

氢化松香基羟基化聚合物微球的制备及其对苯酚的吸附特性

许建本^{1,2}, 郑燕菲^{1,2}, 黄莹莹^{1,2}, 黄秋萍^{1,2}, 何春玲³, 农克良^{1,2*}

(1. 广西民族师范学院 化学与生物工程学院, 崇左 532200; 2. 广西高校桂西南特色植物资源化学重点实验室培育基地, 崇左 532200; 3. 广西民族师范学院 文学与传媒学院, 崇左 532200)

摘要:以氢化松香/甲基丙烯酸缩水甘油酯酯化物(HG)和苯乙烯(St)为单体, 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 明胶为分散剂, 利用悬浮聚合法制备了氢化松香基羟基化聚合物微球。利用红外光谱仪(FIR)、激光粒度分析仪、扫描电镜(SEM)、热重分析仪(TGA)和X射线衍射仪(XRD)对微球的结构、形貌等进行表征分析。研究了吸附时间对苯酚吸附量的影响, 并探讨其吸附过程的动力学。结果表明:制备的微球形和耐热性好、粒径分布均匀, 为无定型的非晶态结构。当苯酚溶液的初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7$, 固液比为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 303 K 下吸附 90 min 时, 微球对苯酚的吸附量达到 $13\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。微球对苯酚的吸附符合伪二级吸附动力学模型。

关键词:氢化松香; 微球; 苯酚; 吸附; 动力学

松香是由松树树脂道分泌的松脂经蒸馏分离而得的一种丰富的天然可再生资源, 其改性产品可替代一些短缺的石化资源, 并且符合“绿色化学”的要求^[1,2]。松香的主要成分树脂酸具有体积大、极性低的三元环非骨架结构^[3], 在催化剂存在的条件下可与氢气反应生成热稳定性高及抗氧化性强的氢化松香^[4], 再应用于胶粘剂、助焊剂及食品等领域。

苯酚是一种重要的化工原料, 主要应用于焦炭、纺织、炼油和制药等行业^[5,6]。含苯酚废水是常见的具有致癌性的有机污染物, 随着工业的快速发展, 大量酚类废水进入到自然环境中, 对水体造成严重污染, 目前处理含酚废水的主要方法有吸附法^[7]、萃取法^[8]及生物降解法^[9,10]等, 由于吸附法具有成本低、工艺简单、处理效率高等优点而被广泛应用^[11,12]。吴玉花等^[13]利用吸附法研究了磁性氧化石墨烯纳米复合材料对水中苯酚的吸附机理, 表明该吸附过程符合准一级动力学模型, 属于物理吸附。徐恺等^[14]以自制的生物炭为吸附剂, 利用吸附法研究了其对水中苯酚的吸附性能, 结果表明, 该吸附过程符合伪二级吸附动力学模型, 吸附过程主要受化学吸附控制。本文以自制的含有羟基和双键的 HG 为原料, 利用悬浮聚合法制备了氢化松香基羟基化聚合物微球。以其为吸附剂, 考察微球在不同吸附时间下对水中苯酚吸附量的影响, 并探讨了该吸附过程的吸附动力学。氢化松香基羟基化聚合物微球属于生物基吸附剂, 粒径大, 不溶于水, 吸附后可直接用滤网分离, 便于回收, 研究成果可为以松香为原料的功能化聚合物微球在吸附分离方面的应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂

氢化松香/甲基丙烯酸缩水甘油酯酯化物(HG, 酸值为 $6.2\text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$), 参照文献^[15]自制; 甲苯, 分析纯, 购于成都市科隆化学品有限公司; 苯乙烯(St, 过色谱柱除阻聚剂)、二甲基丙烯酸乙二醇酯

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.010
收稿: 2021-06-03; 修回: 2022-01-20;
基金项目: 广西自然科学基金项目(2020JJB120001), 广西民族师范学院科研经费资助项目(2020YB011, 2021YB037, 2021YB038), 广西高校中青年教师基础能力提升项目(2022KY0768, 2022KY0769), 广西民族师范学院 2022 年度高层次人才项目(2022GCC001);
作者简介: 许建本(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物结构改性及应用;
* 通讯联系人: 农克良, 教授, 主要研究方向为天然产物结构改性和药物合成。E-mail: nongkeliang@gxnun.edu.cn.

