

文章编号:1671-6833(2013)06-0040-04

大孔聚苯乙烯树脂改性及对 MgCl_2 负载研究

章亚东, 李广利

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 以氯甲基化的聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂(氯球;PS)作为载体基本骨架,首先分别以聚乙二醇、乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺为配体对其改性,然后进行氯化镁的负载,并依次对其结构进行IR表征分析.结果表明:各配体均实现了对PS的配位改性,改性后的树脂对目的物——氯化镁能实现较好负载;从其接枝量上考虑,PEG200对氯球的改性优于PEG300、PEG600等,对氯化镁的负载量高达 $3.051 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;对于醇胺类配体,三乙醇胺改性效果优于乙醇胺和二乙醇胺,但经二乙醇胺改性后,对目的物的负载效果较好,负载量高达 $4.195 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;将制得的催化剂应用于甲醛一步法合成水杨醛实验,重复5次,活性未见明显下降.

关键词: 聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂;配体;氯化镁;水杨醛

中图分类号: TQ325.2

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.06.010

0 引言

近几年,高分子材料因其独特的性质被广泛应用于催化剂、还原剂、氧化剂、离子交换树脂等领域^[1-3].其中又以交联高分子材料的性质稳定、易分离及可重复利用等优点作为载体,越来越受到研究人员的关注.在载体方面又以改性的氯甲基化的聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂研究较多,氯甲基上的氯原子有一定的反应活性,易于功能基化,如乙二胺^[4-5]、二乙醇胺^[6]、三乙醇胺^[7]、二乙烯三胺^[8]、三乙烯四胺^[8]、吡啶^[7]、5-氨基-1,10-邻菲咯啉^[9]等对氯球的改性,之后进行金属离子等催化剂的负载,目前已报道的负载过的金属有 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mo(VI) 、 Cu^{+} 、 Zn^{2+} ^[10]等,或是对相转移催化剂N,N-二甲基八胺、N,N-二甲基十胺、三甲胺、三正丁胺等的接枝^[9],该高分子载体基本骨架是化学惰性的,不溶于水、酸、碱和有机溶剂,又有较好的抗氧化性,价廉易得,从而避免对其回收处理,大大降低生产成本.从之前负载的金属催化剂来看,几乎全部是过渡金属元素,利用其自身的空轨道配位在氯球上,而对非过渡金属的负载除了 Sn^{2+} 几乎鲜见报道,其负载形式主要以化学键结合.笔者所负载催

化剂 MgCl_2 是苯酚一步法合成水杨醛的催化剂^[11],且还是乙烯、丙烯等聚合反应的理想载体^[12-13].

笔者首先选用聚乙二醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺依次对氯球接枝改性,然后再对 MgCl_2 进行负载,最终实验结果以每克改性聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂上负载的氯化镁毫摩尔数作为参考指标考察,最后对负载完成的催化剂作IR分析.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

傅里叶变换红外光谱仪,FT-IR200,Thermo USA;氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂(使用之前经无水乙醇多次抽提,真空干燥后备用),工业级,鹤壁市嘉新技术有限公司;四氢呋喃,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水氯化镁,CP,颗粒,阿拉丁试剂有限公司.

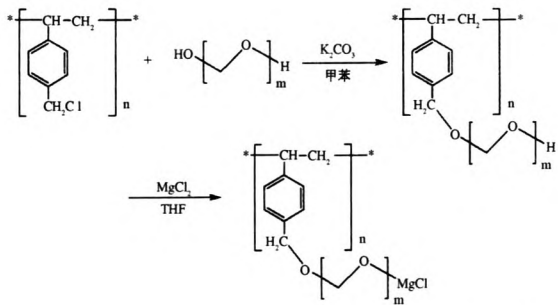
所用氯球的各项物化指标为:氯含量(质量分数)16.8%~18.1%(按17%计算);交联度10%;颗粒大小300~850 μm ;BET比表面积99.8 m^2/g ;孔体积0.92 cm^3/g ;平均孔径12.9 nm.

