

含有多甘醇、多甘醇单醚功能基的树脂的合成及其对贵金属离子的吸附性*

陈义镛 戴振帮

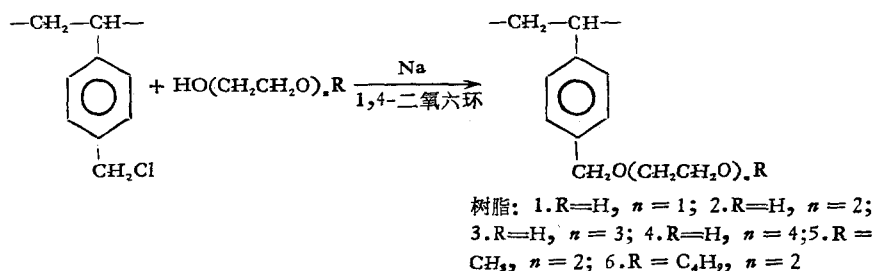
(杭州大学化学系)

摘 要

合成了六种含有乙二醇、多甘醇及多甘醇单醚功能基的树脂。树脂的功能基转化率达93.4—97.5%。树脂2—6对Au(III)的吸附率达90—100%，对Pt(IV)为40—50%，但对共存的Pd(II)、Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺等离子甚少吸附。六种树脂的吸金容量在226.3—93.8 mg Au(III)/g树脂之间。被吸附的金可用3%硫脲-1N盐酸溶液洗脱。洗脱率达95.8%以上。

关键词 多甘醇、多甘醇单醚、螯合树脂、贵金属离子、金

前曾报道了一些功能性树脂的合成及其对贵金属离子的吸附性^[1-3]。二丁基卡必醇C₄H₉O(CH₂CH₂O)₂C₄H₉是优良的金萃取剂^[4-6]。关于含有分子量较大的聚环氧乙烷及其衍生的功能基的树脂^[7-10]、同一苯环上连有二个多甘醇甲醚的树脂^[11]及其对碱金属、碱土金属等离子的吸附性已见报道，三甘醇甲醚树脂作为相转移催化剂也见报道^[12]。本文报道按下列反应式合成的六种分子量较小的含有乙二醇、多甘醇及多甘醇单醚功能基的树



脂,并研究了树脂对贵金属离子的选择吸附性。

实 验 部 份

1. 树脂1—6的合成

试剂: 大孔型氯甲基化聚苯乙烯珠体(简称氯球),交联度6% DVB,含氯量21.65%。乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二甘醇单甲醚、二甘醇单丁醚皆c. p.级,用无水MgSO₄干燥,重蒸。

* 国家自然科学基金资助课题,本刊于1987年2月11日收到。

称取 5 g 氯球, 用 30 ml 1,4-二氧六环充分溶胀后, 按一定比例加入乙二醇、或多甘醇或多甘醇单醚的醇钠溶液。加入少量 KI 作催化剂, 100℃ 搅拌 30 h, 冷却后依次用温水、甲醇、丙酮和乙醚洗净树脂。50℃ 真空干燥。当 $R = H$, $n = 1-4$ 时, 试剂摩尔比 $Cl:Na:HO(CH_2CH_2O)_nR$ 为 1:1.5:10; 当 $R = CH_3$, C_4H_9 , $n = 2$ 时, 为 1:1.5:5。

2. 树脂 1—6 对贵金属离子选择吸附性的测定

准确称取同种树脂六份, 每份 100mg, 分别置于具塞锥瓶中。加入 25ml 含 $Au(III)$ 、 $Pt(IV)$ 、 $Pd(II)$ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 各 1.00 mg, 酸度分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6 N 盐酸的混合标准溶液。15℃ 恒温振荡 8h。Au(III)、Pd(II)、Pt(II) 皆用萃取显色法测定, 显色剂和测定用波长 λ 依次分别为孔雀绿、620 nm, 二苄基二硫代乙二酰胺 (DDO)、450 nm, 溶液中残留 $Pt(IV)$ 先用 $SnCl_2$ 还原成 $Pt(II)$, 而后用 DDO 显色, 520 nm 测定。其他金属离子用原子吸收光谱法测定之。

