

聚乙烯苯多乙烯多胺二硫代羧酸大孔型螯合树脂合成与性质的研究*

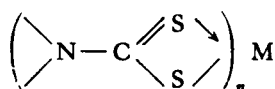
陈义镛 顾振楣**

(杭州大学化学系)

摘 要

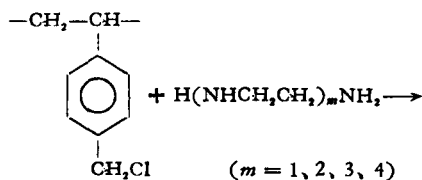
合成了具有高吸附容量的聚乙烯苯多乙烯多胺二硫代羧酸大孔型螯合树脂(DTC树脂)。探讨了胺化和二硫代羧化中各种反应条件的影响。制得的DTC树脂对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附容量分别达 4.40、2.44、1.77、1.36 毫摩尔离子/克, 在水中 对微量的重金属离子在较宽 pH 范围内有良好的捕集效果。红外光谱、元素分析证实了合成过程中树脂功能基的转化。

氨二硫代羧酸盐(简称 DTC)是一类优良的螯合剂, 其特点是可以与许多重金属离子以



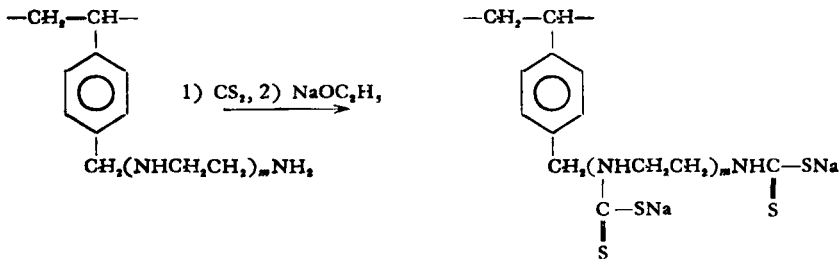
的形式生成稳定常数很高的螯合物, 但不与碱金属、碱土金属离子螯合^[1,2]。将 DTC 基引高分子母体, 既保持了这种基团的良好螯合性能, 又赋予一定的机械强度, 对于水处理、环境保护、化学分析等方面有较大的实际意义。近十余年来已逐步有这类螯合树脂合成^[3], 在捕集重金属离子^[4]、色谱分离^[5]等应用中显示了独特的优点, 并开始有商品生产^[6,7]。

以聚苯乙烯为母体的 DTC 树脂近年来有一些报道^[8-10]。我们曾以凝胶型氯甲基化聚苯乙烯珠体用 Gabriel 合成法接上 NH_2 基, 并进一步制得了 DTC 树脂^[11]; 本文中采用性能较好的大孔型氯甲基化聚苯乙烯珠体和价廉易得的多乙烯多胺按下列合成路线制取 DTC 树脂:



* 曾在中国化学会功能高分子学术报告会(1981年, 9月, 昆明)上宣读; 1981年11月30日收到。

** 现在锦州石油六厂研究所工作。



探讨了胺化和二硫化羧化诸条件对产物质量的影响。对在较佳反应条件下合成的一种 DTC 树脂的若干吸附性能及物理性能进行了测定, 其对重金属离子的吸附容量较文献值^[9]有成倍提高, 对水中微量的重金属离子在较宽的 pH 范围内有良好的捕集效果。

实 验 部 分

1. 胺化反应

氯甲基化聚苯乙烯珠体[大孔型, 交联度 6% (二乙烯苯), 含氯量 21.66%] 经溶剂溶胀后与一定摩尔比的胺按规定的温度、时间搅拌反应。生成的聚乙烯苯多乙烯多胺珠体(以下简称胺球)经抽滤和以所用溶剂甲醇、乙醚依次洗涤后 50℃ 真空干燥。

2. 二硫化羧化反应(醇钠-乙醇(1)法)

含氨基(由含氮量折算) 23.20 毫摩尔的胺球在 20 毫升无水乙醇中溶胀, 加入一定摩尔比量的二硫化碳, 在 20℃ 反应一定时间。加入用 0.75 克金属钠和 15 毫升乙醇制成的醇钠乙醇溶液, 升温至规定温度在规定时间内继续搅拌反应。生成的 DTC 树脂经抽滤和依次用乙醇、甲苯、乙醚洗涤, 50℃ 真空干燥。

