

超分子螯合树脂——杯[4]芳烃接枝纤维素的 设计、合成与吸附性能*

杨发福** 陈希磊 郭红玉 蔡秀琴

(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘要 通过纤维素多乙烯多胺衍生物 **2a~2c** 与 1,3-二环氧丙基杯[4]芳烃 **3** 反应,合成了螯合树脂杯芳烃接枝纤维素 **4a~4c**,用红外、元素分析和 SEM 等对其结构和形貌进行了表征.通过含氮量推算出新螯合树脂 **4a~4c** 中每个纤维素单元的杯芳烃接枝取代度分别为 0.75、0.82 和 0.87.金属阳离子吸附性能实验表明,杯芳烃单元的引入在吸附过程中有重要作用,该螯合树脂结合了杯芳烃和纤维素的各自吸附性能优势,不仅吸附容量较高,而且表现出高的选择性吸附能力.树脂 **4b** 和 **4c** 对 Ni^{2+} 离子表现出很高的吸附选择性,**4a~4c** 的 Ni^{2+} 饱和吸附容量分别达到 2.96 mmol/g、2.93 mmol/g 和 2.66 mmol/g.在 $\text{pH} < 4$ 的强酸性条件下树脂的吸附能力迅速下降.该树脂用 10% 的氨水解吸附后有较好的重复使用性.

关键词 杯[4]芳烃,纤维素,合成,吸附,镍离子

杯芳烃是广受瞩目的第 3 代主体分子,杯芳烃聚合物是杯芳烃各类衍生物中重要的一类.由于它们常常表现出优异的离子选择性识别性能,在离子交换与吸附^[1]、离子萃取与分离^[2]、离子传感器和离子色谱^[3] 等方面有较好的应用前景,但这类聚合物的缺点是吸附容量一般较低.纤维素是自然界中最丰富的一种天然的高分子化合物,将含氮、硫等杂原子官能团引入纤维素得到对过渡金属和重金属离子有较好吸附能力的螯合树脂一直是人们关注的课题.一些含氮硫改性纤维素已经被广泛应用于金属分离、废水处理、饮用水的

重金属离子处理等领域^[4-8].但这类树脂的不足之处是吸附选择性一般稍差.若将杯芳烃接枝于纤维素上得到新型螯合树脂,通过杯芳烃单元和纤维素单元之间的协同络合作用,其吸附性能应兼具二者的各自优势,不仅吸附容量较高,而且可能具有较好的吸附选择性.目前文献中还鲜见这类螯合树脂的研究报道.本文设计并合成了杯芳烃接枝纤维素螯合树脂,并测试了它的离子吸附性能,发现新型树脂在高吸附能力得到保持的同时离子选择性吸附能力有很大提高.合成路线如图 1 所示.

