

新型甲醛吸附剂的制备及性能表征

聂官胜,周进康*,颜雨,吴丹,黄中利,龙攀峰
(贵州师范学院化学与生命科学学院,贵州 贵阳 550018)

摘要:在过氧化苯甲酰引发作用下,将聚酰胺进行处理得到表面改性的接枝种子微粒与模板分子甲醛、功能单体丙烯酸甲酯、交联剂 EGDMA 等进行聚合反应,制备甲醛分子印迹聚合物。利用红外光谱对分子印迹聚合物进行表征,利用静态和动态平衡吸附法研究印迹聚合物的吸附特征,并与活性炭进行比较。结果表明:与活性炭相比,该印迹化合物吸附量更高,为 26.3 mg/g,且可再生重复使用。

关键词:甲醛;分子印迹聚合物;吸附性能

中图分类号:0632.52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0102-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.05.026

Preparation and performance of a new formaldehyde adsorbent

NIE Guan-sheng, ZHOU Jin-kang*, YAN Yu, WU Dan, HUANG Zhong-li, LONG Pan-feng
(School of Chemistry and Life Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China)

Abstract: A molecularly imprinted polymer of formaldehyde (FMH-MIP) is prepared by conducting the polymerization of surface modified polyamide, formaldehyde, functional acrylate monomers and crosslinker EGDMA, with benzoyl peroxide as initiator. The structure of FMH-MIP is characterized by infrared spectroscopy. The adsorption properties of FMH-MIP are studied by the static and dynamic equilibrium adsorption method, using activated carbon as control. The results show that FMH-MIP not only has high formaldehyde adsorption capacity (26.3 mg/g) but also is renewable and reusable.

Key words: formaldehyde; molecularly imprinted polymer; adsorption property

随着经济的发展和人民生活水平的提高,居室装饰装修越来越普遍,室内空气污染问题也日益突出。李湫湫等^[1]对室内空气中甲醛(formaldehyde, FMH)污染状况进行调查,在2005年前,新装饰装修办公场所甲醛质量浓度超过了《室内空气质量标准》的限值0.1 mg/m³^[2]。吸入甲醛会使人出现呼吸道疾病、慢性肺炎、气管炎、支气管炎和肺癌等^[3]疾病。杜海英等^[4-5]研制了甲醛检测仪;马国斌等^[6-7]用改良活性炭对室内空气中甲醛进行吸收;夏松华等^[8]通过纳米 TiO₂ 光催化降解甲醛。装修材料中甲醛的释放受随温度、湿度等因素影响,甲醛的释放一般维持3~15年^[9],应采取长期治理方法才能达到预期效果。因此,制备一种能再生、重复长期使用的吸附剂非常必要。分子印迹技术是为获得在空间结构与模板分子完全匹配并有较强相互作用聚合物的实验方法^[10]。分子印迹聚合物(Molecular imprinting polymers, MIP)是采用分子印迹技术,以目标分子为模板,将具有结构互补的功能单体通过共价或非共价的方式与模板分子结合,在引发剂、交联剂等作用下制备的对目标分子有选择性吸附作用

的聚合物。MIP 稳定性好,吸附性能强,可重复使用。在分离纯化^[11]、分析检测^[12]、环境监测^[13]等领域展现出巨大的发展潜力。于是,采用分子印迹技术,选择合适聚合单体,在聚酰胺表面制备甲醛表面分子印迹聚合物(FMH-SMIP),并通过吸附平衡试验考察其吸附性能,筛选出性能良好的 FMH-SMIP 吸附剂,除去室内空气中的甲醛,改善人们的居住环境。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2450 型紫外可见分光光度计,日本岛津仪器(苏州)有限公司生产;VECTOR22 型红外光谱分析仪,德国布鲁克公司生产;SHZ-82A 型水浴恒温振荡器,金坛市开发区吉特实验仪器厂生产;DZ-2BC 型电热恒温真空干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司生产。

聚酰胺(PA),分析纯,上海第四化学试剂厂生产;丙烯酸甲酯(MA)、引发剂过氧化苯酰(BPO),分析纯,上海第四化学试剂厂生产;交联剂乙二醇二

收稿日期:2015-10-28

基金项目:贵阳市科技计划项目(2012207-26);国家自然科学基金青年项目(20303028);贵州省科技厅自然科学基金项目(黔科合J字[2013]2244号)