3. pH 对 DTC 树脂吸附性能的测定

见表 1。

表 1 DTC 树脂吸附性能的测定

测定项目	被测离子溶液				DTC 树脂用量(毫克)	振摇时间(小时)	吸附后溶液中残存离子的测定方法
	被测离子	浓度	体积(毫升)	pH			
pH 值对树脂吸附能力的影响	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ 混合	各 0.025 (摩尔/升)	20	1.0—8.5 的不同值	100±0.5	24	原子吸收分光光度法
	Hg ²⁺	0.025 (摩尔/升)	20	1.0—5.5 的不同值	100±0.5	24	EDTA 滴定法
吸附速率	Cu ²⁺	0.025 (摩尔/升)	20	5.5	100±0.5	1—72 的不同值	碘量法
吸附容量*	Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	0.025 (摩尔/升)	20	5.5	100±0.5	72	Hg ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ 用 EDTA 法, Cu ²⁺ 用碘量法

* 评选反应条件时树脂对 Cu²⁺ 的吸附容量系在振摇时间 24 小时测得。

结 果 与 讨 论

1. 胺化反应中影响胺球质量的诸因素

氯甲基化聚苯乙烯的胺化反应曾有过一些报道^[12-14]。我们在四种胺中采用含氨基数

目比较居中的二乙烯三胺进行胺化反应,在一定范围内进一步比较了反应温度-时间、溶剂的种类、胺/氯摩尔比和胺浓度等反应条件对胺球的含氮量以及残氯量的影响,实验结果列于表 2。

表 2 中 A3、A4、A5 反映了在其它条件相同时不同反应温度-时间的影响。同样, A6、A7、A8, A7、A9、A11, A2、A5、A11 分别反映了不同溶剂、胺/氯摩尔比和胺浓度的影响。从生成胺球的元素分析中可以看出 A11 以甲苯为溶剂,胺/氯摩尔比为 4,胺浓度为 30%(重量),先在 20℃ 反应 24 小时再在 70℃ 继续反应 3 小时所得的胺球具有最高的含氮量,较低的残氯量。

表 2 胺化反应条件对胺球质量的影响

编 号	反应温度(°C)/ 反应时间(小时)	溶 剂	胺/氯摩尔比	胺浓度(%重量)	胺球元素分析	
					含氮量(%)	残氯量(%)
A2	20/24 再 70/3	甲苯	4	10	11.43	0.94
A3	100/3	甲苯	4	20	11.85	0.41
A4	20/24	甲苯	4	20	12.05	0.80
A5	20/24 再 70/3	甲苯	4	20	12.47	0.75
A6	同上	二氧六环	6	溶剂体积同 A ₇	12.62	0.81
A7	同上	甲苯	6	30	12.79	0.63
A8	同上	苯	6	溶剂体积同 A ₇	12.42	0.78
A9	同上	甲苯	2.5	30	12.18	0.77
A11	同上	甲苯	4	30	12.81	0.54

若每一个氯原子被一个二乙烯三胺分子取代,所得胺球的理论含氮量应为 18.24%,但表 2 所列实际含氮量皆低于此值很多,残氯量又很少(<1%),说明胺分子上有不止一个氨基与氯原子进行了取代,发生了附加交联。

用 A11 的反应条件进行了四种胺的胺化反应,结果见表 3。随着胺分子内氨基数增加,虽生成胺球的含氮量逐步增大,但由氯变为胺的功能基摩尔转化率却逐渐降低,附加交联率随之逐步增大。

表 3 胺化反应中不同胺的影响

编 号	胺 别	每个胺分子 中的氨基数	胺球元素分析		功能基摩尔 转化率*(%)	附加交联 率**(%)
			含氮量(%)	残氯量(%)		
A10	乙二胺	2	11.25	0.53	69.7	30.3
A11	二乙烯三胺	3	12.81	0.54	58.9	41.1
A12	三乙烯四胺	4	13.34	0.71	49.1	50.9
A13	四乙烯五胺	5	13.94	1.39	45.5	54.5

* 由-Cl 转化为 $-(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, $m = 1, 2, 3, 4$

