

螯合树脂研究

XXI. 互贯网络型巯基胺型树脂的合成及其性质*

董世华 胡运华 樊林峰 张国晴 徐羽梧

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

摘 要

本工作制备了以大孔交联聚苯乙烯为第一网络, 以由环硫氯丙烷与多乙烯多胺反应而形成的交联聚合物为第二网络的互贯型巯基胺树脂, 并测定了其孔结构. 该互贯型树脂与相应的凝胶型树脂相比, 在酸性介质中膨胀程度小得多, 而对 Ag^+ 、 Au^{3+} 的吸附性能更好. 对 Ag^+ 、 Au^{3+} 的吸附容量分别可达 $432\text{mg Ag}^+/\text{g}$ 和 $553\text{mg Au}^{3+}/\text{g}$. 对 Au^{3+} 的吸附率大于 99%.

关键词 螯合树脂、互贯聚合物网络、孔结构、吸附

贵金属的分离、富集和回收是具有重大经济价值的研究课题, 目前较为新颖和简便的方法之一应属树脂吸附法. 现已报道了许多类型的螯合树脂, 其中以硫、氮为配位原子的巯基胺型树脂^[1]对贵金属离子不但具有很大的吸附容量和吸附率, 而且还具有高的吸附选择性. 由于这类树脂的合成成本低廉以及对贵金属的优良吸附性能, 显示出其美好的应用前景. 但是这类普通凝胶型树脂的内孔径及比表面积小, 对贵金属离子的吸附和解吸速率很慢, 一般需 8 小时以上才能达到吸附饱和. 其次, 这类凝胶型树脂在使用时, 随着介质的酸碱度的变化而发生严重的体积胀缩现象, 引起由其填充的树脂柱产生沟流现象, 严重降低了其吸附效率和使用的重复性. 此外, 还因其机械强度较差, 一定粒度的树脂, 由于使用中的胀缩而引起颗粒破碎而导致树脂柱堵塞现象. 以上缺点限制了这类凝胶型树脂的实际应用.

近 20 多年来发展起来的互贯网络型树脂具有高吸附容量, 高吸附选择性, 较快的吸附速率, 较小的体积膨胀率以及良好的机械强度和化学稳定性^[2-4], 因此是改善普通凝胶型树脂性能的有效途径之一. 本工作通过异步法合成了以大孔交联聚苯乙烯为第一网络, 巯基胺树脂为第二网络的互贯型巯基胺型树脂 (简称: PSt/PA 树脂), 并测定了树脂的孔结构, 考察了树脂的膨胀率并与相应结构的凝胶型巯基胺树脂的膨胀率比较.

实 验 部 分

1. 仪器及试剂

元素分析由 Perkin-240B 元素分析仪测定; 比表面积由 ST-03 比表面积测定仪

* 1992 年 2 月 14 日收到

测定；孔容、平均孔径、视密度、真密度等由 Autopore II 9220 Micromeritics Co us 测定。

环硫氯丙烷按文献 [5] 的方法合成，产率 58.4%， $n_D^{20}=1.5287$ (文献值 $n_D^{20}=1.5280$)；多乙烯多胺分别用 NaOH 干燥后，减压蒸馏。二乙烯三胺：B.P. 207℃；三乙烯四胺：B.P. 159℃/2799.1Pa；四乙烯五胺：B.P. 189℃/1999.3Pa；二氧六环经金属钠回流 2 小时后蒸馏，B.P. 101℃。大孔交联聚苯乙烯 D85 由华南师范大学化工厂提供。

2. 互贯树脂的合成

互贯树脂的合成以 PSt/PA3 为例：9.22g 吸附了环硫氯丙烷的聚苯乙烯珠体 [其中含有 2.22g (0.02mol) 环硫氯丙烷] 装于带搅拌器、温度计和回流冷凝管的 100ml 三口瓶中，加入二氧六环至恰好浸没珠体。冰浴和 N₂ 气氛下加入 2.99g (0.02mol) 三乙烯四胺。半小时后缓慢升温至 75℃ 继续反应 30 小时。冷却至室温，以 THF 为溶剂抽提，蒸馏水洗至无 Cl⁻。依次用乙醇、乙醚洗涤后真空干燥至恒重，筛除凝胶粉末，得到淡黄色珠体 8.49g。

结 果 与 讨 论

1. 互贯型巯基胺树脂的合成

互贯型巯基胺树脂系以大孔交联聚苯乙烯珠体 (PSt) 为第一网络，以巯基胺树脂为第二网络按异步法合成的。由于相应凝胶型巯基胺树脂的合成反应较为复杂，反应在初期比较激烈，经反应一段时间后出现凝胶化，产生交联聚合物。根据这一特点，采取了适当的反应条件，制备互贯型树脂。