(EGDMA, 用质量分数为 5% NaOH 溶液洗涤), 均为分析纯, 购于阿拉丁生化科技有限公司; 明胶, 化学纯, 购自天津市光复精细化工研究所; 偶氮二异丁腈 (AIBN, 无水乙醇重结晶纯化), 化学纯, 购自西陇化工股份有限公司; 苯酚, 分析纯, 购于广东光华科技股份有限公司。

1.2 实验过程

氢化松香基羟基化聚合物微球 [$P(\text{HG}/\text{St})$] 的制备:

往 250 mL 三口烧瓶中加入 60 mL 蒸馏水, 通入 N_2 , $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌一段时间, 待温度升至 60°C 后加入 0.6 g 明胶, 调节搅拌速度为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 搅拌至明胶完全溶解。然后加入一定质量 HG, 再按单体比例加入一定量苯乙烯, 1.8 g EGDMA, 0.06 g AIBN, 搅拌 15 min 后将转速调整为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 在 85°C 下反应 3 h, 再升温至 90°C 熟化 2 h。得到的产物经过洗涤、过滤后自然晾干, 即为 $P(\text{HG}/\text{St})$, 反应式如图 1 所示。

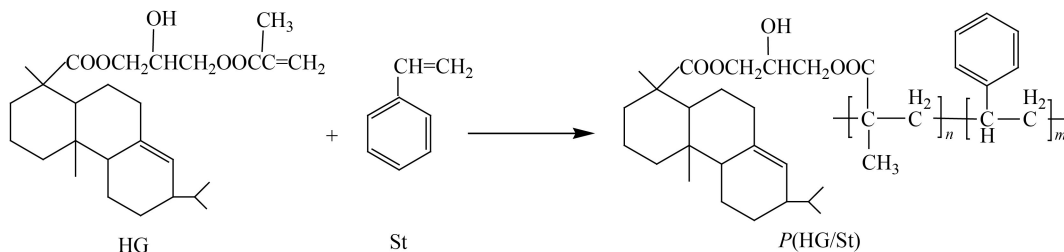


图 1 $P(\text{HG}/\text{St})$ 的合成

Figure 1 Synthesis of $P(\text{HG}/\text{St})$

$P(\text{HG}/\text{St})$ 对苯酚的吸附实验:

取 20 mL 初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚水溶液 ($\text{pH}=7$) 于 50 mL 的锥形瓶中, 加入 0.02 g (固液比为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 氢化松香基羟基化聚合物微球 (80~250 目), 然后在 303 K 下振荡吸附一定时间 (5、10、20、30、60、90、120、180、240 min), 定时取样用 400 目尼龙网过滤, 测定滤液的吸光度, 计算苯酚溶液的浓度, 再根据式 (1) 计算微球对苯酚的吸附量。

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V \times 10^{-3}}{m_0} \quad (1)$$

式中: q 为微球对苯酚的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 、 C 分别为吸附前后苯酚溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为苯酚溶液的体积, mL; m_0 为所用微球的质量, g。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 采用美国 Perkin Elmer 公司 Spectrum65 型红外光谱仪对微球的官能团进行表征, 扫描范围: $4000 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 热失重分析 (TGA) 采用北京恒久科学仪器厂 HQT-4 型全自动差热天平对微球的热稳定性进行表征。测试条件: 样品质量 6~8 mg, N_2 气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围: 室温~ 600°C 。

1.3.3 结晶性能分析 (XRD) 采用德国 BRUKER 公司 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪对微球的结晶形态进行表征。测试条件: Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2^\circ \sim 80^\circ$ 。

1.3.4 粒径分布分析 采用济南微颗粒仪器股份有限公司 Winner2309 型激光粒度分析仪对微球的粒径分布进行表征。测试条件: 以空气为分散介质, 粒径扫描范围 $0.1 \sim 2000 \mu\text{m}$ 。

1.3.5 扫描电镜分析 (SEM) 采用德国卡尔蔡司公司 EO V MA15/LS15 型扫描电镜对微球的形貌进行表征。测试电压 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 单体比例对微球形貌及粒径分布的影响

