

螯合树脂研究

V. 巯基胺型螯合树脂的合成及其吸附性能*

徐羽梧 杨 杰 董世华

(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

本工作探索了一种合成巯基胺型螯合树脂的新方法。用环硫氯丙烷与多乙烯多胺作用只经一步反应,即可制得交联型巯基胺树脂,树脂中的配位原子氮和硫的含量较高,对贵金属离子金、银、钯具有良好的吸附性能。

关键词 螯合树脂、巯基胺树脂、环硫氯丙烷、多乙烯多胺、吸附剂、贵金属、开环聚合

螯合树脂是一类多配位型高聚物,能通过功能基与金属离子形成环状螯合物。五员或六员环状螯合物比相应的单齿配位体络合物,具有更高的稳定性,此现象称为螯合效应。不同种类的功能基对不同金属离子的螯合效应不同,从而使其络合选择性有显著差别。由于螯合树脂与金属离子的络合,同时形成离子键与配价键,即把离子交换与络合反应结合在一起,因此螯合树脂比普通离子交换树脂对金属离子具有更高的吸附能力和吸附选择性,它们能从稀溶液中几乎定量地吸附某些金属离子,在分离、富集和回收微量金属离子方面显示出优异的性能,故在分析、冶金、水质处理和海洋资源利用等领域都有广泛的应用价值^[1]。

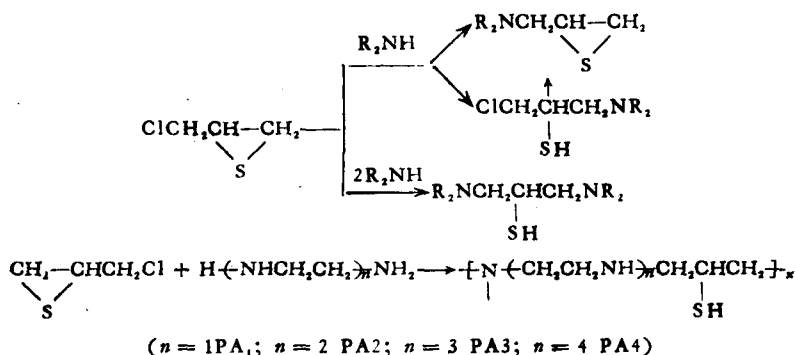
高分子螯合剂中,过去研究得较多的是亚胺二羧酸型(EDTA型)树脂,它在分离、富集碱土金属以及第一系列过渡元素方面已取得实际应用。但用于吸附贵金属方面的螯合树脂则研究得较少,商品化的更是为数不多。由于贵金属如金、银、钯、铂、铑、铱等用途甚广,但价格昂贵。因此,研制对贵金属离子具有高的吸附容量和选择性的螯合树脂在理论上和经济上均有重要意义。

据文献报道,含有氮硫配位原子的螯合树脂对贵金属离子具有良好的吸附性能。因为,贵金属离子多属软酸或中间酸而有机硫和氮化合物则具有软碱或中间碱的性质,按照软硬酸碱理论,它们易形成较稳定的螯合物。Myasoedova等^[2]报道的以交联聚苯乙烯为载体的3(5)-甲基吡啶树脂和8-巯基喹啉树脂在分离、富集金、银、铂、钯等元素方面具有优良的性能^[3];Korster等^[4]报道的异硫脲型树脂对金、钯等的吸附容量颇高(1.1g金/g树脂,0.218g钯/g树脂),陈义镛等^[5]用此类树脂回收电镀废液中的金,每克树脂可回收

* 本文曾在1985年全国高分子学术论文报告会上宣读;1986年5月14日收到。

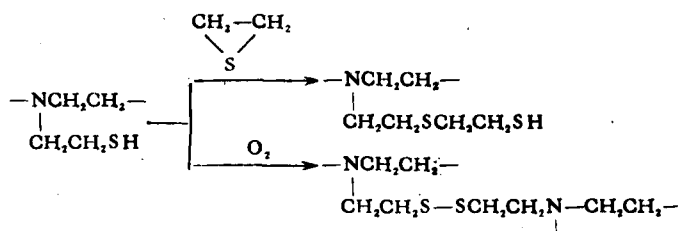
表 1 巯基胺型树脂的合成

类别	多乙烯多胺			环硫氯丙烷		产量 (g)	产率 (%)	S(%)	N(%)	Cl(%)	SH (mmol/g)	SH/S (%)
	n	(g)	(mol)	(g)	(mol)							
PA1	1	5.52	0.092	10	0.092	8.0	52	28.95	14.24	0	3.8	42.0
PA2	2	9.48	0.092	10	0.092	9.5	48.8	23.16	13.08	0.48	3.9	53.9
PA3	3	13.3	0.092	10	0.092	13.5	57.9	18.21	16.02	0.23	3.11	54.7
PA4	4	17.4	0.092	10	0.092	17.9	60.2	13.57	16.75	0.24	2.39	56.4