(1) 单体吸入次序的选择

由于多乙烯多胺的粘度大，被 PSt 吸收慢；加上多乙烯多胺易吸潮，影响配料定量和反应过程。故采取 PSt 先吸入环硫氯丙烷然后再吸入多乙烯多胺的次序较为合适。

(2) 单体吸入量对反应的影响

环硫氯丙烷在 PSt 中的吸入量对反应过程影响很大 (表 1)，当环硫氯丙烷吸入量过多，如 1.36g/g，几乎达到饱和吸附 (D85 孔容约 1ml/g，环硫氯丙烷比重 1.2g/ml)，使粘度较大的多乙烯多胺难以扩散到 PSt 孔内，而环硫氯丙烷极易扩散出 PSt 珠体，导致在珠体外与多乙烯多胺激烈反应，很快形成凝胶使反应体系结块，而得不到松散的珠状产物。只有当吸入量低于 0.5g/g 时，反应才较为平稳，得到松散的珠状产物。

Tab.1 The influence of the amount of chloromethyl-thiirane (CMT) absorbed into PSt on the reaction

Amount of CMT absorbed (g/g)	Phenomenon of reaction
1.36	Vigorous, Gelating at 0—5℃, All beads blocking.
0.56	Mild at 0—5℃, Gelating at 75℃, Some beads blocking.
0.43	Mild, No bead sticking.
0.32	Mild, No bead sticking.

(3) 溶剂用量

环硫氯丙烷与多乙烯多胺的反应在无溶剂存在时,即使在低温(0—5℃)下进行也很激烈,放热很快,易引起暴聚,必须使用适量的溶剂才能使反应平稳地进行。吸入PSt中的环硫氯丙烷与多乙烯多胺的反应相对来说比较温和,这是因为反应过程受反应物扩散速率的影响。加入一定量的溶剂除了有助于粘度较大的多乙烯多胺的扩散外,还对反应物混合均匀也有一定的作用。但亦不宜过多以免影响单体的浓度使反应太慢,以刚浸没珠体为宜,这样既可以使多乙烯多胺保持较高的浓度进入珠体内部使反应易于进行,同时又不致于使环硫氯丙烷从珠体出来而引起反应在珠体表面进行而形成凝胶结块。

(4) 反应温度

当反应物经混合后,在低温(0—5℃)下保持的时间不宜太长,否则珠体内的环硫氯丙烷易扩散出来,在孔外反应而形成凝胶结块。一般反应半小时后即开始升高反应温度至75℃,加快反应速度,使其产生交联形成第二网络。

本工作在上述反应条件下合成了三种新的互贯型巯基胺型螯合树脂(表2)。由表2的元素分析数据表明:(1)在凝胶型树脂PA2, PA3, PA4系列中,硫含量与氮含量的变化是相反的。而在互贯型树脂中,硫含量和氮含量是按PSt/PA2, PSt/PA3, PSt/PA4的顺序增大的。虽然这三种树脂所用原料PSt珠体中的环硫氯丙烷含量相同,而产物的硫含量却依次增加。这可能是由于多乙烯多胺 $[H_2N-(CH_2CH_2NH)_nH]$ 的粘度随 n 增大而逐渐增大,导致它们向孔内的扩散速度依次减慢,因此开始时孔内环硫氯丙烷的浓度相对于胺而言较大;另一方面,随着多乙烯多胺分子中所含的仲胺基数目增加,环硫氯丙烷与之反应的机率亦增大的结果。(2)由树脂的N、S含量计算,树脂中的第二网络的含量为15.5—22.7%,进而得到第二网络的收率为32.7—42.5%,比相应的凝胶型树脂的产率(48.8—60.2%)低。这是因为一方面反应物未充分混合致使反应程度较低,其中未交联的可溶性的产物被溶剂抽提除去;另一方面在珠体之外生成的凝胶产物也在后处理时筛除。

Tab.2 The synthesis of PSt/PA resins

Resin	PSt Bead (g)	CMT (g)	$H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$		Weight (g)	Yield (%)	Elemental analysis (%)		
			n	(g)			N	S	Cl
PSt/PA2	7	2.22	2	2.10	7.55	32.7	2.95	2.43	0.95
PSt/PA3	7	2.22	3	2.99	8.49	42.5	4.45	3.77	0.76
PSt/PA4	7	2.22	4	3.86	8.96	38.0	4.61	4.61	0
PA2			2			48.8	13.08	23.16	0.48
PA3			3			57.9	16.02	18.21	0.23
PA4			4			60.2	16.75	13.57	0.24

2. 互贯型巯基胺树脂的物理性质

(1) 互贯型树脂的粒度分布和孔结构

所得的互贯型树脂均为淡黄色珠体,由图1可知反应前后的粒度分布情况,40目以上的百分比增加以及80目的减少,显然树脂的颗粒随互贯型树脂的形成与原PSt相比

其粒径均有增大。由表 3 数据表明：互贯树脂的堆积密度、视密度和真密度均较 PSt 珠体大，而其孔容、孔径和比表面积均下降，这是因珠体的第一网络的大孔被第二网络部分地堵塞所致。

