

文章编号:1671-6833(2015)04-0041-04

改性氯球及制备三聚氯氰功能化树脂

章亚东, 贾金锋

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯交联微球(PS, 氯球)作为出发物质, 分别以乙二胺(EDA)、乙醇胺(ETA)、乙二醇(EG)作为连接臂, 经过接枝反应制备改性的聚苯乙烯微球, 再使改性微球与三聚氯氰反应, 经取代得到聚苯乙烯三聚氯氰树脂。用红外光谱仪对所制备的 3 种不同连接臂的三聚氯氰(CNC)树脂进行了表征及分析, 结果表明, 连接臂中氨基的存在更有利于改性氯球, 也有利于三聚氯氰负载。从对目的物三聚氯氰的接枝量分析, 经 EDA 改性的氯球对三聚氯氰的负载优于 ETA 和 EG, 其负载三聚氯氰反应的增重率高达 28.1%, 三聚氯氰树脂担载量高达 1.48 mmol/g, 氯含量达到 5.9%。制备得到的三聚氯氰树脂可以作为催化剂或者活性中间体, 进一步制备多种功能介质。

关键词:氯球; 改性; 三聚氯氰; 聚苯乙烯三聚氯氰树脂

中图分类号: TQ325 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2015.04.010

0 引言

三聚氯氰廉价易得, 其结构中 1, 3, 5-三嗪环化学性质非常稳定, 分子中有三个活泼的氯原子, 在不同的温度下可分三级取代: 第一级取代在 0~5℃, 第二级取代在 20~25℃, 第三级取代在 90~100℃, 所以能够较好的控制三聚氯氰的活性^[1-4]。三嗪环的稳定性以及氯原子的反应特性使三聚氯氰易于通过取代反应获得多种衍生物。近年来, 高分子材料被广泛应用于催化剂、氧化剂、离子交换树脂等领域^[5-6], 尤其是交联高分子材料, 其具有性质稳定、易分离及可重复利用等优点, 非常适合作为载体, 越来越受到研究者的关注。目前, 研究的高分子载体主要以氯球即氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂为主, 氯甲基上具有一定反应活性的氯原子, 易于被聚乙二醇^[7]、乙二胺^[8-9]、乙醇胺系列^[10-11]等接枝改性, 进而改变氯球再进行其它负载时的空间位阻, 易于再负载。目前已报道的作为连接臂再负载金属离子或者相转移催化剂的比较多, 对于氯球接枝后进行三聚氯氰的负载鲜见报道。笔者以氯球为载体, 以乙二胺、乙醇胺、乙二醇为连接臂, 开展接枝三聚氯氰制备一种新型三聚氯氰功能化树脂的

工作。三聚氯氰树脂能有效降低聚苯乙烯的疏水性^[12], 扩大聚苯乙烯实际应用范围, 例如通过 WEI Rong-qing, SHEN Bin 等人报道的柔性固定化蛋白酶模型, 三聚氯氰树脂可以利用亲水性氯原子和酶胺基结合, 然后作为柔性固定化酶载体^[13-14]; 三聚氯氰树脂还可以作为一个活性中间体, 作为反应催化剂或者进一步衍生化制备得到多种功能介质, 同时三聚氯氰树脂也可以应用于蛋白的手性拆分^[15]等。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

Nicolet 10 DX-FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪, 光谱范围: 400~4 000 cm⁻¹, 分辨率: 0.5~4 cm⁻¹, KBr 压片; 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂, 氯含量(质量分数): 16%, 交联度 8%, 粒径 200~600 μm, 鹤壁市嘉新技术有限公司; 三聚氯氰, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 乙二胺, 乙醇胺, 乙二醇, 四氢呋喃(THF), 甲醇, 无水乙醇, 甲苯, 丙酮, 无水碳酸钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 真空干燥箱, DZF-6 020, 上海一恒科学仪器有限公司; 氧弹式量热计, WGR-1, 湖南长沙仪器厂。

收稿日期: 2015-02-15; 修订日期: 2015-04-05

基金项目: 河南省高校科技创新人才计划项目(2010HASTIT037)

通信简介: 章亚东(1965-), 男, 河南正阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事药物制剂、精细有机合成、绿色催化及绿色工艺研究, E-mail: zhangyadong@zzu.edu.cn.

