

# 氯甲基化交联聚苯乙烯微球的氨甲基化改性及席夫碱型螯合树脂微球的制备

代新 高保娇\* 丁浩 房晓琳

(中北大学化工系 太原 030051)

**摘 要** 以氯甲基化交联聚苯乙烯(CMCPS)微球为出发物质,首先在催化剂 KI 存在下,与六次甲基四胺(HMTA)进行 Delepine 反应,制得氨甲基化改性的聚苯乙烯微球 AMCPs;然后再使微球 AMCPs 与水杨醛(SA)发生 Schiff 碱反应,制备了 Schiff 碱型螯合树脂 SACPS 微球,采用红外光谱法表征了其化学结构。重点研究了 CMCPS 微球氨甲基化改性 Delepine 反应的影响因素,探讨了反应机理。研究表明,催化剂 KI 对 CMCPS 微球表面的苄氯基团与 HMTA 之间的 Delepine 反应,具有很强的催化作用;使用极性较强的溶剂 DMSO 及在较高的温度(80 ℃)下反应,氯甲基转变为氨甲基的效率;Schiff 碱型螯合树脂 SACPS 对  $\text{Cu}^{2+}$  离子具有良好的螯合能力。

**关键词** 交联聚苯乙烯,Delepine 反应,水杨醛,Schiff 碱,螯合树脂

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)04-0383-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00185

螯合树脂是一类在分子骨架上连接有螯合基团的功能高分子材料,在金属离子的分离、分析、湿法冶金、痕量金属元素的微萃取及环境治理与保护等方面有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。此外,特定金属离子与螯合树脂的配合物常出现许多新的物理化学性质,可用作催化剂、蛋白质分离与纯化,酶的固定化以及免疫传感器的构建等领域<sup>[5-8]</sup>。螯合树脂按螯合基团类型可分为亚胺羧酸型、Schiff 碱型、水杨酸型、8-羟基喹啉型、偕氨基型以及氨基膦酸型等。其中 Schiff 碱型螯合树脂不仅对过渡金属离子具有良好的螯合性能,而且它与过渡金属形成的配合物具有优良的热稳定性<sup>[9-10]</sup>和良好的催化活性<sup>[11-12]</sup>,被广泛用作非均相催化剂<sup>[13-14]</sup>。因此开发 Schiff 碱型螯合树脂具有重要价值。

制备螯合树脂可有 2 条路线:先合成含有螯合基团的单体,再聚合制得螯合树脂<sup>[14-15]</sup>;在分子骨架上引入具有螯合功能基团,大部分螯合树脂由后一种方法制得<sup>[16-17]</sup>。本文也采用后一种方法,以交联聚苯乙烯(CPS)微球为基质,首先将 CPS 微球氯甲基化,制得氯甲基化交联聚苯乙烯(CMCPS)微球,再通过 Delepine 反应<sup>[18]</sup>,将 CMCPS 微球的氯甲基转变为氨甲基(AM),制得氨甲基化改性的交联聚苯乙烯(AMCPs)微球,最后使 AMCPs 微球的伯氨基与水杨醛(SA)进行 Schiff 碱反应,制备了 Schiff 碱型螯合树脂 SACPS。研究了 CMCPS 微球的 Delepine 反应过程,考察了影响反应的主要因素,优化了反应条件,探讨了反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

交联聚苯乙烯微球(CPS,常州市腾龙化工有限公司),交联度 4%,粒径 0.315 ~ 0.45 mm;1,4-二氯甲基丁烷(BCMB,按文献[19]方法自制);六次甲基四胺(Hexamethylene tetramine, HMTA,天津市天力化学试剂有限公司),分析纯;KI(上海科丰化学试剂有限公司),化学纯;二甲亚砜(DMSO,天津市瑞金特化学有限公司),分析纯;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,天津市博迪化工有限公司),分析纯;*N,N*-二

2011-05-04 收稿,2011-06-23 修回

山西省青年科技研究基金资助项目(20100210084)

通讯联系人:高保娇,教授;Tel:0351-3924795; Fax:0351-3925660; E-mail:gaobaojiao@126.com;研究方向:功能高分子材料化学与物理

甲基乙酰胺(DMAC,天津市博迪化工有限公司),分析纯;水杨醛(Salicylaldehyde,SA,合肥市凯华化工有限公司),分析纯;三乙胺(Triethylamine,TEA,常州中实化工有限公司),分析纯;其它试剂均为市售分析纯。按文献[19]方法制得CMCPS微球(简称为氯球),氯球中氯质量分数为14%。

