

聚苯乙烯固载聚乙二醇的合成及表征*

俞善信 刘文奇**

(湖南师范大学化学系, 长沙, 410081)

摘 要

聚乙二醇在钠或浓氢氧化钠作用下接枝到氯甲基化聚苯乙烯树脂上, 制成聚苯乙烯固载聚乙二醇树脂, 讨论了影响接枝反应的条件. 接枝反应的结果进行了电镜照片和红外光谱分析.

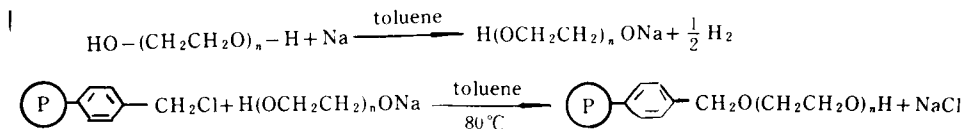
关键词 聚合物固载化、聚苯乙烯、聚乙二醇

聚乙二醇(PEG)由于价廉、无毒、催化作用广泛^[1]. 1979年日本学者 Yanagida 等人用 NaH 为碱, 在氮气保护下将聚乙二醇单醚固载到二乙烯苯(DVB)交联的聚苯乙烯(PS)树脂上制成高分子相转移催化剂^[2], 其后我国学者单颖^[3]、蒋英^[4]、梁逊^[5]和齐红彦^[6]等人在这方面也进行过研究. 我们在前人的基础上, 采用氢氧化钠或钠为碱, 不需要氮气保护, 将聚乙二醇能在较短时间内固载到二乙烯苯交联的聚苯乙烯上, 制成了 PEG 接枝率较高的二乙烯苯交联的聚苯乙烯固载聚乙二醇催化剂(用 DVB-PS-PEG 表示), 并对此催化剂在有机合成中的应用进行过较广泛的探讨^[7,8], 均取得明显的催化效果. 本文报道此催化剂的合成及其表征.

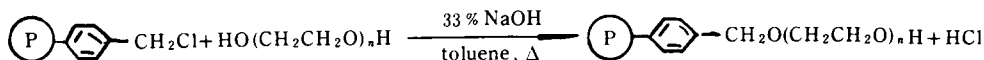
1. 反应原理

我们采用金属钠与聚乙二醇(PEG)反应首先制成单羟基醇钠, 再与二乙烯苯交联的聚苯乙烯(DVB-PS)氯甲基化树脂(用 $\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$ 表示)接枝. 或将聚乙二醇在浓氢氧化钠作用下直接与氯甲基化聚苯乙烯树脂反应合成聚苯乙烯固载的聚乙二醇(DVB-PS-PEG)高分子相转移催化剂.

(1) 金属钠法



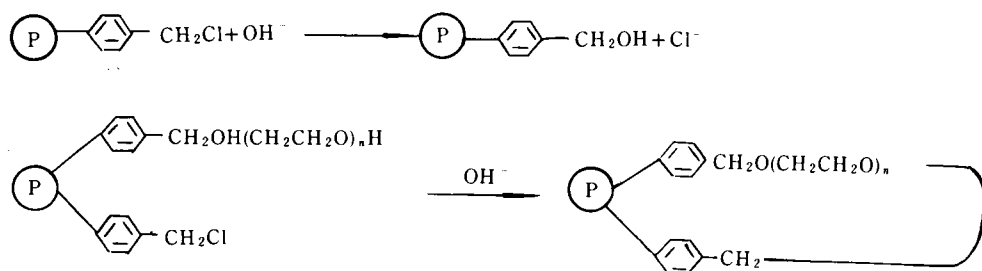
(2) 氢氧化钠法



* 1992年2月15日收到; ** 现在湖南省郴州师专工作

主要副反应有:

水解反应



这些副反应可通过控制反应条件尽可能降低。

实 验 部 分

1. 材料与试剂

氯甲基化聚苯乙烯树脂由能源部西北电管局西安电力树脂厂提供:

1 号: 2% DVB-PS-CH₂Cl 凝胶型 粒度 0.5mm 以下.

