

# 超高交联树脂的制备及其香草醛的吸附性能

邱全源<sup>1</sup>, 胡 蕾<sup>1</sup>, 曾越任<sup>1</sup>, 刘泾柯<sup>1</sup>, 宋九航<sup>1</sup>, 林晓清<sup>1,2\*</sup>

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省植物资源生物炼制重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘要:** 以聚乙烯醇、二乙烯基苯和二甲基丙烯酸乙二醇酯为原料, 采用悬浮聚合法和悬挂双键后交联法, 选用不同的制孔剂, 制备出 4 种不同树脂, 并考察了 4 种树脂作为香草醛吸附介质的吸附性能, 并优选出香草醛平衡吸附容量最高的树脂。通过 FTIR、XPS、SEM 表征其结构组成和表面形貌; 结合吸附热力学和动力学, 分析其在香草醛水溶液中的静态吸附行为, 并考察其吸附-解吸循环中的吸附稳定性。结果表明, 以甲苯为制孔剂制备的后交联聚二乙烯基苯-共乙二醇二甲基丙烯酸酯树脂 (PCL-PDE) 对香草醛具有最优的吸附性能, 在吸附温度 25 °C、香草醛溶液初始质量浓度 1.0 g/L、固液比 1:100, 吸附时间 4 h 的条件下, PCL-PDE 对香草醛的平衡吸附容量高达 79.3 mg/g 湿 PCL-PDE; PCL-PDE 对香草醛的吸附过程是一个先快后慢的自发 ( $\Delta G < 0$ )、放热 ( $\Delta H < 0$ ) 物理过程, 可在 180 min 内达到吸附平衡。PCL-PDE 在吸附-解吸 5 次循环过程中, 其吸附性能稳定不变。

**关键词:** 香草醛; 吸附; 超高交联吸附树脂; 动力学; 热力学; 分离技术

**中图分类号:** TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2682-11

## Preparation and vanillin adsorption performance of hyper-cross-linked resin

QIU Quanyuan<sup>1</sup>, HU Lei<sup>1</sup>, ZENG Yueren<sup>1</sup>, LIU Jingke<sup>1</sup>, SONG Jiuhang<sup>1</sup>, LIN Xiaqing<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Plant Resources Biorefinery, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

**Abstract:** Using polyvinyl alcohol, divinylbenzene and ethylene glycol dimethacrylate as raw materials, four different resins were prepared as adsorption medium for vanillin by suspension polymerization and suspension double bond post-crosslinking method using different pore-making agents, and evaluated for their vanillin adsorption performance, of which the one with the highest equilibrium vanillin adsorption capacity was selected. Its structure composition and surface morphology were characterized by FTIR, XPS and SEM, while its static adsorption behavior in vanillin aqueous solution was analyzed from the aspects of adsorption thermodynamics and kinetics, with its adsorption stability in the adsorption-desorption cycle further assessed. The results showed that the post-cross-linked polydivinylbenzene-co-ethyleneglycol-dimethacrylate (PCL-PDE) resin prepared using toluene as pore-making agent exhibited the highest adsorption performance for vanillin. Under the conditions of adsorption temperature 25 °C and initial mass concentration of vanillin solution 1.0 g/L, the equilibrium adsorption capacity of PCL-PDE for vanillin reached as high as 79.3 mg/g wet PCL-PDE. The adsorption process of vanillin by PCL-PDE was a fast and then slow spontaneous ( $\Delta G < 0$ ) and exothermic ( $\Delta H < 0$ ) physical process, reaching adsorption equilibrium within 180 min. The adsorption performance of PCL-PDE remained stable during 5 cycles of adsorption-desorption.

**Key words:** vanillin; adsorption; hyper-crossed-linked adsorption resin; kinetics; thermodynamics; separation technology

收稿日期: 2023-11-17; 定用日期: 2024-02-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230986

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978053, 51508547); 广东省重点领域研发计划项目 (2020B0101070001)

作者简介: 邱全源 (2001—), 男, 硕士生, E-mail: 2112306054@mail2.gdut.edu.cn. 联系人: 林晓清 (1987—), 男, 教授, E-mail: linxiaqing@gdut.edu.cn.

香草醛, 别名香兰素, 是香草植物干豆荚提取物的主要化学成分, 也是世界上使用最广泛的调味剂和芳香剂之一<sup>[1-3]</sup>。目前, 市面上的香草醛主要分为两种: 一种是从天然原料中提取的香草醛, 另一种则是通过化学合成法得到的香草醛<sup>[4]</sup>。其中, 天然香草醛的产量较低、价格较高, 在香草醛市场中占有率不到 1%, 其余 99% 以上都被合成香草醛占据<sup>[5-6]</sup>。天然香草醛和合成香草醛的生产过程中都存在难以分离的副产物, 这些副产物的物理化学性质与香草醛较为接近, 且都大量存在于香草醛产品中, 因此, 需要经过分离、纯化、富集等工艺的处理才能得到纯度较高的香草醛<sup>[7]</sup>, 导致香草醛的生产工艺增加了许多分离纯化成本<sup>[8-9]</sup>。如何对香草醛进行高效且低成本分离纯化是降低香草醛生产成本的关键<sup>[10]</sup>。

在众多分离纯化技术中, 液液萃取法、膜分离法、超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法和吸附法是目前用于分离纯化香草醛的主要技术手段<sup>[11]</sup>, 其中, 吸附法分离效率高且能耗低, 更适合用于香草醛的分离纯化<sup>[12-14]</sup>。吸附法的核心是吸附介质, 常用的吸附介质有大孔吸附树脂、离子交换树脂、共价有机框架材料和超高交联吸附树脂等<sup>[15-18]</sup>。其中, 以大孔吸附树脂作为吸附介质吸附香草醛已有较多研究, 但是大孔吸附树脂存在吸附容量低的问题<sup>[19]</sup>。相比于大孔吸附树脂, 超高交联吸附树脂具有更大的比表面积、更丰富的孔结构和更强的洗脱再生能力, 作为吸附介质吸附香草醛具有很大的潜力<sup>[20]</sup>。目前, 以超高交联吸附树脂为吸附介质吸附香草醛的研究很少, 其中使用苯甲醚修饰的超交联苯乙烯树脂吸附香草醛, 其吸附容量高达 358.4 mg/g, 然而, 该树脂的合成原料是毒性较大的氯甲基化聚苯乙烯 (PS), 其对环境不友好<sup>[21]</sup>。

本文拟以不含氯的二甲基丙烯酸乙二醇酯为单体、二乙烯基苯为交联剂, 首先经过悬浮聚合反应制备聚二乙烯基苯-共乙二醇二甲基丙烯酸酯 (PDE) 前体树脂, 然后通过 Friedel-Crafts 反应将悬挂的双键转化为新的交联桥, 制备了后交联聚二乙烯基苯-共乙二醇二甲基丙烯酸酯树脂 (PCL-PDE)<sup>[22]</sup>。结合 FTIR、XPS、元素分析、氮气吸附-脱附和 TEM 测试, 考察了不同制孔剂制备的 PDE 树脂和 PCL-PDE 树脂作为吸附介质对香草醛吸附性能的影响, 筛选出香草醛吸附容量最高的树脂, 并研究其在香草醛单组分水溶液中的吸附热力学、动力学行为以及重复利用性能, 探究吸附过程中香草醛在树脂内部的传质和扩散机理。通过探究树脂在两组分体系下对香草醛的选择性吸附性能, 以期对吸附分离香草醛提供一种新的吸附介质。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

香草醛 (生物试剂)、亚甲基蓝 (质量分数 96%)、无水氯化铁 (CP), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 正庚烷 (质量分数 98.5%), 天津市大茂化学试剂厂; 聚乙烯醇 (醇解度 86.5%~89.0%)、二乙烯基苯 (DVB, 质量分数 80.0%)、1,2-二氯乙烷 (1,2-DCE, 质量分数 99.0%)、过氧化苯甲酰 (BPO, 质量分数 99.0%)、正庚烷 (质量分数 99.0%)、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA, 质量分数 98.0%)、丁香醛 (质量分数 98.0%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲苯 (质量分数 99.5%)、无水乙醇、盐酸 (质量分数 36%~37%)、NaCl (质量分数 96%), 广州市化学试剂厂; 实验用水为超纯水, 自制。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、Flash 2000 CHNS/O 型元素分析仪、K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Autosorb-iQ 全自动比表面和孔径分布分析仪, 美国 Quantachrome Instruments 公司; MIRA LMS 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 Tescan 公司; Agilent 1260 Infinity II 型高效液相色谱仪 (HPLC), 美国 Agilent 公司; UV-1800 型紫外-可见分光光度计, 上海翊仪仪器有限公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 前体树脂制备