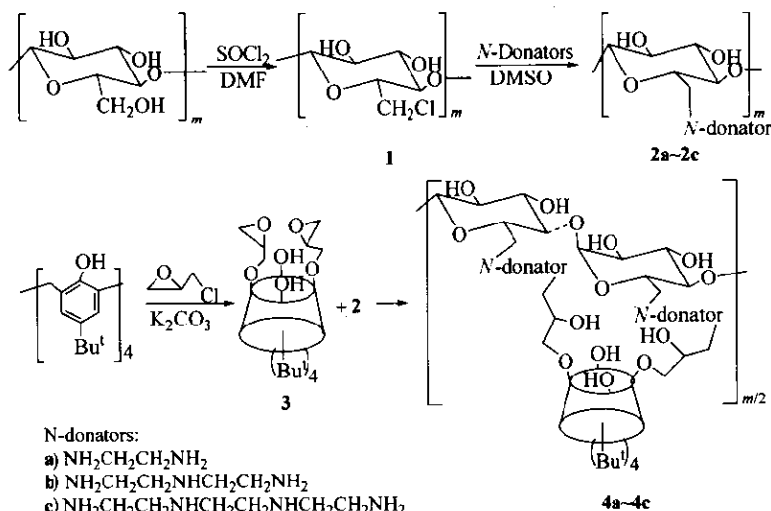


Fig. 1 The synthetic route of series of cellulose resins grafted with calixarene

* 2004-07-19 收稿, 2004-10-24 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20402002)、福建省自然科学基金重点基金(基金号 E0220002)和福建省青年科技人才创新资金(基金号 2001J025)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yangfafu@sohu.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Avatar360型红外光谱仪;S-2700型扫描电镜;Vario EL III型自动元素分析仪;WFX-II型原子吸收光谱仪;纤维素(市售脱脂棉);碳酸钾 500℃高温活化备用(严格保持干燥状态);杯芳烃参考[9]方法合成文献;二亚乙基三胺和三亚乙基四胺为化学纯,其他试剂均为分析纯。

1.2 合成

1.2.1 氯化纤维素衍生物 1 的合成 参照文献[6]的方法,将5.0 g纤维素和100 mL DMF 加入到装有搅拌器,冷凝管,滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中,搅拌加热至 80℃,缓慢滴加17.5 mL二氯亚砷,滴加时间0.5 h,温度保持在 85℃左右,继续反应2.5 h,得到一粘稠液,将其倒入冷水中,搅拌,然后抽滤,用3%的氨水洗涤沉淀,除去残余的酸,再用蒸馏水将沉淀洗至中性烘干得5.3 g粉状棕褐色固体,为氯化纤维素衍生物 1。

1.2.2 含活性氨基的纤维素衍生物 2a~2c 的合成 参照文献[6]方法,将3.2 g氯化纤维素衍生物 1 加入到装有100 mL DMSO 的三口烧瓶中,搅拌加热至 95℃,然后加入4 mL乙二胺,继续反应24 h,冷却后将其倒入300 mL冷水中,搅拌,冰箱中冷藏过夜。抽滤,沉淀用丙酮洗涤沉淀至滤液无色,红外烘干得浅黄色粉状固体 2a 2.64 g。同样的方法,得黄色粉状固体 2b 2.72 g;土黄色粉状固体 2c 2.82 g。

1.2.3 1,3-二环氧丙基杯[4]芳烃 3 的合成 参照文献[9]方法,氮气保护下,将3.5 g (5.4 mmol) 杯[4]芳烃和150 mL经严格无水处理的甲苯加入到250 mL的三口烧瓶中,再加入0.2 g (1.2 mmol) KI 和 1.9 g (13.5 mmol) K_2CO_3 , 搅拌0.5 h后,加入1.5 g (16.2 mmol) 环氧氯丙烷,加热搅拌回流,反应12 h, TLC 跟踪检测杯[4]芳烃消失。减压蒸馏除去大部分溶剂,冷却至室温,加3 mL 10%的 HCl 酸化至酸性,用 3×10 mL 氯仿萃取3次,将有机层用水洗至中性,合并有机相,无水 $MgSO_4$ 干燥,过滤,将滤液浓缩,加入10 mL 甲醇沉淀出结晶。过滤烘干得3.4 g白色固体 3。mp 250~253℃ (文献值 251~254℃), ^1H-NMR : δ 1.08 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.35 (s, 18 H, C(CH₂)₃), 3.35 (d, $J = 13.2$ Hz, 4 H, ArCH₂Ar), 4.20 (d, $J = 13.2$ Hz, 4 H, ArCH₂Ar), 4.31~4.56 (m, 10 H,

CH₂, CH), 6.96 (s, 4 H, ArH), 7.15 (s, 4 H, ArH); 7.76 (s, 2 H, OH)。

1.2.4 杯芳烃接枝纤维素螯合树脂 4a~4c 的合成 氮气保护下,将0.53 g 1,3-二环氧丙基杯[4]芳烃 3, 0.30 g 氨基纤维素衍生物 2a 加入到装有50 mL 1,4-二氧六环烧瓶中,加热搅拌回流48 h, TLC 跟踪检测化合物 3 基本反应完毕。减压蒸去大部分溶剂,冷却,加入100 mL 水沉淀出产物,抽滤,用少量氯仿洗涤两次,烘干,再用三次蒸馏水洗涤3次,过滤,少量丙酮洗涤,烘干,得0.67 g黄色粉状固体 4a。同样的方法0.45 g 1,3-二环氧丙基杯[4]芳烃 3 与0.3 g 氨基纤维素衍生物 2b 得0.64 g黄色粉状固体 4b; 0.40 g 1,3-二环氧丙基杯[4]芳烃 3 与0.3 g 氨基纤维素衍生物 2c 得0.61 g黄色粉状固体 4c。

