





**Chloromethylation and Functionalization Research of Highly Crosslinking
Macroporous Absorption Resin D101**

by

DONG Fang

B.E.(Shandong University of Technology and Science) 2008

A thesis submitted in partial satisfaction of the

Requirements for the degree of

Master of Engineering

in

Materials Science

in the

Graduate School

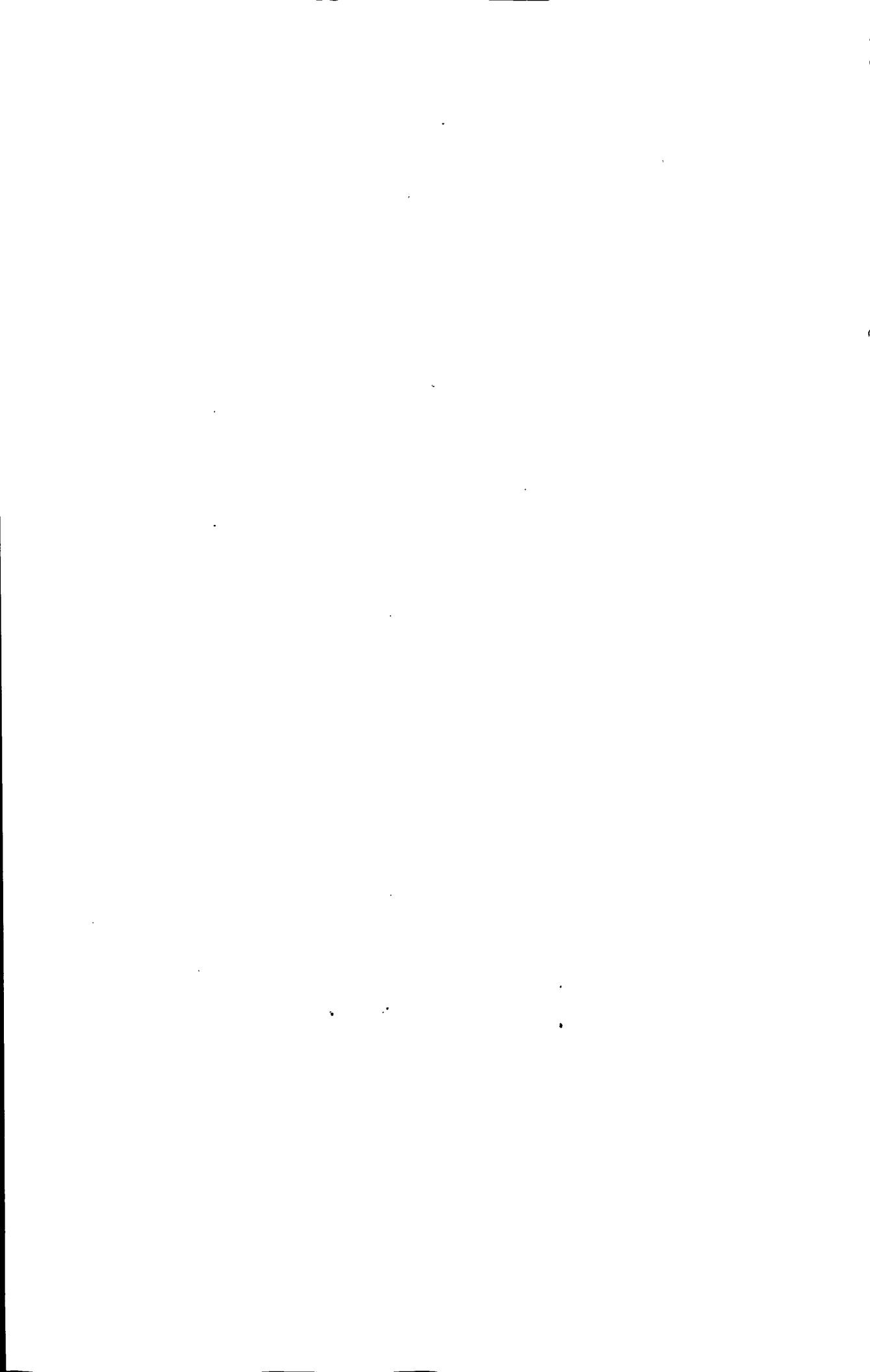
of

Lanzhou University of Technology

Supervisor

Professor Chen Zhenbin

June, 2011



兰州理工大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：董方

日期：2011年6月10日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权兰州理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：董方

日期：2011年6月10日

导师签名：陈振斌

日期：2011年6月10日

目 录

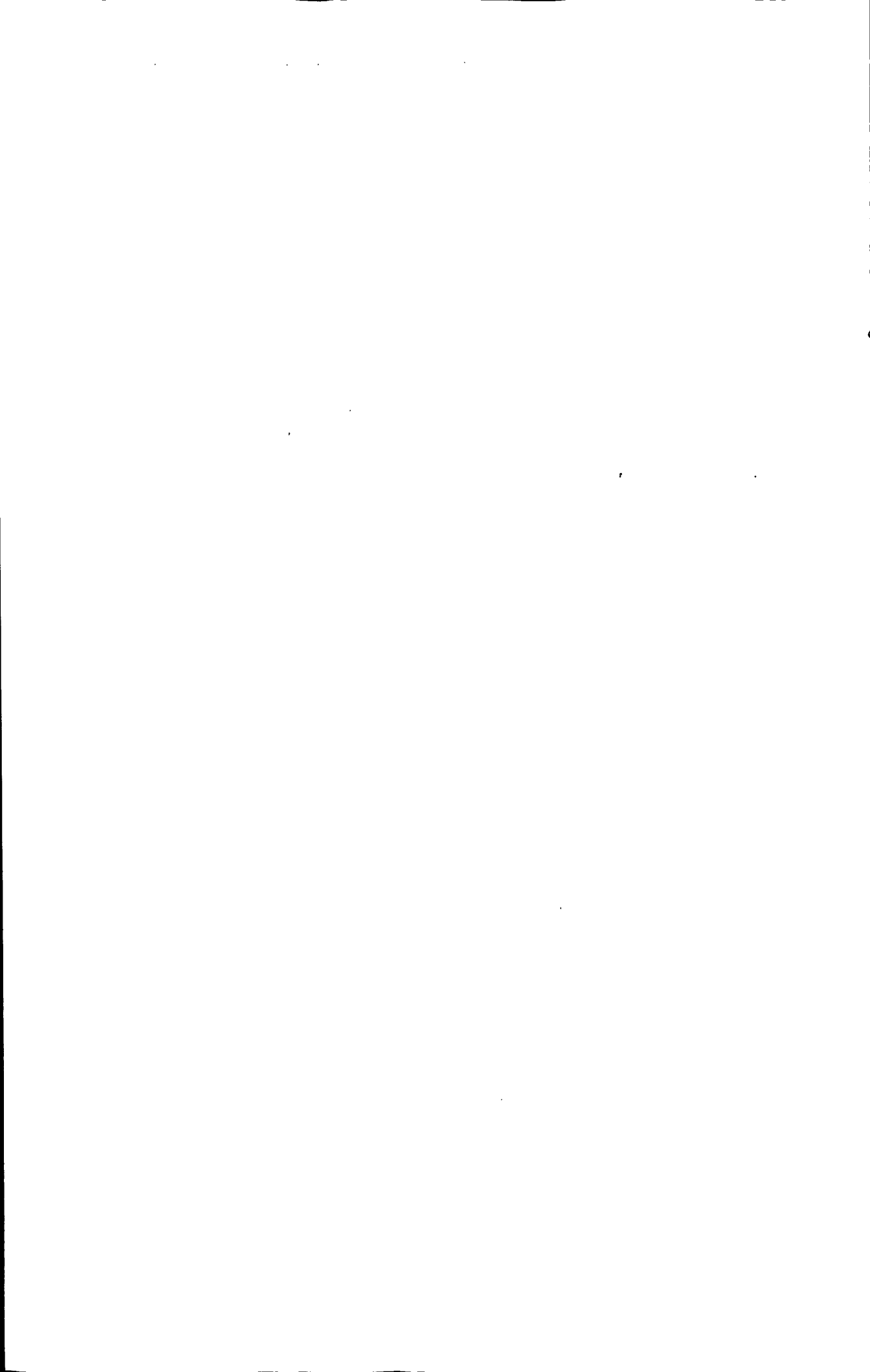
摘 要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 文献综述.....	1
1.1 大孔吸附树脂的研究概况.....	1
1.2 目前国内外大孔吸附树脂的生产状况.....	4
1.2.1 国外大孔吸附树脂生产状况.....	4
1.2.2 国内大孔吸附树脂生产状况.....	5
1.3 大孔吸附树脂的结构、分类、性质及吸附原理.....	5
1.3.1 大孔吸附树脂的结构.....	5
1.3.2 大孔吸附树脂的分类.....	7
1.3.3 大孔吸附树脂的性质及吸附原理.....	7
1.4 大孔吸附树脂的理论研究现状.....	8
1.4.1 吸附热力学.....	8
1.4.2 吸附动力学.....	9
1.4.3 吸附选择性.....	9
1.5 改性大孔吸附树脂的研究进展.....	10
1.6 大孔吸附树脂的应用.....	11
1.6.1 天然产物的吸附分离.....	11
1.6.2 医药中的应用.....	12
1.6.3 环保方面的应用.....	13
1.6.4 处理工业废水.....	13
1.6.5 其它应用.....	14
1.7 目前大孔吸附树脂研究中存在的问题.....	14
1.8 本学位论文的工作内容.....	15
第 2 章 大孔吸附树脂 D101 的氯甲基化研究.....	16
2.1 引言.....	16
2.2 实验部分.....	17
2.2.1 药品及仪器.....	17
2.2.2 硝酸银溶液的配制和标定.....	18
2.2.3 D101 饱和溶胀度的测定.....	18
2.2.4 D101 表观密度的测定.....	19
2.2.5 D101 交联度的确定.....	19
2.2.6 BCMB 的合成.....	19
2.2.7 ZnCl ₂ 的干燥.....	20
2.2.8 NaCl 的干燥.....	20
2.2.9 D101 的氯甲基化.....	20
2.2.10 超声环境下 D101 的氯甲基化.....	21
2.2.11 D101-Cl 氯甲基化度的测定.....	21
2.3 结果与讨论.....	22
2.3.1 BCMB 结构的确定.....	22
2.3.2 红外光谱表征.....	23



2.3.3 氯甲基化反应机理.....	23
2.3.4 D101 的交联度计算及其氯甲基化方案的设计.....	23
2.3.5 溶剂类型对氯甲基化度的影响.....	25
2.3.6 溶剂用量对氯甲基化度的影响.....	26
2.3.7 溶胀时间对氯甲基化度的影响.....	27
2.3.8 反应温度对氯甲基化度的影响.....	28
2.3.9 BCMB 用量对氯甲基化度的影响.....	29
2.3.10 ME 与 BCMB 对 D101 氯甲基化度影响的实验比较.....	30
2.3.11 超声条件下 D101 氯甲基化研究.....	31
2.3.12 超声功率对氯甲基化度的影响.....	31
2.4 结论.....	33
第 3 章 大孔吸附树脂 D101-Cl 的胺磺酸化功能改性研究.....	34
3.1 引言.....	34
3.2 实验部分.....	34
3.2.1 药品及仪器.....	34
3.2.2 ZnCl ₂ 的干燥.....	35
3.2.3 NaCl 的干燥.....	35
3.2.4 D101 的氯甲基化.....	35
3.2.5 D101-Cl 的功能化.....	35
3.2.6 D101-Cl 氯甲基化度测定.....	35
3.2.7 D101-SO ₃ ⁻ 功能化度测定.....	37
3.3 结果与讨论.....	37
3.3.1 红外光谱表征.....	37
3.3.2 反应温度对 D101-Cl 功能化度的影响.....	38
3.3.3 SA 用量对 D101-Cl 功能化度的影响.....	39
3.3.4 溶剂用量对 D101-Cl 功能化度的影响.....	39
3.3.5 NaOH 用量对 D101-Cl 功能化度的影响.....	40
3.3.6 DMF 和 H ₂ O 溶胀顺序对 D101-Cl 功能化度的影响.....	41
3.3.7 V _{DMF} /V _{H₂O} 对 D101-Cl 功能化度的影响.....	41
3.4 结论.....	42
第 4 章 大孔吸附树脂 D101-Cl 的胺羧酸化功能改性研究.....	43
4.1 引言.....	43
4.2 实验部分.....	43
4.2.1 药品及仪器.....	43
4.2.2 ZnCl ₂ 的干燥.....	44
4.2.3 NaCl 的干燥.....	44
4.2.4 D101 的氯甲基化.....	44
4.2.5 D101-Cl 的功能化.....	44
4.2.6 D101-Cl 氯甲基化度测定.....	44
4.2.7 D101- CO ₂ 功能化度测定.....	46
4.3 结果与讨论.....	46
4.3.1 红外光谱表征.....	46
4.3.2 反应温度对 D101-Cl 功能化度的影响.....	47



4.3.3 PAA 用量对 D101-Cl 功能化度的影响	47
4.3.4 溶剂用量对 D101-Cl 功能化度的影响	48
4.3.5 NaOH 用量对 D101-Cl 功能化度的影响	49
4.3.6 $V_{\text{DMF}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 对 D101-Cl 功能化度的影响	49
4.4 结论	50
第 5 章 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻结构的比较研究	51
5.1 引言	51
5.2 实验部分	52
5.2.1 药品及仪器	52
5.2.2 D101 的活化与纯化	53
5.2.3 D101-Cl 的制备	53
5.2.4 D101-Cl 氯甲基化度的测定	53
5.2.5 D101-SO ₃ ⁻ 的制备	54
5.2.6 D101-CO ₂ ⁻ 的制备	54
5.2.7 D101-SO ₃ ⁻ 、D101-CO ₂ ⁻ 功能化度测定	55
5.2.8 ME、SA 和 PAA 尺寸和体积计算	55
5.2.9 D101、D101-Cl、D101-SO ₃ ⁻ 和 D101-CO ₂ ⁻ 结构的红外光谱 (FT-IR) 表征	55
5.2.10 D101、D101-Cl、D101-SO ₃ ⁻ 和 D101-CO ₂ ⁻ 的热失重 (TGA) 和差示扫描量热 (DSC) 表征	55
5.2.11 D101、D101-Cl、D101-SO ₃ ⁻ 和 D101-CO ₂ ⁻ 的孔径及其分布、比表面积和孔体积表征	56
5.3 结果与讨论	56
5.3.1 红外图谱分析	56
5.3.2 TGA 和 DSC 分析	57
5.3.3 功能化试剂的尺寸和体积对功能化作用的影响	58
5.3.4 功能化试剂的尺寸和体积对平均孔径及其分布的影响	59
5.3.5 功能化试剂的尺寸和体积对比表面积的影响	61
5.3.6 功能化试剂的尺寸和体积对孔体积的影响	62
5.4 结论	62
总 论	63
参考文献	64
致 谢	71
附 录 攻读学位期间所发表的学术论文目录	72



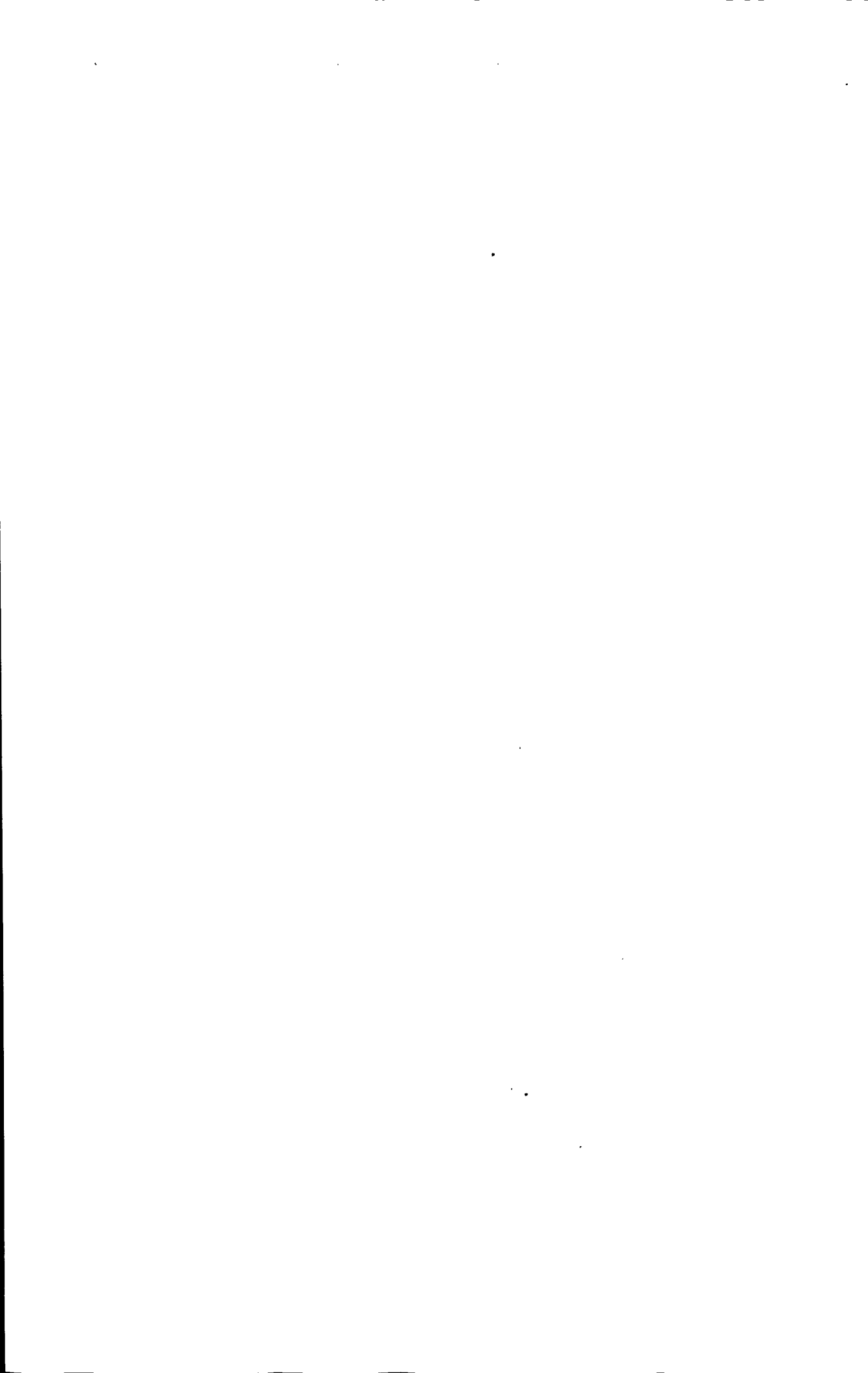
摘要

大孔吸附树脂 (MAR) 是集吸附和筛分分离为一体、具有广谱分离功能的分离型功能高分子材料, 广泛应用于制药 (抗生素、维生素、中药、生物农药)、医疗、环境保护、分析等行业, 早在 2002 年国家中长期发展纲要中就被列为我国实现中药国际化和现代化的关键共性技术基础并给予重点支持。然而, 由于 MAR 特殊的制备过程和复杂的结构特点, 对含有功能基的 MAR, 即使是相同的合成工艺, 制备出的 MAR 结构参数相差很大, 很难甚至无法制得功能基含量、孔径、比表面积和孔体积等结构参数同或相近的 MAR。这些将严重阻碍 MAR 的理论研究, 并很大程度上限制 MAR 的应用范围。因此, 克服上述困难, 进行 MAR 吸附理论研究, 尤其是吸附选择性规律的研究是目前 MAR 技术发展的关键性课题。本学位论文分别以自制的 1, 4-二氯甲氧基丁烷和氯甲醚为氯甲基化试剂, 对 MAR D101 氯甲基化, 再分别采用相似结构的对氨基苯磺酸和对氨基苯甲酸对高氯甲基化度的 D101 功能化, 对各反应条件对改性反应的影响进行了初步考察, 取得了优化反应条件; 表征和测定了改性前后的 D101 的 TGA 和 DSC 曲线及结构参数: 孔径、比表面积和孔体积, 取得了以下结果:

1. 对高交联的非极性 MAR D101 进行氯甲基化反应研究, 对其氯甲基化工艺进行了初步考察和优化, 得到其氯甲基化的优化工艺条件如下: $m(\text{D101}) : m(\text{BCMB}) : m(\text{CCl}_4) = 1 : 4 : 18.6$, 溶胀时间 12 h, 反应温度 50°C , 反应时间 14 h, 在上述工艺条件下制得氯甲基化度为 1.13 mmol/g 的氯甲基化 D101-Cl, 实现了对高交联非极性 MAR 较高水平的氯甲基化, 具有一定的意义; 在以上工艺条件的基础上, 进一步提高 D101-Cl 氯甲基化度, 选用体积较小的氯甲醚, 并将反应体系置于超声环境, 经催化反应, 成功制得氯甲基化度为 2.28 mmol/g 的高氯甲基化度 D101-Cl。

2. 对氯甲基化度为 2.28 mmol/g D101-Cl 进行功能化改性研究, 选用相似结构的功能化试剂对氨基苯磺酸 (SA) 和对氨基苯甲酸 (PAA) 对氯甲基化的 D101 功能化, 实现了 MAR 高效的功能化改性, 得到其功能化的优化的工艺条件分别如下: $m(\text{D101-Cl}) : m(\text{SA}) : m(\text{DMF}) : m(\text{NaOH}) = 1 : 0.5 : 12.7 : 0.33$, 反应温度 60°C , 反应时间 48 h, 功能化度为 1.78 mmol/g ; $m(\text{D101-Cl}) : m(\text{PAA}) : m(\text{DMF}) : m(\text{NaOH}) = 1 : 0.5 : 12.7 : 0.5$, 反应温度 55°C , 反应时间 48 h, 功能化度为 1.54 mmol/g 。

为了考察 MAR 在氯甲基化和功能化后结构参数的变化情况, 对 D101、上述制备的高氯甲基化的 D101-Cl, 以及高功能化的 D101-SO₃⁻ 和 D101-CO₂⁻ 结构数进行比较研究, 发现改性后树脂热稳定性、平均孔径和孔径分布范围、比表面积、



孔体积等结构参数均发生了明显的变化；对采用相似结构的功能化试剂并具有相同功能化度 D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻的结构参数分析比较后，发现它们的平均孔径及其分布、比表面积、孔体积等结构参数值基本保持一致，获得了对 MAR 吸附选择性规律等理论研究要求的树脂，为 MAR 吸附选择性规律的研究提供了必要条件。

关键词：大孔吸附树脂；高交联度；氯甲基化；功能化；结构参数；



Abstract

As a potentially powerful separation material, MAR possesses adsorption and sieving properties, has been extensively used pharmaceutical (antibiotics, vitamin, Chinese traditional medicine, biological pesticide), medical treatment, environmental protection, analysis in many fields and supported as key technology for realizing Chinese traditional medicine the modernization and internationalization in national long-term development outline of 2002. However, due to the special preparation process and complex structure characteristics of MAR, even adopting the same synthetic process, the structural parameters of MAR with functional group, such as the types and number of functional groups, the pore size and the distribution of the pore size, the specific surface area and the pore volume, can hardly keep near. These will block badly applications and theory research of MAR, limiting largely the application range of MAR. Therefore, overcoming the difficulties and studying MAR adsorption theory, especially adsorption selectivity research were currently key subjects of MAR technology. In this work, the chloromethylation research of highly crosslinking non-polarity macroporous absorption resin D101 was performed by using self-made 1,4-bis(chloromethoxyl)butane(BCMB) and monochloromethyl ether(ME) as the chloromethylation reagent, respectively, then the functionalization of chloromethylated D101 with high chloromethylation degree was conducted adopting sulfanilic acid(SA) and para aminobenzoic acid(PAA) based on the structural similarity. The influences of reaction conditions on the modified reaction were examined, so the optimum reaction conditions were obtained, and the structural parameters: the specific surface area, the pore volume and the pore size of the unmodified and modified D101 were determined, making the following results:

1. The chloromethylation of highly crosslinking polymer was the first the problem we faced, and therefore, in this work the chloromethylation research of highly crosslinking non-polarity macroporous absorption resin D101 was performed and reaction conditions were investigated and optimized, the optimal conditions at 50 °C for 14 h in Lewis acid($ZnCl_2$) catalyst for chloromethylation of resin were found as follows: $m(D101) : m(BCMB) : m(CCl_4) = 1 : 4 : 18.6$, swelling time 12 h, the chloromethylation degree of D101-Cl was 1.13 mmol/g, realizing the higher chloromethylation of highly crosslinking resin and having a certain value. In our above



reaction conditions, to further increase chloromethylation degree of D101-Cl, therefore, reaction system was in ultrasonic environment, D101-Cl with chloromethylation degree of 2.28 mmol/g was obtained by adopting smaller ME.

2. The functionalization of chloromethylated D101-Cl of 2.28 mmol/g was conducted adopting SA and PAA with similar structure, realizing the high effective functionalization modification of MAR. The optimal conditions for functionalization of resin were found as follows: $m(\text{D101-Cl}) : m(\text{SA}) : m(\text{DMF}) : m(\text{NaOH}) = 1 : 0.5 : 1.27 : 0.33$, reaction temperature 60 °C, reaction time 48 h, functionalization degree 1.78 mmol/g; $m(\text{D101-Cl}) : m(\text{PAA}) : m(\text{DMF}) : m(\text{NaOH}) = 1 : 0.5 : 1.27 : 0.5$, reaction temperature 55 °C, reaction time 48 h, functionalization degree 1.54 mmol/g.

To investigate the changes of the structural parameters of unmodified and modified D101, the structural parameters: pore size, specific surface area and pore volume of D101, D101 with high chloromethylation degree and high functionalization degree were characterized, finding that the thermal stability, pore size and the distribution of pore size, specific surface area, pore volume of the modified resin have changed obviously. Modified D101-SO₃⁻ and D101-CO₂⁻ with the same functionalization degree were also characterized, finding that pore size and the distribution of pore size, specific surface area, pore volume remained at the same level, which satisfied the requirements on MAR theory research, and provided necessary conditions for the law research of adsorption selectivity for MAR.