作者简介:聂官胜(1991-),男,学士,主要从事高聚物合成与性能测试,gzsnsgs@163.com;周进康(1964-),男,研究生,教授,研究方向为高分子功能材料制备及应用研究,通讯联系人,jinkangzhou@126.com。

甲基丙烯酸酯(EGDMA),质量分数为98%,济南斯贝特化工有限公司生产;甲醛(质量分数为38%)、甲基丙烯酸(MAA)、苯乙烯(Pt)、丙烯酸(AA)、磷酸三钙、聚乙烯醇、冰乙酸、乙醇等均为分析纯。

1.2 甲醛吸附剂的制备^[14]

分别称取0.2 g磷酸三钙、0.2 g聚乙烯醇和0.1 g十二烷基苯磺酸钠置于烧杯中,加入40 mL蒸馏水搅拌,加热溶解得混合分散剂。取20 mL混合分散剂于夹套烧杯中,加入3 g活化聚酰胺种子^[15],20 mL含有功能单体丙烯酸甲酯4.25 g的四氢呋喃溶液,0.3 g甲醛,15 g交联剂EGDMA,0.15 g引发剂过氧化苯甲酰的二氯甲烷-乙腈混合溶液5 mL,搅拌混合均匀。50℃下反应3.5 h后,分2次向体系中加入剩余的20 mL混合分散剂,相隔10 min,升温至70℃反应12 h后,升温至90℃熟化1 h。过滤,乙醇、蒸馏水洗至中性,60℃真空干燥12 h后,用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇}):V(\text{乙酸})=7:2:1$ 混合溶液以1 mL/min的流速渗漉法洗脱24 h,洗去模板分子、未聚合单体及交联剂,紫外检测渗漉液无甲醛为止,60℃真空干燥24 h即得甲醛吸附剂(FMH-SMIP)。

1.3 FMH-SMIP的吸附实验

常温下于100 mL恒压滴液漏斗底部放一层1 cm厚透气性好的海棉垫,然后,加入1 g经乙醇水浸泡12 h并凉干的FMH-SMIP或活性炭,并安置在100 mL加入了一定质量分数为38%甲醛溶液的磨口三角瓶上,让甲醛通过滴液漏斗下端活塞和恒

压管自由挥发到漏斗筒中,用玻璃塞密封漏斗上口,使FMH-SMIP或活性炭能充分吸收挥发出来的甲醛分子,一定时间后,用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=7:3$ 的混合溶液80 mL,以1 mL/min的流速冲洗FMH-SMIP,收集洗脱液,测定其紫外吸光度^[16],计算其吸附量。

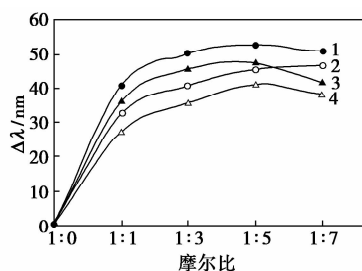
1.4 FMH-SMIP的再生

用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇}):V(\text{乙酸})=7:2:1$ 的混合溶液对恒压滴液漏斗中FMH-SMIP进行洗脱,流速 $V=1$ mL/min,测定不同时间洗脱液的质量浓度,考察FMH-SMIP洗脱过程。

2 结果与分析

2.1 功能单体选择

分别将丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸(MAA)、苯乙烯(Pt)、丙烯酸(AA)与甲醛配成不同摩尔比的四氢呋喃溶液,并进行紫外光谱扫描,其与甲醛溶液的最大吸附波长差值 $\Delta\lambda$ 随摩尔比的变化如图1



1—MA;2—MAA;3—Pt;4—AA

图1 功能单体与甲醛的相互作用

(上接第101页)

