



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102504094 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201110280430. X

页.

(22) 申请日 2011. 09. 07

审查员 陈启宏

(73) 专利权人 淮海工学院

地址 222005 江苏省连云港市新浦区苍梧路
59 号

(72) 发明人 贾海红 钟捷 李善忠 张田林

(51) Int. Cl.

C08F 220/44 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

C08F 212/36 (2006. 01)

C08F 2/20 (2006. 01)

C08F 8/44 (2006. 01)

C08J 9/36 (2006. 01)

C08J 9/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101768238 A, 2010. 07. 07, 说明书第 1-9
页.

EP 1275669 A1, 2003. 01. 15, 说明书第 1-23

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球及其制备方法

(57) 摘要

由丙烯腈与苯乙烯以及二乙烯基苯等共聚而成的多孔树脂球, 经过与 N, N- 二烷基乙醇胺的醇解反应以及与 5- 氯甲基水杨醛反应, 在其高分子骨架上同时引入季铵基和水杨醛。含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂既可以作为螯合树脂使用, 也可以用于制备聚合物固相萃取材料和聚合物固载催化剂。

1. 一种含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球的制备方法,其特征在于经过如下步骤制备的:

步骤一:悬浮聚合制丙烯腈共聚物多孔树脂球

将丙烯腈、第二烯烃单体、交联剂、引发剂和致孔剂以质量比 100 : 30 ~ 300 : 20 ~ 50 : 0.05 ~ 5 : 100 ~ 500 的比例混合均匀制成单体混合液备用;在聚合釜中加入相对单体混合液质量 3 ~ 10 倍的去离子水和相对单体混合液质量 0.1 ~ 2.0% 的分散剂,搅拌溶化,加入所述的单体混合液,通入氮气,升温 70 ~ 80℃ 引发聚合反应,0.5 ~ 2 小时后升温 90 ~ 110℃,保温反应 2 ~ 20 小时,降温至 40℃,过滤,制得表面含有氰基的丙烯腈共聚物多孔树脂球;

其中步骤一所述的第二烯烃单体选自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、氯乙烯、丙烯或醋酸乙烯酯中的一种或两种以上;

所述的交联剂选自二乙烯基苯、丁二烯、2-甲基丁二烯、2-氰基丁二烯、2-氯丁二烯、环戊二烯或二甲基二烯丙基氯化铵中的一种或两种以上;

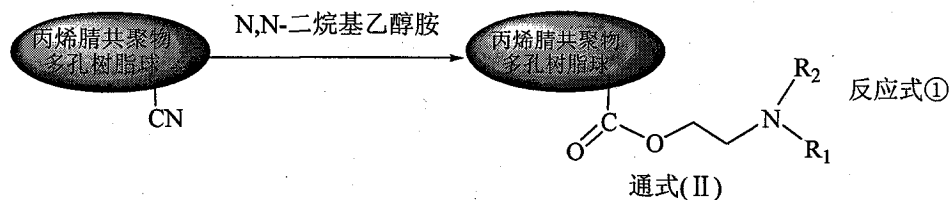
所述的引发剂指的是过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈;

所述的致孔剂指的是甲苯、液体石蜡、正辛烷或沸程 = 90 ~ 120℃ 的石油醚;

所述的分散剂指的是聚乙烯醇、明胶或羧甲基纤维素;