氯球的预处理:由于市售的氯球不可避免地会含有机或无机杂质,这些杂质可能会对负载产生影响,故氯球在使用前用丙酮洗涤 20 次,抽干备用.

1.2 分析方法

按式(1)计算树脂接枝反应增重率(ΔW_1),按式(2)计算改性树脂负载三聚氯氰反应增重率(ΔW_2),按式(3)计算三聚氯氰树脂担载量 LA_1 (mmol/g).

$$\Delta W_1 = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% . \tag{1}$$

$$\Delta W_2 = \frac{W_3 - W_2}{W_2} \times 100\% . \tag{2}$$

$$\Delta W_3 = \left[\frac{W_3 - W_2}{147.9} \right] / W_3 . \tag{3}$$

式中: W_1, W_2 分别为改性前后氯球的质量,g; W_3 为三聚氯氰树脂的质量,g;147.9 为三聚氯氰树脂接枝前后的分子量差(即三聚氯氰少一个氯化氢分子的分子量).

使用氧弹燃烧法对样品先进行燃烧处理^[16],使样品中的氯元素充分转变为氯根负离子,然后用佛尔哈德法测定氯含量.

1.3 实验方法

1.3.1 改性氯球的制备

将 4.0 g 氯球置于 100 mL 三口烧瓶中,加入 45 mL 甲苯,溶胀 16 h. 按 $n(\text{Cl}):n(\text{连接臂}) = 1:5$ 加入 EDA(或 ETA 或 EG),再加入 4.0 g 无水碳酸钾,90 ℃ 加热回流反应 10 h. 反应结束降至室温后加水搅拌过滤,水洗至中性,再用无水乙醇洗涤 10 次,60 ℃ 真空干燥至恒重,精确称量,得到 3 种改性氯球(PS-EDA,PS-ETA,PS-EG),计算 3 种连接臂接枝反应的增重率.

1.3.2 三聚氯氰功能树脂的制备

将 2 g 改性氯球置于 50 mL 反应烧瓶中,加入 10 mL 四氢呋喃(THF),在 0~5 ℃ 下溶胀 6 h;然后按 $n(\text{改性氯球}):n(\text{三聚氯氰}) = 1:1.4$ 将三聚氯氰置于另一烧瓶中,并用适量 THF 溶解;按 $n(\text{改性氯球}):n(\text{碳酸钠}) = 1:1$ 称取缚酸剂 Na_2CO_3 ,置于另一烧瓶中,用适量水溶解至饱和,再将二者置于 0~5 ℃ 下 2 h 以上,而后迅速将三聚氯氰 THF 溶液在同一条件下移至反应瓶中,将碳酸钠饱和溶液缓慢滴入反应烧瓶内,在 0~5 ℃ 下搅拌反应 4 h. 反应结束后,将氯球转移至砂芯漏斗内,先用冰水洗涤 20 次,再用无水乙醇洗至

中性,最后用甲醇洗 10 次,抽滤,60 ℃ 真空干燥至恒重,精确称量,得到 3 种三聚氯氰树脂(PS-EDA-CNC,PS-ETA-CNC,PS-EG-CNC),计算负载反应增重率及改性氯球担载量.

2 实验结果和讨论

2.1 不同连接臂对氯球改性及负载三聚氯氰的影响

2.1.1 不同连接臂对氯球改性的影响

不同连接臂对氯球改性的影响如表 1 所示,通过对氯球改性过程中的增重率及氯含量分析可知,EDA,ETA 和 EG 3 种连接臂中,EDA 的接枝反应增重率(高达 9.8%)远高于 ETA 和 EG 的接枝反应增重率,EDA 改性氯球氯含量(降低至 3.6%)远低于 ETA 和 EG 改性氯球,说明 EDA 比 ETA 和 EG 更容易接枝到氯球上对氯球进行改性.