结果与讨论

1. 树脂的合成

(1) 溶剂的选择 1,4-二氧六环、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砆都是极好的溶剂, 树脂 5 的功能基转化率均大于 96.6%。另一方面, 不加二甘醇单甲醚的对照试验表明, 反应 30h 后的氯球, 残氯仍高达 20.88%; 而且红外光谱中氯球原有的 $670cm^{-1}$ 处 C—Cl 键强吸收峰及 $1260cm^{-1}$ 处因 Cl 邻近而加强的 CH_2 非平面摇摆振动吸收峰依然存在^[3],

表 1 溶剂对树脂 5 功能基转化率的影响*

溶 剂	反应温度(℃)	残氯量(%)	功能基转化率(%)
1,4-二氧六环	100	<0.50	>96.6
N,N-二甲基甲酰胺	100	<0.50	>96.6
二甲亚砆	100	<0.50	>96.6
四氢呋喃	回流温度	1.23	91.7
苯	回流温度	5.19	67.7
1,2-二氯乙烷	回流温度	19.35	7.3
氯仿	回流温度	20.15	4.7

* $Cl:Na:HO(CH_2CH_2O)_2CH_3 = 1:1.5:5$ (摩尔比), 反应时间 30 h

而 $3400cm^{-1}$ 也无明显的羟基峰出现, 这都说明了在此反应条件下, 氯球中的一 CH_2Cl 很难发生会形成 $-CH_2OH$ 的水解反应。这与前文^[3]证实的氯球即使在强碱、相转移催化剂存在下, 也难以水解的结论也是一致的。而且当速率快的 Williamson 醚合成反应与本来就难以进行的水解反应相竞争时, 则使水解副反应更难发生。又 1,4-二氧六环对树脂溶胀性好, 且易溶于水, 树脂水洗等后处理方便。鉴于上列诸因素, 故本文选用它为溶剂。

(2) 试剂摩尔比对树脂功能基转化率的影响 由表 2、图 1 知, 当试剂摩尔比为 $Cl:Na:HO(CH_2CH_2O)_2CH_3 = 1:1.5:5$ 时, 残氯量已低于 0.5%, 功能基转化率已高于 96.6%。再增加 $HO(CH_2CH_2O)_2CH_3/Cl$ 、 Na/Cl 的值, 树脂 5 的残氯量和功能基转化率无变化。

(3) 反应温度对树脂功能基转化率的影响 由图 2 知, 反应温度在 50—90℃ 之间,

表2 金属钠的用量对树脂功能基转化率的影响*

Na/Cl (摩尔比)	1	1.5	2	2.5
残氯量(%)	0.63	<0.50	<0.50	<0.50
功能基转化率(%)	95.7	>96.6	>96.6	>96.6

* $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3/\text{Cl} = 10$ (摩尔比), 1, 4-二氧六环, 100°C , 30h

树脂 5 的功能基转化率受温度的影响甚显著; $90-100^\circ\text{C}$ 之间, 影响已不明显。 100°C 时, 树脂 5 的残氯量已低于 0.50% , 功能基转化率已高于 96.6% 。

