

乳液模板法制备环糊精基多孔材料及 对 VOCs 的吸附性能

赵筱楠¹, 左士祥^{1,2}, 陈洁怡¹, 孙绪章¹, 姚超^{1,2}, 桂豪冠^{1,2*}

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 以二甲基亚砜包液体石蜡的非水高内相乳液 (HIPEs) 为模板, 利用连续相中环糊精 (CD) 参与的逐步聚合反应制备了整体式 CD 基多孔吸附材料 (CD-PMs)。采用无穷远透反射偏光显微镜 (OM)、流变仪、FTIR、SEM、电子万能材料试验机测试并探究了 CD 的种类 (α -、 β -、 γ -CD) 和质量分数对 HIPEs 的形貌、流变行为和 CD-PMs 的物性参数、力学性能的影响, 重点考察了 CD-PMs 对挥发性有机物 (VOCs) 的静态吸附能力。结果表明, CD 的种类对 HIPEs 的平均粒径、粒径分布和 CD-PMs 的平均孔径影响不大, CD 质量分数的提高可降低 HIPEs 粒径和粒径分布及 CD-PMs 的孔径; CD-PMs 压缩应变 70% 时结构不会坍塌, 应力为 0.8~3.0 MPa; 采用质量分数为 0.5% 的 γ -CD 制备的 CD-PMs (PH γ -CD-0.50) 杨氏模量最高, 为 8.3 MPa; CD-PMs 对包括甲苯和乙醛在内的多种 VOCs 具备较高的吸附能力, PH γ -CD-0.50 对甲苯、乙醛的静态单位吸附量最高可达 412、676 mg/g (CD-PMs); CD-PMs 物理吸附甲苯重复使用 10 次也能保持其原始吸附量的 90%, 对乙醛吸附为化学吸附, 吸附后不能高温脱附再生。

关键词: 高内相乳液; 整体式多孔材料; 环糊精; 挥发性有机物; 力学性能; 功能材料

中图分类号: X701; TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 11-2389-08

Preparation of cyclodextrin-based porous materials by emulsion template method and their adsorption performance for VOCs

ZHAO Xiaonan¹, ZUO Shixiang^{1,2}, CHEN Jieyi¹, SUN Xuzhang¹, YAO Chao^{1,2}, GUI Haoguan^{1,2*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Monolithic cyclodextrin (CD)-based porous materials (CD-PMs) were fabricated by stepwise polymerization of continuous phase CD using dimethylsulfoxide (DMSO) coated liquid paraffin non-aqueous high internal phase emulsion (HIPEs) as template. The effects of CD type (α -, β -, γ -CD) and mass fraction on the morphology, rheological behavior, physical parameters and mechanical properties of HIPEs were evaluated and analyzed by infinity transmitted polarizing microscope (OM), rheometer, FTIR, SEM and electronic universal material testing machine, with a focus on the static adsorption capacity of CD-PMs for volatile organic compounds (VOCs). The results showed that the CD type had little effect on the average particle size and particle size distribution of HIPEs as well as average pore size of CD-PMs, the increase in CD mass fraction could reduce the particle size and particle size distribution of HIPEs as well as the average pore size of CD-PMS. The CD-PMs did not show structural collapse when the compression strain was 70%, with the stress of 0.8~3.0 MPa, while CD-PMs (PH γ -CD-0.50) prepared with 0.5% (mass fraction) γ -CD exhibited the highest Young's modulus of 8.3 MPa. The CD-PMs displayed high adsorption capacity for various VOCs

收稿日期: 2023-11-15; 定用日期: 2023-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230974

基金项目: 中石油创新基金项目 (2022DQ02-0602); 江苏省高等学校基础科学 (自然科学) 研究面上项目 (22KJB430014)

作者简介: 赵筱楠 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: zxn951213@163.com。联系人: 桂豪冠 (1989—), 男, 博士, E-mail: guihaoguan@cczu.edu.cn。

including toluene and acetaldehyde, with its static unit adsorption capacity of toluene and acetaldehyde reaching 412 and 676 mg/g(CD-PMs), respectively. The adsorption of CD-PMs for toluene was physical adsorption, and could maintain 90% of its original value after 10 recycles of CD-PMs, while the adsorption for acetaldehyde was chemical adsorption, and CD-PMs could not be regenerated at high temperature.

Key words: high internal phase emulsions; monolithic porous materials; cyclodextrin; volatile organic compounds; mechanical properties; functional materials

挥发性有机物 (VOCs) 是最主要的空气污染物之一, 有效净化 VOCs 是防治空气污染的研究热点^[1]。目前, VOCs 的净化措施包括源头替代、过程控制和末端治理 3 个方面^[2-3]。其中, 末端治理技术可分为回收法和破坏法^[4]。回收法包括膜分离、吸收、吸附和冷凝等方法, 在不破坏 VOCs 分子的情况下对其进行转移^[5-8]。作为应用最广的回收 VOCs 的方法, 吸附法吸附 VOCs 能力受到吸附材料微观孔结构、比表面积和表面物理化学性质的影响^[9]。常见的吸附材料包括活性炭、新型多孔炭材料、沸石分子筛、黏土基吸附剂、金属有机框架和介孔硅等。上述吸附材料对甲苯和乙醛具有较高的吸附量, 但是碳材料多为粉体材料^[10-12], 容易产生起尘和堵塞等问题, 其他吸附材料存在颗粒间的缝隙较大、颗粒较小、形状不规则等问题。另有一些整体式吸附材料 (水凝胶、气凝胶等) 吸附性能较差且质地较脆^[13-14], 整体式吸附剂在保持较高 VOCs 吸附性能的基础上又有较高的力学性能, 避免了样品崩坏和粉碎导致的堵塞和二次污染的问题, 可以根据需求制备成各种形状, 使用更加灵活, 具有更广阔的应用前景。