2 号: 1% DVB-PS-CH₂Cl 凝胶型 粒度 0.5mm 以上.

3 号: 2% DVB-PS-CH₂Cl 大孔型 粒度 100—200 目.

4 号: 1% DVB-PS-CH₂Cl 大孔型 粒度 20—60 目.

PEG-400、600、800、1000 进口分装.

甲苯 经金属钠干燥后使用.

其他试剂均为化学纯或分析纯试剂.

树脂使用前先经下述方法处理: 先用自来水洗至无氯甲醚气味, 再用去离子水洗至无氯离子, 再用乙醇淋洗, 70℃ 以下烘干备用.

2. 合成方法

(1) 金属钠法 在 250ml 装有回流冷凝管和温度计的三颈瓶中, 加入 1.2g 除去氧化膜的金属钠, 再加入 20ml 无水甲苯, 加热回流, 剧烈振动, 待金属钠熔融后, 停止加热, 在用力振荡下慢慢冷却使钠形成小钠珠. 再加入 60mmol 聚乙二醇, 在 80℃ 磁力搅拌下反应至无钠珠. 加入 4.0g 氯甲基化聚苯乙烯树脂 (先用 20ml 甲苯溶胀过夜), 50ml 甲苯, 磁力搅拌, 80℃ 反应 9h. 冷却后过滤, 甲苯回收, 催化剂用乙醇、自来水和去离子水分别依次洗涤至无氯离子. 再经乙醇淋洗, 70℃ 以下烘干, 在索瓦提取器中用 THF 提取 48h, 烘干, 称重, 并用燃烧法测定反应前后树脂的氯含量^[9].

(2) 氢氧化钠法 4.0g 氯甲基化聚苯乙烯树脂放入三颈瓶中, 先用 20ml 甲苯溶胀, 再加入 20ml 甲苯, 60mmol 聚乙二醇和 100ml 33% 氢氧化钠溶液. 回流搅拌一定时间, 冷却后抽滤, 依次分别用乙醇、自来水和去离子水洗至无氯离子. 再用乙醇淋洗, 70℃ 以下烘干, 在索氏提取器中用 THF 提取 48h, 烘干, 称重, 并用燃烧法测定氯含量^[9].

结 果 与 讨 论

在假设 PEG 没有桥联的情况下，根据反应前后的氯含量及催化剂增重，按下述方法计算每克催化剂所含 PEG 的毫摩尔量 (PEG 值表示)。

设反应前树脂的质量为 W_1 ，反应后树脂的质量为 W_2 ，树脂增重 $\Delta W = W_2 - W_1$ ，反应中氯被取代的摩尔量为：

$$n = \frac{W_1 \times \text{反应前含氯量} - W_2 \times \text{反应后含氯量}}{35.5} \text{ (mol)}$$

设反应中氯被 PEG 取代的量为 X_{mol} ，则羟基取代量为 $(n - X)$ mol，即：

$$\Delta W = (\text{PEG 摩尔质量} - 35.5) X - (35.5 - 17)(n - X)$$

$$X = \frac{\Delta W + 18.5n}{\text{PEG 摩尔质量} - 17} \text{ (mol)}$$

每克催化剂所含 PEG 值为：

$$\frac{\Delta W + 18.5n}{\text{PEG 摩尔质量} - 17} \times \frac{1000}{W_2} \text{ (mmol /g)}$$