** 100%-功能基摩尔转化率

用包括前报方法^[1]制取的大孔型伯胺球在内的五种胺球进行二硫代羧化反应, 所得 DTC 树脂的分析结果列于表 4。数据表明, 随着胺分子中氨基数增加, 生成的胺球的氨基含量是增加的。但另一方面由于胺球内附加交联程度的增大使得反应的空间障碍增大, 而且分子中不能起二硫代羧化反应的叔胺结构也增多, 因此由氨基变为 DTC 基的摩尔转化率逐步下降。这种变化趋势导致产物的含硫量由缓慢增加最后变为下降。产物对 Cu^{2+} 的实测吸附容量除开伯胺球相应的 DTC 树脂外是逐步下降的。这是因为附加交联的增加束缚了配位基的取向, 也阻碍了金属离子的迁移, 使得它们之间不易形成适合螯合的空间位置的缘故。

表 4 不同胺球二硫代羧化反应*的结果

编 号	胺 别	胺球含氮量(%)	DTC 树脂含硫量(%)	功能基摩尔转化率**(%)	DTC 树脂吸附容量(毫摩尔 Cu^{2+} /克)
D1	氨	7.51	19.59	81.4	2.10
D2	乙二胺	11.25	21.19	60.9	2.14
D3	二乙烯三胺	12.81	21.67	55.3	1.91
D4	三乙烯四胺	13.34	22.27	55.3	1.37
D5	四乙烯五胺	13.94	19.83	44.6	1.07

* 醇钠-乙醇(1)法 CS_2 /氨基摩尔比 2.5, 在 20°C 反应 24 小时, 再加醇钠溶液在 60°C 反应 12 小时

** 由氨基转化为 NCSSNa 和 -NHCSSNa

综上所述可得出结论: 采用乙二胺作为胺化剂对于制取吸附容量较大的 DTC 树脂是最适合的。

2. 二硫代羧化反应中影响 DTC 树脂质量的诸因素

氨二硫代羧酸盐通常是由胺和二硫化碳在碱性条件下以醇或水为介质反应制得的^[1]。在参考他人^[8,9,15]工作及前报^[1]基础上拟定了反应条件, 用由乙二胺制得的胺球, 以不同碱和介质组合的五种二硫代羧化方法进行了比较, 所得 DTC 树脂的含硫量及对 Cu^{2+} 的吸附容量列于表 5。由表 5 可见, 用醇钠-乙醇(1)法及氢氧化钠-水法所得产物的含硫量和吸附容量较高。醇钠-乙醇(2)法与 Saegusa 等的方法^[9]大致相仿, 而醇钠-乙醇(1)法则是我们进一步的改进的方法。主要差别在于加入醇钠溶液后的加热。在胺球与二硫化碳反应后, 部份氨基与生成的氨二硫代羧酸形成内盐^[15], 醇钠的加入可使这部份氨基向氨二硫代羧基转化。醇钠-乙醇(1)法由于提高了反应温度而促进了这种转化, 因此, 显著地提高了产物的含硫量和吸附容量。

由乙二胺制得的胺球用醇钠-乙醇(1)法进行二硫代羧化反应, 进一步探索试剂的摩尔比、反应温度、反应时间对产物的含硫量及吸附容量的影响, 结果示于图 1、图 2 和表 6。