高内相乳液 (HIPEs) 是一类稳定存在的膏状乳液, 其分散相体积分数超过 74%。通过合理的聚合反应“锁定”连续相, 并去除分散相, HIPEs 可制备多孔聚合物高内相乳液 polyHIPEs (PHs)^[15-16], 并用作整体式吸附材料。PHs 具备孔隙率高和孔结构连通等特点, 具有较高的机械强度和耐磨性, 便于操作和更换, 并可根据具体应用的要求, 调整其孔隙结构和化学成分, 以实现特定污染物质的选择性吸附, 在吸附分离领域具有广阔的应用前景^[17-18]。

环糊精 (CD) 是由淀粉通过环糊精葡萄糖基转移酶降解制得的环状低聚糖, 是一类可再生资源^[19-20]。因为 CD 存在表面仲羟基, 所以 CD 外壁呈现亲水性, 内部空腔则为疏水性^[21-22]。CD 疏水空腔可以通过与各种固态、液态或气态物质形成包合物, 从而实现对小分子物质的吸附^[23-24]。但是, CD 一般是粉体, 颗粒较小, 形状不规则, 颗粒间的缝隙较大, 容易产生起尘和堵塞等问题, 不利于工程上的吸附应用。相关研究证实, 利用 CD 外壁的仲羟基参与聚氨酯的逐步聚合, 能够获得高性能的整体式复合材料^[25-26]。

本文拟通过乳液模板法制备一种整体式 CD 多

孔吸附材料, 兼顾材料的高 VOCs 吸附性能和力学性能, 以避免样品崩塌和粉碎导致的堵塞和二次污染的问题, 以期能获得高性能的整体式吸附材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

液体石蜡、二甲基亚砷 (DMSO)、丙酮, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; α -CD、 β -CD、 γ -CD、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物 (P123)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 多亚甲基多苯多异氰酸酯 (polyMDI), 上海麦克林生化科技股份有限公司。

F6/20 型高速剪切机, 上海弗鲁克流体机械制造有限公司; KQ-300DZ 型超声波清洗器, 上海祇美电子科技有限公司; DHG-9075A 型鼓风干燥箱, 上海鳌珍仪器制造有限公司; W5L-1 型恒温水浴锅, 杭州瑞诚仪器有限公司; LWT300LPT 型无穷远透反射偏光显微镜 (OM), 上海测维光电技术有限公司; MCR-302 型流变仪, 奥地利 Anton Paar 公司; Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; WDT-5 型电子万能材料试验机, 深圳市凯强机械有限公司。

1.2 制备方法

以 DMSO 包液体石蜡的非水 HIPEs 为模板, 利用连续相中 CD 参与的逐步聚合反应, 制备了整体式 CD 基多孔吸附材料 (CD-PMs)。制得的高内相乳液标记为 HX-Y, 聚合后制得的多孔材料标记为 PHX-Y, 其中, X 代表环糊精种类, Y% 代表环糊精质量分数。以 PH β -CD-0.50 为例, 具体步骤为: 首先称取 0.50 g 的 β -CD 和 2.00 g 的 P123 搅拌下溶于 17.50 g 的 DMSO 并转移至 250 mL 烧杯中; 然后加入 1.00 g 的 polyMDI, 利用高速剪切机 (5000 r/min) 使其混合均匀; 随后, 缓慢加入 78.98 g 液体石蜡, 继续保持高速剪切 (5000 r/min), 直至获得凝胶状的 HIPEs; 再加入 0.02 g 的 DBTDL, 保持高速剪切 (5000 r/min) 2 min; 将所得混合物转移至离心管中, 置于 60 °C 鼓风干燥箱中 24 h 得到凝胶状固体 HIPEs; 最后以乙醚为溶剂将凝胶状固体 HIPEs 经索氏抽提 12 h, 于 35 °C 真空干燥 2 h 后得到整体式

CD 基多孔吸附材料 (CD-PMs), 记为 PH β -CD-0.50。采用同样的制备方法, 在制备过程中, 不加入 polyMDI 和 DBTDL, 制备的 HIPEs 标记为 H β -CD-0.50。

根据表 1 调节各物料配方制备相应的 HIPEs 和 CD-PMs。

表 1 整体式 CD 基多孔吸附材料的配方

Table 1 Formulation of integrated cyclodextrin-based porous adsorption materials

CD-PMs	质量分数/%					
	CD	P123	DMSO	PolyMDI	液体石蜡	DBTDL
PH α -CD-0.50	0.50	2.00	17.50	1.00	78.98	0.02
PH β -CD-0.50	0.50	2.00	17.50	1.00	78.98	0.02
PH γ -CD-0.50	0.50	2.00	17.50	1.00	78.98	0.02
PH β -CD-0.25	0.25	2.00	17.60	0.80	79.33	0.02
PH β -CD-1.00	1.00	2.00	16.70	1.60	78.68	0.02

1.3 表征与测试

使用 OM 观察 HIPEs 的形貌, 利用 Image J 软件统计至少 150 个分散相液滴, 获得乳液液滴的平均粒径及其分布。利用流变仪测试 HIPEs 的流变学行为, 在 25 °C 下, 使用直径为 50 mm 的平行板转子, 间隙高度设置为 1 mm, 采用动态频率扫描模式, 分析乳液在角频率为 0.05~100 rad/s 范围内的弹性模量、储存模量和复数黏度。用 FTIR 表征 CD-PMs 的化学组成和新生成的化学键。运用 SEM 观察 CD-PMs 的大孔结构, 测试样品为液氮脆断面, 并喷金, 采用 Image J 软件分析 SEM 照片, 统计超过 150 个泡孔, 获取乳液模板空隙直径 (d_v) 和连接孔直径 (d_w), 其中 d_w 是由统计数值乘以 $2/(3^{1/2})$ 获得^[27]。

利用电子万能材料试验机在压缩模式下测试 CD-PMs 的压缩应力-应变行为, 其中试样为圆柱体 (直径 10 mm, 高 20 mm), 压缩速率 10%/min, 最终应变 70%。通过弹性区的线性斜率计算压缩模量 (E), 进行 3 次平行实验取平均值。

