

含硫超高交联螯合树脂的合成与结构表征

原思国, 李仙蕊, 黄佳佳

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:通过噻吩与双氯甲基刚性交联剂的聚合与接枝反应制得一类新型含硫超高交联螯合树脂,并通过元素分析、比表面积及孔径测定等方法对其物理化学结构进行分析和表征。结果表明:主链型树脂的比表面积可达 $330.87 \text{ m}^2/\text{g}$;经过后交联,树脂聚合更完全,硫含量和比表面积均有所提高;侧链型树脂的硫含量(5.23 mmol/g)明显高于主链型树脂。这些研究为该吸附树脂在废水处理、贵金属分离与富集以及湿法冶金等领域的实际应用提供了必要的性能参数。

关键词:噻吩;硫杂环;超高交联;螯合树脂

中图分类号: TQ415 **文献标志码:** A

0 引言

螯合树脂是一类能与金属离子形成多配位络合物的功能高分子材料^[1]。有机硫化物一般具有软碱或中间碱的性质,而贵金属离子则多属软酸,根据软硬酸碱理论,两者之间易形成稳定的螯合物^[2-3]。因此,含硫配位原子的螯合树脂对贵金属离子大都具有良好的吸附性能,在废水处理、贵金属分离与富集以及湿法冶金等方面具有广阔的应用前景^[4-7]。

笔者以前期研究^[8-9]为基础,用噻吩为含硫单体,与双氯甲基刚性交联剂进行连续 Friedel-Crafts 烷基化聚合反应,合成噻吩直接参与骨架的主链型超高交联螯合树脂 TP-XDC 和 TP-CMB,但研究发现,该树脂聚合不完全,比表面积较小。为此,我们进一步通过 TP-XDC 树脂的后交联以及噻吩单体在 B-XDC 骨架上的接枝反应制得两种含硫超高交联螯合树脂,并对它们的物理化学结构进行分析和表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂

1,4-二氯甲基苯(XDC)、4,4'-二氯甲基联苯(CMB)为工业品,使用前未经纯化;氯甲醚为工业品,使用前重蒸精制;噻吩(TP)、苯(B)、1,2-

-二氯乙烷、盐酸、丙酮为分析纯;无水四氯化锡、无水三氯化铁为化学纯,使用前未经纯化。

1.2 树脂的合成

1.2.1 主链型含硫树脂的合成

用1,2-二氯乙烷作溶剂,在无水 SnCl_4 存在下,加入一定比例的 TP 和 XDC(或 CMB)于反应瓶中;0℃预聚1~2 h,室温反应4~5 h,50℃反应5~6 h。反应产物经捣碎后,用稀盐酸加热煮沸6 h,乙醇抽提6 h,蒸馏水洗涤至中性,抽滤,80℃真空干燥,得树脂 TP-XDC 和 TP-CMB。

1.2.2 树脂的后交联

树脂 TP-XDC 经适量1,2-二氯乙烷溶胀过夜后,加入无水 SnCl_4 ,60℃反应5 h,升温至80℃反应4 h。反应物后处理方法同上,得 p(TP-XDC)树脂。

1.2.3 侧链型含硫树脂的合成

(1)骨架 B-XDC 按文献[9]方法制备。

(2)氯甲基化:骨架 B-XDC 经1,2-二氯乙烷溶胀过夜后,加入氯甲醚、无水 SnCl_4 ,50℃反应12 h。后处理方法同上,得氯甲基化树脂 B-XDC- CH_2Cl (增重28.95%,氯含量4.63 mmol/g)。

(3)接枝噻吩:氯甲基化树脂经1,2-二氯乙烷溶胀过夜后,加入 TP、无水 SnCl_4 ,40℃反应5 h,50℃反应5 h。后处理方法同上,得树脂 B-XDC-

收稿日期:2011-06-24;修订日期:2011-07-14

基金项目:教育部高等学校博士点基金(20104101110005)

作者简介:原思国(1952-),男,河南开封人,郑州大学教授,博士生导师,主要从事反应与功能性高分子材料的合成与性能研究,E-mail:yuansiguo2005@yahoo.com.cn.

CH₂-TP(增重 58.44%).

1.3 树脂的结构表征

C,H,S 元素含量采用 Flash EA 1112 元素分析仪进行测定;比表面积及孔径分布,根据 BET 法,用氮气作吸附质,通过 Quantachrome NovaWin2 比表面积及孔径测定仪测定.

