

大孔交联聚苯乙烯吸附树脂的合成 及其对叶绿素铜的吸附性能*

范云鸽 刘永宁 史作清 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

摘要 通过改变苯乙烯-二乙烯苯共聚物的交联度和使用不同结构的二乙烯苯, 合成了树脂 I—VI, 在工业二乙烯苯共聚体系中加入少量丙烯酸甲酯合成了树脂 VII; 交联聚苯乙烯经 Friedel-Crafts 酰化反应在其苯环上引入乙酰基制备了树脂 VIII. 用物理技术和化学方法表征了树脂的结构. 树脂对叶绿素铜的吸附量不仅与其二乙烯苯含量有关, 还与二乙烯苯的位置(间-, 对-)异构有关, 树脂骨架极性的增加, 不利于树脂对叶绿素铜的吸附.

关键词 交联聚苯乙烯, 吸附树脂, 二乙烯苯, 叶绿素

大孔吸附树脂用于天然产物的提取分离, 近年来发展十分迅速. 如用 AB-8 树脂或 S-8 树脂分离纯化甜菊甙^[1,2]. 用 S-038 树脂提取分离绞股蓝皂甙^[3]. 叶绿素是天然的绿色素, 广泛用作食品和日用化工的着色剂. 以往从蚕沙中用溶剂法提取叶绿素的工艺比较复杂, 溶剂消耗量很大, 我们研究了用大孔吸附树脂从提取过甜菊糖的废甜菊叶中提取叶绿素的工艺^[4]. 由于叶绿素是分子量较大的脂溶性天然化合物(图 1), 预计疏水性大孔树脂对其会有良好的吸附. 为此, 我们设计合成了含不同用量和结构的二乙烯苯大孔吸附树脂 I—VI; 叶绿素分子中含有酮基和酯基, 通过在树脂骨架上引入甲酯基和乙酰基, 制备了树脂 VII 和 VIII.

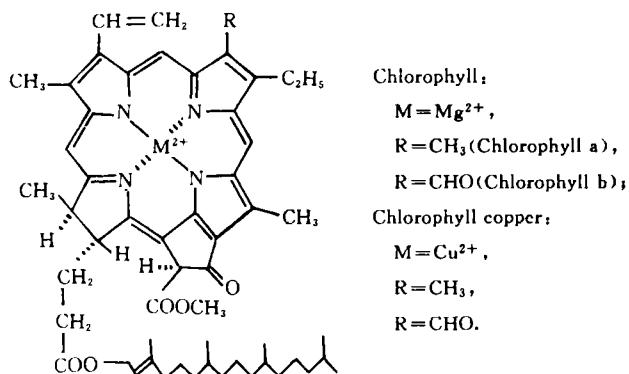


Fig. 1 Structure of chlorophyll and chlorophyll copper

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

工业苯乙烯(99%)和工业二乙烯苯(56%)使用前经脱阻聚剂处理. 间位二乙烯苯(*m*-DVB 91.2%)和对位二乙烯苯(*p*-DVB 97.9%)采用文献^[5]的方法制备. 叶绿素铜由本实验室

收稿日期: 1993-09-14. 修改稿收到日期: 1994-01-17. 联系人及第一作者: 范云鸽, 女, 36岁, 硕士, 讲师.

* 天津市 21 世纪青年科学基金资助课题.

从甜叶菊废叶中提取纯化制得(色价为 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 405 nm=71.8)。其它试剂和溶剂均为分析纯。

Nicolet 5DX 红外光谱仪, 721 型分光光度计, 简易 BET。

1.2 树脂合成

1.2.1 树脂 I—Ⅲ 将 0.5 g 明胶溶于 500 mL 蒸馏水中; 一定量苯乙烯与二乙烯苯混合, 单体总量为 70 g, 用甲苯和液蜡(重量比为 2:1)稀释至 210 g, 加入 0.2 g 过氧化苯甲酰。将此有机相倒入水相中, 升温到 78℃ 聚合 4 h, 再于 90℃ 反应 5 h, 滤出树脂, 热水洗涤, 60~90℃ 石油醚提取, 真空干燥得树脂 I、Ⅱ 和 Ⅲ (二乙烯苯含量分别为 30%、56% 和 72%)。

1.2.2 树脂 IV—Ⅵ 分别用高含量 *p*-DVB、*m*-DVB 和重量比 1:1 的 *p*-DVB 和 *m*-DVB 为单体, 采用上述方法合成。

1.2.3 树脂 VII 以 47.5 g 二乙烯苯(56%)、2.5 g 丙烯酸甲酯为单体, 采用上述方法合成。

1.2.4 树脂 VIII 树脂 Ⅲ 于二硫化碳中溶胀 2 h, 加氯乙酰和无水三氯化铝, 于 50℃ 搅拌反应 12 h, 加水分解催化剂, 过滤, 稀盐酸洗涤, 然后用丙酮洗 3 次, 水洗, 晾干后用丙酮提取, 真空干燥。