1.3 性能测试

1.3.1 杯芳烃接枝纤维素螯合树脂 4a~4c 对金属离子的吸附性能测定 参照文献[6]方法,于具有磨口的三角烧瓶中加入10 mg 样品, 5×10^{-3} mol/L的金属离子溶液10 mL,在30℃下恒温振荡5 h,过滤分离,取滤液用原子吸收光度法测定吸附后金属离子浓度,吸附容量按下式计算:

$$Q = (c - c')V/W,$$

式中 Q 为10 mL浓度为 5×10^{-3} mol/L的金属离子溶液的吸附容量, c 为金属离子初始浓度, c' 为吸附平衡后金属离子的浓度, V 为溶液的体积, W 为样品质量。

1.3.2 浓度为 5×10^{-3} mol/L时镍离子的饱和吸附容量测定 采用改变金属离子溶液体积的办法测定饱和吸附容量。依次取10 mg 样品分别加入到含有5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mL浓度为 5×10^{-3} mol/L的镍离子溶液中,30℃下恒温振荡5 h,过滤后测定金属离子的浓度,并计算出吸附容量。

1.3.3 不同 pH 值时的金属离子的吸附容量测定

于具有磨口的三角烧瓶中加入10 mg 样品,不同 pH 值的浓度为 5×10^{-3} mol/L的金属离子溶液10 mL,在30℃下恒温振荡5 h,过滤分离,取滤液用原子吸收光度法测定吸附后金属离子浓度,并计算出吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 杯[4]芳烃接枝纤维素螯合树脂的设计与合成

杯芳烃衍生物一般在极性较小的有机溶剂中

有较好的溶解度. 而纤维素由于分子内外大量氢键的存在, 使其在有机溶剂中很难溶解. 欲将杯芳烃接枝于纤维素, 则不仅要求分别在杯芳烃和纤维素上引入适当的能较容易地互相发生交联反应的官能团, 而且它们必须能在同一溶剂体系中有较好的溶解度. 本文选择在杯芳烃上引入活性很大的环氧官能团, 在纤维素上引入易与环氧开环的活性胺基, 利用它们在二氧六环中均有较好溶解度的特点, 搅拌下二者发生交联反应, 顺利地合成了杯芳烃接枝纤维素螯合树脂. 由于在接枝交联步骤中除了反应物以外没有添加其它酸或碱等催化剂, 避免了环氧自聚等副反应, 而且胺基纤维素中的胺基反应活性大于羟基, 可以预料杯芳烃上的环氧主要被纤维素上的胺基开环, 通过胺基纤维素中氮元素分析计算控制反应中纤维素上胺基与环氧基的比例为 1:1 左右, 可以推测得到的杯芳烃接枝纤维素螯合树脂 **4a**~**4c** 应为如图 1 所示结构.

2.2 化合物的红外光谱

所合成的杯芳烃接枝纤维素螯合树脂 **4a**~**4b** 的红外谱图以及胺基纤维素衍生物 **2b** (**2a**~**c** 红外谱图相似, 以 **2b** 为代表) 如图 2 所示. 树脂 **4a**~**4c** 的与胺基纤维素 **2b** 的红外谱图相比, 最明显的差别就是在 1500 cm^{-1} 左右出现了较强的苯环骨架振动吸收和 870 cm^{-1} 左右出现的 1,2,3,5-四取代苯环的特征弯曲振动吸收峰, 这说明杯芳烃已经被成功的接枝到纤维素上. 另外, 与聚合物 **2b** 相比, 聚合物 **4a**~**4c** 胺基和羟基的吸收峰没有发生明显的位移, 这说明杯芳烃接枝纤维素中仍保留有较多伯胺基, 这也意味着胺基纤维素 **2** 中的仲胺在很大程度上也参与了环氧开环反应.

