

## 科研与开发

# Mannich 反应制备氨基树脂及其制备的螯合树脂的吸附性能

魏荣卿, 朱建星, 刘晓宁, 何学军

(南京工业大学制药与生命科学学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**以乙酰化聚苯乙烯微球为原料经 Mannich 反应制备了氮含量达 13.7 mmol/g 的氨基树脂,再由该氨基树脂制备了氨基羧酸型和氨基膦酸型螯合树脂,测试了两种螯合树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附性能。体系中乙酰基会发生多取代反应。将螯合  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  离子的树脂吸附牛血清白蛋白第五组分(BSA-V),结果表明氨基羧酸型树脂对 BSA-V 的吸附性能优于氨基膦酸型树脂。

**关键词:**乙酰化聚苯乙烯; Mannich 反应; 氨基树脂; 螯合树脂; 吸附

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)06-0030-04

## Preparation of new amino resin by Mannich reaction and adsorptive features of chelating resins synthesized from it

WEI Rong-qing, ZHU Jian-xing, LIU Xiao-ning, HE Xue-jun

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

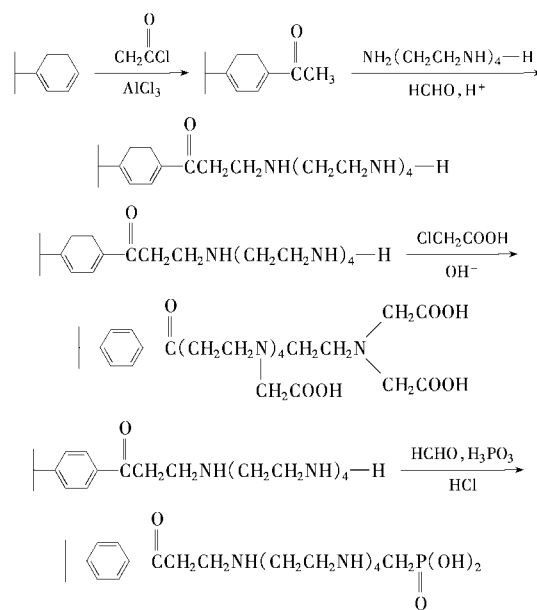
**Abstract:** A new amino resin is prepared from acetylated polystyrene micro-beads, formaldehyde and tetraethylene pentamine by Mannich reaction, and the product can contain 13.7 mmol/g of nitrogen. The study on mechanism shows that there occurs a multi-substitution reaction on acetyl groups. Aminocarboxylic acid chelating resin and aminophosphonic acid chelating resin are synthesized from PS-TEPA respectively. The static adsorption characters of the resins for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  are studied. The adsorption capacity of aminocarboxylic acid resin chelated  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  for BSA-V is more than that of aminophosphonic acid chelating resin.

**Key words:** acetylated polystyrene; Mannich reaction; amino resin; chelating resin; adsorption

在聚苯乙烯(PS)氨基树脂的生产过程中,传统的氯甲基化法存在以下弊端:反应原料氯甲醚或二氯甲醚有强致癌作用<sup>[1]</sup>、烷基化反应中存在着多取代和二次交联的问题<sup>[2]</sup>。多年来研究者探索了各种不使用氯甲醚的方法<sup>[3]</sup>,笔者曾报道过通过乙酰化 PS 经 Mannich 胺化反应,不使用氯甲醚,反应条件温和,也不需对乙酰化交联 PS 溴化<sup>[4]</sup>即可直接制得氨基树脂<sup>[5]</sup>。在研究优化了 Mannich 反应条件的基础上<sup>[6]</sup>,笔者采用四乙烯五胺经 Mannich 反应对乙酰化聚苯乙烯微球进行胺化,再进一步制备氨基羧酸型和氨基膦酸型等螯合树脂,测试了其对金属离子的螯合性能,并考察了螯合金属离子的树脂对牛血清白蛋白第五组分(BSA-V)的吸附效果。

## 1 实验材料与方法

合成路线如下:



收稿日期: 2005-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(20076021); 江苏省“十五”攻关项目基金(BE2001040)资助

作者简介: 魏荣卿(1953-), 女, 大学, 副教授, 主要从事生物化工和色谱分析的研究, 025-83587347, rongqingwei@163.com; 刘晓宁(1953-), 男, 博士, 教授, 主要从事高分子化学的研究, 025-83587347, xiaoningliu@163.com。