Key Words: MAR; High crosslinking degree; Chloromethylation; Functionalization; Structural parameter



第1章 文献综述

大孔吸附树脂 (Macroporous Adsorption Resin, 简称: MAR) 是由聚合体、交联剂等可聚合成分与致孔剂、分散剂等添加剂经悬浮 (或反相悬浮) 聚合制备而成的一类球状的具有优良的结构稳定性的分离型功能高分子材料。其即使在干燥状态下, MAR内部都具有较高的孔隙率, 存在10-100 nm之间孔径的大孔, 故称为大孔吸附树脂。除具有大孔结构特征外, MAR的另一特征是不含交换基团。由于MAR中特有的功能基和大孔结构, 使MAR成为一种集吸附作用和筛选作用为一体的特殊型功能分离材料。相较于其它吸附材料, MAR具有理化性质稳定, 不溶于酸、碱及有机溶剂, 对有机物选择性好, 不受无机盐等离子和低分子化合物的影响等优异特性, 已广泛应用于制药 (抗生素、维生素、中药、生物农药)、医疗、环境保护、分析等行业^[1-6], 并得到了国家相关政策的大力支持。

1.1 大孔吸附树脂的研究概况

国内外对MAR的研究始于20世纪50年代后期。1956年, 我国南开大学的何炳林教授等制成了多孔性阴离子交换树脂, 目的是改善离子交换树脂的性能。1962年, 原捷克斯洛伐克人Malinsky介绍了多孔性离子交换树脂的合成方法, 之后美国的Kunin发明了大孔网状聚合物吸附剂并成功实现了工业化生产。此后MAR作为一个新的技术领域, 受到各国研究者的高度重视, 在此后不到十年的时间里, 研究并开发出了一系列结构稳定、性能良好的MAR, 并在此基础上实现了商品化生产和供应。MAR属于吸附分离型功能高分子材料, 是在离子交换树脂和吸附树脂的基础上发展起来的, 纵观吸附树脂的发展, 迄今已经经历了三个重要的发展阶段, 即凝胶型、大孔型和超高交联网络型, 相应于上述各发展阶段, 出现了三代具有代表性的吸附树脂, 即凝胶型吸附树脂、大孔型吸附树脂和超高交联网络型吸附树脂^[4-9], 现就各发展阶段所制得的吸附树脂的制备过程特点及结构特征综述如下:

1. 凝胶型吸附树脂 凝胶型吸附树脂是在20世纪60年代发展起来的一种分离型功能材料, 其合成工艺较为简单, 一般采用悬浮共缩聚或共聚合工艺合成球状基体, 再经化学反应活化处理, 导入离子交换基团而制成。凝胶型吸附树脂生产成本低、化学性能稳定、不降解、溶胀度好。一般在合成凝胶型吸附树脂的过程中, 聚合相除单体和引发剂外不含其它物质, 所得的树脂在干态或湿态下都是透明的。这类树脂在溶胀状态下存在聚合物链间的凝胶孔, 通常称为微孔。微孔随交联度增加而变小, 随凝胶体的溶胀而变大。但树脂处于干燥状态时, 孔实际上是不存在的。在溶胀状态下树脂的平均孔径为2-3 nm, 小分子可以在

凝胶孔内扩散。杜荣军等^[10]采用悬浮聚合法合成低交联度的聚苯乙烯—二乙烯苯球体,再经磺化反应制备了凝胶型吸附树脂,其交换容量、湿密度、含水率和磨后圆球率等性能均符合国家标准。寇晓康等^[11]合成了凝胶型苯乙烯系离子交换树脂,研究发现引发剂过氧化 2-乙基己酸叔丁酯(OT)对孔结构均匀性和强度有很大影响,OT用量只有在占单体重量的 0.3%左右时,树脂才能获得较好的结构均匀性和强度。凝胶型树脂的缺点是凝胶型树脂孔径小,不利于离子运动,耐渗透强度差,直径较大的分子通过时,容易堵塞网孔,再生时不易洗脱下来,凝胶型吸附树脂易受到有机物污染。

2. 大孔型吸附树脂(又叫大孔吸附树脂, MAR),是在凝胶型吸附树脂基础上发展起来的又一类分离型功能高分子材料。MAR 是不含交换基团并有着良好的大孔网状结构和较大的比表面积的高分子吸附剂,该类树脂的制备是通过可聚合单体、交联剂等可聚合成分与致孔剂、分散剂等混合均匀后经悬浮(或反相悬浮)聚合反应制备而成,聚合完成后,除去致孔剂,便形成 MAR。由于制备过程中的相分离和凝胶微粒的逐步团聚,最后所得的树脂内存在大小不一、形状各异、互相贯通的孔穴,这些孔穴即使在干态情况下也很难损坏,因此 MAR 具有较高的孔隙率,且孔径较大,多在 10-100 nm 之间,故称为 MAR,这类树脂在干态或湿态下一般都是不透明的。MAR 的特点是物理化学稳定性高、比表面积大、吸附性能强、机械强度高、再生处理方便、颗粒均匀、使用周期长和成本低等。周武源等^[12]选用甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酰胺为单体,以 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,通过双油相悬浮聚合制得一种大孔型吸附树脂,并测定其比表面积、孔径及其分布、孔体积,比表面积为 202.5 m²/g,平均孔径 18.16 nm,孔径分布主要在 10-70 nm 之间,孔体积 0.92 cm³/g。Huang J H^[13]制备了氨基改性低交联聚苯乙烯—二乙烯基苯型 MAR,表征结构参数:比表面积为 334 m²/g,平均孔径 4.6 nm,孔体积 0.83 cm³/g。MAR 的缺点是孔结构不均一。

3. 超高交联网络型吸附树脂(简称: HCR, 又称为大网络吸附剂) 目前这类树脂主要是聚苯乙烯类,其制备方法也与凝胶型吸附树脂和大孔吸附树脂不同。制备超高交联聚苯乙烯吸附树脂一般采用后交联反应法,又称附加交联法或 Friedel-Crafts 反应交联法,最早是由 1969 年前苏联科学家 Davankov 等发明的,但由于当时制备技术不成熟,产品性能不佳,未被广泛应用,直到 2002 年 HCR 才被广泛重视发展。Friedel-Crafts 后交联法依据所用母体聚合物的不同,主要分为 4 种合成方法:一是凝胶型低交联聚苯乙烯—二乙烯苯共聚物的 Friedel-Crafts 后交联法,将交联度 0.3-2% 的凝胶型聚苯乙烯—二乙烯苯共聚物在含氯甲醚或对二氯甲基联苯等交联剂的硝基苯或二氯乙烷有机溶剂中溶胀,再以 Lewis 酸(如无水四氯化锡、无水氯化锌或无水氯化铁)为催化剂,进行 Friedel-Crafts 后交联反应,即制得超高交联聚苯乙烯树脂。采用氯甲醚作交联剂时,有“一步法”和“两步法”两种方

法。“一步法”是其先在氯甲醚中充分溶胀，加入Lewis酸催化剂，在较低的温度下进行氯甲基化反应，然后在该体系中补加Lewis酸催化剂，升高反应温度制得超高交联聚苯乙烯树脂；“两步法”是先以Lewis酸为催化剂，将其在氯甲醚中氯甲基化，制得氯甲基化聚苯乙烯一二乙烯苯，然后将其在二氯乙烷或环己烷等有机溶剂中充分溶胀，之后在Lewis酸催化下，氯甲基化的聚苯乙烯一二乙烯苯在较高的温度发生Friedel-Crafts后交联反应，制得超高交联聚苯乙烯树脂。二是将线型聚苯乙烯溶胀在二氯乙烷或环己烷等有机溶剂中，加入氯甲醚和Lewis酸催化剂，在较高温度下反应制得超高交联聚苯乙烯树脂。此法所制得的超高交联网络型吸附树脂网络结构均一，孔结构较为规整，故也称为大网均孔吸附树脂，其最大的特点是比表面积可达到 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 。但这种方法制得的树脂外形不规则，强度也较差；三是将大孔型低交联（交联度在2-8%之间）聚苯乙烯一二乙烯苯共聚物在二氯乙烷、环己烷或其混合溶剂中充分溶胀后，在较高的温度及Lewis酸催化剂存在下与氯甲醚发生后交联反应，即可制得高比表面积且包含微孔、中孔结构的超高交联聚苯乙烯树脂；四是氯甲基化的低交联聚苯乙烯树脂的自交联反应，即在二氯乙烷、环己烷、硝基苯或其混合溶剂中充分溶胀后，在较高温度，Lewis酸催化作用下发生的自交联反应。王学江等^[14]以液体石蜡为致孔剂，使苯乙烯一二乙烯苯单体悬浮共聚制得大孔高分子聚合体后，以无水氯化锌为催化剂与氯甲醚进行氯甲基反应，引入氯甲基制得氯甲基化苯乙烯一二乙烯苯共聚体。氯甲基化的共聚体经洗涤干燥后，以硝基苯为溶胀剂，在无水氯化锌催化作用下，在发生自身的Friedel-Crafts交联反应过程中，制得具有高比表面积的亲水性 ND-100 超高交联大孔树脂，其比表面积 $906\text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔径 2.5 nm ，孔体积 $0.52\text{ cm}^3/\text{g}$ ，具有高比表面积和很小的孔径和孔体积。Yang WB^[15]研究了3种具有不同比表面积和孔径大小的超高交联树脂对壬基酚聚氧乙烯醚（NPEO-10）的吸附行为，发现超高交联树脂对壬基酚聚氧乙烯醚的吸附量随它们的比表面积和孔径大小增加而增加。

超高交联吸附树脂是继凝胶型吸附树脂和MAR后发展起来的第三代新型吸附剂，其有两个显著的特点，一是其在有机溶剂中有较好的溶胀性能；二是具有较大的吸附容量和高的比表面积。但对超高交联吸附树脂的界定主要是根据其制备方式，而不是单纯以比表面积大小来划分的。通常，MAR是由可聚合单体、交联剂等可聚成分与致孔剂、分散剂等添加剂经悬浮或反相悬浮聚合反应制备而成，而超高交联吸附树脂则是在MAR的基础上再经后交联过程得到。前者树脂孔结构主要以大孔（孔径 $20\text{-}50\text{ nm}$ ）为主，而后的树脂骨架中孔径分布以微孔（孔径 $1.5\text{-}2\text{ nm}$ ）为主。超高交联网络型吸附树脂还具有化学结构和物理结构稳定、容易脱附等特点。

在三代吸附树脂中，MAR由于类型多样、结构稳定型更高、比表面积较大、吸附容量高、吸附选择性较好的优势，是目前应用最为广泛，潜在应用价值最高

的一代，因此的研究和应用也最为广泛。本文就以MAR为研究对象进行系列研究。

1.2 目前国内外大孔吸附树脂的生产状况

1.2.1 国外大孔吸附树脂生产状况

国外对 MAR 的研究始于 20 世纪 60 年代左右。1962 年，原捷克斯洛伐克人 Malinsky^[5]介绍了多孔性离子交换树脂的合成方法，之后美国的 Kunin^[5]发明了大孔网状聚合物吸附剂，此后 MAR 作为一个新的技术领域，受到各国研究者的高度重视，在此后不到十年的时间里，研究并开发出了一系列结构不同、性能良好的 MAR，并在此基础上实现了商品化生产和供应，其部分公司产品见表 1.1。

表 1.1 国外部分树脂公司产品性能表

型号	树脂结构	极性	比表面积 (m ² /g)	平均孔径 (nm)	生产厂家
XAD-1			100-120	20.0	
XAD-2			300-350	9.0	
XAD-3	苯乙烯类	非极性	500-550	4.4	
XAD-4			600-800	5.0	
XAD-5			400-450	6.8	
XAD-6			50-100	19.8	美国 Rohm-
XAD-7	丙烯酸酯类	中极性	400-500	8.0	Haas 公司
XAD-8			120-150	25.0	
XAD-9	亚砷类	极性	200-250	8.0	
XAD-10	丙烯酰胺类		60-100	35.2	
XAD-11			150-200	21.0	
XAD-12	氧化氮类	强极性	20-50	130.0	
HP-10			400-450	30.0	
HP-20			550-600	46.0	
HP-30		非极性	500-600	25.0	
HP-40			600-700	25.0	
HP-50	苯乙烯类		400-500	90.0	日本三菱化 学公司
SP-207		—	600	22.0	
SP-825			1000	11.4	
SP-850		非极性	1000	7.6	
HP2MG	甲基丙烯酸类	中极性	470	3.4	

1.2.2 国内大孔吸附树脂生产状况

我国对 MAR 的研究先于国外研究,1956 年南开大学何炳林教授等^[8]为了改善离子交换树脂的性能,制成了一种多孔性的阴离子交换树脂,并用于军工产品生产原料的提取。但在当时并未被报道,因此我国在随后的 MAR 合成方面进展缓慢,最终处于落后地位。直到 1976 年^[8],南开大学首次报道了关于 MAR 合成的文献后, MAR 的广泛研究才开始在我国逐步兴起,并迅速得到发展。表 1.2 为国内部分公司产品。

表 1.2 国内部分树脂公司产品性能表

型号	树脂结构	极性	比表面积 (m ² /g)	平均孔径 (nm)	生产厂家	
ME-1	苯乙烯类	非极性	450-550	8.2	天津欧瑞生物科技公司	
ME-2			500-600	6.8		
FL-1	丙烯酸酯类	中极性	100-150	8.7		
FL-2			120-180	5.8		
SA-1	—	极性	200-250	9.0		
SA-2		强极性	130-180	10.0		
南大 D6	苯乙烯类	非极性	400-500	7.3		南开大学化工厂
南大 D8			700-800	6.6		
南大 DM2			200-300	5.9		
X-5			400-500	2.4		
AB-8			丙烯酸酯类	中极性	500-550	
DA	丙烯腈类	非极性	350-400	—	天津制药厂	
HPD100	苯乙烯类		650-700	9.0-10.0	沧州宝恩化工有限公司	
HPD700			650-700	8.5-9.0		
HPD750		650-700	8.5-9.0			
D101	—	非极性	700	30.0	西安蓝晓科技有限公司	
LSA-40		中极性	400	26.0		
LX-28		苯乙烯类	500	24.0		

1.3 大孔吸附树脂的结构、分类、性质及吸附原理

1.3.1 大孔吸附树脂的结构

MAR 是一类吸附和筛选原理相结合的吸附分离材料,大多为白色、直径为 0.3-1.0 mm 的球形颗粒(图 1.1),其内部具有三维空间立体网状结构,主要特点

是多孔性和较高的比表面积。MAR的结构包括化学结构和物理结构。其化学结构是通过带有各种功能基团的单体的聚合或由聚合物进行功能化改性反应得到的；而物理结构主要指其孔结构，合成过程中加入惰性制孔剂，待网络骨架固化和链结构单元形成后，再用溶剂萃取或水洗蒸馏将其去掉，便形成了其独特的孔结构。MAR的主要物理参数有比表面积 (m^2/g)、平均孔径 (nm) 和孔体积 (cm^3/g) 等。

把MAR切成极薄的片，在透射电子显微镜下观察，孔的形态如图1.2 (a) 所示。图中白色部分为MAR的孔，黑色部分为MAR的骨架。如图1.2 (b) 所示为用扫描电镜拍摄的MAR的内部结构，可以看到由许多微粒堆积在一起的骨架和微粒之间构成的孔。MAR内部包含有许多具有微观小球的网状孔穴结构，孔的形状是不规则的，孔径大小是不均匀的^[16]。



图1.1 MAR的外观 (放大照片)

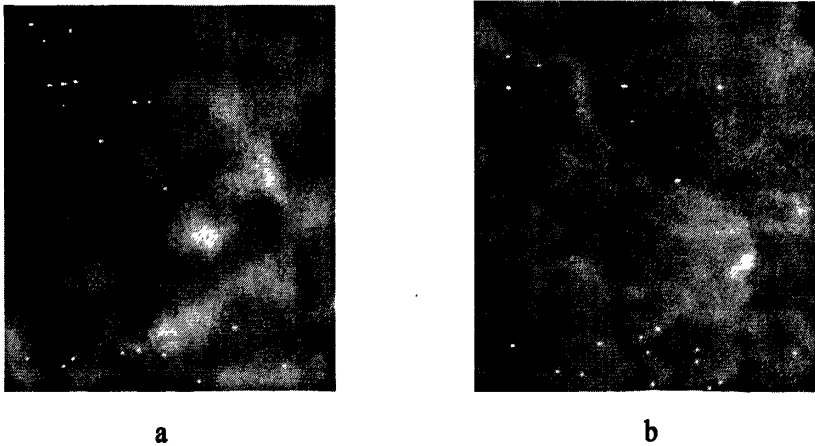


图1.2 MAR的孔结构 (电镜照片)

MAR 制备时孔的形成是一个渐变的过程。聚合开始后，生成的高分子链溶解在单体与致孔剂组成的混合体系中。当交联的高分子链逐步增长后，便会从混合体系中析出，这就是“相分离”。最初分离出的聚合物形成 5-20 nm 的微胶粒，微胶粒又相互聚集在一起形成 60-500 nm 的微球^[17]。随着聚合反应的继续进行，微胶粒与微胶粒及微球与微球都相互连接在一起，而相分离后析出的分散的致孔剂则最终残留在微胶粒与微胶粒或微球与微球之间的空隙中。当致孔剂被除去

后,留下的空间便是孔。因此,由孔的形成过程也可知孔的形状是不规则的,孔径大小也是不均匀的。

由于MAR中存在大量的相互交错、贯通的孔道,使MAR具有较小的密度和很大的比表面积,而这也正是MAR具有很强吸附能力的基础,因此,比表面积是MAR吸附性能的重要指标。MAR颗粒的外表面积很小,一般在 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右,而其内部孔的表面积却很大,多在 $500\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间^[18]。

1.3.2 大孔吸附树脂的分类

由于MAR的广泛开发,使市场上MAR的种类非常繁杂,这些对MAR的理论研究非常不利。为方便MAR的使用,有必要对MAR进行分类。根据不同的分类标准,MAR可以被分为不同的类型。按制备MAR所选用的功能单体分,可将MAR分为苯乙烯系、丙烯酸酯系、甲基丙烯酸酯系、丙烯腈系、聚酰胺系、聚乙烯醇系和异丁烯系,以及上述各功能单体的共聚系等;按MAR所带的功能基分,可将MAR分为胺基型、酯基型、羟基型、羧基型、腈基型、磺酸基型、季铵盐型等;按MAR的极性分,可将MAR分为非极性、中极性、极性、强极性等。但是按照MAR极性分类只能粗略的反映出MAR的差别,并不能从MAR的极性类型了解其吸附性能的特点。而目前,由于涉及到MAR生产商的技术秘密,一般不给出MAR上所带功能基类型和数量,因此按MAR功能基类型进行分类的方法和结果鲜见报道,特别是近年MAR的迅速发展,从MAR的制备原料,结构,用途和吸附机理上都有了新的突破,上述分类方法已不大适用。而最常采用的分类方法是按MAR骨架(即功能单体)和极性两种分类方法并行使用,如非极性聚苯乙烯系MAR、极性聚酰胺系MAR等。由于MAR的极性由MAR骨架结构和功能基决定,功能基又有种类和数目上的差异,加之MAR的极性划分没有相应的标准,因此现在市场上对MAR极性的划分非常混乱,这些对MAR吸附作用的应用和理论研究都非常不利。

1.3.3 大孔吸附树脂的性质及吸附原理

MAR是一类不含离子交换基团,具有大孔结构的高分子吸附剂,其物理化学性质稳定,不溶于酸、碱及有机溶剂,同时也不受无机盐等离子和低分子化合物的影响^[1-6]。MAR是吸附性和分子筛性原理相结合的分选材料,它的吸附性源于静电引力、范德华引力、疏水作用和氢键等作用的一种或几种,分子筛性则是由于其本身结构的多孔性所决定的。MAR正是通过其大的比表面积和分子筛性进行物理吸附,使有机化合物根据吸附力及其分子量及尺寸大小不同经一定溶剂洗脱分开,而达到分离、纯化、除杂、浓缩等不同目的。

MAR的吸附性能源于MAR的多孔性和孔表面的性质。由于大的比表面积,MAR表面具有较高的剩余价键能,这种剩余价键能的存在,使MAR的表面处于

热力学不稳定状态, 因此, MAR具有吸附其它物质到其表面以降低表面化学势的趋势, 表面吸附力可以从很低浓度的溶液中吸附具有不同化学性质的各种类型化合物。MAR的吸附选择性的主要决定因素之一是MAR的表面性质, 其表面的亲水性或疏水性决定了它对不同有机化合物的吸附选择特性。根据MAR的表面性质, 可分为非极性、中极性和极性三类^[19]。

非极性MAR是由非极性单体或偶极距很小的单体聚合而成, 不带任何功能基, 孔表面的疏水性较强, 可通过与小分子内的疏水部分相互作用来吸附溶液中的有机物。非极性MAR主要靠物理作用吸附水溶液中水溶性较小的有机物, 对溶液中的无机离子没有吸附能力, 对水溶性较大的有机物的吸附能力较弱。因此, 非极性MAR可较易实现有机物与无机物、一般有机物与强亲水性物质的分离。通过调节pH值改变物质的解离状态, 也可分离有机酸和生物碱等。

中极性和极性MAR都存在或多或少的功能基, 中极性的MAR所含官能团一般为酯基, 其表面兼有疏水和亲水两部分。既可从极性溶剂中吸附非极性物质, 又可由非极性溶剂中吸附极性物质; 极性MAR是指含酰胺基、氰基、酚羟基等含氮、氧、硫极性功能基团的MAR。它们主要是静电相互作用和氢键吸附极性物质。

MAR的官能团亦可与被吸附物形成化学键而形成牢固的吸附作用, 如碱性MAR可用来脱酸、去鞣质^[19]。pH值对MAR的化学吸附影响也较大, 通常采用酸性化合物在酸性溶液中进行吸附, 碱性化合物在碱性溶液中进行吸附较为合适, 中性化合物可在近中性的情况下被吸附, 以增强吸附后MAR在相反介质中的吸附能力。按一般规律来说, 非极性化合物在水中易被非极性MAR吸附, 极性MAR则易在水中吸附极性物质, 中极性MAR既可在极性溶剂中吸附非极性物质, 又可在非极性溶剂中吸附极性物质。

1.4 大孔吸附树脂的理论研究现状

目前, 国内外对MAR分离理论研究的重点主要集中在其吸附热力学、吸附动力学和吸附选择性等方面。

1.4.1 吸附热力学

吸附热力学的研究主要是通过考察靶标分子在MAR表面吸附的吸附等温线, 获得吸附焓变、熵变、吉布斯自由能变以及吸附平衡常数等参数, 结合Brunauer给出的吸附类型判断靶标分子在MAR表面的吸附方式^[13,20,21]。研究发现, 大多MAR对靶标分子的吸附为多分子层吸附; 部分根据特殊需要合成的MAR, 其对靶标分子的吸附属于单分子层吸附^[13,20]。Yu Y^[20]研究NKZ型MAR水中吸附水溶性的染料, 表明其吸附属于多分子层吸附, Huang J H^[13]采用氨基改性的低交联度

的聚苯乙烯系 MAR, 研究从环己烷溶液中提取苯酚的吸附行为, 表明其对苯酚的吸附属于单分子层吸附。

目前对 MAR 在热力学方面研究的不足之处, 主要是 MAR 对靶标分子吸附作用机制研究不够深入, 目前将 MAR 对靶标分子的吸附作用机制都简单的归结为 Langmuir 或 Freundlich 模式。然而, 由于 MAR 特殊的孔结构—MAR 中广泛存在纵横交错的大孔、介孔和小孔, 其吸附行为必然因孔的影响而产生毛细效应^[21], 因此其吸附作用机制用 Brunauer IV 和 V 型描述更为合理。

1.4.2 吸附动力学

MAR 对靶标分子的吸附动力学研究主要有靶标分子在 MAR 表面吸附过程中的吸附机理^[22]、活化能^[23]、决速步及靶标分子在粒内的扩散行为模式等内容^[24-30]。通过对 MAR 对靶标分子的吸附行为的动力学考察, 认为 MAR 对靶标分子的吸附包括有以下三个连续步骤组成^[24]: (1) 靶标分子从溶液本体向界面液膜中的扩散; (2) 靶标分子在 MAR 中的扩散; (3) 靶标分子与 MAR 上功能基之间的相互作用。在吸附过程中, 靶标分子和 MAR 的结构和性质、以及溶剂的性质之间的作用对吸附行为的动力学过程起决定作用^[25]。吸附作用首先发生在 MAR 大孔的外表面上, 速度较快, 在 MAR 大孔吸附达饱和后, 靶标分子才逐渐通过贯穿于大孔壁上的小孔进入内表面, 吸附速度较慢^[26]。通过对靶标分子在 MAR 中扩散动力学的考察和模拟, 给出了一系列的吸附动力学模型, 如均相粒内扩散模型、层进模型、恒定扩散系数的半均相扩散模型、恒定扩散系数的分步扩散模型, 以及变扩散系数的半均相扩散模型、变扩散系数的分步扩散模型等^[27-30]。然而, 由于 MAR 对靶标分子的吸附动力学的研究目前还处在初步探索阶段, 还没有对 MAR 结构参数和靶标分子的结构参数构效关系的有机关联, 目前 MAR 对靶标分子的吸附动力学的研究仅限于就具体 MAR 和靶标分子的吸附行为研究, 再运用相应的吸附动力学模型进行拟合, 并根据拟合结果对靶标分子的扩散机理进行解释, 因此, 所采用吸附动力学模型种类繁多, 且无规律性的结论。

1.4.3 吸附选择性

MAR 对靶标分子的吸附选择性的研究主要是 MAR 结构参数和靶标分子结构参数之间的构效关系及这种构效关系对吸附选择性规律影响的研究。因此, MAR 与靶标分子的构效关系的匹配程度及其对吸附选择性规律的影响是 MAR 吸附分离理论研究的核心。因此, MAR 与靶标分子的构效关系的深入研究能够为合成高选择性、专一性大孔吸附树脂的设计提供理论指导, 并为根据靶标分子的结构特征预测和筛选最佳大孔吸附树脂提供有规律可循的技术支持。

目前关于 MAR 与靶标分子之间构效关系的研究主要集中在功能基的匹配方面^[21,22,31-38], 即以功能基中的氧、氮等杂原子上的孤对电子与目标分离物之间形成氢键、配位键、静电作用力等作用, 实现靶标分子在 MAR 上的有效吸附和选择性分离。这方面的研究已经取得了较为明显的进展。但目前 MAR 吸附选择性的研

究方面的报道还是明显贫乏。

在进行功能基对吸附量和吸附选择性影响考察的同时,部分研究者对 MAR 结构参数如比表面积、孔径、孔体积、MAR 基体及各结构参数的协同效应对吸附选择性的影响已经进行了较为深入的探索^[21,31,39,40]。Cheng S L^[21]研究疏水性树脂基体的静电吸引与疏水作用之间的协同效应,表明 MAR 提取中性氨基酸时,静电吸引作用影响较疏水作用大,并且它们之间作用是相对独立的。Jung M W^[31]采用大环原卟啉 IX 分别对 Amberlite XAD-2 和 XAD-4 的改性,并提取苯酚和氯酚,表征了结构参数,其比表面积、孔径、孔体积的变化趋势均为 XAD-2 < XAD-2(IX) < XAD-4 < XAD-4(IX),且对苯酚和氯酚吸附量随着它们的增加一直增加。Riveros P A^[39]通过从酸性硫酸盐提取 Fe(III),表明凝胶树脂基体对 Fe(III)的扩散有较强的阻碍效应,大孔丙烯酸树脂和甲基丙烯酸树脂的基体都能有效的选择性分离 Fe(III)。Bo C^[40]采用了相同孔径和比表面积的甲基丙烯酸酯系树脂吸附脂肪酶 B,表明树脂颗粒大小对脂肪酶的吸附有很强的影响,随着颗粒的减小,增强作用更明显。

1.5 改性大孔吸附树脂的研究进展

为了改善 MAR 的吸附性能或吸附选择性,常在 MAR 中引入相应的功能基。目前在 MAR 网络中引入功能基的主要方法有两种:即在 MAR 合成时引入带有官能团的单体和 MAR 合成后利用相应的化学反应进行功能化改性。很多研究者已经考察了 MAR 合成时引入带有官能团的单体,如 Jonathan G^[41]合成了一系列超高比表面积 MAR,并研究了 MAR 储存 H₂ 的性能,结果表明,超高交联 MN200 型 MAR 储存 H₂ 的效果最好。Liao W W^[42]合成了大孔交联聚酰胺型 MAR,并研究了从水中提取槲皮黄酮的吸附行为,吸附量可达到 8.6 g/mL。王颖等^[43]研究了以二乙烯基苯为交联剂,甲苯为致孔剂,通过悬浮聚合方法合成大孔交联聚丙烯腈 MAR,再用 80% 的硫酸溶液和 20% 的氢氧化钠溶液依次对 MAR 进行酸水解和碱水解,合成了大孔交联聚丙烯酰胺类 MAR。然而由于 MAR 复杂的结构特点,在 MAR 的制备过程中, MAR 的结构参数:如官能团、平均孔径、比表面积和孔体积,在制备过程很难保持一致,且由于在聚合时带有功能基的单体的引入,将对聚合反应过程产生影响,甚至改变聚合反应的机理,因此很难甚至无法制备在相同或相近交联度下的孔径、比表面积和孔体积等结构参数相近、功能基种类不同但分布和含量相近的 MAR,这些都使 MAR 的分离规律研究变得困难。

MAR 合成后可以利用相应的化学反应进行功能化改性,可以较好的解决上面的问题,其结构参数,如平均孔径、比表面积和孔体积可以基本上保持一致,这为我们解决研究 MAR 分离规律提供了一种思路。Abdel Z A E^[44]考察了氯磺酸、氨基水杨酸和甲酰基水杨酸对 Amberlite XAD-16 型 MAR 的改性研究,获得两种配体 H₂L¹ 和 H₂L²,并研究对各重金属的吸附能力,发现对 Fe³⁺ 的吸附能力最强。Huang

J H^[45]研究了苯乙烯基三甲胺改性的MAR, 与Amberlite XAD-4型MAR比较, 发现其从水中吸附苯酚的能力更强。Zhang W M^[46]研究了二甲胺改性的MAR, 合成了NDA-101型MAR, 考察了从水中提取苯酚的吸附行为, 表明NDA-101要比XAD-4和IRA-96的效果好。王玲等^[47]采用氯乙酰氯和氯丁酰氯, 在无水氯化锌催化下, 与低交联MAR进行Friedel-Crafts酰基化反应, 制备了氯代酰基化的交联MAR。Gawdzi B^[48]制备了两种聚苯乙烯—二乙烯基苯系的MAR (二乙烯基苯的摩尔分数分别是70%和90%), 并采用四氯化碳改性, 巩固孔结构; Luciana da C^[49]通过伽玛射线⁶⁰Co催化方法, 使用聚丙烯酰胺改性聚苯乙烯—二乙烯基苯系的MAR (二乙烯基苯的摩尔分数60%), 研究了影响嫁接律的因素; Myasoedova G V^[50]研究了氯甲基化和胺化的聚苯乙烯—二乙烯基苯系的吸附剂 (二乙烯基苯的摩尔分数分别是2%和8%)。Rainer F^[51]合成了聚苯乙烯—二乙烯基苯系的聚合物, 并进行氯甲基化和胺化, 制备了适合离子色谱分析的阴离子交换剂; Kas'yanova T N^[52-54]合成了聚苯乙烯—二乙烯基苯系的大孔聚合物 (二乙烯基苯的摩尔分数50%), 采用氯甲基化和胺化, 制备了一系列阴离子交换树脂。

目前对已合成的MAR进行功能化改性, 在MAR上引入特殊的官能团, 制备吸附量较高、选择性较强的MAR, 从而可以达到对某种特定物质的分离, 改善吸附效果。

1.6 大孔吸附树脂的应用

MAR 作为一类独特的分离材料, 与传统的吸附剂相比, 由于MAR具有物理化学性质稳定、不受无机物存在的影响、解吸条件温和、再生简便、使用周期长、节省费用等诸多优点, 在工业上获得了广泛的应用。目前, MAR的主要领域有:

1.6.1 对天然产物的吸附分离

1.6.1.1 对色素的吸附分离^[55-57]

国内对色素吸附分离的研究大致分两个方面: 第一主要是吸附/解吸条件、工艺的研究, 第二则对吸附的机制, 吸附过程的动力学进行了研究。在此基础上对MAR的材料、结构做了一些探讨。Wang B S采用HPD-600、HPD-500、D301-R、NKA-II和D296-R型MAR从糖蜜酒精废液提取分离色素, 发现HPD-600从糖蜜酒精废液中更能有效分离色素, 其吸附量达到146.65mg/g。Liu Y F研究了24种MAR从番茄皮分离提纯番茄红素, 采用高效液相色谱法测定浓度, 确定最佳工艺条件为: 选用LX-68型MAR, 浓度16.3 mg/L, 上样速率20 BV/h, 上样量500 mL, 再依此以100 mL的95%乙醇以20 BV/h, 100 mL的30%乙酸乙酯的乙醇溶液以20 BV/h, 100 mL的70%乙酸乙酯的乙醇溶液以30 BV/h的流速洗脱, 浓度提高了34倍, 回收率达到66.9%。Yu Y合成了硝基胍改性的MAR, 并采用其吸附溶水性的色素, 发现

对其有很好的分离作用,研究表明其吸附行为是物理吸附,活化能为16.84 kJ/mol.

