

油相体系中大孔吸附树脂吸附性能的改进及表征

张 敏 周家春

(华东理工大学生物工程学院,上海 200237)

摘要 以对目标产物的吸附性能为主要指标,对 XAD-7 大孔吸附树脂进行改性修饰,增加大孔吸附树脂中羟基的比重,提高了大孔吸附树脂在油相体系中对目标产物的吸附能力。以 HCl 为催化剂,经 40℃、24 h 改性反应,改性树脂 HZ-915 的吸附能力为 XAD-7 树脂吸附能力的 2.4 倍。通过静态和动态吸附法对 HZ-915 改性树脂吸附模型的研究分析,证明在研究的浓度范围内, HZ-915 树脂对极性物质的吸附符合 Freundlich 方程, HZ-915 树脂对极性物质的吸附动力学符合 Lagergren 准二级速率方程。

关键词 大孔吸附树脂 吸附性能 羟基 化学修饰 油相体系 极性物质

大孔吸附树脂是一类具有多孔网状结构和表面活性的高分子材料^[1-2],利用大孔吸附树脂分离和纯化天然有效成分的研究已经受到人们重视^[3-5],但其主要应用于水相体系中具有一定极性的物质的分离,关于大孔吸附树脂在油相体系中的应用鲜见相关报道。

吸附树脂在油相体系中与在水相体系中有很大差别,包括:①普通食用油脂的分子量不但远高于水的分子量,而且通常高于目标产物的分子量,因此,树脂的孔径和极性要求不同;②在油相体系中吸附油溶性物质,吸附的效率明显不同;③油脂的稠度远高于水,被吸附物质扩散和达到吸附平衡较为困难。

由于许多生物活性物质存在于油相体系中,要把大孔吸附树脂应用到油相体系中,就必须在树脂上构建足够的极性基团,以改善树脂的性能^[6],并适当提高微孔直径。笔者以 2-甲基丙烯酸酯为骨架的中极性 XAD-7 大孔吸附树脂为基础树脂,通过多种极性基团的改性联结,增加树脂的极性,并通过静态和动态吸附法研究了改性树脂对油相体系中的极性目标产物 S(一种生物活性物质)的吸附性能变化,及其树脂特征性能指标的变化。

1 实验部分

1.1 主要原料

大孔吸附树脂: XAD-7, 罗门哈斯公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、HCl、丙三醇: AR 级,上海化学试剂公司;

油脂: S 初始质量分数 0.438%, 自制。

1.2 主要设备、仪器

高效液相色谱仪: SCL-10AVP 型, 岛津(香港)有限公司;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: tensor-37 型, 德国

Bruker 公司;

BET 比表面积测定仪: NOVA 4200e 型, 美国 Quantachrome 公司;

数显气浴恒温振荡器: THZ-82A 型, 上海蓝凯仪器仪表有限公司。

1.3 样品制备

称取 5 g XAD-7 树脂于 DMF 中溶胀 8 h, 然后加入一定量修饰试剂及催化剂 HCl, 在一定温度、190 r/min 下振荡 8 h 以上。过滤树脂并用去离子水冲洗。经修饰后的树脂依次用去离子水、5% HCl、去离子水、5% NaOH、去离子水、95% 乙醇、无水乙醇清洗, 然后在 60℃、真空度 1333.22 Pa 下真空干燥 4 h 得改性树脂, 保存于干燥器中备用。

1.4 性能测试

(1) 树脂的结构表征

树脂的比表面积及孔径分布采用 BET 方法测得, 氮气为吸附质; 树脂的 FTIR 谱图使用 KBr 和树脂粉末压片法测定。

(2) 静态吸附试验

将经预处理的 XAD-7 树脂和改性树脂各 2.50 g 与 50 mL 油脂混合均匀, 经 12 h 振荡, 确保达到吸附平衡, 然后提取油样测定 S 的含量 C_e 。在以上条件下分别做 15、30、45℃ 三个不同吸附温度下的吸附试验, 按下式计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/W \quad (1)$$

式中: q_e ——平衡吸附量, mg/g;

C_0 ——溶质的初始浓度, %;

C_e ——吸附平衡后溶质的浓度, %;