2 结果与讨论

2.1 主链型树脂的合成与表征

2.1.1 树脂的合成及后交联反应

以噻吩和双氯甲基刚性交联剂为原料,制得二种含硫杂环的主链型超高交联聚合树脂(TP-XDC 和 TP-CMB). 该类树脂通过刚性交联剂(XDC 或 CMB)的氯甲基(-CH₂Cl)与噻吩环进行连续化 Friedel-Crafts 聚合与交联反应,逐渐形成具有三维超高交联结构的吸附树脂.

2.1.2 元素分析

表 1 的元素分析结果表明,树脂 TP-XDC 和 TP-CMB 中的 S 含量分别为 9.96 % (3.11 mmol/g)、6.78 % (2.12 mmol/g),说明噻吩参与了树脂骨架的交联. 理论上,氯甲基全部转化为亚甲基时,树脂骨架中只含有 C,H,S,总量为 100 %,而实际树脂中 C,H,S 总量并未达到 100 %,说明聚合不完全,产物树脂中仍有少量氯以氧甲基(-CH₂Cl)形式存在. 树脂 TP-XDC 和 TP-CMB 的合成属于连续 Friedel-Crafts 烷基化反应,产品结构十分复杂. 按 TP-XDC 和 TP-CMB 树脂的理想交联结构,计算可得其硫含量分别为 11.11 % (3.47 mmol/g)、7.27 % (2.27 mmol/g),与实测值比较接近,证明树脂主要是含硫杂环的交联结构. 另外,TP-XDC 树脂的 C,H,S 总量 81.15 % 远小于 TP-CMB 树脂的 C,H,S 总量 95.57 %,分析原因是 XDC 较 CMB 少一个苯环,交联网络空间间距小,合成树脂的空间位阻大,导致其聚合更加不完全,残余的氯甲基(-CH₂Cl)更多.

表 1 树脂 TP-XDC,TP-CMB 和 p(TP-XDC)的元素分析结果

Tab.1 The results of elemental analysis for TP-XDC, TP-CMB and p(TP-XDC) resins %

树脂类型	C	H	S	总
TP-XDC	66.37	4.82	9.96	81.15
TP-CMB	83.38	5.41	6.78	95.57
p(TP-XDC)	71.10	5.02	10.71	86.83

经过后交联反应,TP-XDC 树脂的 C,H,S

含量均有提高,S 含量从 9.96 % (3.11 mmol/g) 提高到 10.71 % (3.35 mmol/g),更加接近理想计算值 11.11 % (3.47 mmol/g). 这一结果说明后交联反应在促使树脂聚合完全方面,有效地发挥了作用.

2.1.3 比表面积及孔径分析

表 2 树脂 TP-XDC,TP-CMB 和 p(TP-XDC)的孔结构性能

Tab.2 The pore structure properties of TP-XDC, TP-CMB and p(TP-XDC) resins

树脂类型	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	孔体积/ (mL·g ⁻¹)
TP-XDC	36.46	15.55	0.15
TP-CMB	330.87	11.58	0.27
p(TP-XDC)	50.85	17.00	0.21

从表 2 树脂的孔结构性能可以看出,树脂 TP-XDC 和 TP-CMB 具有一定的比表面积,分别为 36.46 m²/g、330.87 m²/g;经过后交联,TP-XDC 树脂的比表面积有所提高,从原来的 36.46 m²/g 提高到 50.85 m²/g. 这是因为经过后交联,苯环上残留的氯甲基(-CH₂Cl)能够继续进行 Friedel-Crafts 烷基化反应,将氯甲基转化成亚甲基(-CH₂-)桥,贯穿到网络结构当中,从而使树脂聚合更完全,比表面积提高. 但由于 TP-XDC 树脂的空间位阻较大,完全聚合比较困难,比表面积仍比 TP-CMB 小.

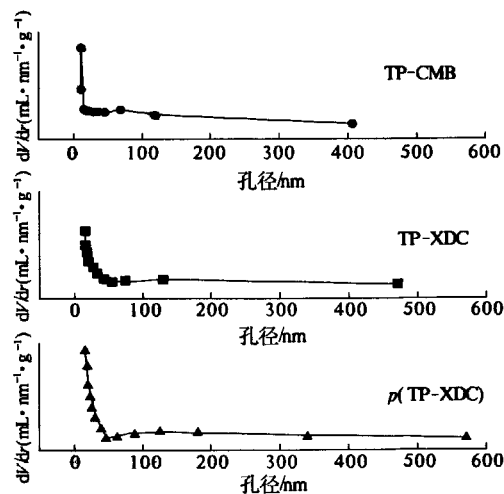


图 1 树脂 TP-CMB,TP-XDC 和 p(TP-XDC)的孔径分布

Fig.1 The pore-size distribution of TP-CMB, TP-XDC and p(TP-XDC) resins

树脂 TP-CMB、TP-XDC 和 p(TP-XDC)的孔径分布见图 1. 可以看出,该类树脂具有较窄的孔径分布. 根据 IUPAC 分类标准^[10],结合表 2 中