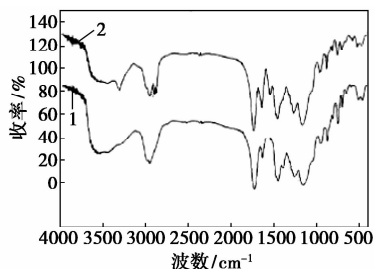
- [2] 王桂敏,单玉华,张元元,等. 酸催化甘油与苯甲醛缩合制备六元环缩醛[J]. 应用化学,2010,7:764-768.
- [3] Tan H W, Abdul Aziz M A R, Aroua K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews,2013,27:118-127.
- [4] Liu Y P, Sun Y, Tan C, et al. Efficient production of dihydroxyacetone from biodiesel-derived crude glycerol by newly isolated *Glucanobacter frateurii*[J]. Bioresource Technology,2013,142:384-389.
- [5] Mattam A J, Clomburg J M, Gonzalez R, et al. Fermentation of glycerol and production of valuable chemical and biofuel molecules[J]. Biotechnology Letters,2013,35(6):831-842.
- [6] 艾珍,朱林. 二羟基丙酮的合成研究进展[J]. 化工时刊,2012,08:44-47.
- [7] Zheng Zhi, Luo Min, Jianer Yu, et al. Novel process for 1,3-dihydroxyacetone production from glycerol. I. Technological feasibility study and process design[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(9):3715-3721.

- [8] Wang K Y, Hawley M C, DeAthos S J. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol via selective dehydroxylation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2003,42(13):2913-2923.
- [9] Deutsch J, Martin A, Lieske H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals[J]. Journal of Catalysis,2007,245(2):428-435.
- [10] 郑智. 甘油氧化制备二羟基丙酮新工艺开发及其高效催化剂合成[D]. 杭州:浙江工业大学,2014.
- [11] 向华明,文彬,李严红,等. 酸催化甘油和苯甲醛合成2-苯基-1,3-二氧六环-5-醇的研究[J]. 应用化工,2014,11:2014-2018.
- [12] Farook Adam, Muazu Samaila Batagarawa, Kasim Mohammed Hello, et al. One-step synthesis of solid sulfonic acid catalyst and its application in the acetalization of glycerol: Crystal structure of cis-5-hydroxy-2-phenyl-1,3-dioxanetrimer[J]. Chemical Papers,2012,66(11):1048-1058.
- [13] Wang Bo, Shen Yue, Sun Jiankui, et al. Conversion of platform chemical glycerol to cyclic acetals promoted by acidic ionic liquids[J]. RSC Advances,2014,4(36):18917-18923. ■

所示。从图1可以发现,MA的 $\Delta\lambda$ 相对较大,当摩尔比为1:5时MA的 $\Delta\lambda$ 最大,说明MA对甲醛紫外吸收影响最大,即甲醛和MA之间的相互作用最强,因此,选择丙烯酸甲酯为功能单体,并使甲醛与丙烯酸甲酯的摩尔比为1:5。

2.2 红外光谱分析

聚合制备的FMH-SMIPd在未洗脱和洗脱后的红外光谱图如图2所示。由图2的谱线1可知,在波数2866、1733、1454、1161、877 cm^{-1} 处有较强的吸附峰,可归属于C—H、酯基、C=O、C—O—C的存在,在FMH-SMIP结构中,有功能单体丙烯酸甲酯的存在。图2的谱线2和谱线1基本相同,只在2866、1540 cm^{-1} 处吸收峰形状出现变化,可归属于甲醛及未聚合反应物的振动吸收的影响。



1—FMH-SMIP 洗脱;2—FMH-SMIP 未洗脱

图2 FMH-SMIP的红外光谱图

2.3 FMH-SMIP的吸附性能

通过FMH-SMIP、活性炭对甲醛的吸附试验,测定各种不同洗脱液的吸光度,用甲醛溶液吸光度与质量浓度关系标准曲线方程 $A = 0.0891c + 0.034$, $R^2 = 0.9997$,计算洗脱溶液浓度,然后,计算其吸附量:

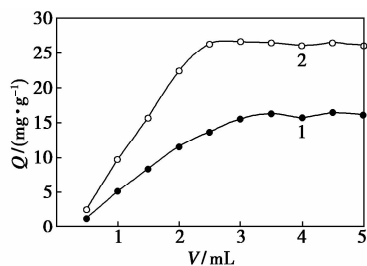
$$Q = (c/m)V \quad (1)$$

式中, Q 为吸附量,mg/g; c 为洗脱液质量浓度,mg/mL; V 为洗脱液体积; m 为FMH-SMIP的质量,mg。

将吸附量分别对甲醛用量(体积 V)、吸附温度、时间作图,分析FMH-SMIP吸附性能和影响因素,结果分别如图3~5所示。

从图3可知,将FMH-SMIP和活性炭在乙醇水中浸泡5h后,在常温下静态吸附12h,FMH-SMIP的 Q 随着甲醛用量增加而增加,在用量为2.5 mL时,吸附接近饱和状态, Q 最高为26.3 mg/g;活性炭的 Q 随着甲醛用量的增加而增加稍慢,在3.5 mL时吸附接近饱和状态, Q 为16.3 mg/g,FMH-SMIP吸附量较活性炭增加约10 mg/g。这是由于FMH-

