

DVB-MMA 共聚物树脂吸附水相苯酚的研究

詹德利, 卢晗锋*, 周 瑛, 曹洁晶, 陈银飞 (浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 催化反应工程研究所, 浙江杭州 310014)

摘要: 以二乙烯基苯(DVB)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的混合液为单体, 分别采用悬浮聚合法和溶剂热法合成高分子树脂 PDMA 和 PDVB。通过 BET、IR、SEM 对样品的结构和形貌进行表征, 对比 2 种方法合成吸附树脂的性能差异, 并考察各高分子树脂对水中苯酚的吸附效果。结果表明, 采用悬浮聚合法制备的 DVB-MMA 共聚物树脂在 2~4nm 和 5~30nm 范围内均有明显孔径分布, 具有较大的比表面积 566m²/g。DVB-MMA 共聚物树脂(PDMA-XF)对 4500mg/L 苯酚溶液的饱和吸附量为 170.4mg/g, 其酯羰基中的氧原子与酚羟基中的氢原子产生氢键作用, 这些分子间的氢键作用有助于吸附水中苯酚。

关键词: 树脂; 吸附; 苯酚; 二乙烯基苯; 甲基丙烯酸甲酯

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2013)08-1386-06

Adsorption of phenol on DVB-MMA copolymer resin in aqueous solution. ZHAN De-li, LU Han-feng*, ZHOU Ying, CAO Jie-jing, CHEN Yin-fei (Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2013,33(8): 1386~1391

Abstract: Polymer resins (PDMA and PDVB) were prepared by suspension polymerization and solvothermal method using divinylbenzene (DVB) and methyl methacrylate (MMA) as monomers respectively. The samples were characterized by BET, IR and SEM. Adsorption performance of phenol on these resins was investigated. DVB-MMA copolymer resin prepared by suspension polymerization had larger pore size distribution of 2~4nm and 5~30nm, and higher surface area of 566 m²/g. The adsorption capacity of phenol on DVB-MMA copolymer (PDMA-XF) can be achieved to 170.4 mg/g at concentration of 4500 mg/L. A strong interaction between the oxygen atoms of ester carbonyl and hydrogen atoms of the phenolic hydroxyl would result in high adsorption capacity of phenol.

Key words: resin; adsorption; phenol; divinylbenzene; methyl methacrylate

含酚废水来源广泛, 煤气、焦化、石油化工、合成酚醛树脂、医药制剂等领域都会产生含酚废水, 对人体、水生生物以及农作物具有较为严重的危害^[1]。对于含酚废水的治理, 普遍采用节能高效的吸附技术进行处理^[2-9]。常用的吸附剂有活性炭和高分子吸附树脂。活性炭由于其存在孔道易堵塞, 重复利用性差等缺点, 在工业应用上受到很大限制, 而高分子吸附树脂则凭借疏水作用、氢键和 π - π 作用等吸附水或非水相中的有机物, 其孔道不易堵塞, 循环利用性能较好等优点在水相吸附中得到广泛应用^[10-13]。

目前, 制备高分子树脂的原料主要是二乙烯基苯和苯乙烯。二乙烯基苯具有 2 个乙烯基结构, 其形成的聚合物具有三维的孔道结构, 且孔道丰

富, 比表面积大, 是一种较好的吸附剂^[14]。肖丰收等^[15]以二乙烯基苯(DVB)为单体, 采用溶剂热法制备得到的超疏水纳米级吸附剂(PDVB), 对油类有机污染物吸附效果很好, 硝基苯的饱和吸附量能达到 15g/g。该树脂制备方法简便, 但由于 PDVB 具有超强疏水性, 导致其在水相中分散性较差, 因此对水溶性有机物去除效果欠佳。本文以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 二乙烯基苯或二乙烯基苯与甲基丙烯酸甲酯为单体, 分别采用悬浮聚合法和溶剂热法制备高分子吸附树脂。对其结构和组成进行 BET、SEM、IR 表征, 对比 2

收稿日期: 2012-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21107096)

* 责任作者, 副教授, luhf@zjut.edu.cn

种方法制备的高分子吸附树脂对水中苯酚的吸附效果,并考察了引入甲基丙烯酸甲酯对高分子树脂的结构影响。

1 材料与方法

1.1 材料

二乙烯基苯(DVB,美国 Sigma-Aldrich 公司,80%);过氧化苯甲酰(BPO,上海试四赫维化工有限公司,CP);四氢呋喃(THF,国药集团化学试剂有限公司,AR);正庚烷、甲苯、甲基丙烯酸甲酯(MMA,衢州巨化试剂有限公司,AR)。