表 1 为不同单体比例下聚合物微球的粒径数据, 图 2 为不同单体比例下微球的扫描电镜图, 图 3 为

不同单体比例下微球的粒径分布图。从图 2 可以看出,不同单体比例下得到的微球表面光滑,均呈现出较好球形,但 HG/St 的组成对微球的形貌、大小及其粒径分布有较大影响。 $m(\text{HG}):m(\text{St})=1:1$ 时得到的微球单分散性($\text{PDI}=1.01$)及球形最好,其他单体比例下的微球有较多不规则,单分散性相对差一些。结合表 1 和图 3 可以看出,当 HG 用量较多(苯乙烯用量少)时,微球表面存在活性基团的几率大,早期形成的微球容易发生聚集,导致微球粒径增大,不规则微球较多,单分散性差。随着苯乙烯用量增加,单体溶液的黏性减小,单体小液滴不容易发生粘连,使得生成的微球粒径减小,单分散性变好^[16]。但是,继续增加苯乙烯用量并不会一直有利于微球的单分散性,表 1 和图 2 都显示当 $m(\text{HG}):m(\text{St})=1:2$ 时微球粒径变得更小($D_{50}=175\text{ }\mu\text{m}$),单分散性变差($\text{PDI}=1.06$)。

表 1 单体比例对微球性能的影响
Table 1 Effect of monomer ratio on the performance of microspheres

$m(\text{HG}):m(\text{St})$	$D_n/\mu\text{m}$	$D_w/\mu\text{m}$	PDI	$D_{50}/\mu\text{m}$
2:1	264	292	1.10	265
1:1	232	235	1.01	218
1:2	211	223	1.06	175

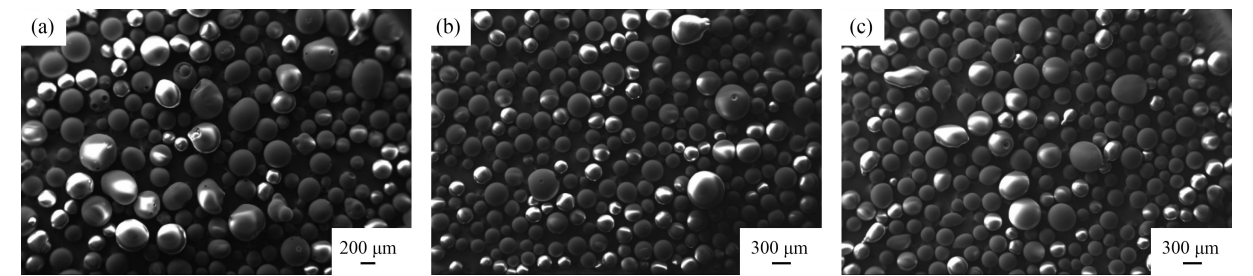


图 2 HG:St 不同单体比例获得的微球的扫描电镜图:(a) 2:1, (b) 1:1, (c) 1:2

Figure 2 SEM images of microspheres with different ratios of $m(\text{HG}):m(\text{St})=(\text{a})\text{ }2:1, (\text{b})\text{ }1:1, (\text{c})\text{ }1:2$

2.2 单体比例对微球结构的影响

图 4 是不同单体比例下得到的氢化松香基羟基化聚合物微球的红外光谱图。 3492 cm^{-1} 处归属羟基伸缩振动吸收峰,表明 HG 已经参与聚合,使得不同单体比例下得到的微球表面均含有大量羟基; 1729 cm^{-1} 处归属酯羰基振动吸收峰; 1630 cm^{-1} 附近没有出现碳碳双键振动吸收峰,说明 HG 和 St 中的双键已经发生聚合反应; $1600、1491\text{ cm}^{-1}$ 处归属苯环骨架振动吸收峰, 700 cm^{-1} 处归属苯环单取代吸收峰,说明苯乙烯参与聚合后,微球均具有大量苯环,以上吸收峰的出现显示了氢化松香基羟基化聚合物微球的结构,说明成功合成了微球。从图 4 还可以看出,随着单体比例减小,苯环单取代吸收峰的强度逐渐增强,羟基吸收峰的强度逐渐减弱,说明参与聚合的 St 量增加,HG 量减少,与单体加入量一致。