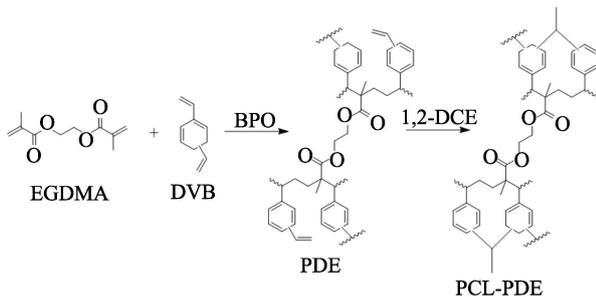
在 500 mL 三颈烧瓶中加入 240.0 g 含 1.2 g 聚乙烯醇、12.0 g 氯化钠的水溶液和 0.3 mL 质量分数 1.0% 的亚甲基蓝溶液, 加热搅拌直至溶解, 作为水相; 在烧杯 A 中依次加入 8.0 g 的 EGDMA 和 32.0 g 的 DVB, 然后加入 40.0 g 甲苯作为制孔剂, 0.4 g BPO 作为引发剂, 用玻璃棒搅拌均匀, 作为油相 A; 在烧杯 B 中依次加入 8.0 g 的 EGDMA 和 32.0 g 的 DVB, 然后加入 24.0 g 甲苯与 16.0 g 正庚烷的混合物作为制孔剂, 0.4 g BPO 作为引发剂, 用玻璃棒搅拌均匀, 作为油相 B。

将油相 A 缓慢地倒入水相中, 开启机械搅拌器进行悬浮聚合, 持续通入 N<sub>2</sub> 直至除去体系中溶解的氧。调节转速为 160 r/min, 使油相在搅拌过程中形成大小适合且均匀的油滴并分散在水相表面。聚合过程中, 先 50 °C 保温 1 h; 然后以 5 °C/h 的速率升温至 60 °C; 再以 10 °C/h 的速率升温至 80 °C 并保温 2 h; 最后升温至 90 °C 保温 4 h。反应结束后, 过滤, 收集树脂颗粒并用热水冲洗以除去杂质, 再依次用冷水和无水乙醇清洗后置于索氏提取器中, 加入无水乙醇抽提 48 h。抽提结束后, 用超纯水洗涤树脂至无乙醇, 放入 60 °C 的真空干燥箱中干燥

48 h, 筛选 20~40 目的树脂颗粒用作后交联反应的原料, 并记为 PDE (甲苯)。使用油相 B 按上述步骤, 制备得到的树脂记为 PDE (甲苯+正庚烷)。除非特别说明, 后文中的树脂 PDE 指的是 PDE (甲苯)。

### 1.2.2 后交联树脂的制备

在三颈烧瓶中加入 10.0 g 的 PDE (甲苯) 和 120.0 mL 的 1,2-DCE 后静置 12 h。待树脂充分溶胀后, 加入 3.0 g 的  $\text{FeCl}_3$  作为催化剂, 调节转速为 160 r/min 进行交联反应。控制反应温度由室温缓慢 ( $10\text{ }^\circ\text{C/h}$ ) 升至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  并保温 10 h。反应结束后, 过滤, 收集树脂颗粒, 依次用无水乙醇、浓度 0.1 mol/L 的盐酸和超纯水多次清洗。再将树脂用无水乙醇进行抽提, 以去除树脂表面残留的杂质。抽提后用超纯水进行二次清洗, 最后置于真空干燥箱中  $60\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 48 h, 得到树脂记为 PCL-PDE (甲苯)。使用 PDE (甲苯+正庚烷) 树脂按照上述步骤进行交联反应得到的产物记为 PCL-PDE (甲苯+正庚烷)。除非特别说明, 后文中的树脂 PCL-PDE 指的是 PCL-PDE (甲苯)。其合成路线如下所示:



## 1.3 表征

**FTIR 测试:** 将干燥后的树脂颗粒与溴化钾按质量比 1 : 100 混合并研磨成粉末, 以制备薄片。波数范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4.0\text{ cm}^{-1}$ 。**XPS 测试:** 通过 XPS 分析 PDE 和 PCL-PDE 两种树脂吸附香草醛前后的 XPS 光谱。元素分析测试: 使用元素分析仪对树脂进行元素分析。树脂中的 C、H、N、S 元素的质量分数直接通过元素分析仪进行测定; O 元素质量分数为 100% 与 C、H、N、S 元素质量分数之和的差值。**比表面积测试:** 采用全自动比表面和孔径分布分析仪测试树脂在 77 K 下的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线, 并用 BET 模型计算比表面积、孔容和孔径分布。**SEM 测试:** 通过 SEM 分析 PDE 和 PCL-PDE 两种树脂的微观结构。

## 1.4 树脂对香草醛吸附性能测试

### 1.4.1 香草醛水溶液标准曲线的建立

用紫外-可见分光光度计检测一系列质量浓度梯度 (0.02000、0.01333、0.01000、0.00800、0.00670、0.00500、0.00400、0.00330 g/L) 香草醛水溶液在

230 nm 处的吸光度, 建立香草醛吸光度 ( $y$ )-质量浓度 ( $x$ ) 标准曲线并拟合得到标准方程:  $y = 88.122x - 0.0027$ ,  $R^2 = 0.9999$ 。

### 1.4.2 树脂对香草醛的吸附容量的测试

在锥形瓶中加入湿树脂 0.1 g (将树脂置于无水乙醇中溶胀 12 h, 称取前用超纯水对树脂进行抽滤以清除残留的乙醇, 从而得到湿树脂, 下同), 然后加入 10 mL 初始质量浓度均为 1.0 g/L 的香草醛水溶液并迅速将锥形瓶放入振荡培养箱 (振荡频率 120 r/min) 中。吸附 4 h 后, 用取样针取 0.1 g 吸附后的溶液并用超纯水稀释至 100 g。利用紫外-可见分光光度计测定稀释后溶液在 230 nm 处的吸光度, 并根据 1.4.1 节中标准曲线方程计算出溶液中香草醛的实际质量浓度, 然后根据公式 (1) 计算树脂对香草醛的平衡吸附容量。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附容量, mg/g;  $\rho_0$  为香草醛水溶液的初始质量浓度, 1.0 g/L;  $\rho_e$  为吸附平衡后香草醛溶液的质量浓度, g/L;  $V$  为溶液体积, 10 mL;  $m$  为湿树脂的质量, 0.1 g。将公式 (1) 中  $\rho_e$  替换为吸附  $t$  时香草醛溶液的质量浓度 ( $\rho_t$ ) 可计算得到吸附  $t$  时平衡吸附容量 ( $q_t$ )。

筛选出香草醛平衡吸附容量最高的树脂, 选用该树脂作为吸附介质, 进行后续静态吸附平衡、吸附动力学、热力学、选择性吸附性能、重复利用性能的研究。

### 1.4.3 不同 pH 树脂对香草醛平衡吸附容量的影响

采用浓度为 0.5 mol/L 的盐酸或 0.4 mol/L 的 NaOH 溶液调节初始 pH 为 4.58 的质量浓度为 1.0 g/L 的香草醛水溶液的 pH 分别为 2、4、6、7、8 和 10。采用 1.4.2 节步骤, 测定树脂在不同 pH 下对香草醛的平衡吸附容量。

### 1.4.4 树脂对香草醛的吸附等温线实验

首先, 配制不同初始质量浓度梯度 (0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 g/L) 的香草醛水溶液 (由于实验过程会存在一些小误差, 导致其实际浓度与理论浓度有偏差); 然后, 准确称取 7 组 0.1 g 的湿树脂置于 100 mL 锥形瓶中, 分别加入上述不同质量浓度的香草醛水溶液各 10 mL, 迅速将锥形瓶放入不同温度 (288、298、308 和 318 K) 下的振荡培养箱中并开启振荡 (振荡频率 120 r/min), 4 h 后吸附完成; 最后, 对 7 组溶液取样, 并依照相应的初始质量浓度进行稀释。利用紫外-可见分光光度计测定稀释后溶液在 230 nm 处的吸光度, 并根据 1.4.1 节中的标准曲线方程计算出溶液中香草醛的实际质量浓度, 然后根据公式 (1) 计算树脂对香草醛

