

研究简报

通过 Michael 反应制备脂肪磺酸基强酸型 阳离子交换树脂

周 渊¹, 魏荣卿², 刘晓宁², 李 响²

¹ 南京工业大学材料科学与工程学院;

² 南京工业大学制药与生命科学学院, 江苏 南京 210009)

关键词: 乙二胺化聚苯乙烯; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸; Michael 反应; 磺酸基强酸型阳离子交换树脂

中图分类号: O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 07-1857-06

Preparation of novel aliphatic sulfonic acid ion exchange resin by Michael reaction

ZHOU Yuan¹, WEI Rongqing², LIU Xiaoning², LI Xiang²

¹ College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology;

² College of Life Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University
of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: A novel aliphatic sulfonic acid ion exchange resin was prepared from ethylenediamined polystyrene (PS-acyl-EDA), 2-acrylamido-2-methylproanesulfonic acid (AMPS) by Michael reaction. This kind of resin has a longer chain than conventional sulphonic polystyrene resin, that is, the former is easier to react with other compound. The effect of the reaction time, reaction temperature, catalyst amount, reagent amount and the charge ration on reaction result were discussed. Under the optimum condition, the maximum loading of the sulfonic acid ion exchange resin could be up to 1.15 mmol · g⁻¹ resin. The product was characterized with FT-IR. The filling material of chromatographic column could be prepared by this method.

Key words: ethylenediamined polystyrene; 2-acrylamido-2-methylproanesulfonic acid; Michael reaction; sulfonic acid ion exchange resin

引 言

在有机化学中, 碳负离子与 α, β -不饱和共轭体系(醛、酮、酯、腈和硝基化合物等)进行的加成反应称为 Michael 反应^[1]。Michael 反应是一类十

分重要的有机反应, 在有机合成上用以增长碳链, 合成带有各种官能团的有机化合物^[2]。在 Michael 反应中, 常用的碱^[3]有氢氧化钠(钾)^[4]、乙醇钠、叔丁醇钾、氨基钠^[5]等强碱和三乙胺、六氢吡啶^[6-8]等弱碱。带有负电性的胺类化合物与带有吸

2006-08-30 收到初稿, 2007-01-26 收到修改稿。

联系人: 刘晓宁。第一作者: 周渊(1981—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 科技部创新基金项目(05C26213200578); 南京市创新基金项目(200407011)。

Received date: 2006-08-30.

Corresponding author: Prof. LIU Xiaoning. E-mail: xiaoningliu@163.com

Foundation item: supported by the Innovation Found for Technology Based Firms (05C26213200578) and the Innovative Found of Nanjing (200407011).

电子活化基的 α, β -不饱和共轭体系也可进行 Michael 反应^[9-11]。

交联聚苯乙烯-二乙烯苯磺酸阳离子交换树脂是离子交换树脂领域中用途最广的品种,它在除去两价的钙、镁离子和三价铁等阳离子方面具有稳定、高效率与高交换能力的优点。通常,磺酸基阳离子交换树脂是通过浓硫酸、氯磺酸、三氧化硫和发烟硫酸等磺化试剂的作用,在交联聚苯乙烯的苯环上引入磺酸基制成。但是,这种传统的制备方法因磺酸基直接接在苯环上,导致功能基团的自由度差,不易于与其他的阳离子进行交换,且芳香族磺酸树脂的磺化逆反应^[12]降低了树脂的使用寿命。同时,在实际生产中,反应结束后需要用水稀释,逐步地从浓硫酸过渡到水,此过程极易发生树脂因急剧膨胀而破碎的现象^[13-15]。