合成 $\text{PS-CH}_2\text{-PEG-MgCl}_2$ 的反应方程式如下:

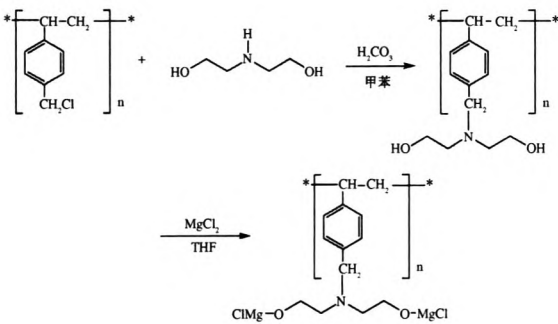
收稿日期:2013-05-18;修订日期:2013-07-08

基金项目:河南省高校科技创新人才计划项目(2010HASTIT037)

作者简介:章亚东(1965-),男,河南正阳人,郑州大学教授,博士,博士生导师,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.



合成醇胺(二乙醇胺)改性氯球负载氯化镁的反应方程式如下:



1.2 分析与检测

在配体接枝反应中,假设氯球上的氯全部被配体取代或参与反应.

(1) PEG 在氯球上的接枝量以每克氯球增加的质量计算;

(2)氯化镁在改性氯球的负载量按照 1 000 $\Delta m/(58.5m)$ 换算,换算后单位为 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 其中 Δm 为负载后改性氯球增加的质量, m 为负载前改性氯球的质量.

2 聚乙二醇改性氯球负载氯化镁

2.1 聚乙二醇对氯球改性的影响

取 6.0 g 氯球,加入到带冷凝器的 100 mL 三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯浸泡 12 h 后,按 $n(\text{Cl}):n(\text{—OH})=1:5$ 加入 PEG200、PEG300、PEG400、PEG600,同时加入 5.0 g 无水碳酸钾、0.5 g 四丁基溴化铵,90 $^{\circ}\text{C}$ 下电动搅拌 11 h 后,停止反应,过滤,无水乙醇洗,水洗,真空干燥至恒重,称量. 氯球接枝不同聚乙二醇结果如表 1 所示.

2.2 PS-CH₂-PEG200 对氯化镁的负载

在 100 mL 三口烧瓶中加入 4.0 g PS-醇胺球,50 mL 四氢呋喃溶胀 2 h 后,加入 2.0 g 无水氯化镁,66 $^{\circ}\text{C}$ 反应回流 12 h. 降至室温后过滤,无水乙醇洗涤,真空干燥至恒重,称量,计算氯化镁负载量,平均负载量为 $3.051 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 1 聚乙二醇对 PS 的改性
Tab.1 Effect of PEG on modification of PS

改性氯球	每克氯球增加的质量/g
PS-PEG200	0.156
PS-PEG300	0.108
PS-PEG400	0.573
PS-PEG600	0.070

3 醇胺改性氯球负载氯化镁

3.1 醇胺对氯球改性的影响

在 100 mL 三口烧瓶中加入 6.0 g 氯球,60 mL 甲苯溶胀 12 h 后,按 $n(\text{Cl}):n(\text{醇胺})=1:6$ 加入乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺,1.5 g 无水碳酸钾,90 $^{\circ}\text{C}$ 反应回流 12 h. 降至室温后过滤,无水乙醇洗涤,真空干燥至恒重,称量,计算配体醇胺接枝量,结果见表 2.

表 2 不同醇胺对 PS 改性
Tab.2 Effect of different alcohol amines on modification of PS

改性氯球	PS-乙醇胺	PS-二乙醇胺	PS-三乙醇胺
配体接枝量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	4.717	7.880	5.321

3.2 不同醇胺改性氯球对负载氯化镁的影响

在 100 mL 三口烧瓶中加入 4.0 g PS-醇胺球,50 mL 四氢呋喃溶胀 2 h 后加入 2.0 g 无水氯化镁,66 $^{\circ}\text{C}$ 反应回流 12 h. 降至室温后过滤,无水乙醇洗涤,真空干燥至恒重,称量,计算氯化镁负载量,结果见表 3.