的平衡吸附容量。以吸附平衡后香草醛的质量浓度 ( $\rho_e$ ) 作为横坐标, 平衡吸附容量 ( $q_e$ ) 为纵坐标, 绘制 4 个温度下树脂对香草醛的吸附等温线。

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型 [公式 (2)、(3)] 对吸附等温线数据进行非线性拟合。

Langmuir 吸附等温式<sup>[23]</sup>:

$$q_e = \frac{q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温式<sup>[24]</sup>:

$$q_e = K_F \rho_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附容量, mg/g;  $q_m$  为根据 Langmuir 模型拟合所得理论单分子层最大吸附容量, mg/g;  $\rho_e$  为吸附平衡后香草醛溶液的质量浓度, g/L;  $K_L$  为 Langmuir 模型常数, L/mg;  $K_F$  为 Freundlich 常数, (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>;  $n$  为表征吸附强度的 Freundlich 常数。

由等温线数据可以计算吸附过程中的吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ , kJ/mol)、焓变 ( $\Delta H$ , kJ/mol) 和熵变 [ $\Delta S$ , J/(mol·K)] 3 个热力学参数; 依据公式 (4) 的 Van't Hoff 方程, 以  $\ln K_d$  为纵坐标,  $1/T$  为横坐标作图, 可以计算出吸附过程的焓变和熵变; 依据公式 (5) 的 Gibbs 方程可以直接求得吸附过程的吉布斯自由能变<sup>[25]</sup>。其中,  $K_d$  根据公式 (6) 计算。

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (5)$$

$$K_d = q_e/\rho_e \quad (6)$$

式中:  $K_d$  为吸附热力学平衡常数, L/g;  $R$  为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  为吸附温度, K。

#### 1.4.5 不同温度下树脂对香草醛的吸附动力学实验

探究初始质量浓度、温度和时间对吸附过程中动力学行为的影响。使用拟一阶动力学模型、拟二阶动力学模型和颗粒内扩散模型分别对不同初始质量浓度和不同温度下的动力学数据进行拟合。

拟一阶动力学模型<sup>[26]</sup>:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

拟二阶动力学模型<sup>[27]</sup>:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

颗粒内扩散模型<sup>[28]</sup>:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (9)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时对应的平衡吸附量, mg/g;  $t$  为吸附时间, min;  $k_1$  为拟一阶动力学模型的吸附速率常数, min<sup>-1</sup>;  $k_2$  为拟二阶动力学模型的吸附速率常数, g/(mg·min);  $k_i$  为速率常数 ( $i=1, 2, 3$ ), min<sup>-1</sup>;  $C$  为常数。

在 298、308 和 318 K 温度下开展 PCL-PDE 对香

草醛水溶液的吸附动力学实验, 以探究不同吸附温度下 PCL-PDE 吸附香草醛的动力学行为。按照 1.4.2 节步骤, 采用公式 (1) 计算不同吸附时间 (0、50、100、150、200、250、300 min) 树脂对香草醛的吸附容量 ( $q_t$ )。以  $q_t$  对  $t$  作图, 得到不同温度下树脂对初始质量浓度 1.0 g/L 香草醛溶液的吸附动力学曲线。

#### 1.4.6 树脂对不同初始质量浓度香草醛溶液的吸附动力学实验

对不同初始质量浓度 (0.5、1.0、2.0、3.0 g/L) 的香草醛溶液进行吸附实验。吸附温度固定为 298 K, 按 1.4.2 节步骤进行实验, 得到不同初始质量浓度下, 树脂对香草醛溶液的吸附动力学曲线。

#### 1.4.7 树脂对香草醛的选择性吸附实验

木质素氧化混合物中主要有香草醛、丁香醛和香草酸, 通过调节溶液 pH 至 6.0 可以将香草酸直接分离, 所以, 主要考察树脂对混合物中质量比 1.0 : 1.4 的香草醛、丁香醛的选择性吸附性能<sup>[29]</sup>。

配制质量浓度分别为 1.0、1.4 g/L 的香草醛、丁香醛双组分水溶液, 按照固液比 (g : mL) 为 1 : 100 加入树脂, 在 298 K、120 r/min 振荡培养箱中振荡 4 h, 使用高效液相色谱仪测定吸附前后溶液中香草醛和丁香醛的质量浓度。检测条件: 色谱柱为 4.6 mm×150 mm×3.5 μm 的 ZORBAX Eclipse Plus C18, 柱温为室温, 流动相为  $V$ (质量浓度为 10 g/L 的乙酸水溶液) :  $V$ (甲醇) = 7 : 3, 流速 0.5 mL/min, 进样体积 10 μL, 检测波长 280 nm。按照式 (10) 计算丁香醛对香草醛的选择性因子 ( $\alpha_1$ ):

$$\alpha_1 = \frac{q_{1,e} \times \rho_{2,e}}{q_{2,e} \times \rho_{1,e}} \quad (10)$$

式中:  $q_{1,e}$ 、 $q_{2,e}$  分别代表丁香醛和香草醛的平衡吸附容量, mg/g;  $\rho_{1,e}$ 、 $\rho_{2,e}$  分别代表吸附平衡时丁香醛和香草醛的质量浓度, g/L。

#### 1.4.8 树脂对香草醛的重复利用实验

在 1.4.2 节吸附实验结束后, 过滤溶液得到湿树脂, 精确称量剩余的湿树脂于锥形瓶中, 加入适量的无水乙醇, 置于 298 K、120 r/min 振荡培养箱中振荡 (振荡频率 120 r/min) 12 h。随后, 用超纯水冲洗树脂, 将此过程作为 1 次吸附-解吸循环。然后, 将解吸后的树脂直接用于下次吸附实验。在相同实验条件下, 进行 5 次吸附-解吸循环, 检验树脂的重复利用性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 PDE 和 PCL-PDE 的 FTIR 谱图。

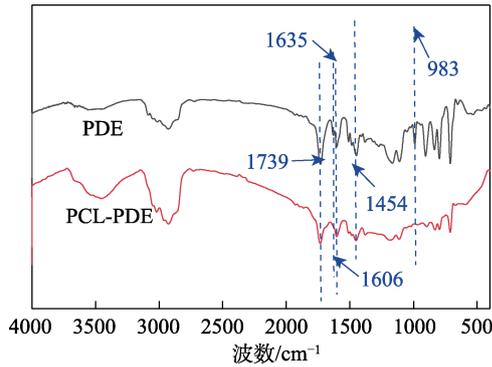


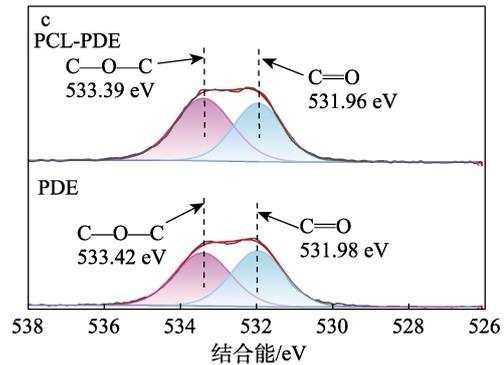
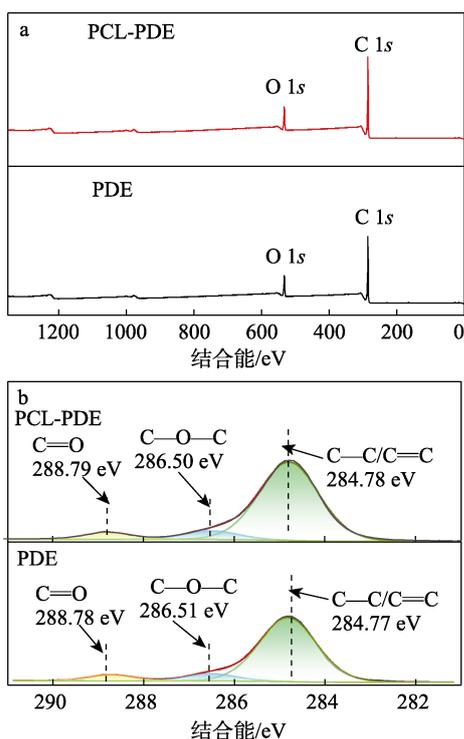
图 1 PDE 和 PCL-PDE 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of PDE and PCL-PDE