1.3 树脂对叶绿素铜的吸附量测定

称取~0.2 g 干燥树脂, 置于 100 mL 具塞锥形瓶中, 加 1.9785 mg/mL 的叶绿素铜乙醇溶液 30 mL, 于 20℃ 振荡 20 h, 然后取样 80 μ L, 用 95% 乙醇稀释至 5 mL, 在 721 型分光光度计上于 644 nm 处测吸光度, 换算为叶绿素铜浓度, 计算吸附量。

2 结果与讨论

2.1 树脂的合成与结构表征

低交联度大孔吸附树脂的孔结构稳定性较差, 温度、溶剂、后处理等均影响其孔结构^[6], 使低交联大孔树脂的应用受到了一定限制。共聚物孔结构不稳定是由于大分子链的柔顺性引起的^[7], 提高树脂的交联度可使树脂的大分子链柔性减小、孔结构的稳定性增加。为此, 我们设计合成了一系列高交联树脂, 观察树脂外观, 产物珠体规整性好, 机械强度较高。

引入极性单体丙烯酸甲酯合成的树脂 VII 及通过 Friedel-Crafts 乙酰化反应, 将树脂 Ⅲ 骨架上引入乙酰基合成的树脂 VIII, 肼化法测定 VIII 的羰基含量为 1.86 mmol/g。由树脂 VII 和 VIII 的红外光谱(图 2)可见, VII 的红外光谱图中有酯羰基的振动吸收 [ν_{CO} 1734 cm^{-1} , 图 2(a)], 而树脂 VIII 中的酮羰基吸收处于 1687 cm^{-1} [图 2(b)]。

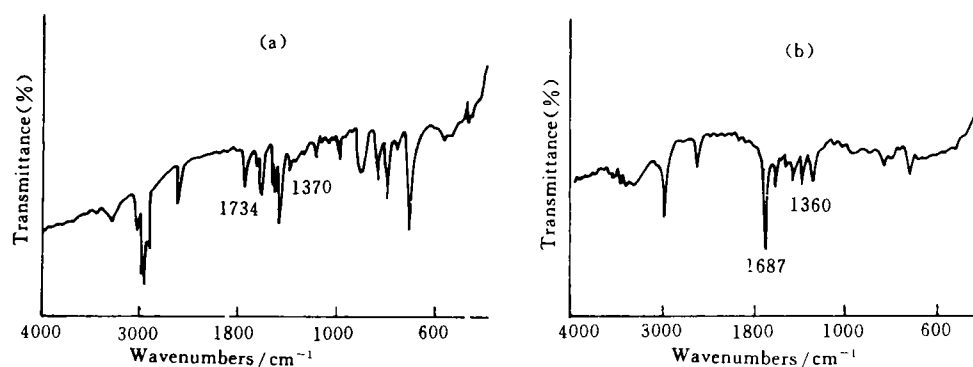


Fig. 2 IR spectra of resins VII (a) and VIII (b)

树脂 I—VIII 的物理结构表征数据列于表 1。增加树脂交联度, 树脂 I—Ⅲ 的比表面积和孔容均增大, 表观密度减小。说明交联度增大, 树脂孔结构的稳定性增加, 树脂在溶剂处理

和干燥过程中缩孔率较小。对于更高交联度二乙烯苯聚合物(Ⅳ—Ⅵ),其比表面和孔容均大于交联度相对较低的树脂Ⅰ—Ⅲ,而表观密度较小。树脂Ⅶ中加入5%极性单体后,比表面有所降低(与Ⅲ比较)。树脂Ⅲ乙酰化后,改变了树脂骨架间的作用力,致使树脂Ⅶ的结构参数发生变化。

Table 1 Structure parameters of resins Ⅰ—Ⅶ

Resin number	<i>m</i> -DVB+ <i>p</i> -DVB (%)	Degree of crosslinking (%)	Surface area /m ² ·g ⁻¹	Apparent density /g·mL ⁻¹	Skeleton density /g·mL ⁻¹	Pore volume /mL·g ⁻¹
Ⅰ	19.1 + 10.9	30	125	0.8332	1.0899	0.2827
Ⅱ	35.7 + 20.3	56	514	0.6341	1.0849	0.6553
Ⅲ	30.3 + 41.9	72.2	588	0.4934	1.0909	1.1101
Ⅳ	1.85 + 97.9	99.7	692	0.3873	1.0991	1.6721
Ⅴ	91.2 + 7.1	98.3	682	0.3334	1.1052	2.0880
Ⅵ	47.1 + 4.7	94.1	628	0.3067	1.0800	2.3440
Ⅶ	33.9 + 19.3	53	438	0.6218	1.1892	0.7673
Ⅷ	35.7 + 20.3	56	470	0.3942	1.2046	1.7066

2.2 树脂对叶绿素铜的吸附量

在树脂的静态吸附实验中,用吸附前后溶液的叶绿素铜浓度差来计算吸附量。在测定样品前,首先测定叶绿素铜的标准溶液,以浓度对 E_{644} 值作图,并对数据进行回归分析,得到回归方程,然后在相同条件下测定吸附后的溶液。在设计吸附实验时,所选择的叶绿素铜的初始浓度与相应提取液中叶绿素铜浓度相近,希望通过吸附量测定直接评价树脂的实用性。