在充满 VOCs 的保干器中, 利用称重法测试 CD-PMs 静态吸附各类 VOCs 的能力。首先, 在保干器底部导入 50 mL 有机溶剂, 常温常压下, 达到其饱和蒸汽压。取约 1 g 的 CD-PMs, 将其悬空置于保干器中, 吸附 48 h, 确保达到吸附平衡。根据公式 (1) 计算 CD-PMs 的静态单位吸附量 [A , mg/g(CD-PMs)]。

$$A = (m_2 - m_1) / m_1 \times 1000 \quad (1)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为 CD-PMs 吸附 VOCs 前后的质量, g。至少进行 3 次平行实验取平均值。

CD-PMs 的可重复使用性考察: 将吸附有不同 VOCs 的试样在 120 °C 的鼓风干燥箱中脱附 VOCs 保持 12 h 以再生, 再次吸附相应 VOCs, 重复进行 10 次吸附-脱附循环实验。按下式计算再生吸附率:

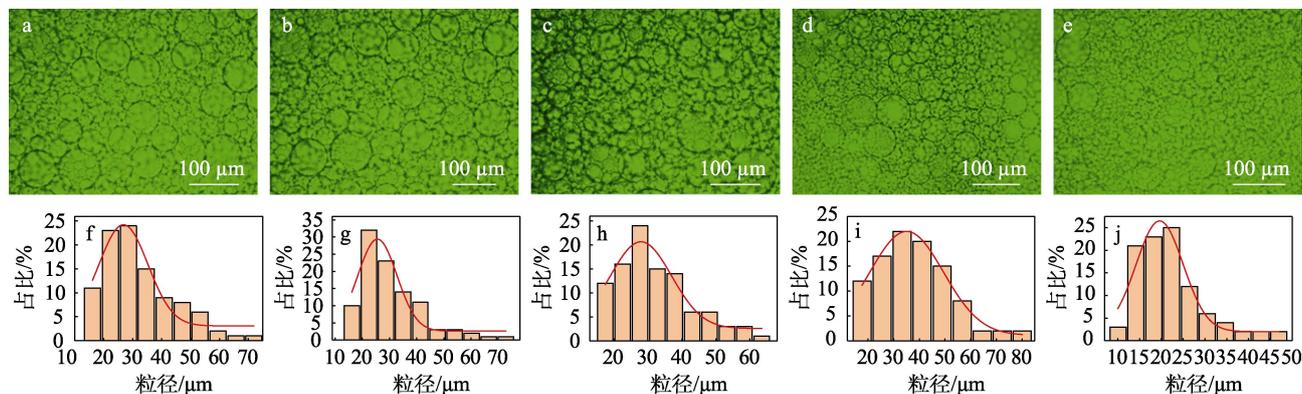
$$\text{再生吸附率} \% = (n+1 \text{ 次吸附后质量} - n \text{ 次吸附后质量}) / (\text{第 1 次吸附后质量} - \text{吸附材料质量}) \times 100 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 HIPEs 形貌分析

图 1 为 5 种 HIPEs 的 OM 图和粒径分布图。

从图 1 可以看出, 所有乳液都呈现典型的 HIPEs 形貌, 即乳液分散相液滴多分散地拥挤在连续相中, 并且部分液滴被挤成多面体^[24]。分析乳液液滴的粒径和分布, 比较不同 CD (α -CD、 β -CD、 γ -CD) 制备的 HIPEs (图 1a~c), H α -CD-0.50、H β -CD-0.50、H γ -CD-0.50 乳液液滴的粒径分别在 13~75、13~73、20~65 μm 之间, 其平均粒径分别为 30、28、30 μm , 3 种乳液液滴尺寸及其分布相当, 表明 CD 的种类对 HIPEs 的形貌影响不大; 对比不同质量分数 β -CD 的 HIPEs 乳液液滴, H β -CD-1.00 (图 1e) 乳液液滴粒径范围 8~47 μm , 平均粒径 20 μm , 明显比 H β -CD-0.25 (图 1d) 液滴粒径分布 (15~81 μm) 更窄, 平均粒径 (35 μm) 更小。



a、f—H α -CD-0.50; b、g—H β -CD-0.50; c、h—H γ -CD-0.50; d、i—H β -CD-0.25; e、j—H β -CD-1.00

图 1 5 种 HIPEs 的光学显微镜图 (a~e) 和粒径分布图 (f~j)

Fig. 1 Optical microscopy images (a~e) and particle size distribution diagrams (f~j) of HIPEs

这是因为，CD 质量分数越大，连续相黏度越大，乳液液滴聚集减少，因此，液滴粒径分布变窄，尺寸较小。表明 CD 有利于 HIPEs 的稳定。

2.2 HIPEs 流变性能分析

图 2 为 5 种 HIPEs 在 25 °C 下，角频率为 0.05~100 rad/s 范围内的流变行为测试结果。

从图 2 可以看出，测试范围内 HIPEs 的储能模量 (G') 均大于损耗模量 (G'')，表明 HIPEs 呈现类固态的弹性行为。并且 G' 和 G'' 之间没有交叉点，说明测试范围内 HIPEs 不破乳；从不同种类的 CD 乳液的流变行为 (图 2a、b) 可以看出，含高相对分子质量的 γ -CD 制备的 HIPEs，其 G' 更高；而对不同 β -CD 质量分数的 HIPEs 进行流变性能的测试 (图 2c、d) 可以看出， β -CD 质量分数越高，制备 HIPEs 的 G' 越高，乳液也更加稳定。其复数黏度也符合上述规律。