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 (AMPS) 是一种脂肪磺酸系的强酸型水溶性阴离子含烯基单体^[16]。从分子结构看,酰胺基团被临近两个甲基所屏蔽,不能接受外来分子作用,使酰胺基受到保护,提高了它的热稳定性;酰胺键上的氢也不能与外界极性基团形成氢键。烷基取代分子上的一 SO_3H , 电荷密度高,水化性强,使 AMPS 具有良好的水溶性。一 SO_3H 在水溶液中可完全离解,能够同诸如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等阳离子形成相应的盐,起到离子交换的作用。而 AMPS 分子上一对不饱和和双键则可以进行均聚、共聚,及加成改性反应^[17]。目前,AMPS 常与丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈等单体共聚形成二元、三元及多元共聚物,广泛应用于石油、造纸、水处理工艺、纺织染料等工业中^[18-19]。但是,通过 Michael 加成反应将 AMPS 固载于交联聚苯乙烯树脂上,引入磺酸基团形成磺酸基强酸型阳离子交换树脂尚未见报道。

本文通过 Michael 反应,以乙二胺化交联聚苯乙烯树脂和 AMPS 为原料, N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂,碳酸钾 (K_2CO_3) 为催化剂,四丁基溴化铵 (TBAB) 为相转移催化剂,制备得到新型的脂肪磺酸基阳离子交换树脂。该方法不同于以往的树脂磺化方法,而具有较长的手臂链,易于和其他物质反应或进行离子交换。而且避免了芳香族磺酸树脂的磺化逆反应。该合成路线如图 1 所示。

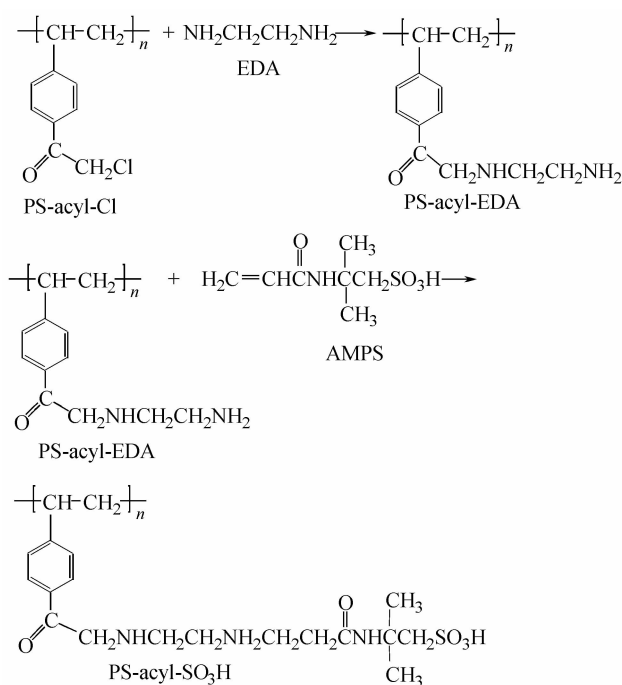


图 1 合成路线

Fig. 1 Synthetic route

1 实验材料和方法

1.1 材料

氯乙酰化苯乙烯-二乙烯基苯共聚微球 (PS-acyl-Cl) 为南京麦科菲高效分离载体有限公司提供,交联度为 7%, Cl 含量为 17.57% (PS-acyl-Cl-1)、14.89% (PS-acyl-Cl-2); 乙二胺 (EDA)、AMPS、 NaHCO_3 、TBAB、 K_2CO_3 、DMF、四氢呋喃 (THF)、HCl、甲醇等试剂均为分析纯市售产品。

1.2 分析测试仪器

傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR), Nexus 870 型, 美国 Nicolet。CHN-O-Rapid 元素分析仪, 德国 Heraeus 公司。

1.3 乙二胺化聚苯乙烯树脂 (PS-acyl-EDA) 的制备

称 1 g PS-acyl-Cl 于三颈烧瓶中, 加入 6 ml THF 溶胀 12 h。加入 4 ml 甲醇, 然后按物料比 PS-acyl-Cl : EDA : $\text{NaHCO}_3 = 1 : 20 : 1$ (摩尔比) 依次加入 EDA、 NaHCO_3 , 于 80 °C 下搅拌反应 24 h。反应结束后, 将产物倒入砂芯漏斗中, 用蒸馏水洗至中性, 甲醇洗滤 3 遍真空干燥至恒重, 得到 PS-acyl-EDA, 并按式 (1) 计算增重率 (ΔW_1)。按式 (2) 计算产物胺基的担载量 (loading_1)。产