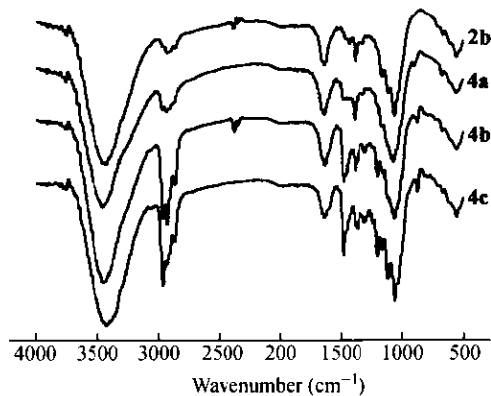


Fig. 2 IR spectra of **2b**, **4a**, **4b** and **4c**

2.3 胺基纤维素 **2a**~**2c** 中胺基和螯合树脂 **4a**~**4c** 中杯芳烃取代度的计算

表 1 列出了胺基纤维素 **2a**~**c** 和树脂 **4a**~**c** 的氮元素质量分数以及 $\text{C}_6\text{-OH}$ 被胺和杯芳烃取代的平均取代度. 根据 **2a**~**c** 的氮含量可计算出纤维素中 $\text{C}_6\text{-OH}$ 经氯取代和胺取代后的取代度 (DS) 约为 0.81~0.86. 根据 **2a**~**c** 中氮的含量计算出每克聚合物中多亚乙基多胺的摩尔数, 然后在杯芳烃接枝纤维素反应中按多亚乙基多胺与环氧基摩尔比 1:1.1 的量加入杯芳烃环氧衍生物, 以保证每个多亚乙基多胺单元差不多与一个环氧开环反应. 由于纤维素衍生物的氮的质量在环氧开环反应前后不变, 氮在聚合物 **2** 和 **4** 中的不同百分比是由纤维素聚合单元不同的分子量造成的. 由此可以近似计算出纤维素中每个 $\text{C}_6\text{-OH}$ 被杯芳烃取代的平均取代度. 由表 1 可以看出, 随着多亚乙基多胺链长的增加, 胺基和杯芳烃的取代度都逐渐增加. 树脂 **4a** 和 **4b** 的取代度比 **2a** 和 **2b** 要小, 可能是由于 **2a** 和 **2b** 中胺基链较短, 杯芳烃衍生物体积较大, 存在一定的位阻导致开环反应不十分完全造成的. 有意思的是 **4c** 比 **2c** 的取代度还略大, 这可能是由于三亚乙基四胺链较长, 位阻小, 不仅每个胺基链可以完全地与环氧基开环, 而且由于反应体系中环氧基杯芳烃的略微过量导致部分胺基链同时与两个环氧基杯芳烃发生开环反应, 从而导致杯芳烃的平均取代度略大于胺基取代度.

Table 1 The N% content, DS (N-donor) and DS (calixarene) in polymers **2a**~**c** and **4a**~**c**

Polymer	$\omega(\text{N})$ (%)	DS* (N-donor)	Polymer	$\omega(\text{N})$ (%)	DS* (calixarene)
2a	11.81	0.81	4a	4.69	0.75
2b	15.22	0.83	4b	6.44	0.82
2c	17.90	0.86	4c	8.03	0.87

* DS: Degree of substitution

2.3.1 纤维素上胺基取代度的近似计算 由于元素分析未见明显的氮元素含量, 可以认为纤维素胺基衍生物 **2** 基本由纤维素残基和多亚乙基多胺基组成. 由含氮量可计算出纤维素残基单元与多亚乙基多胺单元的摩尔比. 例如聚合物 **2a**, 因其氮含量为 11.81%, 所以每克 **2a** 含有的乙二胺单元为 4.22 mmol, 则纤维素残基的摩尔数为 5.18 mmol, 两种结构单元的摩尔比 0.81 即为其取代度.

