

新型聚合物双氮杂假冠醚 PACE 的合成 研究与吸附特性*

刘淑芬¹ 郑 科² 孙树萍¹ 林 影³

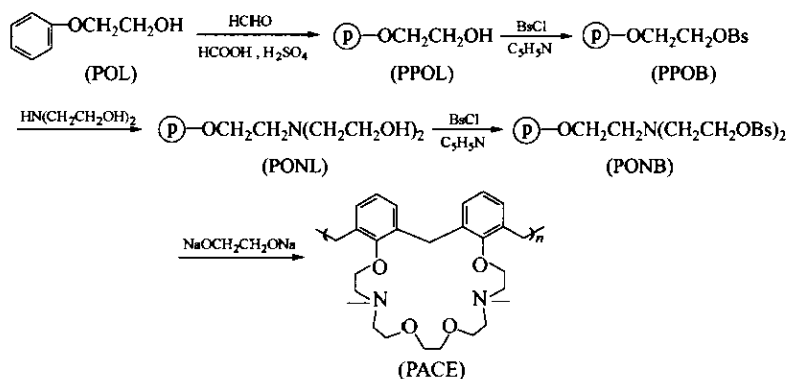
(¹烟台师范学院化学系 烟台 264025)(²烟台燃气研究所 烟台 264000)(³烟台环境监测研究中心 烟台 264000)

摘 要 以2-苯氧基乙醇为起始剂,用先聚合后功能基化和钠离子模板的方法,合成了一种新型酚醛型聚合物双氮杂假冠醚 PACE.应用 FTIR 光谱跟踪监控的方法研究了一系列合成反应,获得了以苯氧乙醇为单体的酚醛交联反应的最佳实验配方和在该酚醛母体聚合物上进行的一系列取代反应的较佳实验条件,同时给出了一系列聚合物的红外光谱资料.测试了 PACE 对常见金属离子的静态吸附性能,结果表明,PACE 对 K^+ , Na^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 离子具有良好的吸附性能.其吸附容量分别达 1.43, 0.98, 1.84, 0.68, 0.79, 0.61 和 0.57 mmol/g-r.通过 FTIR 光谱对吸附机理做了初步探讨.结果表明,在聚合物 PACE 的金属离子配合物中,不仅 $-CH_2OCH_2-$, $PhOCH_2-$ 和 $-CH_2NCH_2-$ 参与了配位,同时 $-CH_2OH$ 亦不同程度地参与了配位.PACE 对 Hg^{2+} 的吸附过程中伴随着缓慢的氧化还原现象,在此过程中,PACE 中的 $-CH_2OH$ 被氧化成为 $-COOH$,而 Hg^{2+} 被还原为 Hg_2^{2+} .

关键词 聚合物双氮杂假冠醚,合成,红外光谱,吸附

众所周知,在冠醚环中杂入氮原子和将冠醚树脂化,不仅是获得新型冠醚化合物的重要途径,而且是改变冠醚性能的重要方法.以交联酚醛为结构骨架的冠醚聚合物的出现就是一例,并成为冠醚家族一重要成员.以酚类为基本原料的酚醛

型冠醚聚合物的合成与应用不断有报道^[1-3].为了进一步研究酚醛型冠醚聚合物的合成方法并开发利用之,同时研究有关聚合物的红外光谱,本文以苯氧乙醇为起始原料,按如下路线合成了一新型酚醛聚合物双氮杂假冠醚:



式中 Bs 为 $C_6H_5SO_2-$, ①为酚醛型树脂母体.研究了首先酚醛树脂化,然后在聚合物分子骨架上多次更取代基,最后关环形成侧链型双氮杂冠醚功能基的实验方法.结果表明,本实验的突出优点是,各聚合物的合成与产物分离很容易进行,产物 PACE 成型和热性能好,对金属离子吸附具特性.可用作特种镀锌的清洁剂或环境净化剂.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet MAGNA-IR550 型红外分光光度计(日本);HANNA PH211 型 pH 微处理计;GBC P32B 原子吸收分光光度计(澳大利亚);1201 型原子荧光分光光度计(北京);CDR-1 差动差热分析仪(上

海);SHA-C 型水浴恒温振荡器(浙江);2-苯氧乙醇,二乙醇胺,甲苯,吡啶,1,4-二氧六环,甲酸,乙二醇等为分析纯;苯磺酰氯为化学纯;甲醛为 37%~40% 的水溶液.其中二氧六环和甲苯经干燥重蒸过.