物氮含量通过德国 Heraeus 公司的 CHN-O-Rapid 元素分析仪测定。红外光谱由美国 Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测定。

$$\Delta W = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Loading}_1 = \frac{(W_2 - W_1) \times 10^3}{\Delta M \times W_2} \quad (2)$$

式中 W_1 、 W_2 、 ΔM 分别为反应前、后产物质量及 PS 链节的增重分子量 (胺化反应的 $\Delta M = 23.6$)。

1.4 脂肪磺酸型阳离子交换树脂 (PS-acyl-SO₃H) 的制备

称 PS-acyl-EDA 于三颈烧瓶中, 加入 DMF 溶胀 12 h 后依次加入计算量的 AMPS、K₂CO₃、TBAB, 搅拌下于一定温度的油浴中回流反应。反应结束后将反应产物转移至沙芯漏斗中, 用 5% 的 HCl 清洗 20 遍后用蒸馏水滤洗至中性, 最后用甲醇洗滤后抽干, 真空干燥至恒重, 得到 PS-acyl-SO₃H。并按式 (1) 计算产物的增重率 (ΔW_2)、按式 (2) 计算产物磺酸基的担载量 (Loading_2 、 $\Delta M = 207$)、按式 (3) 计算 PS 苯环取代度 (D_2)、产物用 FT-IR 进行表征。

$$D_2 = \frac{\Delta W}{\text{Loading}_1 \times 207 \times 10^3} \times 100\% \quad (3)$$

式中 207 为 Michael 反应后 PS 链节的增重分子量。

1.5 化学分析法测定脂肪磺酸基阳离子交换树脂的酸性

取一定量的树脂样品于锥形瓶中, 加入无水乙醇溶胀 12 h, 再移入标准 NaOH 溶液室温下反应 24 h, 然后用标准 HCl 溶液滴定至中性。同时做空白实验^[20]。

2 实验结果与讨论

2.1 PS-acyl-EDA 的制备及表征

由 PS-acyl-Cl-1 获得的 PS-acyl-EDA 的增重率可知, 产物经用蒸馏水、甲醇洗滤、干燥至恒重后, 有显著增重率 (8.16%), 说明 EDA 已经键合在 PS-acyl-Cl 上。而产物氮含量 (12.33%) 表明 Cl 元素的转化率大于 95%, EDA 基本为单取代产物 (交联结构很少)。树脂分子链上的乙二胺含有胺基, 可以与下一步的 AMPS 发生 Michael 加成反应。红外光谱 (图 2) 结果表明, PS-acyl-Cl (谱线 1) 经胺化反应后, PS-acyl-EDA (谱线 2)

在 3380 cm⁻¹ 出现了伯胺的 N—H 伸缩振动峰; 因乙二胺的引入 2925 cm⁻¹ 处的 —CH₂— 不对称伸缩振动峰及 2851 cm⁻¹ 处的对称伸缩振动峰相对增强, 又由于 PS-acyl-Cl 上具有吸电子诱导效应的 Cl 被胺基取代, 故而使羰基由 1698 cm⁻¹ 向 1672 cm⁻¹ 移动^[21-22]; 另外, 谱线 1 中的 1287 cm⁻¹ 为苯环上 —CH₂Cl 的非平面摇摆振动吸收峰明显减弱, 表明乙二胺已接到 PS-acyl-Cl 上。

