随着酒精浓度增加, 主要表现为 PDVB/PAEM IPN 中 PDVB 对香兰素的疏水作用减弱. 当解吸液中酒精浓度从 80% 增加到 100%, 水的量减少, 主要表现为水对“PDVB/PAEM IPN 中 PAEM 对香兰素的氢键作用”的抑制减弱, 使 PDVB/PAEM IPN 中 PAEM 对香兰素的氢键作用增强, 解吸率下降. 因此含 80% 酒精的水溶液作解吸液时, 解吸率最高. 从实验中可以发现, 只要解吸液中含 HCl, 从树脂的颜色变化可以看出, 香兰素的解吸速率将大大加快, 这主要是加入的 HCl 与 PDVB/PAEM IPN 的第二网 PAEM 中的胺基反应, 使第二网不再与香兰素形成氢键, 从而解吸速率加快, 这反过来证明 PDVB/PAEM IPN 在吸附香兰素过程中第二网 PAEM 是通过氢键作用吸附香兰素的.

3 结 论

(1) 采用分步悬浮聚合法合成了一网疏水、另一网亲水的吸附树脂 PDVB/PAEM IPN, 实验表明 PDVB/PAEM IPN 树脂中疏水性的 PDVB 网具有疏水作用吸附能力, 亲水性的 PAEM 网具有氢键作用吸附能力.

(2) PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素吸附符合 Freundlich 等温吸附方程, 吸附为放热、自发的过程.

(3) PDVB/PAEM IPN 树脂对香兰素的吸附在 130 min 达到吸附平衡, 吸附动力学数据符合 Lagergren 二级速率方程, 吸附动力学特征可用 HSDM 模型来描述, 颗粒内扩散是主要控制步骤, 吸附速率同时还受液膜(颗粒外)扩散的影响.

References

- Edwin, M. W. *J Chromatogr. Sci.*, **1983**, **21**(3): 139
- Yu, J.; Zhao, X. R. *Food Science*, **2007**, **28**(9): 230 [喻娟, 赵希荣. 食品科学, **2007**, **28**(9): 230]
- Xu, M. L.; Wang, F.; Tan, T. W. *Modern Chemical Industry*, **2007**, **27**(9): 142 [许美玲, 王芳, 谭天伟. 现代化工, **2007**, **27**(9): 142]
- Wang, C. L.; Li, S. L. *Fine Chemicals*, **2005**, **22**(6): 458 [王昌禄, 李士炼. 精细化工, **2005**, **22**(6): 458]
- Wu, X.; Zhang, N. Z.; Qi, C. H. *China Pulp and Paper Industry*, **2003**, **24**(4): 21 [吴学, 张南哲, 齐长河. 中华纸业, **2003**, **24**(4): 21]
- Chen, J. L.; Shen, C. Y.; Liu, D. L. *Acta Polymerica Sinica*, **1994**, **38**(2): 168 [陈金龙, 沈春银, 刘定伦. 高分子学报, **1994**, **38**(2): 168]
- Jiang, H.; Zhang, Q. X.; Chen, J. L. *Ion Exchange and Adsorption*, **2000**, **16**(6): 540 [姜华, 张全兴, 陈金龙. 离子交换与吸附, **2000**, **16**(6): 540]
- Huang, J. G.; Xu, M. C.; Shi, Z. Q.; He, B. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(3): 208 [黄贱苟, 徐满才, 史作清, 何炳林. 物理化学学报, **2003**, **19**(3): 208]
- Millar, J. R. *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, **82**: 1311
- Millar, J. R.; Smith, D. G. *Journal of the American Chemical Society*, **1962**, **84**: 1789
- Sperling, L. H.; Lshra, V. *Polymers for Advanced Technologies*, **1996**, **7**: 197
- Lee, J. H.; Kim, S. C. *Macromolecules*, **1986**, **19**: 644
- Sandeep, S.; Bajpai, A. K.; Kulkarni, R. A. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, **95**: 1129
- 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: 上海科学教育出版社, 1995: 126, 394, 398]
- Mamdouh, M. N. *Wat. Sci. Tech.*, **1999**, **40**(7): 133
- Wang, X. J.; Zhao, J. F.; Xia, S. Q.; Zhang, Q. X. *Environmental Chemistry*, **2004**, **23**(5): 268 [王学江, 赵建夫, 夏四清, 张全兴. 环境化学, **2004**, **23**(5): 268]