2.3.2 螯合树脂中杯芳烃取代度的近似计算

由于氮的质量在接枝反应前后没有变化,可得如下公式近似计算树脂中杯芳烃平均取代度:

$$\omega_0(N) \cdot M_0 = (X \cdot M_{\text{calix}}/2 + M_0) \cdot \omega'(N),$$

$\omega_0(N)$ 为胺基纤维素接枝反应前的氮百分含量, M_0 为杯芳烃接枝反应前平均每个纤维素单元(含胺基)的平均分子量, X 为杯芳烃的取代度, $M_{\text{calix}}/2$ 为每个纤维素单元接枝的半个杯芳烃单元的分子量, $\omega'(N)$ 为接枝后的氮百分含量.根据该公式计算出 X 值即为纤维素上杯芳烃的取代度.

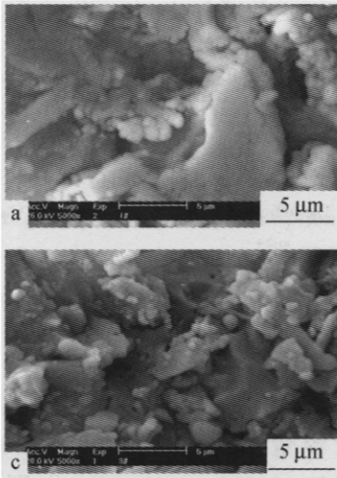


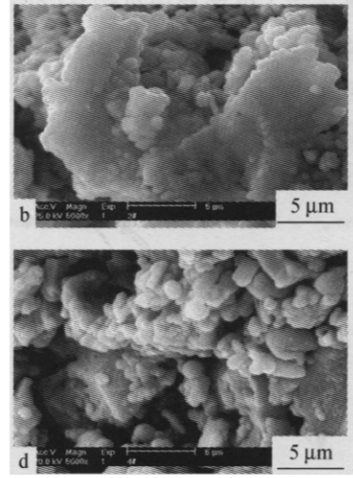
Fig. 3 the SEM images of polymers 2b and 4a ~ 4c
a) 2b; b) 4a; c) 4b; d) 4c

2.5 螯合树脂 4a ~ 4c 对金属离子的吸附性能

2.5.1 吸附选择性 表 2 列出胺基纤维素 2a ~ c 和螯合树脂 4a ~ 4c 对系列金属离子的吸附容量,由表 2 可以看出,尽管胺基纤维素 2a ~ c 具有很高的离子吸附能力,对 Hg^{2+} 的吸附能力最好,但选择性吸附能力较差.螯合树脂 4a ~ 4c 对所测试的金属离子有较好的吸附能力,这要归因于多胺基对软金属离子和多羟基对硬金属离子的有效络合.这一吸附能力比其他杯芳烃聚合物要高的多(杯芳烃聚合物的吸附能力一般为 $0.01 \sim 0.1 \text{ mmol/g}^{[10]}$).与胺基纤维素 2a ~ c 相比,树脂 4 虽总体的离子吸附能力略有下降,但对 Ni^{2+} 表现出很高的选择性吸附能力,这一选择性与其它纤维素衍生物相比也是较为突出的^[11~14].螯合树脂 4 的独特吸附能力可以从其结构与形貌得到解释,一方面虽然杯芳烃的引入使每克树脂中纤维素单元含量下降,但由于杯芳烃单元与纤维素单元之间的协同作用,以及杯芳烃的引入破坏纤维

2.4 螯合树脂 4a ~ 4c 的形貌观察

树脂的吸附性能与其聚集形态密切相关,图 3 是树脂 4a ~ 4c 在 5000 倍率下的扫描电镜图.从图中可以看出,图 3(a) 中呈现明显的片状块状结构,这可能是由于 2b 之间存在较强的分子间氢键从而使纤维素分子链堆积得更加紧凑.在杯[4]芳烃接枝纤维素以后,其形貌堆积越来越松散无序,由片状到松散的云状直至颗粒球状.这说明由于杯芳烃的引入对纤维素链之间形成分子间氢键造成阻碍,从而使树脂的结构越来越松散,这种多孔的疏松的结构对离子的吸附是有利的.