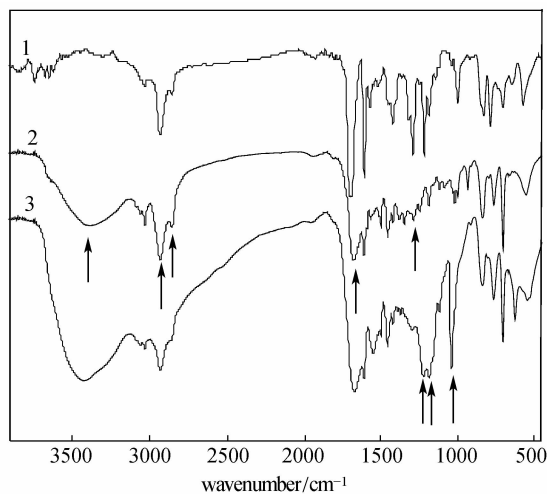


图 2 氯乙酰化聚苯乙烯树脂 (1)、乙二胺化聚苯乙烯树脂 (2)、脂肪磺酸型阳离子交换树脂 (3) 的红外光谱图

Fig. 2 IR of PS-acyl-Cl (1), PS-acyl-EDA (2), PS-acyl-SO₃H (3)

2.2 PS-acyl-SO₃H 的 IR 表征

比较图 2 所示 PS-acyl-EDA (谱线 2) 及 PS-acyl-SO₃H (谱线 3) 的红外光谱图可知, PS-acyl-EDA 上引入磺酸基后, 在 1219、1181、1036 cm⁻¹ 处出现了磺酸基的特征吸收峰, 表明 PS-acyl-EDA 已和 AMPS 反应合成脂肪磺酸基强酸性阳离子交换树脂^[23]。

2.3 磺化聚苯乙烯的酸性测定

由滴定法测得的样品的磺酸基含量见表 1。

表 1 磺酸基担载量的滴定
Table 1 Titration of sulfoacid loading

No.	Loading ₂ ¹ /mmol · g ⁻¹	Loading ₂ /mmol · g ⁻¹	Relative error/%
2	0.88	0.87	1.14
3	0.82	0.81	1.22

Note: Loading₂¹—calculated by method of titration; Loading₂—calculated by method of weight increment.

从表 1 可以看出, 由 PS-acyl-Cl-2 获得的 PS-acyl-SO₃H 分别由滴定法和增重率法计算得到的树脂的磺酸基负载量 (即酸性) 结果相近, 相对误差约为 1%。由此说明, 可以用此方便、简单、迅速的增重率法来代替化学分析滴定法计算产物树脂的磺酸基负载量, 以加快条件优化的工作进度^[22]。

2.4 反应时间对反应结果的影响

PS-acyl-EDA/AMPS/K₂CO₃/TBAB 摩尔比为 1 : 5 : 1 : 0.1, 溶剂为 DMF (10 ml · g⁻¹ 树脂), 反应温度为 80℃, 反应时间对反应结果的影响见图 3。

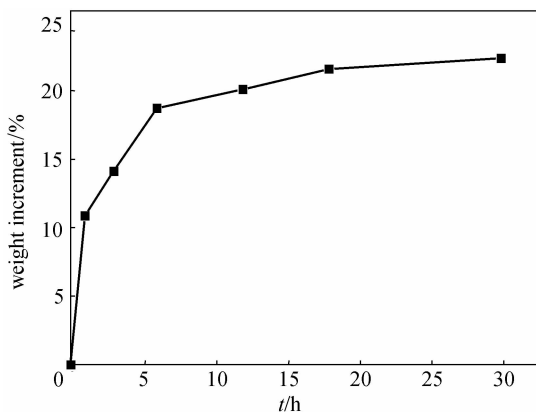


图 3 反应时间对反应结果的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on reaction result

从图 3 可以看出, 随着反应时间的延长, 产物增重率增加。在 0~6 h 内, 增重率增加较快; 6~18 h 内, 反应趋于平缓, 增重率增加缓慢; 18~30 h 内, 增重率基本没有增加, 说明此时随着反应的进行, AMPS 的引入, 分子空间位阻变大, 再延长反应时间已没有必要。

2.5 反应温度对反应结果的影响

相同实验条件下, 反应温度对反应的影响如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着反应温度的增加, 产物的增重率增加。在 40~100℃ 内, 增重率增加较快。温度达 100℃ 以上时, 这时已有较多的 AMPS 引入到聚苯乙烯高分子链中, 分子内部位阻较大, 反应困难, 增重率增加趋势平缓。