1.6.1.2 对生物碱的吸附分离^[58,59]

阳离子交换树脂可以用于生物碱的分离,但洗脱时需用酸、碱或盐类洗脱剂,给后面的分离造成困难。用 MAR 可以避免引入外来杂质,同时也有较好的吸附分离效果。杜春华等采用 D-4020 型 MAR 对天然碱液中有有机质的脱除率可达 50% 以上,优于活性炭;吸附有机质后的 D-4020 型 MAR 可用氢氧化钠与丙酮联合处理再生,再生 MAR 平均吸附容量可恢复至 80% 以上。Williams R D 使用 Amberlite XAD-4、XAD-7 在罂粟中吸附血根碱、吲哚生物碱,发现 Amberlite XAD-7 的吸附容量比 Amberlite XAD-4 低,但比 Amberlite XAD-4 更具有选择性。

1.6.1.3 对黄酮和皂苷的吸附分离^[60,61]

MAR 能较好的分离黄酮、皂苷及其混合物。Liu H A 等采用静态与动态的吸附/解吸两种方法,利用紫外可见分光光度法测定葛根中总黄酮的含量,研究不同 MAR 及不同的工艺条件对总黄酮分离纯化的影响。结果发现:SP-70 型 MAR 分离效果最好,其最佳工艺为:药液浓度 0.5 g/mL (相当于原生药)、pH 值 5-6、上样速率 2 BV/h,上样量 60 BV、以 5 BV 的 70% 乙醇以 2 BV/h 的流速洗脱。经 SP70 型 MAR 处理后葛根总黄酮的含量可达 80% 以上。Dong X R 采用一系列 MAR 研究从当归补血汤中提取分离有效成分黄酮和皂苷,利用液相色谱法测定黄酮和皂苷的浓度,研究表明,采用 ADS-7 型 MAR,以 4 BV 的 50% 乙醇以 1 BV/h 的流速洗脱,经 ADS-7 型 MAR 处理后黄酮的总浓度比原来提高了 177.2 倍;以 4 BV 的 30% 乙醇以 1 BV/h 的流速洗脱,皂苷的总浓度比原来提高了 32.8 倍。

1.6.2 在医药中的应用

1.6.2.1 生化药物中的应用^[62,63]

MAR 在生化药物生产上的优点在于 MAR 在分离、提取维生素、抗生素以及酶、氨基酸、蛋白质、肽等生物活性物质时条件温和,设备简单,操作方便,可避免加热、化学处理等过程可能造成的生物活性降低,以及有机溶剂带来的环保、成本昂贵等问题。杨万根等研究了 MAR 对蛋清蛋白水解物的吸附特性,为纯化蛋清蛋白质水解物,采用 MAR 对蛋清蛋白质水解液进行脱盐处理。经过对 9 种不同 MAR 的筛选实验,发现 DA 201-C 型 MAR 的吸附率为 80.85%,70% 乙醇作为洗脱剂时解吸率为 79.27%,两项指标皆优于其他 MAR,确定 DA201-C 为最佳脱盐 MAR,并获得了其对于蛋清蛋白质水解物的静态吸附规律,发现水解物肽的吸附在 15-45 °C 范围内随温度增加而增加。Zhou X 采用二乙胺改性的 MAR 从牛血清白蛋白中提取蛋白质,其吸附量为 78.6 mg/g 湿树脂,并表征了二乙胺改性的 MAR,发现孔径范围在 40-120 nm 之间的占总孔径的 75%,其孔扩散率 $5.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

1.6.2.2 中成药中的应用^[64,65]

MAR可用于中成药的制备、质量控制及有关成份的测定。Wang Z J研究从氧脱木素废液中提取香草醛和丁香醛,其吸附行为符合朗缪尔模型,是放热过程,在pH为4.5,温度57°C下,香草醛和丁香醛的回收率分别为96.2%和94.7%。全燕等采用X-5型MAR精制复方柴胡汤,表明MAR吸附法分离精制优于醇沉法及超滤法, MAR反复使用40次后,干膏率、橙皮苷及芍药苷含量均无下降趋势。

1.6.2.3 对抗生素的分离与纯化^[66,67]

MAR能有效地吸附脂溶性和水溶性抗生素。对于抗生素的提取与吸附,与活性炭吸附剂相比, MAR具有解吸容易、机械强度高、可反复使用和流体阻力较小等优点。Wang Y研究了一系列MAR从淀粉液化芽孢ES-2中分离提取抗生素脂肽,发现X-5型MAR分离效果最好,其工艺条件, MAR浓度30 g/L (0.5 L淀粉液化芽孢ES-2粗提液)、上样速率0.5BV/h,以80%乙醇以1 BV/h的流速洗脱,经X-5型MAR分离后,其浓度达到79.5%,比淀粉液化芽孢ES-2发酵液中浓度提高了150%。Chen Y采用HZ110™型MAR从轮枝链霉菌发酵液中提取灭粉霉素,在pH为7.0下,其吸附量为26.5 mg/g湿树脂,采用2%氯化铵水溶液作为洗脱液,其回收率达到94.5%。

1.6.3 在环保方面的应用^[68]

有机磷农药是目前农业生产中最常用的杀虫剂,尤其在产棉区应用更广泛,杀虫效果甚佳。但它亦给人们带来了极大的危害,不时发生有机磷农药中毒现象。针对这一现实问题,李国华等考察了HA型MAR对有机磷农药的吸附性能,发现该MAR对有机磷农药吸附效果良好,吸附率在90.0%以上,吸附速率也较快。而且,进一步研究后还发现,该MAR的血液相容性好,可望用于临床血液灌流,抢救重症有机磷农药中毒患者。

1.6.4 处理工业废水^[69-71]

MAR在处理工业废水/液方面也有着广泛的应用。研究发现, MAR对废水中苯类或酚类化合物、水杨酸、萘磺酸等有机物均具有很好的吸附、回收净化作用。MAR用于处理高浓度、难降解的有机工业废水已受到世界各国的重视。我国在从化工生产废水中高效吸附并回收酚类、胺类、有机酸类、硝基物、卤代烃等方面,取得了重大进展,现有几十套工业装置投入运行。KrishnaiahAbburi采用Amberlite XAD-16型MAR处理废水种的苯酚和对氯苯酚, MAR在pH值为6的条件下对两者的吸附量分别为150 mmol/g和227 mmol/g,采用甲醇解吸效果良好。Zhang W M合成了一种亲水性高交联NDA-702型MAR,用来从废水溶液中去除邻苯二甲酸二甲酯,并将结果与其它吸附剂,如XAD-4型MAR和颗粒活性炭吸附试验结果相对比,发现这种新合成的MAR对邻苯二甲酸二甲酯有很好的吸附效果,且解吸

再生效率较高。Li C 发现 H-103 型 MAR 能较好的分离废水中苯酚, 吸附量可达到 87.55 mg/g。

1.6.5 其它应用^[44, 72, 73]

除对各种有机物具有很好的吸附分离效果外, 对 MAR 在贵金属的分离、富集方面的作用亦被广泛研究。MAR 已广泛用于工业上从液态物质中提取重金属。Abdel Z A E 研究了氯磺酸、氨基水杨酸和甲酰基水杨酸改性的 Amberlite XAD-16 对各重金属的吸附能力, 发现对 Fe^{3+} 的吸附能力最强。Xiong C H 采用弱酸性 D152 型 MAR 分离水中 Pb^{2+} , 利用紫外可见分光光度法测定浓度, 研究发现在温度 298 K, pH 值为 6 条件下, 最大吸附量为 527 mg/g, 活化能 $E_a=10.5$ kJ/mol, 焓变 $\Delta H^\ominus=13.3$ kJ/mol, 熵变 $\Delta S^\ominus=119$ J/(mol·K), 吉布斯自由能 $\Delta G^\ominus_{298\text{ K}}=-22.2$ kJ/mol, 其吸附行为符合朗缪尔模型。Saha B 研究了 MN-600 型 MAR 和丙烯酸系 C-104E 型 MAR 从水中提取重金属的吸附行为, 表明 C-104E 型 MAR 的吸附性能好, 对 Cu^{2+} 的吸附能力最好, 其后依次为 Zn^{2+} , Ni^{2+} 。

1.7 目前大孔吸附树脂研究中存在的问题

由于 MAR 特殊的制备过程和复杂的结构特点^[74], MAR 孔结构在结构参数方面具有很大的变化范围和不确定性, 致使对其吸附理论研究难以开展。国内外对 MAR 分离理论研究的重点主要集中在其吸附动力学、吸附热力学等方面, 而在 MAR 与靶标分子的构效关系及其分离规律的基础研究方面比较薄弱, 致使无法在理论指导下进行 MAR 合成的设计与制备时, 导致 MAR 的选择性、专一性不强; 另一方面, 面对种类繁多的 MAR, 在预测和筛选具有最佳分离效能的 MAR 时, 工作量巨大, 且往往出现漏筛、误筛。这些问题已逐渐成为阻碍 MAR 吸附分离理论研究发展的因素。

MAR 目前的市场相当混乱, 尤其是在国内, 生产厂家过多, 也没有国家统一的命名标准, 导致型号繁多而混乱, 即使同一生产企业生产的同一型号 MAR, 各批之间比表面积、孔径、孔体积和功能基含量差别也较大, 在使用过程中重现性差。

由于 MAR 聚合过程的不可控性, 影响聚合过程和聚合物相分离的因素很多, 聚合过程中的各种因素难以有效控制, 很难甚至无法在相同制备条件下制得孔径和孔体积等结构参数同或相近的 MAR, 而且, 这种困难还会随着功能基类型和含功能基单体含量的增加而增加, 这些都将增大 MAR 分离规律研究的困难; 在 MAR 制备过程中部分功能基由于孔塌陷等原因而引起的功能基包埋失效, 使 MAR 的有效功能基含量。部分研究者已对 MAR 结构参数如孔径、比表面积、孔体积、MAR 基体及各结构参数的协同效应对 MAR 吸附选择性研究的影响进行了

较为深入的探索^[21,31,39,40],但目前 MAR 吸附选择性的研究方面的报道还是明显贫乏。

目前, MAR 对某些物质的吸附分离效果还不是很好, MAR 其强度较低,在合成过程中会出现破裂现象,因此对于特定的物质必须寻找含有特殊功能团、强度较高,且对其有较强吸附能力的 MAR 进行吸附分离。

1.8 本学位论文的工作内容

鉴于上述有关 MAR 研究中存在的问题,本学位论文首先以自制无毒的 1,4-二氯甲氧基丁烷为氯甲基化试剂对 D101 氯甲基化,对其氯甲基化工艺进行了初步考察和优化,制得氯甲基化度为 1.13 mmol/g 的氯甲基化 D101,实现了对高交联非极性 MAR 较高水平的氯甲基化,具有一定的意义;在以上工艺条件的基础上,进一步提高 MAR D101 氯甲基化度,选用体积较小的氯甲醚,并将反应体系置于超声环境,经催化反应,成功制得氯甲基化度为 2.28 mmol/g 的高氯甲基化度 D101;其次,对氯甲基化度为 2.28 mmol/g D101 进行功能化改性研究,选用结构相似的功能化试剂对氨基苯磺酸和对氨基苯甲酸对氯甲基化的 D101 功能化,实现了 MAR 高效的功能化改性。

对 D101、上述制备的高氯甲基化的 D101-Cl,以及高功能化的 D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻结构参数进行比较研究,发现改性后树脂热稳定性、平均孔径和及其分布范围、比表面积、孔体积等结构参数均发生了明显的变化;对采用相似结构功能化试剂并具有相同功能化度 D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻的结构参数分析比较后,发现它们的比表面积、平均孔径和孔径分布范围、孔体积等结构参数值基本保持一致,获得了对 MAR 吸附选择性规律等理论研究要求的树脂,为 MAR 吸附选择性规律的研究提供了必要条件。

第 2 章 大孔吸附树脂 D101 的氯甲基化研究

2.1 引言

MAR是集吸附和筛分分离作用为一体的、具有广谱分离作用的功能高分子材料,广泛应用于制药(抗生素、维生素、中药、生物农药)、医疗、环境保护、分析等行业^[1-6],已被列为我国实现中药国际化和现代化的关键共性技术基础被重点支持^[75]。近年来, MAR在天然产物有效成分分离和工业化生产方面已取得长足进展,取得了广泛的经济效益和社会效益,引起了国内外研究者的广泛关注。

MAR的筛分作用源于其特定的结构特征—功能基和孔结构(即平均孔径、比表面积、孔体积和孔形状)与底物分子结构的匹配性。因此,研究MAR的结构特征与底物分子结构的匹配性对筛分作用的影响,将有助于在分离过程中针对底物对MAR的选择,或根据底物结构有针对性合成适宜的MAR。这对推动MAR在更大范围内的应用具有十分重要的意义。然而,由于MAR的制备方法和过程特点—制备采用悬浮聚合(或反相悬浮聚合),致孔剂一般采用溶剂,利用聚合过程中的相分离实现致孔,而功能基的引入主要是通过选用含功能基单体的聚合来实现^[41-43,74]。这种制备方法将必然导致以下两个方面的后果:1. 聚合过程的不可控性,由于影响聚合过程和聚合物相分离的因素很多,聚合过程中的各种因素难以有效控制,很难甚至无法在相同制备条件下制得孔径和孔体积等结构参数同或相近的MAR,而且,这种困难还会随着功能基类型和含功能基单体含量的增加而加剧,这些都将增大MAR分离规律研究的困难;2. 在MAR制备过程中部分功能基由于孔塌陷等原因而引起的功能基包埋失效,使MAR的有效功能基含量无法确定。正是由于上述两方面的原因,使MAR的吸附选择性规律研究难以开展。目前关于MAR选择性规律的研究明显滞后,无法对其选择性规律进行定性和定量描述,更不能在理论指导下根据底物分子的结构特征有选择性地合成和使用MAR,这将严重阻碍MAR应用研究的深入开展。因此,要系统研究MAR的吸附选择性规律,就需要开辟新的制备含不同功能基的MAR的方法,制备出某一结构参数不同,其它结构参数相同或相近的MAR。

MAR是一种高交联度的聚合物。由于高交联度,使MAR的孔结构在很大程度上得到固化并赋予MAR高的结构稳定性;而且,目前的合成技术和水平已能对非极性MAR的结构参数得到较好的控制。MAR的上述特性使通过对MAR进行改性的方法,在MAR基体中引入已知量的不同功能基,并保持孔结构相近成为可能。因此,我们设想以开发最早,研究最充分,市场占有率最高的苯乙烯-

二乙烯基苯非极性 MAR 为对象, 通过苯环上的特征反应, 对 MAR 改性, 向其中引入不同功能基, 通过相应的表征方法, 表征键接到 MAR 上的功能基含量, 之后再以吸附量和分离度为指标, 分别研究功能化后的 MAR 对各种底物的吸附选择性, 分析总结出 MAR 的吸附选择性规律。然而, 由于苯环的反应性特征, 直接通过苯环上的取代反应所能键接到苯环上的功能反应物较少, 且功能反应物的体积差别较大, 这些将导致可研究的功能基种类少, 而且会使改性后的 MAR 结构参数差别较大, 不利于 MAR 的吸附选择性规律研究。

以氯甲基化反应为中介, 通过对氯甲基化 MAR 的功能化改性是实现聚苯乙烯—二乙烯基苯 MAR 功能化最常用、最成熟、报道最多的方法^[13,76-80], 但目前关于对苯乙烯—二乙烯基苯 MAR 通过氯甲基化和功能化制备含不同功能基的 MAR 的研究多集中在低交联度的 MAR 上, 而低交联度 MAR 在改性过程中无法有效地保持孔结构, 不能用于 MAR 吸附选择性规律的研究。高交联度 MAR 则因其小的孔径, 增大了氯甲基化和功能化改性的空间位阻效应, 使 MAR 的功能化改性变得困难。因此, 如何实现 MAR 的高功能基含量的改性, 是当前 MAR 选择性分离规律研究所面临的第一任务。

本文在本实验室前期工作的基础上^[56,81-83], 以市售非极性聚苯乙烯—二乙烯基苯系 MAR D101 为研究对象, 先以自制的无毒的 1,4-二氯甲氧基丁烷 (BCMB) 为氯甲基化试剂, 对 D101 进行氯甲基化反应研究。通过对工艺条件如: 各反应物用量、溶胀时间、反应时间、反应温度等的初步考察和优化, 得到其氯甲基化的优化工艺条件如下: $m(\text{D101}) : m(\text{BCMB}) : m(\text{CCl}_4) = 1 : 4 : 18.6$, 溶胀时间 12 h, 反应温度 50 °C, 反应时间 14 h, 在上述工艺条件下制得氯甲基含量较高的氯甲基化 D101 (D101-Cl), 氯甲基化度为 1.13 mmol/g。在此优化工艺条件的基础上, 以相同体积的氯甲醚 (ME) 代替 BCMB, 在优化的 BCMB 氯甲基化工艺条件下进行氯甲醚的氯甲基化比较研究, 发现氯甲醚的氯甲基化效果更好, 氯甲基化度为 1.42 mmol/g。最后, 通过在超声环境中用 ME 进行氯甲基化的方法, 制得了氯甲基化度为 2.28 mmol/g 的 D101-Cl, 适合于以后进行功能化研究的 D101-Cl 型 MAR。

2.2 实验部分

2.2.1 药品及仪器

乙醇 (天津市凯信化学工业有限公司); 标准检验筛 (30 目、35 目); 三氯化磷 (天津市光复科技发展有限公司); 1,4-丁二醇 (上海建信化工有限公司试剂厂); 甲醛 (上海中秦化学试剂有限公司); 氯甲醚 (ME, 河北廊坊化工有限公司); 无水硫酸钠、氯化锌、四氯化碳、二氯甲烷、氯仿 (天津市百世化工有限公司); 硝

酸银和硝酸钾（天津市元立化工有限公司）；氢氧化钠（天津市天新精细化工开发中心）；盐酸（白银西区银环化学制剂厂）；大孔吸附树脂 D101（西安蓝晓科技有限公司）；1/10 万电子天平（CP225D，德国 sartorius 有限责任公司）；旋转蒸发器（RE-52AA，上海亚荣生化仪器厂）；循环水式多用真空泵（SHD-III，保定高新区阳光科教仪器厂）；真空干燥箱（DZF-6050，上海博讯实业有限公司医疗设备厂）；JJ-1 增力电动搅拌器（江苏省金坛市医疗仪器厂）；马弗炉。

2.2.2 硝酸银溶液的配制和标定

将 NaCl 放入烘箱（120℃）中烘干至恒重，再准确称取干燥的 NaCl（2.0000 g），转入 500 ml 干燥的容量瓶，用去离子水定容。再准确称取 5.0000 g K₂CrO₄，转入 100ml 的容量瓶，用去离子水定容。

分别移取 20 ml 氯化钠溶液，置于标号为 1、2、3 干燥的锥形瓶中。再取 20ml 超纯水置于标号为 4 锥形瓶中，作为空白样。并向锥形瓶 1、2、3、4 中滴加 1 滴铬酸钾溶液。

称取 7.5 g 的 AgNO₃，用去离子水定容于 500ml 的容量瓶中，用硝酸银溶液滴定锥形瓶 1、2、3、4，直至有砖红色沉淀出现为止（4 无砖红色沉淀出现），记录硝酸银溶液用量，从而确定硝酸银溶液的准确浓度。

2.2.3 D101 饱和溶胀度的测定

MAR 的筛选：将两把目数分别为 30（d=0.6 mm）和 35（d=0.5 mm）的标准筛落在一起，30 目标标准筛放在上面，35 目标标准筛放在下面；然后把 MAR 放到 30 目的标准筛上，对 MAR 进行振荡筛选，比 35 目小的 MAR 则依次通过两个标准筛被筛选掉；大于 30 目的 MAR 则不能通过标准筛；介于 30 目和 35 目之间的 MAR 可以通过 30 目的标准筛，但不能通过 35 目的标准筛，最后留在两个标准筛中间。测定 MAR 饱和溶胀度实验所用的 MAR 是介于 30 目与 35 目之间的 MAR，即留在两个标准筛之间即为我们所需 MAR。

取 3 份 D101，以甲苯作溶剂，使 D101 在甲苯中溶胀达平衡，将溶胀后 D101 分别加入到三个干燥的 25 mL 容量瓶中，用盛有 25 mL 水的滴定管将盛有 D101 的容量瓶分别滴定到刻度，记录滴定管中剩余水的体积（V）。将容量瓶中的 D101 完全取出，烘干至恒重，同上法测定 D101 溶胀前的体积（V₁）。D101 的溶胀度由以下式（2.1）计算 Q：

$$Q \approx (V - V_1) / V_1 \quad (2.1)$$

测得 D101 的溶胀度分别为 0.574、0.534、0.554，D101 平均溶胀度为 0.554。

2.2.4 D101 表观密度的测定

将 D101 放入真空干燥箱中, 烘干至恒重, 称取一定量的 D101 分别加入到三个干燥的 25 mL 容量瓶中, 用盛有 25 mL 水的滴定管将盛有 D101 的容量瓶分别滴定到刻度, 记录滴定管中剩余水的体积 (V_2), 测得 D101 的表观密度。D101 的表观密度由以下式 (2.2) 计算 ρ :

$$\rho \approx m / V_2 \quad (2.2)$$

测得 D101 的表观密度分别为 0.327、0.331、0.322 g/cm³, D101 平均表观密度为 0.327 g/cm³。

2.2.5 D101 交联度的确定

用饱和溶胀比法测定树脂 D101 的交联度^[84]。其方法是采用不同的技术测得 D101 的饱和溶胀比、固定在结构单元上的电荷密度、表观密度、外部溶液中电解质的离子强度以及溶剂与 D101 间的相互作用参数, 之后将上述参数代入 Flory 溶胀比计算公式方程 (2.3)^[85]计算 D101 的交联度:

$$Q^3 \approx [(1/2 - \chi_1) S^2] + (1/2 - \chi_1) / V_1 / V_e / V_0 \quad (2.3)$$

式中 Q 表示树脂的平衡溶胀比(L/L);

V_u 为树脂结构单元体积(L);

i/V_u 为固定在结构单元上的电荷浓度(C/L);

S 为外部溶液的电解质离子强度(mol/L);

χ_1 为溶剂与树脂间的相互作用参数;

V_1 高分子的比容积 (表观密度的倒数);

V_e/V_0 为树脂的交联密度, 即交联度。

由于 D101 为非极性树脂, 在 D101 中没有可电离基团, 故式 (2.3) 中的第一项可忽略不计, 式 (2.3) 可变形为:

$$Q^3 \approx (1/2 - \chi_1) / V_1 / V_e / V_0 \quad (2.4)$$

式 (2.4) 即为计算树脂交联度的公式。

查表知, 苯乙烯—二乙烯苯的共聚物与甲苯的 $\chi_1=0.44$ ^[86], 通过 2.2.3 和 2.2.4 测得的数据代入 (2.4) 式, 计算得 D101 的交联度为 52.5 %。

2.2.6 BCMB 的合成

在三口烧瓶中, 加入 50 mL 1,4-丁二醇和 31 mL 甲醛溶液, 将三口烧瓶置于冰水浴中, 密封, 搅拌下开始滴加三氯化磷 (33 mL), 使温度保持在 10°C-20°C。一

定时间后结束反应，反应混合液移至分液漏斗中静置使油水分层，然后把油层和水依次从漏斗中倒出，将分离后的油层用无水硫酸钠干燥，再减压蒸馏得到 BCMB^[76,77]，该反应的反应过程见示意图2.1。

(1) 三氯化磷和水反应生成氯化氢



(2) 1,4-丁二醇和甲醛溶液与氯化氢反应



示意图2.1 制备BCMB的反应示意图

2.2.7 ZnCl₂ 的干燥

取 12.0 g ZnCl₂ 放入烧杯中，置于酒精灯上，到熔融状态下，不断搅拌，并不断滴加浓盐酸，大约一分钟一滴，灼烧 20 min 左右。然后冷却，冷却的时候要迅速不停的搅拌，最后成雪花状，放入干燥器中备用。

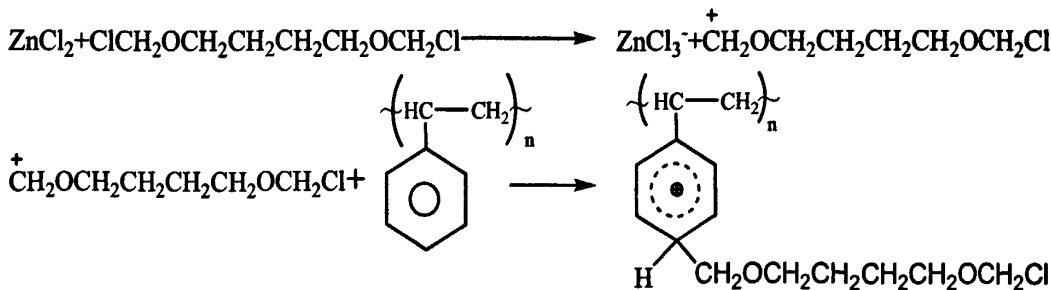
2.2.8 NaCl 的干燥

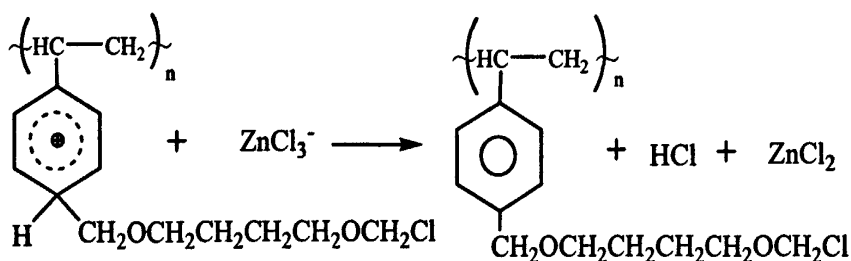
称取 80.0 g NaCl 放入烘箱中，在 120 °C 下，烘干 12h，取出放入干燥器中冷却到室温，放入干燥器中备用。

2.2.9 D101 的氯甲基化

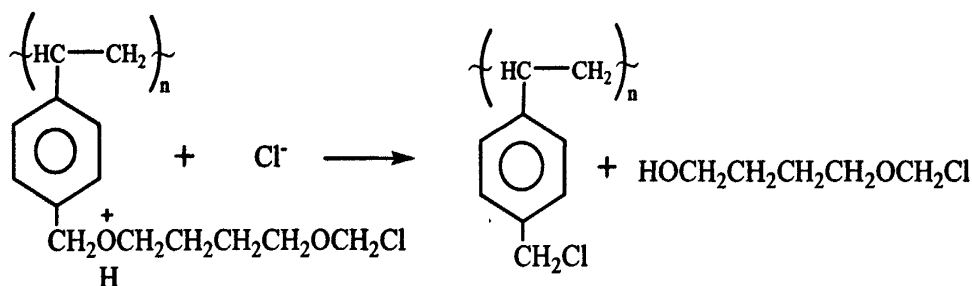
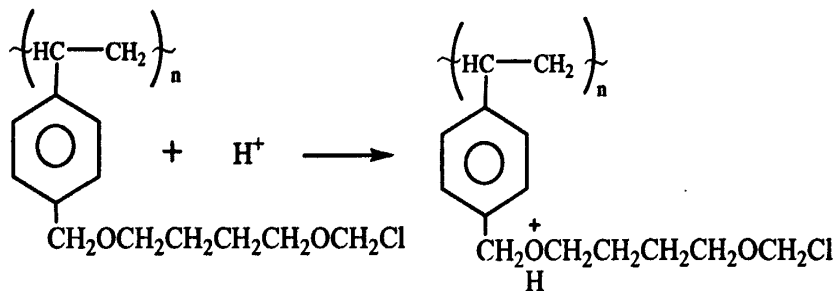
取 24.0 g D101 树脂（干重），加入到装有搅拌器、温度计和带塞子的回流冷凝装置的三口烧瓶中，向反应器中加入上述自制的 BCMB 80.0 mL、CCl₄ 280.0 mL，静置溶胀 12 h 后，向其中加入上述经干燥处理的 ZnCl₂ 和 NaCl，在 50 °C 下搅拌反应 14 h 后，结束反应。用乙醇及去离子水洗涤产物，至向洗涤液中加入 AgNO₃ 溶液后无沉淀产生，即得氯甲基化的 D101 (D101-Cl)。该反应的反应过程见示意图2.2^[78]。

(1) 亲电取代反应：





(2) 亲核取代反应 (醚键断裂):



总反应方程:

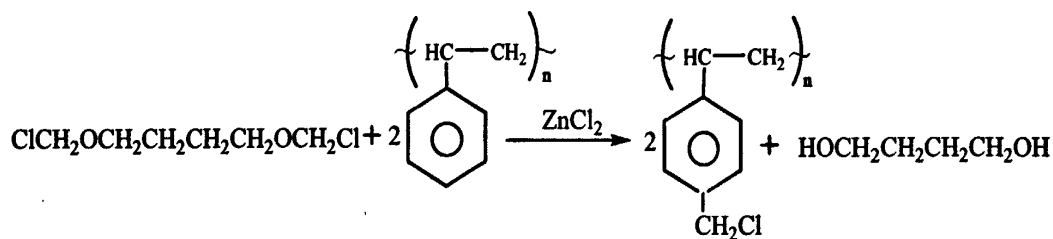


示意图2.2 D101与BCMB的氯甲基化反应示意图

2.2.10 超声环境下 D101 的氯甲基化

取24.0 g D101树脂 (干重), 加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中, 向反应器中加入ME 80.0 mL、CCl₄ 280.0 mL, 静置溶胀12 h后, 将三口烧瓶置于超声波反应器中, 向其中加入干燥处理的ZnCl₂和NaCl, 在超声功率75 W和温度50 °C下, 搅拌反应24 h后, 结束反应。用乙醇及去离子水洗涤产物, 至向洗涤液中加入AgNO₃溶液后无沉淀产生, 即得氯甲基化的D101 (D101-Cl)。

2.2.11 D101-Cl 氯甲基化度的测定

D101-Cl氯含量的测定用莫尔法^[87], 样品的处理采用NaOH熔融法^[88]。取一定量上述制备的D101-Cl于烧杯中, 将该烧杯放入120 °C烘箱干燥2 h。将烧杯放入干

燥器冷却至室温。平行称取D101-Cl样品三份，每份约0.2 g，置于镍坩埚中。在每一D101-Cl样品表面分别均匀覆盖KNO₃和NaOH各约1.0 g后，将坩埚置于700 °C的马弗炉中灼烧4 h，使之完全灰化，用去离子水多次充分洗涤坩埚，并将所有的洗涤液转移至锥形瓶中。过滤，将滤液蒸馏浓缩后定容至250 mL容量瓶。式(2.5)给出了D101-Cl样品氯甲基化度的计算式：

$$\text{D101氯甲基化度计算式: } CD = \frac{C_c \times 0.25}{m_r} \times 1000 \quad (2.5)$$

式中 CD ：氯甲基化度(mmol/g)；

C_c ：D101-Cl样品灰化过滤后所得滤液中Cl⁻浓度(mol/L)；

0.25：溶液体积(L)；

m_r ：样品D101质量(g)。

2.3 结果与讨论

2.3.1 BCMB 结构的确定

图 2.1 给出了 BCMB 的 ¹HNMR 谱图。在图中化学位移分别为 5.46、3.37、1.46 的位置可清楚地观察到与 -OCH₂Cl、-OCH₂ 和 CH₂ 基团对应的峰，说明所产物中有 BCMB。另外，图谱中出现了较大的杂质化学位移峰，且各化学位移峰比较复杂，说明该产物纯度较低，无法通过图谱的耦合常数对图谱进行更细致的分析。