图 1 中 CS_2 /氨基摩尔比提高到 3 以后, 产物的含硫量与吸附容量不再继续增加, 摩尔比 3 是最佳的。

图 2 中的反应温度系指加入醇钠溶液后升高的温度。在 65°C 时曲线出现了最高点。

表 5 不同二硫代羧化方法所得树脂性能的比较

编号	方法	反应条件	参考文献	DTC 树脂分析	
				含硫量(%)	吸附容量 (毫摩尔 Cu ²⁺ /克)
D6	醇钠-乙醇(1)	氨基:CS ₂ :NaOC ₂ H ₅ = 1:3:1.4 (摩尔比,下同);树脂用乙醇溶胀,加CS ₂ 后20℃、24小时,再加醇钠乙醇溶液,60℃、12小时		23.22	2.18
D10	醇钠-乙醇(2)	氨基:CS ₂ :NaOC ₂ H ₅ = 1:2.5:0.9,树脂用乙醇溶胀,加CS ₂ 后60℃、12小时,再加醇钠乙醇溶液,20℃、24小时	9	14.35	1.02
D7	氢氧化钠-水	氨基:CS ₂ :NaOH = 1:3:3,树脂经NaOH水溶液浸泡,加CS ₂ 后50℃、36小时	8	23.10	2.13
D8	不加碱-乙醇	氨基:CS ₂ = 1:3,树脂经乙醇溶胀,加CS ₂ 后20℃、36小时	15	11.71	1.47
D9	吡啶-异丙醇	氨基:CS ₂ :吡啶=1:4.8:2.6,树脂加入CS ₂ 、吡啶、异丙醇,室温21天	11	11.85	0.96

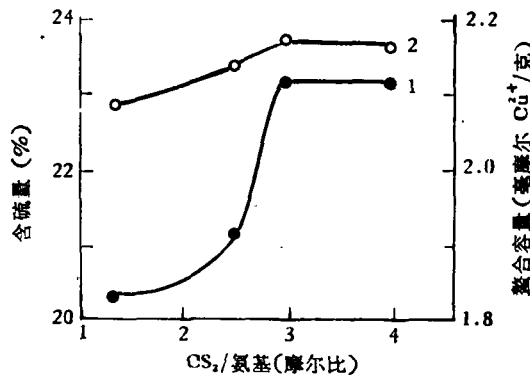


图 1 二硫代羧化反应中二硫化碳加入量的影响

1) 含硫量; 2) 吸附容量;其它条件同表 4

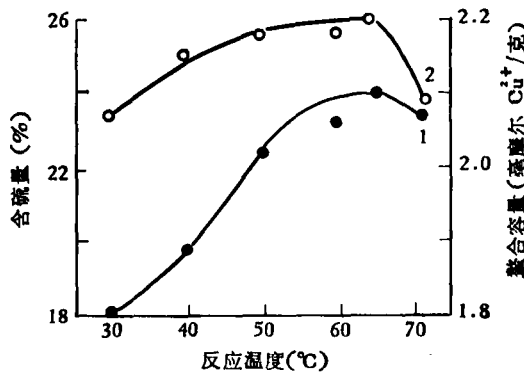


图 2 二硫代羧化反应中反应温度的影响

1) 含硫量; 2) 吸附容量; CS₂/氨基摩尔比等于 3, 其它条件同表 4

表 6 表明总反应时间以 18 小时为最好。由图 2、表 6 可知,过高的反应温度和过长的反应时间导致 DTC 树脂的含硫量和吸附容量略有降低。这可能是由于在较高温度下二硫化碳部份逸散,降低了试剂实际用量的摩尔比或在长时间反应中有微量的树脂分解。

表 6 二硫化碳反应*中反应时间的影响

编 号	反应时间(小时)			DTC 树脂分析	
	加醇钠前	加醇钠后	总 时 间	含硫量(%)	螯合容量(毫摩尔 Cu ²⁺ /克)
D17	3	3	6	23.59	2.24
D19	9	9	18	24.15	2.33
D20	12	12	24	24.08	2.20
D13	24	12	36	24.08	2.20

* CS₂/氨基摩尔比等于 3, 加醇钠溶液后 65°C

3. DTC 树脂的性能

以乙二胺为胺化剂,采用上述胺化、二硫化碳化的较佳条件合成的 DTC 树脂,其合成转化率及一般性状列于表 7。对此树脂的螯合性能作了测试。

图 3、4 为 pH 对树脂吸附能力的影响。由图 3 可见,在本文实验条件下树脂对 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 的吸附率在 2—7.5 的较宽 pH 范围内皆高达 98—100%。图 4 表明 pH4—5.5 时树脂对 Hg²⁺ 的吸附量大于 4 毫摩尔 Hg²⁺/克,当 pH < 4 时吸附量明显下降。

DTC 树脂对 Cu²⁺ 的吸附速率示于图 5。吸附时间 2 小时时对 Cu²⁺ 的吸附量已超过树脂吸附容量的一半,24 小时时达到 95.5%。

表 7 DTC 树脂的合成转化率及一般性状

胺球含氮量 (%)	胺化转化率* (%)	DTC 树脂含硫量 (%)	二硫化碳转化** (%)	DTC 树脂一般性状			
				外 观	粒度(目)	湿视密度 (克/毫升)	湿真密度 (克/毫升)
11.25	69.7	24.15	74.4	黄色珠体	30—60	0.40	1.47