素单元间的氢键形成多孔疏松的结构都有利于提高离子吸附性能,从而使树脂仍保持较高的离子吸附能力;另一方面,树脂有较好的离子选择性可归因于杯芳烃单元的存在.杯芳烃单元中存在的较为稳定的三维络合空腔可能是产生较好离子选择性的主要原因.螯合树脂 4b 和 4c 比 4a 的 Ni^{2+} 选择性更加突出的原因可能是树脂 4a 中的乙二胺链较短,在接枝环氧基杯芳烃时柔韧性不及二亚乙基三胺和三亚乙基四胺链,容易造成三维空腔的扭曲和破坏,从而导致离子选择性的下降.

Table 2 The adsorption capabilities of polymers 2a ~ 2c and 4a ~ 4c towards cations (mmol/g)

Cations	2a	2b	2c	4a	4b	4c
Na^+	0.202	0.288	0.180	0.085	0.074	0.163
K^+	0.562	0.410	0.238	0.098	0.342	0.310
Ag^+	0.574	0.964	0.628	0.194	0.139	0.474
Cd^{2+}	0.444	0.706	0.558	0.786	0.423	0.233
Hg^{2+}	0.926	1.053	0.839	0.624	0.317	0.280
Pb^{2+}	0.727	0.754	0.821	0.706	0.344	0.188
Ni^{2+}	0.238	0.431	0.305	1.040	1.093	1.186

2.5.2 饱和吸附容量 由于螯合树脂 **4a** ~ **c** 对 Ni^{2+} 有高的吸附选择性,因此测试了它们对 Ni^{2+} 的饱和吸附容量,结果如图 4 所示.从图中可以看出树脂 **4b** 对 Ni^{2+} 的吸附在 35 mL 时几乎已达到饱和,饱和吸附容量约为 2.93 mmol/g,树脂 **4c** 对 Ni^{2+} 离子的吸附在 30 mL 时已达到饱和,饱和吸附容量约为 2.66 mmol/g,而树脂 **4a** 尽管选择性最低,但其饱和吸附容量却最高,在 30 mL 时已达到饱和,饱和吸附容量约为 2.96 mmol/g.与纤维素基的其他吸附树脂^[11-14]相比,螯合树脂 **4a** ~ **c** 对 Ni^{2+} 的饱和吸附容量是非常突出的.**4a** ~ **4c** 的饱和吸附容量依次下降的原因可能是它们聚合物中杯芳烃接枝纤维素重复单元的分子量依次增大,导致每克树脂中的重复单元数目下降,从而饱和吸附容量下降.

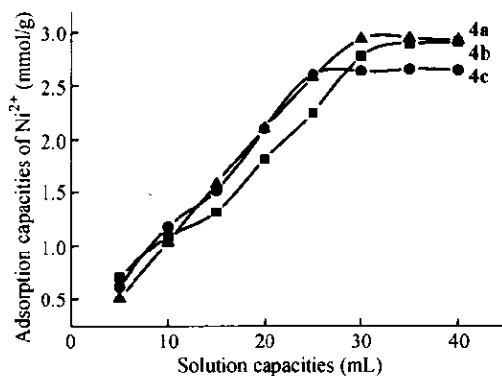


Fig. 4 Saturated adsorption curves of **4a** ~ **c** towards Ni^{2+}

2.5.3 pH 值对吸附性能的影响 由于螯合树脂 **4** 中含有胺基,pH 值对其吸附能力影响较大.图 5 是螯合树脂 **4a** ~ **c** 对 Ni^{2+} 在不同 pH 值时的吸附容量.由图可以看出,pH 值小于 4 时吸附能力急剧下降,这是因为在强酸性下树脂中胺基发生质子化,逐渐失去对 Ni^{2+} 的络合能力.