1700型傅里叶红外光谱仪(美国Perkin-Elmer公司);UV-2602型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯公司);THZ-92C气浴恒温振荡器(上海博迅实业有限公司)。

### 1.2 CMCPS微球的氨基化

按文献[18]方法,对氯球进行胺基化:在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口瓶中,依次加入1g氯球和50mL DMSO,将微球浸泡12h,使之充分溶胀,再加入1g HMTA和1.3g KI,加热至80℃,恒温反应6h。令反应体系冷却至室温,抽滤,分离出微球,置于含有盐酸(6mol/L)的甲醇溶液中,室温搅拌2h。滤出微球,用甲醇与蒸馏水充分洗涤至洗液中不含氯离子(用AgNO<sub>3</sub>溶液检验)。将微球置于二氯甲烷中,溶胀1h,加入过量的TEA,再于室温搅拌3h。滤出产物微球,用无水乙醇反复洗涤(将洗涤液与滤液合并)后真空干燥至恒重,即得胺基化改性的交联聚苯乙烯微球AMCPS。

采用KBr压片法测定微球AMCPS的红外光谱,确认其化学结构。用佛尔哈德法测定上述最后一步滤液中的氯含量(mmol),其值对应于微球AMCPS表面的伯胺基量,结合原氯球的氯含量,计算氯球氯甲基的氨甲基化转化率(摩尔分数%)。以氨基化率为指标考察反应温度、溶剂种类及催化剂KI的用量对氯球氨甲基化率的影响。

### 1.3 Schiff碱型螯合树脂的制备

将1g AMCPS微球置于四口烧瓶中,加入50mL DMF,浸泡12h,使微球充分溶胀。再加入2mL水杨醛。升温至60℃,搅拌反应12h。其间,隔一定的时间取0.1mL反应液,稀释定容,紫外分光光度法( $\lambda=345\text{ nm}$ )测定反应液中剩余SA的浓度,计算不同时间AMCPS微球表面伯氨基席夫碱反应的转化率。反应结束后,抽滤分离出微球,用无水乙醇和蒸馏水充分洗涤,得到深黄色产物微球,真空干燥至恒重,即得Schiff碱型螯合树脂微球SACPS。采用KBr压片法,测定微球的红外光谱,确认螯合树脂微球的结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Schiff碱型螯合树脂ASCPS的红外光谱鉴别

CMCPS微球的红外光谱中,除具有交联聚苯乙烯的全部特征吸收峰外,还含有氯甲基—CH<sub>2</sub>Cl的670cm<sup>-1</sup>(C—Cl键的伸缩振动吸收)和1421cm<sup>-1</sup>的2个特征吸收峰。AMCPS微球的红外光谱中,氯球的670和1421cm<sup>-1</sup>处氯甲基—CH<sub>2</sub>Cl的特征吸收大为减弱,同时出现了3个新峰:在3372cm<sup>-1</sup>处伯胺基N—H键的伸缩振动吸收峰,1621cm<sup>-1</sup>处伯胺基N—H键的变形振动和700cm<sup>-1</sup>处伯胺基N—H键的面外弯曲振动吸收峰。表明通过Delepine反应,CMCPS微球的氯甲基已大量转变为氨甲基,生成了带有伯胺基的交联聚苯乙烯微球AMCPS。

在微球SACPS的光谱中,AMCPS微球在1621与700cm<sup>-1</sup>处伯胺基的特征吸收已大大减弱,出现了1664cm<sup>-1</sup>处席夫碱C=N双键的吸收峰和3420cm<sup>-1</sup>处键合的SA的酚羟基的特征吸收峰。充分证实氨基化微球AMCPS的伯胺基与SA已发生了席夫碱反应,形成了Schiff碱型螯合树脂微球SACPS。

### 2.2 CMCPS微球Delepine反应条件选择和反应机理

CMCPS微球与HMTA的Delepine反应是制备Schiff碱螯合树脂SACPS微球的关键步骤,因此考察了反应的主要因素对Delepine反应的影响,并确定了适宜的反应条件。

2.2.1 催化剂KI用量的选择 其它反应条件如1.2节所述,改变催化剂KI用量,测定氯球CMCPS的氨基化转化率(6h)与KI用量的关系,结果如图1所示。从图1可以看出,不加KI时,Delepine反应的速率很低,6h后氯甲基的转化率仅为37%;加入催化剂KI后,反应速率迅速提高,并随KI用量的增加而升高,当催化剂KI的用量增至1.3g时,再增加KI用量,反应速率几乎不再增加,故选择1.3g作为催化剂KI的适宜用量。