1.2 树脂合成

采用悬浮聚合法合成^[16]:首先,向带有冷凝回流管的单口圆底烧瓶(250mL)中加入水相(125mL 蒸馏水)、明胶(1.25g)、氯化钠(6.25g)。然后,把烧瓶放到集热式磁力搅拌水浴锅中搅拌加热,待明胶、氯化钠完全溶解,加入油相(5.5mL DVB 或 1mL DVB+4.5mL MMA),待油相充分混合,再加入引发剂(BPO)(单体重量 1%~1.3%),搅拌速度 300r/min,在 80 °C 下聚合 12h。最后,用乙醇洗涤 3 次,抽滤,干燥,备用。样品记为 PDVB-XF、PDMA-XF。

采用溶剂热法合成^[15]:首先,向 40mL 四氢呋喃溶剂中加入单体(4.4mL DVB 或 0.8mL DVB+3.6mL MMA)、引发剂(BPO)(单体重量 1%~1.3%),室温下搅拌 4h。然后,转入到晶化釜中,110 °C 下晶化 48h。最后,取出晶化釜,冷却至室温,待四氢呋喃溶剂挥发完全,研磨至 100~200 目,干燥,备用。样品记为 PDVB-RJ、PDMA-RJ。

1.3 静态吸附平衡实验

采用静态摇床实验法,在 50mL 锥形瓶中加入 0.1g 树脂和 25mL 一定浓度的苯酚溶液,盖紧后置于水温为(25 ± 1) °C,转速为 30r/min 的恒温振荡水浴器中振荡吸附。待吸附达到平衡,过滤分离出树脂,用外标法测定吸附前后水样中的苯酚含量,对苯酚的吸附量通过公式计算。计算公式如下:

$$q = \frac{\rho_0 - \rho_1}{1000m} \times V \quad (1)$$

式中: q 为单位质量树脂对苯酚的平衡吸附量,

ρ_0 为苯酚溶液的初始浓度, mg/L; ρ_1 为苯酚溶液的吸附后浓度, mg/L; m 为树脂质量, g; V 为苯酚溶液的体积, mL。

1.4 静态吸附动力学实验

准确称取干重 0.4g 树脂于 250mL 锥形瓶中,加入 100mL 一定浓度的苯酚溶液,盖紧后置于水温为(25 ± 1) °C,转速为 30r/min 的恒温振荡水浴器中振荡吸附。定时从锥形瓶中取 0.25mL 苯酚水溶液并稀释 100 倍,用紫外可见分光光度计测定其吸光度,至吸光度不变时认为达到吸附平衡。以 t 时刻的 C/C_0 对吸附时间 t (min)作图, C/C_0-t 曲线即为静态吸附动力学曲线^[17]。

2 结果与讨论

2.1 树脂结构性性质表征

由图 1 可看出,PDMA-RJ、PDMA-XF、PDVB-XF 3 种树脂的吸附等温曲线均为典型的 II 型吸附等温线,且在中压段均有一个明显的滞后环,表明所制备的树脂存在介孔;而 PDVB-RJ 树脂的吸附等温曲线为典型的 I 型吸附等温线,且较平缓,斜率较小,表明 PDVB-RJ 树脂孔为微孔;另外 PDMA-RJ、PDMA-XF 的吸附等温线在中分压段,尤其是在 0.6~0.8 出现了曲线上翘,这是由于 N_2 在介孔孔道内发生了毛细凝聚,说明这 2 种树脂的孔径较大;与 PDVB-RJ 树脂的吸附等温曲线相比,PDVB-XF 树脂吸附等温曲线在 P/P_0 接近 0.8~0.9 时,曲线出现突跃,表明悬浮聚合所制备的吸附树脂孔径更大^[16]。

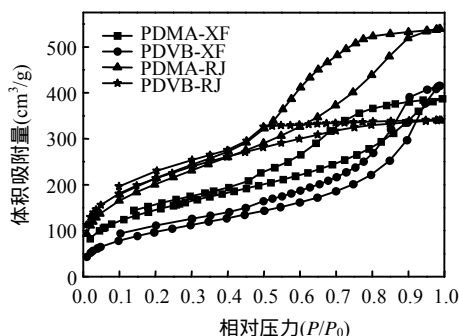


图 1 四种树脂的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms of the four resins