从图 1 可以看出, PDE 和 PCL-PDE 均在  $1739\text{ cm}^{-1}$  处出现强烈振动峰, 对应于单体 EGDMA 中  $\text{C}=\text{O}$  键的伸缩振动;  $1606$  和  $1454\text{ cm}^{-1}$  处均出现中等强度的吸收峰, 这主要是由 DVB 苯环上的  $\text{C}=\text{C}$  双键引起的, 说明 EGDMA 和 DVB 成功通过悬浮聚合反应进行交联。另外, PDE 在  $1635$  和  $983\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰对应于 DVB 中悬挂双键的伸缩振动, 经过后交联反应后, PCL-PDE 谱图在  $1635$  和  $983\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失, 表明 PDE 经过后交联反应后成功消耗了 DVB 中悬挂的双键, 形成了新的交联桥。

### 2.1.2 XPS 分析

图 2 为 PDE 和 PCL-PDE 的 XPS 谱图。

从图 2a 可以看出, PDE 和 PCL-PDE 的 XPS 谱图无明显差异。这是因为, PDE 前体树脂经过后交联反应仅将悬挂的  $\text{C}=\text{C}$  键转化为  $\text{C}-\text{C}$  键连接的交联桥, 除此之外并没有发生额外的键断裂和键生成, 这与 FTIR 谱图分析结果一致。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨 XPS 谱图; c—O 1s 高分辨 XPS 谱图

图 2 PDE 和 PCL-PDE 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of PDE and PCL-PDE

此外, 从 PCL-PDE 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图 (图 2b) 可以看出, C 1s 可以分峰拟合为 3 个峰, 结合能  $284.78$ 、 $286.50$  和  $288.79\text{ eV}$  处峰分别对应  $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  和  $\text{C}=\text{O}$  构型; 类似地, O 1s 中结合能  $531.96$  和  $533.39\text{ eV}$  处峰分别对应  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  构型 (图 2c), 表明 PCL-PDE 表面具有较为丰富的含氧官能团<sup>[30]</sup>。

### 2.1.3 元素分析

表 1 为 PDE、PCL-PDE 的元素组成测定结果。从表 1 可以看出, PDE 和 PCL-PDE 中各元素的质量分数没有明显变化。两种树脂均由元素 C、H 和 O 元素组成, 其中 C 和 H 来源于 DVB 和 EGDMA, 而 O 仅由 EGDMA 提供。

表 1 PDE、PCL-PDE 的元素质量分数

Table 1 Elemental mass fraction of PDE and PCL-PDE

树脂	元素质量分数/%		
	C	H	O
PDE	84.31	6.43	9.26
PCL-PDE	84.69	7.04	8.27

### 2.1.4 $\text{N}_2$ 吸附-脱附曲线和孔径分布分析

图 3 为 PDE、PCL-PDE 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图。

从图 3 可以看出, PDE、PCL-PDE 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线的形状类似, 都接近 IV 型 (图 3a)。在相对压力  $p/p_0 < 0.05$  时, PCL-PDE 对  $\text{N}_2$  吸附容量的增加明显比 PDE 树脂更快, 这表明 PCL-PDE 存在更多的微孔结构。用 BET 方法计算得到 PDE、PCL-PDE 的比表面积分别为  $612.19$  和  $919.59\text{ m}^2/\text{g}$ , 这是因为, PCL-PDE 的微孔结构更多, 所以其比表面积更大。同时, 在  $0.40 < p/p_0 < 0.95$  时, 两种树脂的吸附-脱附等温线之间存在明显的滞后环, 表明 PDE、PCL-PDE 均存在丰富的介孔结构, 并且在较高的相对压力下依然存在滞后曲线, 表明树脂中含有大孔结构。

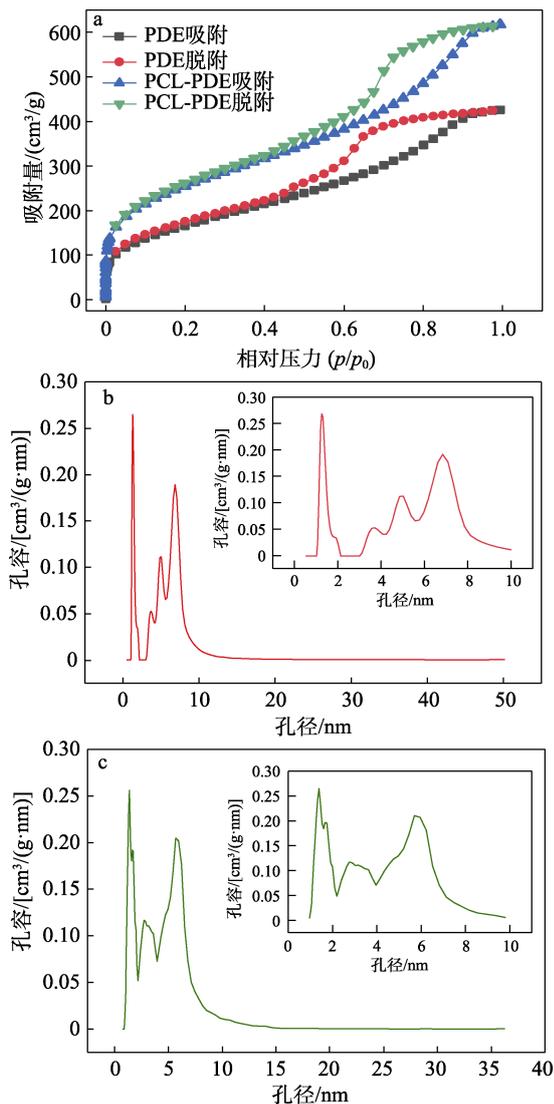


图 3 PDE 和 PCL-PDE 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线 (a)、PDE (b) 及 PCL-PDE (c) 的孔径分布曲线  
Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves of PDE (b) and PCL-PDE (c)

由图 3b 和 c 可以发现, PCL-PDE 树脂比 PDE 树脂具有更多孔径小的孔道。这是因为, 后交联反应会在原本已经形成的孔道中形成交联桥, 从而将原本的孔道分割为孔径更小的孔, 导致平均孔径从 7.342 nm 降低到 6.810 nm。

### 2.1.5 SEM 分析

图 4 为 PDE 和 PCL-PDE 的 SEM 图。

从图 4 可以看出, PDE 和 PCL-PDE 的形貌是较为规整的球体 (图 4a、d), 其表面存在裂纹, 在裂纹处放大可以观察到树脂内部具有较为丰富的孔道结构。并且可以发现, PCL-PDE 相比于前体树脂 PDE 具有更丰富的孔道结构, 说明 PDE 经过后交联反应后会进一步形成微孔和介孔结构, 同时导致比表面积增大, 这与 PDE 和 PCL-PDE 的比表面积分析结果一致。微孔结构的形成, 使 PCL-PDE 具

有更大的比表面积 (919.59 m<sup>2</sup>/g), 可以在吸附过程中提供更多的吸附位点, 有利于提升 PCL-PDE 对香草醛的平衡吸附容量; 介孔结构则有利于吸附过程中香草醛分子快速进入孔道, 从而更快地被活性位点吸附, 进而有利于缩短树脂对香草醛的平衡吸附时间。

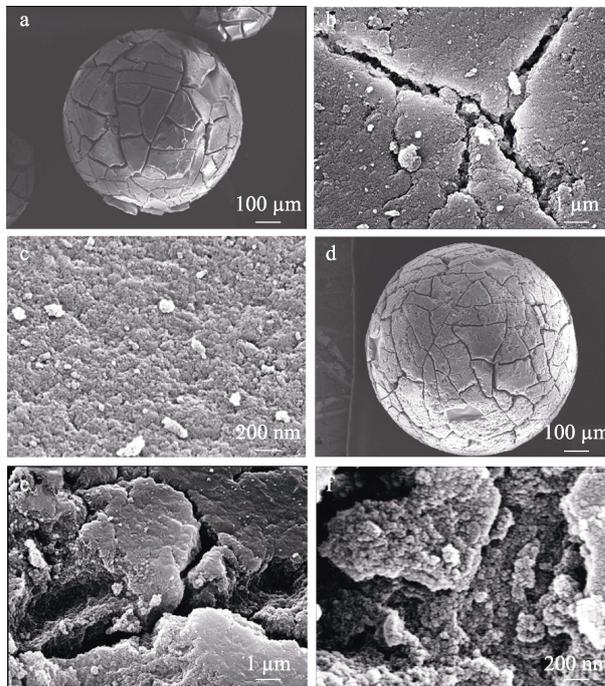


图 4 PDE (a~c) 和 PCL-PDE (d~f) 的 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of PDE (a~c) and PCL-PDE (d~f)