表 1 不同连接臂对氯球改性的影响
Tab.1 Effect of different ligands on modification of PS

	/%	
改性氯球	ΔW_1	W_{Cl}
PS-EDA	9.8	3.6
PS-ETA	5	9.8
PS-EG	2.2	13.4

2.1.2 不同连接臂改性氯球对负载三聚氯氰的影响

不同配体改性氯球对负载三聚氯氰的影响如表 2 所示,通过对改性氯球负载三聚氯氰过程中的增重率、担载量及氯含量分析可知. EDA,ETA 和 EG 3 种配体的改性氯球中,EDA 改性氯球的负载反应增重率高达 28.1%,担载量高达 1.48 mmol/g,远高于 ETA 和 EG 改性氯球的负载反应增重率和担载量;EDA 改性氯球负载三聚氯氰反应中,氯含量增加最为明显,说明 EDA 改性氯球比 ETA 改性氯球和 EG 改性氯球更容易负载三聚氯氰得到三聚氯氰树脂.

表 2 不同配体改性氯球对负载三聚氯氰的影响
Tab.2 Effect of PS-ligands on loading

	cyanuric chloride		
三聚氯氰树脂	$\Delta W_2 / \%$	$LA_1 / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$W_{\text{Cl}} / \%$
PS-EDA-CNC	28.1	1.48	5.9
PS-ETA-CNC	16.5	0.96	10.3
PS-EG-CNC	6.6	0.038 3	13.5

2.2 氯球经不同连接臂改性及负载三聚氯氰的结构表征

2.2.1 乙二胺改性氯球及负载三聚氯氰的结构表征

采用 FT-IR 型红外光谱仪,分别对 PS,PS-EDA 及 PS-EDA-CNC 做红外光谱分析,区分比较它们的红外光谱吸收特征,如图 1 所示。

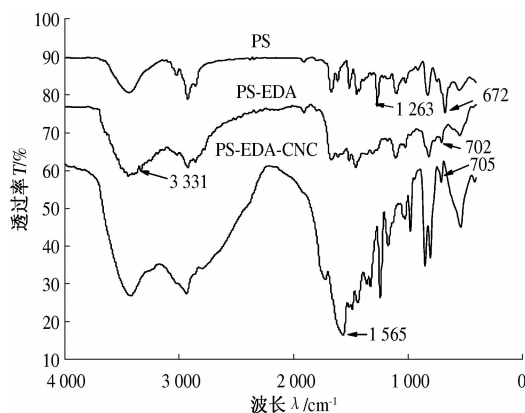


图 1 氯球、乙二胺改性氯球和三聚氯氰树脂的红外图谱

Fig. 1 Infrared spectroscopy of PS, PS-EDA and PS-EDA-CNC

由图 1 可以看出,氯球经乙二胺改性及负载 CNC 后氯甲基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 在 672 cm^{-1} 和 $1\,263\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰明显减弱,PS-EDA 红外上在 702 cm^{-1} 及 $3\,331\text{ cm}^{-1}$ 处出现了伯胺基 $\text{N}-\text{H}$ 的新吸收峰,说明 EDA 已经接枝到氯球上;PS-EDA-CNC 红外上在 705 cm^{-1} 及 $1\,565\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了杂 6 元环的 1,3,5 三取代特征峰和三嗪骨架振动吸收峰,说明 CNC 已经接枝到氯球上。