除上列反应外还生成一定量的聚合物。当环硫氯丙烷与伯胺反应时,只得到聚合物。

我们利用上述反应的特点,设计了用环硫氯丙烷与多乙烯多胺直接反应合成交联型巯基胺树脂的方法。环硫氯丙烷是双官能团单体,它与多乙烯多胺反应一方面开始生成巯基,另一方面进行脱氯化氢的反应缩合扩链,最后生成交联聚合物。看来开环与缩聚反应是同时进行的。从表 1 可见,树脂中的硫只有 42—56% 以巯基形式存在,其余部分可能以硫醚及二硫键的形式存在。Saegusa^[13] 在用多乙撑亚胺树脂与环硫乙烷反应时除生成巯基外,还有部分的硫醚型接枝聚合物以及小量的自聚物。另外,树脂在空气中高温下还可能被氧化产生二硫键。



因此,环硫氯丙烷与多乙烯多胺反应是比较复杂的。为了制得巯基含量较高的树脂,我们采取了适当的反应条件并得到如下结果:(1) 反应在溶液中和低温下进行 由于此反应剧烈放热,反应初期必须在冰浴中进行。待大量凝胶出现后再逐渐升温至 70℃ 反应若干小时,使缩聚反应趋于完全。体系中加入溶剂一则易于散热,二则可避免凝胶过早出现,将氯原子包埋,使反应不完全。如不使用溶剂则常引起爆聚。用干燥氮气保护反应体系,以免巯基在较高温度时被氧化。(2) 控制适当的配料比 关于环硫氯丙烷与多乙烯多胺的用量比,我们曾进行过几种配方的实验。例如,当乙二胺与环硫氯丙烷的摩尔用量

比为 1:1 时所得树脂中巯基含量较高 (3.23mmol/g), 当摩尔比为 0.5:1 和 0.7:1 时, 树脂中巯基含量则分别为 2.89 和 2.43mmol/g。所以在合成其它的树脂时, 均采用等克分子比进行反应。(3) 滴加方式 实验中采用将环硫氯丙烷滴加到多乙烯多胺溶液中进行反应, 从而较长时间内保持胺的过量, 这样可以增加环硫氯丙烷与胺反应的几率避免环硫氯丙烷的自聚和聚硫醚接枝共聚物的生成, 从而有利于树脂中巯基含量的提高。(4) 在上述反应条件下, 不同的胺类与环硫氯丙烷在 0℃ 左右, 反应在 0.5—1 小时, 则开始出现凝胶, 出现凝胶所需时间按下列顺序增加: 四乙烯五胺 < 三乙烯四胺 < 二乙烯三胺 < 乙二胺。说明氨基越多(包括伯、仲氨基)交联越容易, 出现凝胶速度越快。(5) 表 1 中可看出, 树脂中巯基含量为 2.39—3.90mmol/g 占总含硫量的 42—56%。说明在树脂中存在一部分硫醚结构。聚合物中氯含量在 0.5% 以下, 与单体中氯含量(32.7%)相比, 说明反应程度是比较高的。从乙二胺到四乙烯五胺(从 PA1—PA4) 树脂中的硫含量及巯基含量逐渐下降, 而氮含量则逐渐上升, 这种变化有一定的规律性。(6) 交联聚合物的产率较低(50—60%), 这可能是由于反应过程中生成部分线型聚合物, 它与反应中放出的氯化氢结成胺盐易溶于水, 在纯化过程中被洗掉之故。(7) 所得聚合物为坚硬且有韧性的无色或浅黄色固体。红外光谱分析, 也证实了树脂中含有巯基, 在 2425cm^{-1} 处出现弱峰为 $-\text{SH}$ 的特征峰; 1624cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 吸收峰; 1384 、 1118 、 1036cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 吸收峰; 826 、 765 、 714 处则为 $\text{C}-\text{S}$ 吸收峰。(8) 用热失重和差热分析测定了树脂的热分解温度。PA1 和 PA3 的热分解温度分别为 172 和 167°C , 说明树脂的热稳定性较好。

2. 树脂的吸附性能

用静态法测定了树脂对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Ag^{+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的吸附容量, 结果(见表 2) 表明, 此类巯基胺型树脂对贵金属离子具有较高的吸附容量。对 Ag^{+} 的吸附容量为 5.2—6.5mmol/g 树脂(即 0.57—0.71g 银/g 树脂), 树脂中硫含量愈高, 其对 Ag^{+} 的吸附容量也愈大。对于 Au^{3+} , 则以 PA2 和 PA3 较好, 最高可达 1.1g 金/g 树脂, 与 Korster 等^[4]报道的异硫脲型树脂的吸附容量相当。对于 Pd^{2+} , 则以 PA3 和 PA4 树脂较好, 吸附容量为 0.32—0.48g 钯/g 树脂, 达到或略超过了 Myasoedova 报道的 8-巯基喹啉型树脂对钯的吸附容量(0.3g 钯/g 树脂)^[1]。可以看出对 Au^{3+} 和 Pd^{2+} 具有较高吸附容量的树脂, 其硫氮含量似应有适当的比例, 而不是硫含量或氮含量越高越好。