在Delepine反应中,HMTA作为亲核试剂(亲核性的N原子),首先进攻氯甲基的碳原子,使氯烷

C—Cl 键断裂形成季铵盐,再酸解为胺盐,最后与碱反应得到伯胺<sup>[18,20]</sup>等3步反应。KI 的催化机制可能是:KI 的 I 原子与 Cl 原子交换,使碘烷的碳-碘键更易断裂,降低了反应的活化能,从而促进氨基化反应进行。

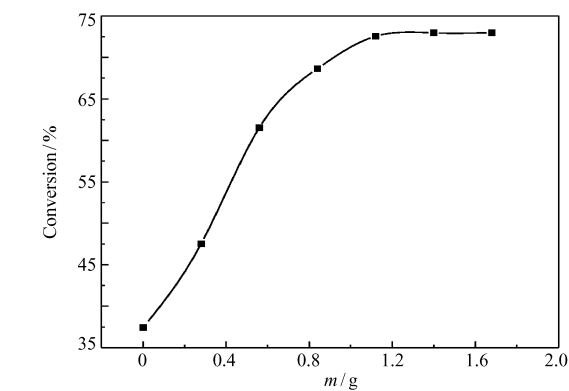


图1 CMCPs 微球氯甲基转化率与 KI 用量的关系曲线  
Fig. 1 Effect of the amount of KI on the conversion yield of CMCPs

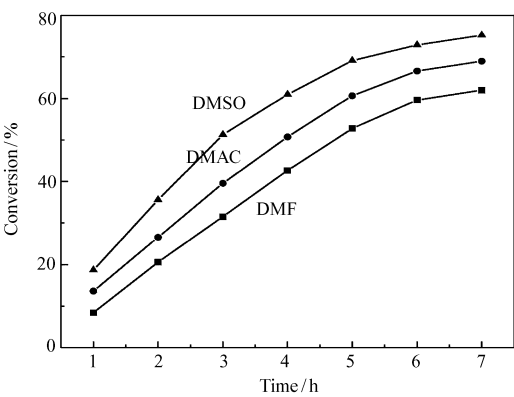


图2 使用不同溶剂时 CMCPs 微球氯甲基转化率随反应时间的变化曲线  
Fig. 2 Variation of chloromethyl group conversion with reaction time using different solvents  
Temperature:80 ℃; added amount of KI:1.3 g

2.2.2 溶剂极性对转化率的影响 其它条件如 1.2 节所述,改变反应溶剂,考察溶剂极性对转化率的影响,结果如图 2 所示。3 种溶剂的介电常数列于表 1。从图 2 清楚看到,3 种溶剂中的 Delepine 反应速率为:DMSO > DMAC > DMF。结合表 1 中溶剂的极性数据,说明溶剂极性越强,越有利于反应的进行。其原因可能与下列情况有关:在 HMTA 对苄氯基团(或交换后的苄碘基团)的亲核进攻中,溶剂的极性越强,偶极-偶极相互作用就越强,卤烷基团的 C—X 键就越容易断裂。

表 1 几种溶剂的介电常数与极性常数

Table 1 Dielectric constant and polarity parameter data for various solvents			
Solvent	DMSO	DMAC	DMF
$\epsilon(25\text{ }^{\circ}\text{C})$	48.9	37.78	36.71
$E_T(30)/(kJ\cdot mol^{-1})$	188.4	185	183

2.2.3 温度对转化率的影响 其它反应条件如 1.2 节所述,考察转化率随反应温度变化,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,CMCPs 微球与 HMTA 之间的 Delepine 反应速率随温度升高而加快,当温度升高至 90 ℃时,反应速率随温度升高的变化减弱(90 ℃与 80 ℃的曲线很接近)。可能是由于中间产物季铵盐不稳定,温度过高易分解所致。同时考虑到 90 ℃已接近聚苯乙烯的玻璃化转变温度,故选 80 ℃作为适宜的反应温度,反应 8 h,氯球的氨甲基转化率接近 80%。

2.3 Schiff 碱反应条件的确定

通常,伯胺基与醛基之间的 Schiff 碱反应很容易进行。但对于交联微球 AMCPs 上的伯胺基与水杨醛基之间的反应,需考虑到溶剂的极性(极性较强的溶剂可能对 Schiff 碱反应有利)及对微球 AMCPs 的溶胀性能。本研究选择 DMF 为溶剂,于 60 ℃下进行 AMCPs 微球与 SA 之间的 Schiff 碱反应,图 4 为 AMCPs 微球的氨基转化率随时间的变化曲线。从图 4 可以看出,在上述条件下,反应 12 h,氨基转化率可达 70%,即 AMCPs 微球表面的伯胺基大部分已转变为 Schiff 碱型双齿配基。