1.2 聚合物 PACE 及其中间体的合成

1.2.1 酚醛型聚合物 PPOL 的合成 参考文献[3]实验方法合成 PPOL,产率 85.2%,羟基含量为 $5.03 \text{ mmol/g-r}^{[4]}$,差热分析,树脂在 300°C 以下不分解.

1.2.2 PPOB 的合成 将 5 g PPOL 加入 20 mL 吡啶中,用冰水浴冷却至 0°C 后,搅拌滴加 0.075 mol 苯磺酰氯,恒温 $8 \sim 10^\circ\text{C}$ 反应 2 h,再恒温 $20 \sim 22^\circ\text{C}$ 继续反应 6 h.滤出固体,水洗,醇洗,乙醇 soxhlet 萃取 12 h,干燥得微黄色 PPOB 固体 7.0 g,羟基转化率为 58.4%.

1.2.3 PONL 的合成 用改进的文献[5]方法合成 PONL,10 g PPOB,50 mL 二乙醇胺和 50 mL 甲苯混合,搅拌 1 h 后,加入 $15 \text{ g K}_2\text{CO}_3$,恒温 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 搅拌反应 8 h,反应混合物冷却、抽滤、水洗,乙醇 soxhlet 萃取 10 h,干燥得淡土黄色树脂 8.3 g.

1.2.4 PONB 的合成 用合成 PPOB 的实验方法合成 PONB,羟基转化率 63.2%.

1.2.5 标题聚合物氮杂假冠醚 PACE 的合成 在 20 mL 无水 1,4-二氧六环中加入 0.07 mol 乙二

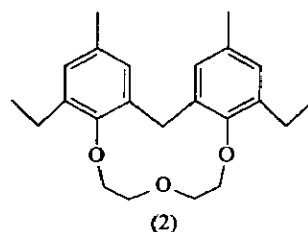
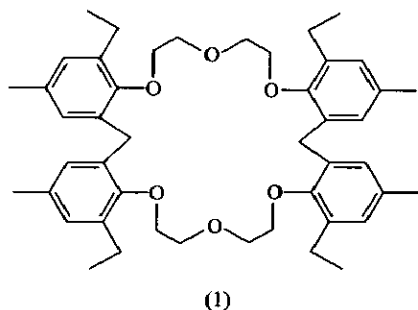
醇和 0.14 mol 金属钠,水浴恒温 40°C 搅拌反应至金属钠消失.将 15 g PONB 与 20 mL 甲苯的混合物分批加入反应液中,回流搅拌 30 h.冷却并抽滤出固体,水洗至中性,醇洗,乙醇萃取 12 h,真空干燥,过 60 目实验筛,得淡棕色树脂,产量 9.6g.羟基含量 0.72 mmol/g-r .

1.2.6 聚合物的性能测试 按文献[6]方法测定聚合物 PACE 对金属离子的静态吸附性能.采用振荡 8 h、再静置 12 h 的避光吸附操作,金属离子溶液的浓度分别用原子吸收、原子荧光分光光度计测定.根据公式 $Q = (c_0 - c) \cdot V/W$ 计算 PACE 的静态吸附量,式中 Q 为吸附量(mmol/g-r), c_0 和 c 为吸附前后金属离子的浓度(mol/L), V 为吸附液体积(20 mL), W 为 PACE 的质量(0.1000 g).

2 结果与讨论

2.1 合成产物的 FTIR 光谱特征与分析数据和主体功能结构

表 1 是各合成产物的 FTIR 光谱分析和元素分析数据.表 1 表明,各合成产物的结构与预期相符.表 1 与吸附金属离子的性能测试结果(下文 2.3 与 2.4 节)表明,在本实验条件下形成的聚合物 PACE 的结构中,除存在 1,10-二氮杂-21-冠-6 假冠醚环外,还含有下列假冠醚环(1)与(2).