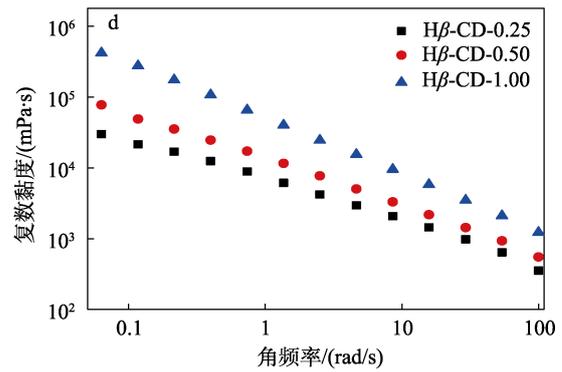
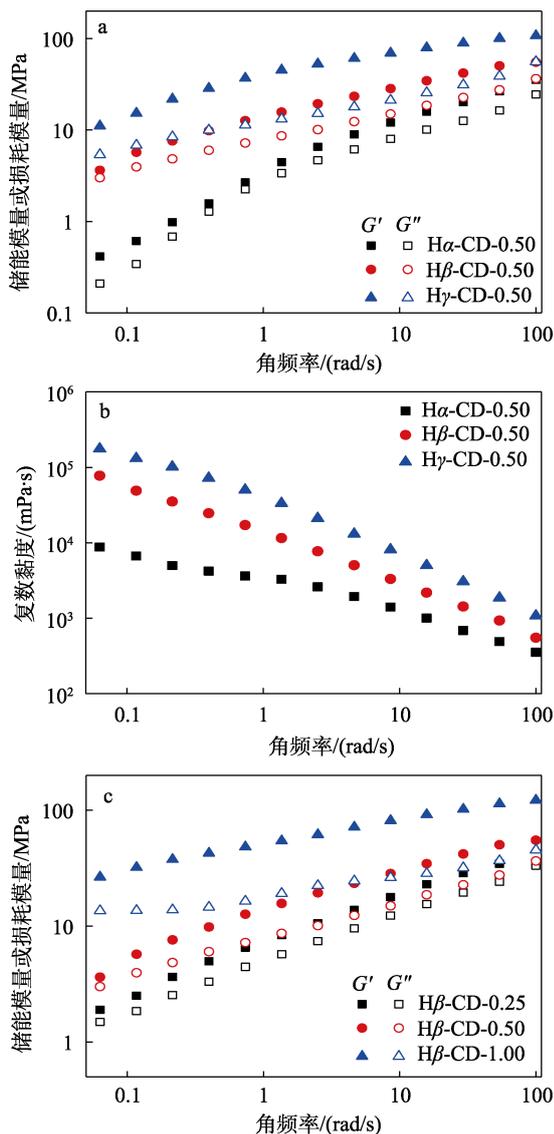


图 2 HIPEs 在不同角频率下的储能模量、损耗模量 (a、c) 和复数黏度 (b、d)

Fig. 2 Energy storage modulus, loss modulus (a, c) and complex viscosity (b, d) of HIPEs at different angular frequencies

2.3 CD-PMs 的物性参数和 FTIR 分析

表 2 为 5 种 CD-PMs 的基本物性参数。

表 2 CD-PMs 的基本物性参数

Table 2 Basic physical property parameters of CD-PMs

物性参数	PH α -CD-0.50	PH β -CD-0.50	PH γ -CD-0.50	PH β -CD-0.25	PH β -CD-1.00
$w_{Gel}/\%$	92	92	92	91	92
$\rho_{PH}/(g/cm^3)$	0.232	0.253	0.275	0.241	0.283
$d_v/\mu m$	30.1	28.7	29.6	35.8	16.2
$d_w/\mu m$	3.6	3.5	3.7	4.3	3.0
$\rho_{bulk}/(g/cm^3)$	0.563	0.563	0.563	0.464	0.716
$P_{PH}/\%$	58.8	55.1	51.1	48.1	60.0
E_{PH}/MPa	1.6	3.3	8.3	0.9	4.7

注： w_{Gel} 为 CD-PMs 的质量分数，即聚合前连续相的固体质量与真空干燥后样品质量的百分比； ρ_{PH} 为 CD-PMs 的密度； d_v 和 d_w 采用 Image J 软件分析乳液的 SEM 图得到； ρ_{bulk} 为不加分散相 CD-PMs 的密度； P_{PH} 为乳液模板法测得的孔隙率， $P_{PH}/\% = (1 - \rho_{PH}/\rho_{bulk}) \times 100$ 。

从表 2 可以看出，制备的 CD-PMs 的质量分数为 91%~92%，表明 CD 和 polyMDI 形成了稳定的交联结构；密度为 0.232~0.283 g/cm³；通过乳液模板法测得孔隙率 (P_{PH}) 为 48.1%~60.0%。这是由于，制备过程中 CD-PMs 不可避免地收缩，导致其乳液模板法孔隙率略小于石蜡油的体积分数 (80%)。CD-PMs 的杨氏模量 (E_{PH}) 变化趋势与其密度 (ρ_{PH}) 变化趋势一致，这是由空气体积取代了聚合物基体造成的^[28]。

图 3 为 PH α -CD-0.50、PH β -CD-0.50、PH γ -CD-0.50 的 FTIR 谱图。

从图 3 可以看出，PH α -CD-0.50、PH β -CD-0.50、PH γ -CD-0.50 的特征峰相似。1598 cm⁻¹ 处峰属于 polyMDI 芳环中 C=C 键的伸缩振动；1538 cm⁻¹ 处峰为酰胺中 NH—C=O 的弯曲振动；1033 cm⁻¹ 处峰为 CD 中 α -1,4-糖苷键的骨架伸缩振动。并且在 1668

cm^{-1} 处有一个微弱峰, 说明该体系中含有极少的异氰酸根和水反应生成的聚脲, 也从侧面证明所制 CD-PMs 的大孔基本源自乳液模板法的泡孔, 而不是二氧化碳发泡的开孔。

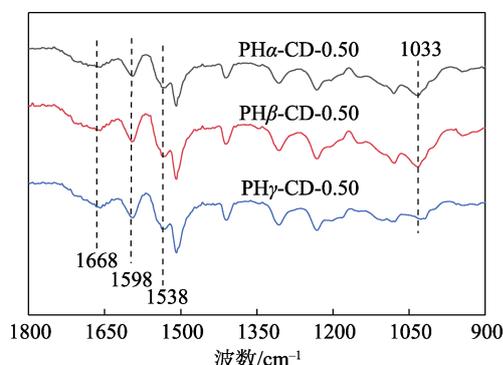
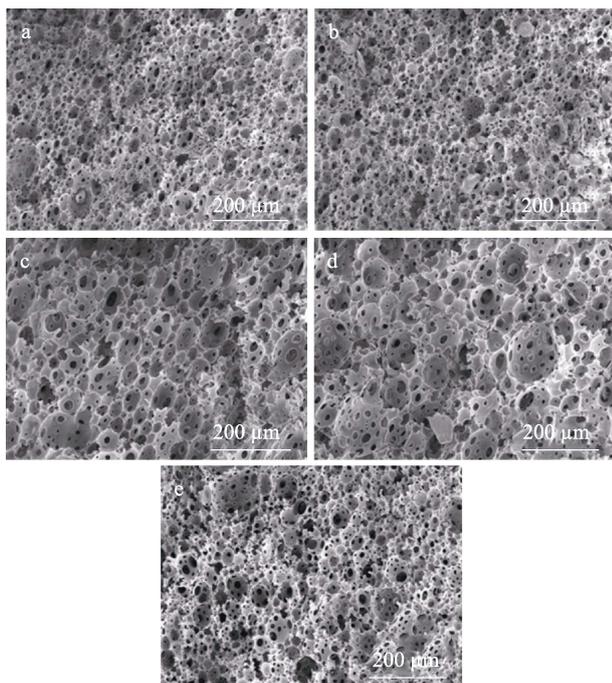