### 2.2 不同树脂对香草醛的吸附性能

图 5 为 25 °C 下不同树脂在初始质量浓度为 1.0 g/L 的香草醛水溶液中的平衡吸附容量 (固液比为 1 : 100、吸附时间为 4 h)。

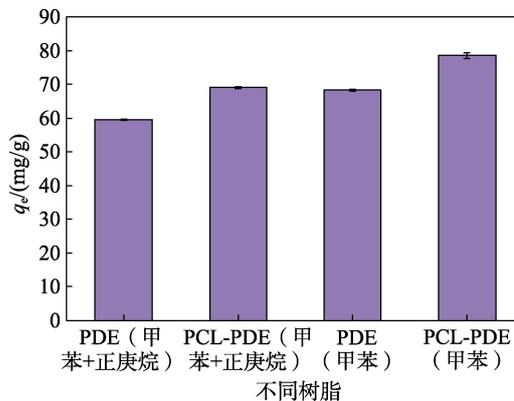


图 5 不同树脂对香草醛的平衡吸附容量  
Fig. 5 Equilibrium adsorption capacity of different resins for vanillin

从图 5 可以看出, 4 种树脂对香草醛的平衡吸附容量由大到小顺序为: PCL-PDE (甲苯) > PCL-PDE (甲苯+正庚烷) > PDE (甲苯) > PDE (甲苯+正庚烷)

烷)。表明经过后交联反应, PCL-PDE 较前体树脂 PDE 对香草醛的吸附能力有较为明显的提升, 这是因为, 后交联反应后树脂的孔容增加、比表面积增大, 增强了树脂的吸附能力<sup>[21]</sup>。

同时发现, 仅用甲苯作为制孔剂的 PCL-PDE (甲苯) 对香草醛的吸附容量最大, 为 79.3 mg/g。这可能是因为, 相比于聚合物非良溶剂的正庚烷, 作为良溶剂的甲苯具有良好的热力学性质, 可以充分溶解聚合物, 增大了聚合过程中的相分离程度, 从而生成了更多的微孔, 树脂具有更大的比表面积<sup>[31]</sup>。综上, 后续将选用以甲苯作致孔剂的 PCL-PDE 为吸附介质, 开展进一步研究。

### 2.3 pH 对树脂吸附性能的影响

图 6 为在不同 pH 条件下, PCL-PDE 对香草醛的平衡吸附容量 (吸附温度为 25 °C, 初始质量浓度为 1.0 g/L, 吸附时间为 4 h, 固液比为 1 : 100)。

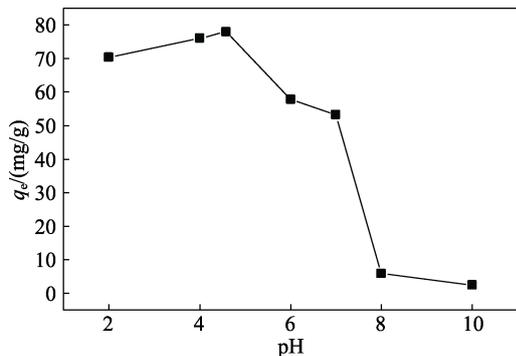


图 6 pH 对 PCL-PDE 的香草醛平衡吸附容量的影响  
Fig. 6 Effect of pH on equilibrium adsorption capacity of PCL-PDE for vanillin

从图 6 可以看出, pH 对 PCL-PDE 的香草醛平衡吸附容量有显著的影响。由于香草醛分子中含有羟基 (—OH), 在不同 pH 溶液中, 香草醛的电荷/结构发生变化, 即 pH 能影响香草醛的解离程度<sup>[32]</sup>。当香草醛溶液的 pH>4.58 后, 香草醛的解离程度随着 pH 的升高而增大, 分子型香草醛逐渐转化为离子型香草醛, PCL-PDE 的平衡吸附容量也在逐渐降低; 当 pH=10 时, 香草醛在溶液中的存在形式主要为离子型, PCL-PDE 对其平衡吸附容量仅为 2.5 mg/g, 表明树脂对离子型香草醛基本无吸附作用。而当香草醛溶液的 pH<4.58 时, 随着 pH 的降低, 树脂的吸附容量出现较小幅度的降低。因此, 当不调节香草醛溶液的 pH (4.58) 时, PCL-PDE 的平衡吸附容量达到最大值, 为 78.0 mg/g。

### 2.4 吸附等温线研究

用吸附等温线模型模拟 PCL-PDE 对香草醛吸附过程, 结果见图 7, 各参数数据列于表 2。

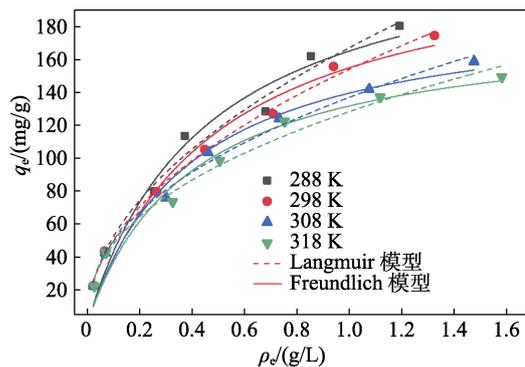


图 7 不同温度下 PCL-PDE 对香草醛的吸附等温拟合曲线  
Fig. 7 Isotherm fitting curves of vanillin adsorption by PCL-PDE at different temperatures

表 2 不同温度下吸附等温线拟合参数

Table 2 Adsorption isotherm fitting parameters at different temperatures

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/$ (mg/g)	$K_L/$ (L/mg)	$R^2$	$K_F/$ [(mg/g)·(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	1/n	$R^2$
288	240.4	2.20	0.963	167.2	0.502	0.982
298	231.1	2.04	0.963	154.1	0.487	0.996
308	194.6	2.53	0.963	137.0	0.440	0.991
318	183.8	2.53	0.961	128.3	0.428	0.984

从图 7 可以看出, PCL-PDE 对香草醛的平衡吸附容量与初始质量浓度呈正相关,  $q_e$  随着温度的降低而升高, 说明适当降低温度是有利于 PCL-PDE 吸附水溶液中的香草醛; 当  $\rho_0$  较低时, 不同温度下 PCL-PDE 的香草醛平衡吸附容量相差很小, 说明在低质量浓度条件下, 温度对吸附过程的影响不大。这可能是因为, 低质量浓度溶液中的香草醛分子数量较少, 此时树脂内部吸附香草醛的活性点位相比于香草醛分子数量是十分充足的, 即树脂吸附香草醛的能力是“过剩的”。在 288 K, PCL-PDE 对初始质量浓度为 3.0 g/L 的香草醛最大吸附量为 180.0 mg/g (图 7)。

比较表 2 中的  $R^2$  可以发现, Freundlich 模型更适合描述 PCL-PDE 对水溶液香草醛的吸附行为 ( $R^2>0.98$ ), 而且 1/n 均小于 1, 说明 PCL-PDE 吸附水溶液中的香草醛是一个优惠性的吸附过程。Langmuir 模型中 PCL-PDE 对香草醛吸附行为的吸附等温线的  $R^2<0.97$ , 可能是因为, Langmuir 模型假设固体表面是均匀的, 在实际体系中的应用还需要进行修正。值得注意的是, 表 2 中 Langmuir 吸附模型拟合出的最大平衡吸附容量为 240.4 mg/g, 这是先前报道过使用 LX-02 大孔树脂吸附香草醛最大平衡吸附容量的 1.48 倍<sup>[12]</sup>。