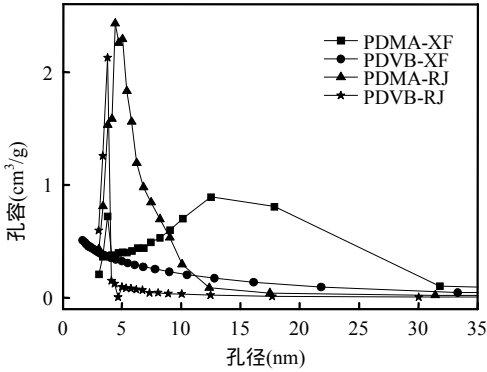


图 2 四种树脂的孔径分布

Fig.2 Pore size distribution curves of the four resins

由图 2 可知,PDVB-RJ 树脂孔径分布主要集中在 3.9nm,孔径较小,导致苯酚分子不易扩散进入孔道内部,加入 MMA 后所制备的 PDMA-RJ 树脂孔径分布集中在 3~13nm,表明经过 MMA 修饰后,PDMA-RJ 树脂的孔径增大,使得苯酚分子扩散进入孔道的阻力减小;而 PDVB-XF 树脂孔径分布在 2~30nm,但加入 MMA 后所制备的 PDMA-XF 树脂孔径在 2~4nm 和 5~30nm 范围内均有明显分布,表明经过 MMA 改性后 PDMA-XF 树脂呈现双峰孔分布的特征.对于分子尺寸较小的苯酚来说,苯酚分子更易于扩散进入 PDMA-XF 树脂的孔道内部;另外,PDMA-XF 树脂平均孔径为 4.6nm,要大于 PDMA-RJ 树脂

的平均孔径 4.4nm(表 1),表明溶剂热法合成过程中的高温高压环境有利于形成孔径更小的介孔孔道结构,而悬浮聚合过程中孔的形成是一个渐变的过程.随着聚合反应的进行,致孔剂与高分子链产生相分离,当致孔剂被去除之后,留下的空间便是孔,孔的形状是不规则的,孔径大小也是不均匀的,孔径分布较宽.

表 1 四种树脂的 BET 参数

Table 1 Structural characteristics of the four resins

样品	比表面积(m ² /g)	孔容(m ³ /g)	孔径(nm)
PDMA-XF	565.994	0.60	4.6
PDVB-XF	264.589	0.56	3.8
PDMA-RJ	535.393	0.69	4.4
PDVB-RJ	236.566	0.23	3.8

从表 1 可知,不管是采用溶剂热法还是悬浮聚合法,MMA 的加入使得树脂的比表面积提高 2 倍多、孔体积与孔径都增大.这可能是因为相比于 DVB 的均聚,MMA 与 DVB 2 种不同单体间的无规共聚,通常会破坏链的对称性和规整性,从而使结晶能力降低甚至完全丧失.而结晶度的降低又会使聚合物分子间的排列松散,分子间的空隙变大.因此,MMA 的加入,会使树脂的孔体积、比表面积和孔径都显著提高.