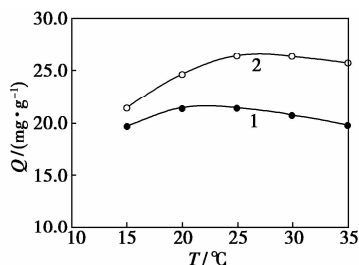
SMIP中有和甲醛结构比较匹配的结合位点,使得FMH-SMIP的孔穴全部用来吸附甲醛,或能发生吸附竞争,将原有结合力弱的吸附质赶出,具有较高“选择性”,故其 Q 较高。而活性炭虽然是多孔物质,但没有印迹位点,只有部分适合甲醛结构的孔穴发挥作用,没有“选择性”,所以 Q 较低。



1—活性炭;2—FMH-SMIP

图3 吸附量与甲醛用量的关系

在其他条件不变时,FMH-SMIP和活性炭的吸附量随着温度的变化情况如图4所示。FMH-SMIP的吸附量在15~25℃呈增加趋势,之后缓慢下降,因此,选择25~30℃较为合适;活性炭的吸附量从15~20℃为增加趋势,25℃以后下降较快,因此,选择20~25℃较为合适。两者在15℃及以下时,甲醛的挥发量较小,但随着温度的升高而增加,在20℃以上时,挥发量变化较小,达到最大,吸附量较高。FMH-SMIP由于有印迹孔穴和结合位点,虽然温度升高分子运动加快,但仍然能牢固吸附,具有较高的吸附且随温度升高下降较慢;而活性炭没有结合位点,与甲醛之间作用力较弱,温度升高导致其吸附量下降较快。

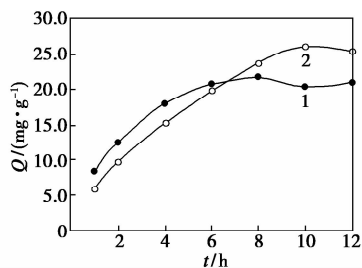


1—活性炭;2—FMH-SMIP

图4 吸附量与系统温度的关系

其他条件相同时,FMH-SMIP和活性炭吸附量与时间的关系如图5所示。FMH-SMIP和活性炭吸附量均随着时间的延长呈增加态势,FMH-SMIP在10h之后达到吸附饱和状态,活性炭在6h左右接近饱和,其吸附量之差维持在10 mg/g左右,FMH-SMIP的吸附量高于活性炭。FMH-SMIP高聚物材料

经乙醇水浸泡可使其膨胀,疏通印迹空穴,吸附量自然较高,最高为 26.3 mg/g;但有的印迹空穴处于内部,吸附过程较慢,故 10 h 之后吸附达到饱和状态;而活性炭也是多孔物质,浸泡导致的膨胀不大,没有结合位点,大部分吸附发生在表面,内部孔穴的吸附作用较弱,所以吸附较快,吸附量较低。



1—活性炭;2—FMH-SMIP

图5 吸附量与时间的关系

2.4 FMH-SMIP 的再生分析

经过一段时间的吸附后,FMH-MIP 吸附过程达到饱和状态便会失去吸附作用。用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇}):V(\text{乙酸})=7:2:1$ 的混合溶液以 1 mL/min 的流速对其进行洗脱,洗脱液质量浓度随时间的变化情况如图 6 所示。从图 6 可知,洗脱初期洗脱液质量浓度随时间快速增加,在 30 min 左右洗脱质量浓度达到最大,之后洗脱液质量浓度下降很快,60 min 洗脱液接近为零,基本完成洗脱过程。因为印迹材料 FMH-MIP 在聚酰胺种子的外层,大部分模板分子甲醛被吸附结合在印迹材料 FMH-MIP 的外层和表面,故容易解吸,且速度较快,显示印迹材料 FMH-MIP 有良好的再生性能。

