

文章编号 :1009-038X(2002)01-0024-03

强碱弱酸两性树脂的合成、结构性能 及吸附性能

吴艳¹, 彭奇均², 汤坚¹, 吴广枫¹

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036; 2. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:以苯乙烯和丙烯酸为单体、二乙烯苯为交联剂,在致孔剂环己烷和甲苯存在条件下,用悬浮聚合法制得了一系列的大孔间聚物.通过测定树脂孔结构性能和对柠檬酸的等温吸附性能,讨论了不同交联剂及致孔剂用量和对比对间聚物结构的影响,并初步讨论了两性树脂的吸附性能.

关键词:苯乙烯;丙烯酸;二乙烯苯;强碱弱酸两性树脂;柠檬酸

中图分类号:TQ 321

文献标识码:A

Synthesis, Properties and Adsorption of Strong Base Weak Acid Amphoteric Resins

WU Yan¹, PENG Qi-jun², TANG Jian¹, WU Guang-feng¹

(1. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: A series of macroporous copolymer were synthesized by suspension copolymerization with toluene and cyclohexane as diluent. The effects of crosslinking agent and mixed diluent on structure properties such as porosity, pore volume, average pore diameter and specific surface area were investigated. The adsorption and separation of amphoteric resins is discussed by the comparison of adsorption isotherms of citric acid at different temperatures.

Key words: styrene; acrolein; divinylbenzene; strong base weak acid amphoteric resins; Citric acid

中国年产发酵柠檬酸已超过 20 万 t^[1]. 发酵产生柠檬酸后,其发酵液中尚含有残糖、蛋白质、色素、胶体物、无机盐以及原料中带入的各种杂质,因此,要获得符合高质量标准要求的柠檬酸成品,必须采取一系列物理及化学方法进行提纯处理.但目前工业中采用的提纯工艺大都是钙盐沉淀法,工艺复杂,生产成本低,且产生大量废渣(如生产每吨柠檬酸将产生 10 m³ 二氧化碳,40 t 废水和 2 t 硫酸钙

废渣),造成严重的环境污染.因此,研究开发清洁生产柠檬酸的提取新工艺势在必行.作者合成了专门用以吸附柠檬酸、并只需用热水作为脱附剂的热再生强碱弱酸两性树脂.

1 材料与方法

1.1 试剂

二乙烯苯,丙烯酸,苯乙烯:日本东京化学工业

收稿日期:2001-09-09; 修订日期:2001-12-28.

基金项目:中国轻工总会科研基金项目(轻科 95064)资助课题.

作者简介:吴艳(1977-),女,山东烟台人,食品科学与工程硕士研究生.

公司生产 ;偶氮二异丁氰(AIBN) :上海试剂四厂生产 ;无水乙醇中重结晶 ;过氧化苯甲酰、聚己烯醇、甲苯、环己烷、氯化锌 均为分析纯 ;柠檬酸发酵液 :无锡中亚化学有限公司提供 ;ST-03 比表面积和孔径分布仪 :北京分析仪器厂制造 ;SP-200 扫描孔率仪 美国 Quanta-Chroma Co 制造。

1.2 树脂的合成

1.2.1 网状交联间聚物的合成

油相 将苯乙烯(占单体总量的 25%~40%)和丙烯酸(占单体总量的 30%~40%)混合均匀后,加入二乙烯苯交联剂、致孔剂、过氧化苯甲酰和偶氮二异丁氰引发剂,按一定量比例混合溶解。

水相 在去离子水中加入一定浓度氯化钠和聚己烯醇混合,搅匀,加入数毫升 0.1% 的次甲基蓝。

在装有搅拌器及升温装置的三口瓶中,先倒入水相,再倒入油相,在低于 40 °C 的温度下搅拌混合,当油相在水相中分散成均匀液滴后,升温 1 h 至 50 °C,在 50~70 °C 反应 4~5 h,升温 2 h 到 80 °C 进行悬浮聚合,煮球 6~8 h,再蒸出致孔剂,提取小球,改变各原料的比例,可制得不同交联度的聚合物^[2]。

1.2.2 氯甲基化 在干净的反应釜中,投入小球,加入氯甲醚后,于 20~25 °C 下膨胀 1 h,分 3 次加入氯化锌,温度在 30 °C 以下,在 30 min 左右升温至(38±1) °C 反应 12 h,取样测氯含量,如氯质量分数在 18% 以上,即可停止反应,然后用甲醇浸泡搅拌 0.5~1 h。