V ——溶液体积, mL;

W ——树脂质量, g。
(3) 吸附动力学试验

称取 2.50 g 改性树脂与 50 mL 油脂混合, 在 190 r/min 振荡下以一定时间间隔取样分析, 测定油样中 S 的浓度, 直至达到吸附平衡。分别在 15℃ 和 30℃ 两个温度条件下平行进行以上实验。

2 结果与讨论

2.1 树脂改性实验

表 1 为不同官能团修饰后改性树脂的吸附性能变化。

表 1 不同官能团修饰的改性树脂吸附性能变化值	
修饰基团	吸附性能提高值 / %
—OH	143.7 ±3.7
—COOH	120.0 ±3.4
—NH ₂	121.0 ±3.4
—CH ₂ CH—	111.1 ±3.3

由表 1 可知, 含不同官能团的试剂和树脂发生交联反应后, 改性树脂的吸附性能发生了明显变化, 其中用含羟基的丙三醇改性的树脂吸附能力提高最大, 这可能与目标产物 S 的极性与丙三醇相近有关。另外修饰基团的安全性也是一个重要因素, 而丙三醇的安全性是其中较高的。因此, 可以认为带有羟基的丙三醇的改性效果最好, 以下试验均采用羟基作为修饰基团。

表 2、表 3 为以丙三醇为改性试剂, 浓 HCl 用量、反应温度和反应时间为因素做的 L_42^3 正交实验。由正交优化实验结果可以制备羟基修饰树脂 HZ-915, 提高吸附性能的最佳改性方案为浓 HCl 1.2 g、反应温度 40℃、反应时间 24 h。在此条件下吸附性能提高了 143.7%。

表 2 正交实验的因素水平表			
水 平	因 素		
	A HCl 质量 / g	B 反应温度 / ℃	C 反应时间 / h
1	0.4	40	8
2	1.2	80	24

表 3 树脂改性正交实验结果分析				
实验组号及结果	因 素			吸附性能 提高值 / %
	A	B	C	
1	1	1	1	121.2
2	1	2	2	124.7
3	2	1	2	143.7
4	2	2	1	139.0
k ₁	122.95	132.45	130.10	
k ₂	141.35	131.85	134.20	
r	18.40	0.60	4.10	
A > C > B				优选方案 A2B1C2

2.2 树脂的结构表征

图 1 为 XAD-7 和 HZ-915 树脂的 FTIR 谱图。从图 1 可以发现, XAD-7 树脂在 3440 cm⁻¹ 附近有典型的羟基吸收峰, HZ-915 树脂在 3440 cm⁻¹ 附近的羟基吸收峰峰型变宽或者出现分叉, 说明羟基发生了缔合作用, 使羟基的振动加强, 红外吸收增强。再对比 1485 cm⁻¹ 和 1384 cm⁻¹ 处的亚甲基、甲基的伞形振动峰, HZ-915 树脂的吸收峰强度也比 XAD-7 树脂大。羟基、亚甲基和甲基吸收的同步增强, 证明 XAD-7 树脂与丙三醇发生了交联, 由此得到的 HZ-915 树脂的极性因而增大。

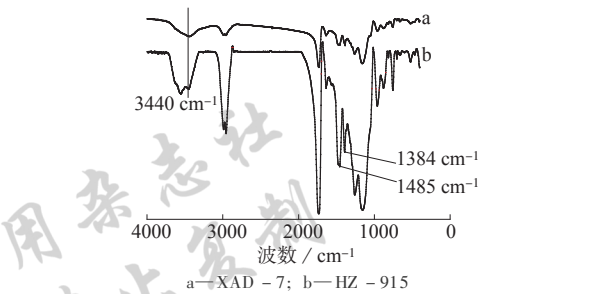


表 4 为改性前后树脂的物理性能。由表 4 可知, 树脂改性前后的物理性能基本相同, HZ-915 改性树脂的 BET 比表面积有所增大, 这可能是树脂吸附性能提高的另一原因。

表 4 树脂的物理性能		
项 目	XAD-7	HZ-915
极性	中极性	中极性
BET 比表面积 / m ² · g ⁻¹	450	560.14
孔容积 / cm ³ · g ⁻¹	1.20	1.12
粒子大小 / mm	0.56 ~0.71	0.56 ~0.71
平均孔径 / nm	8.75	8.55
颜色	白色	白色