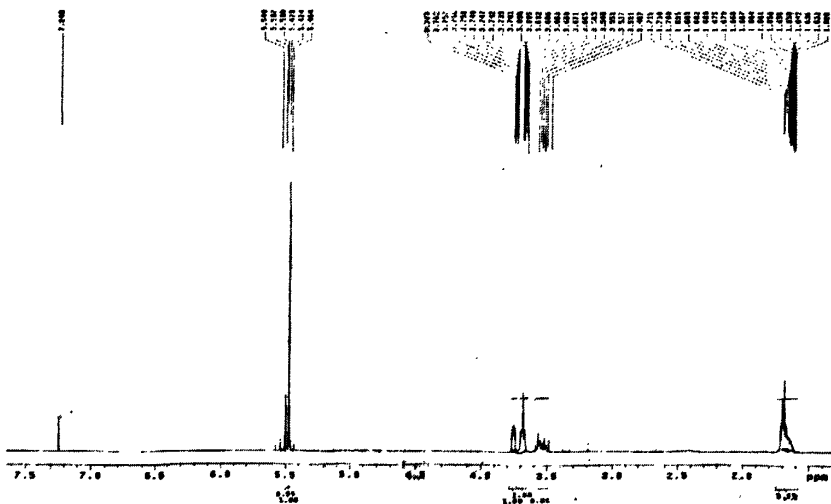


图 2.1 BCMB 的核磁共振氢谱图

2.3.2 红外光谱表征

图 2.2 给出了 D101 和 D101-Cl 的红外光谱图。图中 3400 cm^{-1} 左右处的吸收峰归属于 D101 中所含微量水中的 O-H 伸缩振动吸收, 在 3087 、 3020 cm^{-1} 处的吸收峰归属于为苯环上 C-H 键的伸缩振动吸收峰; 1604 cm^{-1} 为苯环骨架的振动吸收峰; 1486 、 1447 cm^{-1} 分别为苯环上 C-H 键的面内和面外弯曲振动吸收峰; 795 和 709 cm^{-1} 为苯环一元取代后的 C-H 键面外弯曲振动吸收峰, 以及 2963 、 2926 cm^{-1} 处明显的 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 表明 D101 树脂为聚苯乙烯系树脂; 另外, 整个谱图中除苯基和 $-\text{CH}_2$ 基团外未显示其它基团的特征吸收, 说明树脂中不含相应的功能基, 因此可推断 D101 为苯乙烯—二乙烯基苯的共聚物。经氯甲基化反应后所得 D101-Cl 树脂在 677 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中 C-Cl 伸缩振动吸收峰, 1263 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中 C-H 面内弯曲振动吸收峰, 表明在 D101 中成功引入 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 。此外, 由于 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的键入, 使 D101 的结构发生了变化, 导致在 1895 、 1786 、 1604 和 1380 cm^{-1} 处的吸收峰加强, 而 963 cm^{-1} 处的吸收峰减弱。

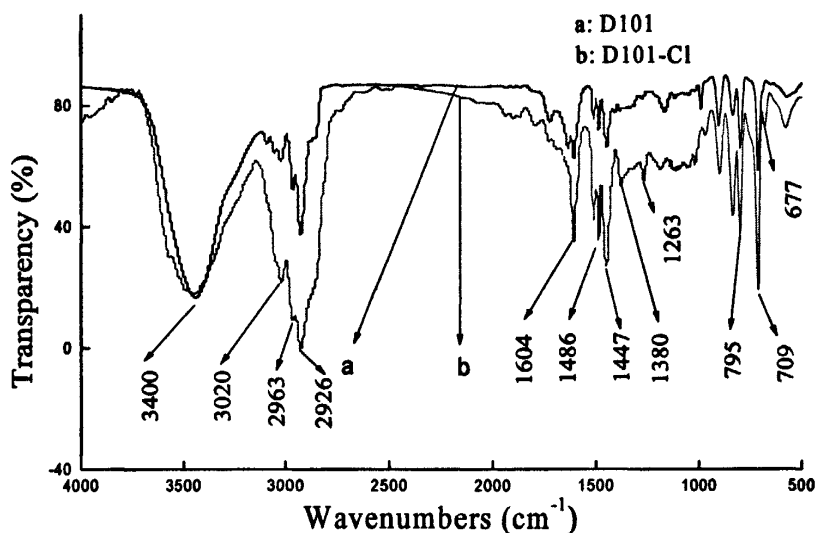


图 2.2 D101和D101-Cl红外光谱图

2.3.3 氯甲基化反应机理

BCMB 与聚苯乙烯系的 D101 的氯甲基化反应机理: BCMB 和聚苯乙烯在 Lewis 酸催化作用下, 先发生苯环上亲电取代反应 (烷基正碳离子为进攻物种), 然后发生亲核取代反应 (Cl^- 离子为进攻物种) 使醚键断裂, 形成氯甲基化产物 (D101-Cl)。

2.3.4 D101 的交联度计算及其氯甲基化方案的设计

由 2.2.3、2.2.4 和 2.2.5 计算得树脂的交联度为 52.5%, 与文献[74]中报道的非极性 MAR 的交联度 (大约为 50%-60%) 情况基本符合。对于交联聚合物, 由于

交联作用,使树脂形成三维网状结构,随着交联度的增大,分子链运动和链段内旋转能力减弱,溶胀度较小,三维网孔孔径变小,这些将导致分子进入网络的空间位阻增大,进入到树脂网络的分子数目也急剧减小^[74],因此,发生反应的程度将急剧减小。而且,BCMB 属于长链氯甲基醚,其分子体积较大,氯甲基化能力所受影响也更大。如图 2.3 总结出了聚苯乙烯系 MAR 用 BCMB 作为氯甲基化试剂进行氯甲基化时,氯甲基化度随着 MAR 的交联度的变化情况^[76-79],由图可知, MAR 的氯甲基化程度随交联度的下降而急剧减小。经对文献给出的 D101 交联度与氯甲基化后的氯含量关系利用不同的回归分析法进行回归分析后知,直线方程与指数方程能较好的表达交联度与氯甲基化后的氯含量的关系,表达式分别为 $y = -0.8264x + 21.059$ ($R^2 = 0.9943$); $y = -53.74904 + 75.05057e^{-x/80.0421}$ ($R^2 = 0.99552$),式中, x 表示交联度, y 表示 D101 氯甲基化反应后的氯含量。将交联度 52.5 带入以上两方程运算后,发现 $y < 0$,因此对高交联度聚合物很难用 BCMB 进行氯甲基化反应得到高氯甲基化度的产物。

相较于 BCMB,氯甲醚 (ME) 具有较小的体积,在进行氯甲基化反应的过程中受到的空间位阻作用较小,有可能实现较高氯甲基化含量的 D101-Cl 的制备。然而,由于 ME 具有剧毒,在实验过程中对人有较大的伤害,不利于进行氯甲基化的系列研究。为此,本文先选择没有毒副作用的 BCMB 为氯甲基化试剂,对非极性 MAR D101 的氯甲基化工艺进行了初步的考察和优化,得到了 BCMB 对 D101 氯甲基化的最佳工艺条件。之后以相同体积的 ME 代替 BCMB,对 D101 进行氯甲基化。这样,既避免了长期使用 ME 对人体所产生的毒副作用,又能够制得高氯甲基含量的 D101-Cl。实现了对高交联度 MAR 较高水平的氯甲基化,具有一定的意义。

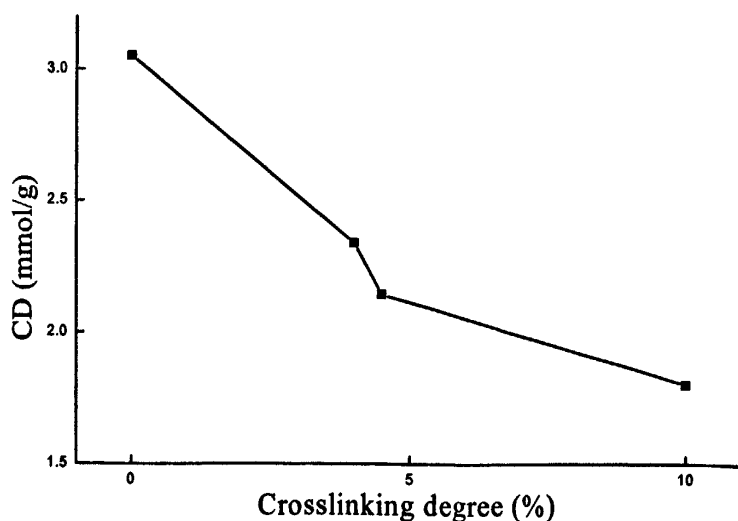


图 2.3 交联度对氯甲基化度的影响

2.3.5 溶剂类型对氯甲基化度的影响

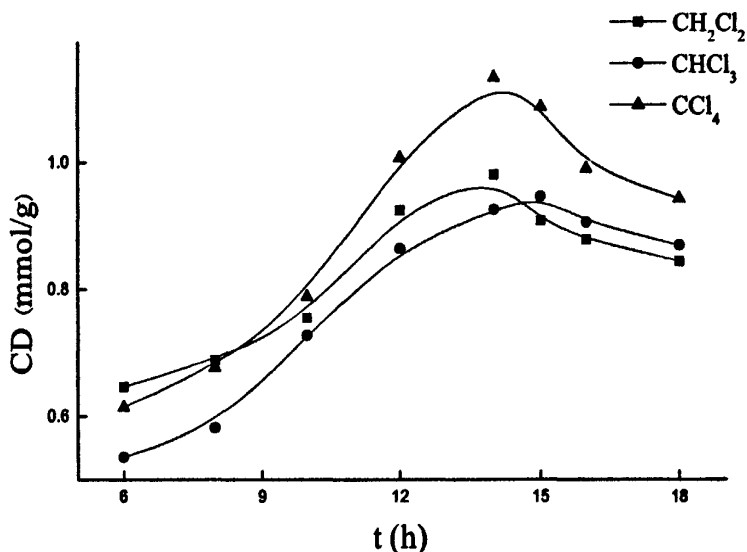


图 2.4 溶剂对氯甲基化度的影响

D101: 24.0 g; BCMB: 80.0 mL; 50 °C; 溶胀时间: 12 h

图 2.4 给出了氯甲基化反应分别在二氯甲烷、氯仿和四氯化碳等溶剂中进行反应时 D101 的氯甲基化度随时间的变化曲线。由图 2.6 可以看出，反应初期氯甲基化度随时间增加而迅速升高，当反应时间达到 12 h 以后时，氯甲基化度总体变化平缓，14 h 左右，产物氯甲基化度达到最高，14 h 以后产物的氯甲基化度呈现下降的趋势，但下降量比较小，16 h 以后趋于平缓。在加入催化剂前，虽然 BCMB 已与 D101 充分接触，但由于反应的活化能高，反应较难进行。加入催化剂后，反应的活化能降低，使反应的速度增大，但由于 D101 树脂空间位阻的作用，催化剂在 D101 中向有效作用位点扩散的速度慢，需要一定的时间，因此随反应时间的延长，D101 的氯甲基化程度增大。反应的开始阶段，催化剂在 D101 中的扩散主要是在外表面和树脂的大孔中扩散，扩散过程中的空间位阻相对较小，速度较快，对反应的催化效果较好，因此反应速度较快，氯甲基化度增加速度较快。随着反应的进行，D101 外表面和大孔中大部分有较强反应活性的作用位点已发生反应，反应活性较弱的作用位点的反应能力不强，加之催化剂向较小孔扩散的阻力较大，催化反应的效率降低，氯甲基化反应的速度减慢；随着反应的继续进行，由于作用位点反应活性持续减弱和催化剂扩散速度持续降低的双重原因，使反应难以进行。然而，相较于氯甲基化反应，已键接到 D101 苯环上的氯甲基则由于与相邻活性位点的距离近，发生碰撞作用的几率大，发生交联反应的几率也较大，而且，这一反应随着氯甲基化程度的增大而增加，因此当反应进行到一定程度后，D101 的氯甲基化度反而随反应时间的延长而减小。但由于 D101 本身交联度比较大，链段运动困难，交联反应也较难进行。再次交联的程度很低，所以氯甲基化程度降低值较小。

表 2.1 D101、 CCl_4 、 CHCl_3 和 CH_2Cl_2 的溶解度参数及介电常数

	D101	CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2
溶解度参数 δ	17.8	17.6	19.0	19.8
介电常数 ϵ	2.49	2.24	4.81	9.08

由图 2.4 还可以看出,在相同的反应条件下四氯化碳作溶剂的效果好于二氯甲烷与氯仿。这是由聚苯乙烯一二乙烯基苯(即为 D101)的大分子链在 3 种溶剂中的溶胀度不同而造成的。苯乙烯树脂及各溶剂的溶解度参数 δ 及介电常数 ϵ 见表 2.1^[89,90]。由表 2.1 知, D101 与 CCl_4 的极性很接近,根据聚合物的溶胀规律, CCl_4 更有利于对 D101 的溶胀,而 CHCl_3 及 CH_2Cl_2 对 D101 的溶胀度则较小。因为溶胀度直接关系着 D101 基体中作用位点数目的多少和催化剂扩散速率的快慢, D101 在 CCl_4 中得到最大的氯甲基化度是可以理解的。至于 D101 在 CH_2Cl_2 中的氯甲基化度大于 CHCl_3 , 则源于催化剂的溶解性和反应过程中烷基正离子的形成和反应难易程度。就 CHCl_3 与 CH_2Cl_2 而言, 由于它们与 D101 的极性差别较大, 都已属于 D101 的不良溶剂范围, 因此, 它们对 D101 的溶胀程度被拉平到同一水平, 差别不大。此时, 两种溶剂对催化剂的溶解性和对烷基正离子的形成和反应难易程度的影响就变成对氯甲基化度影响的主要因素, 因为催化剂为极性, 更容易溶解于极性溶剂中^[91], 由于 CH_2Cl_2 的极性较大, 催化剂的溶解量更大, 更容易扩散到 D101 基体内部, 起催化反应的活性和能力也就相应更高, 氯甲基化度更大。另外, 由于极性溶剂更有利于烷基正离子的形成和反应, 这也会增加反应的程度和速度, 正是由于上述两方面的原因, 极性更大的 CH_2Cl_2 中氯甲基化度反而较极性较小的 CHCl_3 中 D101 的氯甲基化度大。由于极性引起的反应活性增大导致的氯甲基化度小于由溶胀度增大引起的氯甲基化度, 故选择 CCl_4 为反应溶剂。

2.3.6 溶剂用量对氯甲基化度的影响

图 2.5 给出了不同 CCl_4 用量下 D101 氯甲基化度随时间的变化曲线。由图 2.5 可知, 随着溶剂用量的增大, 氯甲基化度逐渐减小。氯甲基化度在高溶剂用量时减小是由于反应平衡所造成的。增大溶剂用量, 反应物浓度减小。根据反应平衡移动原理, 减小反应物浓度将使平衡逆向进行。然而, 溶剂的量也不能太少(240 mL), 当溶剂量过少时, D101 的溶胀度不大, BCMB 可进入基体的范围小, 可与之接触的活性作用位点的数目较少, 氯甲基化度小。而且, 由于网络链段之间的距离小, 键接到 D101 苯环上的氯甲基较容易发生分子间的交联反应, 从而进一步增大了 D101 的交联度, 影响 D101 的强度(会使树脂变脆)^[78], 易造成 D101 破裂。因此选择 CCl_4 用量为 280 mL。

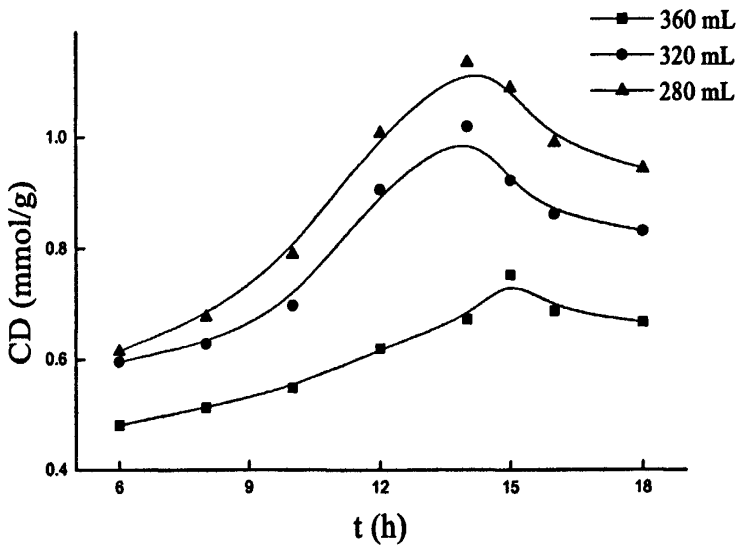


图 2.5 溶剂用量对氯甲基化度的影响

D101: 24.0 g; BCMB: 80.0 mL; CCl_4 : 50 °C; 溶胀时间: 12 h

2.3.7 溶胀时间对氯甲基化度的影响

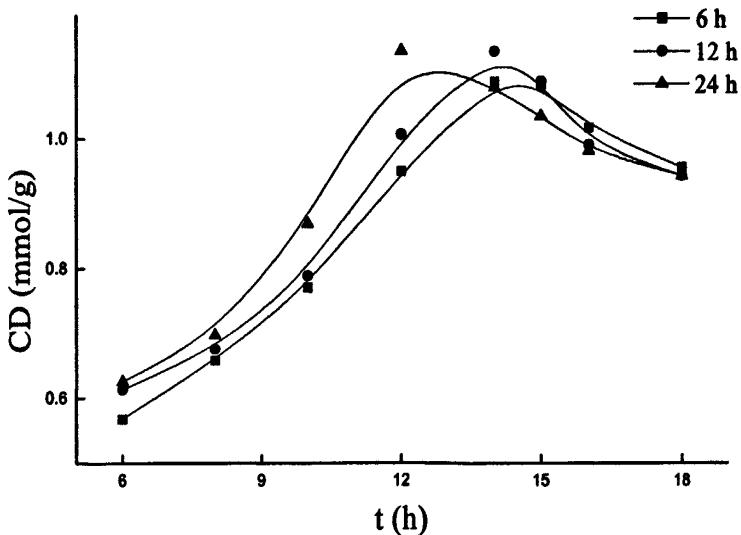


图 2.6 溶胀时间对氯甲基化反应的影响

D101: 24.0 g; BCMB: 80.0 mL; CCl_4 : 280.0 mL; 反应温度: 50 °C

图2.6为不同溶胀时间下D101的氯甲基化度随反应时间的变化曲线。由图2.6可以看出，随溶胀时间的增加，树脂的氯甲基化度逐渐提高，最大氯甲基化度对应的反应时间提前。这是由于D101的溶胀完全程度不同所导致的。D101属于高交联度的聚合物，由于高交联度聚合物孔径小，小分子物质在其中的扩散速度慢，树脂要实现完全溶胀所需时间长。这就意味着较短的溶胀时间不能使D101完全溶胀。由于溶胀不充分，有效作用位点相应较少；D101的孔径较小，BCMB扩散范

围受到限制，其与催化剂作用后生成的正离子也较难接近苯环的对位，反应后所产物的氯甲基化度较小。随着溶胀时间的增加，D101孔径会逐渐扩大，作用位点数目逐渐增大；空间位阻相应逐渐减小，BCMB进入D101的内部变得容易，其正离子更容易接近苯环的对位更有利于与D101活性位点之间的接触^[79]，使氯甲基化反应可以较快地进行，反应时间也相应提前。

2.3.8 反应温度对氯甲基化度的影响

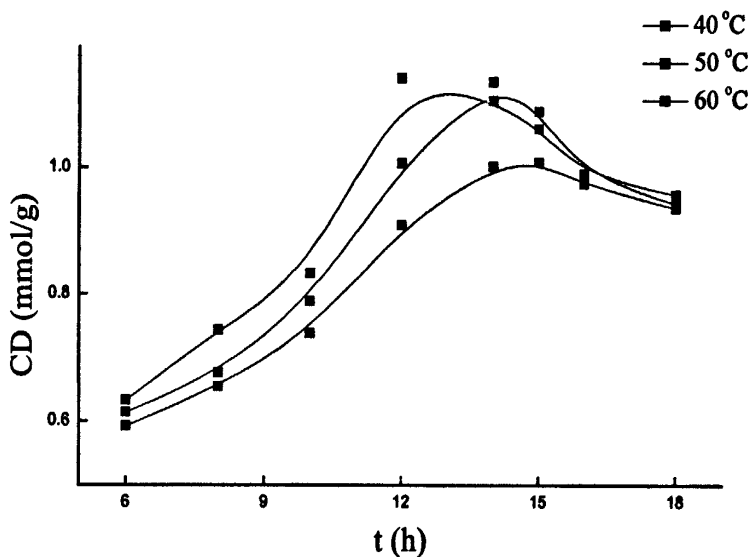


图 2.7 反应温度对氯甲基化度的影响

D101: 24.0 g; BCMB: 80.0 mL; CCl_4 : 280.0 mL; 溶胀时间: 12 h

图 2.7 为不同反应温度下 D101 的氯甲基化度随时间的变化曲线。由图 2.7 可见，D101 的氯甲基化度随着温度的升高而增大，并且最高氯甲基化度对应的反应时间也随之相应提前；50 °C 时所得 D101-Cl 氯含量比 40 °C 时增加相对较高，而 60 °C 时氯甲基化度增加已经很不明显，并且 MAR 有轻度破裂现象。氯甲基化度随温度的升高而增大可归因于温度对化学反应平衡的影响和有效作用位点数目的增加。因为苯环上的氯甲基化反应是可逆的吸热反应^[92]，温度较低时，反应的平衡常数小，不利于氯甲基化产物的生成；随着温度的升高，反应的平衡常数增大，D101 的氯甲基化度随之增大。而且，随着反应温度的升高，D101 的溶胀度增大，BCMB 在 D101 内部而进入的范围相应扩大，与之反应的活性位点数目也相应增加。以上两个方面的原因使 D101 的氯甲基化度随反应温度的升高而增加。至于最高氯甲基化度对应时间随反应温度的升高而增加，则可以归因于反应速度和 BCMB 扩散速度的增大。升高温度，BCMB 的动能增大，运动速度加快，与 D101 的有效作用位点接触的速度加快，这有利于加快氯甲基化反应速度；而且，升高温度还能增大 D101 的溶胀度，减小 BCMB 的扩散空间位阻，这也有利于加快反应速度。另一方面，由于氯甲基化反应需要克服活化能，升高温度可以提高反应

物的能量，增大活化分子的数目，反应速度也相应加快。然而，反应体系温度过高，会导致大量溶剂的蒸发汽化，这将引起大量溶剂的损失，造成环境污染，且不利于溶剂的回收循环使用；而且，反应温度超过 50 °C 后，升高温度对增加 D101 氯甲基化度的贡献较小。综合考虑产物氯甲基化度及能源利用率，确定最佳反应温度为 50 °C。

2.3.9 BCMB 用量对氯甲基化度的影响

图 2.8 为 BCMB 用量不同时产物氯甲基化度随时间的变化曲线。由图 2.8 可见，随着 BCMB 用量得增加，产物氯甲基化度得到明显提高，而且最大氯甲基化度对应的反应时间提前，这是由热力学和动力学两个方面的原因所导致的。就热力学而言，增大 BCMB 的用量就是增大反应物浓度，根据化学平衡原理，化学反应必然向着氯甲基化的方向进行，氯甲基化度自然增大。就动力学而言，增大 BCMB 意味着增加活化分子的数目，活化分子数目的增大将会使反应速度加快，氯甲基化度也将相应提高。然而，当 BCMB 的含量增大到一定程度后，D101 氯甲基化度的增大值将逐渐减少至 0，这根源于 D101 中固定的有效作用位点数目。对于一定的溶剂，在一定的溶胀时间里，其对 D101 的溶胀度是固定的。由于 MAR 溶胀过程由外而内，从外表面到大孔再到较小孔的共同特点，决定了在相同溶胀条件下 D101 由固定的溶胀度，而固定的溶胀度意味着固定含量的有效作用位点，并进一步决定了反应进行的最大程度。当 BCMB 增大到一定程度后，大多数有效作用位点被反应，剩余有效作用位点数目较少，反应速度也将相应减慢，当有效作用位点消耗到一定程度后，当 BCMB 足够多时，烷基正碳离子的数量对氯甲基化反应的影响逐渐变得不明显^[79]，D101 的氯甲基化度将不再随着 BCMB 的增加而增大。综合考虑，为获得较高氯甲基化度的产物，并考虑 BCMB 的使用率，BCMB 的用量为 80 mL。

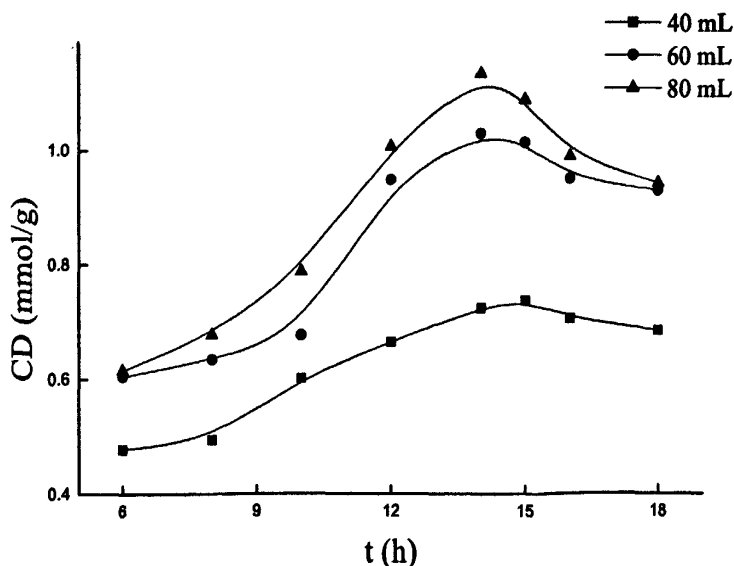


图 2.8 BCMB 用量对氯甲基化度的影响

D101: 24.0 g; CCl₄: 280.0 mL; 50 °C; 溶胀时间: 12 h

2.3.10 ME 与 BCMB 对 D101 氯甲基化度影响的实验比较

通过利用 BCMB 对 D101 氯甲基化工艺条件的初步研究,得到了氯甲基化度为 1.13 mmol/g 的 D101-Cl 产品,相对于根据文献利用 BCMB 对不同交联度的苯乙烯-二乙烯基苯氯甲基化研究的结果的回归分析结论,获得这一氯甲基化度已经是一个不错的结果。然而,本文研究的根本目的不在获得相较于文献结果或根据相应系列文献分析结果稍高的氯甲基化度,而是要获得足够高的氯甲基化度,以便应用于以后关于 MAR 吸附选择性规律的系统研究,显然,即使对这一体系进行更深入、更系统的研究,也无法实现这一目的。经分析应用 BCMB 对 D101 氯甲基化研究的结果后,发现影响 D101 氯甲基化的根本因素包括以下方面:一、有效作用位点数目,有效作用位点数目越大,所得产物氯甲基化度越高。而影响有效作用位点数目的主要因素是 D101 的溶胀度和氯甲基化剂的体积,因为它们都影响着氯甲基化试剂及其形成的正离子在 D101 中的可及范围,而可及范围的大小又对应于有效作用为点数目。二、对 MAR D101,由于 CCl_4 的溶解度参数 δ 及介电常数 ϵ 与其非常接近,且较好的溶剂用量也已通过实验确定,溶胀时间虽然在条件优化时没有得到最佳值,但实验已发现在溶胀时间超过 12 h 后, D101 氯甲基化度随溶胀时间的增加值很小,因此,若继续以 BCMB 作为氯甲基化试剂,显然达不到我们的预期和要求。相较于 BCMB, ME 是一种体积更小的氯甲基化试剂,因此使用 ME 代替 BCMB 有可能得到更好的结果。基于此,本文在相同的操作条件下对进行了 D101 与 BCMB 的氯甲基化实验的对照研究,结果见图 2.9。由图 2.9 知,在使用 ME 作为氯甲基化试剂后, D101 的氯甲基化度有较程度的提高,这与理论分析的结果一致。

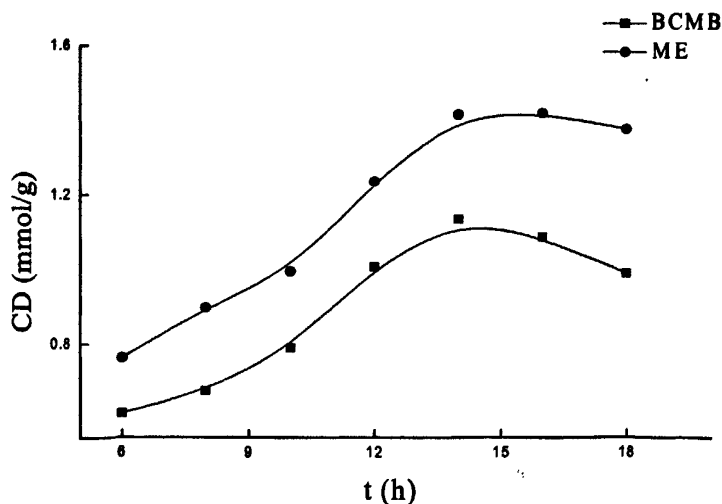


图 2.9 不同氯甲基化试剂对氯甲基化度的影响

D101: 24.0 g; CCl_4 : 280.0 mL; 50 °C; 溶胀时间: 12 h

2.3.11 超声条件下 D101 氯甲基化研究

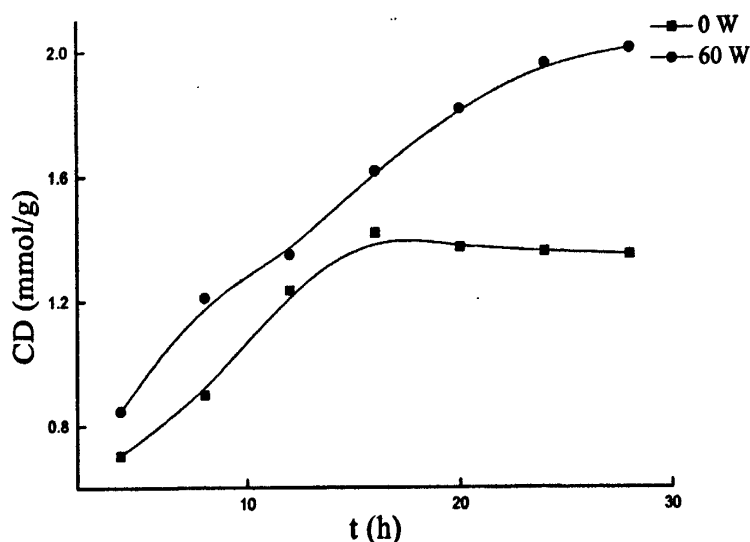


图 2.10 超声对氯甲基化度的影响

D101: 24.0 g; ME: 80.0 mL; CCl_4 : 280.0 mL; 50 °C; 溶胀时间: 12 h

经采用ME对D101进行氯甲基化后, D101的氯甲基化度有了较大程度的提高。然而, 这一氯甲基化度仍然难以满足后续对其功能化以及分离选择性规律的系统研究。超声方法由于其特有的超声空化效应、机械传质作用及超声加热作用, 能疏通树脂的扩散通道, 重新打开增树脂内部分的塌陷孔, 以及提高加了反应体系的能量。因此将加快小分子物质进入速度, 增加了活性作用位点的数目, 这有利于提高D101的氯甲基化度。基于上述考虑, 本文在前述工作的基础上采用超声方法, 进行了D101的氯甲基化研究, 并与不在超声环境下所得结果相对照, 结果见图2.10。由图2.10可知, 与不在超声环境中的氯甲基化结果相较, 在超声环境中D101的氯甲基化度有明显提高。