2.4 Schiff 碱螯合树脂 SACPS 微球对 Cu<sup>2+</sup> 配合吸附作用

配制浓度 0.002 ~0.016 mol/L 的硫酸铜溶液,在室温下,SACPS 微球对溶液中 Cu<sup>2+</sup> 离子显示良好的螯合吸附性能,吸附容量为 0.55 mmol/g,其它过渡金属离子配合物的制备及催化剂的应用性能将另文报道。

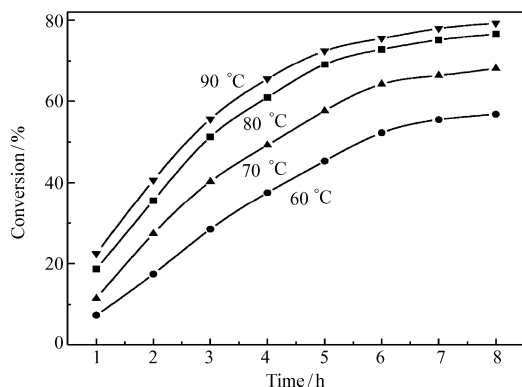


图3 不同温度下 CMCPs 微球氯甲基转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 3 Variation of chloromethyl group conversion with reaction time at different temperatures

Solvent: DMSO; added amount of KI: 1.3 g

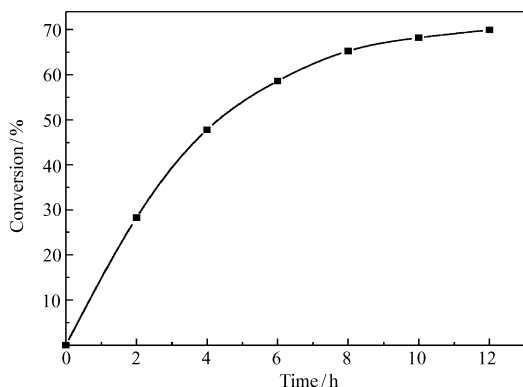


图4 AMCPs 微球伯胺基转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 4 Variation of primary amine group conversion of AMCPs microspheres with reaction time

Solvent: DMF

### 3 结 论

以 CMCPs 微球为原料,通过其氯甲基与六次甲基四胺之间的 Delepine 反应,转变为氨甲基(伯胺基)微球,再与水杨醛进行 Schiff 碱反应,制得了 Schiff 碱型螯合树脂 CMCPs 微球。考察了影响 Delepine 反应的主要因素,探讨了 KI 的催化机制,确定了适宜的反应条件。所制得的 Schiff 碱型螯合树脂微球对  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合吸附容量可达 0.55 mmol/g。

### 参 考 文 献

- [1] Donia A M, Atia A A, Moussa E M M, *et al.* Removal of Uranium( VI ) from Aqueous Solutions Using Glycidyl Methacrylate Chelating Resins[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, **95**: 183-189.
- [2] Laatikainen K, Lahtinen M, Laatikainen M, *et al.* Copper Removal by Chelating Adsorption in Solution Purification of Hydrometallurgical Zinc Production[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, **104**: 14-19.
- [3] Birinci E, Gülfe M, Aydın A O. Separation and Recovery of Palladium( II ) from Base Metal Ions by Melamine-formaldehyde-thiourea(MFT) Chelating Resin[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, **95**: 15-21.
- [4] Rahmi D, Takasaki Y, Zhu Y, *et al.* Preparation of Monolithic Chelating Adsorbent Inside a Syringe Filter Tip for Solid Phase Microextraction of Trace Elements in Natural Water Prior to Their Determination by ICP-MS[J]. *Talanta*, 2010, **81**: 1438-1445.
- [5] Patel S A, Patel K N, Sinha S, *et al.* Preparation of Polymer Anchored Pd-Catalysts: Application in Mizoroki-Heck Reaction [J]. *J Mol Catal A*, 2010, **332**: 70-75.
- [6] Chang J, Chen J C. Separation of Recombinant Human Vasoactive Intestinal Peptide Humanin Fusion Protein *via* Three Different Approaches[J]. *Biochem Eng J*, 2008, **41**: 116-121.
- [7] Bayramoğlu G, Yılmaz M, Arica M Y. Reversible Immobilization of Laccase to Poly(4-vinylpyridine) Grafted and Cu( II ) Chelated Magnetic Beads; Biodegradation of Reactive Dyes[J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101**: 6615-6621.
- [8] Ionescu R E, Gondran C, Bouffier L, *et al.* Label-free Impedimetric Immunosensor for Sensitive Detection of Atrazine[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**: 6228-6232.
- [9] Sabaa M W, Mohamed R R, Oraby E H. Vanillin-Schiff's Bases as Organic Thermal Stabilizers and co-Stabilizers for Rigid Poly( vinyl chloride) [J]. *Eur Polym J*, 2009, **45**: 3072-3080.
- [10] Lagadic I L. Schiff Base Chelate-functionalized Organoclays[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **95**: 226-233.
- [11] Gupta K C, Sutar A K. Catalytic Activities of Schiff Base Transition Metal Complexes[J]. *Coord Chem Rev*, 2008, **252**: 1420-1450.
- [12] Gupta K C, Sutar A K, Lin C C. Polymer-supported Schiff Base Complexes in Oxidation Reactions[J]. *Coord Chem Rev*, 2009, **253**: 1926-1946.
- [13] Alexander S, Udayakumar V, Gayathri V. Hydrogenation of Olefins by Polymer-bound Palladium( II ) Schiff Base Catalyst [J]. *J Mol Catal A*, 2009, **314**: 21-27.