2.2.2 乙醇胺改性氯球及负载三聚氯氰的结构表征

采用 FT-IR 型红外光谱仪,分别对 PS,PS-ETA 及 PS-ETA-CNC 做红外光谱分析,区分比较它们的红外光谱吸收特征,如图 2 所示。

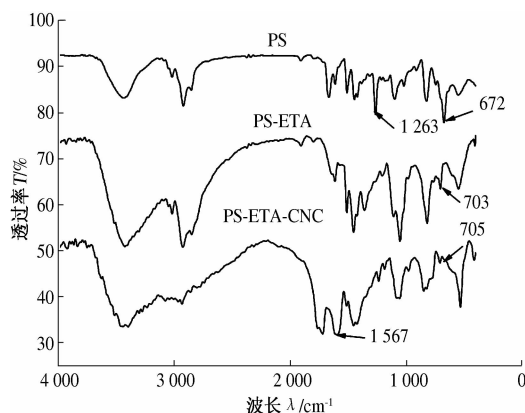


图 2 氯球、乙醇胺改性氯球和三聚氯氰树脂的红外图谱

Fig. 2 Infrared spectroscopy of PS, PS-ETA and PS-ETA-CNC

由图 2 可以看出,氯球经乙醇胺改性及负载 CNC 后氯甲基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 在 672 cm^{-1} 和 $1\,263\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰明显减弱,PS-ETA 红外上在 703 cm^{-1} 处出现了伯胺基 $\text{N}-\text{H}$ 的新吸收峰,说明 ETA 已经接枝到氯球上;PS-ETA-CNC 红外上在 705 cm^{-1} 及 $1\,567\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了杂 6 元环的 1,3,5 三取代特征峰和三嗪骨架振动吸收峰,说明 CNC 已经接枝到氯球上。

2.2.3 乙二醇改性氯球及负载三聚氯氰的结构表征

采用 FT-IR 型红外光谱仪,分别对 PS,PS-EG 及 PS-EG-CNC 做红外光谱分析,区分比较它们的红外光谱吸收特征,如图 3 所示。

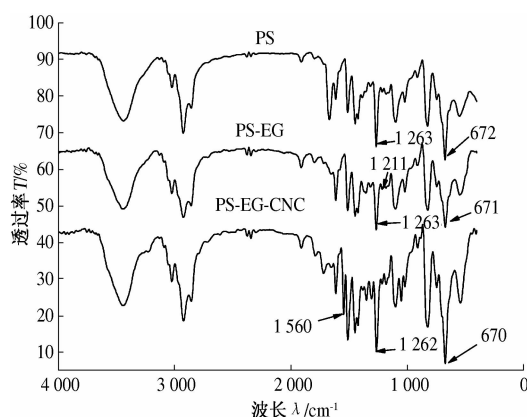


图 3 氯球、乙二醇改性氯球和三聚氯氰树脂的红外图谱

Fig. 3 Infrared spectroscopy of PS, PS-EG and PS-EG-CNC

由图 3 可以看出,氯球经乙二醇改性及负载 CNC 后氯甲基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 在 672 cm^{-1} 和 $1\,263\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰稍微减弱,PS-EG 红外上在 $1\,211\text{ cm}^{-1}$ 处出现了微弱的 $\text{O}-\text{H}$ 特征吸收峰,说明 EG 少量接枝到氯球上;PS-EG-CNC 红外上在 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处出现了微弱三嗪骨架振动吸收峰,说明 CNC 少量接枝到氯球上。

3 结论

以氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯交联微球作为出发物质,分别用乙二胺、乙二醇、乙醇胺作为连接臂和氯球反应,制得改性氯球,进而负载三聚氯氰,经红外分析表明,连接臂中氨基的存在更有利于改性氯球,也有利于三聚氯氰负载。以 3 种改性氯球为载体,比较其对三聚氯氰的负载效果,经红外光谱、增重率、担载量及氯含量分析发现,经乙二胺改性的氯球对三聚氯氰的负载优于乙二醇

和乙醇胺,其负载三聚氯氰反应的增重率为 28.1%,三聚氯氰树脂担载量达到 1.48 mmol/g,氯含量达到 5.9%。

参考文献:

- [1] 江镇海. 三聚氯氰在农药中的应用及发展前景[J]. 乙醛醋酸化工, 2014(3): 17-19.
- [2] 尹志奎, 田拴宝. 三聚氯氰促进的咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的合成[J]. 有机化学, 2013, 34(2): 387-391.
- [3] 周建华, 刘小红, 徐冬梅. 新型三聚氯氰衍生物的合成及其性能[J]. 石油化工, 2013, 42(9): 1004-1008.
- [4] 潘鸣岐, 魏荣卿, 刘晓宁, 等. 聚苯乙烯三聚氯氰功能化树脂的制备[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(2): 268-273.
- [5] NAIR V A, SREEKUMAR K. Catalytic activity of metal complexes in oxidation reaction[J]. Polym Mate, 2002, 19: 265-272.
- [6] 韩春雨, 李雅静, 吴俊鹏. 离子交换树脂最新发展趋势及应用[J]. 山东化工, 2014, 43(7): 64-66.
- [7] 章亚东, 李广利. 大孔聚苯乙烯树脂改性及对 $MgCl_2$ 负载研究[J]. 郑州大学学报:工学版, 2013, 34(6): 40-43.
- [8] 杨元法, 曾朝霞, 卢茂玲, 等. 乙二醇改性氯球负载 Pd(0) 配合物催化剂对 Heck 芳基化反应的催化性能[J]. 石油化工, 2005, 34(10): 970-973.
- [9] 章亚东, 陈霞, 将登高. PS 负载乙二胺系列钼配合物催化环己烯环氧化的反应性能[J]. 催化与分离提纯技术, 2005, 22(7): 511-514.
- [10] 俞善信, 李小兰, 张鲁西. 聚苯乙烯乙二醇胺树脂对铜离子的吸附[J]. 零陵师范高等专科学校学报, 2000, 21(3): 16-19.
- [11] 邢军伟, 章亚东, 王振兴. 三相转移催化合成 1,2-乙二硫醇[J]. 化工进展, 2010, 29(1): 140-145.
- [12] 曾佑林, 徐满才, 朱爱玲, 等. 凝胶型交联聚苯乙烯-异氰尿酸树脂对酚类物质的吸附机理研究[J]. 离子交换与吸附, 2001, 17(2): 110-116.
- [13] 魏荣卿, 沈斌, 刘晓宁, 等. 壳聚糖载体柔性固定化木瓜蛋白酶[J]. 过程工程学报, 2005, 5(2): 183-187.
- [14] 沈斌, 魏荣卿, 刘晓宁, 等. 胺化聚苯乙烯载体柔性固定化木瓜蛋白酶[J]. 化工学报, 2005, 56(6): 1070-1075.
- [15] ZHANG Qiang, ZOU Han-fa, WANG Hai-lin. Sythesis of a silica-bonded bovine serum albumin s-triazine chiral stationary phase for high-performance liquid chromatographic resolution of enantiomers[J]. J Chromatography A, 2000, 866(2): 173-181.
- [16] 刘启发, 高保娇, 杨云峰, 等. 胶束催化作用下实现聚苯乙烯的氯甲基化[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(2): 380-385.

The Modification of Polystyrene Resin and Synthesis of Polystyrene Chlorotriazine Resin

ZHANG Ya-dong, JIA Jin-feng

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Using the chloro-methylated polystyrene-divinyl benzene cross-linked resin (PS, chloromethylated bead) as starting material, using ethanediamine(EDA)、ethanolamine(ETA) or ethylene glycol (EG) as truss arm, the modified PS was prepared by the reaction of truss arm and PS, and then, cyanuric chloride was loaded to the modified PS by substitution reaction and get polystyrene chlorotriazine resins The structure of the polystyrene chlorotriazine resins of the three truss arms were analyzed separately by IR. The results indicated that the truss arm with amino was more conducive to modification of PS and conducive to load cyanuric chloride. Considering the quantity of the load of the object, the modified PS by EDA is better than the modified PS by ETA and EG, the weight increase ratio of the substitution reaction is 28.1%, the capacity of loading is 1.48mmol/g and the chlorine content is 5.9%. The prepared polystyrene chlorotriazine resins can be used as an active intermediate, which can be made into many functional media by derivatization.

Key words: chloromethylated bead; modification; cyanuric chloride (CNC); polystyrene chlorotriazine resin