2.6 AMPS 的量对反应结果的影响

PS-acyl-EDA/AMPS/K₂CO₃/TBA 摩尔比为 1 : x : 2 : 0.2 (x=1、3、5、8、10、13), 其余条件相同, 研究 AMPS 的用量对实验结果的影响, 结果见表 2。

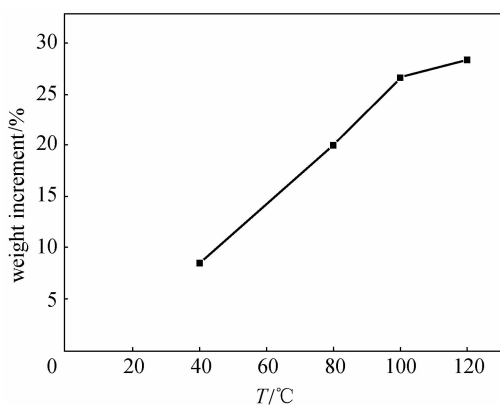


图 4 温度对反应结果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on reaction result

从表 2 可以看出, 随着试剂 AMPS 量的增加, 增重率 (即苯环取代度) 随之增加。当 AMPS/PS-acyl-EDA 摩尔比为 10 时, 增重率达到最大值, 再增加 AMPS 的量, 增重率不再提高。

表 2 AMPS 的量对反应结果的影响

Table 2 Effect of amount of AMPS on reaction result

AMPS /mol	ΔW /%	D_2 /%	Loading ₂ /mmol · g ⁻¹
3	17.20	33.91	0.71
5	22.50	44.36	0.89
8	25.43	50.14	0.98
10	31.31	61.73	1.15
13	30.54	60.21	1.13

2.7 催化剂 K₂CO₃ 的用量对实验结果的影响

PS-acyl-EDA/AMPS/K₂CO₃/TBA 摩尔比为 1 : 5 : x : 0.1x (x=0.5、1、2、3、4、6), 其他条件相同, 催化剂 K₂CO₃ 的用量对实验结果的影响见图 5。

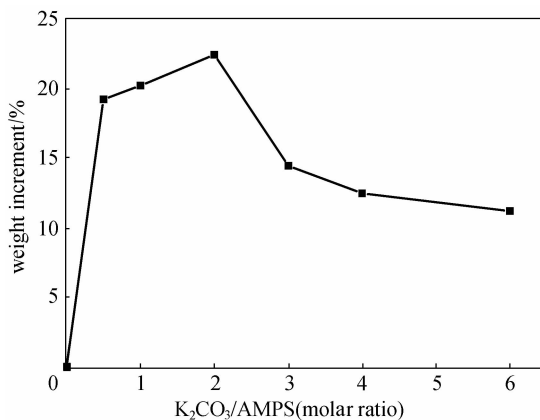


图 5 催化剂用量对反应结果的影响

Fig. 5 Effect of amount of catalyst on reaction result

在 Michael 反应中, 催化剂 K_2CO_3 的作用是夺取伯胺基中的一个 H, 使其生成氮负离子^[8-10], 氮负离子再进攻 α, β -不饱和共轭双键发生亲核加成反应。在进行 Michael 反应时必须控制好碱的用量。

从图 5 可以看出, K_2CO_3 用量对产物增重率的影响比较大。当 K_2CO_3 /PS-acyl-EDA 摩尔比 ≤ 2 时, 增重率随着催化剂的量增加而增加。这是因为当 K_2CO_3 用量过少时, 没有足够的催化剂使氨基生成氮负离子, 导致反应慢、不利于产物的形成, 致使产物的增重率不高, 所以此时增加催化剂的量是提高增重率的重要因素; 当 K_2CO_3 /PS-acyl-EDA 摩尔比 > 2 时, 产物增重率随着催化剂的量增加而降低。这是因为 K_2CO_3 不溶解于 DMF, 而是靠 TBAB 作为相转移催化剂促使其进入溶剂进行反应。但当 K_2CO_3 用量过多时, 会使自身溶解度下降。而本反应是固-液非均相的悬浮合成反应, 这对搅拌效果、反应物之间的接触都有负面影响, 从而使产物增重率降低。当 PS-acyl-EDA/AMPS/ K_2CO_3 /TBAB 摩尔比为 1 : 5 : 2 : 0.2 时, 产物的增重率最高, 此时为最佳催化剂 K_2CO_3 用量。