2.3 单体比例对微球热稳定性的影响

图 5 为不同单体比例下得到的氢化松香基羟基化聚合物微球的热失重图。 $m(\text{HG}):m(\text{St})$ 为 2:1 和 1:1 时得到的微球有两个分解阶段,第一阶段分解均发生在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,主要是一些小分子化合物挥发导致的;第二阶段分解的温度范围为 $259\sim480\text{ }^{\circ}\text{C}$,最大分解速率对应的温度分别为 413 和 $414\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重率分别为 87.6% 和 87.4% ,残留率分别为 0.87% 和 0.64% ,这主要是微球自身分解造成的失重。两者质量损失 $5\%(T_{5\%})$ 的温度均为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$,质量损失 $50\%(T_{1/2})$ 的温度均为 $399\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明微球具有较好的耐热性。当 $m(\text{HG}):m(\text{St})$ 为 1:2 时, $T_{5\%}$ 提高到了 $313\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{1/2}$ 提高到了 $413\text{ }^{\circ}\text{C}$,此条件下得到的微球只有一个分解阶段,起始分解温度为 $264\text{ }^{\circ}\text{C}$,最大分解速率对应的温度为 $421\text{ }^{\circ}\text{C}$,终止分解温度为 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重率为 94.3% ,残留率为 2.59% 。结合红外分析,增加苯乙烯用量,微球中易分解的羟基基团

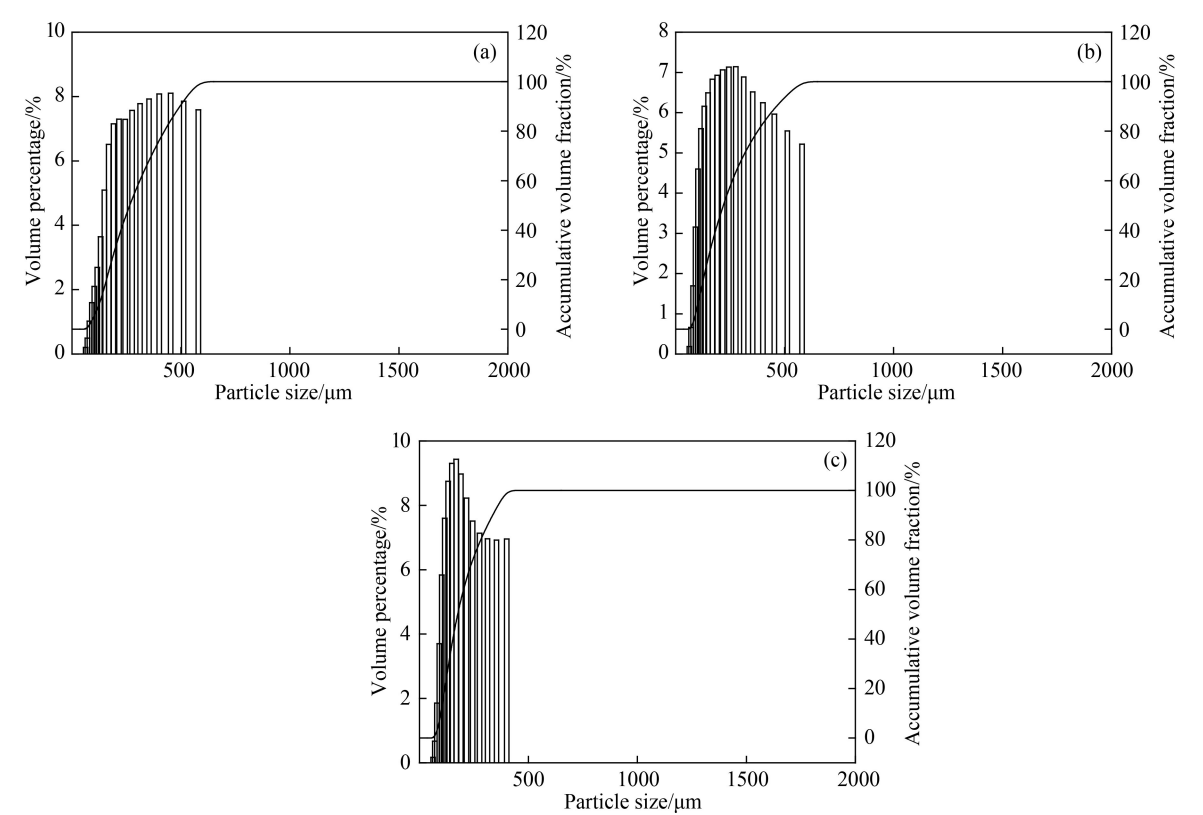


图 3 HG : St 不同单体比例获得的微球的粒径分布图:(a) 2 : 1; (b) 1 : 1; (c) 1 : 2
Figure 3 Particle size distribution of microspheres with different ratios of $m(\text{HG}) : m(\text{St})$ =(a) 2 : 1; (b) 1 : 1; (c) 1 : 2