2.3.12 超声功率对氯甲基化度的影响

图2.11给出了在为不同超声功率时D101的氯甲基化度随时间的变化曲线。由图2.11知, 随着超声功率的增大, D101的氯甲基化度逐渐提高。这是因为D101是高交联度的聚合物, 孔径较小, 有较大的空间位阻效应, 使ME进入D101内部比较困难, 进入范围也较小, 因此D101的氯甲基化的反应比较慢, 氯甲基化度也较低。随着超声环境的介入, 由于超声所特有的超声空化效应、机械传质作用及超声加热作用等功能, 使反应体系中D101的有效作用位点数目增加, 并使加入体系中的催化剂向D101基体内部的扩散速度加快, 因此D101的氯甲基化度增加。超声使D101中有效作用位点数目增加的作用源于超声的空化效应和超声加热作用, 超声空化效应使得反应体系中产生了大量的微小气泡, 在较低的超声功率下, 产生的

气泡是稳定而有规律的，此时，空化气泡在液体中上升的过程中，其周围会产生一定强度的剪切力，此剪切力作用于氯甲基化反应中可有效地使树脂中部分塌陷孔重新打开，这对于提高与D101活性位点反应的数量具有显著的作用；而超声加热作用对有效作用位点数目的提高则源于超声加热作用提高了反应体系的能量，使得树脂的溶胀度得到了一定程度的提高，而溶胀度的增加则有助于增加ME和催化剂在整个D101基体的扩散范围，这将有助于有效作用位点数目的增加，而且，由于超声加热作用，使部分塌陷孔得以重新打开，这也会增加D101中活性位点的数目。超声使催化剂扩散速度增大的作用则是通过超声空化作用对扩散通道的疏通，机械传质作用对界面层厚度的降低和催化剂扩散速度的促进，超声加热作用对D101孔径的增大，这些因素都将促进D101中有效作用位点同ME之间的接触几率，增加氯甲基化试剂与树脂活性位点的相互作用，提高氯甲基化度。随着超声功率的增大，由超声波所产生的超声空化效应、机械传质作用及超声加热作用等功能增强，D101中有效作用位点数目增多，反应速度加快，D101的氯甲基化度增大。但是，过高的超声功率会产生非稳态的空化效应，此时，气泡在破裂的过程中会产生剧烈的震动和高速的射流，反应体系的能量变得过于强烈，使得D101的网状结构遭到了破坏，树脂颗粒结构被破坏，破碎成为了许多小碎片，造成D101无法使用。本文中设定超声波发生器的功率为75 W。

经在超声环境中利用氯甲醚对 D101 进行氯甲基化后，D101 中的氯甲基化度达到了 2.28 mmol/g，这一数值已达到 MAR 功能基含量的基本范围要求^[42]，而且，改变其它条件对氯甲基化度的影响也较小，因此本文再没有对 D101 氯甲基化工艺条件进行更深入的优化。

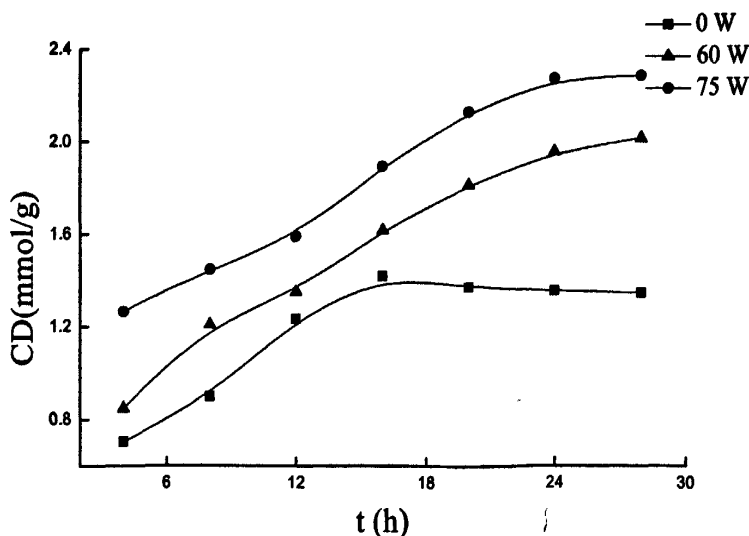


图 2.11 超声功率对氯甲基化度的影响

D101: 24.0 g; ME: 80.0 mL; CCl₄: 280.0 mL; 50 °C; 溶胀时间: 12 h;

2.4 结论

首先以自制无毒 BCMB 作为氯甲基化试剂, 对高交联度 MAR D101 进行氯甲基化研究, 通过对溶胀时间、反应温度、反应溶剂种类及其用量和 BCMB 用量因素的初步探讨, 得到优化的反应条件: 树脂 D101 24.0 g 和 BCMB 80.0 mL 溶胀于 280.0 mL CCl_4 中 12 h, 在干燥的 ZnCl_2 催化下, 于温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 14 h, 制得氯甲基化度为 1.13 mmol/g 的 D101-Cl; 在此优化工艺条件的基础上, 以相同体积的 ME 代替 BCMB, 对 D101 进行氯甲基化比较研究, 发现氯甲醚的氯甲基化效果更好, 氯甲基化度为 1.42 mmol/g。最后, 通过在超声功率 75 W 下, 用 ME 进行氯甲基化的方法, 制得了氯甲基化度为 2.28 mmol/g 的 D101-Cl, 适合于以后进行功能化研究的 D101-Cl 型 MAR。

第3章 大孔吸附树脂 D101-Cl 的胺磺酸化功能改性研究

3.1 引言

MAR是一种兼具吸附和分离性能的功能高分子材料,与普通的吸附剂相较,MAR具有诸如结构及物理化学稳定性、大的吸附量、较高的吸附选择性、功能基组成多样性和可塑性,以及较低的制备成本^[13,93-96]等更多优异的性能,这些使得MAR较普通的吸附剂更有发展前景。

然而,由于MAR的孔径及其分布、孔体积和比表面积等结构参数无法在制备过程中通过有效控制条件,保持其中一个结构参数改变,而其余的基本保持不变。而且这种难度还会随着MAR中功能基极性和数目的增加而增大^[74]。同时,由于合成过程中功能基因孔塌陷等原因而引起的包埋失效,使MAR中的有效功能基含量降低,不能采用功能单体的加入量来进行计算,而且,目前还没有较好的方法对失效的功能基量进行表征,这些又使MAR的结构参数表征困难。由于结构参数难以控制,有效功能基目前无法进行表征,MAR吸附选择性规律的系统研究难以开展。目前,关于MAR的吸附分离规律与其和底物分子的构效关系的研究远远落后于其吸附分离的应用研究,对MAR的吸附选择性规律的研究还没有给出一个定性的界定,更不用说量化关系。这将使MAR在合成过程中和应用选择上缺乏理论指导,在分子设计上缺乏针对性,分离应用时,选择MAR存在盲目性,由于MAR种类众多,导致在MAR分离研究上不仅工作量巨大,而且有错选和漏选的可能性。因此,寻找合适的方法,研究MAR的构效关系及其分离规律,是MAR研究当前亟待解决的主要问题。

本实验在前期对D101型MAR氯甲基化研究,获得高氯甲基化度结果的基础上,进一步进行了D101-Cl的胺磺酸化功能化研究。以对氨基苯磺酸(SA)为原料,在NaOH介质中对D101-Cl进行功能化改性研究,通过对工艺条件如:SA、NaOH和DMF用量、反应时间、反应温度等的初步考察和优化,得到其功能化改性的工艺条件如下: $m(\text{D101}) : m(\text{SA}) : m(\text{DMF}) : m(\text{NaOH}) = 1 : 0.5 : 12.7 : 0.33$,反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间48h,功能化度为 1.78 mmol/g ,实现了MAR高效的功能化改性。

3.2 实验部分

3.2.1 药品及仪器

乙醇、四氯化碳、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,天津市凯信化学工业有限公司);

硝酸银和硝酸钾（天津市元立化工有限公司）；氯化锌、氯化钠、氢氧化钠（天津市天新精细化工开发中心生产）；盐酸（白银西区银环化学制剂厂）；对氨基苯磺酸（SA，天津市天新化学工业有限公司）；氯甲醚（ME，河北廊坊化工有限公司）；E-201-C型PH复合电极（上海精密科学仪器有限公司）；232型甘汞电极（上海罗素科技有限公司）；pCl-1型氯离子选择性电极（上海精密科学仪器有限公司）；1/10万电子天平（CP225D，德国sartorius有限责任公司）；旋转蒸发器（RE-52AA，上海亚荣生化仪器厂）；超声波清洗器（KQ3200DE，昆山舒美仪器有限公司）；循环水式多用真空泵（SHD-III，保定高新区阳光科教仪器厂）；真空干燥箱（DZF-6050，上海博讯实业有限公司医疗设备厂）；JJ-1增力电动搅拌器（江苏省金坛市医疗仪器厂）；马弗炉。

3.2.2 ZnCl₂的干燥

取12.0 g ZnCl₂放入烧杯中，置于酒精灯上，到熔融状态下，不断搅拌，并不断滴加浓盐酸，大约一分钟一滴，灼烧20 min左右。然后冷却，冷却的时候要迅速不停的搅拌，最后成雪花状，放入干燥器中备用。

3.2.3 NaCl的干燥

称取80.0 g NaCl放入烘箱中，在120 °C下，烘干12h，取出放入干燥器中冷却到室温，放入干燥器中备用。

3.2.4 D101的氯甲基化

取24.0 g D101树脂（干重），加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中，向反应器中加入ME 80.0 mL、CCl₄ 280.0 mL，静置溶胀12 h后，将三口烧瓶置于超声波反应器中，向其中加入干燥处理的ZnCl₂和NaCl，在超声功率75 W和温度50 °C下，搅拌反应24 h后，结束反应。用1 mol/L的稀盐酸处理产物混合液，再用乙醇及蒸馏水洗涤至向洗涤液中加入AgNO₃溶液后无沉淀产生，即得D101-Cl。

3.2.5 D101-Cl的功能化

取24.0 g D101-Cl（干重），加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中，向反应器加入320.0 mL DMF，静置溶胀12 h后，向其中加入80.0 g NaCl、12.0 g SA和8.0 g NaOH，在60 °C下搅拌反应48 h后，结束反应。用乙醇及蒸馏水反复洗涤至向洗涤液中加入AgNO₃溶液后无沉淀产生，即得功能化的D101（D101-SO₃⁻）。

3.2.6 D101-Cl氯甲基化度测定

采用氯离子选择性电极法测定D101-Cl的氯含量。具体步骤如下：

(1) 氯离子选择电极活化

氯离子选择电极在使用前，应先在0.001 mol/L的KCl溶液中活化1 h，然后在

蒸馏水中充分浸泡。

(2) 标准溶液配制

称取1.46250 g干燥的分析纯NaCl配制成250 mL的0.1 mol/L母液，从其中分别取出50、10、5 mL溶液加入到100 mL容量瓶，每个容量瓶分别加入20 ml 0.1 mol/L的KNO₃溶液，定容；再取出5 mL母液加入到100 mL容量瓶，并定容，从其中分别取出20、10、2 mL溶液加入到100 mL容量瓶，每个容量瓶分别加入20 ml 0.1 mol/L的KNO₃溶液，定容；这样就配得 5×10^{-2} mol/L、 1×10^{-2} mol/L、 5×10^{-3} mol/L、 1×10^{-3} mol/L、 5×10^{-4} mol/L、 1×10^{-4} mol/L的NaCl标准液各100 ml。

(3) 标准曲线的测量

1. 仪器校正：接通电源，按下“mV”按键，调节“零点调节器”，使读数在±0之间。

2. 测量：用蒸馏水清洗电极，用滤纸吸干。将电极依次从稀到浓插入标准溶液中，充分搅拌后测出各种浓度标准溶液的稳态电位值E。作E— $\ln C_{Cl^-}$ 图，得到标准曲线 $y = -52.852x - 13.42$ ($R^2 = 0.9998$)，式中，x表示氯离子浓度的以e为底的对数 ($\ln C_{Cl^-}$)，y表示电位值 (E)。

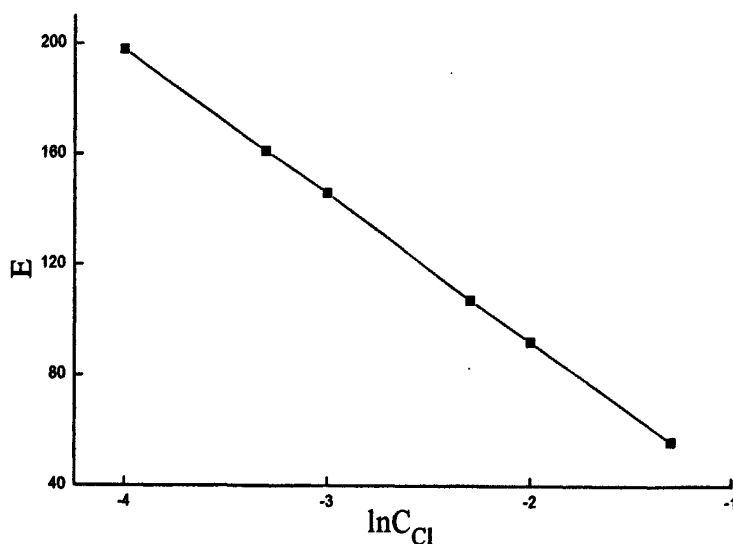


图3.1 E— $\ln C_{Cl^-}$ 图

(4) 样品溶液E的测量

取一定量上述制备的D101-Cl于烧杯中，将该烧杯放入120 °C烘箱干燥2 h。将烧杯放入干燥器冷却至室温。平行称取D101-Cl样品三份，每份约0.2 g，置于镍坩埚中。在每一D101-Cl样品表面分别均匀覆盖KNO₃和NaOH各约1.0 g后，将坩埚置于700 °C的马弗炉中灼烧4 h，使之完全灰化，用蒸馏水多次充分洗涤坩埚，并将所有的洗涤液转移至250 mL的容量瓶中，并分别加入50 ml 0.1 mol/L KNO₃溶液，用蒸馏水定容至刻度。测定E，经计算可求得D101-Cl氯离子浓度 C_c 。式(3.1)给

出了D101-Cl样品氯甲基化度的计算式:

$$\text{D101氯甲基化度计算式: } CD = \frac{C_c \times 0.25}{m_r} \times 1000 \quad (3.1)$$

式中 CD : 氯甲基化度(mmol/g);

C_c : D101-Cl样品灰化过滤后所得滤液中 Cl^- 浓度(mol/L);

0.25 : 溶液体积(L);

m_r : 样品D101-Cl质量(g);

采用3.2.4工艺条件, 所得D101-Cl的氯甲基化度为 2.28 mmol/g 。

3.2.7 D101- SO_3^- 功能化度测定

采用 3.2.6 中同样的方法, 计算 D101- SO_3^- 中氯离子浓度 C_s , 式 (3.2) 为 D101- SO_3^- 样品功能化度的计算式:

$$\text{D101-Cl 功能化度计算式: } FD = 2.28 - \frac{C_s \times 0.25}{m_r} \times 1000 \quad (3.2)$$

式中 FD : 功能化度(mmol/g);

2.28 : D101-Cl样品氯甲基化度(mmol/g);

C_s : D101- SO_3^- 样品灰化过滤后所得滤液中 Cl^- 浓度(mol/L);

0.25 : 溶液体积(L);

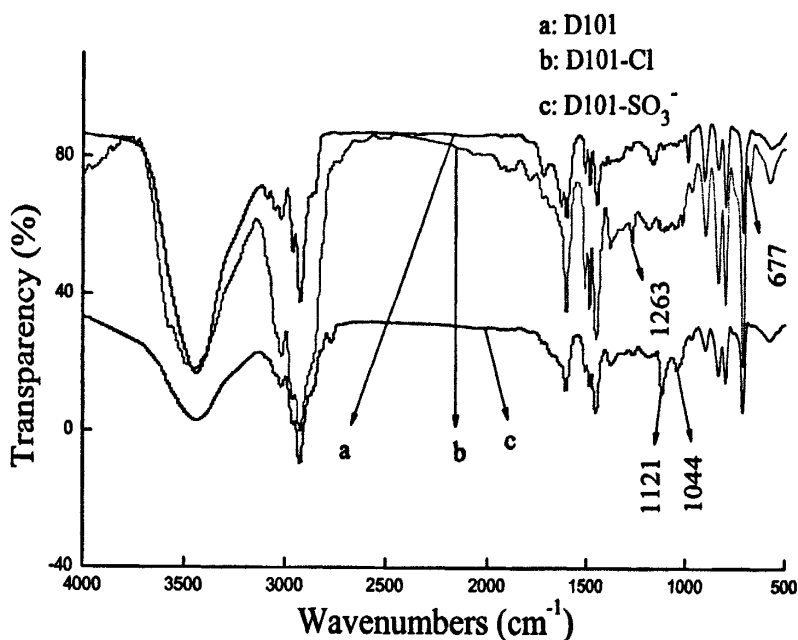
m_r : 样品D101- SO_3^- 质量(g)。

采用3.2.5工艺条件, 所得D101- SO_3^- 的功能化度为 1.78 mmol/g 。

3.3 结果与讨论

3.3.1 红外光谱表征

图 3.2 给出了 D101、D101-Cl 和 D101- SO_3^- 的红外光谱图。D101 经改性后, D101 树脂的吸收峰发生了较大的波动。图 3.2 中 b 中在 677 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中 C-Cl 伸缩振动吸收峰, 1263 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中 C-H 面内弯曲振动吸收峰, 表明 D101 中成功引入 $-\text{CH}_2\text{Cl}$; 图 3.2 中 c 中在 1121 和 1044 cm^{-1} 出现了 $-\text{SO}_3^-$ 中 S=O 的伸缩振动吸收峰, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的特征吸收峰减弱, 表明 D101-Cl 经功能化反应后, 成功引入 $-\text{SO}_3^-$ 。

图 3.2 D101、D101-Cl和D101-SO₃⁻红外光谱图

3.3.2 反应温度对 D101-Cl 功能化度的影响

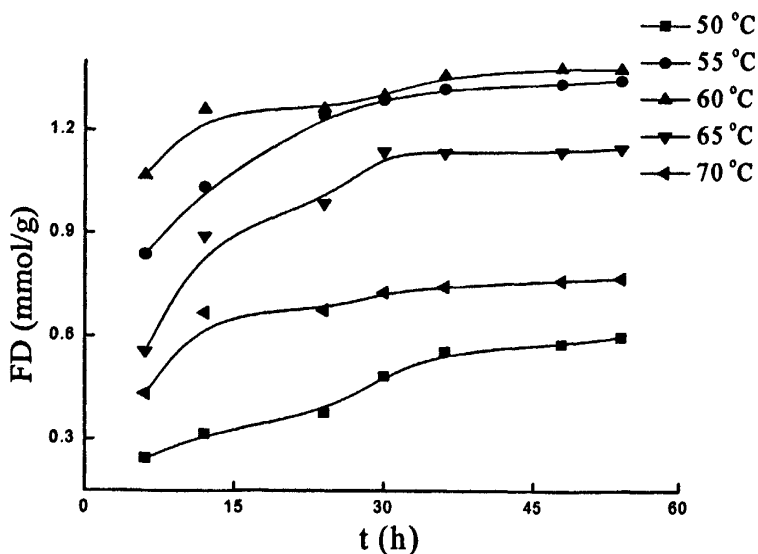


图 3.3 反应温度对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; SA: 12.0 g; NaOH: 4.0 g; DMF和H₂O: 各160.0 mL;

图3.3为不同反应温度下, D101-Cl功能化度随反应时间的变化曲线。由图3.3知, 随着温度的升高, 功能化度在60 °C时出现最大值。这是由功能化反应平衡和D101-Cl的溶胀平衡两个方面的因素决定的。就反应平衡方面, 该反应的实质是: C-Cl键、N-H键断开, H-Cl键、C-N键生成, 由于键的断裂过程为吸热过程, 键的生成过程为放热过程, 经查阅相应化学键的键焓^[97]并进行运算后知, 若不考虑HCl

的溶解焓和生成的HCl与NaOH反应的中和焓，该反应的 $\Delta_r H = -19 \text{ kJ/mol}$ ，若考虑HCl的溶解焓和生成的HCl与NaOH反应的中和焓，则该反应的 $\Delta_r H = -149.23 \text{ kJ/mol}$ ，因此该反应是放热反应。这样，根据化学平衡移动原理，升高温度不利于功能化反应的进行。因此，功能化度随温度升高而下降。另一方面，随温度升高，D101-Cl的溶胀度增加，孔径变大，SA在D101-Cl基体中可及范围增大，与之反应的活性位点也增多，功能化度相应增大。由于上述两个相互矛盾的作用，使D101-Cl的功能化度在60 °C呈现最大值。

3.3.3 SA用量对 D101-Cl 功能化度的影响

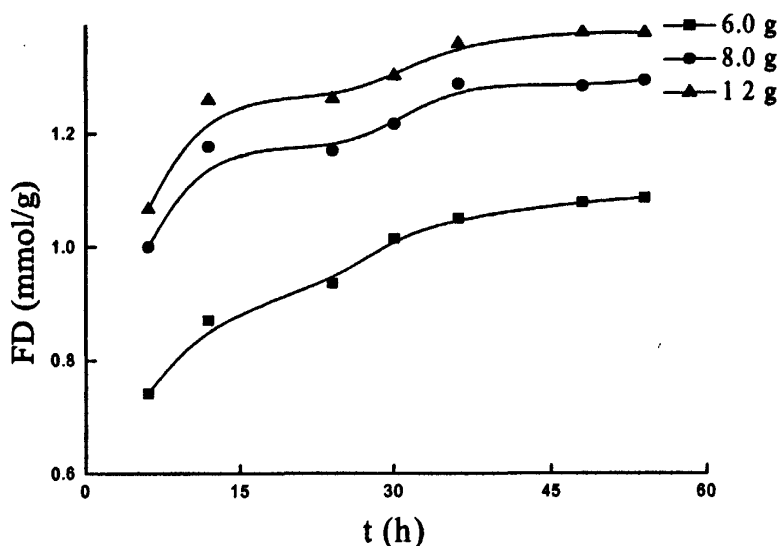


图 3.4 SA用量对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; NaOH: 4.0 g; DMF和H₂O: 各160.0 mL; 60 °C

图3.4为SA用量不同时产物功能化度随时间的变化曲线。由图3.4可知，随着SA用量的增加，D101-Cl功能化度得到明显提高，这是由于增大SA的浓度，化学平衡向着功能化的方向进行，D101-Cl功能化度相应增大。

3.3.4 溶剂用量对 D101-Cl 功能化度的影响

图 3.5 给出了不同溶剂用量 ($V_{\text{DMF}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$) 下 D101-Cl 功能化度随反应时间的变化曲线。由图 3.5 可知，功能化度在溶剂体积为 320.0 mL 时达到最大值。这是溶胀度和化学反应平衡两个方面协同作用的结果。溶剂用量少时，D101-Cl 溶胀不充分，其内部孔径较小，由于空间位阻效应，功能化试剂在其内不能充分扩散，扩散范围较小，可与之作用的活性位点数目较少，功能化度也相应较低；随着溶剂用量的增加，功能化度在高溶剂用量时减小是由浓度对反应平衡的影响所造成的。增大溶剂用量，反应物浓度减小，反应平衡向逆方向进行，功能化度相应减小。

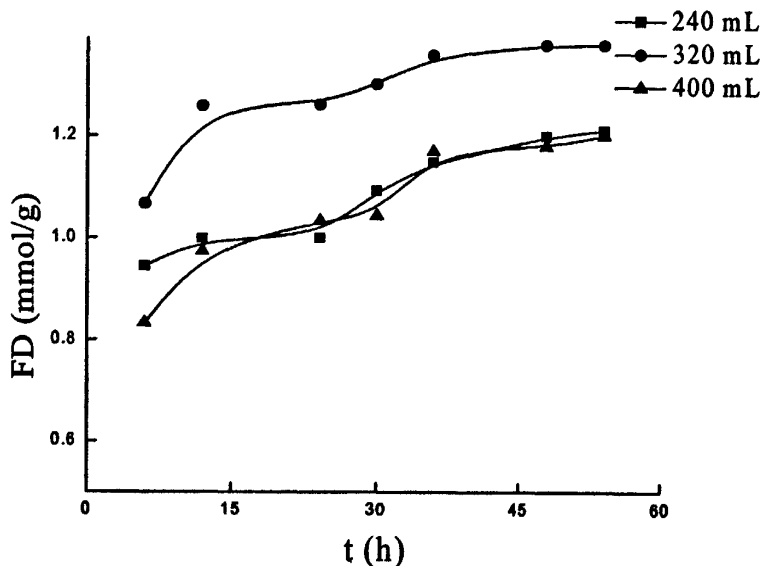


图 3.5 溶剂体积 ($V_{DMF}/V_{H_2O}=1:1$) 对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; SA: 12.0 g; NaOH: 4.0 g; 60 °C

3.3.5 NaOH 用量对 D101-Cl 功能化度的影响

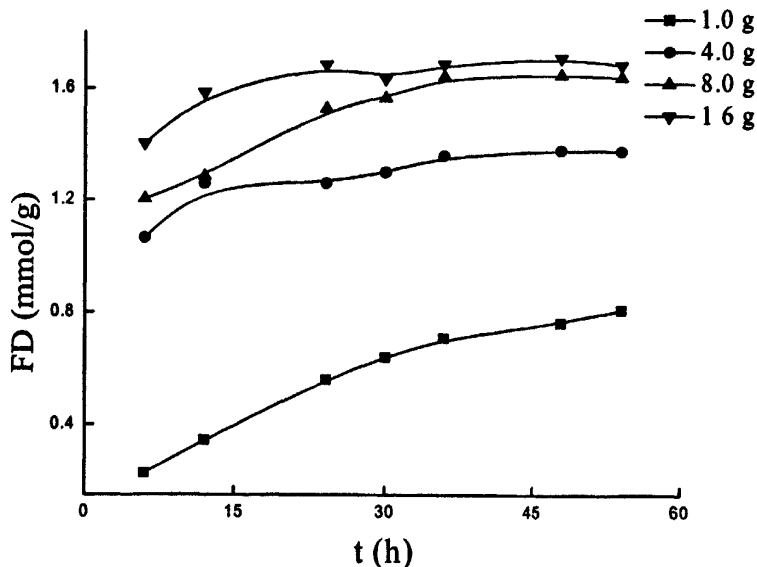


图 3.6 NaOH 用量对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; SA: 12.0 g; DMF和H₂O: 各160.0 mL; 60 °C

图 3.6 为不同 NaOH 用量下, D101-Cl 功能化度随反应时间的变化曲线。随着 NaOH 的增多, D101-Cl 功能化度增大。SA 中含有 $-SO_3H$, 在介质中能解离出 H^+ , 用于反应过程中生成的 HCl 也能解离出 H^+ , 由于同离子效应, 使生成的 HCl 解离能力降低, 这将增大产物浓度, 使平衡向逆反应方向移动, NaOH 的加入, 可中和反应体系中的 H^+ , 有利于反应中生成 HCl 的解离, 这就相当于减小了生成物浓度。