2.2 SEM 表征

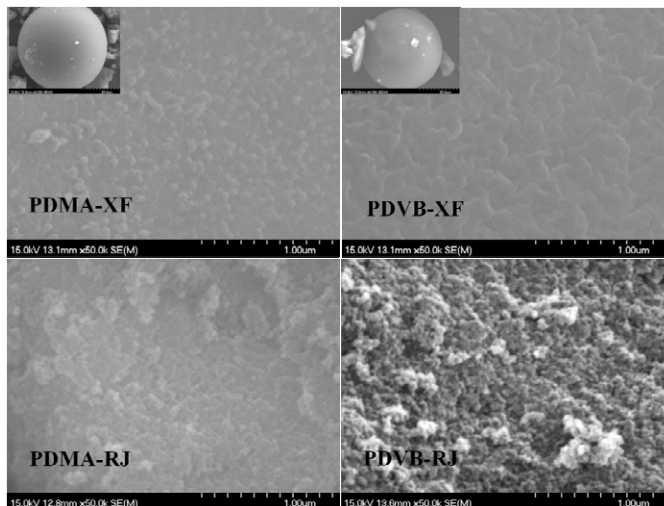


图 3 四种树脂的 SEM 图谱

Fig.3 SEM images of the four resins

由图 3 可见,PDMA-XF 和 PDVB-XF 树脂呈现形状较为规整的球状颗粒,表面光滑,粒径大小在 30 μm 左右.形成球状的主要原因是,在悬浮聚合过程中,单体以小液滴状悬浮在水中,当进行搅拌时,在剪切力作用下,单体液层将分散成液滴.大液滴受力还会变形,继续分散成小液滴,但单体和水两液体之间存在着一定的界面张力,界面张力将使液滴力图保持球形.而 PDMA-RJ 和 PDVB-RJ 树脂经过研磨,呈颗粒状,表面比较粗糙.对于应用在水相有机污染物处理中的树脂而言,球形树脂具有规整球形外观,良好的流体力学性能,机械强度高,使用寿命长等优点.

2.3 IR 表征

由图 4 可见,4 种树脂都含有二乙烯基苯的各种特征吸收峰.3024,3060,3082 cm^{-1} 是典型的苯环上 C—H 的伸缩振动 $\nu(\text{C—H})$,2927 cm^{-1} 是饱和 CH 和 CH_2 的伸缩振动 $\nu(\text{CH}_2+\text{CH})$,1603,1000 cm^{-1} 为苯环的骨架振动即苯环呼吸振动,1449 cm^{-1} 为 CH_2 的面内弯曲振动 $\delta(\text{CH}_2)$,903 cm^{-1} 为二乙烯基苯中的乙烯基的吸收峰,710 cm^{-1} 为间位取代苯环上 C—H 的面外振动 $\gamma(\text{C—H})$ ^[16].而 PDMA-RJ 和 PDMA-XF 2 种树脂在波数 1730 cm^{-1} 处出现典型的酯羰基吸收峰^[8],表明 PDMA-RJ、PDMA-XF 树脂已被 MMA 成功改性.

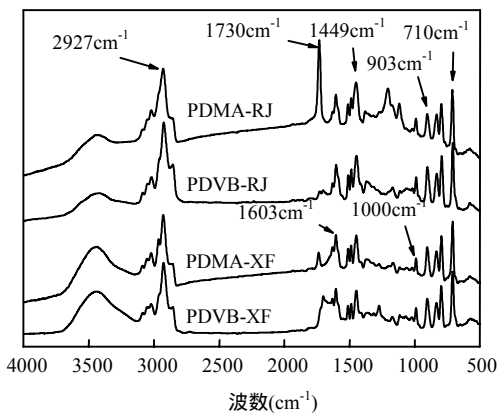


图 4 四种树脂的红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of the four resins

由图 5 可见,PDMA-XF 树脂对水溶液中苯酚的吸附效果最好,明显优于 PDVB-RJ 树脂.这与共聚物的孔径和表面基团有关.相比于孔径较小的 PDVB-RJ 树脂,经 MMA 修饰后,PDMA-XF 树脂具有双峰孔径分布、高比表面积、大孔容等特征.而苯酚是小分子,所以苯酚分子进入双峰孔径分布树脂中受到的阻力更小,另外,酯羰基中的氧原子可以作为氢键受体与水中的苯酚分子形成多重氢键吸附作用,使得 PDMA-XF 树脂表面与苯酚分子接触的吸附位点增多,对苯酚的吸附效果得到提高^[4].因此,PDMA-XF 树脂对苯酚的吸附效果优于 PDVB-XF 树脂.

用 Langmiur 和 Freundlich 吸附等温线方程分别拟合 4 种树脂的吸附等温线.拟合结果如图 5 所示,Langmiur 对实验数据的线性相关性要好于 Freundlich,对不同树脂的相关性均在 0.99 以上.可见,这 4 种吸附树脂在水相体系中吸附苯酚属单分子层吸附.

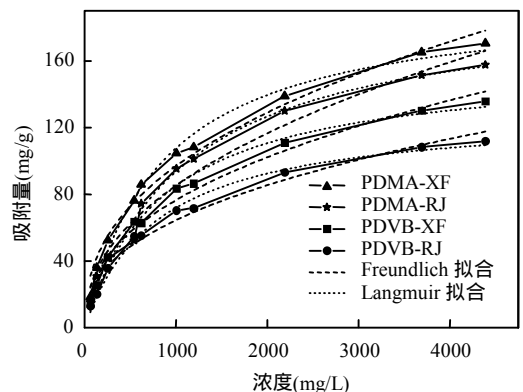


图 5 四种树脂的吸附等温线和拟合曲线

Fig.5 The experimental and simulated adsorption isotherms of the four resins

PDVB-RJ、PDVB-XF、PDMA-RJ、PDMA-XF 4 种树脂在苯酚浓度为 4500 mg/L 时对水溶液中苯酚的饱和吸附量,分别为 111.825,135.7,157.65,170.425 mg/g .可见在同等条件下,PDMA-XF 树脂对水相中苯酚的饱和吸附量最高,可能是因为 PDMA-XF 树脂具有较宽泛的孔径分布、高比表面积、大孔容等特点,使其更好的与水中苯酚分子接触.