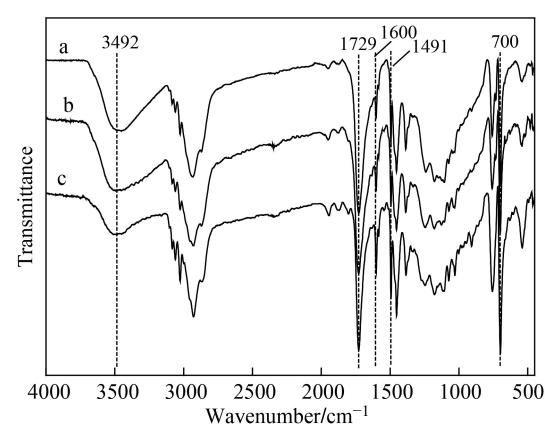


图 4 微球的红外光谱图 (a, 2 : 1; b, 1 : 1; c, 1 : 2)
Figure 4 FTIR spectra of microspheres
(a, 2 : 1; b, 1 : 1; c, 1 : 2)

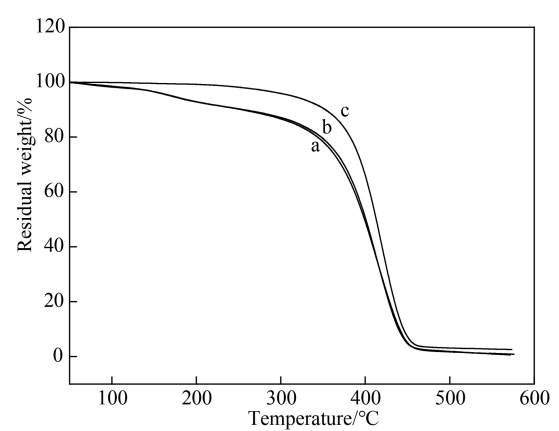


图 5 微球的热重图 (a, 2 : 1; b, 1 : 1; c, 1 : 2)
Figure 5 TGA curves of microspheres
(a, 2 : 1; b, 1 : 1; c, 1 : 2)

减少,稳定性好的苯环增加,使得微球耐热性提高。

2.4 微球的结晶性能测试

图 6 是 $m(\text{HG}) : m(\text{St})$ 为 1 : 1 微球的广角和插入的小角 XRD 谱图。从图 6 可以看出,微球的广角 XRD 谱图在 $2\theta=16.2^\circ$ 附近出现一个强弥散峰,在 $2\theta=41.6^\circ$ 附近出现一个弱弥散峰,说明微球的分子结构为无定型的非晶态结构。微球的小角 XRD 谱图并未出现低角度衍射峰,说明微球没有有序的介孔孔道结构。

2.5 P(HG/St)对苯酚的吸附性能

2.5.1 时间对苯酚吸附量的影响 图 7 是 $m(\text{HG}) : m(\text{St})$ 为 1 : 1 微球在不同时间下对苯酚吸附量的影响。从图中可以看出,在吸附初期(5~90 min),微球对苯酚的吸附量从 $2.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 迅速增加到 $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这是因为在吸附的初始阶段,溶液中苯酚浓度大且微球表面可提供丰富的吸附活性位点,使得微球能快速吸附苯酚。90 min 后,苯酚浓度减小,传质驱动力减弱,此时吸附也基本达到饱和,再继续延长吸附时间,吸附量基本保持不变,因此,确定 90 min 为吸附平衡时间。