其中(1)为聚合链间形成的闭合环,(2)为邻基成环.另外 PACE 中存在少量条状开链假冠醚结构

①— $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 ②— $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

这正是聚合物 PACE, PONB 和 PPOB 的红外光谱中皆存在($\nu_{\text{O-H}}$)吸收峰、PONB 和 PPOB 的红外光谱中均存在($\nu_{\text{CH}_2\text{-OH}}$)弱吸收峰(在 PACE 中被 $\nu_{\text{CH}_2\text{OCH}_2}$ 掩盖)的原因所在.上述功能环或功能链均可与金属离子配位或协助配合物形成.由于这些功能环含有不同种类和不同数目的杂原子,所以

可与元素周期表中不同周期和不同族的金属离子配位.

2.2 聚合物的合成研究

合成第一中间产物 PPOL 构成了聚合物 PACE 交联的酚醛型基本结构骨架,所以其结构直接影响着 PACE 的性能.本文采取了甲醛过量(醇醛比为 $0.1:0.29 \text{ mol}$),催化剂浓硫酸恰量(4 mL)和反应温度稍低($60 \sim 72^\circ\text{C}$)的树脂化条件,获得了 300°C 以下不分解,羟基含量为 5.03 mmol/g-r ,

并且不含文献^[3]聚合物羰基的 PPOL,图 1(b)是它的红外光谱图.实验结果表明,若按照文献[3]的

配料比,2 mL 浓 H₂SO₄/(0.1 mol 甲醛)去完成本实验,产物为白色混浊液,不凝固.调整醇醛比或

Table 1 FTIR and elemental analysis data of the synthetic products

PPOL		PPOB		PONL		PONB		PACE		Assignes
3425(s, b)		3447(s, b)		3440(s, b)		3439(s, b)		3448(s, b)		$\nu_{\text{O-H}}$
3130(w)		3100(w)				3130(w)				$\nu_{\text{C-H}}$
3060(m)		3062(m)		3060(m)		3060(m)		3059(m)		$\nu_{\text{ph-H}}$
3036(m)		3033(m)		3034(m)		3031(m)		3030(m)		
2925(s)		2925(s)		2922(s)		2926(s)		2924(s)		$\nu_{\text{=CH}_2}$
2861(s)		2870(s)		2849(s)		2870(s)		2845(s)		ν_{CH_2}
1900 ~ 1600(w)		1900 ~ 1600(w)		1900 ~ 1600(w)		1900 ~ 1600(w)		1900 ~ 1600(w)		$\delta_{\text{ph-H, multiple out plane}}$
1634(w)		1634(m)		1634(w)		1637(m)		1635(w)		$\nu_{\text{C=C}}$
1608(m)		1609(m)		1608(m)		1609(m)		1610(m)		
1580(w)		1580(w)		1580(w)		1580(w)		1498(s)		$\nu_{\text{C}_6\text{H}_6}$
1499(s)		1499(s)		1499(s)		1499(s)		1457(m)		
1455(m)		1448(m)		1456(m)		1444(m)				
		1369(m)				1372(m)				ν_{asSO_2}
		1192(s)				1196(s)				ν_{sSO_2}
		1174(s)				1185(s)				
1249(s)		1249(s)		1246(s)		1246(s)		1247(s)		ν_{asphOCH_2}
1037(m)		1033(m)		1032(m)		1034(m)		1032(m)		ν_{spHCH_2}
1217(m)		1217(s)		1220(m)		1217(m)		1218(m)		$\nu_{\text{phOCH}_2-\text{CH}_2}$
1125(w)		1123(m)		1125(w)		1123(m)		1124(s)		$\nu_{\text{CH}_2\text{OCH}_2}$
1075(m)		1075(w)				1083(w)				$\nu_{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$
				1068(m)		1068(w)				$\nu_{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$
				1160(w)		1167(w)		1160(w)		$\nu_{\text{C-N}}$
		1017(s)				1017(s)				$\nu_{\text{C-O-S}}$
		929(m)				926(m)				
808(m)		809(m)		808(m)		810(m)		808(m)		$\delta_{\text{ph-H polyad out plane}}$
760(w)		726(m)		758(w)		728(m)		760(w)		
		756(s)				760(s)				$\delta_{\text{ph-H monad out plane}}$
		686(m)				684(m)				
		613(m)				613(m)				δ_{SO_2}
C	72.20	C	65.89	C	68.34	C	61.02	C	68.92	
H	6.36	H	5.25	H	7.37	H	5.75	H	7.80	
		S	7.48	N	3.37	N	2.85	N	4.10	
				S	0.04	S	8.92			