树脂Ⅰ—Ⅶ对叶绿素铜的吸附量测定结果列于表2。结果说明,树脂Ⅰ—Ⅳ对叶绿素铜的吸附量随其比表面积增大而增加,这是吸附树脂在具有类似化学结构和孔结构时所表现出的一般规律。树脂Ⅳ—Ⅵ的交联度均大于90%,其吸附量与比表面和孔容没有明显的关系,而可能与交联结构的均匀性有关。由于间-二乙烯苯聚合物的交联均匀性较好,所以由高含量间-二乙烯苯得到的聚合物Ⅴ呈现出最大的吸附量,达到185 mg/g。树脂Ⅶ和Ⅷ具有一定极性,但对叶绿素铜的吸附量较低。这说明叶绿素铜主要是通过疏水作用与树脂发生吸附作用,在此情况下树脂中极性基团的存在对叶绿素铜的吸附产生不利影响。

Table 2 The experimental results of adsorption capacities of resins Ⅰ—Ⅶ to chlorophyll copper

Resin number	Weight of resin /g	Terminal solution ^a		Adsorption capacity ^c /mg·g ⁻¹
		Absorbance E_{644}	Concentration ^b /mg·mL ⁻¹	
Ⅰ	0.1998	0.088	1.3511	94.2
Ⅱ	0.1988	0.075	1.1604	123.5
Ⅲ	0.2017	0.073	1.1334	125.7
Ⅳ	0.1989	0.071	1.1011	132.3
Ⅴ	0.1976	0.048	0.7600	185.0
Ⅵ	0.2009	0.062	0.9676	151.0
Ⅶ	0.2020	0.083	1.2777	104.8
Ⅷ	0.2006	0.105	1.6503	55

a. In 30 mL solution, the beginning concentration of chlorophyll copper is 1.9785 mg/mL, $E_{644}=0.132$;
b. The terminal concentration of chlorophyll copper in the solution can be calculated according to the regression equation [$C=14.8298E_{644}+0.0482$ ($n=7$, $r=0.9996$)];
c. The adsorption capacity is the amount of chlorophyll copper adsorbed on per gram of adsorbent, it may be calculated according to the formula: $q=(C_0-C) \times 30/W$ (mg/g).

本项研究发现,间-二乙烯苯聚合物树脂Ⅴ和间-、对-二乙烯苯共聚物树脂Ⅶ具有较好的孔结构和较大的吸附量,这些树脂有望用于叶绿素铜的提取纯化工艺之中。

参 考 文 献

- 1 HE Bing-Lin(何炳林), LIU Yong-Ning(刘永宁), SHI Zuo-Qing(史作清); Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1993, 9(5): 429
- 2 SHI Zuo-Qing(史作清), FAN Yun-Ge(范云鸽), LIU Yong-Ning(刘永宁), GUO Xian-Zhi(郭先芝); China Additive Communications(全国食品添加剂通讯), 1992, (3): 76
- 3 MA Jian-Biao(马建标), WANG Li-Min(王利民), LI Jian-Min(李建敏), ZHAO Cun-Xiang(赵存祥), HE Bing-Lin(何炳林); Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1993, 9(2): 97
- 4 LIU Yong-Ning(刘永宁), FAN Yun-Ge(范云鸽), HE Bing-Lin(何炳林), SHI Zuo-Qing(史作清) *et al.*; Bulletin on Scientific and Technological Achievements(科学技术研究成果公报), 1993, (10): 64
- 5 HE Bing-Lin(何炳林), SU Zhen-Li(苏振立), GUO Xian-Quan(郭贤权), YU Zhan-Ru(于占如); Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1988, 4(2): 81
- 6 SHI Zuo-Qing(史作清), GUO Xian-Quan(郭贤权), ZHAO Shu-Yan(赵书燕), HE Bing-Lin(何炳林); Petrochemical Technology(石油化工), 1983, 12(7): 397
- 7 Hilgan H., De Jong G. J., Sederal W. L.; J. Appl. Polym. Sci., 1975, 19(10): 2647

The Synthesis of Some Macroporous Crosslinked Polystyrenes and Their Adsorption Properties for Chlorophyll Copper

FAN Yun-Ge*, LIU Yong-Ning, SHI Zuo-Qing, HE Bing-Lin
(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract The macroporous polymeric adsorbents (I—VII) were synthesized by suspension homopolymerization of divinylbenzenes with various purities (56%—97.5%) or copolymerization of divinylbenzenes and styrene as well as a small amount of methyl acrylate in one example. The adsorbent (VIII) was obtained by Friedel-Crafts acetylation of the crosslinked polystyrene-type resin (I). The structural characterization of the adsorbents (I—VIII) were carried out by means of physical techniques and chemical methods. Their adsorption capacities to chlorophyll were determined in a batch test. The results showed that adsorbents I—VIII could adsorb chlorophyll copper and their capacities depend on porous structures, specific surface areas, and polarities of these adsorbents.

Keywords Crosslinked polystyrene, Adsorbed resins, Divinylbenzene, Chlorophyll

(Ed.: L, A)