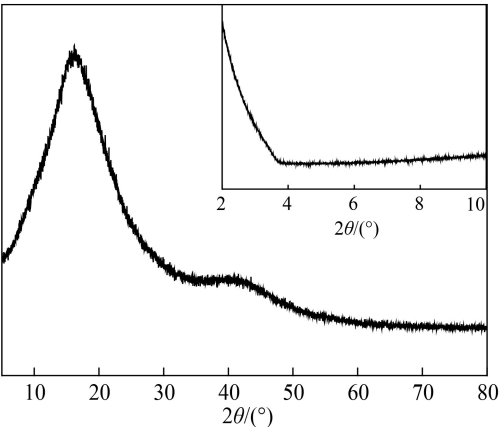


图 6 微球的 X 射线衍射图
Figure 6 XRD pattern of microspheres

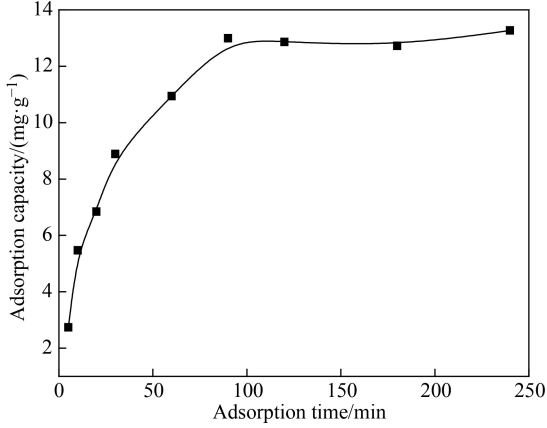


图 7 微球吸附苯酚的动力学曲线
Figure 7 Adsorption curves of adsorption kinetics of phenol by microspheres

2.5.2 吸附动力学 为了进一步得到微球对苯酚的吸附特征,对图 7 的数据分别用伪一级吸附动力学模型方程(式(2))和伪二级吸附动力学模型方程(式(3))进行拟合,拟合结果见图 8 和表 2。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{3}$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为伪一级吸附速率常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min ; k_2 为伪二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

由图 8 和表 2 的拟合数据可知,伪一级吸附动力学模型的相关系数为 0.9745,理论计算的平衡吸附量 ($10.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)与实际平衡吸附量($13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)相差较大,而伪二级吸附动力学模型具有较大的相关系数

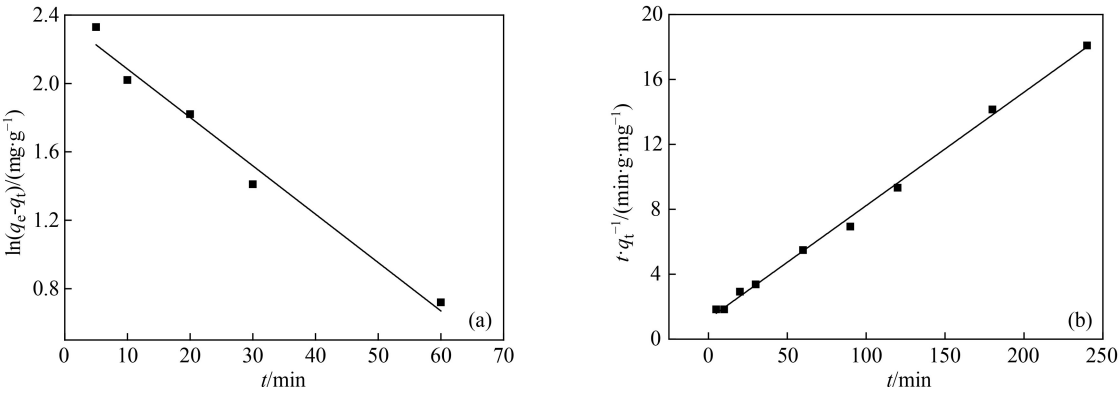


图 8 微球吸附苯酚的伪一级吸附动力学模型(a)和伪二级吸附动力学模型(b)
Figure 8 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) kinetics models for the adsorption of phenol on microspheres

表 2 微球吸附苯酚的伪一级和伪二级动力学拟合参数

Table 2 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics model for the adsorption of phenol on microspheres

项目	拟合方程	$q_{e(理论)}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K	R^2
伪一级吸附动力学	$\ln(q_e - q_t) = -0.0283t + 2.3672$	10.67	0.0283	0.9745
伪二级吸附动力学	$t/q_t = 0.0698t + 1.2444$	14.33	0.0039	0.9969

(0.9969),且理论计算的平衡吸附量(14.33 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)与实际平衡吸附量更加接近,表明微球对苯酚的吸附符合伪二级吸附动力学模型,该吸附过程以化学吸附为主^[17],苯酚和微球的含氧基团形成了给-受体配合物^[18]。

3 结论

- (1)通过悬浮聚合法成功制备了氢化松香基羟基化聚合物微球,微球中含有大量羟基和苯环,且微球形较好,粒径分布均匀,为无定型的非晶态结构,没有有序的介孔孔道结构;随着苯乙烯用量增加,微球粒径变小,热稳定性变好;
- (2)微球对苯酚的平衡吸附量达到 13 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,该吸附符合伪二级吸附动力学模型,吸附过程以化学吸附为主,微球的含氧基团与苯酚发生了反应;
- (3)制备的氢化松香基羟基化聚合物微球表面富含羟基,后续可根据需要对其进行改性,制备其他功能化聚合物微球,为构建低成本、高选择性、绿色环保型生物基吸附剂提供有效路径。

参考文献:

[1] Lin N, Long X W, Chen Q, Zhu W R, Wang B C, Chen K B, Jiang C W, Weng J, Lu G. Tetrahedron, 2018, 74(27): 3734~3741.