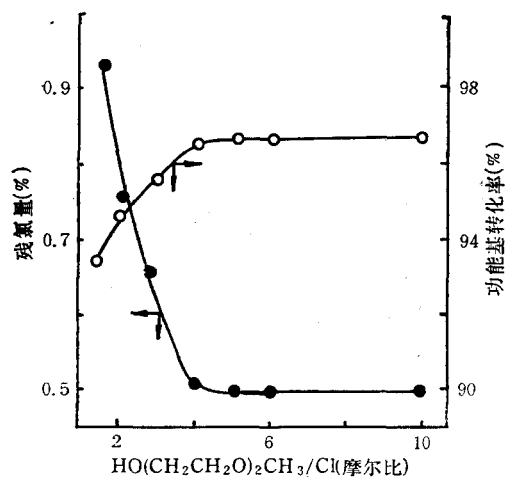


图1 试剂摩尔比对树脂 5 功能基转化率的影响
1, 4-二氧六环, 100°C , 30h

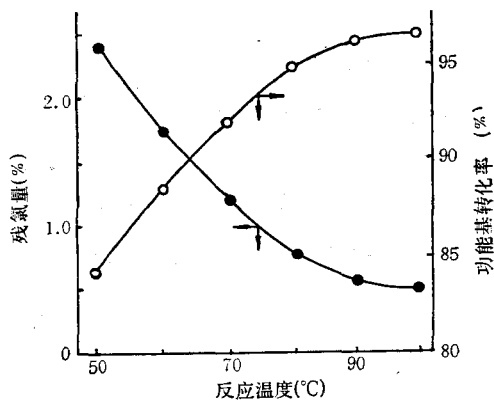


图2 反应温度对树脂 5 功能基转化率的影响
 $\text{Cl}:\text{Na}:\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 = 1:1.5:5$ (摩尔比) 1, 4-二氧六环, 30h

(4) 反应时间对树脂功能基转化率的影响 由图 3 知, 反应温度 100°C , 反应时间 20h 时, 树脂 5 残氯量降至 0.50% 以下; 30h, 残氯量为 0.36% , 功能基转化率为 97.5% 。反应温度 70°C , 反应时间 40h, 则树脂 5 残氯量为 0.75% , 功能基转化率为 94.8% 。

(5) 树脂的红外光谱分析 $670, 1260\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是氯甲基化聚苯乙烯中的一 CH_2Cl 特征峰^[13]。在树脂 1—6 中这两峰消失, 说明苄氯的反应相当彻底; 在 1100cm^{-1} 附近新出现的强吸收峰是一 CH_2OCH_2 —脂肪族醚键的特征峰。而树脂 1—4 还出现 3450cm^{-1} 的羟基特征峰。而树脂 5、6 在 $1470, 2880, 2950\text{cm}^{-1}$ 处出现 CH_3 的特征峰。红外光谱证实了树脂 1—6 的结构。

2. 树脂对金属离子的吸附性与洗脱性

(1) 树脂对金属离子的选择吸附性 在 $1-6\text{N HCl}$ 酸度范围内, 树脂 2—6 对 Au(III) 皆有极好吸附性, 吸附率为 $90-100\%$; 对 Pt(IV) 为 $40-50\%$; 对共存的 Cu^{2+} 、 Pd(II) 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 仅为 $0-15\%$ 。树脂 5 对金属离子的选择吸附性极具代表性, 因为树脂 2、3、4、6 的诸曲线图形与图 5 极相似。树脂 1 可能由于侧基太短的原因, 对

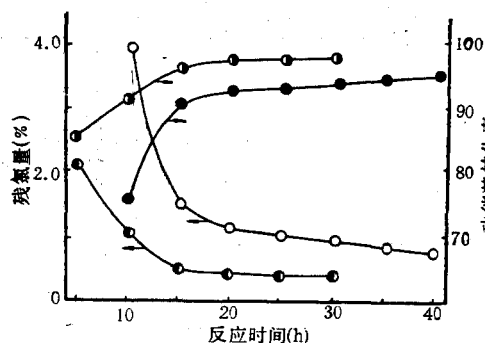


图3 反应时间、反应温度对树脂功能基转化率的影响

$\text{Cl}_2:\text{Na}:\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3 = 1:1.5:5$ (mol比),
二氧六环; 反应温度: ●、○ 70°C; ○、● 100°C