图 3 CD-PMs 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of CD-PMs

2.4 CD-PMs 微观形貌分析

图 4 为 5 种 CD-PMs 的 SEM 图。



a—PH α -CD-0.50; b—PH β -CD-0.50; c—PH γ -CD-0.50; d—PH β -CD-0.25; e—PH β -CD-1.00

图 4 CD-PMs 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of CD-PMs

从图 4 可以看出, CD-PMs 具有边界明确的乳液模板大孔结构, 表明逐步聚合和后处理过程中未破坏泡孔结构。采用 Image J 软件分析 SEM 照片 PH α -CD-0.50、PH β -CD-0.50、PH γ -CD-0.50 的孔径范围分别为 13~58、12~57、12~60 μm , 平均孔径分别为 23、23、24 μm 。表明不同种类的 CD 对所制 CD-PMs 的孔径分布的大小没有明显影响; 对于不

同 β -CD 质量分数的 PH β -CD-0.25 和 PH β -CD-1.00, 其平均孔径分别为 34 和 26 μm , 说明 CD-PMs 的平均孔径随着 CD 用量的增加大致呈减小趋势, 与相应 HIPEs 的乳液液滴尺寸变化规律一致 (图 1)。

由于聚合和后处理过程中多孔材料的收缩, 导致其平均孔径较小于相应 HIPEs 的乳液液滴尺寸。并且所得 CD-PMs 具备 d_w 为 3.0~4.3 μm 的连接孔 (表 2), d_w 与 d_v 之比为 0.1~0.2, 而典型表面活性剂稳定 PHs 的 d_w 与 d_v 之比为 0.2~0.5^[24]。

2.5 CD-PMs 力学性能分析

图 5 为 5 种 CD-PMs 的应力-应变曲线。

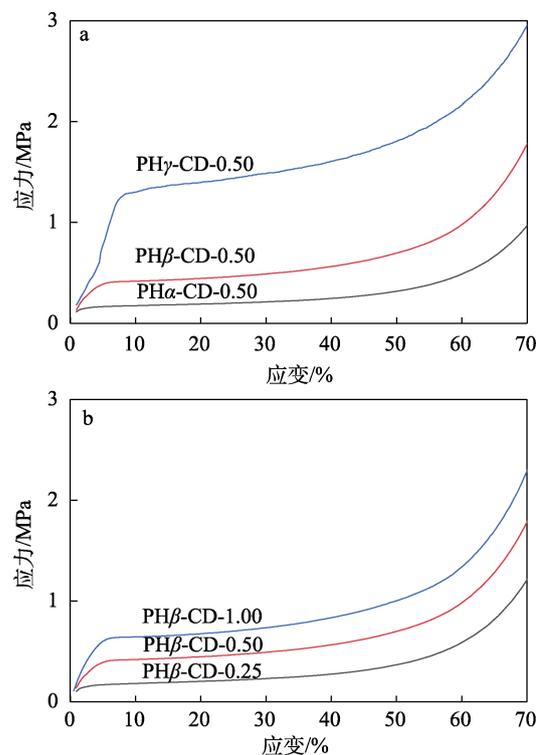


图 5 CD-PMs 的压缩应力-应变曲线
Fig. 5 Compressive stress-strain curves of CD-PMs

从图 5 可以看出, 5 种 CD-PMs 均呈现典型 PHs 的应力-应变曲线, 即低应变处为线性区域, 其次是应力平台区域, 最后在致密化或破碎区域处应力迅速增加^[28]。CD-PMs 的应力平台出现在应变 10%~50% 处, 反映了多孔结构的坍塌; 在应变 >50% 后, 手风琴般的坍塌结束, 孔结构被压缩后逐渐致密, 样品依旧完整, 压缩紧密后应力迅速上升; 压缩应变为 70% 时整体结构不会坍塌, 应力变化范围为 0.8~3.0 MPa。对比 CD 的种类和质量分数对 CD-PMs 力学性能的影响发现, 随着 β -CD 质量分数的增加 (图 5b), 应力随之增加, 杨氏模量 (E_{PH}) 也随之增加; 而 PH γ -CD-0.50 的力学强度明显高于 PH α -CD-0.50、PH β -CD-0.50。表 2 所列 CD-PMs 的杨氏模量 (E_{PH}) 也揭示了 CD 的种类和质量分数对多孔材料力学性能的影响, 即 CD 质量分数