1. 金属钠法接枝

(1) 溶剂对催化剂合成的影响

将 2% DVB-PS-CH₂Cl 树脂 (0.5mm 以下) 用不同溶剂溶胀过夜，再接枝 PEG-600，反应 9h，其结果见表 1。

Tab.1 The effect of solvents on preparation of catalysts

Solvent	Resin Cl (%)	Cat. Cl (%)	ΔW (g)	Amount of chlorine substitution (mol)	PEG (mmol /g. cat.)
Pyridine	20.11	9.60	1.70	0.00721	0.0552
Dimethyl sulfoxide	20.11	0.40	1.79	0.0220	0.0651
Toluene	20.11	1.07	4.36	0.0201	0.970
Tetrahydrofuran	20.11	6.02	3.28	0.0103	0.818

由表 1 可见，金属钠法接枝聚乙二醇时，溶剂的影响较大，而以甲苯为最好，其次是四氢呋喃，这可能与其结构有关。

(2) 金属钠用量对催化剂合成的影响

用甲苯作溶胀剂，在不同用量金属钠作用下，2% DVB-PS-CH₂Cl (0.5mm 以下) 树脂接枝 PEG-600 的结果见表 2。

Tab.2 The effect of amount of sodium used on preparation of catalysts

Amount of sodium used (%)	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
PEG (mmol/g. cat.)	0.512	0.824	0.970	0.881	0.762

由表 2 可见, 金属钠以 1.2g 时, 效果最好. 金属钠用量太少, 聚乙二醇钠浓度较低, 反应较慢; 金属钠用量过高, 容易发生桥联, 且生成部分聚乙二醇二钠, 更粘稠, 对反应不利.

(3) 不同树脂对催化剂合成的影响

将不同树脂用甲苯溶胀后, 接枝 PEG-600, 反应 9h, 其结果见表 3.

Tab.3 The effect of various resins on preparation of catalysts

Resin		Resin Cl (%)	Cat. Cl (%)	ΔW (g)	Amount of chlorine substitution (mol)	PEG (mmol /g. cat.)
2% DVB-PS-CH ₂ Cl	microporous <0.5mm	20.11	1.07	4.36	0.020	0.970
	macroporous 100—200mesh	20.56	8.85	2.22	0.00766	0.651
1% DVB-PS-CH ₂ Cl	microporous >0.5mm	19.98	6.62	1.86	0.0116	0.607
	macroporous 20—60mesh	20.86	13.56	1.25	0.00345	0.429

由表 3 可见, 交联度为 2% 的聚苯乙烯树脂的接枝率比 1% 的要高; 粒度小的接枝率较高, 这可能是粒度小表面积大, 与 PEG 的接触机会增多, 反应速度加快, 容易接枝之故. 实验中还发现, 凝胶型树脂在反应中, 珠粒较大孔型的易破碎, 这可能是两种树脂的结构不同, 强度不同, 因而耐受力不一致.

(4) 聚乙二醇链长对催化剂合成的影响

用甲苯作溶胀剂, 将 2% DVB-PS-CH₂Cl 树脂 (0.5mm 以下) 接枝不同分子量的 PEG, 其结果见表 4.

Tab.4 The effect of PEG with various chain length on preparation of catalysts

Catalyst	Resin Cl (%)	Cat. Cl (%)	ΔW (g)	Amount of chlorine substitution (mol)	PEG (mmol /g. cat.)
2% DVB-PS-PEG-400	20.11	0.57	3.30	0.0215	1.322
2% DVB-PS-PEG-600	20.11	1.07	4.36	0.0201	0.970
2% DVB-PS-PEG-800	20.11	1.65	5.05	0.0184	0.761
2% DVB-PS-PEG-1000	20.11	3.40	5.95	0.0131	0.633

由表 4 可见, 随 PEG 分子量的增加, 接枝率下降, 这可能是 PEG 分子量增大, PEG 链长增加, 不利于扩散到树脂颗粒微孔内部进行固载化, 因而大分子量的 PEG 接枝率下降.

2. 氢氧化钠法接枝

(1) 反应时间对催化剂合成的影响

将 2% DVB-PS-CH₂Cl 树脂 (0.5mm 以下) 用甲苯溶胀, 接枝 PEG-600, 不同反应时间的影响见表 5.