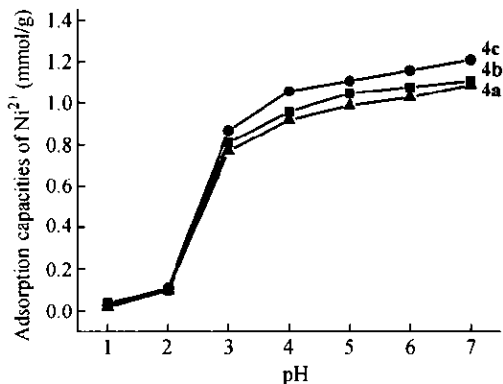


Fig. 5 The effect of pH value on adsorption capacities of **4a** ~ **c** towards Ni^{2+}

2.5.4 重复使用性 树脂吸附金属离子后,用 10% 的氨水解吸附,经蒸馏水洗后再用于吸附.测定了螯合树脂 **4a** ~ **c** 对金属离子 Ni^{2+} 重复使用 5 次的吸附容量,结果 **4a** 分别为 1.040, 0.921, 0.904, 0.857, 0.825 mmol/g, **4b** 分别为 1.093, 0.936, 0.910, 0.873, 0.837 mmol/g, **4c** 分别为 1.186, 1.033, 0.926, 0.863, 0.823 mmol/g,表明该类树脂具有较好的重复使用性.

REFERENCES

- Shinohara T, Wakisaka S, Ohto K, Inoue K. *Chem Lett*, 2000, 6: 640 ~ 641
- Memon S, Yilmaz M. *Reactive & Functional Polymers*, 2000, 44: 227 ~ 231
- Benco J S, Nienaber H A, McGimpsey W G. *Sensors and Actuators B*, 2002, 85: 126 ~ 128
- Sublet M O, Simonnot O. *Water Research*, 2003, 37: 4904 ~ 4912
- Wu Jiang (吴江), Cao Yiming (曹义鸣), Yuan Quan (袁权). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2002, (4): 520 ~ 524
- Dong Qigong (董绮功), Zhang Junping (张军平), Li Yarong (李亚荣), Jia Yingqi (贾婴琦). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2003, 24(4): 719 ~ 723
- Soylak M, Divrikli U, Elci L. *Talanta*, 2002, (56): 565 ~ 570
- Yoshinari I, Yoshiharu T, Toshio M. *Analytical Chemic Acta*, 2004, (3): 261 ~ 265
- Neri P, Bottino A, Geraci C, Piattelli M. *Tetrahedron Asymmetry*, 1996, 7(1): 17 ~ 20
- Xu W, Li J S, Chen Y Y. *Chromatogr*, 1998, 48: 245 ~ 248
- Sawada A, Mori K, Tanaka S. *Waste Management*, 2004, 24: 483 ~ 490
- Gherrou A, Kerdjoudj H, Molinari R. *Journal of Membrane Science*, 2004, 228: 149 ~ 157
- Lazarin A M, Borgo C A, Gushikem Y. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 477: 305 ~ 313
- Borgo C A, Gushikem Y. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 246: 343 ~ 347

SUPRAMOLECULAR CHELATING RESINS — DESIGN, SYNTHESSES AND ADSORPTION PROPERTIES OF CELLULOSE GRAFTED WITH CALIX[4]ARENE

YANG Fafu, CHEN Xilei, GUO Hongyu, CAI Xiuqin

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract A series of novel cellulose resins grafted with calix[4]arene **4a** ~ **4c** were obtained by reactions of cellulose poly(ethyleneimine) derivatives **2a** ~ **2c** with 1,3-bis-epoxypropyl Calix[4]arene **3**. The structure and appearance of the chelating resins were characterized by IR, element analyses and SEM images. The degree of substitution of calixarene in **4a** ~ **4c** was 0.75, 0.82 and 0.87, respectively. The adsorption experiments of **4a** ~ **4c** towards a series of cations showed that the calixarene units played an important role in adsorption. These resins combined the adsorption advantages of cellulose derivatives and calixarene polymers, exhibited not only high adsorption capacities, but also high adsorption selectivity. Chelating resins **4b** and **4c** showed very high adsorption selectivity towards Ni^{2+} . The saturated adsorption capabilities of **4a** ~ **4c** were as high as 2.96, 2.93 and 2.66 mmol/g, respectively. The adsorption capacities of **4a** ~ **4c** decreased remarkably when $\text{pH} < 4$, and they can be reused by desorption with aqueous solutions of 10% ammonium hydroxide.

Key words Calix[4]arene, Cellulose, Syntheses, Adsorption, Ni^{2+}