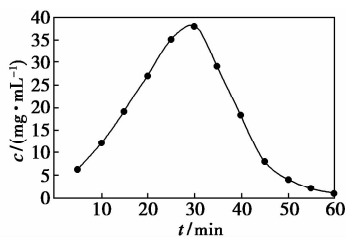


图6 FMH-SMIP 的洗脱过程

2.5 重复性试验

为了考察 FMH-MIP 吸附重复性,将恒压滴液漏斗中已经饱和吸附的 FMH-MIP 用上述再生方法进行洗脱,直到检测不出甲醛为止;安装在盛有 4 mL 38% 甲醛溶液的 100 mL 磨口三角烧瓶上,置于 25℃ 恒温浴中吸附 10 h,如此重复 5 次,其吸附量分别为 26.3、25.9、26.1、25.6、24.7 mg/g,相对误

差为 2.4%,可见,具有较好的重复性。

3 结论

以丙烯酸甲酯功能单体制备了甲醛分子印迹聚合物 FMH-SMIP,经红外光谱表征,发现 FMH-SMIP 中具有丙烯酸甲酯等结构特征。通过 FMH-SMIP 吸附试验发现,其对甲醛具有较好的吸附性能,优于现有吸附材料活性炭,经乙醇水浸泡的 FMH-SMIP 在甲醛体积为 2.5 mL,吸附时间为 10 h,吸附温度为 25℃ 左右时,FMH-MIP 对甲醛吸附最大量为 26.3 mg/g,比活性炭约提高 10 mg/g。洗脱再生性能较好,可重复使用。

参考文献

- [1] 李滢滢,程艳丽,颜敏,等. 贵阳市室内空气中苯和甲醛的健康风险评价[J]. 环境与健康杂志,2008,25(9):757-759.
- [2] 金银龙主编. GB/T 18883—2002《室内空气质量标准》实施指南[S]. 北京:中国标准出版社,2003.04.
- [3] 汪贤强. 甲醛的危害[J]. 农村青少年科学探究,2015,4:43.
- [4] 杜海英,王昊,吴娜. 掺杂对甲醛气敏元件气敏特性的改善[J]. 仪表技术与传感器,2009,(3):9-11.
- [5] 兰羽,卢庆林. 基于 AT89C52 的便携式甲醛检测仪设计[J]. 机械与电子,2014,(1):67-69.
- [6] 马国斌. 负载 MnO_2 改性活性炭工艺对甲醛吸附去除的效能[J]. 净水技术,2015,34(2):32-36.
- [7] 夏松华,李黎,李建章. 纳米 TiO_2 光催化抗菌及降解甲醛的研究进展[J]. 木材加工机械,2007,(2):36-40.
- [8] 张阳,郑紫云,孙明正,等. 室内装修材料中甲醛释放时间规律及影响因素分析[J]. 中国环境管理,2008,(2):29-30,33.
- [9] 刘朝奇,王艳林主编. 分子印迹技术[M]. 北京:化学工业出版社,2012:02.
- [10] 尚宏周,梁红玉,张小梅,等. 分子印迹聚合物的最新研究进展[J]. 现代化工,2013,33(12):28-30.
- [11] 方卢秋,祝媛. 焦性没食子酸分子印迹聚合物的制备及吸附特征[J]. 现代化工,2012,23(1):58-60.
- [12] 石丹,张江华,吕斌. 基于分子印迹技术的环境监测新方法[J]. 中华预防医学杂志,2005,39(5):358-360.
- [13] 程苑,周玉迪,梁冰. 球形印迹交联壳聚糖聚合物的制备及其对尿素的吸附性能研究[J]. 现代化工,2014,34(4):78-80.
- [14] 周进康,李小平,吴坤,等. 丹参素分子印迹聚合物的制备及吸附性能研究[J]. 化学研究与应用,2014,26(4):501-507.
- [15] 任智慧,张绪森,罗西,等. SAA 分子印迹材料的制备及吸附性能[J]. 广州化工,2015,43(18):86-89.
- [16] 崔建法,季军宏,彭菊芳,等. 绘制甲醛标准工作曲线涉及的化学反应及影响因素探讨[J]. 上海涂料,2008,46(8):18-21. ■