Tab.5 The effect of reaction time on preparation of catalysts

Reaction time (h)	Resin Cl (%)	Cat. Cl (%)	ΔW (g)	Amount of chlorine substitution (mol)	PEG (mmol /g. cat.)
4.0	20.11	10.20	1.56	0.00948	0.453
5.0	20.11	7.74	2.34	0.0123	0.600
7.0	20.11	5.95	2.47	0.0158	0.634
9.0	20.11	4.10	3.04	0.0190	0.724
11.0	20.11	3.85	3.23	0.0212	0.755
15.0	20.11	2.10	3.32	0.0234	0.774

由表 5 可见, 延长反应时间对提高 PEG 接枝率有利, 但反应时间超过 9h, 再延长反应时间对接枝率的提高并不显著. 可见, 反应一段时间后, 大部分氯被取代, 已接上去的 PEG 链可能影响到未取代的氯, 使 PEG 链难以再接上去, 反而易被羟基取代; 也可能已接上去的 PEG 链端羟基取代氯而发生桥联. 这些都是导致 9h 后, 氯取代量增加, 而 PEG 值变化不大的可能原因, 一般选择 9—11h 为宜.

(2) 不同树脂对催化剂合成的影响

不同树脂用甲苯溶胀, 接枝 PEG-600, 反应 9hr, 其结果见表 6.

Tab.6 The effect of various resins on preparation of catalysts

Resin		Resin Cl (%)	Cat. Cl (%)	ΔW (g)	Amount of chlorine substitution (mol)	PEG (mmol /g. cat.)
2% DVB-PS-CH ₂ Cl	microporous 0.5mm	20.11	5.95	2.47	0.0158	0.634
	macroporous 100—200mesh	20.56	8.63	2.30	0.0112	0.589
1% DVB-PS-CH ₂ Cl	microporous 0.5mm	19.98	15.68	0.44	0.0041	0.163
	macroporous 20—60mesh	20.86	8.84	2.21	0.0114	0.576

表 6 的结果类似于表 3, 2% 交联的树脂比 1% 的树脂接枝率高.

由以上的实验结果可以看出, 利用金属钠和氢氧化钠为碱, 均可有效地将聚乙二醇接枝到聚苯乙烯树脂上, 甲苯是较好的溶胀剂, 反应时间 9—11h 较理想. 同时利用这两种方法制备聚苯乙烯固载聚乙二醇高分子相转移催化剂操作方便, 反应温和, 较 NaH 法安全、价廉, 结果令人满意.

3. 催化剂的表征

用甲苯为溶胀剂, 将 2% DVB-PS-CH₂Cl 凝胶型树脂制成的聚苯乙烯固载聚乙二醇为白色或淡黄色颗粒, 经红外光谱测定 (见图 1) 在 1100cm⁻¹ 处有强的醚键吸收峰, 在 3600—3200cm⁻¹ 处有宽的 OH 吸收峰, 与聚乙二醇的红外光谱特征吸收峰相一致, 说明 PEG 键已联到载体上. 同时对该催化剂进行了电镜照片 (见图 2), 由图 2 可见, 该催化剂经溶胀后有明显的裂缝 (见图 2-2), 放大 2,000 倍可以见到孔隙 (见图 2-3),