* 由 -Cl 转化为 -NHCH₂CH₂NH₂ 的功能基摩尔转化率

** 由氨基转化为 $\left\{ \begin{array}{l} \text{NCSSNa} \\ \text{和-NHCSSNa} \end{array} \right.$ 的功能基摩尔转化率

表 8 是 DTC 树脂对 Hg²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 的吸附容量。数据表明由乙二胺合成的 DTC 树脂比长链的多乙烯多胺 DTC 树脂有更高的吸附容量。本文还采用了大孔型氯甲基化聚苯乙烯珠体为原料且在较佳的合成条件下制得 DTC 树脂,而 Saegusa 等^[1]采用的是由于水解不可能彻底而在部份氨基上尚残留有乙酰基的长链多乙烯多胺为原料,且可能未在最佳条件下制取 DTC 树脂。因此本文的 DTC 树脂对 Hg²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺ 的吸附容量与 Saegusa 等的相比,分别提高了 1.6—3.8 倍。

4. 红外光谱分析

图 6 为相应的氯甲基化聚苯乙烯珠体、胺球、DTC 树脂以及与 Cu²⁺ 螯合后的 DTC

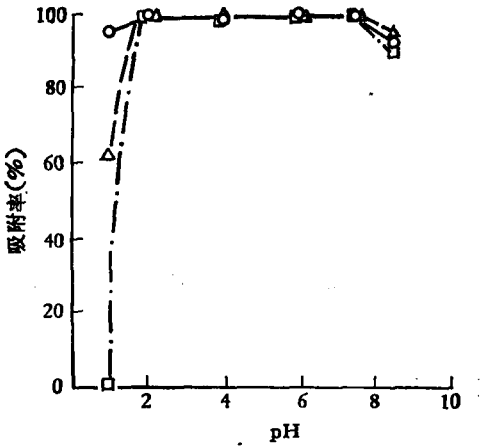


图 3 pH 对吸附百分率的影响
○) Cu²⁺; △) Cd²⁺; □) Zn²⁺。

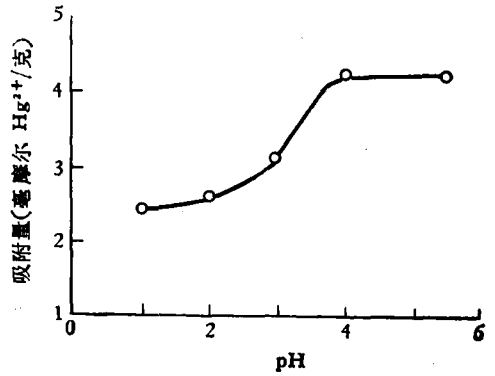


图 4 pH 对 Hg²⁺ 吸附量的影响

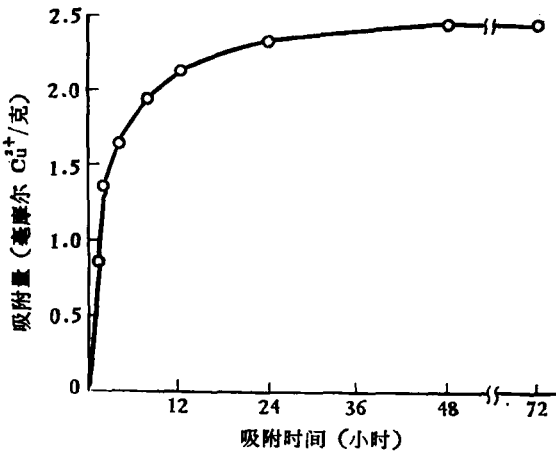


图 5 DTC 树脂对 Cu²⁺ 的吸附速率

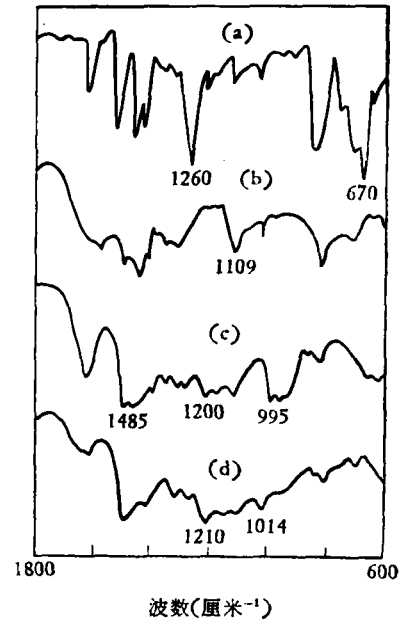


图 6 相应的各种树脂的红外光谱图
(a) 氯甲基化聚苯乙烯珠体; (b) 胶球;
(c) DTC 树脂; (d) 与 Cu²⁺ 螯合后的 DTC 树脂。

树脂的红外光谱图。它定性地证实了合成及螯合过程中各种功能基的变化。图 6(a) 中

表 8 DTC 树脂对几种重金属离子的吸附容量

重金属离子		Hg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
吸附容量 (毫摩尔离子/克)	本文	4.40	2.44	1.77	1.36
	Saegusa 等	1.44	0.91	—	0.28

670 厘米⁻¹处 C—Cl 键强吸收峰及 1260 厘米⁻¹处因与 Cl 邻近而加强的 CH₂ 非平面摇摆振动吸收峰在 (b) 中已大为削弱或基本消失, 说明苄基氯已基本消失。 (b) 中 1109 厘米⁻¹处的特征峰应是 C—N 伸缩振动峰, 表明了胺的引入。 (c) 中新出现的 1200 厘米⁻¹ (属于 C=S) 和 1485、995 厘米⁻¹ (属于 N—C=S) 处的特征峰表明了二硫代羧基的形成。在 (d) 中由于形成螯合, 除 1485 厘米⁻¹处不大明显外, 其它两个峰皆出现了十余个波数的蓝移。

致谢 氯甲基化聚苯乙烯珠体由南开大学化学系提供, 含硫量由浙江省化工研究所、红外光谱由浙江省卫生实验院测定, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Thorn, G. A. and Ludwig, R. A., "The Dithiocarbamates and Related Compounds", Elsevier, New York, (1962).