### 1.1 主要试剂及仪器

聚苯乙烯微球, 含 7% 二乙烯苯(DVB), 220  $\mu\text{m}$ , 南京麦科菲高效分离载体有限公司; 乙酰化聚苯乙烯微球, 参照文献[4]制备; 四乙烯五胺, CP, 上海染料十四厂; 氯乙酸, AR, 亭新化学试剂厂; 亚磷酸, AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 多聚甲醛, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司; 牛血清白蛋白第五组分(BSA-V), 生化级, 纯度 99.8%, AMRESCO 分装; 其他试剂均为市售分析纯。

元素分析仪, CHN-O-Rapid, 德国 Heraeus; 红外光谱仪, Nicolet 360, 美国 Nicolet, KBr 压片; 热分析仪, TG-204, 德国 Netzsch; 紫外分光光度计, TU1901, 北京谱析通用公司; 恒温振荡器, THZ-82, 常州国华企业; 全谱直读等离子体发射光谱仪, Optima 2000DV, 美国 Perkin Elmer。

### 1.2 氨基树脂的制备<sup>[6]</sup>

0.5 g 乙酰化 PS 微球用无水乙醇溶胀 12 h 后, 加入计算量的多聚甲醛粉末、四乙烯五胺和浓盐酸, 90 $^{\circ}\text{C}$  下回流一定时间后, 将反应物水洗至中性, 再用无水乙醇、甲醇各洗 3~4 次, 真空干燥至恒重, 得氨基树脂(PS-TEPA 树脂)。

### 1.3 氨基羧酸型螯合树脂的制备<sup>[7]</sup>

把计算量的氯乙酸用 NaOH 溶液溶解后, 调整 pH 值至 7.0, 加入到用无水乙醇溶胀 12 h 的 PS-TEPA 树脂中(氨基与  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  摩尔比为 1:4), 用 NaOH 溶液或碳酸钠溶液调 pH 值到 10, 反应过程中不断补加以保持 pH 值为 10, 65~70 $^{\circ}\text{C}$  回流 24 h 后, 将反应物水洗至中性, 再用 1 mol/L 的盐酸溶液洗涤数次, 水洗至中性, 甲醇洗数次, 真空干燥至恒重, 得到氨基羧酸型螯合树脂(简称 AC 树脂)。

### 1.4 氨基磷酸型螯合树脂的制备<sup>[8]</sup>

PS-TEPA 树脂用无水乙醇溶胀 12 h 后, 加入计算量的亚磷酸、多聚甲醛粉末和浓盐酸(氨基与  $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{HCl}$  的摩尔比为 1:10:10:4), 90 $^{\circ}\text{C}$  回流 8 h 后, 将反应物水洗至中性, 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液洗涤数次, 水洗至中性, 再用 1 mol/L 的盐酸洗涤数次使树脂转至氢型, 水洗至中性, 用甲醇洗数次, 真空干燥至恒重, 得到氨基磷酸型螯合树脂(简称

AP 树脂)。

### 1.5 螯合树脂对金属离子的吸附性能测定

吸附容量的测定: 采用静态吸附法。将 0.1 g 螯合树脂分别加入到 25 mL 浓度为 0.025 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{Ni}^{2+}$  的稀溶液(pH = 5 的 HAc-NaAc 缓冲液配制)中, 25 $^{\circ}\text{C}$  振荡 24 h, 静置, 取吸附前后的金属离子溶液稀释相同倍数后用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定金属离子浓度, 计算干树脂的吸附容量  $Q(\text{mg/g})$ <sup>[9]</sup>。

吸附率的测定: 将 0.07 g 螯合树脂分别加入到 25 mL 浓度为 100 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的稀溶液(pH = 5 的 HAc-NaAc 缓冲液配制)中, 25 $^{\circ}\text{C}$  振荡 24 h, 不稀释, 测试方法同前, 计算吸附率  $E$ 。

吸附选择性: 将 0.05 g 螯合树脂加入到 25 mL 浓度为 100 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  混合金属离子溶液中, 测试方法同吸附率的测定。