2.3 树脂吸附性能研究

(1) 静态吸附等温线

XAD-7、HZ-915 两种树脂的静态吸附等温线如图 2 所示。该等温线的形态非常类似于 Langmuir 类型 I 或 Freundlich 吸附。采用 Langmuir 等温吸附方程 $1/q_e = 1/(K_L q_m C_e) + 1/q_m$ (K_L —Langmuir 系数, q_m —单位表面达到饱和时最大吸附量) 和 Freundlich 等温吸附方程 $\ln q_e = \ln K_F + n^{-1} \ln C_e$ (K_F —Freundlich 系数, n —经验参数) 分别对静态吸附等温线数据进行拟合计算, 得到不同温度下树脂吸附的等温方程拟合参数见表 5。

由表 5 相关参数可知, 在研究的溶液浓度范围内, Freundlich 等温吸附方程比 Langmuir 方程能更

好地描述树脂对 S 的吸附。Freundlich 方程参数 n 远大于 1,表明树脂对 S 的吸附性能良好。图 2 的结果还证实了 HZ-915 树脂对 S 的平衡吸附量较 XAD-7 树脂有较大提高,进一步证明了 HZ-915 树脂有更好的吸附性能。

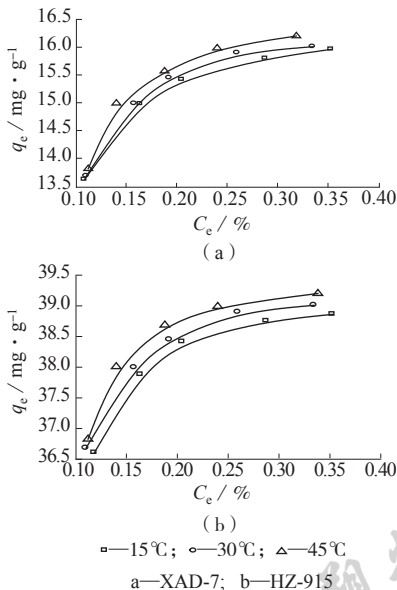


图 2 不同温度下 XAD-7 和 HZ-915 树脂的静态吸附等温线

表 5 S 在两种树脂上的吸附拟合参数

项 目	HZ-915 的吸附温度/℃			XAD-7 的吸附温度/℃		
	15	30	45	15	30	45
K_F	41.81	42.05	43.12	6.38	6.13	4.03
n	22.89	36.14	30.09	40.37	40.51	41.11
R_F^2	0.999	0.987	0.999	0.949	0.967	0.989
$K_L \times 10^{-6}$	17.56	17.97	18.30	71.8	69.2	70.2
R_L^2	0.990	0.999	0.985	0.932	0.990	0.967

注: R_F^2 、 R_L^2 分别为 Freundlich 和 Langmuir 方程拟合系数。

(2) 吸附动力学

图 3 为 t 时刻的平衡吸附量 Q_t 与吸附时间 t 的动力学曲线,表 6 为 S 在 HZ-915 树脂上的吸附动力学参数。由图 3 可知,HZ-915 树脂对 S 的吸附在 8 h 内达到平衡吸附量 95% 以上,表明 HZ-915 树脂在油相体系中有良好的吸附性和均匀的孔分布特性。对 S 在 HZ-915 树脂上的吸附动力学分别用准

二级速率方程 $1/(Q_e - Q_t) = 1/Q_e + K_2 t (Q_e - \text{平衡吸附量}, Q_t - t \text{时刻平衡吸附量}, K_2 - \text{准二级速率常数}, t - \text{吸附时间})$ 拟合,拟合相关系数 R^2 均大于 0.99,表明 HZ-915 树脂对 S 的吸附符合 Lagergren 准二级动力学吸附速率方程。