越高, 多孔材料的杨氏模量越大; 含 γ -CD 的多孔材料具有更高的杨氏模量 (8.3 MPa)。

2.6 CD-PMs 吸附性能分析

图 6a 为 CD-PMs 对常见的苯类、烷烃类、醛类 VOCs 进行静态吸附测试结果。可以看出, $\text{PH}\gamma\text{-CD-0.50}$ 、 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 、 $\text{PH}\alpha\text{-CD-0.50}$ 对甲苯的静态单位吸附量分别为 412、366、298 mg/g (CD-PMs), 这是由于 γ -CD 的空腔尺寸 (1.04 nm) 大于 α -CD (0.58 nm) 和 β -CD (0.78 nm), 能够包含更多的客体分子, 因此吸附量更大^[29]。同样, 针对其他 VOCs, 包括对二甲苯、正己烷、正辛烷、甲醛和乙醛, $\text{PH}\gamma\text{-CD-0.50}$ 也具备更高的静态单位吸附量, 特别地, $\text{PH}\gamma\text{-CD-0.50}$ 对乙醛的吸附量高达 676 mg/g(CD-PMs), 并且样品发生了变色。对比不同 β -CD 质量分数制备的 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.25}$ 、 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 、 $\text{PH}\beta\text{-CD-1.00}$, 随着 β -CD 质量分数的提升, CD-PMs 对各种 VOCs 的静态平衡吸附量都增加, 这是因为, β -CD 决定着 CD-PMs 的吸附位点, 也就决定着 VOCs 的吸附量。 $\text{PH}\beta\text{-CD-1.00}$ 对甲苯、乙醛的静态单位吸附量可达 385、623 mg/g(CD-PMs)。

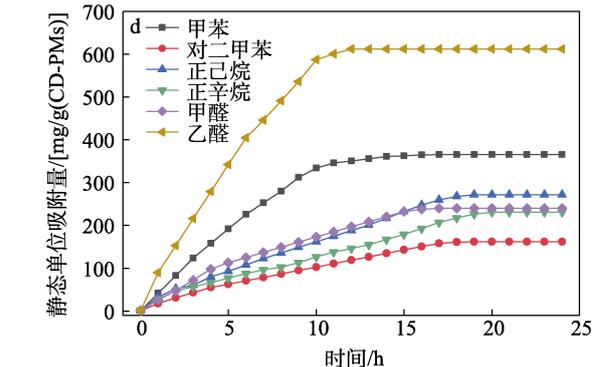
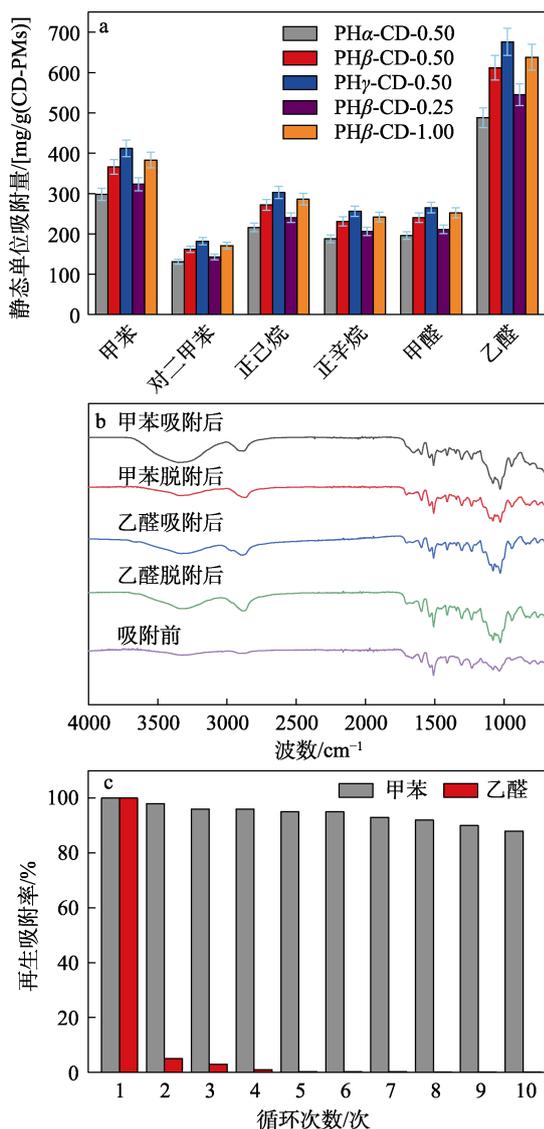


图 6 5 种 CD-PMs 的吸附性能对比 (a); $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 吸附和脱附甲苯、乙醛后的 FTIR 谱图 (b); $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 对甲苯和乙醛的吸附-脱附循环图 (c) 及其吸附动力学曲线 (d)

Fig. 6 Adsorption properties of five CD-PMs (a); FTIR spectra of toluene and acetaldehyde adsorbed and desorbed by $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ (b); $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ adsorption-desorption cycles for toluene and acetaldehyde (c) and adsorption kinetics curves (d)

通过 FTIR 观察吸附甲苯和乙醛再脱附后 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 催化剂的结构, 结果见图 6b。可以看出, 吸附甲苯后的 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 在 3300 和 2890 cm^{-1} 新出现了对应甲苯中苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰, 经过高温脱附后, 峰值明显变弱, 与吸附前 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 基本一致, 表明 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 对甲苯的吸附是物理吸附; 而 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 吸附乙醛后, 在 3300 cm^{-1} 处出现了强的 N—H 伸缩振动峰, 并且高温脱附后该特征峰没有明显的变化, 证实 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 对乙醛发生化学吸附。这是因为, 吸附乙醛发生电子转移, 导致乙醛的 C=O 带正电, 从而有利于与 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 上的胺基发生亲核加成反应生成甲胺^[30]。

图 6c 为 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 的脱附-吸附循环实验结果。可以看出, 10 次脱附-吸附循环实验后, 吸附甲苯的再生 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 仍能保持 90% 的原始吸附量; 但是吸附乙醛的 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 难以高温脱附再生和进一步吸附乙醛。从图 6d 的 $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 对各种 VOCs 的吸附动力学曲线也可以看出, $\text{PH}\beta\text{-CD-0.50}$ 吸附乙醛和甲苯的饱和时间明显更短。

表 3 为相关文献中出现 CD 基多孔材料与常见吸附材料性能对比。从表 3 可以看出, 石墨烯作为高效的 VOCs 吸附材料, 其对甲苯和乙醛的静态单位吸附量分别为 3061 和 496 mg/g(吸附剂); 生物质分级多孔碳对甲苯的静态单位吸附量可达 625 mg/g(吸附剂)。上述吸附材料对甲苯和乙醛具有较高的吸附量, 但是碳材料普遍为粉体且质地较脆, 文献也未给出力学性能数据^[31-33]。高分子基的整体式吸附材料, 如间规聚苯乙烯气凝胶, 对甲苯的静