升高温度均得不到正常产物.浓硫酸用量增至 12 mL时,产物收率达到 82%,但其粘流温度仅为 70 ~ 80℃,将其红外光谱图 1(a)与图 1(b)比较,可明显看出非正常吸收峰 1125 cm⁻¹明显增强, $\nu_{\text{CH}_2-\text{OH}}$ 的 1075 cm⁻¹吸收峰明显减弱,并新增 1719 cm⁻¹吸收峰.进一步研究认为,文献聚合物^[3]单体是醚,少量浓硫酸即可使反应进行完全.本聚合单体是醇,因为部分羟基争夺浓硫酸发生脱水的副反应,所以少量硫酸不能助聚合反应正常进行.浓硫酸过量,副反应加剧,形成的聚合物中含有一定量贫氧环和小环腔的醚结构,导致其目标功能基数目减少,热性能不好,使用价值降低.图 1 光谱中出现的 1125 cm⁻¹,1218 cm⁻¹吸收峰即是副反

应形成的非预期结构的红外吸收.前者是 $\textcircled{\text{P}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\textcircled{\text{P}}$ 与 $\textcircled{\text{P}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\textcircled{\text{P}}$,后者是  和 $\text{PHOCH}=\text{CH}_2$

的醚键伸缩振动吸收峰,它们分别来自反应物、中间产物和聚合产物的醇羟基的分子内和分子间脱水副产物.1636 cm⁻¹附近的弱吸收则是 $\nu_{\text{C=C}}$ 吸收峰.图 1(a)的 1719 cm⁻¹吸收峰是硫酸催化下溶剂甲酸参入反应形成的甲酸酯的酯羰基吸收峰,聚合物在 5%的 NaOH 溶液中,50 ~ 60℃搅拌 2 h,此峰可消除.测试结果表明,图 1 所表征的聚合产物 PPOL(a)和(b)的羟基含量分别为 3.64 和 5.03 mmol/g-r,即硫酸过量的产物(a)多消耗掉 1.39

mmol/g-r 羟基,进一步证实上述结论.所以硫酸用量是制约本反应的关键因素之一.

在合成中间体 PPOB 和 PONB 的反应中,均选用了液态苯磺酰氯代替最常用的固态对甲苯磺酰氯做磺酰化试剂,因为液态试剂更易浸润入固态树脂内,有利于反应基的接洽反应,这里苯磺酰氯是磺酰化试剂,又是溶(胀)剂.实验证明,按照制备乙二醇二苯磺酸酯的实验条件^[7]制备 PONB 时,羟基的转化率仅为 34.2%,图 2(a)是它的红外光谱图.用 3 倍于羟基量的苯磺酰氯,反应温度提高至 20~22℃时,转化率达到 58.4%,图 2(b)是它的红外光谱图,其磺酸酯基的相关特征吸收峰 ν_{SO_2} , $\nu_{\text{S-O-C}}$ 和 δ_{SO_2} 较图 2(a)明显增强.可能的原因是,较低温度时聚合物分子刚性增大,阻碍了其骨架上羟基与体积较大的苯磺酰基接触反应.

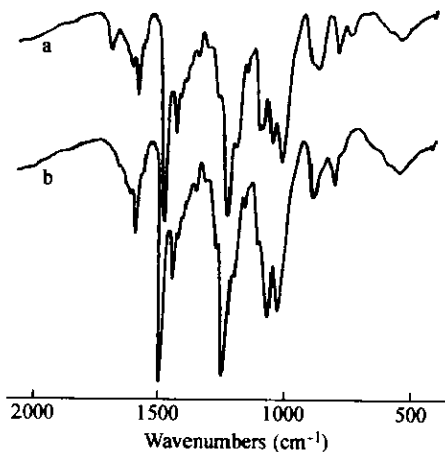


Fig. 1 FTIR spectra of PPOL

- a) Hydroxy concent: 3.64 mmol/g-r;
b) Hydroxy concent: 5.03 mmol/g-r

在 PONL 的合成中,为避免苯磺酸酯水解和产物颜色过重,加入了不足量的 K_2CO_3 .实验中使用了过量的二乙醇胺,醇胺是胺基化试剂、溶(胀)剂,又可协助 K_2CO_3 及时捕缚副产物苯磺酸,以加速反应进行并避免合成产物质子化. FTIR 光谱显示,在 95~100℃ 的温度下反应 8 h 后,苯磺酸酯基的相关吸收峰完全从谱图上消失,证明苯磺酸酯基几乎全部被转化.在标题聚合物 PACE 的合成中,使用了过量的醇钠和稍少的溶剂,回流反应 30 h,以增加成环功能基的数量.