步骤二:醇解反应制叔胺基丙烯腈共聚物多孔树脂球

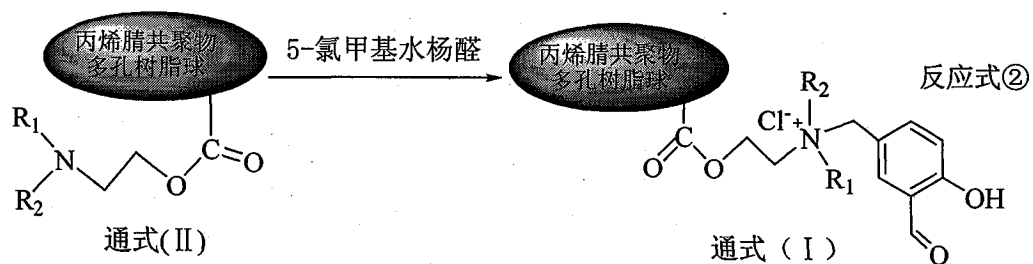
将步骤一制得的表面含有氰基的丙烯腈共聚物多孔树脂球溶胀在有机溶剂中,加入 N,N-二烷基乙醇胺和质量百分数为 30% 的氢氧化钠水溶液作为催化剂,控温 60 ~ 110℃,搅拌反应 20 ~ 200 小时完成醇解反应,制成如通式 (II) 所示含有叔胺基的丙烯腈共聚物多孔树脂球,见反应式①:



其中步骤二中所所述的 N,N-二烷基乙醇胺中的烷基指的是 C₁ ~ C₈ 取代或未取代的烷基,所述 R₁ 和 R₂ 分别选取 C₁ ~ C₈ 取代或未取代的烷基, N,N-二烷基乙醇胺的用量是所述丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的 0.5 ~ 10 倍,所述的氢氧化钠水溶液用量是所述丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的 0.1 ~ 5 倍,所述的有机溶剂指的是四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚或乙二醇二乙醚,有机溶剂的用量是所述丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的 1 ~ 10 倍;

步骤三:含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球的制备

称取 5-氯甲基水杨醛溶解在有机溶剂中,加入通式 (II) 丙烯腈共聚物多孔树脂球,控温 20 ~ 90℃,搅拌反应 20 ~ 200 小时,制成通式 (I) 所示的含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球,见反应式②:



其中反应式②中的 R₁ 和 R₂ 分别选取 C₁ ~ C₈ 取代或未取代的烷基, 步骤三中所述的有机溶剂指的是四氢呋喃、1,4- 二氧六环、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙酸乙酯、乙腈、丙酮或丁酮, 有机溶剂的用量是所述通式 (II) 丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的 1 ~ 10 倍, 所述的 5- 氯甲基水杨醛用量是所述通式 (II) 丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的 0.5 ~ 5 倍。

含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯腈共聚物多孔树脂球,特别涉及侧链载有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球,属于功能高分子材料领域。

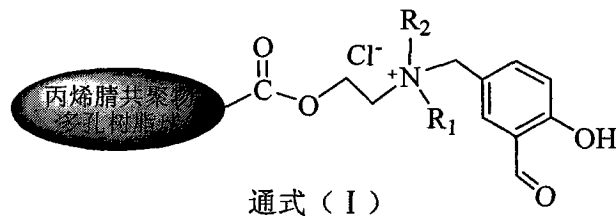
技术背景


[0002] 螯合树脂已经成为分析、分离、富集有机物或金属离子可靠而有效的方法,具有富集因数高、提取速度快、仪器简单、操作简便、溶剂用量少、易与分析仪器联用等特点,是目前分离学科与技术中最简捷、高效、灵活的一种手段。水杨醛是一种具有多种化学反应特性的简单化合物,既可以作为螯合配体应用于金属离子的化学分析,也可以与含氮有机物和活泼亚甲基化合物等进行缩合反应,缩合反应产物是用于容量分析、物质分离、荧光检测、光电发光、催化反应等领域的重要物质。为了进一步寻找将水杨醛引入聚合物高分子链中的方法易行化、技术简单化、原料低廉化、制备清洁化,本发明提供一种含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球。

发明内容

[0003] 本发明提供一种含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球,具有通式 (I) 所示化学结构:

[0004]



[0005] 通式 (I) 中  指的是丙烯腈和第二烯烃单体以及交联剂共聚而成的丙烯腈共聚物树脂球, R_1 和 R_2 分别选取 $C_1 \sim C_8$ 取代或未取代的烷基。