### 1.6 螯合树脂对 BSA-V 的吸附性能

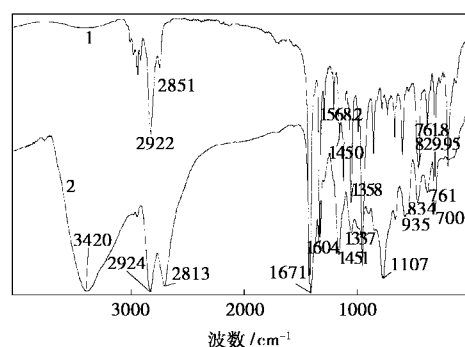
0.1 g 螯合  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  离子的树脂加入 20 mL 2.0 mg/mL 的 BSA-V 溶液中, 25 $^{\circ}\text{C}$  140 r/min 恒温振荡一定时间, 静置, 取上清液于 1 cm 石英比色皿中, 用紫外分光光度法测定 280 nm 波长处的吸光度, 计算 BSA-V 的吸附量( $Q_{\text{BSA-V}}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨基树脂的表征

#### 2.1.1 红外光谱分析

氨基树脂的红外光谱见图 1。



1—乙酰化 PS; 2—氨基树脂

图 1 氨基树脂的红外光谱图

(上接第 29 页)

- [11] 唐润英, 崔荣旦, 王国莲. [J]. 盐湖研究, 1997, 5(3-4): 84-92.  
 [12] Martin Marietta Corporation. Pretreatment of brine for boron removal [P]. US 4035469, 1977-07-12.  
 [13] 唐明林, 邓天龙, 廖梦霞. [J]. 海湖盐与化工, 1994, 23(5): 17.

- [14] Linke W F. Solubilities: Inorganic and Metal-organic Compounds, A-Ir [M]. Vol. 1. 4th ed. Washington D C: American Chemical Society, 1958. 683.  
 [15] 谢正秋. [J]. 无机盐工业, 1996, 28(3): 33-34.  
 [16] 李入林, 赵龙涛. [J]. 河南化工, 2002, (2): 21-23. ■

乙酰化 PS: 1 680  $\text{cm}^{-1}$ , 乙酰羰基的强伸缩振动峰; 1 357  $\text{cm}^{-1}$ , 乙酰甲基的 C—H 弯曲振动峰; 826  $\text{cm}^{-1}$ , 芳环 1,4 双取代的 C—H 弯曲振动峰。以上结果说明有 PS 上苯环的氢被乙酰基取代<sup>[10]</sup>。

氨基树脂: 3 429  $\text{cm}^{-1}$ , N—H 伸缩振动峰。以 1 602  $\text{cm}^{-1}$  苯环 C=C 伸缩振动峰为内标(下同), 1 357  $\text{cm}^{-1}$  处的甲基 C—H 弯曲振动峰减弱、1 450  $\text{cm}^{-1}$  的亚甲基 C—H 弯曲振动峰增强, 1 107  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C—N 伸缩振动峰, 说明乙酰基上的  $\alpha$ -H 参与了反应及四乙烯五胺—CH<sub>2</sub>—的引入。原本出现在 1 680  $\text{cm}^{-1}$  的 C=O 伸缩振动峰由于氢键缔合向低频移动<sup>[11]</sup>至 1 672  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.1.2 元素分析

增重率为 56.2% 的产物氮含量为 10.6%, 增重率为 92.3% 的产物氮含量为 14.2% (以增重率计算的氮含量分别为 12.5% 和 16.7%), 说明以增重率计算的氮含量与氮元素分析值有较好的相关性及其重复性。

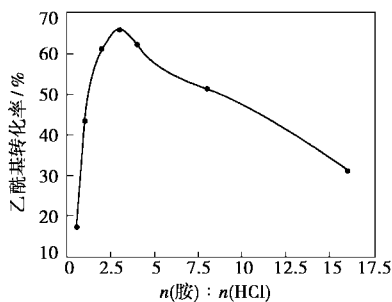
### 2.1.3 热重分析

在氮气保护, 升温速度为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的条件下, 温度大于 180  $^{\circ}\text{C}$  时胺基树脂才开始减重, 到 400  $^{\circ}\text{C}$  时减重 16.9%, 说明该胺基树脂在 180  $^{\circ}\text{C}$  以下是稳定的。