表 3 不同醇胺改性氯球对负载氯化镁
Tab.3 Effect of PS-alcohol amine on loading Magnesium chloride

改性氯球	PS-乙醇胺	PS-二乙醇胺	PS-三乙醇胺
氯化镁负载量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.752	4.195	1.405

4 改性聚苯乙烯负载氯化镁结构表征

4.1 PS-CH₂-PEG-MgCl₂

采用 FT-IR 型红外光谱仪(光谱范围:400 ~ 4 000 cm^{-1} ;分辨率:0.5 ~ 4 cm^{-1} ;扫描次数 16,采用 KBr 压片)分别对 PS、PS-CH₂-PEG200、PS-CH₂-PEG-MgCl₂ 做红外光谱分析,比较它们的红外光谱吸收的变化.

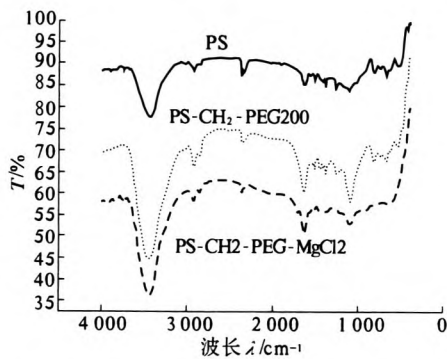


图1 PS、PS-CH₂-PEG200、PS-CH₂-PEG-MgCl₂ 红外图谱

Fig.1 IR of PS、PS-CH₂-PEG200 and PS-CH₂-PEG-MgCl₂

图1中由上至下依次是PS、PS-CH₂-PEG200、PS-CH₂-PEG-MgCl₂的红外图谱,可以看出,改性及负载后的氯球比改性前在1090 cm⁻¹附近吸收峰明显增强,此处是氧醚键C—O的伸缩振动吸收峰,说明PEG已接枝到氯球上。

4.2 醇胺改性氯球负载氯化镁

使用FT-IR型红外光谱仪(光谱范围:400~4000 cm⁻¹;分辨率:0.5~4 cm⁻¹;扫描次数16,采用KBr压片)分别对PS、PS-CH₂-二乙醇胺、PS-CH₂-二乙醇胺-MgCl₂做红外光谱分析,比较它们的红外光谱吸收的变化。图2中由上至下依次是PS、PS-CH₂-二乙醇胺、PS-CH₂-二乙醇胺-MgCl₂的红外图谱。可以看出:改性后的氯球比改性前在3750 cm⁻¹、1080 cm⁻¹附近吸收峰明显增强,这两处分别是醇羟基O—H、胺C—N的伸缩振动吸收峰,说明二乙醇胺已接枝到氯球上。而对于负载氯化镁后的氯球与二乙醇胺改性后的相比,3750 cm⁻¹附近吸收峰明显减弱,说明氯化镁已经负载到改性后的氯球上,且以化学键的方式负载在载体上。

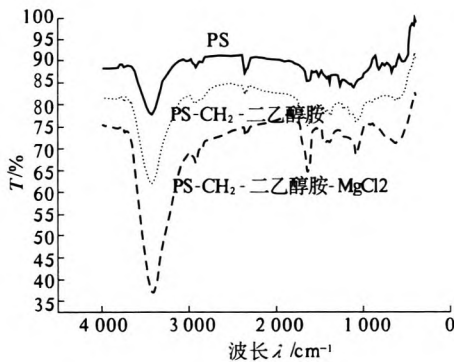


图2 PS、PS-CH₂-二乙醇胺、PS-CH₂-二乙醇胺-MgCl₂ 红外图谱

Fig.2 IR of PS、PS-CH₂-diethanolamine and PS-CH₂-diethanolamine-MgCl₂

5 负载氯化镁应用

以上述制得的两催化,应用于甲醛一步法合成水杨醛研究^[14]。结果表明,该催化可重复利用5次,但收率较低只有5%,原因是该反应用到的催化氯化镁量很大(苯酚与氯化镁摩尔比为1:1.5)。结果见表4。

表4 两种催化对反应收率的影响

Tab.4 Effect of catalysts on the reaction's yield

类型	%				
	1	2	3	4	5
PS-CH ₂ -PEG-MgCl ₂	5.54	5.32	5.27	5.19	5.12
PS-CH ₂ -二乙醇胺-MgCl ₂	5.24	5.18	5.10	5.01	4.83