根据平衡移动原理，反应平衡向功能化方向进行，功能化度相应增大。

3.3.6 DMF 和 H₂O 溶胀顺序对 D101-Cl 功能化度的影响

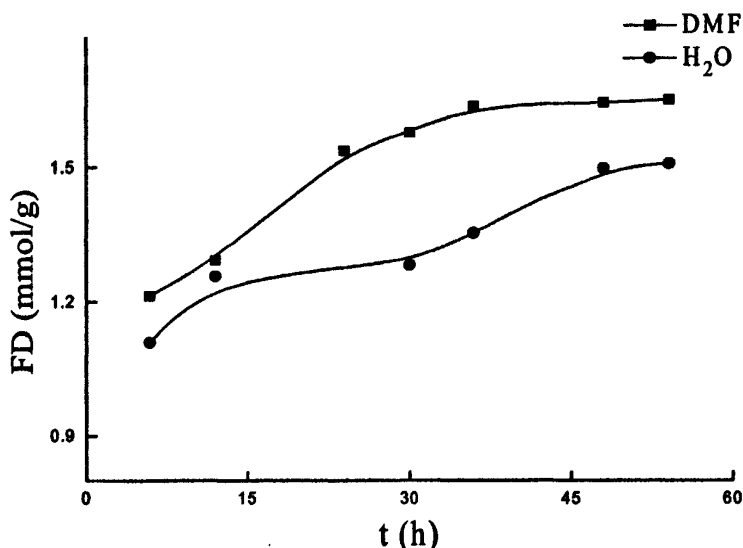


图 3.7 溶剂溶胀顺序对功能化度的影响

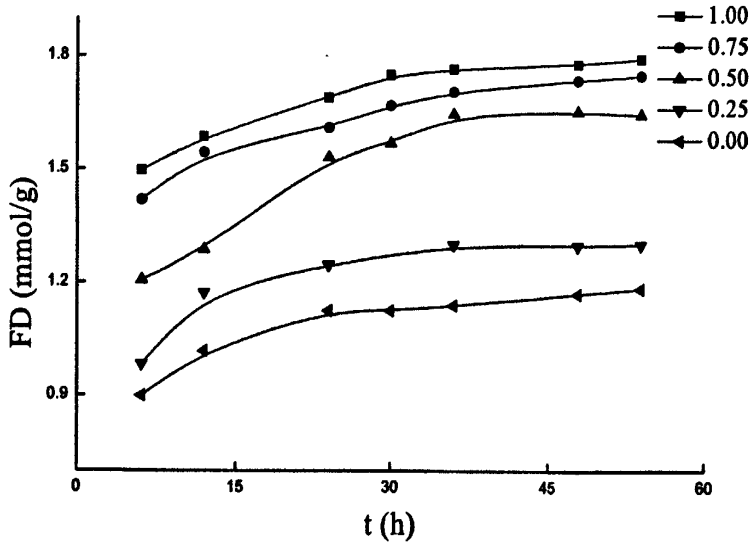
D101-Cl: 24.0 g; SA: 12.0 g; NaOH: 8.0 g; DMF和H₂O: 各160.0 mL; 60°C

图 3.7 显示了 DMF 及 H₂O 的溶胀顺序对 D101-Cl 功能化度的影响。实验过程：D101-Cl 首先在 320 mL DMF 中溶胀 12 h，再从溶液中取出 160 mL DMF，再加入 160 mL 的 H₂O；D101-Cl 在 H₂O 中溶胀时，过程一样。结果表明，当 DMF 被首先加入时，D101-Cl 功能化度会更大，这是由 D101-Cl 在 DMF 和 H₂O 中的溶胀程度差异所造成的，D101-Cl 在 DMF 中的溶胀度比在 H₂O 中大，D101-Cl 交联网络更容易在 DMF 伸展^[49]，其孔径可以变得更大，SA 更易进入 D101-Cl 内部，可以接触 D101-Cl 上更多的活性位点，促使功能化度更高。

根据图 3.7 的实验研究结果，其暗示如果 DMF 完全替代 H₂O，也许会有更好的效果。为了验证这一想法，DMF 和 H₂O 体积比 ($V_{\text{DMF}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$) 对 D101-Cl 功能化度的影响被进一步研究，其结果在图 3.8。

3.3.7 $V_{\text{DMF}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 对 D101-Cl 功能化度的影响

图 3.8 显示了 $V_{\text{DMF}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 对 D101-Cl 功能化度的影响。D101-Cl 功能化度随着 $V_{\text{DMF}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 的增加而增加。这是由 D101-Cl 聚合物网络的疏水性^[49]所导致的，其网络结构聚苯乙烯—二乙烯基苯在 H₂O 或其混合溶剂中不能充分溶胀，孔径较小，SA 在其内扩散范围较小，可与之作用的活性位点数目较少，功能化度相应较低。

图 3.8 V_{DMF}/V_{H_2O} 对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; SA: 12.0 g; NaOH: 8.0 g; 60 °C

3.4 结论

通过在超声条件下, 对高交联 MAR D101 进行氯甲基化, 制得氯甲基化度为 2.28 mmol/g 的 D101-Cl。然后以对氨基苯磺酸为原料, 对其功能化改性, 通过对工艺条件的初步考察和优化, 得到优化的工艺条件: 24.0 g D101-Cl (干重), 在 320.0 mL DMF 中, 静置溶胀 12 h, 加入 80.0 g NaCl、12.0 g SA 和 8.0 g NaOH, 在 60 °C 下搅拌反应 48 h, 得到功能化度为 1.78 mmol/g 的 D101-SO₃⁻; 实现了 MAR 高效的功能化改性, 为 MAR 的进一步改性提供了实验基础。

第4章 大孔吸附树脂 D101-Cl 的胺羧酸化功能改性研究

4.1 引言

MAR是一种兼具吸附和分离性能的功能高分子材料,与普通的吸附剂相较,MAR具有诸如结构及物理化学稳定、大的吸附量、较高的吸附选择性、功能基组成多样性和可塑性,以及较低的制备成本^[13,93-96]等更多优异的性能,这些使得MAR较普通的吸附剂更有发展前景。

本实验在前期 D101 型 MAR 氯甲基化和胺磺酸基功能化研究的基础上,进一步对高氯甲基化度 D101-Cl 进行胺羧酸化功能改性研究。以对氨基苯甲酸(PAA)为原料,在 NaOH 介质中对 D101-Cl 进行功能化改性研究,通过对工艺条件如:PAA、NaOH 和 DMF 用量、反应时间、反应温度等的初步考察和优化,得到其功能化改性的工艺条件如下: $m(\text{D101}) : m(\text{PAA}) : m(\text{DMF}) : m(\text{NaOH}) = 1 : 0.5 : 12.7 : 0.5$, 反应温度 55 °C, 反应 48 h, 得到功能化度为 1.54 mmol/g 的 D101, 实现了 MAR 高效的功能化改性。

4.2 实验部分

4.2.1 药品及仪器

乙醇、四氯化碳、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,天津市凯信化学工业有限公司);硝酸银和硝酸钾(天津市元立化工有限公司);氯化锌、氯化钠、氢氧化钠(天津市天新精细化工开发中心生产);盐酸(白银西区银环化学制剂厂);对氨基苯甲酸(PAA,天津市天新化学工业有限公司);氯甲醚(ME,河北廊坊化工有限公司);E-201-C型PH复合电极(上海精密科学仪器有限公司);232型甘汞电极(上海罗素科技有限公司);pCl-1型氯离子选择性电极(上海精密科学仪器有限公司);1/10万电子天平(CP225D,德国sartorius有限责任公司);旋转蒸发器(RE-52AA,上海亚荣生化仪器厂);超声波清洗器(KQ3200DE,昆山舒美仪器有限公司);循环水式多用真空泵(SHD-III,保定高新区阳光科教仪器厂);真空干燥箱(DZF-6050,上海博讯实业有限公司医疗设备厂);JJ-1增力电动搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂);马弗炉。

4.2.2 ZnCl₂ 的干燥

取 12.0 g ZnCl₂ 放入烧杯中, 置于酒精灯上, 到熔融状态下, 不断搅拌, 并不断滴加浓盐酸, 大约一分钟一滴, 灼烧 20 min 左右。然后冷却, 冷却的时候要迅速不停的搅拌, 最后成雪花状, 放入干燥器中备用。

4.2.3 NaCl 的干燥

称取 80.0 g NaCl 放入烘箱中, 在 120℃ 下, 烘干 12 h, 取出放入干燥器中冷却到室温, 放入干燥器中备用。

4.2.4 D101 的氯甲基化

取 24.0 g D101 (干重), 加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中, 向反应器中加入 ME 80.0 mL、CCl₄ 280.0 mL, 静置溶胀 12 h, 将三口烧瓶置于超声波反应器中, 向其中加入干燥处理的 ZnCl₂ 和 NaCl, 在超声功率 75 W 和温度 50℃ 下, 搅拌反应 24 h 后, 结束反应。用 1 mol/L 的稀盐酸处理产物混合液, 再用乙醇及蒸馏水洗涤至向洗涤液中加入 AgNO₃ 溶液后无沉淀产生, 即得 D101-Cl。

4.2.5 D101-Cl 的功能化

取 24.0 g D101-Cl (干重), 加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中, 向反应器加入 320.0 mL DMF, 静置溶胀 12 h 后, 向其中加入 80.0 g NaCl、12.0 g PAA 和 12.0 g NaOH, 在 55℃ 下搅拌反应 48 h 后, 结束反应。用乙醇及蒸馏水反复洗涤至向洗涤液中加入 AgNO₃ 溶液后无沉淀产生, 即得功能化的 D101 (D101-CO₂⁻)。

4.2.6 D101-Cl 氯甲基化度测定

采用氯离子选择性电极法测定 D101-Cl 的氯含量。具体步骤如下:

(1) 氯离子选择电极活化

氯离子选择电极在使用前, 应先在 0.001 mol/L 的 KCl 溶液中活化 1 h, 然后在蒸馏水中充分浸泡。

(2) 标准溶液配制

称取 1.46250 g 干燥的分析纯 NaCl 配制成 250 mL 的 0.1 mol/L 母液, 从其中分别取出 50、10、5 mL 溶液加入到 100 mL 容量瓶, 每个容量瓶分别加入 20 ml 0.1 mol/L 的 KNO₃ 溶液, 定容; 再取出 5 mL 母液加入到 100 mL 容量瓶, 并定容, 从其中分别取出 20、10、2 mL 溶液加入到 100 mL 容量瓶, 每个容量瓶分别加入 20 ml 0.1 mol/L 的 KNO₃ 溶液, 定容; 这样就配得 5×10⁻² mol/L、1×10⁻² mol/L、5×10⁻³ mol/L、1×10⁻³ mol/L、5×10⁻⁴ mol/L、1×10⁻⁴ mol/L 的 NaCl 标准液各 100 ml。

(3) 标准曲线的测量

1. 仪器校正: 接通电源, 按下“mV”按键, 调节“零点调节器”, 使读数在±0

之间。

2. 测量：用蒸馏水清洗电极，用滤纸吸干。将电极依次从稀到浓插入标准溶液中，充分搅拌后测出各种浓度标准溶液的稳定电位值E。作E—lnC_{Cl⁻}图，得到标准曲线 $y = -52.852x - 13.42$ ($R^2 = 0.9998$)，式中，x表示氯离子浓度的以e为底的对数(lnC_{Cl⁻})，y表示电位值(E)。

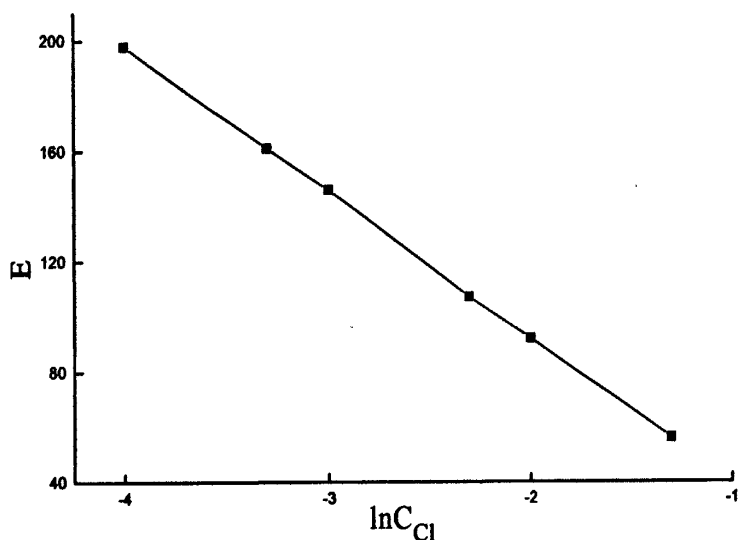


图4.1 E—lnC_{Cl⁻}图

(4) 样品溶液E的测量

取一定量上述制备的D101-Cl于烧杯中，将该烧杯放入120 °C烘箱干燥2 h。将烧杯放入干燥器冷却至室温。平行称取D101-Cl样品三份，每份约0.2 g，置于镍坩埚中。在每一D101-Cl样品表面分别均匀覆盖KNO₃和NaOH各约1.0 g后，将坩埚置于700 °C的马弗炉中灼烧4 h，使之完全灰化，用蒸馏水多次充分洗涤坩埚，并将所有的洗涤液转移至250 mL的容量瓶中，并分别加入50 ml 0.1 mol/L KNO₃ 溶液，用蒸馏水定容至刻度。测定E，经计算可求得D101-Cl氯离子浓度C_c。式(4.1)给出了D101-Cl样品氯甲基化度的计算式：

$$\text{D101氯甲基化度计算式: } CD = \frac{C_c \times 0.25}{m_r} \times 1000 \quad (4.1)$$

式中CD：氯甲基化度(mmol/g)；

C_c：D101-Cl样品灰化过滤后所得滤液中Cl⁻浓度(mol/L)；

0.25：溶液体积(L)；

m_r：样品D101-Cl质量(g)；

采用4.2.4工艺条件，所得D101-Cl的氯甲基化度为2.28 mmol/g。

4.2.7 D101- CO_2^- 功能化度测定

采用 4.2.6 中同样的方法, 计算 D101- CO_2^- 中氯离子浓度 C_s , 式(4.2)为 D101- CO_2^- 样品功能化度的计算式:

$$\text{D101-Cl 功能化度计算式: } FD = 2.28 - \frac{C_s \times 0.25}{m_r} \times 1000 \quad (4.2)$$

式中 FD : 功能化度(mmol/g);

2.28: D101-Cl 样品氯甲基化度(mmol/g);

C_s : D101- CO_2^- 样品灰化过滤后所得滤液中 Cl 浓度(mol/L);

0.25: 溶液体积(L);

m_r : 样品 D101- CO_2^- 质量(g)。

采用 4.2.5 工艺条件, 所得 D101- CO_2^- 的功能化度 1.54 mmol/g。

4.3 结果与讨论

4.3.1 红外光谱表征

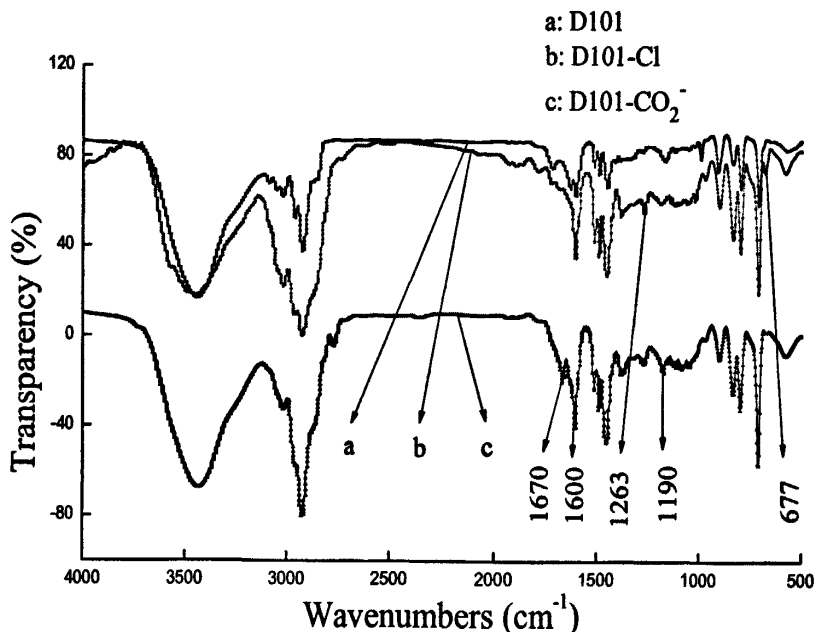


图 4.2 D101、D101-Cl 和 D101- CO_2^- 红外光谱图

图 4.2 给出了 D101、D101-Cl 和 D101- CO_2^- 的红外光谱图。D101 经改性后, D101 树脂的吸收峰发生了较大的波动。图 4.2 中 b 中在 677 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中 C-Cl 伸缩振动吸收峰, 1263 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中 C-H 面内弯曲振动吸收峰, 表明 D101 中成功引入 $-\text{CH}_2\text{Cl}$; 图 4.2 中 c 中在 1670 cm^{-1} 出现了 N-H 的弯曲振动特征峰, 在 1600 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CO}_2^-$ 中 C=O 伸缩振动的特征吸收峰 (由于该峰的吸收强度较大, 将在该位置 D101 苯环骨架伸缩振动吸收峰掩盖), 1190 cm^{-1} 处出现了 O=C-O

基团中=C-O-伸缩振动的特征峰，-CH₂Cl 的特征吸收峰减弱，表明功能化反应后成功引入-CO₂⁻。

4.3.2 反应温度对 D101-Cl 功能化度的影响

图4.3为不同反应温度下，D101-Cl功能化度随反应时间的变化曲线。由图4.3可知，随着温度的升高，功能化度在55 °C时出现最大值。这是由功能化反应平衡和D101-Cl的溶胀平衡两个方面的因素决定的。就反应平衡方面，该反应的实质是：C-Cl键、N-H键断开，H-Cl键、C-N键生成，由于键的断裂过程为吸热过程，键的生成过程为放热过程，经查阅相应化学键的键焓^[97]并进行运算后可知，该反应是放热反应。这样，根据化学平衡移动原理，升高温度不利于功能化反应的进行。因此，功能化度随温度升高而下降。另一方面，随温度升高，D101-Cl的溶胀度增加，孔径变大，PAA在D101-Cl基体中可及范围增大，与之反应的活性位点也增多，功能化度相应增大。由于上述两个相互矛盾的作用，使D101-Cl的功能化度在55 °C呈现最大值。

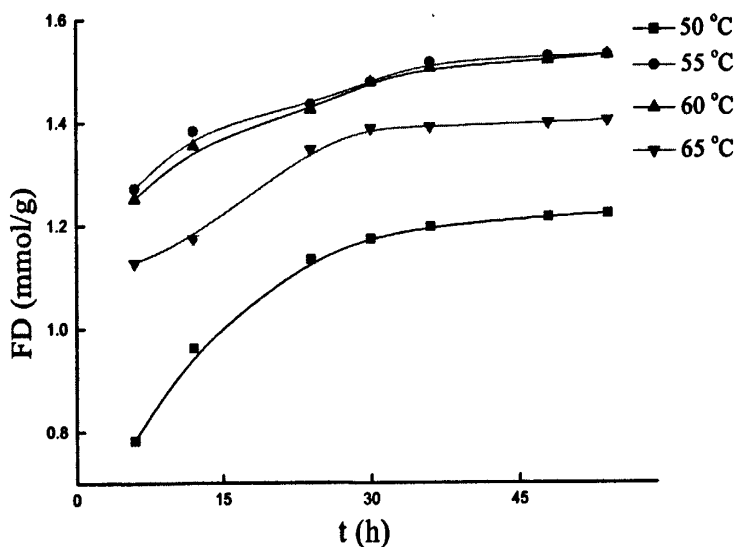


图 4.3 反应温度对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; PAA: 12.0 g; NaOH: 12.0 g; DMF: 320.0 mL;

4.3.3 PAA 用量对 D101-Cl 功能化度的影响

图4.4为PAA用量不同时D101-Cl功能化度随时间的变化曲线。由图4.4可知，随着PAA用量的增加，D101-Cl功能化度得到明显提高，这是由于增大PAA的浓度，化学平衡向功能化的方向进行，D101-Cl功能化度相应增大。

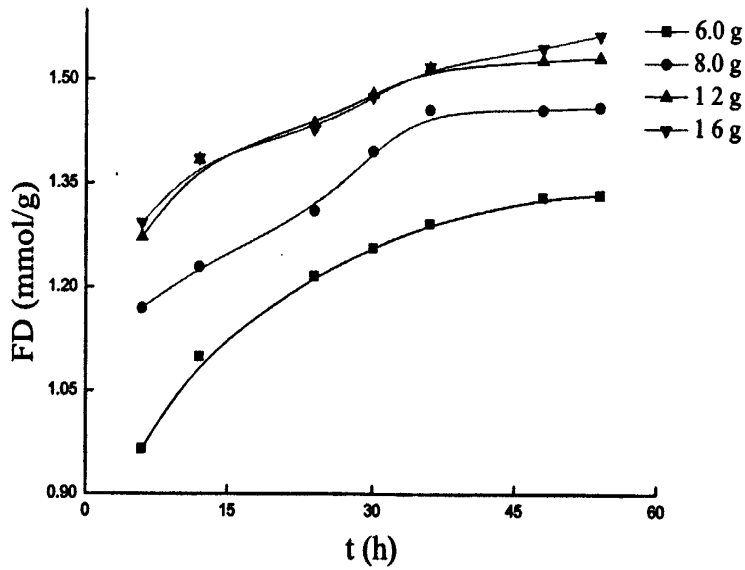


图 4.4 PAA用量对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; NaOH: 12.0 g; DMF: 320.0 mL; 55 °C

4.3.4 溶剂用量对 D101-Cl 功能化度的影响

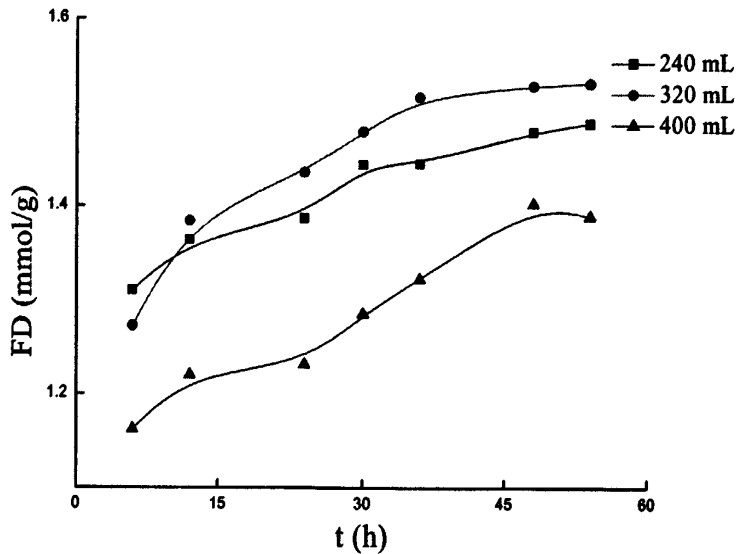


图 4.5 溶剂体积对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; PAA: 12.0 g; NaOH: 12.0 g; 55 °C

图 4.5 给出了不同溶剂用量下 D101-Cl 功能化度随反应时间的变化曲线。由图 4.5 可知，功能化度在溶剂体积为 320.0 mL 时达到最大值。这是溶胀度和化学反应平衡两个方面协同作用的结果。溶剂用量少时，D101-Cl 溶胀不充分，其内部孔径较小，由于空间位阻效应，功能化试剂在其内不能充分扩散，扩散范围较小，可与之作用的活性位点数目较少，功能化度也相应较低；随着溶剂用量的增加，

功能化度在高溶剂用量时减小是由浓度对反应平衡的影响所造成的。增大溶剂用量，反应物浓度减小，反应平衡向逆方向进行，功能化度相应减小。

4.3.5 NaOH 用量对 D101-Cl 功能化度的影响

图 4.6 为不同 NaOH 用量下，D101-Cl 功能化度随反应时间的变化曲线。随着 NaOH 的增多，D101-Cl 功能化度增大。PAA 中含有 $-COOH$ ，在介质中能解离出 H^+ ，用于反应过程中生成的 HCl 也能解离出 H^+ ，由于同离子效应，使生成的 HCl 解离能力降低，这将增大产物浓度，使平衡向逆反应方向移动，NaOH 的加入，可中和反应体系中的 H^+ ，有利于反应中生成 HCl 的解离，这就相当于减小了生成物浓度。根据平衡移动原理，反应平衡向功能化方向进行，功能化度相应增大。

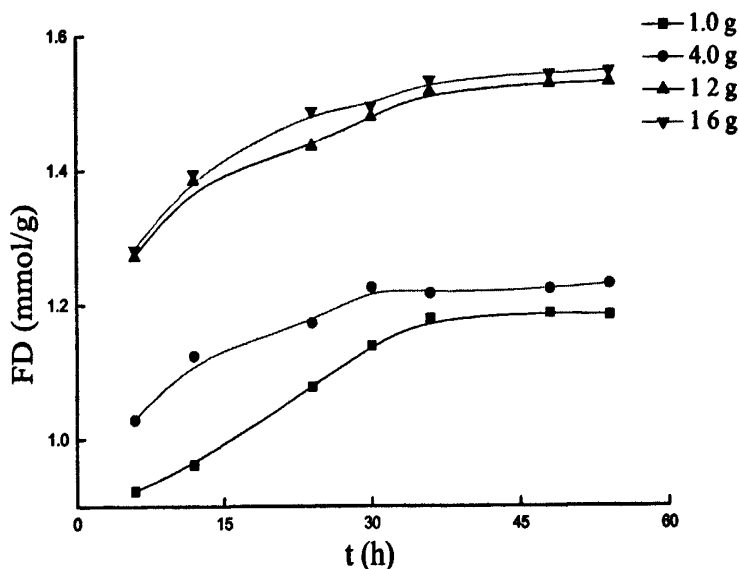


图 4.6 NaOH 用量对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; PAA: 12.0 g; DMF: 320.0 mL; 55 °C

4.3.6 V_{DMF}/V_{H_2O} 对 D101-Cl 功能化度的影响

图 4.7 显示了 V_{DMF}/V_{H_2O} 对 D101-Cl 功能化度的影响。D101-Cl 功能化度随着 V_{DMF}/V_{H_2O} 的增加而增加。这是由 D101-Cl 聚合物网络的疏水性^[49]所导致的，其网络结构聚苯乙烯-二乙烯基苯在 H_2O 或其混合溶剂中不能充分溶胀，孔径较小，SA 在其内扩散范围较小，可与之作用的活性位点数目较少，功能化度相应较低。

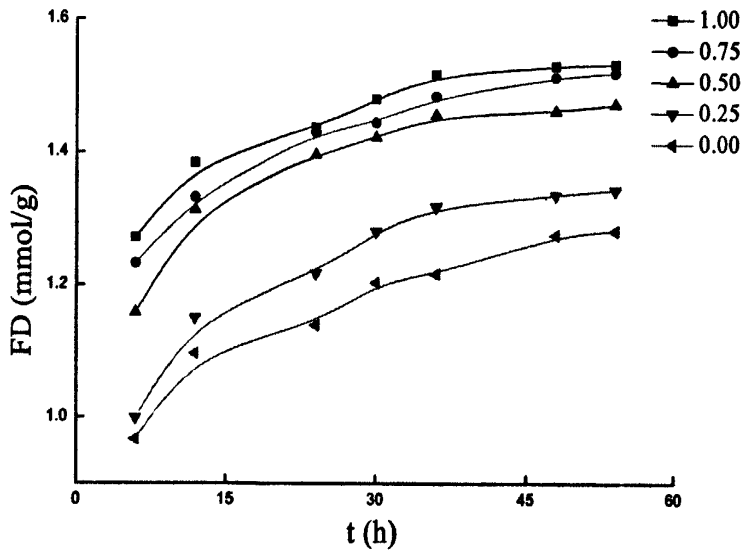


图 4.7 溶剂加入比例对功能化度的影响

D101-Cl: 24.0 g; PAA: 12.0 g; NaOH: 12.0 g; 55 °C

4.4 结论

通过在超声条件下, 对高交联 MAR D101 进行氯甲基化, 制得氯甲基化度为 2.28 mmol/g 的 D101-Cl。然后以对氨基苯甲酸为原料, 对其功能化改性, 通过对工艺条件的初步考察和优化, 得到优化的工艺条件: 24.0 g D101-Cl (干重), 在 320.0 mL DMF 中, 静置溶胀 12 h, 加入 80.0 g NaCl、12.0 g PAA 和 12.0 g NaOH, 在 55 °C 下搅拌反应 48 h, 得到功能化度为 1.54 mmol/g 的 D101-CO₂⁻, 实现了 MAR 高效的功能化改性。

第 5 章 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻结构的 比较研究

5.1 引言

MAR是集吸附和筛分分离作用为一体的、具有广谱分离作用的功能高分子材料,广泛应用于制药(抗生素、维生素、中药、生物农药)、医疗、环境保护、分析等行业^[1-6],已被列为我国实现中药国际化和现代化的关键共性技术基础被重点支持^[75]。近年来, MAR在工业化生产及其在天然产物有效成分分离应用研究方面已取得长足进展,取得了广泛的经济效益和社会效益,引起了国内外研究者的广泛关注。

MAR的筛分作用源于其特定的结构特征—功能基和孔结构(即孔径、比表面积、孔体积和孔形状)与底物分子结构的匹配性。因此,研究MAR的结构参数与底物分子结构的匹配性对筛分作用的影响,将有助于在分离过程中针对底物对MAR的选择,或根据底物结构有针对性合成适宜的MAR。这对推动MAR在更大范围内的应用具有十分重要的意义。

然而,由于制备MAR的聚合过程的诸多不可控因素,对含有功能基的MAR,即使是相同的合成工艺,制备出的MAR结构参数相差很大,很难甚至无法制得功能基含量、孔径、比表面积和孔体积等结构参数相同或相近的MAR,这就导致MAR吸附选择性规律的研究难以开展。结果,使MAR吸附选择性规律的研究远远滞后于MAR的品种开发和应用开发研究。因此,寻求一条合适的工艺路线,使制备的MAR功能基含量确定,孔径、比表面积和孔体积稳定可控,是关于MAR吸附选择性规律研究的关键。

MAR是一种高交联度的聚合物,高交联键对链段的固化作用,有助于MAR孔的稳定;而且,目前的合成技术和水平已能对非极性MAR的结构参数进行较精确的控制。这就使选用高交联度的非极性MAR,通过对其改性引入功能基,以制备含有不同功能基或不同功能基含量,其它结构参数如孔径、比表面积和孔体积维持在一个稳定水平成为可能;而且,若在功能化改性时引入结构相似的功能基,会使这种可能性进一步增加。正是基于这一思想,本文采用先氯甲基化后功能化的两步改性方法,先以氯甲醚为氯甲基化试剂,通过超声催化反应,对高交联非极性的苯乙烯—二乙烯基苯D101进行改性,制备出高氯甲基化度的D101-Cl,然后选取具有相似结构的对氨基苯磺酸和对氨基苯甲酸为功能化试剂,

对 D101-Cl 进行改性, 制备出了功能化度较高的 MAR D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻, 实现了对高交联 MAR 的高功能化。