## 2.2 胺基树脂的制备

### 2.2.1 胺酸比的影响

胺与盐酸摩尔比的影响见图 2, 可见浓盐酸的影响较大。在胺醛比一定的条件下, 胺与盐酸摩尔比为 3 时所获得的乙酰基转化率最高。浓盐酸的作用机理是诱发 N-羟甲基胺生成碳正离子, 酸过少则不足以诱发足够多的 N-羟甲基胺碳正离子, 过多则大量与氨基结合成盐, 使之失去活性, 不利于其与甲醛反应。所以非均相 Mannich 反应体系有一个合适的酸度范围, 即能使醛分子质子化, 增加其进攻氨基的亲电性, 又不致使胺分子成盐失活。在这个合适的酸度范围内, 产物的生成速率最大。

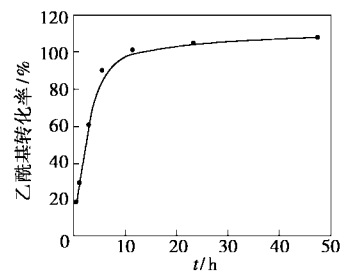


$n(\text{胺}) : n(\text{醛}) : n(\text{乙酰基}) = 10 : 5 : 1, T = 90^{\circ}\text{C}, t = 3 \text{ h}$

图 2 胺酸摩尔比对乙酰基转化率的影响

### 2.2.2 反应时间的影响

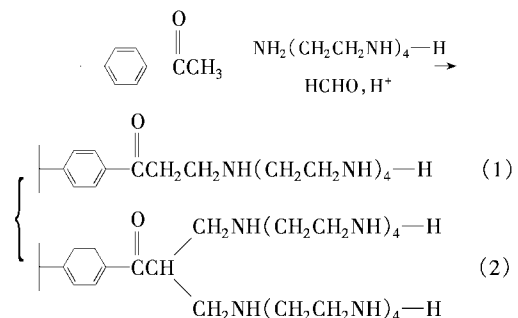
不同反应时间的影响见图 3。从反应开始到反应 6 h, 乙酰基转化率的增加速度很快, 反应 6 h 后乙酰基转化率的增加趋于平缓, 超过 12 h 后, 树脂微球上乙酰基的反应程度基本饱和, 乙酰基转化率即趋于稳定。



$n(\text{胺}) : n(\text{醛}) : n(\text{酸}) : n(\text{乙酰基}) = 10 : 10 : 5 : 1, T = 90^{\circ}\text{C}$

图 3 反应时间对乙酰基转化率的影响

特别注意到超过 24 h 后, 以四乙烯五胺为胺组分的反应产物的乙酰基转化率超过了 100%。由于空间位阻的影响, 乙酰化 PS 微球的乙酰基难以全部反应, 而乙酰基转化率超过 100% 的原因可能是发生了乙酰基的多取代反应。Mannich 反应的副反应<sup>[12]</sup>还可能有 Mannich 碱上的氨基再与过量的甲醛和乙酰化树脂缩合以及 Mannich 碱上的氨基与过量的甲醛反应, 但由于本实验中的胺和醛是过量的且是等摩尔比加入, 没有过量的醛, 所以此类副反应不易发生。由此可以推测最可能的副反应是 Mannich 碱的另一个活泼氢原子和过量的醛和胺缩合, 造成表观乙酰基转化率过高。最终产物应为含有化合物 (1) 和 (2) 结构的混合物。



## 2.3 螯合树脂对金属离子的吸附性能

### 2.3.1 吸附容量

螯合树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附容量见表 1, 可见, AC 树脂和 AP 树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附容量均大于多胺基树脂 PS-TEPA。这是因为多胺类树脂虽是一类螯合树脂, 但其螯合作用较弱。而由多胺基树脂制备的氨基羧酸和磷酸螯合树脂, 则有较强的螯合作用, 能和金属离子形成 2 个或多个

个五元螯合环(见图4)。另由表1还可见, AP树脂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附及 AC树脂对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附各有较好的选择性, 而两者对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附则相当。

表1 整合树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附容量

整合树脂	吸附容量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
PS-TEPA	0.40	0.15	0
AC	0.46	1.35	0.63
AP	1.10	0.98	0.69