态单位吸附量为 1050 mg/g(吸附剂), 杨氏模量为 0.534 MPa^[13]; 也有报道制备了 CD 基整体式吸附材料用于 VOCs 的吸附, 并研究了力学性能^[34-36]。其中, β -CD 基气凝胶对甲苯的最大静态单位吸附量可

达 168 mg/g(吸附剂), 当材料被压缩至 40%时发生结构破坏, 相应压力为 220 N^[34]。对比以上吸附材料, PH γ -CD-0.50 的吸附能力较高, 同时具备较好的力学性能, 杨氏模量可高达 8.3 MPa。

表 3 CD 基多孔材料与常见吸附材料性能对比

Table 3 Properties comparison of cyclodextrin-based porous materials and common adsorption materials

吸附材料	苯系 VOCs 静态单位吸附量/ [mg/g(吸附剂)]			醛系 VOCs 静态单位吸附量/ [mg/g(吸附剂)]		力学性能/ MPa (N)	参考 文献
	甲苯	二甲苯	苯	乙醛	甲醛		
间规聚苯乙烯气凝胶	1050	—	—	—	—	0.534 (360)	[13]
KFeSbTe ₃ 气凝胶	820	—	—	—	—	—	[14]
石墨烯(粉体)	3061	—	—	496	—	—	[31]
生物质分级多孔碳(粉体)	625	—	—	—	—	—	[32]
氮掺杂生物炭(粉体)	223	—	—	—	—	—	[33]
β -CD 基气凝胶	168	—	—	—	—	— (220)	[34]
电纺聚丙烯腈/ β -CD 膜	—	173	—	—	0.07	—	[35]
明胶/ β -CD 生物-纳米纤维	—	287	242	—	0.75	—	[36]
PH γ -CD-0.50	412	—	—	676	—	8.3 (940)	本文

注: “—”代表没有此数据。

3 结论

采用乳液模板法制备了系列 CD-PMs, 先将 CD 引入到 DMSO 包液体石蜡 HIPEs 的连续相中, 利用连续相中 CD 参与的逐步聚合, 与 polyMDI 实现交联反应得到 CD-PMs。并考察了 CD-PMs 对 VOCs 的吸附性能。

(1) CD 的种类(α -CD、 β -CD 和 γ -CD)对 HIPEs 的形貌影响不大, CD 质量分数越大, 乳液液滴尺寸越小, 分布越窄。

(2) CD-PMs 具有典型的乳液模板大孔, 并且这些大孔都是相互贯通的。CD-PMs 具备较佳的力学性能, 压缩应变 50%时结构不会坍塌, 应力在 0.8~3.0 MPa 之间, 杨氏模量最高可达 8.3 MPa(PH γ -CD-0.50)。

(3) 空腔体积越大的 CD 制备的 CD-PMs 对 VOCs 的静态单位吸附量越大, PH γ -CD-0.50 对甲苯的静态单位吸附量可达 412 mg/g(CD-PMs), 对乙醛的静态单位吸附量可达 676 mg/g(CD-PMs)。

(4) CD 质量分数越大, 制备的 CD-PMs 对 VOCs 的静态单位吸附量越大。PH β -CD-1.00 对甲苯、乙醛的静态单位吸附量可达 385、623 mg/g(CD-PMs)。

(5) PH β -CD-0.50 对甲苯的吸附为物理吸附, 在 10 次吸附-脱附甲苯循环实验中仍能保持 90%的原始吸附量; 而对乙醛的吸附为化学吸附, 吸附乙醛后不能再生。

参考文献:

- [1] ZHU L L, SHEN D K, LUO K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122102.
- [2] MANAP N R A, SHAMSUDIN R, MAGHPOR M N, *et al.* Adsorption isotherm and kinetic study of gas-solid system of formaldehyde on oil palm mesocarp bio-char: Pyrolysis effect[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6: 970-983.
- [3] LI M, ZHANG Q, ZHENG B, *et al.* Persistent growth of anthropogenic non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions in China during 1990~2017: Drivers, speciation and ozone formation potential[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(13): 8897-8913.
- [4] KOLADE M A, KOGELBAUER A, ALPAY E. Adsorptive reactor technology for VOC abatement[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64: 1167-1177.
- [5] LONG C, LIU P, LI Y, *et al.* Characterization of hydrophobic hypercrosslinked polymer as an adsorbent for removal of chlorinated volatile organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(10): 4506-4512.
- [6] SERNA-GUERRERO R, SAYARI A. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 7. Adsorption of volatile organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4761-4766.
- [7] ZAITAN H, BIANCHUI D, ACHAK O, *et al.* A comparative study of the adsorption and desorption of *o*-xylene onto bentonite clay and alumina[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2): 852-859.
- [8] ZHU M P, HU P, TONG Z F, *et al.* Enhanced hydrophobic MIL(Cr) metal-organic framework with high capacity and selectivity for benzene VOCs capture from high humid air[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1122-1131.
- [9] LI X Q, ZHANG L, YANG Z Q, *et al.* Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116213.
- [10] XIAO K (肖康), WANG Q (王琼). Progress in research on adsorption for abatement of indoor formaldehyde[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2021, 40(10): 5747-5771.
- [11] HU S (胡深). Research of volatile organic compounds adsorption by