这样, 采用上述方法所得到的 D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻是否真能像设想的一样, 在诸如孔径、比表面积和孔体积等方面相同或相近, 就成为我们关注的另一焦点, 因为这直接关系到我们能否通过改性 MAR 制备具有不同功能基, 或具有不同含量相同功能基的 MAR, 并保持其孔结构相同或相近。而这些正是我们进一步研究 MAR 吸附选择规律性的基础。为此, 本文在制备高功能化度的 D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻工作的基础上, 对 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻的结构进行了表征和比较研究。研究发现: D101 经氯甲基化和功能化后, 其热稳定性、比表面积、平均孔径和孔径分布范围、孔体积等结构参数均发生了明显的变化, 具体为热稳定性减弱, 平均孔径增大, 孔径分布向高孔径范围移动、比表面积减小、孔体积变化较小, 这说明即使是对高交联度的 MAR, 通过一般的 MAR 功能化方法, 仍然无法成功制备用于 MAR 吸附选择性规律理论研究的树脂。进一步对 D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻的结构参数分析比较后发现, 若采用相同的功能化反应方法, 采用具有相似结构的功能化试剂进行功能化时, 若功能化产物具有相同功能化度, 则它们的平均孔径和孔径分布范围、比表面积、孔体积等结构参数值基本保持一致。这说明采用相同的功能化方法, 选用相似结构的功能化试剂, 就能获得对 MAR 吸附选择性规律等理论研究要求的树脂。另外, 结合功能化反应特点、结果和功能化试剂的结构, 对表征结果进行了理论分析。

5.2 实验部分

5.2.1 药品及仪器

乙醇、四氯化碳、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 天津市凯信化学工业有限公司); 硝酸银和硝酸钾 (天津市元立化工有限公司); 氯化锌、氯化钠、氢氧化钠 (天津市天新精细化工开发中心生产); 盐酸 (白银西区银环化学制剂厂); 对氨基苯甲酸 (PAA, 天津市天新化学工业有限公司); 对氨基苯磺酸 (SA, 天津市天新化学工业有限公司); 氯甲醚 (ME, 河北廊坊化工有限公司); E-201-C 型 PH 复合电极 (上海精密科学仪器有限公司); 232 型甘汞电极 (上海罗素科技有限公司); pCl-1 型氯离子选择性电极 (上海精密科学仪器有限公司); 1/10 万电子天平 (CP225D, 德国 sartorius 有限责任公司); 旋转蒸发器 (RE-52AA, 上海亚荣生化仪器厂); 超声波清洗器 (KQ3200DE, 昆山舒美仪器有限公司); 循环水式多用真空泵 (SHD-III, 保定高新区阳光科教仪器厂); 真空干燥箱 (DZF-6050, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂); JJ-1 增力电动搅拌器 (江苏省金坛市医疗仪器厂); Nicolet 510P 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); Netzsch sta 449c 差示扫描量

热仪（德国耐驰）；ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪（美国麦克仪器公司）；马弗炉。

5.2.2 D101 的活化与纯化

将 D101 加入到 250 mL 的烧杯中，倒入无水乙醇，将 D101 完全浸泡 12 h，然后用砂芯漏斗抽滤，再次倒入无水乙醇，再抽滤，过程重复三次，直到取少量 D101 加入 H₂O 后无浑浊产生；接着室温下完全干燥 D101，即得活化纯化的 D101。

5.2.3 D101-Cl 的制备

取 24.0 g 5.2.2 中活化的 D101（干重），加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中，向反应器中加入 ME 80.0 mL、CCl₄ 280.0 mL，静置溶胀 12 h 后，将三口烧瓶置于超声波反应器中，向其中加入干燥的 12.0 g ZnCl₂ 和 80.0 g NaCl，在超声功率 75 w 和温度 50 °C 下搅拌反应 24 h 后，结束反应。用 1 mol/L 的稀盐酸处理产物混合液，再用乙醇及蒸馏水洗涤至向洗涤液中加入 AgNO₃ 溶液后无沉淀产生，即得 D101-Cl。

5.2.4 D101-Cl 氯甲基化度的测定

采用氯离子选择性电极法测定 D101-Cl 的氯含量。具体步骤如下：

(1) 氯离子选择电极活化

氯离子选择电极在使用前，应先在 0.001 mol/L 的 KCl 溶液中活化 1 h，然后在蒸馏水中充分浸泡。

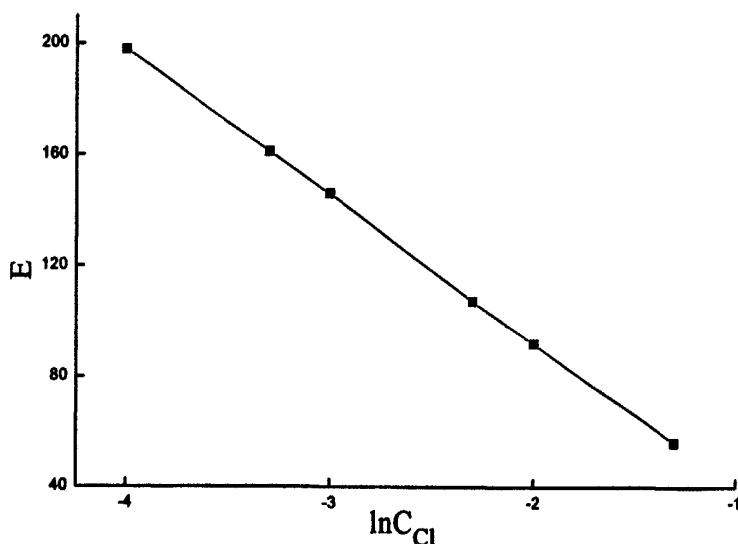
(2) 标准溶液配制

称取 1.46250 g 干燥的分析纯 NaCl 配制成 250 mL 的 0.1 mol/L 母液，从其中分别取出 50、10、5 mL 溶液加入到 100 mL 容量瓶，每个容量瓶分别加入 20 ml 0.1 mol/L 的 KNO₃ 溶液，定容；再取出 5 mL 母液加入到 100 mL 容量瓶，并定容，从其中分别取出 20、10、2 mL 溶液加入到 100 mL 容量瓶，每个容量瓶分别加入 20 ml 0.1 mol/L 的 KNO₃ 溶液，定容；这样就配得 5×10^{-2} mol/L、 1×10^{-2} mol/L、 5×10^{-3} mol/L、 1×10^{-3} mol/L、 5×10^{-4} mol/L、 1×10^{-4} mol/L 的 NaCl 标准液各 100 ml。

(3) 标准曲线的测量

1. 仪器校正：接通电源，按下“mV”按键，调节“零点调节器”，使读数在 ± 0 之间。

2. 测量：用蒸馏水清洗电极，用滤纸吸干。将电极依次从稀到浓插入标准溶液中，充分搅拌后测出各种浓度标准溶液的的稳定电位值 E。作 E—lnC_{Cl⁻} 图，得到标准曲线 $y = -52.852x - 13.42$ ($R^2 = 0.9998$)，式中，x 表示氯离子浓度的以 e 为底的对数 (lnC_{Cl⁻})，y 表示电位值 (E)。

图5.1 E- $\ln C_{Cl}$ 图

取一定量上述制备的D101-Cl于烧杯中,将该烧杯放入120 °C烘箱干燥2 h。将烧杯放入干燥器冷却至室温。平行称取D101-Cl样品三份,每份约0.2 g,置于镍坩埚中。在每一D101-Cl样品表面分别均匀覆盖KNO₃和NaOH各约1.0 g后,将坩埚置于700 °C的马弗炉中灼烧4 h,使之完全灰化,用蒸馏水多次充分洗涤坩埚,并将所有的洗涤液转移至250 mL的容量瓶中,并分别加入50 ml 0.1 mol/L KNO₃溶液,用蒸馏水定容至刻度。测定E,经计算可求得D101-Cl氯离子浓度 C_c 。式(5.1)给出了D101-Cl样品氯甲基化度的计算式:

$$\text{D101氯甲基化度计算式: } CD = \frac{C_c \times 0.25}{m_r} \times 1000 \quad (5.1)$$

式中 CD : 氯甲基化度(mmol/g);

C_c : D101-Cl样品灰化过滤后所得滤液中Cl⁻浓度(mol/L);

0.25: 溶液体积(L);

m_r : 样品D101-Cl质量(g);

采用5.2.3工艺条件,所得D101-Cl的氯甲基化度为2.28 mmol/g。

5.2.5 D101-SO₃⁻的制备

取24.0 g D101-Cl树脂(干重),加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中,向反应器加入320.0 mL DMF,静置溶胀12 h后,向其中加入80.0 g NaCl、12.0 g SA和8.0 g NaOH,在60 °C下搅拌反应48 h后,结束反应。用乙醇及蒸馏水反复洗涤至向洗涤液中加入AgNO₃溶液后无沉淀产生,即得功能化的D101(D101-SO₃⁻)。

5.2.6 D101-CO₂⁻的制备

取24.0 g D101-Cl(干重),加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中,向反应

器加入320.0 mL DMF, 静置溶胀12 h后, 向其中加入80.0 g NaCl、12.0 g PAA和12.0 g NaOH, 在55 °C下搅拌反应48 h后, 结束反应。用乙醇及蒸馏水反复洗涤至向洗涤液中加入AgNO₃溶液后无沉淀产生, 即得功能化的D101 (D101-CO₂⁻)。

5.2.7 D101-SO₃⁻、D101-CO₂⁻功能化度测定

采用5.2.4中同样的方法, 计算D101-SO₃⁻、D101-CO₂⁻中氯离子浓度C_s, 式(5.2)为D101-SO₃⁻、D101-CO₂⁻样品功能化度的计算式:

$$\text{D101 功能化度计算式: } FD = 2.28 - \frac{C_s \times 0.25}{m_r} \times 1000 \quad (5.2)$$

式中FD: 功能化度(mmol/g);

2.28: D101-Cl样品氯甲基化度(mmol/g);

C_s: D101-SO₃⁻、D101-CO₂⁻样品灰化过滤后所得滤液中Cl⁻浓度(mol/L);

0.25: 溶液体积(L);

m_r: 样品D101-SO₃H质量(g)。

采用5.2.5、5.2.6工艺条件, 所得D101-SO₃⁻、D101-CO₂⁻的功能化度分别为1.78 mmol/g、1.54 mmol/g。

5.2.8 ME、SA 和 PAA 尺寸和体积计算

根据原子核和电子互相作用的原理及其基本运动规律, 运用量子力学原理, 采用Gaussian03软件, 使用STO-3G (基函数的类型, 该类基函数中采用3个Gauss函数来模拟1个Slater型的轨道方法), 以密度泛函 (B3LYP) 为基组, 优化几何构型, 计算分子的尺寸、体积。

5.2.9 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻结构的红外光谱 (FT-IR) 表征

采用Nicolet 510P型FT-IR对D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻的结构进行表征, 表征前, 对样品进行处理: 取少量的D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻, 120 °C烘干12 h, 放入干燥器中冷却到室温备用。具体方法和工作参数如下: 方法: KBr压片法; 扫描波数范围: 500-4000 cm⁻¹; 扫描速度: 0.2 cm⁻¹/s; 分辨率: 4 cm⁻¹, 温度: 室温。

5.2.10 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻的热失重 (TGA) 和差示扫描量热 (DSC) 表征

采用Netzsch STA 449c同步热分析仪进行D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻的TGA和DSC表征, 对样品进行处理: 取少量的D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻, 120 °C烘干12 h, 放入干燥器中冷却到室温备用。具体方法和工作参数如下: 升温区间30-700 °C; 升温速率20 °C/min; Al₂O₃坩埚; 通Ar

气 (40 mL/min)。

5.2.11 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻的孔径及其分布、比表面积和孔体积表征

采用Micromeritics ASAP 2020测定平均孔径、比表面积和孔体积, 样品处理: 称取3.0 g 5.2.2中活化的D101 (干重), 加入35.0 mL CCl₄中静置溶胀12 h后, 将三口烧瓶置于超声波反应器中, 向其中加入干燥的10.0 g NaCl, 在超声功率75 W和温度50 °C下搅拌24 h。用1 mol/L的稀盐酸处理产物混合液, 再用乙醇及蒸馏水洗涤至向洗涤液中加入AgNO₃溶液后无沉淀产生, 即得超声的D101, 把超声的D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻经冷冻干燥处理备用。具体方法和工作参数如下: 方法: 低温氮吸附法; 吸附气体: N₂; 测定温度: -197.15 °C; 孔径扫描范围: 17-3000 Å; 孔径分辨率: 0.2 Å。

5.3 结果与讨论

5.3.1 红外图谱分析

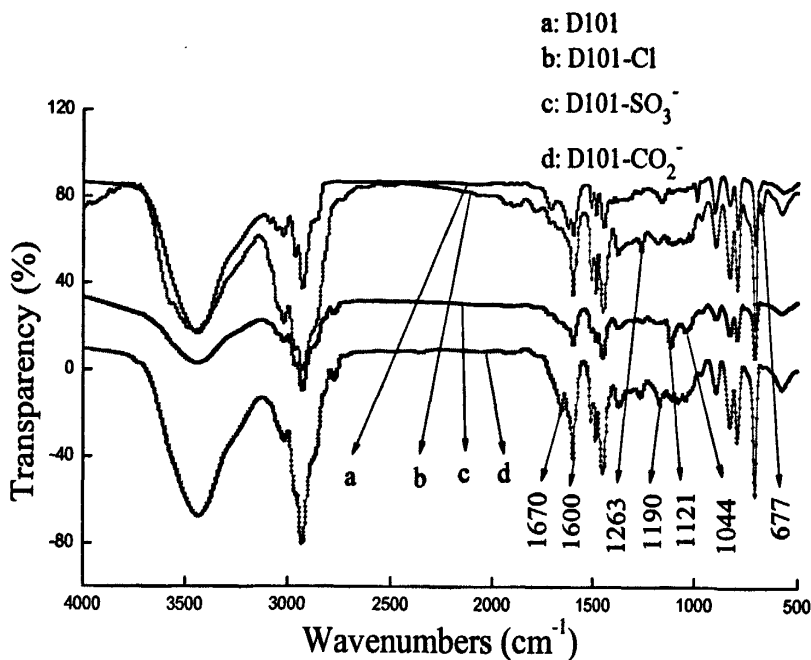


图 5.2 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻ FT-IR图

图 5.2 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻的 FT-IR 图。与 D101 的 FT-IR 相比较, D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻除具有 D101 的特征吸收峰 (见图 5.2, 线 a) 外, 其谱图上还分别出现了在反应过程中所键入功能基的特征吸收峰: 如 D101-Cl (见图 5.2, 线 b) 的 FT-IR 图谱上在 677 cm⁻¹ 处为 -CH₂Cl 中 C-Cl 伸缩振动吸收峰, 1263 cm⁻¹ 为 -CH₂Cl 中 C-H 面内弯曲振动吸收峰, 表明 -CH₂Cl 成功键接到 D101 基体上。对 D101-Cl 胺磺酸化改性后, 所得 D101-SO₃⁻ (见图 5.2,

线 c) 中, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的特征峰减弱 (基本消失), 在 1121 和 1044 cm^{-1} 出现了 $-\text{SO}_3^-$ 中 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 表明 D101-Cl 成功转化成 D101- SO_3^- ; 同样, 对 D101-Cl 胺羧酸化改性后 (见图 5.2, d 线), 在 1670 cm^{-1} 出现了 N-H 的弯曲振动吸收峰, 在 1600 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CO}_2^-$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰 (由于该峰的吸收强度较大, 将在该位置 D101 苯环骨架伸缩振动吸收峰掩盖), 1190 cm^{-1} 处出现了 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 基团中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的特征吸收减弱, 表明功能化反应后成功引入 $-\text{CO}_2^-$ 。这一结果与电化学分析结果相一致。

5.3.2 TGA 和 DSC 分析

图 5.3a、5.3b 分别为 D101、D101-Cl (氯甲基化度 2.28 mmol/g)、D101- SO_3^- (胺磺酸化度 1.78 mmol/g) 和 D101- CO_2^- (胺羧酸化度 1.54 mmol/g) 的 TGA 和 DSC 曲线。由图 5.3a 知, D101-Cl、D101- SO_3^- 和 D101- CO_2^- 的分解温度要低于 D101 的, 并且它们的分解温度都在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 非常相近, 这一现象源于在 D101-Cl、D101- SO_3^- 和 D101- CO_2^- 中均存在 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 。D101-Cl 在功能化时, 由于 D101-Cl 的空间位阻效应, 功能化试剂 (SA 和 PAA) 不能充分进入到 D101-Cl 中 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的位点附近, 最终使 D101-Cl 的功能化反应不完全, 使所得功能化产物中含有一定量的 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 。由于 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 直接链接在 D101 树脂中的苯环上, 而离域大 π 键的超共轭作用, 使 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 Cl 离去后所形成的结构有较强的稳定性^[98], 而且, $\text{C}-\text{Cl}$ 的键能也较小^[97], 在较高温度容易分解离去, 所以 D101-Cl、D101- SO_3^- 和 D101- CO_2^- 较 D101 的热失重温度低。另一方面, Cl 离去后形成的离域大 π 键因不具芳香结构特征而变得不稳定, 性质也变得较活跃, 会继续分解成更多的其它基团^[99], 这就是在 D101 开始失重时 D101-Cl、D101- SO_3^- 和 D101- CO_2^- 已经失重, 且失重量大于氯含量的原因。

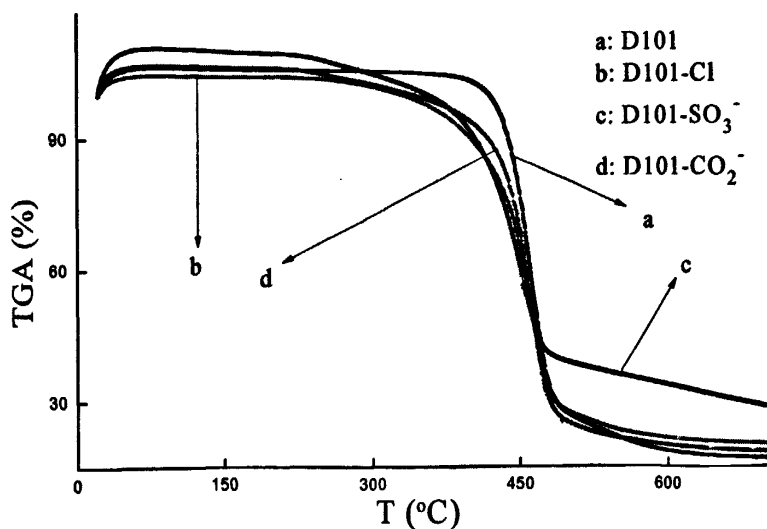


图 5.3a D101、D101-Cl、D101- SO_3^- 和 D101- CO_2^- TGA 曲线

另外,在TGA曲线的开始部分,四种树脂的TGA变化趋势不同,D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻先随温度升高而增大,但增大程度不同,D101-SO₃⁻增大程度较大,这是由于在分析过程中D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻吸水所引起的,由于D101-SO₃⁻的吸水性较大,所以其上升程度较高。对D101和D101-Cl,由于其表面疏水,所以其上升趋势小且变化相同。在TGA曲线的结束部分,也可以观察到D101-SO₃⁻中的灰分含量明显较高,这是由于在最后有能稳定存在的Na₂SO₄生成所导致的。

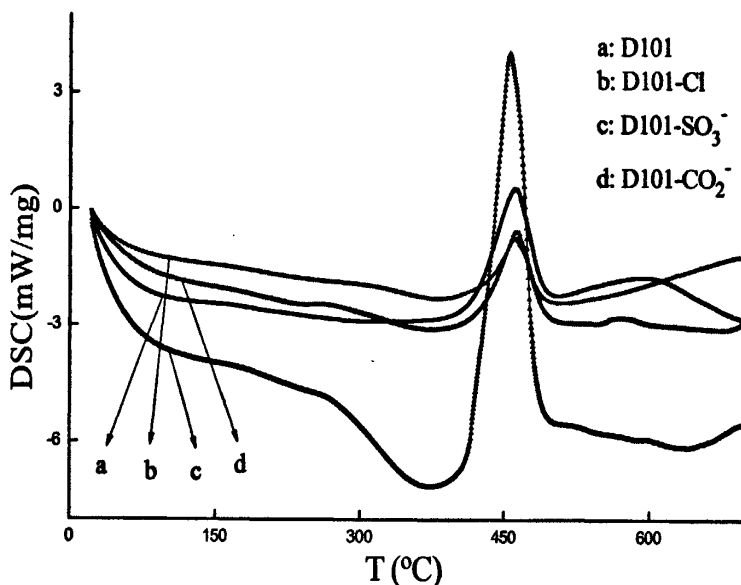


图5.3b D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻的DSC曲线

图5.3b给出了D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻的DSC曲线。由图5.3b可知,由于树脂的高交联度,四种树脂的玻璃化转变温度(T_g)微不可见,这一结果符合“树脂交联度很高时,聚合物无T_g”的结论。仔细分析四种树脂的DSC曲线,发现D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻的DSC曲线分别在216 °C、235 °C、235 °C和235 °C处的变化趋势出现了一定程度的变化,即各曲线在上述这些区域变得较平坦,这可能是他们各自的T_g。当将这些较平坦的区域看作是相应玻璃化转变温度(T_g)时,D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻的T_g要高于D101,这一现象可以很好的通过利用交联度和分子间作用力对玻璃化转变温度的影响进行解释,因为氯甲基的交联作用会使D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻的交联度增大,而且,改性反应后极性功能基团的引入也会增大聚合物链段间的作用力,并最终是玻璃化转变温度升高^[99]。

5.3.3 功能化试剂的尺寸和体积对功能化作用的影响

表5.1给出了氯甲基化试剂ME、功能化试剂SA和PAA的尺寸和体积,联系表5.1和D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻优化条件下的功能化度可知,功能化试剂的尺寸较体

积对功能化度的影响更大。这是因为分子的尺寸与空间位阻作用有最直接的关联，同宏观现象相类似，若分子尺寸较大，则其进入孔道就存在方向方面的限制性，只有分子轴线与孔道夹角在一定范围的分子才能够进入。由于进入夹角的限制，使空间位阻在对尺寸方面的限制表现的更突出。与分子尺寸相较，分子体积与空间位阻之间没有直接关联，且与空间位阻之间的关系也更加复杂一些，而且其核心也仍然在最大尺寸方面。因为若分子尺寸不大于孔径，即使其体积再大，也能顺利进入孔中，这也与我们日常生活中的现象（船过桥墩）相一致。

表 5.1 ME、SA 和 PAA 的尺寸和体积

	ME	SA	PAA
尺寸(Å)	2.37	7.71	7.90
体积(Å ³)	4768.56	7656.73	5238.57

5.3.4 功能化试剂的尺寸和体积对平均孔径及其分布的影响

表 5.2 D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻的孔结构参数

	D101	D101-Cl	D101-SO ₃ ⁻	D101-CO ₂ ⁻
功能化度(mmol/g)			1.43	1.43
平均孔径(Å)	91.42	118.94	133.21	128.23
比表面积(m ² /g)	731.66	530.41	503.03	512.48
孔体积(cm ³ /g)	1.67	1.58	1.67	1.64

表5.2和图5.4分别给出了D101、D101-Cl，以及具有相同功能化度（1.43 mmol/g）的D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻的平均孔径及其分布、比表面积和孔体积的情况。由表5.2可知，当在树脂基体中键入功能基后，树脂的平均孔径均较键入功能基前有明显的增大，这是因为D101经充分溶胀后，自由体积有一定程度的增大，聚合物链段有一定程度的运动能力，在键入功能基后，由于键入功能基的排斥作用，迫使与之邻近的聚合物链段向与键入功能基链相反的方向移动和分布并达到新的平衡，因此所得产物的孔径会增加。另外，联系表5.1和表5.2还可以看出，在对功能化后MAR平均孔径的影响方面，功能化试剂体积的影响更大，这是由于体积大，所占据的空间位置大，产生排斥作用的位点数目多，对与之相邻的聚合物链段的排斥作用强，链段的运动和分布达到平衡后，所产生的孔道也大。从表5.2还可以看出，通过采用相似结构的功能化试剂功能化改性后，MAR的平均孔径差别不大，误差约为3.9%，小于5%，在误差范围内，这预示着可通过MAR的改性实现引入不同功能基而保持平均孔径不变。

图5.4a、5.4b分别给出了BJH吸附（图5.4a）和脱附（图5.4b）的孔径分布曲

线。由图5.4a、5.4b知，引入功能基前后，D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻四种树脂在孔径分布上表现出一定差别，随着功能化试剂体积的增大，孔径分布向大孔径的方向有一定程度的移动。但观察孔径分布曲线，孔径分布曲线的形式相同，这说明键入功能基后对树脂的孔径分布趋势无明显影响。尤其重要的是：D101-SO₃⁻和D101-CO₂⁻两种树脂的孔径分布曲线几乎重合，这也预示着在误差范围内，可实现通过利用有相似结构的功能化试剂对MAR改性，键入不同功能基而不引起MAR孔径分布的变化，能满足对MAR理论研究的要求，为MAR吸附选择性规律的研究提供了必要条件。

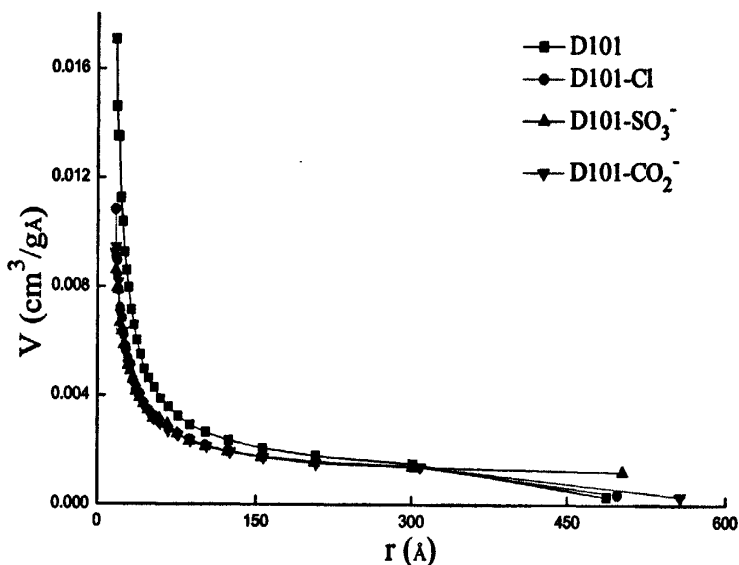


图5.4a D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻、D101-CO₂⁻ BJH吸附孔径分布曲线

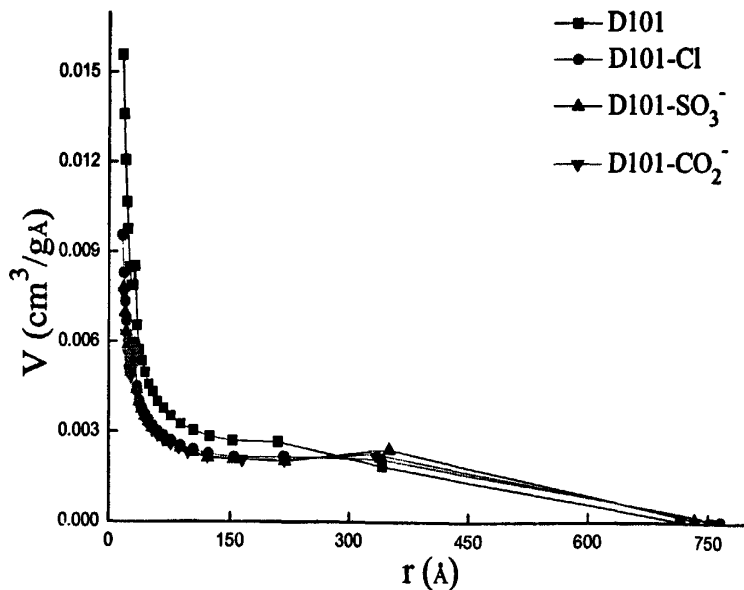


图5.4b D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻、D101-CO₂⁻ BJH脱附孔径分布曲线

5.3.5 功能化试剂的尺寸和体积对比表面积的影响

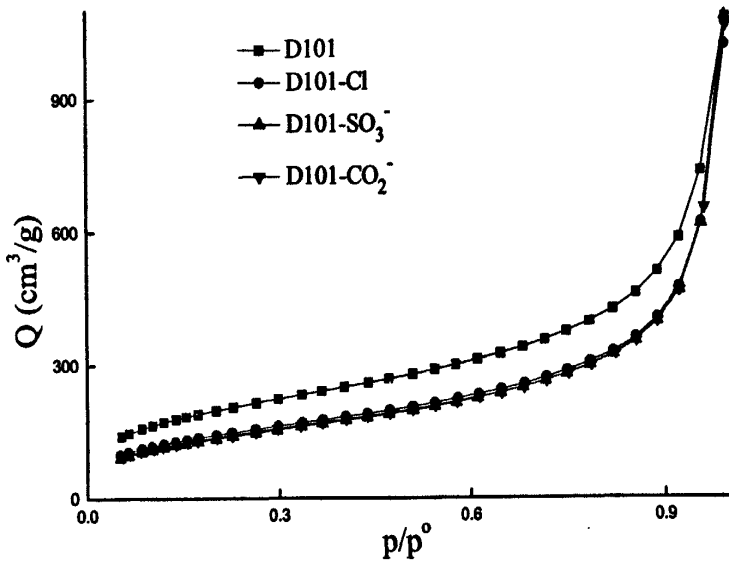


图 5.5a D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻等温吸附曲线

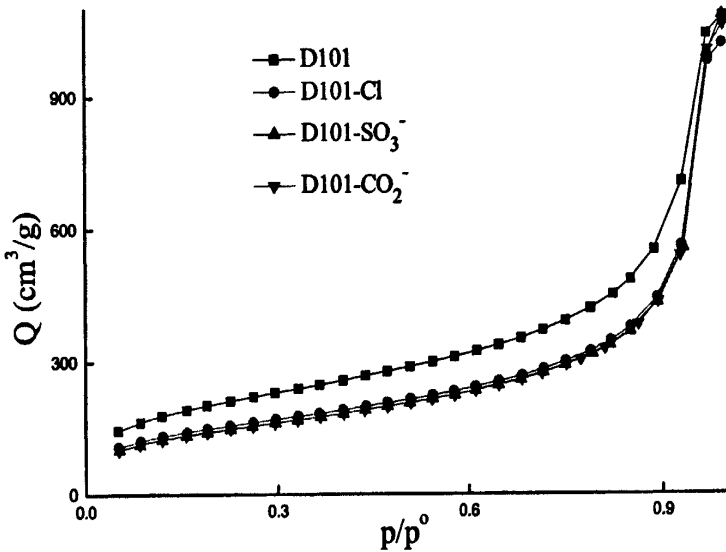


图 5.5b D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻等温脱附曲线

由表5.2可知，当在树脂基体中键入功能基后，树脂的比表面积均较键入功能基前有明显的减少，这是因为键入功能基的排斥作用，键入的功能基压迫聚合物链段，使与之邻近的聚合物链段向较远的位置移动和分布，迫使一部分孔关闭，因此比表面积减小。另外，由表5.1、5.2可以看出，树脂比表面积随功能化试剂体积的增大而减小，这是因为随功能化试剂体积的增大，所占据的空间位置大，产生排斥作用的位点数目也较多，与之相邻的链段的平均移动距离也较大，迫使孔关闭的较多，比表面积也相应较小。从表5.1、5.2还可以看出，通过与相似结