树脂的平均孔径可知,该类树脂的孔径尺寸分布主要集中在低端中孔范围.通常,吸附剂的孔尺寸是吸附质分子的2~6倍时,二者相互匹配,对吸附有利;而孔径太大不易稳定吸附,孔径太小则吸附质无法进入树脂内部^[10].由此推断,该类树脂对Au(Ⅲ)、Ag(Ⅰ)等贵金属离子会具有良好的吸附性能.

2.2 侧链型树脂的合成与表征

2.2.1 树脂的合成

侧链型树脂的合成是,先通过芳烃小分子(B)与双氯甲基刚性交联剂(XDC)的连续Friedel-Crafts烷基化聚合制得超高交联树脂骨架,再对其进行氯甲基化,并经接枝作用引入噻吩.

在合成骨架的过程中,高分子主链中会残留一些氯甲基,氯甲基化过程中引入氯甲基,每个苯环上有两个或多个氯甲基.因此,这种树脂与噻吩反应时的情况更为复杂,噻吩可能与一个或多个氯甲基反应.另外,噻吩在酸性条件下可以发生自聚,得到噻吩的二聚体或多聚体.

2.2.2 元素分析

元素分析结果见表3.可以看出,骨架的C、H总量达到95.56%,接近100%,说明其Friedel-Crafts烷基化反应进行比较充分.对其进行氯甲基化后,C、H总量降至82.19%,说明苯环上重新引入氯甲基($-\text{CH}_2\text{Cl}$),树脂中的氯含量增加,C、H含量相对降低,这与树脂增重28.95%(氯含量4.63 mmol/g)的结果比较一致.接枝噻吩后,树脂中的S含量为16.73%(5.23 mmol/g),树脂增重58.44%.若接一个噻吩单体,理论S含量12.94%,增重24.39%;若接噻吩二聚体,理论S含量19.43%,增重65.62%.综合推断,每个氯甲基至少接一个噻吩单体或噻吩的多聚体.另外,可以看出,侧链型树脂的S含量(5.23 mmol/g)高于主链型树脂.

表3 侧链型树脂合成过程中的树脂元素分析结果

Tab.3 The results of elemental analysis for B-XDC, B-XDC- CH_2Cl and B-XDC- CH_2 -TP resins %

树脂类型	C	H	S	总
B-XDC	89.22	6.34	—	95.56
B-XDC- CH_2Cl	76.33	5.86	—	82.19
B-XDC- CH_2 -TP	72.53	5.32	16.73	94.58

2.2.3 比表面积及孔径分布

表4列出了侧链型树脂合成过程中的树脂比表面积、孔径和孔容.可以看出,骨架B-XDC的

比表面积为339.13 m^2/g ,经过氯甲基化,比表面积降为200.43 m^2/g ,接枝噻吩后,比表面积继续下降至190.62 m^2/g .通常情况下,强极性功能基的引入会使大分子链间的作用力增强,并引起多孔聚合物的比表面积降低^[10].

表4 侧链型树脂合成过程中的树脂孔结构性能

Tab.4 The pore structure properties of B-XDC, B-XDC- CH_2Cl and B-XDC- CH_2 -TP resins

树脂类型	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔体积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
B-XDC	339.13	12.96	0.24
B-XDC- CH_2Cl	200.43	38.79	0.30
B-XDC- CH_2 -TP	190.62	15.34	1.14

从图2树脂的孔径分布可以看出,反应过程中,树脂的孔径分布主要集中于中孔,但孔径大小发生明显变化,结合表4,平均孔径从12.96 nm变为38.79 nm,再变为15.34 nm.推断认为,虽然氯甲基($-\text{CH}_2\text{Cl}$)及噻吩的引入,使B-XDC树脂原有的链间作用力增强,并导致其孔结构塌陷,