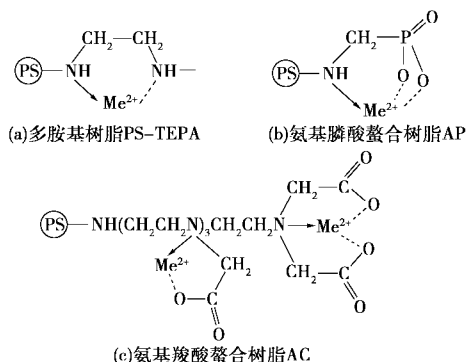


图4 各型树脂与金属离子作用的模式图

### 2.3.2 吸附率

各型整合树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附率见表2, AC树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附率最高, AP树脂次之, 原因同前。

表2 整合树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的吸附率 %

整合树脂	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
AC	82.5	99.2	83.6
AP	53.8	51.7	42.3

### 2.3.3 吸附选择性

各型整合树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的吸附选择性见表3。两种整合树脂对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附选择性最好, 对  $\text{Cr}^{3+}$  则不吸附。

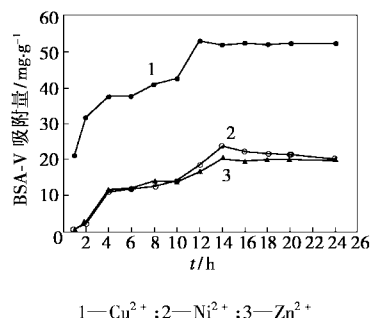
表3 整合树脂的吸附选择性

整合树脂	吸附容量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$					
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$
AC	0.31	0.51	0.21	0.29	0.18	0
AP	0.23	0.46	0.15	0.14	0.07	0

## 2.4 整合树脂对 BSA-V 的吸附性能

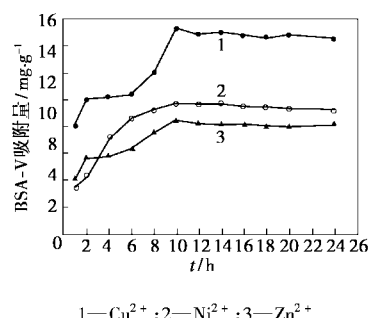
由图5、图6可知, 在 pH 值为 7.6、25℃ 条件下,

各型树脂对 BSA-V 的吸附量随着时间延长而不断增大, 10~16 h 达最大值。



1— $\text{Cu}^{2+}$ ; 2— $\text{Ni}^{2+}$ ; 3— $\text{Zn}^{2+}$

图5 氨基磷酸型整合树脂对 BSA-V 的吸附速率



1— $\text{Cu}^{2+}$ ; 2— $\text{Ni}^{2+}$ ; 3— $\text{Zn}^{2+}$

图6 氨基磷酸型整合树脂对 BSA-V 的吸附速率

整合  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的 AC 树脂分别在 12、14、14 h 达到最大吸附量 53.2、18.2、24 mg/g; 整合  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的 AP 树脂均在 10 h 达到最大吸附量, 分别为 15.2、8.4、9.7 mg/g。

## 参考文献

- [1] Roland I, Millar J R. [J]. Chemistry & Industry, 1993, (4): 10-13.
- [2] Barrett J H, Heights C. Method of preparing anion exchange resins with sulfuryl chloride [P]. US 3812061, 1974-05-21.
- [3] 许辉, 胡喜章. [J]. 高分子通报, 1998, (4): 86-94.
- [4] 许辉, 胡喜章. [J]. 功能高分子学报, 1998, 11(4): 513-520.
- [5] Bayer E, Liu X N, Tallarek U, et al. [J]. Polym Bull, 1996, 37: 565-572.
- [6] 朱建星, 魏荣卿, 刘晓宇, 等. [J]. 过程工程学报, 2005, 5(1): 44-48.
- [7] 何炳林, 程晓辉, 阎虎生, 等. [J]. 离子交换与吸附, 1992, 8(2): 159-163.
- [8] 张政朴, 钱庭宝. [J]. 离子交换与吸附, 1988, 4(1): 42-48.
- [9] 马全红, 邹宗柏, 高永红. [J]. 现代化工, 2000, 20(10): 44-46.
- [10] Liu X N, Bayer E, Xue G. [J]. Spectroscopy Letters, 1997, 30(2): 289-295.
- [11] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 166.
- [12] 汪焱钢. 亲核加成反应[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994. 29-46. ■