### 2.5 吸附热力学研究

表 3 为经 Van't Hoff 方程和 Gibbs 方程计算的 PCL-PDE 对香草醛吸附过程的热力学参数。

表 3 PCL-PDE 对香草醛吸附过程的热力学参数  
Table 3 Thermodynamic parameters of adsorption process of vanillin by PCL-PDE

$\rho_0/(\text{g/L})$	$T/\text{K}$	PCL-PDE		
		$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S/[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
0.249	288	-17.01	-6.76	34.91
	298	-17.18		
	308	-16.93		
	318	-16.76		
0.498	288	-15.98	-3.91	40.75
	298	-16.06		
	308	-15.92		
	318	-15.81		
1.061	288	-14.23	-2.55	38.87
	298	-14.12		
	308	-13.70		
	318	-13.42		
1.500	288	-14.16	-10.55	10.68
	298	-13.53		
	308	-13.41		
	318	-13.07		
1.983	288	-12.97	-3.76	30.46
	298	-12.84		
	308	-12.71		
	318	-12.61		
2.498	288	-12.99	-11.64	3.20
	298	-12.66		
	308	-12.10		
	318	-11.92		
3.076	288	-12.43	-12.29	-0.85
	298	-12.09		
	308	-11.59		
	318	-11.27		

从表 3 可以看出, 在 288、298、308 和 318 K 4 个温度下的  $\Delta G$  均  $< 0$ , 说明 PCL-PDE 吸附水溶液中香草醛是一个自发的过程; 并且温度越高,  $\Delta G$  越大, 说明升温对吸附是不利的。此外,  $\Delta G$  处于  $-20 \sim 0$  kJ/mol 范围内, 说明吸附过程是物理吸附; 并且  $\Delta G$  随温度和初始质量浓度的变化很小, 这是物理吸附过程的特征<sup>[33]</sup>。同时, PCL-PDE 对水溶液中香草醛的  $\Delta H$  均  $< 0$ , 说明吸附过程是放热的, 高温不利于吸附; 并且  $|\Delta H|$  均  $< 40$  kJ/mol, 进一步印证了该吸附过程是物理吸附<sup>[34]</sup>。

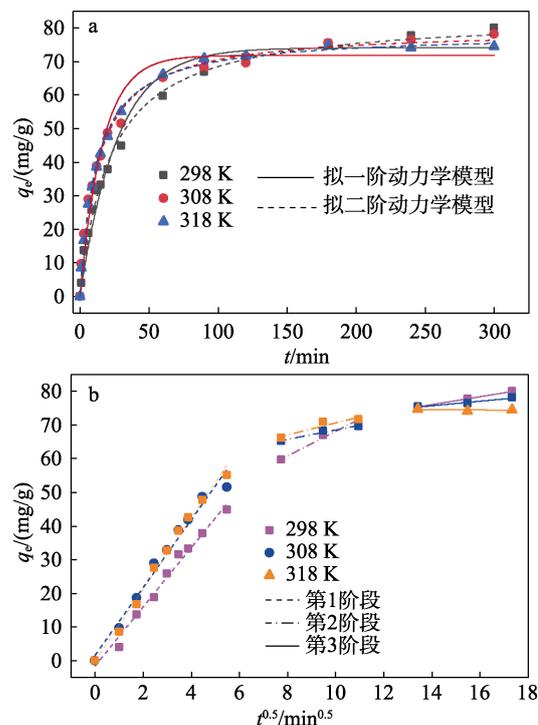
另外,  $\Delta S$  的正负性并不一致, 只有初始质量浓度为 3.076 g/L 下  $\Delta S < 0$ , 当初始质量浓度  $< 3.076$  g/L 时, PCL-PDE 吸附香草醛的过程均为熵增的过程, 而当初始质量浓度增加到 3.076 g/L 时吸附过程则转变为一个熵减的过程。这可能是因为, 在 PCL-PDE 吸附香草醛分子时会伴随着大量水分子的解吸 (因

为香草醛分子体积远大于水分子体积); PCL-PDE 吸附香草醛是一个使体系混乱程度减小的过程, 但水分子的解吸则是一个混乱程度增加的过程<sup>[35]</sup>。在香草醛质量浓度较低时, PCL-PDE 吸附香草醛时已经导致大部分水分子解吸, 而此时 PCL-PDE 内的吸附活性位点相比于香草醛分子的数量还很充足, 所以吸附香草醛分子造成的熵减不足以抵消水分子解吸造成的熵增, 故吸附过程体现为熵增。而当初始质量浓度增加至一定程度 (3.076 g/L) 后, 被吸附香草醛分子数量也随之增加, 故造成的熵减就可能抵消水分子解吸造成的熵增, 因此, 此时吸附过程就体现为熵减。

## 2.6 吸附动力学研究

### 2.6.1 不同温度下的吸附动力学

图 8 为不同温度下 PCL-PDE 吸附香草醛动力学曲线。表 4 和表 5 为动力学参数数据。



a—拟一阶、拟二阶动力学模型; b—颗粒内扩散模型

图 8 不同温度下 PCL-PDE 吸附香草醛动力学曲线  
Fig. 8 Kinetic curves of vanillin adsorption by PCL-PDE at different temperatures

表 4 拟一阶、二阶动力学模型对不同温度下动力学的拟合参数  
Table 4 Fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models at different temperatures

$T/\text{K}$	拟一阶动力学模型			拟二阶动力学模型		
	$q_{\text{cal}}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_{\text{cal}}/(\text{mg/g})$	$k_2/[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$	$R^2$
298	74.1	0.037	0.975	84.7	$0.532 \times 10^{-3}$	0.998
308	71.8	0.061	0.961	80.6	$0.953 \times 10^{-3}$	0.999
318	71.8	0.062	0.983	79.4	$0.106 \times 10^{-2}$	0.999

表 5 颗粒内扩散模型对不同温度下动力学的拟合参数  
Table 5 Fitting parameters of kinetics at different temperatures by intraparticle diffusion model

T/K	$q_{exp}/(\text{mg/g})$	颗粒内扩散模型					
		$k_1/\text{min}^{-1}$	$R_1^2$	$k_2/\text{min}^{-1}$	$R_2^2$	$k_3/\text{min}^{-1}$	$R_3^2$
298	80.0	8.800	0.984	3.656	0.984	1.167	0.999
308	78.1	10.083	0.975	1.378	0.955	0.678	0.954
318	74.5	10.633	0.989	1.776	0.787	-0.038	0.128

从图 8a 可以看出, 吸附过程先快后慢, 在 180 min 内达到平衡, 并且温度越高达到平衡的速度越快。这是因为, 一方面温度越高, 香草醛分子扩散越快; 另一方面在吸附前期, PCL-PDE 内部存在大量活性位点, 扩散速率越快的香草醛越容易到达 PCL-PDE 的吸附活性位点。

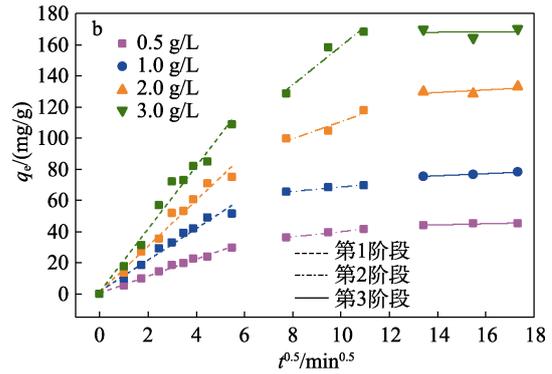
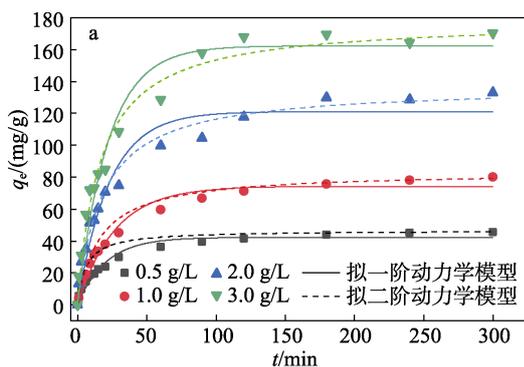
随着树脂内的活性位点逐渐被占据, 吸附也逐渐到达平衡, 此时扩散速率已不再是影响吸附速率的主要因素。从表 4 可以看出, 拟二阶动力学模型更适合描述吸附过程 ( $R^2 > 0.99$ )。并且不同温度之间的  $k_2$  相差并不大, 这说明在实验条件下, 温度对传质推动力的影响较小。