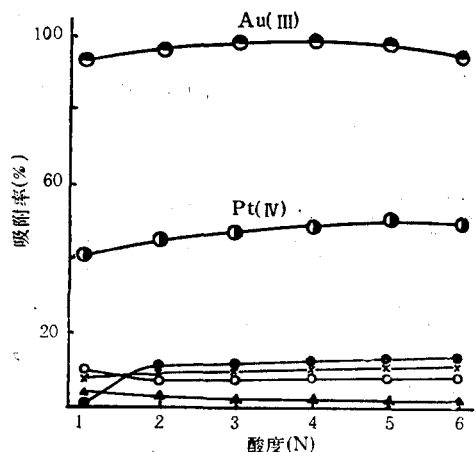


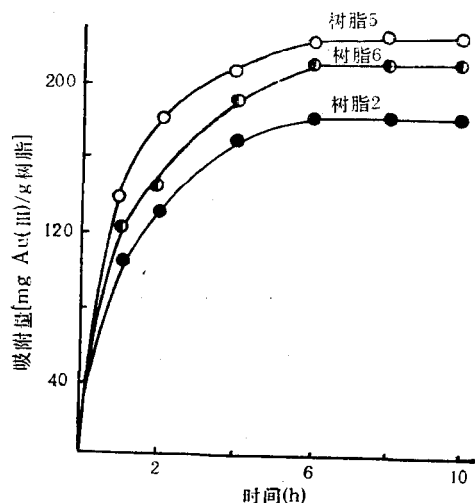
图4 树脂5对金属离子的选择吸附性

● Ni^{2+} ; × Cd^{2+} ;
○ $\text{Pd}(\text{II})$; ▲ Cu^{2+}

$\text{Au}(\text{III})$ 的吸附率仅为 30—60%。因此, 利用树脂 2—6 使 $\text{Au}(\text{III})$ 与 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子的分离是可能的。

(2) 树脂的吸附容量、分配系数^[3]和吸附速率 树脂的分配系数按下式计算:

$$\text{分配系数 } K_d = \frac{\text{树脂相中金属离子重量 (g)}}{\text{溶液中金属离子重量 (g)}} \times \frac{\text{溶液的体积 (ml)}}{\text{树脂的重量 (g)}}$$

图5 树脂吸附金属离子 $\text{Au}(\text{III})$ 的速率曲线

树脂 100 mg; 6N 盐酸 50 ml; 含 $\text{Au}(\text{III})$ 53.21 mg, 25°C 振荡

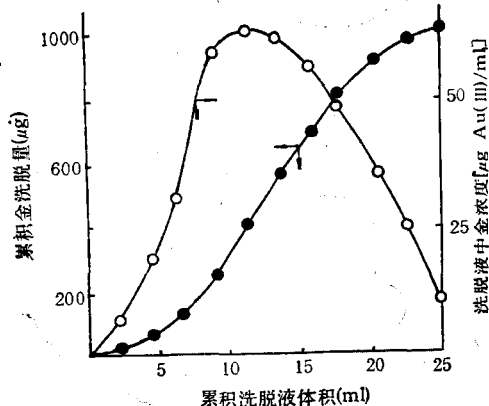


图6 吸附在树脂5上金的洗脱曲线

树脂床: $\phi 0.7 \times 5 \text{ cm}$, 1.00 mg $\text{Au}(\text{III})$; 洗脱剂: 3% 硫脲-1N 盐酸; 流速: 2—3 ml/min

$T_{1/2}$ 是指树脂吸附金属离子达到饱和吸附量一半所需的时间, 反映了吸附速率。

由图 5、表 3 知, 在这六种树脂中, 树脂 5 具有最高的金吸附容量 [226.3 mg $\text{Au}(\text{III})$]/g

表 3 树脂 1—6 的金吸附容量、分配系数及 $T_{1/2}$

树 脂*	吸附容量 [mgAu(III)/g 树脂]	分配系数 (ml/g)	$T_{1/2}$ (h)	溶液酸度(N)
1	93.8	50.4		6.0
2	181.0	287.2	0.90	6.0
3	189.4	294.0	0.55	5.0
4	210.0	344.6	0.40	5.0
5	226.3	371.3	0.45	6.0
6	207.5	328.0	0.65	6.0