构的功能化试剂反应后,虽然功能化试剂的体积有较大差别, MAR的比表面积差别不大,误差约为1.9%,小于5%,在误差范围内,可通过MAR的改性实现引入不同功能基而保持比表面积不变。

图5.5a、5.5b给出了四种树脂等温吸附(图5.5a)和脱附(图5.5b) N_2 曲线。由图5.5a、5.5b可知,改性后树脂吸附量下降,这是因为键入的功能基压迫聚合物链段,使与之邻近的聚合物链段向较远的位置移动和分布,迫使一部分孔减小甚至关闭, N_2 可进入的孔范围减小,因而导致吸附量下降。但观察等温吸附脱附曲线,发现D101- SO_3^- 和D101- CO_2^- 两种树脂的等温吸附(图5.5a)和脱附(图5.5b)曲线形式相同,且几乎重合,这也预示着在误差范围内,可实现通过利用有相似结构的功能化试剂对MAR改性,键入不同功能基而不引起MAR比表面积的变化,能满足对MAR理论研究的要求,为MAR吸附选择性规律的研究提供了必要条件。

5.3.6 功能化试剂的尺寸和体积对孔体积的影响

由表5.2可知,当在树脂基体中键入功能基后,树脂孔体积的变化不明显,这是因为D101经充分溶胀后,自由体积有一定程度的增大,聚合物链段有一定程度的运动能力,在键入功能基后,由于键入功能基的阻碍作用,使与之邻近的聚合物链段向较远的位置移动和分布,孔径增加,从而一部分孔的孔体积会增加;然而聚合物链段在移动过程中同时迫使另一部分的孔变小甚至关闭,因而另一部分的孔体积减小,因此,孔体积变化不明显。联系表5.1和表5.2可以看出,通过与相似结构的功能化试剂反应后, MAR的孔体积差别不大,误差约为2.0%,小于5%,这预示着在误差范围内,可通过MAR的改性实现引入不同功能基而保持孔体积不变,能满足对MAR理论研究的要求,为MAR吸附选择性规律的研究提供了必要条件。

5.4 结论

通过对高交联度MAR D101进行改性研究,分别制得了高氯甲基化度的D101-Cl,以及高功能化度的D101- SO_3^- 和D101- CO_2^- ,对D101、D101-Cl、D101- SO_3^- 和D101- CO_2^- 的结构进行了表征和比较研究。研究发现: D101经氯甲基化和功能化后,其热稳定性、比表面积、平均孔径和孔径分布范围、孔体积等结构参数均发生了明显的变化,具体为热稳定性减弱、平均孔径增大、孔径分布向高孔径范围移动、比表面积减小、孔体积变化较小,对采用相似结构功能化试剂并具有相同功能化度D101- SO_3^- 和D101- CO_2^- 的结构参数分析比较后发现,它们的比表面积、平均孔径和孔径分布范围、孔体积等结构参数值基本保持一致,获得了MAR吸附选择性规律等理论研究要求的树脂,为MAR吸附选择性规律的研究提供了必要条件。

总 论

本文通过对高交联非极性 MAR D101 进行氯甲基化及功能化改性研究,得到以下主要结论:

1. 以自制的 1,4-二氯甲氧基丁烷为氯甲基化试剂,对高交联的非极性 MAR D101 进行氯甲基化反应研究,对其氯甲基化工艺进行了考察和优化,得到其氯甲基化的优化工艺条件如下: $m(\text{D101}) : m(\text{BCMB}) : m(\text{CCl}_4) = 1 : 4 : 18.6$, 溶胀时间 12 h, 反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 14 h, 在上述工艺条件下制得氯甲基化度为 1.13 mmol/g 的氯甲基化 D101, 在以上工艺条件的基础上, 进一步提高 MAR D101 氯甲基化度, 选用体积较小的氯甲醚, 并将反应体系置于超声环境, 经催化反应, 成功制得氯甲基化度为 2.28 mmol/g 的高氯甲基化度 D101-Cl。

2. 对氯甲基化度为 2.28 mmol/g D101-Cl 进行进一步功能化改性研究, 选用相似结构的功能化试剂 SA 和 PAA 对 D101-Cl 功能化, 实现了 MAR 高效的功能化改性; 得到其功能化的优化工艺条件分别如下: $m(\text{D101}) : m(\text{SA}) : m(\text{DMF}) : m(\text{NaOH}) = 1 : 0.5 : 12.7 : 0.33$, 反应温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 48 h, 功能化度为 1.78 mmol/g; $m(\text{D101}) : m(\text{PAA}) : m(\text{DMF}) : m(\text{NaOH}) = 1 : 0.5 : 12.7 : 0.5$, 反应温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 48 h, 功能化度为 1.54 mmol/g。

3. 对 D101、上述制备的高氯甲基化的 D101-Cl, 以及高功能化的 D101-SO₃⁻ 和 D101-CO₂⁻ 结构进行比较研究中发现, 改性后树脂热稳定性减弱、平均孔径增大、孔径分布向高孔径范围移动、比表面积减小、孔体积变化较小; 对采用相似结构的功能化试剂并具有相同功能化程度 (1.43 mmol/g) 的 D101-SO₃⁻ 和 D101-CO₂⁻ 的结构参数比较研究发现, 其平均孔径、比表面积、孔体积保持在同一水平上, 均在误差范围内, 能满足对 MAR 理论研究的要求, 为 MAR 吸附选择性规律的研究提供了必要条件。

参考文献

- [1] Bautista L F, Platamm, Aracil, et al. Appliation of an effective diffusion model to the adsorption of aspartame on functionaldiviny benzenes styrenemacroporous resins [J]. Food engineer, 2003, 56(9): 319-325.
- [2] Malik D J, Warwick G L, Venturi M, et al. Preparation of novel mesoporous carbons for the adsorption of an inflammatory cytokine (IL-1) [J]. Biomaterials, 2004, 24: 2933-2940.
- [3] Ying Y, Zhuang Y Y, Wang Z H, et al. Adsorption of water-soluble dyes onto resin NKZ [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2003, 42: 6898-6903.
- [4] 黄文强, 李晨曦. 吸附分离材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 41-59.
- [5] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫等. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [6] Malik D J, Warwick G L, Venturi M, et al. Preparation of novel mesoporous carbons for the adsorption of an inflammatory cytokine (IL-1b) [J]. Biomaterials, 2004, 24: 2933-2940.
- [7] 顾红, 翟志才. 超高交联吸附树脂处理有机化工废水研究进展[J]. 盐城工学院学报(自然科学版), 2004, 2: 20-24.
- [8] 刘鹏, 龙超, 李莹等. 超高交联吸附树脂对气体中三氯乙烯的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(5): 411-418.
- [9] 何炳林. 吸附与吸附树脂[J]. 石油化工, 1977, 6: 263-286.
- [10] 杜荣军, 王槐三, 孙晓珑等. 采用重复互贯聚合用废弃白球末合成凝胶型阳离子交换树脂的研究[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 77-82.
- [11] 寇晓康, 王槐三. 凝胶型苯乙烯系离子交换树脂的强度及抗渗透性的影响因素研究(I) [J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(4): 374-379.
- [12] 周武源, 宁方红, 刘坐镇等. 析因设计法优化GMA/MBAA/AA三元共聚大孔树脂的合成[J]. 化工学报, 2005, 56(5): 932-936.
- [13] Huang J H, Zhou Y, Huang K L, et al. Adsorption behavior, thermodynamics, and mechanism of phenol on polymeric adsorbents with amide group in cyclohexane [J]. Journal of colloid and interface science, 2007, 316: 10-18.
- [14] 王学江, 张全兴, 李爱民等. ND-100 超高交联吸附树脂对水中苯酚的吸附行为研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(6): 529-535.
- [15] Yang W B, Ren L. Adsorption mechanism of nonylphenol polyethoxylate onto hypercrosslinked Resins [J]. Acta physico chemica sinica, 2010, 26(8): 2182-2188.

- [16] 马建标, 李建敏, 史作清等. 中极性高交联大孔吸附树脂的合成及其对绞股蓝皂甙的吸附性能[J]. 高分子学报, 1991, 6: 75-84.
- [17] 于占如, 何炳林等. 高交联大孔苯乙烯/二乙烯苯共聚物的合成及其孔结构的研究[J]. 高分子学报, 1988, 3: 202-209.
- [18] 钱庭宝, 刘维林. 离子交换树脂应用手册[M]. 天津: 南开大学出版社, 1989, 576-580.
- [19] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1995, 352-355.
- [20] Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H, et al. Adsorption of water-soluble dyes onto resin NKZ [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2003, 42: 6898-6903.
- [21] Cheng S L, Yan H S, Zhao C Q. The synergistic effect between hydrophobic and electrostatic interactions in the uptake of amino acids by strongly acidic cation-exchange resins [J]. Journal of chromatography A, 2006, 1108: 43-49.
- [22] Zhang A Y, Wei Y Z, Mikio K G. Synthesis of A novel macroporous silica-based polymeric material containing 4,4',(5')- di(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 functional group and its adsorption mechanism for strontium [J]. Reactive and functional polymers, 2004, 61: 191-202.
- [23] Montserrat I, Javier T, Fidel C, et al. Drying of acidic macroporous styrene-divinylbenzene resins with 12-20 cross-linking degree [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2000, 39: 1416-1422.
- [24] Valderrama C, Gamisans X, Heras F X de lasa, et al. Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200 [J]. Reactive and functional polymers, 2007, 67: 1515-1529.
- [25] Azanova V V, Hradil J. Sorption properties of macroporous and hypercrosslinked copolymers [J]. Reactive and functional polymers, 1999, 41: 163-175.
- [26] Valderrama C, Cortina J L, Farran A, et al. Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200) [J]. Journal of colloid and interface science, 2007, 310: 35-46.
- [27] Dyer A, Wilson I, Poole C, et al. Ion exchange in encyclopedia of separation science academic press, Level I: New York, 2000, 156-173.
- [28] Fernando B L, María M P, José A, et al. Application of an effective diffusion model to the adsorption of Aspartame on functionalised divinylbenzene-styrene macroporous resins [J]. Journal of food engineering. 2003, 59: 319-325.
- [29] Oancea A M S, Radulescu M, Pincovski E, et al. Procedure to monitor sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene resins [J]. Solvent extraction

- and ion exchange, 2005, 23: 131-143.
- [30] Ana Maria S O, Marius R, Dumitru O, et al. Three generations of polystyrene-type strong acid cation exchangers: Textural effects on proton/cadmium(II) ion exchange kinetics [J]. *Industrial and engineering chemistry research*, 2006, 45: 9096-9106.
- [31] Jung M W, Ahn K H, Lee Y, et al. Evaluation on the adsorption capabilities of new chemically modified polymeric adsorbents with protoporphyrin IX [J]. *Journal of chromatography A*, 2001, 917: 87-93.
- [32] Chen Y Y, Zhao Y. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-2-amino-2-thiazoline resin and its sorption behaviors for noble metal ions [J]. *Reactive and functional polymers*, 2003, 55: 89-98.
- [33] Juan M S, Manuela H, Victòria S. Synthesis phosphine sulphide-type macroporous polymers for the preconcentration and separation of gold (III) and palladium (II) in a column system [J]. *Reactive and functional polymers*, 2001, 49: 215-224.
- [34] Li A M, Zhang Q X, Chen J L, et al. Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4 [J]. *Reactive and functional polymers*, 2001, 49: 225-233.
- [35] Camilla V, Anna S, Knut I. Chromatographic interactions between proteins and sulfoalkylbetaine-based zwitterionico polymers in fully aqueous low-salt buffers [J]. *Analytical chemistry*, 2001, 73(3): 444-452.
- [36] Horwitz E P, Chiarizia R, Dietz M L, et al. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography [J]. *Analytica chimica acta*, 2003, 281: 361-372.
- [37] Zhang A Y, Hu Q H, Wang W H, et al. Application of a macroporous silica-based CMPO-Impregnated polymeric composite in group partitioning of long-lived minor actinides from highly active liquid by extraction chromatography [J]. *Industrial and engineering chemistry research*, 2008, 47(16): 6158-6165.
- [38] Spiro D A, Kelly P R. Synthesis and characterization of high-stability solvent-impregnated resins [J]. *Industrial and engineering chemistry research*, 1998, 37(12): 4756-4760.
- [39] Riveros P A. The extraction of Fe (III) using cation-exchange carboxylic resins [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72: 279-290.
- [40] Bo C, Elizabeth M M, Lisa M, et al. Effects of macroporous resin size on candida antarctica lipase B adsorption, fraction of active molecules and catalytic activity for polyester synthesis [J]. *Langmuir*, 2007, 23(3): 1381-1387.
- [41] Jonathan G, Jiri H, Jean M J, et al. High Surface Area Nanoporous Polymers for

- Reversible Hydrogen Storage [J]. *Chemical Material*, 2006, 18, 4430-4435.
- [42] Liao W W, Gao S Q, Xie X L, et al. Macroporous crosslinked hydrophobic/hydrophilic polystyrene/polyamide interpenetrating polymer network: synthesis, characterization, and adsorption behaviors for quercetin from aqueous solution [J]. *Journal of applied polymer science*, 2010, 118: 3643-3648.
- [43] 王颖, 梁世飘, 李峰. 大孔交联聚丙烯酰胺类共聚物树脂的合成及结构性能研究[J]. *化工新型材料*, 2004, 32(7): 39-42.
- [44] Abdel Z A E, Ali E D, Bakir J, et al. Synthesis and characterization of sulfonfylamberlite-XAD-16-based chelating resins: complexation and application for the selective removal of some heavy metals [J]. *Journal of chemical and engineering data*, 2010, 55: 4830-4839.
- [45] Huang J H, Huang K L, Liu S Q. Tertiary amino groups modified macroporous crosslinked poly(styrene-co-divinylbenzene) and its oxidized adsorbent: Synthesis, characterization, and adsorption behavior [J]. *Journal of hazardous materials*, 2009, 162: 771-776.
- [46] Zhang W M, Dua Q, Pan B C, et al. Adsorption equilibrium and heat of phenol onto aminated polymeric resins from aqueous solution [J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2009, 346: 34-38.
- [47] 王玲, 高保娇. 以氯代酰氯为试剂的交联聚苯乙烯微球的Friedel-Crafts酰基化反应[J]. *应用化学*, 2010, 27(3): 257-261.
- [48] Gawdzik B, Osypiuk J. Modification of porous poly(styrene-divinylbenzene) beads by friedel-crafts [J]. *Faculty of chemistry*, 2001, 54: 323-328.
- [49] Luciana da C, Fernanda M B C, Viviane G T. Surface modification of styrene-divinylbenzene copolymers by polyacrylamide grafting via gamma irradiation [J]. *Polymer bulletin*, 2008, 61: 319-330.
- [50] Myasoedova G V, Bol'shakova L I, Savvin S B. Synthesis of chemical resins from chloromethylated styrene copolymers [J]. *Seriya khimicheskaya*, 1972, 9: 2033-2036.
- [51] Rainer F, Helwig S, Andreas S. Effect of the porosity of PS-DVB-copolymers on ion chromatographic behavior in inverse size-exclusion and ion chromatography [J]. *Analytical and bioanalytical Chemical*, 2002, 372: 705-711.
- [52] Kas'yanova T N, Smolenkov A D, Pirogov A V, et al. Effect of the acylating agent on the selectivity of anion-exchange resins and separation efficiency [J]. *Moscow university chemistry bulletin*, 2007, 62(5): 286-289.
- [53] Kas'yanova T N, Smolenkov A D, Pirogov A V, et al. Mobile phases for the determination of polarizable anions on polystyrene/divinylbenzene anion-exchange resins [J]. *Moscow university chemistry bulletin*, 2007, 62(5):

290-294.

- [54] Kas'yanova T N, Smolenkov A D, Pirogov A V, et al. Synthesis of polymeric anion exchangers bearing dimethylhydrazine and alkylammonium functional groups and comparison of their chromatographic properties [J]. *Journal of analytical chemistry*, 2008, 63(1): 41-45.
- [55] Wang B S, Li B S, Zeng Q X, et al. Antioxidant and free radical scavenging activities of pigments extracted from molasses alcohol wastewater. *Food chemistry* 2008, 107: 1198-1204.
- [56] Liu Y F, Liu J X, Chen X F, et al. Preparative separation and purification of lycopene from tomato skins extracts by macroporous adsorption resins [J]. *Food chemistry*, 2010, 123: 1027-1034.
- [57] Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H, et al. Adsorption of water-soluble dyes onto resin NKZ [J]. *Industrial and engineering chemistry research*, 2003, 42: 6898-6903
- [58] 杜春华, 刘进荣, 彭鹏等. 大孔吸附树脂脱除天然碱中有机质的实验[J]. *应用化工*, 2009, 38(1): 6-10.
- [59] Williams R D, Nathalie C, Charles B, et al. Effect of polymeric adsorbents on the production of sanguinarine by papaver somniferum cell cultures [J]. *Biotechnology and bioengineering*, 1992, 40(8): 971-977.
- [60] Liu H A, Wang B C, Dai C Y, et al. Optimization of preparative separation and purification of total flavonoids from radix puerariae by macroporous resin method [J]. *Journal of chinese pharmaceutical sciences*, 2006, 15(2): 121-126.
- [61] Dong X R, Liang Y Z, Wang B. Concentration of components in danggui-buxue decoction by macroporous resin chromatography guided with LC [J]. *Chromatographia*, 2010, 72: 725-730.
- [62] 杨万根, 张煜, 许时婴等. 大孔吸附树脂对蛋清蛋白水解物的吸附特性研究 [J]. *科研开发*, 2007, 23(2): 62-65.
- [63] Zhou X, Xue B, Sun Y. Enhancing protein capacity of rigid macroporous polymeric adsorbent [J]. *Biotechnology progress*. 2001, 17: 1093-109
- [64] Wang Z J, Chen K F, Li J, et al. Separation of vanillin and syringaldehyde from oxygen delignification spent liquor by macroporous resin adsorption [J]. *Clean-soil, air, water*, 2010, 38(11): 1074-1079.
- [65] 仝燕, 马振山, 王琳等. 复方柴胡汤大孔吸附树脂分离精制工艺的研究[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2002, 8(5): 1-3.
- [66] Wang Y, Lu Z X, Bie X M. Separation and extraction of antimicrobial lipopeptides produced by *Bacillus amyloliquefaciens* ES-2 with macroporous resin [J]. *European food research and technology*, 2010, 231: 189-196.
- [67] Chen Y, Qu H B, Xu Z N, et al. Chelation-exchange properties of mildiomycin on

- HZ110™ resin [J]. Korean journal of chemical engineering, 2006, 23(6): 991-996.
- [68] 李国华, 杨波, 李晨曦等. 大孔吸附树脂对有机磷农药吸附性能的研究[J]. 生物医学工程杂志, 2000, 17(4): 369-372.
- [69] Krishnaiah A. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin [J]. Journal of hazardous materials, 2005, 105: 143-156.
- [70] Zhang, W M, Xu Z W, Pan B C, et al. Assessment on the removal of dimethyl phthalate from aqueous phase using a hydrophilic hyper-cross-linked polymer resin NDA-702 [J]. Journal of colloid and interface science, 2007, 311(2): 382-390.
- [71] Li C, Zhong H, Zhou L, et al. Study on adsorption characteristic of macroporous resin to phenol in wastewater [J]. Canadian journal of chemical engineering, 2010, 88: 417-424.
- [72] Xiong C H, Feng Y J, Yao C P. Adsorption of Pb^{2+} on macroporous weak acid adsorbent resin from aqueous solutions: Batch and column studies [J]. Journal of central south university technology, 2009, 16: 0569-0574.
- [73] Saha B, Streat M. Adsorption of trace heavy metals: application of surface complexation theory to a macroporous polymer and a weakly acidic ion-exchange resin [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2005, 44: 8671-8681.
- [74] 史作清, 施荣富. 吸附分离树脂在医药工业中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 11-19.
- [75] 《医药科学技术政策》(2002-2010年)[R]. 2002.
- [76] 申艳玲, 高保娇. 线型氯甲基聚苯乙烯的制备新方法[J]. 合成化学, 2007, 15(4): 426-429.
- [77] Gao B, Liu Q, Jiang L. Studies on performing chloromethylation reaction for polystyrene by micellar catalysis in aqueous surfactant solutions [J]. Chemical engineering and processing: process intensification, 2008, 47(5): 852-858.
- [78] 申艳玲, 杨云峰, 高保娇等. 制备氯甲基化聚苯乙烯交联微球的新方法[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(3): 580-583.
- [79] 申艳玲, 杨云峰, 高保娇. 以1,4-二氯甲氧基丁烷为氯甲基化试剂合成线型氯甲基化聚苯乙烯[J]. 高分子学报, 2007, 6: 599-564.
- [80] Huang J H, Huang K L, Liu S Q, et al. Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aniline modified polystyrene resin for phenol in hexane and aqueous solution [J]. Journal of colloid and interface science, 2008, 317: 434-441.
- [81] Chen Z B, Zhang A J, Li J, et al. Study on the adsorption feature of rutin aqueous solution on macroporous adsorption resins [J]. Journal of physic chemical B,

- 2010, 114: 4841-4853.
- [82] Huang X Y, Fu J F, Di D L. Preparative isolation and purification of steviol glycosides from *stevia rebaudiana bertonii* using high-speed counter-current chromatography [J]. Separation and purification technology, 2010, 71: 220-224.
- [83] Chen Z B, Liu M Z, Qi X H. Synthesis and properties of a superabsorbent polymer prepared by copolymerization of sodium acrylate with sodium 1-(acryloyloxy)propan-2-yl phosphate [J]. Macromolecular reaction engineering, 2007, 1(2): 275-283.
- [84] 马松梅, 柳明珠, 曹丽欲等. 丙烯酸盐与丙烯酸胺共聚制备耐盐性高吸水树脂[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(4): 502-506.
- [85] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 403-408.
- [86] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999, 70-71.
- [87] 刘毓庆, 胡育筑. 分析化学[M]. 科学出版社(第二版), 2006, 160-161.
- [88] 黄锦标, 黄雪红. SBS氯甲基化反应工艺条件探讨[J]. 广东化工, 2008, 11(35): 25-31.
- [89] Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook. New York: Wiley Interscience Publication, 1975, 59-60.
- [90] Dean J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991, 10-100.
- [91] 潘则林, 王才. 水溶性高分子产品应用技术[M]. 化学工业出版社, 2006, 6-7.
- [92] 荣国斌, 袁履冰, 王全瑞等. 高等有机化学[M]. 华东理工大学出版社, 2009, 156-158.
- [93] Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene adsorption on wheat shells [J]. Desalination, 2006, 194(1): 259-267.
- [94] Tan I A W, Hameed B H, Ahmad A L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon [J]. Chemical engineering journal, 2007, 127: 111-119.
- [95] Fan J, Li A M, Yang W B, et al. Adsorption of water-soluble dye X-BR onto styrene and acrylic ester resins [J]. Separation and purification technology, 2006, 51: 338-344.
- [96] Li A M, Zhang Q X, Zhang G C, et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent [J]. Chemosphere, 2002, 47: 981-989.
- [97] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬等. 物理化学[M]. 高等教育出版社, 2004, 496-497.
- [98] 杨惠芳, 张旭, 闫卫东. 三维有序交联聚苯乙烯大孔材料的制备及其功能化[J]. 材料导报, 2009, 23(5): 79-82.
- [99] 赵素合. 聚合物加工工程[M]. 中国轻工业出版社, 2006, 151-153.

致 谢

本论文是在导师陈振斌副教授的精心指导下完成的。陈老师治学严谨，学识渊博，思想深邃，视野开阔，正直崇高，对我产生了深刻的影响，特别是脚踏实地的工作作风使我终生受益。三年来，在恩师的鞭策、鼓励和关怀下，使我树立了正确的学术思想、掌握了基本的实验研究方法和思维技巧，还使我明白了许多待人接物与为人处世的道理。论文从选题到完成，都是在恩师的细心指导下完成的，倾注了恩师大量的心血。在此，我表示衷心的感谢，在以后的工作和生活中，我都要以恩师为榜样！

感谢张定军老师、马应霞老师、申永前老师和邸多隆老师的帮助。

我要特别感谢我的父母，没有他们辛勤的付出也就没有我的今天，是他们含辛茹苦、一如既往、不求回报的把我养育至今，生活中家人们给我无微不至的关怀，学习中对我寄予了无限的希望，父母对我学业的完成倾注了最大的心血。

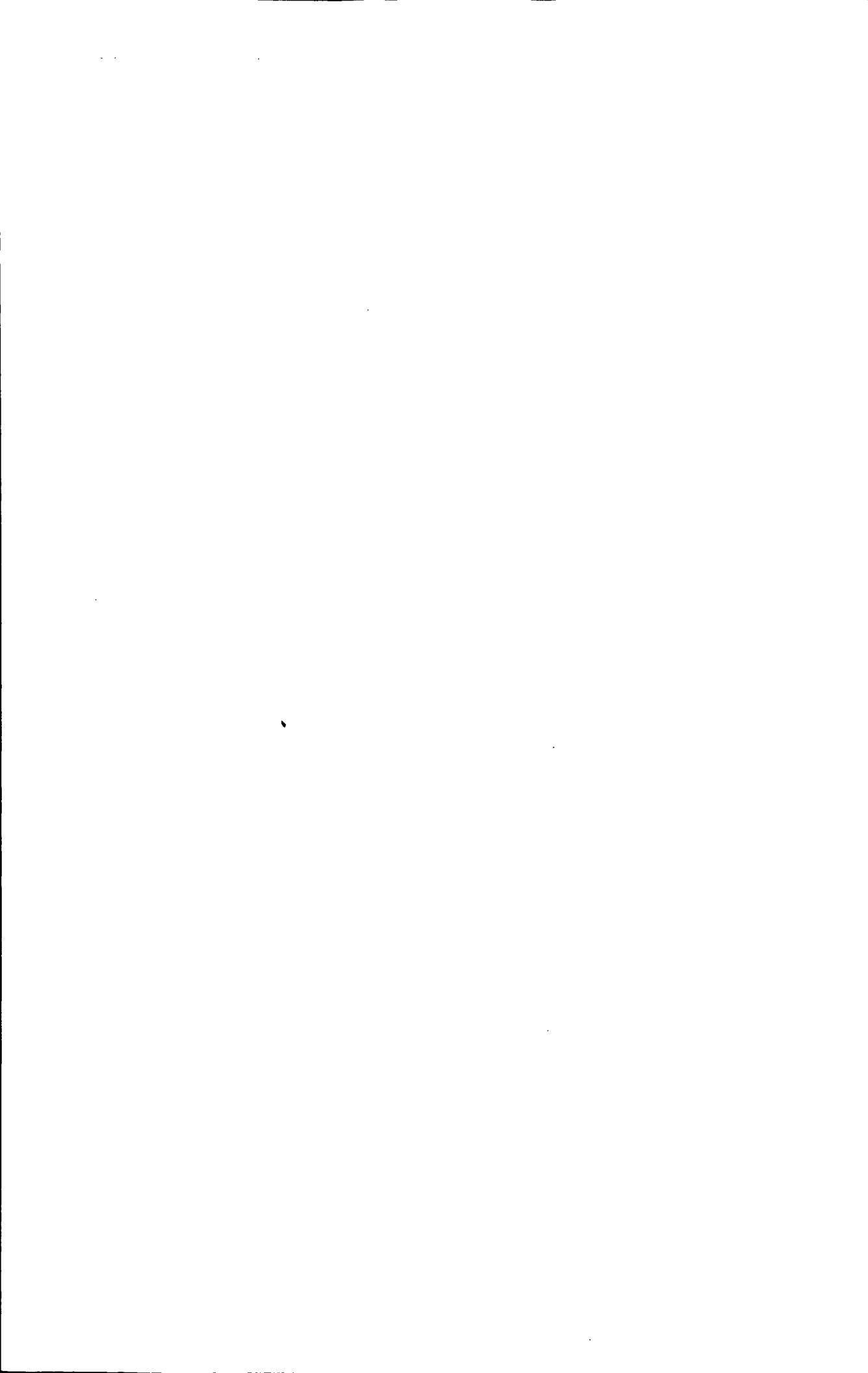
感谢李洁、付瑜和师弟康磊，他们的配合、支持和帮助，使我的工作能够顺利完成。

感谢实验室的其他全体师弟师妹们的支持和帮助。

感谢在我完成学业的过程中所有帮助过我的人。

谨以此论文的完成作为我衷心的感谢。

2011年5月24日



附录 攻读学位期间所发表的学术论文目录

- [1] 董方, 陈振斌, 邸多隆等. 高交联大孔吸附树脂氯甲基化研究[J]. 精细化工, 2010, 27(8): 760-818.
- [2] Chen Z B, Dong F et al. Preparation and properties of porous poly (sodium acrylate-co-acrylamide) salt-resistant superabsorbent composite [J]. Polymer engineering and science, 2011.
- [3] Chen Z B, Zhang A J, Li J, Dong F. Study on the adsorption feature of rutin aqueous solution on macroporous adsorption resins [J]. Journal of physical chemical B, 2010, 114: 4841-4853.
- [4] 陈振斌, 马应霞, 张安杰, 董方. 高吸水树脂结构与性能的关系及结构表征方法研究进展[J]. 化学世界, 2009, 10, 623-626.
- [5] 陈振斌, 马应霞, 张安杰, 董方. 聚丙烯酸钠高吸水性树脂的改性研究进展[J]. 应用化工, 2009, 11: 1656-1661.
- [6] 陈振斌, 董方, 康磊等. D101、D101-Cl、D101-SO₃⁻和 D101-CO₂⁻结构参数比较研究. 2011. (已投稿)