2.4 树脂的吸附性能研究

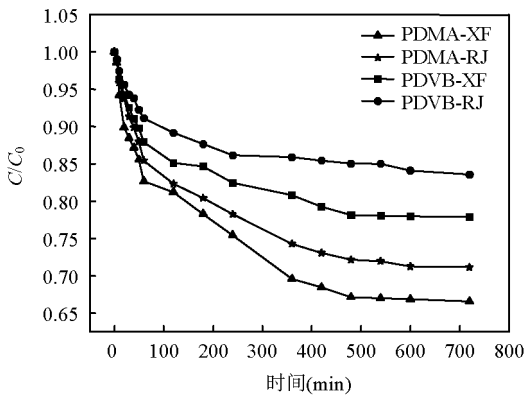


图6 四种树脂对水相中苯酚的吸附量随时间变化
Fig.6 Adsorption capacity of phenol on four resins vs time in aqueous solution

由图6可见,25℃时,从开始吸附到60min, PDMA-XF树脂对苯酚的吸附速率最快,随着吸附时间的延长,吸附速率逐渐放缓,经过480min后达到吸附平衡,证实了PDMA-XF树脂具有双峰孔分布的特征.苯酚分子进入双峰孔分布树脂中受到的阻力更小,易于与树脂表面的吸附位点接触.当大孔道表面的吸附位点被占据,苯酚分子进入树脂的小孔道时所受到的阻力变大,导致吸附速率下降.另外,经过MMA修饰后的PDMA-XF树脂当中酯羰基上的氧原子与苯酚分子中的酚羟基上的氢原子产生强烈的氢键作用,更进一步提高PDMA-XF树脂对苯酚的吸附效果.

2.5 吸附机理

由于PDVB树脂具有高疏水性,若将其应用于吸附水溶性有机污染物,其吸附作用力小.而经过MMA修饰后的PDMA-XF树脂克服PDVB树脂只能吸附非极性有机污染物的缺点,而且提高了比表面积、孔体积,增大了孔径,使得极性的苯酚分子更易于扩散进入PDMA-XF树脂的孔道中.PDMA-XF树脂对苯酚的吸附机理如图7所示^[2],经过MMA修饰后的PDMA-XF树脂当中酯羰基上的氧原子与苯酚分子中的酚羟基上的氢原子产生强烈的氢键作用,使其更易吸附苯酚分子.此外,二乙烯基苯(DVB)上的苯环与苯酚之间的苯环有 $\pi-\pi$ 作用,所以也有助于对苯酚的吸附.

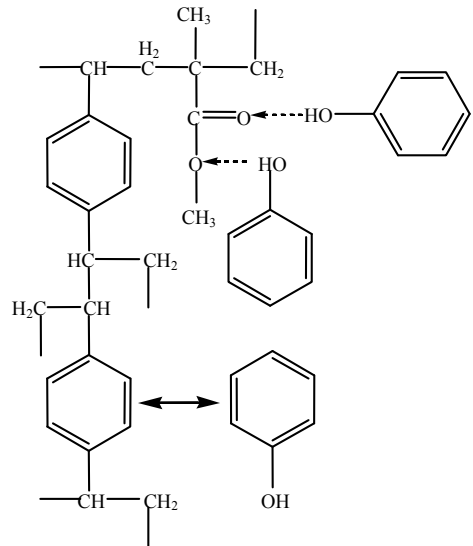


图7 PDMA树脂对苯酚的吸附机理

Fig.7 Schemes for the proposed adsorption driving force of phenol onto PDMA resin

3 结论

3.1 无论采用溶剂热法还是悬浮聚合法,PDVB树脂经过甲基丙烯酸甲酯(MMA)改性后所形成DVB-MMA无规共聚物,其比表面积和孔体积都得到提高,孔径分布变得更加宽泛.