[0006] 通式 (I) 含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物树脂球的制备步骤:

[0007] 步骤一:悬浮聚合制丙烯腈共聚物多孔树脂球

[0008] 将丙烯腈、第二烯烃单体、交联剂、引发剂和致孔剂以质量比 100 : 30 ~ 300 : 20 ~ 50 : 0.05 ~ 5 : 100 ~ 500 的比例混合均匀制成单体混合液备用。在聚合釜中加入相对单体混合液质量 3 ~ 10 倍的去离子水和相对单体混合液质量 0.1 ~ 2.0% 的分散剂,搅拌溶化,加入所述的单体混合液,通入氮气,升温 70 ~ 80°C 引发聚合反应,0.5 ~ 2 小时后升温 90 ~ 110°C,保温反应 2 ~ 20 小时,降温至 40°C,过滤,制得表面含有氰基的丙烯腈共聚物多孔树脂球。

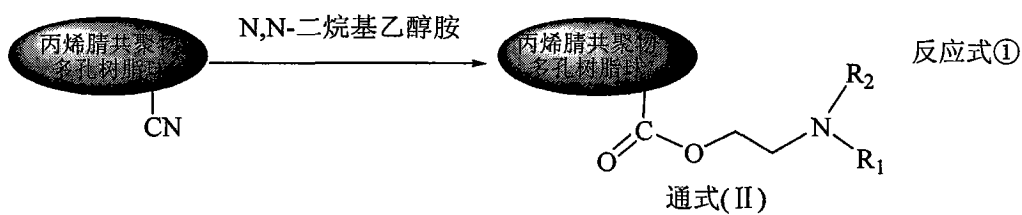
[0009] 其中所述的第二烯烃单体选自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、氯乙烯、丙烯或

醋酸乙烯酯中的一种或两种以上,所述的交联剂选自二乙烯基苯、丁二烯、2-甲基丁二烯、2-氰基丁二烯、2-氯丁二烯、环戊二烯或二甲基二烯丙基氯化铵中的一种或两种以上,所述的引发剂指的是过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈,所述的致孔剂指的是甲苯、液体石蜡、正辛烷或石油醚(沸程=90~120℃),所述的分散剂指的是聚乙烯醇、明胶或羧甲基纤维素。

[0010] 步骤二:醇解反应制叔胺基丙烯腈共聚物多孔树脂球

[0011] 将步骤一制得的表面含有氰基的丙烯腈共聚物多孔树脂球溶胀在有机溶剂中,加入N,N-二烷基乙醇胺和质量百分数为30%的氢氧化钠水溶液作为催化剂,控温60~110℃,搅拌反应20~200小时完成醇解反应,制成如通式(II)所示含有叔胺基的丙烯腈共聚物多孔树脂球,见反应式①:

[0012]

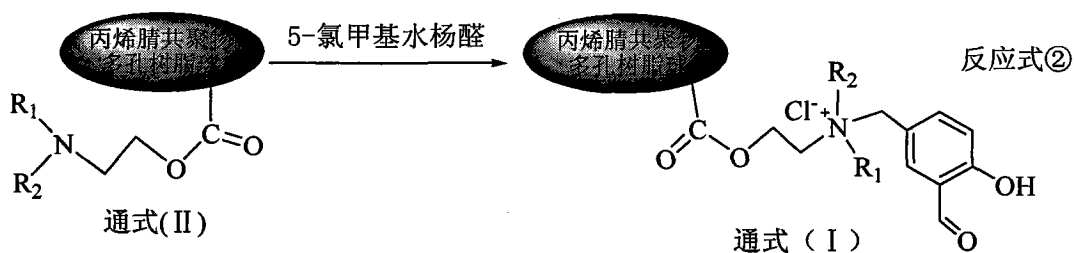


[0013] 其中步骤二中所指的N,N-二烷基乙醇胺中的烷基指的是C₁~C₈取代或未取代的烷基,N,N-二烷基乙醇胺的用量是丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的0.5~10倍,所述的氢氧化钠水溶液用量是所述丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的0.1~5倍,所述的有机溶剂指的是四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚或乙二醇二乙醚,有机溶剂的用量是丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的1~10倍。