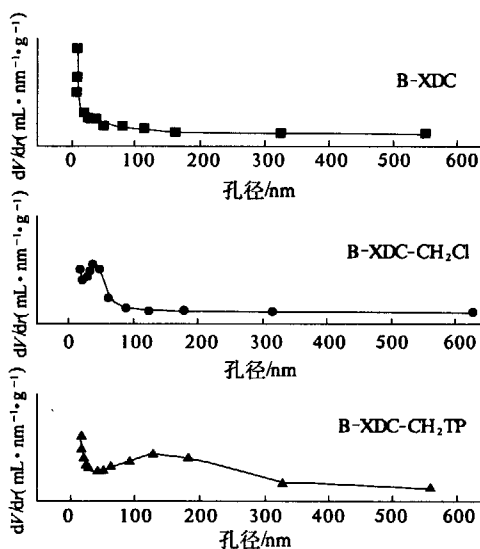


图2 侧链型树脂合成过程中的树脂孔径分布

Fig.2 The pore-size distribution of B-XDC, B-XDC- CH_2Cl and B-XDC- CH_2 -TP resins

比表面积降低,但氯甲基化反应所产生的亚甲基($-\text{CH}_2-$)桥则使其孔结构更加丰富,而这两种作用力平衡的结果使得最终产品平均孔径略有增大.

3 结论

(1)以噻吩为含硫单体,与双氯甲基刚性交联剂直接聚合或接枝到超高交联树脂骨架上,合成主链型和侧链型两类含硫超高交联聚合树脂;

(2)对主链型超高交联聚合树脂的物理化学结构表征表明,噻吩成功地参与了树脂骨架的交

联,树脂 TP-XDC 和 TP-CMB 的硫含量分别为 3.11、2.12 mmol/g,树脂 TP-CMB 的比表面积可达 330.87 m²/g,但树脂 TP-XDC 的比表面积偏低(36.46 m²/g);

(3)树脂 TP-XDC 的后交联反应表明,经过后交联,树脂聚合更完全,S 含量从 3.11 mmol/g 提高到 3.35 mmol/g,更加接近理想计算值 3.47 mmol/g,比表面积提高到 50.85 m²/g;

(4)侧链型超高交联螯合树脂的合成与表征表明,侧链型树脂的硫含量(5.23 mmol/g)高于主链型树脂,同时比表面积提高至 190.62 m²/g.

参考文献:

- [1] 向万宏,刘峥. 螯合树脂的合成及应用研究新进展[J]. 化工技术与开发,2003,32(2):16-22.
- [2] 李华,路建美,纪顺俊,等. 微波辐射条件下含硫螯合树脂的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(4):81-84.
- [3] QU Rong-jun, SUN Chang-mei, JI Chun-nuan, et al. Synthesis of a novel chelating resin with heterocyclic ring of S and N[J]. Chinese Journal of Reactive Polymers, 2003, 12(1): 83-86.
- [4] 王帅,钟宏,王仲南,等. 选择性吸附贵金属离子的螯合树脂的研究进展[J]. 应用化工,2010,39(5):747-750.
- [5] 罗凡,董滨,毕研斌,等. 螯合树脂吸附金属阳离子的应用及其研究进展[J]. 水处理技术,2011,37(1):23-27.
- [6] 刘怀志,徐羽梧,江祖成. 含硫氮螯合树脂对金、银及某些贱金属氰化物吸附性能的研究[J]. 分析科学学报,2000,16(4):286-290.
- [7] JI Chun-nuan, ZHANG Xiu-juan, QU Rong-jun, et al. Synthesis and adsorption properties of chelating resins containing sulfoxide heterocyclic functional groups[J]. Chinese Chemical Letters, 2006, 17(10): 1313-1316.
- [8] 原思国,王秀莉,周永豪,等. 高比表面积吸附树脂的合成方法及其用途[P]. 中国专利:CN101338019,2009-01-07.
- [9] 原思国,金秋,张晓燕,等. 芳烃小分子化合物制备高比表面积吸附树脂的方法[P]. 中国专利:CN101698702A,2010-04-28.
- [10] 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,1995:93-135.

Synthesis and Structural Characterization of Novel Hypercrosslinked Chelating Resins Containing Sulfur

YUAN Si-guo, LI Xian-rui, HUANG Jia-jia

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

Abstract: A series of hypercrosslinked chelating resins containing sulfur was synthesized by the direct polymerization of thiophene and bischloromethyl monomers or the introduction of thiophene on hypercrosslinked resin matrix. The physicochemical structure was analyzed and characterized by elemental analysis, determination of specific surface area and pore size. The results showed that the specific surface area of main chain type resins can be up to 330.87 m²/g, after post-crosslinking, the resins were polymerized more completely, sulfur content and specific surface area were also improved, sulfur content (5.23 mmol/g) in the side chain type resin was remarkably superior to the main chain type resin. This study will provide some necessary performance parameters for the actual application of these functional resins in wastewater treatment, separation and concentration of noble metals, and hydrometallurgy.

Key words: thiophene; sulfur heterocyclic; hypercrosslinking; chelating resin