- [14] Kałedkowski A, Trochimczuk A W. Novel Chelating Resins Containing Calix[4]pyrroles: Synthesis and Sorptive Properties [J]. *React Funct Polym*, 2006, **66**:740-746.
- [15] Donia A M, Atia A A, Heniesh A M. Efficient Removal of Hg( II ) Using Magnetic Chelating Resin Derived from Copolymerization of Bisthiourea/thiourea/ glutaraldehyde[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, **60**:46-53.
- [16] Depecker G, Branger C, Margaillan A, *et al.* Synthesis and Applications of XAD-4-DAN Chelate Resin for the Separation and Determination of Se( IV ) [J]. *React Funct Polym*, 2009, **69**:877-883.
- [17] Dinu M V, Dragan E S. Heavy Metals Adsorption on Some Iminodiacetate Chelating Resins as a Function of the Adsorption Parameters[J]. *React Funct Polym*, 2008, **68**:1346-1354.
- [18] Devaky K S, Pillai V N R. Selective Conversion of Chloromethyl and Bromomethyl Groups to Aminomethyl Groups in Multifunctional Crosslinked Polystyrenes[J]. *Eur Polym J*, 1988, **24**:209-213.
- [19] SHEN Yanling, GAO Baojiao, LI Gang. New Method of Preparing Chloromethylated Crosslinking Polystyrene Microspheres [J]. *Chem J Chinese Univ*, 2007, **28**(3):580-583 (in Chinese).  
申艳玲, 高保娇, 李刚. 制备氯甲基化聚苯乙烯交联微球的新方法[J]. 高等学校化学学报, 2007, **28**(3):580-583.
- [20] Warshawsky A, Deshe A, Rossey G, *et al.* Functionalization of Polyesterene: II. Synthesis of Chelating Polymers by Alkylation of 4-Aminomethylpolystyrene[J]. *React Polym*, 1984, **2**:301-314.

## Aminomethyl Group-Modification of Chloromethylated Polystyrene Microspheres and Preparation of Schiff Base-Type Chelating Resin Microspheres

DAI Xin, GAO Baojiao\*, DING Hao, FANG Xiaolin

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract** A Schiff base-type chelating resin (SACPS) was prepared by two polymeric reaction steps using chloromethylated polystyrene microspheres (CMCPS) as starting material. Firstly, in the presence of catalyst KI, the Delepine reaction between the chloromethyl groups and hexamethylene tetramine (HMTA) was carried out to yield aminomethyl (AM) group-modified CPS microspheres (AMCPS). Then the reaction between AMCPS microspheres and salicylaldehyde (SA) resulted the formation of Schiff base-type chelating resin (SACPS). The aminomethyl group-modification of CMCPS was systematically investigated, and the effects of main factors on the Delepine reaction were examined. The experimental results showed that KI has a strong catalytic activity toward the Delepine reaction. Higher solvent polarity favored the fracture of C—Cl bond of the benzyl chloride group, and could accelerate the Delepine reaction. The increase of the reaction temperature is also advantageous to the reaction. DMSO is a suitable solvent and 80 °C is an appropriate temperature. The prepared SACPS resin possesses strong chelating ability for Cu<sup>2+</sup>.

**Keywords** crosslinked polystyrene, Delepine reaction, salicylaldehyde, Schiff base, chelate resin