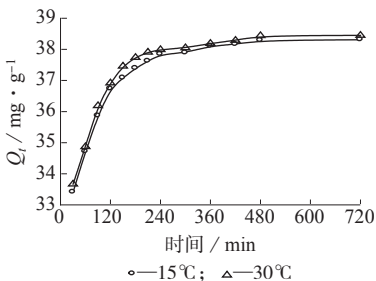


图 3 温度对吸附动力学的影响

表 6 S 在 HZ-915 树脂上的吸附动力学参数

温度/℃	$K_2 / g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$	R^2
15	0.00604	0.999
30	0.00563	0.996

3 结论

XAD-7 大孔吸附树脂经羟基修饰后制得了 HZ-915 树脂,提高了树脂的极性,对极性物质的吸附亲和力增强,能适用于油相体系中极性物质 S 的吸附,扩展了大孔吸附树脂对生物活性物质吸附提取的应用范围。

参考文献

[1] 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,1995:324-329.

[2] 钱庭宝,刘维林,李金和.吸附树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,1990:122-125.

[3] 马振山.大孔吸附树脂在药学领域中的应用[J].中成药,1997,19(12):40-41.

[4] 左小军,赵霞,罗兴洪,等.大孔吸附树脂在中药有效成分纯化中的应用[J].中草药,1999,30(增刊):222-223.

[5] 米靖宇,宋纯清.大孔树脂在中草药研究中的应用进展[J].中成药,2001,23(12):914-917.

[6] Davankov V A, Tsyunupa M P. Structure and properties of porous hypercrosslinked polystyrene-the first representative of a new class of polymer networks[J]. Reactive Polym, 1990, 13: 27-42.

IMPROVEMENT AND CHARACTERIZATION OF THE ADSORPTION CAPACITY OF MACROPOROUS RESIN IN OIL SYSTEM

Zhang Min, Zhou Jiachun

(School of Biological Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT In order to improve the adsorption capacity of target product in oil system, chemical modifying XAD-7 macroporous resin and increasing the proportion of hydroxyl was considered as the main factor. The optimum parameters for modification were hydrochloric acid as catalyst, at temperature of 40℃ for 24 h. The adsorption capacity of modified resin HZ-915 improved 2.4 times than that of XAD-7. The adsorption static and kinetic behaviors of polar material on HZ-915 resin in oil system were studied. The

results showed that HZ-915 had better adsorption capability in oil system. Equilibrium adsorption data fitted to Freundlich isotherms in the studied concentration range. Kinetic analysis showed that the adsorption reaction approximated by a Lagergren pseudo-second-order-rate equation.

KEYWORDS macroporous adsorption resin, adsorption capacity, hydroxyl, chemical modification, oil system, polar material

Nexant 化学系统公司修正 2009 ~2012 年 PE 和 PP 需求预测

Nexant 化学系统公司于 2009 年 3 月 3 日宣布,因需求疲软的经济环境及全球能力的较大增长,使聚烯烃生产处于较弱势地位,从而修正了其 2009 ~2012 年聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)的需求预测。

因将可能进行高度整合,预计 2009 年聚烯烃的开工率将比 2008 年有很大下降。

Nexant 公司指出,在需求疲软的这段时间内,将有大量能力计划开工投产,在西欧、北美和日本等较成熟的市场将会关闭一些较陈旧的和低竞争力的聚烯烃资产。

成熟经济体的需求从 2008 年开始时似稍有提高,但 2008 年未能返回到 2007 年的需求水平。估算 2008 年全球聚烯烃的需求为 1.13 亿 t,比 2007 年下降 1.6%。

然而,在需求方面的少量增长,与中东和亚洲将投产的新增能力相比要少得多。美国和西欧仍将成为 LLDPE、HDPE 和 PP 主要的净进口地区,而中东将保持其向世界供应的地位。

LLDPE 的消费在 2007 年增长 5.6% 之后,估算 2008 年的消费下降了 1.2%。尽管如此,LLDPE 仍是最具需求前景的聚烯烃,在今后 7 年内,LLDPE 所占份额将大于 LDPE,并预计将以年率近 6% 的速度增长。