[0014] 步骤三:通式(I)含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球的制备

[0015] 称取5-氯甲基水杨醛溶解在有机溶剂中,加入通式(II)丙烯腈共聚物多孔树脂球,控温20~90℃,搅拌反应20~200小时,制成通式(I)所示结构的含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球,见反应式②:

[0016]



[0017] 其中反应式②中的R₁和R₂分别选取C₁~C₈取代或未取代的烷基,步骤三中所指的有机溶剂指的是四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙酸乙酯、乙腈、丙酮或丁酮,有机溶剂的用量是所述通式(II)丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的1~10倍,所述的5-氯甲基水杨醛用量是所述通式(II)丙烯腈共聚物多孔树脂球质量的0.5~5倍。

[0018] 从上所述可以得知,制备本发明所述的含有季铵基和水杨醛的球形多孔丙烯腈共

聚物材料制备所需原材料,均属市售商品,都不是剧毒或重污染物,来源广泛,价格低廉。制备本发明所述的如通式 (I) 球形多孔丙烯腈共聚物材料所采用的技术均为经典的有机合成反应或高分子合成反应,反应收率高,工艺简单、无三废。

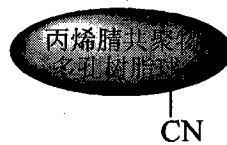
具体实施例

[0019] 下面实施例对本发明提供的通式 (I) 含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球及其制备方法进一步说明,其目的在于更好地理解本发明的内容。因此,实施例中未列出的通式 (I) 含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球及其制备方法不应视为对本发明保护范围的限制。

[0020] 实施例 1I-ANM-1 丙烯腈共聚物多孔树脂球的制备

[0021] 步骤一:丙烯腈共聚物多孔树脂球的制备

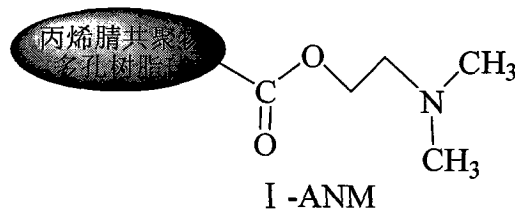
[0022]



[0023] 分别称取丙烯腈 60 克、苯乙烯 60 克、二乙烯基苯 23 克(有效成分质量百分数为 45%)、过氧化苯甲酰 2.3 克和甲苯 200 克混合均匀制得单体混合液。在 2000mL 聚合釜中加入 1200 克去离子水、200 克氯化钠和 2.0 明胶,搅拌溶化后,加入单体混合液,快速搅拌,升温 70℃引发聚合反应,0.5 小时后升温 90 ~ 110℃,保温反应 6 小时,降温至 40℃,过滤,去离子水洗涤三次。蒸馏回收甲苯,真空干燥,制得丙烯腈共聚物多孔树脂球 128 克,经分析丙烯腈共聚物多孔树脂球粒径为 0.5 ~ 2.5mm,比表面积 46m²/g,孔容 0.412mL/g。

[0024] 步骤二:I-ANM 丙烯腈共聚物多孔树脂球的制备

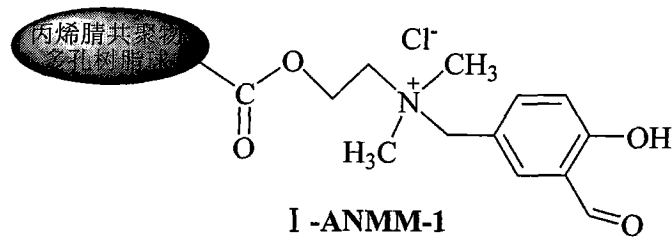
[0025]