6 结论

(1) 以氯甲基化的聚苯乙烯-二乙烯苯交联树脂作为载体基本骨架,PEG200、PEG300、PEG400、PEG600和醇胺为配体,IR分析可知,已成功地对其接枝改性,从接枝量考虑聚乙二醇系列中,PEG200的效果较好,醇胺系列中,二乙醇胺的效果较好。

(2) 以上述改性后的氯球为载体,比较其对氯化镁的负载,结果发现PEG200改性后,氯化镁负载量为3.051 mmol·g⁻¹;对于醇胺系列,二乙醇胺改性氯球负载量大于另外两种,达到4.195 mmol·g⁻¹,最后对负载后的氯球进行了IR分析,发现氯化镁以化学键的方式结合在载体上。

(3) 将所制得的上述两种催化应用于甲醛一步法合成水杨醛实验,结果表明该催化可重复利用,具有一定的应用前景。

参考文献:

[1] NAIR V A, SREEKUMAR K. Catalytic activity of metal complexes in oxidation reaction [J]. Polym Mater, 2002, 19: 265-272.

[2] LEI Zi-qiang, DENECKER C, JEGASOTHY D C, et al. A facile route to a polymer-supported IBX reagent [J]. Tetrahedron Lett, 2003, 44: 1635-1637.

[3] 曲柳. 离子交换高分子材料研究 [J]. 中国科息, 2010(1): 128-129.

[4] 章亚东, 高晓蕾, 蒋登高, 等. 聚苯乙烯负载席夫碱Mo(VI)配合物合成、表征及其在环己烯环氧化反应中的催化活性 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(11): 2099-2102.

[5] 李翠林. 担载树状大分子锡配合物的合成及其对酮

- 的 Baeyer-Villiger 氧化反应催化性能研究[D]. 兰州:西北师范大学化工系,2007.
- [6] 俞善信,李小兰,张鲁西. 聚苯乙烯二乙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.
- [7] 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.
- [8] 章亚东,陈霞,蒋登高. 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]. 精细化工,2005,22(7):511-514.
- [9] 李明. 含氮配体配合 CuCl 在氧化碳化中催化性能的研究[D]. 武汉:华中科技大学化学与化工学院,2006.
- [10] 章亚东,韩长凯,崔科. 无溶剂法合成碳酸环己烯酯的研究[J]. 郑州大学学报:工学版,2012,33(6):33-36.
- [11] HOF SOKKEN N U, SKATTEBOL L. Convenient method for the ortho-formylation of phenol[J]. Acta Chem Scand,1999,53:258-262.
- [12] WANG Jian-fen, WANG Li, GAO Hao-qi, et al. Ethylene polymerization using a novel $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ -supported ziegler-natta catalyst[J]. Polym Int,2006,55(3):299-304.
- [13] 任合刚,张瑞,白鹏,等. $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2$ 复合载体型 Ziegler-Natta 乙烯聚合催化剂[J]. 石油化工,2011,40(7):732-736.
- [14] HOF SOKKEN N U, SKATTEBOL L. Convenient method for the ortho-formylation of phenol[J]. Acta Chemica Scandinavica,1999,53:258-262.

Study on the Modification and Loading Magnesium Chloride of Macroporous Polystyrene Divinylbenzene Cross-linked Resin

ZHANG Ya-dong, LI Guang-li

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

Abstract: This study used the chloro-methylated polystyrene-divinyl benzene cross-linked resin (chloromethylated bead; PS) as the basic skeleton of carrier. Firstly, polyethylene glycol, alcohol amine, diethanolamine and triethanolamine were used as ligands in the modification. And then, magnesium chloride was loaded to the modified ones. Finally, the structure of IR were analysed separately. The results indicated that the coordination modification of PS of the ligands were all realized, and the modified PS had a good ability of loading the object- magnesium chloride. Considering the quantity of grafting, the effect of modification of PEG200 is better than PEG300 and 600 etc, the capacity of loading is $3.051 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; as for the alcamines, the effect of modification of triethanolamine is better than ethanol amine and diethanolamine, but after modifying by diethanolamine, the PS has a better ability to load the object, and the capacity of loading is $4.195 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. The catalysts prepared were used in one-step synthesis of salicylaldehyde experiment. After reusing for 5 times, the activity was still excellent.

Key words: polystyrene divinylbenzene cross-linked resin; ligand; magnesium chloride; salicylaldehyde