全球 HDPE 的需求,2008 年比 2007 年缩减了 2.1%。不过,因该品种将重新进货和经济预测将改善,HDPE 将恢复增长。亚洲将占预期增长的约一半。

在 2007 年 PP 需求增长 6% 以后,因经济气候和价值链的库存原因,全球 2008 年 PP 需求下降了近 1%。

聚烯烃的需求重点预计在中国,西欧和北美也将有所增长,不过增长较慢。因此在今后 10 年内,预计这些地区将成为更多依赖进口的地区。从长远看,预计 2014 ~2015 年将是所有聚烯烃的低投资期,新一轮的扩能将在该 10 年(2014 ~2024 年)的后 5 年。(慧聪网)

九江石化透明聚丙烯投入工业化生产

中国石化股份公司九江石化公司是江西省内唯一集炼油、化肥、化工为一体的国有特大型石油化工联合企业,具有 12 万 t/a 聚丙烯(PP)生产能力。2008 年,九江石化公司共生产 PP 11.32 万 t,其中生产膜料 T36F、拉丝料 T30S 等 PP 专用料占总产量的 80%,不仅满足了市场需求,有效化解生产经营压力,而且取得了良好的经济效益,成为企业新的效益增长点。九江石化公司从 3 月起,在新增 1 万 t/a PP 专用料造粒线上生产透明 PP 专用料。若以 PP 装置全年生产 8 万 t 透明 PP 专用料计算,可为企业增效 4000 多万元。

改性塑料是国家“十一五”规划重点发展的新材料行业,改性 PP 专用料是树脂材料中应用最为常见和活跃的品种。在 PP 中添加相关的改性剂,通过化学改性、反应注射成型等多种方法,改善或增加材料高透明、高强度等多种优异的性能,在电、磁、光、热、耐老化、阻燃、力学性能等方面满足特殊条件下的使用要求。改性 PP 专用料科技含量、产品附加值、性价比都很高,利润空间也较大,能降低生产成本创造显著的经济效益,具有广阔的应用和发展前景。

几年来,九江石化公司先后成功自主研发生产出市场前景看好、附加值高的医用透明 PP、耐辐射 PP、高耐热透明 PP、高刚性 PP、导电性 PP、高抗冲高模量 PP、避光 PP 等多种牌号专用料系列新产品。具有优良的透明度和光泽度,较高的热变形温度,易成型、易加工,物理力学性能好,用其加工生产的医用注射器,晶莹剔透、能耐 γ 射线,因其外观漂亮、安全性能更高而获得了用户的广泛认可。

九江石化研发的透明 PP 专用料产品以均聚 PP 为主要原料,系统地研究了成核剂、稳定剂、降解剂等对产品生产工艺和性能的影响,产品符合国家医药标准,通过了江西省药检所的生化性能检测鉴定。产品的透明性、耐热性达到了同类产品国内先进水平,产品的耐辐射性能超越了目前国内传统的耐紫外线和电磁波辐射,达到国内领先水平,可替代同类进口产品,具有显著经济效益和社会效益。产品投放市场后供不应求,畅销江西、江苏、浙江、福建、湖北等地。

(汪学峰)

聚氨酯硬泡为北欧房屋提供卓越保温性

在为挪威的纳维亚半岛的木屋提供理想的保温材料的同时,还要考虑到控制加热成本的问题,目前已有两家公司联合构想了基于聚氨酯硬泡的解决办法。Mj s ConAS 作为挪威 Mj splast AS 的子公司,已经与拜耳材料科技在丹麦 Otterup 的 Nordic BaySystems 聚氨酯房屋系统合作,为木屋的全年频繁使用开发了一种智能解决方案。

发明公司用两根横断面为 98 mm × 47 mm 和 40 mm × 47 mm 的木梁放在模具中,在两根木梁的缝隙中添满液态聚氨酯系统溶液,包括 Desmodur 44V20L 及 Baydur C-77-B-60/W。然后将模具密封,并在 45℃ 左右的温度下将其固化,在很短的一段时间后,完成的聚氨酯木梁就能够从模具中取出。由于聚氨酯系统能够很好的粘附在木材的底部,从而保证混合物的稳定性。完成后,聚氨酯硬泡的厚度增加了 60 mm,复合木材从 47 mm 增加到了 198 mm。公司方面表示,这种技术阻止了内部空间和表面之间热桥现象的产生,从而极大地改进了保温解决方案。挪威知识产权局已经进行了书面确认,将授予此项技术发明专利权。(慧聪网)