- [2] Hulanicki, A., *Talanta*, **14**, 1371(1967).
- [3] 大河原信, 化学增刊(日), **77**, 23 (1978).
- [4] Leyden, D. E., et al., *Anal. Chim. Acta*, **84**, 97(1976).
- [5] Chow, F. K. and Grushka, E., *Anal. Chem.*, **50**, 1346(1978).
- [6] Minagawa, K., et al., *Anal. Chim. Acta*, **115**, 103(1980).
- [7] Yamagami, E., et al., *Analyst*, **105**, 491(1980).
- [8] Kobayashi, N. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **15**, 329(1977).
- [9] Saegusa, T., et al., *Polym. J.*, **10**, 403(1978).
- [10] 钱庭宝、李春荣、王补森、朱端慧、宋福云、何炳林, 化学试剂, 193 (1981).
- [11] 陈义镛、顾振福, 化学试剂, 214 (1980).
- [12] 江川博明ら、工業化学雜誌(日), **74**, 772, 1026 (1971).
- [13] 许景文, 化学世界, 551 (1958).
- [14] Shambhu, M. B., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 525(1977).
- [15] Barnes, J. H. and Esslemont, G. F., *Makromol. Chem.*, **177**, 307(1976).

PREPARATION AND PROPERTIES OF MACRO-POROUS CHELATE RESINS OF CROSSLINKED POLYSTYRENE BEARING DITHIOCARBOXYLATED POLYETHYLENE POLYAMINES

Chen Yiyong and Gu Zhenmei

(Department of Chemistry, Hangzhou University)

ABSTRACT

The title resins (DTC resins) with high adsorption capacity were prepared. The influences of various reaction conditions of amination and dithiocarboxylation were examined. The adsorption capacities of the produced DTC resin for Hg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ are 4.40, 2.44, 1.77, 1.36 mmol ion/g respectively. It is highly effective in collecting traces of heavy metal ions in water over a wide pH range. The conversion of functional groups were confirmed by IR-spectra and elemental analysis.