1.2.3 胺化 将氯球转移到干净的胺化釜内,在搅拌下向釜内缓慢加入二甲胺水溶液,控制温度在 45 °C 以下,大约 4~6 h 加完,加入 40% 氢氧化钠,调节 pH 至 10 以上,升温至(45±1) °C 反应 8 h,出料,过滤,水洗至 pH 8 即可。

1.3 性能测试

比表面积 S :ST-03 比表面测定仪测定^[3];表观密度 ρ_a 扫描孔率仪测定^[4];骨架密度 ρ_s :用比重瓶法测定^[3];孔容 V 、孔度 P 、平均孔径 r ,并用下列公式计算:

$$V = 1/\rho_a - 1/\rho_s \quad (\text{mL/g})$$

$$P = 1 - \rho_a/\rho_s$$

$$r = \frac{2V}{S} \times 10^3 \quad (\text{nm})$$

1.4 树脂吸附等温式

吸附等温线能够表征树脂对分离组分的吸附分离性能。目前最普通、最简单的非线性等温式为:

$$q = \frac{ac}{1+bc} \quad (1)$$

其中, q 和 c 分别是系统吸附平衡后样品在树脂和

流动相中的浓度; a 和 b 是等温式常数, q_s 是柱的饱和吸附量; ΔH 为吸附热, R 为气体常数 8.314 J/(K·mol), T 为绝对温度, b_0 为指数前因子, b 值的大小直接影响树脂吸附能力的强弱^[5]。

$$a = q_s \cdot b;$$

$$b = b_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2)$$

1.5 两性树脂对柠檬酸等温吸附数据的处理

柠檬酸浓度由数显紫外仪(德国 Knauer 公司生产)进行在线连续测定,此仪器预先在不同温度下进行了柠檬酸标样浓度的校正,通过一台数字通用测量仪(德国 Prema 公司, DMM6000 型)及附带的数据处理软件,将模拟检测信号转换成数字量进行处理和贮存,所得数据在 Matlab R12 下处理求得吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 交联度对树脂孔结构的影响

固定混合致孔剂的配比(环己烷与甲苯的质量比为 1:1)和用量(单体质量的 40%),考察交联度对间聚物孔结构的影响,结果见图 1。

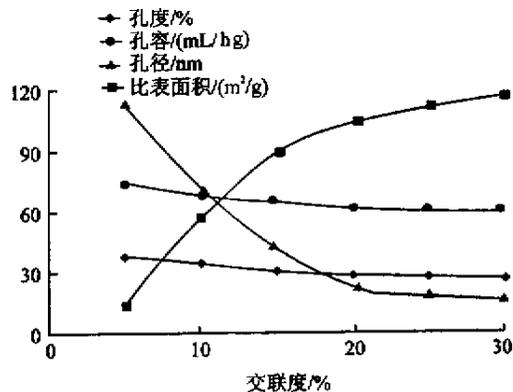


图 1 交联度对间聚物孔结构的影响

Fig.1 Effect of crosslinking degree on the hole structure of copolymer

由图 1 可以看出,交联度的大小对树脂孔结构有较大影响,间聚物的孔度、孔容和平均孔径随着交联度的增加而减小,而比表面积则随之增大。这是因为在该致孔剂条件下,环己烷和甲苯对聚合物有强烈的相分离作用,随着交联剂用量的增加,单体含量的降低,则聚合时相分离出现得就较晚。另外,随着交联度的增大,间聚物链间交联反应增加,骨架结构逐渐紧密,导致孔穴变小,即比表面积增大,平均孔径减小,但当交联剂用量大于 20%,平均孔径趋于稳定。

2.2 致孔剂对树脂孔结构的影响

2.2.1 混合致孔剂用量对间聚物孔结构的影响

交联度为 15% ,固定混合致孔剂的组分环己烷与甲苯的质量比为 1:1 ,改变混合致孔剂的总用量 ,间聚物的结构性能变化见图 2 .