* 树脂 100 mg, 6.0 N (或 5.0 N) 盐酸 50ml, 含 Au(III) 53.21 mg, 25℃ 振荡 8 h

树脂 5], 最高的分配系数 ($K_d = 371.3$ ml/g) 和较低的 $T_{1/2}$ 值 (0.45 h). 因此, 在这六种树脂中以树脂 5 为最佳。

(3) 吸附在树脂 5 上 Au(III) 的洗脱性 由图 6 知, 吸附在树脂 5 上的 Au(III) 可以用 3% 硫脲-1 N 盐酸溶液为洗脱剂洗脱。当洗脱液的体积为 25 ml 时, 洗脱率已达到 95.8%。若再增加洗脱剂的用量, Au(III) 的洗脱率还可进一步提高。因此, 3% 硫脲-1 N 盐酸溶液是吸附在树脂 5 上的金的有效洗脱剂。

在相同的实验条件下, 吸附在端基为甲氧基的树脂 5 上的 Au(III) 要比吸附在端基为羟基的树脂 4 上的 Au(III) 更容易用上述洗脱剂所洗脱。

致谢 树脂含氯量、含氧量由中国科学院上海有机化学研究所测定, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 陈义镛 华放 吴小彬, 高分子通讯, 1985, (5), 355.
- [2] 陈义镛 朱东伟 汪镔, 高等学校化学学报, 1986, 7(8), 732.
- [3] 陈义镛, 朱东伟, 高分子学报, 1987, (2), 131.
- [4] 长沙矿冶研究院, 金川有色金属公司, 有色金属, 1984, (1), 64.
- [5] Rimmer, B. F., *Chem. Ind.*, 1974, (2), 63.
- [6] Morris, D. F. C. and Khan, M. A., *Talanta*, 1968, 15(11), 1301.
- [7] Noriaki, Y. and Masuhiko, T., *Japan Kokai* 78 79, 986.
- [8] Fujita, H. Yanagida, S. and Okahara, M., *Anal. Chem.*, 1980, 52(6), 869.
- [9] Warshawsky, A., 1981, *Brit.*, 1, 590, 139.
- [10] Warshawsky, A., Kalir, R., Deshe, A., Berkovitz, H. and Patchornik, A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101 (15), 4249.
- [11] Jaycox, G. D., Sinta, R. and Smid, J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20(6), 1629.
- [12] Mackenzie, W. M. and Sherrington D. C. *Polymer*, 1980, 21, 791.
- [13] Chen Yiyong and Gu Zhenmei, *Polymer Communications*, 1983, (2), 152.

SYNTHESES OF CROSSLINKED POLYSTYRENE BEADS BEARING POLYETHYLENEGLYCOL AND THEIR MONOETHERS AND STUDIES ON THEIR CHELATING PROPERTIES FOR NOBLE METAL IONS

CHEN Yiyong and DAI Zhentao

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

ABSTRACT

Six kinds of macroporous crosslinked polystyrene beads bearing ethylene glycol, polyethyleneglycol and their monoethers have been prepared. These resins are made from chloromethylated polystyrene beads, the glycols and their monoethers. In the optimum conditions, the percentages of conversion of chlorine atom into the ether groups are between 93.4—97.5%. These resins can adsorb gold ion Au(III) selectively from aqueous hydrochloric acid solution in the presence of Pd(II), Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ions. The adsorption capacities of these resins are between 226.3—93.8 mg Au(III)/g resin. The adsorbed gold ion can be eluted to 95.8% by 3% thiourea-1 N hydrochloric acid solution used as an eluent.

Key words Polyethylene glycol, Polyethylene glycol monoether, Pseudo crown ether Chelate resin, Gold, Noble metal ion, Adsorption