2.3 PACE 对金属离子的吸附特性

测试了 PACE 对部分常见金属阳离子的静态吸附容量,结果如表 2.表 2 表明,PACE 对被研究离子的吸附容量相对大小为 $\text{Hg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ >$

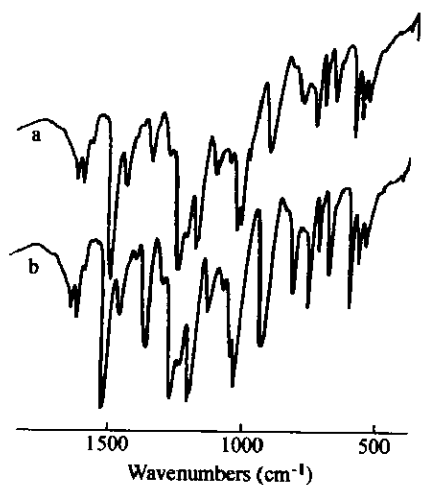


Fig. 2 FTIR spectra of PONB

- a) Sample with hydroxy conversion 34.2% ;
b) Sample with hydroxy conversion 58.4%

$\text{Fe}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, 其中对 Hg^{2+} 和 K^+ 的选择吸附性能最好. PACE 属侧链型聚合物冠醚,但其对 K^+ 和 Na^+ 的吸附能力似不及相应的小分子冠醚和 Lenh 等人合成的主链型双氮杂冠醚聚合物^[8-10],这是因为本文采用了先聚合后功能基化的合成路线,在聚合物分子骨架上进行了多次取代基的更换,由于反应基的消耗和反应不完全,导致功能基数目减少.表 2 还表明,PACE 对 Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 等有一定的吸附能力,但对 Zn^{2+} 几乎不吸附.据此,可利用 PACE 做特种镀锌的清洁剂,以去除镀液中 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 等离子对镀层产生的不良影响;也可做环境净化剂.

2.4 吸附机理探讨

图 3 是 PACE 及其吸附 K^+ 和 Hg^{2+} 的配合物的红外光谱图,比较分析可发现,吸附后聚合物的

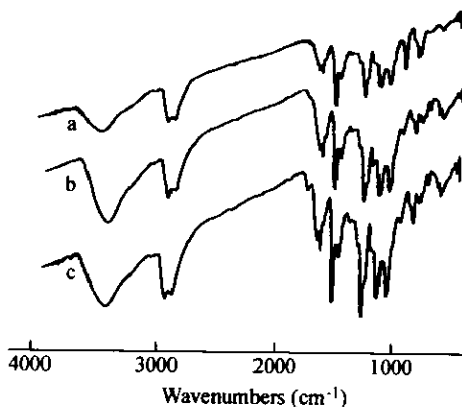


Fig. 3 FTIR of PACE and complexes

- a) PACE; b) PACE- K^+ ; c) PACE- Hg^{2+}

Table 2 Adsorption capacities of PACE for metallic ions (25℃)

Metallic ion	K ⁺	Na ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	Zn ²⁺
$c_0 \times 10^2$ (mol/L)	2.39	2.23	2.24	2.33	2.62	2.54	2.02	2.19	2.54	2.50	2.24
PH	6.86	6.98	4.10	5.07	5.84	5.6	5.96	6.23	6.14	6.50	5.11
Q (mmol/g·r)	1.43	0.98	1.84	0.61	0.68	0.57	0.79	0.26	0.31	0.18	<0.001

$\nu_{CH_2OCH_2}$, ν_{PHOCH_2} 和 ν_{C-N} 的吸收峰明显加宽增强,同时 ν_{O-H} 亦明显加宽增强,其中配合物 PACE-K⁺ 的 $\nu_{CH_2OCH_2}$ 和 ν_{O-H} 吸收峰波数分别由 1124 cm⁻¹ 和 3448 cm⁻¹ 红移至 1113 cm⁻¹ 和 3441 cm⁻¹、配合物 PACE-Hg²⁺ 的 $\nu_{CH_2OCH_2}$ 红移至 1109 cm⁻¹, 证明聚合物与金属离子间发生了配位,在吸附后的聚合物中,除功能环参与形成配合物外,条状假冠醚链亦不同程度地对配位做了贡献.在 PACE-Hg²⁺ 的红外光谱图中, ν_{O-H} 不但变宽增强,而且变钝,同时