从图 8b 可以看出, 香草醛在 PCL-PDE 上的吸附过程可分为 3 个阶段: 香草醛分子扩散到 PCL-PDE 外表面、通过颗粒内扩散从树脂外表面进入树脂内部、在活性位点被吸附的过程。从表 5 可以看出, 颗粒内扩散模型的  $k_2$  显著小于  $k_1$ , 说明香草醛分子通过颗粒内扩散从树脂外表面进入树脂内部的过程是限速阶段。

2.6.2 不同质量浓度下的吸附动力学

图 9 为不同初始质量浓度下吸附香草醛动力学曲线 (吸附温度均为 25 °C)。表 6 和表 7 为动力学参数数据。

从图 9a 可以看出, 随着初始质量浓度的提高, PCL-PDE 对香草醛的平衡吸附容量明显增大, 这与吸附等温线的结论一致。相比于不同温度下的动力学曲线, 不同初始质量浓度的 4 条动力学曲线达到的吸附平衡相差较大, 说明初始质量浓度对吸附过程的影响相对温度的影响更大。



a—拟一阶、拟二阶动力学模型; b—颗粒内扩散模型  
图 9 不同质量浓度下吸附香草醛动力学曲线

Fig. 9 Kinetic curves of vanillin adsorption at different concentrations

表 6 拟一阶、二阶动力学模型对不同质量浓度下动力学的拟合参数

$\rho_0/(\text{g/L})$	拟一阶动力学模型			拟二阶动力学模型		
	$q_{cal}/(\text{mg/g})$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_{cal}/(\text{mg/g})$	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$R^2$
0.5	42.3	0.049	0.963	46.7	$0.352 \times 10^{-2}$	0.997
1.0	74.1	0.037	0.975	83.3	$0.748 \times 10^{-3}$	0.998
2.0	121.1	0.044	0.950	137.0	$0.410 \times 10^{-3}$	0.990
3.0	162.3	0.045	0.958	178.6	$0.342 \times 10^{-3}$	0.994

表 7 颗粒内扩散模型对不同质量浓度下动力学的拟合参数

$\rho_0/(\text{g/L})$	$q_{exp}/(\text{mg/g})$	颗粒内扩散模型					
		$k_1/\text{min}^{-1}$	$R_1^2$	$k_2/\text{min}^{-1}$	$R_2^2$	$k_3/\text{min}^{-1}$	$R_3^2$
0.5	45.4	5.456	0.991	1.686	0.983	0.367	0.697
1.0	80.0	10.083	0.975	1.378	0.955	0.678	0.954
2.0	133.1	14.691	0.974	5.481	0.805	0.822	0.478
3.0	170.2	20.147	0.972	12.464	0.901	0.119	0.005

从表 6 可以看出, 拟二阶动力学模型对不同质量浓度下的吸附动力学拟合程度更高 ( $R^2 > 0.99$ ), 这与前面不同温度下的吸附动力学吻合, 进一步说明拟二阶模型能更好地描述香草醛在 PCL-PDE 上的吸附行为。从表 7 也可以看出, 随着质量浓度的增加,  $k_1$  和  $k_2$  明显增加, 说明在这两个阶段, 初始质量浓度越高, 对吸附越有利。并且  $k_2$  同样显著小于  $k_1$ , 说明香草醛分子通过颗粒内扩散从树脂外表面进入树脂内部的过程是限速阶段。

2.7 选择性吸附性能

图 10 为 PCL-PDE 在香草醛/丁香醛两组分溶液中的选择性吸附性能。

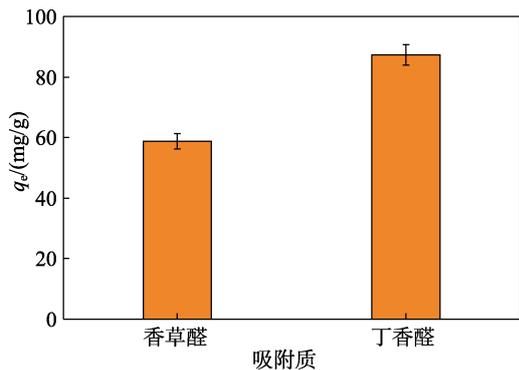


图 10 PCL-PDE 在香草醛/丁香醛两组分溶液中的选择性吸附性能

Fig. 10 Selective adsorption property of PCL-PDE in vanillin/syringaldehyde solution

从图 10 可以看出, PCL-PDE 对丁香醛和香草醛的平衡吸附容量分别为 87.4 和 58.7 mg/g, PCL-PDE 对丁香醛的吸附选择性高于香草醛, 丁香醛对于香草醛的选择性因子达到 1.2, 说明将该树脂装入固定床柱进行动态吸附有望实现丁香醛和香草醛的高效分离<sup>[29]</sup>。此外, 两组分体系下, PCL-PDE 对香草醛的平衡吸附容量 (58.7 mg/g) 相比单一香草醛溶液的平衡吸附容量 (79.3 mg/g) 有所降低, 说明可能存在竞争性吸附行为。

## 2.8 重复利用性能及与其他吸附剂的吸附性能对比

### 2.8.1 重复利用性能

图 11 为 PCL-PDE 对香草醛 5 次吸附-解吸循环中的香草醛平衡吸附容量结果 (吸附条件: 25 °C, 初始质量浓度 1.0 g/L, 固液比 1 : 100, 吸附时间 4 h)。

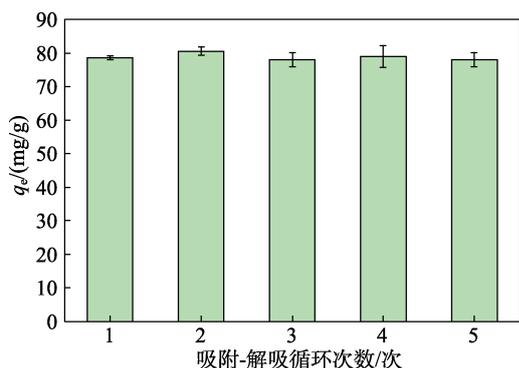


图 11 PCL-PDE 的重复利用性能

Fig. 11 Recycling of PCL-PDE

从图 11 可以看出, PCL-PDE 的 5 次吸附-解吸循环的香草醛平衡吸附容量依次为 78.5、80.0、78.0、78.9 和 78.0 mg/g, 与 PCL-PDE 对香草醛的初始平衡吸附容量 (79.3 mg/g) 相差不大。表明 PCL-PDE 具有优异的重复利用性能, 也说明无水乙醇适用于解吸树脂上的香草醛。

### 2.8.2 吸附性能对比

表 8 为 PCL-PDE 与其他吸附剂对香草醛吸附能力的对比。从表 8 可以看出, 相比于其他研究中使用的吸附剂, 本文使用的 PCL-PDE 树脂在吸附容量和重复利用性能上均有较为明显的优势。

表 8 PCL-PDE 与已报道吸附剂的吸附能力对比

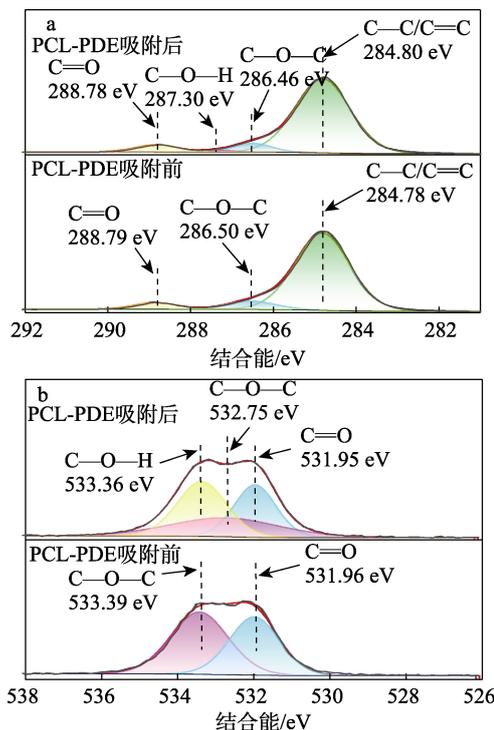
Table 8 Comparison of adsorption capacity between PCL-PDE and reported adsorbents