用 0.57g PA3 树脂装柱, 将浓度为 1mg/ml 的氯化钯 2N HCl 溶液通过树脂柱。树

表 2 树脂对金属离子的吸附容量 (mmol/g 树脂)

树脂	金属离子		Ag ⁺		Hg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Pd ²⁺		Au ³⁺	
			pH = 7	1NHNO ₃	pH = 5.6	pH = 5.6	pH = 1	2NHCl		2NHCl	
PA1	6.58	3.8	4.43	2.73	0.22	2.74	(292)*	2.03	(400)*		
PA2	5.70	3.9	3.78	2.85	0.34	2.57	(274)	5.66	(1114)		
PA3	5.85	3.11	5.27	3.61	0.26	4.59	(485)	5.22	(1028)		
PA4	5.27	2.39	5.66	3.00	0.36	3.04	(324)	3.55	(700)		

* 括号()中表示 mg 金属/g 树脂。

脂吸附钼后由浅黄色变成棕红色, 待达到饱和吸附后, 用 2N HCl 洗涤。然后用 0.1N HCl-1% 硫脲水溶液淋洗, 氯化钼全部解吸, 树脂又变为浅黄色、收集硫脲-钼络合物溶液配成 1—2N HCl 溶液后再用锌粉(AR)还原, Pd 则以沉淀析出, 经盐酸溶液, 蒸馏水洗涤、干燥, 得 Pd 粉重 0.42 克。吸附后的树脂用 2NHCl 洗涤, 再生。按以上操作第二次吸附、解吸、还原, 得到钼粉 0.43 克, 说明树脂可再生和重复使用。

参 考 文 献

- [1] 陈义镛, 化学试剂, 1980, (3), 136; 1981, (2), 74; 1981, (3), 136.
- [2] Myasoedova, G. V., Antokolskaya, I. I., Shvoeva, O. P., Bolshakova, L. I. and Savvin, S. B., Talanta, 1976, 23, 866.
- [3] 叶率官, 化学试剂, 1980, (4), 200.
- [4] Koster, G. and Schmuckler, G., Anal. Chim. Acta., 1967, 38, 179.
- [5] 陈义镛, 华放, 吴小彬, 高分子通讯, 1985, (5), 355.
- [6] 钱庭宝, 李春荣, 何炳林, 化学试剂, 1981, (4), 193.
- [7] 徐羽梧, 陈正国, 《特殊性能高分子学术论文报告会预印集》, 1984, 139(桂林).
- [8] 陈义镛, 任幸民, 程信良, 寿曼莉, 化学试剂, 1986, 8(2), 80.
- [9] Mitchell, A. B., Mckinley, S. V. and Rakshys, J. W., U. S. Pat. 3,900,451, 1975.
- [10] Parrish, J. R., Chem. Ind., 1956, 8, 137.
- [11] Phillips, R. J. and Fritz, J. S., Anal. Chem., 1978, 50, 1504.
- [12] 江川博明, 城俊喜郎, 前田弘惠, 日本化学会志, 1979, (12), 1760.
- [13] Saegusa, T., Kobayshi, S., Hayashi, K. and Yamada, A., Polym. J., 1978, 10(4), 403.
- [14] Hayakama, K. and Yamakita, M., J. Appl. Polym. Sci., 1977, 21(3), 665.
- [15] Мясоедова, Г. В. Болшакова, Л. И., Швоева, О. Л., и Саввина, Журнал аналит. химии, 1973, 28, 1550.
- [16] Tabushi, I., Tamaru, Y. and Yoshida, Z., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1974, 47, 1455.
- [17] 徐勉懿, 潘祖亭, 谢能泳, 宋宇, 武汉大学学报, (自然科学版), 1983, (3), 59.
- [18] Sander, M., Chem. Review., 1966, 66(3), 297.
- [19] Stewart, T. M., J. Org. Chem., 1964, 29, 1655.

STUDY ON CHELATE RESINS

V. Syntheses of New Chelating Resins by the Reaction of Chloromethylthiirane with Polyethylene Polyamines

XU Yuwu, YANG Jie and DONG Shihua

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

A series of new amino-isopropylmercaptan type crosslinked chelating resins were prepared by the reaction of chloromethylthiirane with polyethylene polyamines

$\text{H}-(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n=1, 2, 3, 4$.

These chelating resins exhibited excellent adsorption properties for the noble metal ions. The adsorption capacities for Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} and Hg^{2+} were 5.3—6.6, 2.0—5.7, 2.6—4.6 and 3.8—5.7 mmol/g-resin respectively.

Key words Chelating resin, Thiol-amino resin, Chloromethylthiirane, Polyethylene polyamine, Absorbent, Noble metal, Ring-opening polymerization