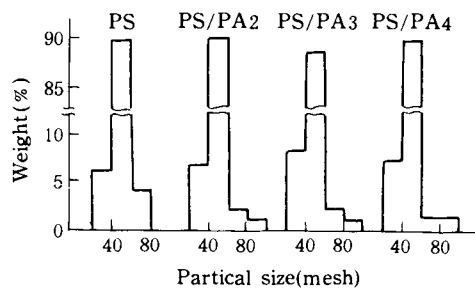


Fig.1 The partical size distribution of PSt/PA resins

Tab.3 The pore structure of PSt/PA resins

Resin	Packed density (g/ml)	Volume density (g/ml)	Real density (g/ml)	Pore volume (ml/g)	Specific surfase area (m ² /g)	Average pore diameter (μ m)
PSt	0.361	0.573	0.968	0.712	576.6	0.0170
PSt/PA2	0.420	0.657	1.094	0.607	359.4	0.0143
PSt/PA3	0.393	0.631	1.019	0.604	464.4	0.0152
PSt/PA4	0.399	0.719	1.130	0.505	309.5	0.0142

(2) 互贯型树脂的膨胀性

由表 4 可以看出，互贯型树脂在不同 HCl 介质中的膨胀率比相应的凝胶型树脂的膨胀率小得多，前者为后者的 1 / 6 至 1/10. 这是由于膨胀率甚小的第一网络聚苯乙烯骨架抑制了第二网络巯基胺树脂体积的任意膨胀，因此这类互贯型巯基胺树脂明显地改善了原凝胶型巯基胺树脂的胀缩效应。

Tab.4 The swelling percentage of PSt/PA resins (%)

Resin	1 mol/l HCl	2 mol/l HCl	4 mol/l HCl
PSt/PA2	1.0	2.60	3.50
PSt/PA3	1.2	2.34	4.02
PSt/PA4	1.9	2.87	4.50
PA4	—	33.33	27.27

3. 互贯型巯基胺树脂的吸附性能

本工作还初步考察了互贯型巯基胺树脂对贵金属离子 Ag⁺、Au³⁺ 的吸附容量及吸附率 (表 5). 数据表明：(1) 互贯型巯基胺树脂与相应的凝胶型相比，以单位重量计算吸附容量较小，这是因为互贯型树脂中第一网络 PSt 对吸附金属离子无贡献。若按互贯树脂中第二网络的含量 (15.5 — 22.7%) 计算，或按功能基 S、N 含量计算，则吸附容量比相应的凝胶型树脂大得多，这说明前者具有的较大的孔径和比表面，有利于金属

离子的扩散和吸附,充分地发挥了有效的吸附作用。(2)互贯型树脂对 Au^{3+} 的吸附率在 99% 以上,与相应凝胶型树脂几乎相当。因此通过互贯法是改善树脂吸附性能的有效途径。

Tab.5 The adsorption properties of PSt/PA resins

Resin	Adsorption capacity (mg/g)		Adsorption efficacy (%)	
	Ag^+ (a)		Au^{3+} (b)	
	1 mol/l HNO_3	pH=7	2 mol/l HCl	2 mol/l HCl
PSt/PA2	109.6	350.4	463.3	99.3
PSt/PA3	157.3	410.1	553.7	99.3
PSt/PA4	212.7	432.9	524.6	99.1
PA2/P	421.2	615.6	1114	99.8
PA3	335.9	631.8	1028	98.4
PA4	258.1	569.2	700	98.7

(a) Weight of resin: 50 mg; $[\text{AgNO}_3]$: 0.1 mol/l; Volume of solution: 25 ml

(b) Weight of resin: 50 mg; $[\text{Au}^{3+}]$: 1 mg/ml; Volume of solution: 25 ml

(c) Weight of resin: 200 mg; $[\text{Au}^{3+}]$: 50 ppm; Volume of solution: 10 ml

参 考 文 献

- [1] 徐羽梧、杨 杰、董世华, 高分子学报, 1988, (5), 363
- [2] Kolarz, B. N., *J. Polymer Sci. Symposium*, 1974, 47, 197
- [3] 朱秀昌, 化学通报, 1988, 6, 9
- [4] 丁俊峰, 陆乾生, 徐和德, 华南师院学报 (自然科学版), 1982, (2), 56
- [5] Tabushi, I., Tamaru, Y., Yoshida, Z., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1947, 47 (6), 1455

THE STUDIES ON CHELATING RESINS XXI. THE PREPARATION AND PROPERTIES OF IPN MERCAPTO-AMINE CHELATING RESINS

DONG Shihua, HU Yunhua, FAN Linfeng,
ZHANG Guoqing, XU Yuwu

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072*)

ABSTRACT

IPN mercapto-amine chelating resins were prepared by the reaction of chloromethylthiirane adsorbed in the macroporous crosslinked polystyrene (PSt) bead as the first network with polyethylene polyamines to form acrosslinked polymers as the second network. The pore structure of the IPN chelating resins were measured. The resins show much less expanding extent in acid media and better adsorption properties for Ag^+ and Au^{3+} than the corresponding gel chelating resins. The adsorption capacities for Ag^+ and Au^{3+} are as high as 432mg Ag^+/g and 553mg Au^{3+}/g , respectively. The adsorption efficiencies for Au^{3+} are more than 99%.

Key words Chelating resin, IPN, Pore structure, Adsorption