吸附剂	$q_m$ (mg/g)	$\rho_0$ (g/L)	固液比	重复利用性能	参考文献
PDVB/PAEM IPN (湿)	>110	10.0	1 : 167	较好	[36]
LX-02 (湿)	~140	3.0	1 : 100	很好	[12]
SP206 (干)	115	1.0	1 : 400	—	[37]
H103 (干)	73	0.8	1 : 200	—	[38]
PCL-PDE (湿)	180.0	3.0	1 : 100	很好	本研究

注: PDVB 为聚乙烯基苯; PAEM 为聚丙烯酰胺; IPN 为互穿聚合物网络; “—”代表无数据。

## 2.9 吸附机理分析

采用 XPS 对 PCL-PDE 吸附香草醛分子的机理进行探究, 结果如图 12 所示。



a—C 1s 高分辨 XPS 谱图; b—O 1s 高分辨 XPS 谱图

图 12 PCL-PDE 吸附香草醛前后的 XPS 谱图

Fig. 12 XPS spectra of PCL-PDE before and after vanillin adsorption

从图 12a 和 b 可以看出, PCL-PDE 吸附香草醛后, 可分峰拟合出 C—O—H 构型。由图 1 和图 2 可知, PCL-PDE 并不具有 C—O—H 构型, 说明该

构型来源是香草醛的酚羟基, 表明香草醛被成功吸附到 PCL-PDE 上。

此外, 从图 12a 还可以看出, PCL-PDE 吸附香草醛后, C—O 构型从结合能 286.50 eV 迁移到结合能 286.46 eV。图 12b 也显示, C—O 构型从结合能 533.39 eV 移动到结合能 532.75 eV。这表明, PCL-PDE 表面的 C—O 构型和香草醛之间存在强相互作用, 因为 C—O 构型中的 O 可作为氢键受体与香草醛发生氢键作用<sup>[39]</sup>。同时, PCL-PDE 具有丰富的苯环, 香草醛分子也具有苯环结构, 这些苯环之间可能存在  $\pi$ - $\pi$  堆积作用, 从而有利于吸附<sup>[40]</sup>。

### 3 结论

以悬浮聚合反应和悬挂双键后交联反应为基础制备了 4 种树脂。

(1) 以甲苯为制孔剂制备的 PCL-PDE (甲苯) 的比表面积最大, 为 919.59 m<sup>2</sup>/g。对香草醛的平衡吸附容量最高, 为 79.3 mg/g。

(2) PCL-PDE 对水溶液中香草醛的吸附是自发、放热的物理吸附过程; 适当提升香草醛溶液初始质量浓度和降低温度有利于 PCL-PDE 吸附香草醛分子, 其中, 香草醛溶液初始质量浓度对吸附过程的影响更为显著; 香草醛分子从树脂外表面扩散到内表面是该吸附过程的限速阶段。

(3) 在  $m(\text{丁香醛}) : m(\text{香草醛}) = 1.4 : 1.0$  的双组分水溶液中, PCL-PDE 对丁香醛的吸附亲和力更强。

(4) 以无水乙醇为解吸剂可以完全洗脱 PCL-PDE 吸附的香草醛, 循环 5 次吸附-解吸过程, PCL-PDE 对香草醛的吸附保持稳定, 说明 PCL-PDE 具有优秀的重复利用性能。

### 参考文献:

[1] BANERJEE G, CHATTOPADHYAY P. Vanillin biotechnology: The perspectives and future[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(2): 499-506.

[2] MOTA M I F, PINTO P C R, LOUREIRO J M, *et al.* Successful recovery and concentration of vanillin and syringaldehyde onto a polymeric adsorbent with ethanol/water solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294(15): 73-82.

[3] PRIEFERT H, RABENHORST J, STEINBUCHER A. Biotechnological production of vanillin[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56(3/4): 296-314.

[4] WALTON N J, NARBAD A, FAULDS C B, *et al.* Novel approaches to the biosynthesis of vanillin[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2000, 11(5): 490-496.

[5] MUHEIM A, LERCH K. Towards a high-yield bioconversion of ferulic acid to vanillin[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 51(4): 456-461.

[6] WANG J X (王建新), JIN B D (金宝德), PENG Q J (彭奇均), *et al.* Research on the synthesis of vanillin from guaiacol and glyoxylic acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2000, 17(9): 511-514.

[7] RAO S R, RAVISHANKAR G A. Vanilla flavour: Production by conventional and biotechnological routes[J]. *Journal of the Science*

of Food and Agriculture, 2000, 80(3): 289-304.

[8] GOMES E D, RODRIGUES A E. Recovery of vanillin from kraft lignin depolymerization with water as desorption eluent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239(15): 116551.

[9] YUSOF N N M, TANIOKA E, KOBAYASHI T. Molecularly imprinted polymer particles having coordinated hydrogen bonding in covalent-imprinting for efficient recognition towards vanillin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122(10): 341-349.

[10] TARABANKO V E, CHELBINA Y V, KUDRYASHEV A V, *et al.* Separation of vanillin and syringaldehyde produced from lignins[J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48(1): 127-132.

[11] XU X W, LI P H, ZHONG Y D, *et al.* Review on the oxidative catalysis methods of converting lignin into vanillin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 243(15): 125203.

[12] JI Y C (季迎春), WU J L (吴菁岚), ZHOU J W (周精卫), *et al.* Adsorption equilibrium, kinetic and dynamic adsorption of vanillin onto macroporous resin[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering (生物加工过程)*, 2018, 16(15): 125203.

[13] WANG Z J, CHEN K F, LI J, *et al.* Separation of vanillin and syringaldehyde from oxygen delignification spent liquor by macroporous resin adsorption[J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2010, 38(11): 1074-1079.

[14] HUANG Y (黄艳), CHEN G (陈功), WANG R M (王睿猛), *et al.* Synergistic desorption of low volatile vanillin with ethanol on MIL-100(Fe)[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2021, 72(5): 2697-2705.

[15] ZHANG H (张昊), LI Y X (李雅兴), ZHANG Y (张毅), *et al.* Synthesis of starch-based sulfonic ion exchange resin and its adsorption properties of dyes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(1): 135-146.

[16] TAN W (谭望), GUO X H (郭兴华), ZHANG S (张顺), *et al.* Synthesis of nitrogen-rich covalent organic framework and its adsorption property for volatile iodine[J]. *Scientia Sinica (Chimica) (中国科学: 化学)*, 2019, 49(1): 207-214.

[17] WANG C L (王昌禄), LI S L (李士炼), ZHOU Q L (周庆礼), *et al.* Extraction of vanillin in fermented broth by macroporous adsorption resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2005, 22(6): 458-460.

[18] GUO P T (郭鹏涛), CHENG X T (成西涛), ZHENG A L (郑阿龙), *et al.* Synthesis and application progress of hypercrosslinked polymeric adsorbent resin[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2021, 50(10): 2892-2894, 2898.

[19] MOTA M I F, RODRIGUES PINTO P C, LOUREIRO J M, *et al.* Recovery of vanillin and syringaldehyde from lignin oxidation: A review of separation and purification processes[J]. *Separation & Purification Reviews*, 2015, 45(3): 227-259.

[20] XU M C (徐满才), SHI Z Q (史作清), HE B L (何炳林). Synthesis, structures and properties of hypercrosslinked polystyrene adsorbents [J]. *Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附)*, 1994, 10(6): 555-562.

[21] JIN X Y, HUANG J H. Adsorption of vanillin by an anisole-modified hyper-cross-linked polystyrene resin from aqueous solution: Equilibrium, kinetics, and dynamics[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2013, 32(S1): E221-E230.

[22] ZHENG J Y, HU L, HE X D, *et al.* Evaluation of pore structure of polarity-controllable post-cross-linked adsorption resins on the adsorption performance of 5-hydroxymethylfurfural in both single- and ternary-component systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39): 17575-17586.

[23] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1917, 183(1): 102-105.

[24] FREUNDLICH H. Über die adsorption in lösungen[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1907, 57U(1): 385-470.

[25] ZHENG K, PAN B C, ZHANG Q J, *et al.* Enhanced adsorption of p-nitroaniline from water by a carboxylated polymeric adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(2): 250-256.

[26] LAGERGREN S K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. *Sven Vetenskapsakad Handlingar*, 1898, 24(4): 1-39.