[2] 张佳瑜, 闫婷婷, 张盛, 宋冰蕾, 裴晓梅. 石油化工, 2020, 49(2):166~169.

[3] 付飞, 王丹, 沈明贵, 商士斌, 宋湛谦, 宋杰. 林产化学与工业, 2019, 39(6): 21~28.

[4] 李晓豪, 解从霞. 林产化学与工业, 2019, 39(2):73~80.

[5] Zhang Q R, Han Y, Wu L C. Chem Eng J, 2019, 363: 278~284.

[6] Abussaud B, Asmaly H A, Ihsanullah, Saleh T A, Atieh M A. J Mol Liq, 2016, 213(1):351~359.

[7] 李秉正, 吴慧媛, 杨颖超, 乔雪竹, 薛永兵, 郑伟, 张婵, 孙德魁. 燃料化学学报, 2020, 48(6):761~768.

[8] Ciulu M, Cadiz-gurrea M L, Segura-carretero A. Molecules, 2018, 23(11):2890.

[9] 程爱华, 张燕妮. 精细化工, 2020, 37(6):1253~1258.

[10] Żyszka-haberecht B, Niemczyk E. Appl Microbiol Biotechnol, 2019, 103(3):1167~1178.

[11] Shao L S, Huang J H. J Colloid Interface Sci, 2017, 507: 42~50.

[12] 柳雪涛, 张振川, 胡建设. 高分子通报, 2020, (3):27~32.

[13] 吴玉花, 马倩, 李昊, 丁玉静, 张云敬, 刘帅, 王强. 石油学报(石油加工), 2019, 35(6):1099~1106.

[14] 徐恺, 唐克, 常春, 蒙丽颖. 工业水处理, 2020, 40(6):36~39.

[15] 许建本, 何春玲, 罗佩莉, 农克良. 化学试剂, 2019, 41(3):303~307.

[16] 许建本, 余彩莉, 边峰, 谭结霜, 张发爱. 化工进展, 2017, 36(6): 2249~2254.

[17] 周敏茹, 姚培, 张启蒙, 李树白, 刘媛, 夏守鑫. 化工进展, 2020, 39(3):1145~1152.

[18] Ozcan A S, Gok O, Ozcan A. J Hazard Mater, 2009, 161(1): 499~509.

Preparation and Phenol Adsorption Characteristics of Hydrogenated Rosin-based Hydroxylated Polymer Microspheres

XU Jian-ben^{1, 2}, ZHENG Yan-fei^{1, 2}, HUANG Ying-ying^{1, 2}, HUANG Qiu-ping^{1, 2},
HE Chun-ling³, NONG Ke-liang^{1, 2*}

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guangxi Normal University for Nationalities, Chongzuo 532200, China; 2. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory Breeding Base of Chemistry of Guangxi Southwest Plant Resources, Chongzuo 532200, China; 3. College of Literature and Media, Guangxi Normal University for Nationalities, Chongzuo 532200, China)

Abstract: The hydrogenated rosin-based hydroxylated polymer microspheres were prepared by suspension polymerization, using hydrogenated rosin derived glycidyl methacrylate ester (HG) and styrene (St) as monomers, ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) as a crosslinking agent, gelatin as a dispersing agent, azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The structure and morphology of the polymer microspheres were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), laser particle size analyzer, scanning electron microscope (SEM), thermogravimetry analysis (TGA) and X-ray diffractometer (XRD). Effect of adsorption time on phenol adsorption capacity was investigated and the kinetic characteristics in adsorption process were also studied. The results showed that the hydrogenated rosin-based hydroxylated polymer microspheres have good spherical shape, thermal stability, uniform particle size distribution and an amorphous state. The adsorption capacity was $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ when the initial concentration of phenol was $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, solution pH was 7, the ratio of the solid to liquid at $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, temperature was 303 K and adsorption time was 90 min. The adsorption of phenol on microspheres follows the pseudo-second-order kinetic model.

Key words: Hydrogenated rosin; Microspheres; Phenol; Adsorption; Kinetics