2.8 投料比对反应结果的影响

PS-acyl-EDA/AMPS/ K_2CO_3 /TBAB 摩尔比为 1 : 5x : x : 0.1x ($x=0.2, 0.6, 1, 1.6, 2$), 投料比对反应结果的影响见图 6。

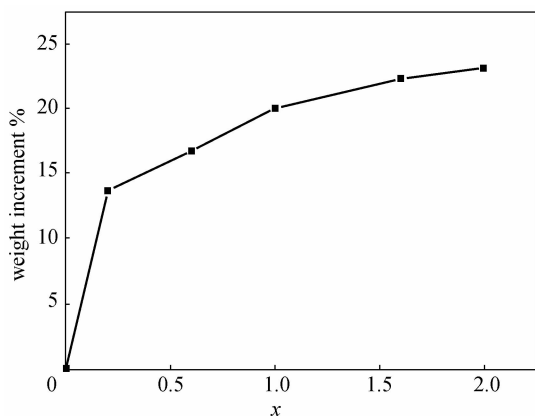


图 6 x 值对反应结果的影响

Fig. 6 Effect of x on reaction result

从图 6 可以看出, 随着 x 值的增加, 增重率上升速度在初期较快。当 $x > 1$ 时, 增速平缓, 因此 $x=1.6$ 较为理想。由此可知, 可以通过调控图 6 中 x 的值, 或反应中 AMPS 的加料量或反应时间、

反应温度达到担载量可控化的目的。

3 结 论

(1) 通过 Michael 反应可获得担载量为 0 ~ 1.15 mmol · g⁻¹ 的脂肪磺酸基强酸型阳离子交换树脂。

(2) 反应时间 > 18 h, 温度达 100℃ 以上, AMPS/ K_2CO_3 /PS-acyl-EDA 摩尔比为 10 : 2 : 1 时, 增重率可达最大。

(3) 可通过调控反应中 AMPS 的加料量、反应时间、反应温度及投料比, 达到担载量可控化的目的。

References

- [1] Zeng Zhaoqiong (曾昭琼). Organic Chemistry (有机化学). 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2000: 346
- [2] Long Deqing (龙德清), Huang Mingquan (黄明权). Michael reaction and examples of application. *Journal of Higher Correspondence Education: Natural Science Edition* (高等函授学报: 自然科学版), 2003, **16** (2): 39-42
- [3] Tian Laijin (田来进), Su Yuzhen (苏玉臻). Talk about Michael reaction. *University Chemistry* (大学化学), 1997, **12** (3): 20-24
- [4] Georgiyants V A, Bezuglyi P A, Perekhoda L A. Michael addition of *N, N'*-dibenzylmalonamide to *N*-aryl (alkyl) crotonamides. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, **38** (3): 454-455
- [5] Chande M S, Suryanarayan V. Michael additions on 2*H*-1,4-benzothiazin-3-ones. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2003, **39** (8): 1094-1098
- [6] Lu Gang (卢刚), Zhang Qian (张谦), Xu Youjun (许佑君). New development of the solvent-free Michael addition. *Chinese Journal of Organic Chemistry* (有机化学), 2004, **24** (6): 600-608
- [7] Wang Jinjun (王进军), Han Guangfan (韩光范), Wu Xuran (邬旭然), Yin Jungang (殷军港), Zhao Yan (赵岩). Synthesis of *cis*- and *trans*-2, 4, 7-triaryl-5-oxo-4*H*-5, 6, 7, 8-tetrahydrobenzopyrans. *Chinese Journal of Organic Chemistry* (有机化学), 2003, **23** (8): 827-831
- [8] Li Leping (李乐平), Duan Xuemin (段学民), Chen Ligong (陈立功). Synthesis of *N*-alkyl-3-pyrrolidinon-*es*. *Fine Chemicals* (精细化工), 2005, **22** (2): 158-160
- [9] Han Juan (韩娟), Li Leping (李乐平), Duan Xuemin (段学民), Chen Ligong (陈立功). Syntheses of *N*-alkyl-4-piperidinones. *Fine Chemicals* (精细化工), 2005, **22** (1): 71-73
- [10] Zeng Xiangchao (曾向潮), Xu Shihai (徐石海), Shi Wenbing (施文兵), Deng Qinying (邓芹英). Structural analysis of methyl β -phthalimido- α -methylpropionate.

- Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), 2004, **23** (3): 58-60
- [11] Martin-Aranda R M, Ortega-Cantero E, Rojas-Cervantes M L, Vicente-Rodriguez M A, Banares-Munoz M A. Sono-catalysis and basic clays. Michael addition between imidazole and ethyl acrylate. *Catalysis Letters*, 2002, **84** (3/4): 201-204
- [12] Jiang Denggao (蒋登高), Zhang Yadong (张亚东), Zhou Cairong (周彩荣). *Fine Organic Synthesis Reaction and Technology* (精细有机合成反应及工艺). Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 73-74
- [13] He Bingling (何炳林), Huang Wenqiang (黄文强). *Cation Exchange and Adsorption Resin* (离子交换与吸附树脂). Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Education Publishing House, 1995: 8-42
- [14] Wang Dezhong (王德中). *Function Polymer Material* (功能高分子材料). Beijing: China Logistics Publishing House, 1998: 200-201
- [15] Ma Jianbiao (马建标). *Function Polymer Material* (功能高分子材料). Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 8
- [16] Pi Yanying (邴艳英), Liang Hao (梁镐), Lü Guangming (吕光明). Synthesis and structural analysis of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonicacid (AMPS). *Oilfield Chemistry* (油田化学), 1994, **11** (1): 9-12
- [17] Ma Zhi (马志), Wei Tianjun (魏天俊), Feng Guangying (冯光瑛), Liu Jingui (刘锦贵), *et al.* The new progress in the applications of polymers of AMPS. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 1998, **17** (5): 29-43
- [18] Liu Mingzhu (柳明珠), Cao Lixin (曹丽歆), Ma Songmei (马松梅), Chen Zhenbin (陈振斌). Preparation of superabsorbent resistant to saline solution and study on its properties. *Polymeric Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程), 2005, **21** (1): 280-283
- [19] Chen Mifeng (陈密峰), Zhang Xiujuan (张秀娟). Synthesis of water absorbent resin with high saline-absorbability and penetrability by inverse suspension copolymerization. *Journal of Chemical Industry and Engineering* (化工学报), 2003, **54** (11): 1627-1631
- [20] Wei Rongqing (魏荣卿), Wang Haiping (汪海萍), Shen Bin (沈斌), Liu Xiaoning (刘晓宁), Ouyang Pingkai (欧阳平凯). Effect of nitrobenzene on preparation of carboxyl polystyrene by Friedel-Crafts acylation reaction. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (7): 1230-1235
- [21] Xie Jingxi (谢晶曦), Chang Junbiao (常俊标), Wang Xuming (王绪明). Application of Infra-red Spectrum on Organic Chemistry and Medicinal Chemistry (红外光谱在有机化学和药物化学中的应用). Beijing: Science Publishing House, 2001: 84-261
- [22] Wang Qiang (王强), Wei Rongqing (魏荣卿), Liu Xiaoning (刘晓宁), Bian Guojian (卞国建), Gu Qiuying (顾秋英). Synthesis of a new type diethyl-amine anion exchange resins based on crosslinked polystyrene. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2006, **20** (4), 610-615
- [23] Shi Yaozeng (施耀曾), Sun Xiangzhen (孙祥祯), Jiang Yanhao (蒋燕灏), Zhao Taonan (赵焱南), Zhu Huixiang (朱惠祥). *Organic Compounds Spectrum and Chemical Identification* (有机化合物光谱和化学鉴定). Jiangsu: Jiangsu Science and Technology Publishing House, 1995: 75-122