放大到 10000 倍可以见到微孔 (见图 2-4)。而且测定出该催化剂的比表面为 $29.33\text{M}^2/\text{g}$ 。

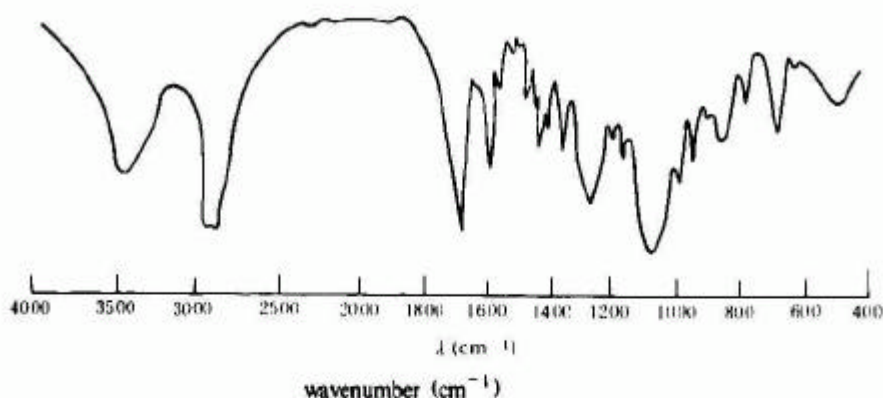


Fig.1 IR spectra of 2% DVB-PS-PEG-600

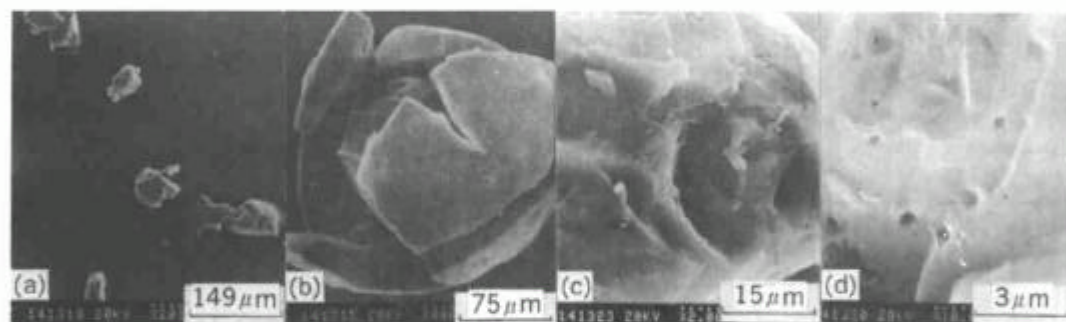


Fig.2 Electronmicroscope photograph of 2% DVB-PS-PEG-600

(a) 201 times (b) 400 times (c) 2,000 times (d) 10,000times

以上事实表明, 该催化剂是一种多孔型的固载化高分子相转移催化剂, 具有较高的比表面, 有利于反应物分散到微孔内进行催化反应, 因而催化效果良好。

参 考 文 献

- [1] 黄 光、黄志真, 化学试剂, 1985, 7(1), 20
- [2] (1) Yanagida S., Takahashi K., Okahara M., *J. Org. Chem.*, 1979, 44(7), 1099
(2) Yanagida S., Takahashi K., Okahara M., *Yukagaku*, 1979, 28, 14
- [3] Shan Y., Kang R., Li W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 1289
- [4] 蒋 英、梁 逊、陈伟朱、何炳林, 化学学报, 1987, 45, 1112
- [5] 梁 逊、齐红彦, 高等学校化学学报, 1989, 10(6), 623
- [6] 齐红彦、梁 逊, 催化学报, 1990, 11(1), 26
- [7] 俞善信、杨建文, 湖南师范大学自然科学学报, 1991, 14(1), 61
- [8] 俞善信、刘文奇, 离子交换与吸附, 1992, 8(3), 211
- [9] 陈耀祖编著, 有机分析, 高等教育出版社, 北京, 1983, 160

STUDIES ON SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE - SUPPORTED POLYETHYLENE GLYCOL

YU Shanxin, LIU Wenqi

(*Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha, 410081*)

ABSTRACT

The polystyrene supported polyethylene glycol resin was prepared by grafting the polyethylene glycol onto the chloromethylated copolymer of styrene and divinylbenzene in the presence of sodium or concentrated sodium hydroxide solution. The factors which affected the grafting reactions were investigated. The proceeding of the grafting reaction was followed by electron microscope photogram and IR spectral analysis.

Key words Polymer supported, Polystyrene, Polyethylene glycol