3.2 采用悬浮聚合法制备的PDMA-XF树脂具有双峰孔分布、高比表面积、大孔体积等特征,易于与水相中苯酚分子充分接触.克服了PDVB树脂只能通过疏水作用吸附分离有机污染物的缺点,并通过氢键作用,以及与苯酚分子中苯环的 $\pi-\pi$ 相互作用,来有效地吸附苯酚.

参考文献:

- [1] 陈海荣,朱利中,杨坤,等.钱塘江水系中酚类化合物的浓度水平及污染特征[J]. 中国环境科学, 2005,25(6):729-732.
- [2] An Fuqiang, Gao Baojiao, Feng Xiaoqin. Adsorption mechanism and property of novel composite material PMAA/SiO₂ towards phenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2009,153(1-3):108-113.
- [3] An F, Gao B. Adsorption of phenol on a novel adsorption material PEI/SiO₂ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3):1186-1191.
- [4] Zhang Weiming, Du Qiong, Pan Bingcai, et al. Adsorption

- equilibrium and heat of phenol onto aminated polymeric resins from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009,346(1-3):34-38.
- [5] An Fuqiang, Gao Baojiao, Feng Xiaoqin. Adsorption and recognition properties of ionic imprinted polyamine IIP-PEI/SiO₂ towards Pb²⁺ ion [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009,112(4):2241-2246.
- [6] Zeng X, Fan Y, Wu G, et al. Enhanced adsorption of phenol from water by a novel polar post-crosslinked polymeric adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,169(1-3):1022-1028.
- [7] Al-Muhtaseb Ala'a H, Khalid A Ibrahim, Ahmad B Albadarin, et al. Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly(methyl methacrylate) (PMMA) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011,168(2):691-699.
- [8] Huang Jianhan, Zha Hongwei, Jin Xiaoying, et al. Efficient adsorptive removal of phenol by a diethylenetriamine-modified hypercrosslinked styrene-divinylbenzene (PS) resin from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,195-196:40-48.
- [9] Yuan Zhiguo, Liu Youzhi, An Fuqiang. Preparation and phenol-recognizing ability of a poly(methacrylic acid) molecular imprint on the surface of a silica gel [J]. *Microchimica Acta*, 2010, 172(1-2):89-94.
- [10] 黄海凤,顾勇义,殷操,等. 高分子树脂与介孔分子筛吸附-脱附 VOCs 性能对比 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(1):62-68.
- [11] 张全兴,陈金龙,李爱民,等. 树脂对化工废水中有毒有机化合物的吸附作用机理与技术研究 [J]. *高分子学报*, 2008,7(7):650-655.
- [12] Long C, Y Li, W Yu, et al. Removal of benzene and methyl ethyl ketone vapor: comparison of hypercrosslinked polymeric adsorbent with activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 203-204:251-256.
- [13] Shu Wei, Zhang Yong-Lai, Ding Hong, et al. Solvothermal fabrication of adsorptive polymer monolith with large nanopores towards biomolecules immobilization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011,380(1-3): 29-34.
- [14] Zhang Yonglai, Wei Shu, He Yinyan, et al. Solvothermal synthesis of carboxyl and amido functionalized mesoporous resins for water treatments [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010,20(22):4609.
- [15] Zhang Yonglai, Wei Shu, Liu Fujian, et al. Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds [J]. *Nano. Today*, 2009,(4):135-142.
- [16] Zeng X, Yu T, Wang P, et al. Preparation and characterization of polar polymeric adsorbents with high surface area for the removal of phenol from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3):773-780.
- [17] 曾小伟,陈丽娟,范云鸽,等. 一种后交联大孔吸附树脂的合成及其对苯酚和维生素 B₁₂ 吸附性能研究[J]. *高分子学报*, 2009, 9(9):909-916.

作者简介:詹德利(1988-),男,辽宁辽阳人,浙江工业大学硕士研究生,主要从事高分子树脂吸附性能研究。

关于《中国环境科学》网上投稿的通知

《中国环境科学》编辑部为提高稿件处理的网络化水平和采编工作的效率,及时让作者了解稿件的处理情况,自 2008 年 3 月 1 日起已开通网上投稿查稿系统,请登陆网址: <http://www.zghjcx.com.cn> 点击“作者在线投稿”进行注册后再按要求投稿,点击“作者在线查稿”进行查询.本刊不再接受纸件投稿和电子版稿件的 E-mail 投稿.特此通知.

《中国环境科学》编辑部