- porous materials[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺)*, 2023, 39(4): 376-384.
- [12] ZUO Y X (左雨欣), REN X C (任晓聪). Study on common adsorbents and their recovery and regeneration technology[J]. *Modern Chemical Research (当代化工研究)*, 2021(6): 41-42.
- [13] GUI H G, ZHANG T, JI S. Nanofibrous, porous monoliths formed from gelating high internal phase emulsions using syndiotactic polystyrene[J]. *Polymer*, 2020, 202: 122708.
- [14] AHMED E, ROTHENBERGER A. KFeSbTe₃: A quaternary chalcogenide aerogel for preferential adsorption of polarizable hydrocarbons and gases[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 7786-7792.
- [15] LEE M C, TAN C, RAVANFAR R, *et al.* Ultrastable water-in-oil high internal phase emulsions featuring interfacial and biphasic network stabilization[J]. *ACS Applied Materials & Interface*, 2019, 11: 26433-26441.
- [16] ZHANG T, SANGURAMATH R A, ISRAEL S, *et al.* Emulsion templating: Porous polymers and beyond[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(15): 5445-5479.
- [17] DAI H J, LI Y, MA L, *et al.* Fabrication of cross-linked β -lactoglobulin nanoparticles as effective stabilizers for Pickering high internal phase emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109(1/2): 106151.
- [18] MIAO J Y, XU N, CHENG C, *et al.* Fabrication of polysaccharide-based high internal phase emulsion gels: Enhancement of curcumin stability and bioaccessibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 117(3): 106679.
- [19] SEIDI F, JIN Y C, XIAO H N. Polycyclodextrins: Synthesis, functionalization, and applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 242: 116277.
- [20] ZHANG X Y, CHEN R Q, GUO X Y, *et al.* Mechanochemical synthesis of reticular β -cyclodextrin polyurethanes for the decontamination of phenolic micropollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139987.
- [21] HAPIOT F, BRICOUT H, MENUET S, *et al.* Recent breakthroughs in aqueous cyclodextrin-assisted supramolecular catalysis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4: 1899-1908.
- [22] ZHAO Y, HUANG Y C, ZHU H, *et al.* Three-in-one: Sensing, self-assembly, and cascade catalysis of cyclodextrin modified gold nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(51): 16645-16654.
- [23] ZHAO C L (赵传靓), WANG Z J (王子婕), YAN Y (闫仪), *et al.* Adsorption properties and main and guest effects of cyclodextrin porous polymer on dye molecules in water[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2022, 43(2): 907-919.
- [24] LIU Q M, ZHOU Y, LU J, *et al.* Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125043.
- [25] KIM S, LI K, ALSBAIEEL A, *et al.* Circular reprocessing of thermoset polyurethane foams[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(41): 2305387.
- [26] XU C, HONG Y. Rational design of biodegradable thermoplastic polyurethanes for tissue repair[J]. *Bioactive Materials*, 2022, 15: 250-271.
- [27] MIAO J Y, XU N, CHENG C, *et al.* Fabrication of polysaccharide-based high internal phase emulsion gels: Enhancement of curcumin stability and bioaccessibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 117 (3): 106679.
- [28] ZHANG T, GUI H G, XU Z G, *et al.* Hydrophobic polyurethane polyHIPEs templated from mannitol with in nonaqueous high internal phase emulsions for oil spill recovery[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 57: 1315-1321.
- [29] GUI H G, GUAN G W, ZHANG T, *et al.* Microphase-separated, hierarchical macroporous polyurethane from a nonaqueous emulsion-templated reactive block copolymer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 369-377.
- [30] ZHANG G J (张光杰), DU L (杜磊), LU Z F (路志芳), *et al.* Inclusion of squalene with different cyclodextrins[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(4): 703-707.
- [31] KIM J M, LEE C Y, JERNG D W, *et al.* Toluene and acetaldehyde removal from air on to graphene-based adsorbents with micro-sized pores[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 458-465.
- [32] YU C L, DAN J H, LIU Z W, *et al.* A facile, green strategy to synthesize N/P self-doped, biomass-derived, hierarchical porous carbon from water hyacinth for efficient VOCs adsorption[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130136.
- [33] CHENG T Y (程莹颖), LI J J (李津津), MA X W (马修卫). Toluene adsorption of N-doped biochar in high humidity environment[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2023, 37(3): 498-505.
- [34] LIU Z H (刘泽华), XU L (徐力), WU W (武伟), *et al.* Preparation and adsorption properties of β -cyclodextrin-based polymer aerogels[J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology (天津科技大学学报)*, 2018, 33(5): 45-50.
- [35] KADAM V, TRUONG Y B, EASTON C, *et al.* Electrospun polyacrylonitrile/ β -cyclodextrin composite membranes for simultaneous air filtration and adsorption of volatile organic compounds[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(8): 4268-4277.
- [36] KADAM V, TRUONG Y B, SCHUYZ J, *et al.* Gelatin/ β -cyclodextrin bio-nanofibers as respiratory filter media for filtration of aerosols and volatile organic compounds at low air resistance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123841.

(上接第 2388 页)

- [35] CHEN Y M (陈燕妹). Preparation of Au/CeO₂ and photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2023, 51(9): 59-62.
- [36] XU J, WANG W Z, WANG J, *et al.* Controlled fabrication and enhanced photocatalytic performance of BiVO₄@CeO₂ hollow microspheres for the visible-light-driven degradation of Rhodamine B[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 529-537.
- [37] SHARMA M, KUMAR A, GAUTAM R K, *et al.* Synthesis and characterization of ZnO-CeO₂ nanocomposite with enhanced UV-light-driven photocatalytic dye degradation of Rhodamine B[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(5): 3532-3535.
- [38] ZHANG Y, SHAO Q, JIANG H Y, *et al.* One-step co-precipitation synthesis of novel BiOCl/CeO₂ composites with enhanced photodegradation of Rhodamine B[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(6): 1345-1361.
- [39] MOHAMMED M K A. Lithium-doped SnO₂@CeO₂ nanoparticles for highly photodegradation of Rhodamine B dye upon visible light irradiation[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2023, 37(4): 2350036.
- [40] ZOU L L, SHEN X Q, WANG Q J, *et al.* Improvement of catalytic activity and mechanistic analysis of transition metal ion doped nano CeO₂ by aqueous Rhodamine B degradation[J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(18): 2763-2771.
- [41] CHEN L (陈亮), DONG R L (董如林), CHEN Z D (陈智栋), *et al.* Preparation of hollow spherical ZnO@CeO₂ composite photocatalyst[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2022, 50(10): 226-229.
- [42] ZHU L Y, LI H, XIA P F, *et al.* Hierarchical ZnO decorated with CeO₂ nanoparticles as the direct Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(46): 39679-39687.
- [43] XIA P F, CAO S, Y ZHU B C, *et al.* Designing a 0D/2D S-scheme heterojunction over polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic inactivation of bacteria[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(13): 5218-5225.