[0026] 将步骤一制得的丙烯腈共聚物多孔树脂球 100 克溶胀在 200 毫升 1,4-二氧六环溶剂中,加入 60 克 N, N-二甲基乙醇胺和 11 克质量百分数为 30%的氢氧化钠水溶液作为催化剂,控温 90 ~ 100℃,搅拌反应 50 小时,过滤出小球,使用质量百分数为 60%的乙醇水溶液洗涤三次,真空干燥,制得含有叔胺基的 I-ANM 丙烯腈共聚物多孔树脂球 133 克。

[0027] 步骤三:I-ANMM-1 含有季铵基和水杨醛的丙烯腈共聚物多孔树脂球的制备

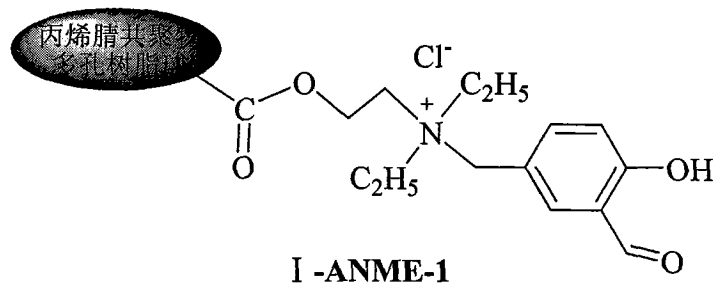
[0028]



[0029] 称取 60 克 5-氯甲基水杨醛溶解在 200 毫升丙酮溶剂中,加入步骤二制得的叔胺基 I-ANM 丙烯酸共聚物多孔树脂球 100 克,控温 55 ~ 60℃,搅拌反应 20 小时,过滤出小球,使用质量百分数为 90% 的丙酮水溶液洗涤三次,真空干燥,制得 I-ANMM-1 含有季铵基和水杨醛的丙烯酸共聚物多孔树脂球 137 克,经化学分析得知 I-ANMM-1 含有季铵基和水杨醛的丙烯酸共聚物多孔树脂球含有水杨醛 1.589mmol/g。

[0030] 实施例 2 I-ANME-1 丙烯酸共聚物多孔树脂球的制备

[0031]



[0032] 依照实施例 1 的方法和操作步骤,将实施例 1 步骤二中的 N,N-二甲基乙醇胺改换为 N,N-二乙基乙醇胺,即制得含有季铵基和水杨醛的 I-ANME-1 丙烯酸共聚物多孔树脂球,经化学分析得知 I-ANME-1 丙烯酸共聚物多孔树脂球含有水杨醛 1.637mmol/g。

[0033] 实施例 3 I-ANMM-1 丙烯酸共聚物多孔树脂球作为固相萃取材料的应用

[0034] 称取 10 克 I-ANMM-1 丙烯酸共聚物多孔树脂球装入层析柱中,分别使用 2000 毫升 pH = 6 的 0.02mol/L 氯化锌水溶液、氯化铜水溶液或氯化铬水溶液连续淋洗层析柱 30 分钟,分离去除氯化锌、氯化铜或氯化铬淋洗液。分别使用去离子水冲洗层析柱,再使用 25 毫升 4mol/L 盐酸溶液连续冲洗层析柱 30 分钟,分出盐酸淋洗液,用火焰原子吸收光谱法测定得知所述的盐酸淋洗液中 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 的浓度,经计算得出 I-MM-1 共聚物多孔树脂小球对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 的保有吸附量分别为 1.101mmol/g、0.931mmol/g 和 2.088mmol/g。结果说明 I-ANMM-1 丙烯酸共聚物多孔树脂球可以直接用作聚合物固相萃取材料,并且 I-ANMM-1 丙烯酸共聚物多孔树脂球对金属离子的络合吸附能力差异明显。