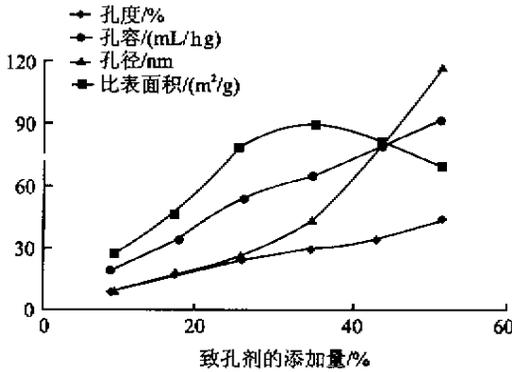


图 2 致孔剂用量对间聚物孔结构的影响

Fig.2 Effect of amount of porous reagent on the hole structure of copolymer

由图 2 可以看出 ,随着混合致孔剂用量的增大 ,间聚物的孔度、孔容和平均孔径逐渐增大 ,其比表面积在致孔剂为 40% 时出现极大值 .用非良溶剂和良溶剂构成混合致孔剂可有效调节间聚物的孔结构 .这是由于当增加致孔剂用量时 ,致孔剂在间聚体内所占的体积增大 ,导致孔度、孔容和平均孔径增大 ;在反应的相分离过程中 ,间聚物趋向于发生大颗粒聚集 ,使其比表面积达到一定值后开始减小 .

2.2.2 致孔剂性质对树脂孔结构的影响

固定交联剂用量为 15% ,致孔剂总量为 40% ,混合致孔剂中环己烷和甲苯的配比 对间聚物孔结构的影响见图 3 .

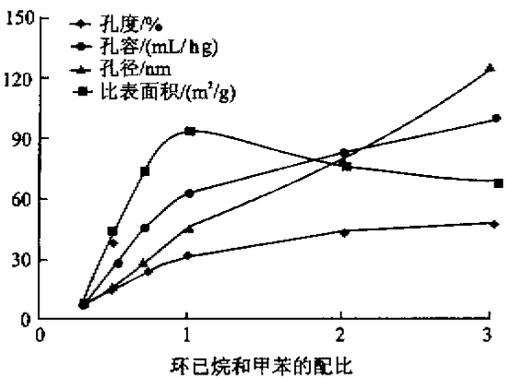


图 3 致孔剂性质对间聚物孔结构的影响

Fig.3 Effect of property of porous reagent on the hole structure of copolymer

Kurf^[6]等认为 ,非良溶剂致孔机理主要在于相分离 .非良溶剂用量小 ,间聚物链节伸展 ,发生相分离时内部为小颗粒聚集 ,导致孔径较小 ,比表面积

较大 ;非良溶剂用量大 ,间聚物体系提前发生相分离 ,内部发生大颗粒不均匀聚集 ,其孔径急剧增大 ,比表面积迅速降低 .

由图 3 可以看出 ,当非良溶剂与良溶剂配比为 0.3 时 ,平均孔径很小 ,可认为是凝胶型 .当非良溶剂用量增大时 ,比表面积在二者配比为 1 时有极大值 ,随后开始下降 ,而间聚物的孔度、孔容和平均孔径逐渐增大甚至可得到特大孔 .这是因为当增加非良溶剂的用量时 ,间聚物内部颗粒不均匀聚集 ,易形成较大的孔容和平均孔径 .因此 ,要获得孔径和比表面积均较大的间聚物 ,其致孔剂中非良溶剂与良溶剂配比必须适中 .

2.3 两性树脂对柠檬酸的等温吸附

在交联度为 15%、混合致孔剂环己烷与甲苯的质量比为 1:1 及用量为单体质量 40% 的条件下合成了两性离子交换树脂 ,该树脂在不同温度下对不同浓度的柠檬酸吸附的等温线见图 4 .

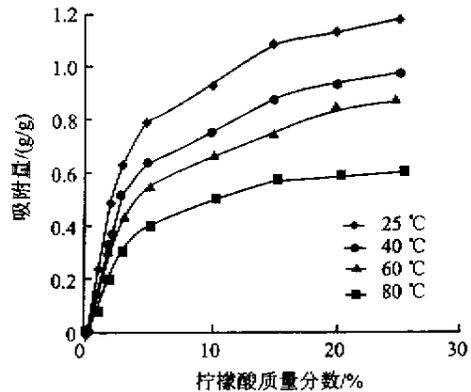


图 4 树脂对柠檬酸吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherm of the citric acid

由图 4 可以看出 ,当柠檬酸的质量分数很小时 ,两性离子交换树脂对柠檬酸吸附的等温线表现为具有非常高的斜率 .这说明所采用的树脂对柠檬酸具有较高的吸附能力 ,而且可以比较完全地将柠檬酸从溶液中吸附分离出来 .随着温度的增加 ,柠檬酸吸附等温线斜率降低 .这说明在相同的质量分数下 ,温度越低树脂对柠檬酸的吸附量越大 ,完全可以在室温下进行吸附 .