新增 1723 cm⁻¹ 的弱吸收峰,经分析它是 $\nu_{C=O}$ 吸收峰,证明吸收 Hg²⁺ 后的聚合物的结构中存在少量羧基,说明 PACE 在吸附 Hg²⁺ 的过程中伴随缓慢的氧化还原反应.尽管吸附实验采取了一定的防范措施,还是有少量 Hg²⁺ 被还原成为 Hg₂²⁺,同时聚合物的部分游离羟基被氧化成为羧基.

聚合物吸附性能的进一步研究与应用将再文报道.

REFERENCES

1 Blasius E, Adrian W, Janzen K P, Klautke G. J Chromatogr, 1974, 89 ~ 96
2 Nippon Soda Co, Ltd. Jpn kokai Tokyo koho, 83 101 39
3 Shu Jiayou(束家有), Li Tong(李彤), Zeng Fansheng(曾凡生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (3): 272 ~ 275
4 Xi Yunlai(袭云来), Shi Anfu(石安富). Handbook of Synthetic Resin and Plasties(合成树脂与塑料手册). Shanghai(上海): Science and Technology Press(科技出版社), 1993. 121 ~ 123
5 Wu Chengtai(吴成泰), Song Jiangao(宋建高). Journal of Wuhan University(武汉大学学报), 1986(2): 66 ~ 67
6 Qu Rongjun(曲荣君), Liu Qingjian(刘庆俭), Tian Fujun(田福军), Zhang Xiuxiang(张秀香). Environmental Chemistry(环境化学), 1997, 16 (1): 56 ~ 57
7 Liu Shufen(刘淑芬), Qu Rongjun(曲荣君), Guo Zhenliang(郭振良). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2001, (4): 302 ~ 303
8 Zhou Qingye(周庆业), Lu Xiushan(鹿秀山), Zhang Banghua(张邦华), Song Moudao(宋谋道), He Binglin(何炳林). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1996, 12(3): 281 ~ 282
9 Wu Chengtai(吴成泰). Crown Ether Chemistry(冠醚化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1992. 116 ~ 126
10 Bormann S, Brossas J, Franta E, Gramain P, Kirch M, Lehn J M. Tetrahedron, 1975, 31: 2791 ~ 2792

STUDIES ON SYNTHESIS OF NOVEL TYPE POLYMERIC BISAZACROWN PSEUDO ETHER PACE AND ADSORPTION PROPERTIES

LIU Shufen¹, ZHENG Ke², Sun Shuping¹, LIN Ying³

(¹ Department of Chemistry of Yantai Teachers College, Yantai 264025)

(² Institute of Coal Ges of Yantai, Yantai 264000)(³ Environment Monitoring Center of Yantai, Yantai 264000)

Abstract Using 2-phenoxyethanol as initial material, a novel phenolic type polymeric bisazacrown pseudo ether PACE were synthesized by methods of first polymerization then functionalization and Na^+ template-guided. Series synthetic reactions were studied using FTIR spectra method for tracking monitor. A best experimental formula of phend-aldehyde crosslinking reaction using monomer phenoxyethanol and a better conditions of series substitution reactions on the phenolic aldehyde parent polymer were achieved. FTIR spectra data of polymers of a series were achieved also. Polymeric static adsorption properties for normal metallic ions were tested. The results showed that the polymer has good adsorption properties for K^+ , Na^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and the capacities of adsorption were 1.43, 0.98, 1.84, 0.68, 0.79, 0.61 and 0.57 mmol/g-r, respectively. By FTIR spectra method, a preliminary discussion on adsorption mechanism was given in this paper. The results showed not only $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ and PhOCH_2- and $-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$, could chelate metalion, but also $-\text{CH}_2\text{OH}$ did to a certain extent in the above mentioned complexes. There is slow oxidation-reduction in the adsorption of Hg^{2+} on PACE and the $-\text{CH}_2\text{OH}$ in the polymer PACE was oxidized to $-\text{COOH}$ and Hg^{2+} were reduced to Hg_2^{2+} .

Key words Polymeric bisazacrown pseudo ether, FTIR spectra, Synthesize, Adsorption