3 结 论

根据实验结果得出主要结论如下 :

- 1) 苯乙烯和丙烯酸为单体、二乙烯苯为交联剂 ,可以用悬浮聚合法制得大孔间聚物 .

(下转第 32 页)

下酶的失活速度遵循一级动力学,流化床干燥酶制剂的失活速度常数较低,而不同温度下酶的失活过程遵循阿累尼乌斯方程。

参考文献:

- [1] BARENDSE RUDOLF. Carbohydrate-based Enzyme Granulates[P]. 世界专利 :PCT WO 54980 ,1998.
- [2] GHANI , MAHRNOOD M. Microgranule for Food/feed Applications[P]. 世界专利 :PCT WO 12958 ,1997.
- [3] MARIA A LONGO , DIDIER COMBES. Thermostability of Modified Enzymes : a Detailed Study[J]. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** , 1999 , 74 : 25 - 32.
- [4] 罗贵民. 酶稳定化研究进展[J]. 生物化学与生物物理进展 , 1992 , 19(2) : 85 - 89.
- [5] GERARD A , WALS H , RONAN F , *et al.* Enzymes in the Animal-feed Industry[J]. **Trends in Biotechnology** , 1993 , 11(10) : 424 - 430.
- [6] 王璋. 食品酶学[M]. 北京 : 中国轻工业出版社 , 1990.
- [7] BECKE R , NATHANIEL T , CHRISTENSE N. Salt and Protein or Enzyme-containing Granules and Method for Preparing them with Fluid-bed Coate[P]. 世界专利 :PCT WO 32612 , 1999.
- [8] BECKE R , NATHANIEL T , CHRISTENSE N. Sugar- or Sugar Alcohol- and Protein-containing Granules and Method of Their Preparation [J]. 世界专利 :PCT WO 32613 , 1999.
- [9] GIBSON TIMOTHY DAVID. Enzyme Stabilization on Drying Using Anionic Polyelectrolytes and Cyclic Polyols[P]. 世界专利 :PCT WO 14773 , 1991.
- [10] 蔡敬民, 张洁. 芽孢杆菌木聚糖酶的发酵条件研究[J]. 工业微生物 , 1996 2(2) : 1 - 6.
- [11] MILNER Y. A Copper Reagent for the Determination of Hexuronic Acid and Certain Keto-hexoses[J]. **Carbohydrate Research** , 1967 , 4 : 359 - 361.
- [12] B. 施特马赫著. 酶的测定方法[M]. 钱嘉渊译. 北京 : 中国轻工业出版社 , 1992.
- [13] CIARAN O FAGAIN , RICHARD O KENNEDY. Functionally stabilized Proteins-a Review[J]. **Biotech Adv** , 1991 , 9 : 351 - 409.

(责任编辑 杨 萌 秦和平)

(上接第 26 页)

2) 以良溶剂甲苯和非良溶剂环己烷为混合致孔剂, 可以调节间聚物的孔结构; 通过选择合适的交联剂和致孔剂的用量和配比, 可制备出不同比表面积、孔径较大的树脂。

3) 两性离子交换树脂对柠檬酸的等温吸附说明, 它具有较高的吸附能力, 尤其在低浓度的柠檬酸溶液中仍能保持较高的吸附能力。

参考文献:

- [1] 安徽华源生物药业有限公司. 采用清洁生产新技术改造传统柠檬酸提取工艺[A]. 全国发酵行业环境保护和综合利用技术交流会, 北京, 2001.
- [2] 钱庭包, 刘维琳, 李金和. 吸附树脂及其应用[M]. 北京 : 化学工业出版社 , 1990.
- [3] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海 : 上海科技教育出版社 , 1995.
- [4] 邓欢, 郭贤权, 赵芬芝等. 交联乙烯吡咯-三烯丙基异氰尿酸酯共聚物的合成及其结构性能研究(I) [J]. 离子交换与吸附 , 1987 (1) : 20 - 25.
- [5] LANGMUIR I. Study of the thermodynamic properties of the stationary phase in chromatographic separation[J]. **J Am Chem Soc** , 1996 , 38 : 2221 - 2230.
- [6] KUN K A , KUNIN R. Hole structure properties of resins[J]. **J Polym Sci** , 1968 , 6 : 2689 - 2695.

(责任编辑 李春丽)