

交联聚苯乙烯吸附树脂的修饰及其对天然皂甙的吸附性能*

马建标 范云鸽 赵芬芝 于占如 史作清 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津 300071)

摘 要

交联聚苯乙烯氯甲基化后, 将氯转化为羟基、氨基、甲氧基、苯氧基、4-羟基苯氧基和 4-乙酰苯氧基, 合成了不同极性的吸附树脂 I—VI. 同时由交联聚苯乙烯经 Friedel-Crafts 酰化反应在其苯环上引入乙酰基, 制备了树脂 VII. 用物理技术和化学方法表征树脂 I—VII 的结构, 然后测定了它们对天然皂甙如甜菊甙和绞股蓝皂甙的吸附量. 结果说明, 这些树脂亲水性较好, 均能吸附天然皂甙, 但只有中极性的酮基树脂 VI 和 VII 的吸附量较大.

关键词: 交联聚苯乙烯, 吸附树脂, 甜菊甙, 绞股蓝皂甙

应用吸附树脂富集分离天然皂甙是天然产物研究中值得推广的新技术. 由于皂甙结构中的甙元部分是疏水性的, 使用聚苯乙烯型吸附树脂可将皂甙从其水提取液中分离出来. 但该类树脂的疏水性太强, 水难以润湿, 不便应用. 我们设想, 若经功能基化反应在树脂上引入极性基团, 有望使树脂对皂甙的吸附性能获得改善. 因此, 设计了含不同极性功能基的交联聚苯乙烯树脂 I—VII, 并按图 1 所示路线进行了合成, 然后研究了树脂的结构以及树脂对甜菊甙和绞股蓝皂甙的吸附性能.

一、实 验 部 分

1. 试剂与仪器

(1) 试剂 工业苯乙烯(99%)和工业二乙烯苯(46.7%)使用前经脱阻处理. 氯甲醚使用前重蒸精制. 邻苯二甲酰亚胺由邻苯二甲酸酐制备^[1], 熔点 233—235°C. 对羟基苯乙酮由苯酚经酯化和 Fries 重排两步反应合成, 总收率为 56.6%, 熔点 107—108°C. 甜菊甙由南开大学甜菊糖厂的产品经分步结晶制得, 纯度为 94.8%. 绞股蓝皂甙从绞股蓝植物中提取、分离和纯化. 其它试剂和溶剂均为国产分析纯试剂.

(2) 仪器 红外光谱用 Nicolet 5DX 红外光谱仪测定, 溴化钾压片. 高效液相色谱分析

本文 1990 年 7 月 6 日收到, 1990 年 12 月 12 日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

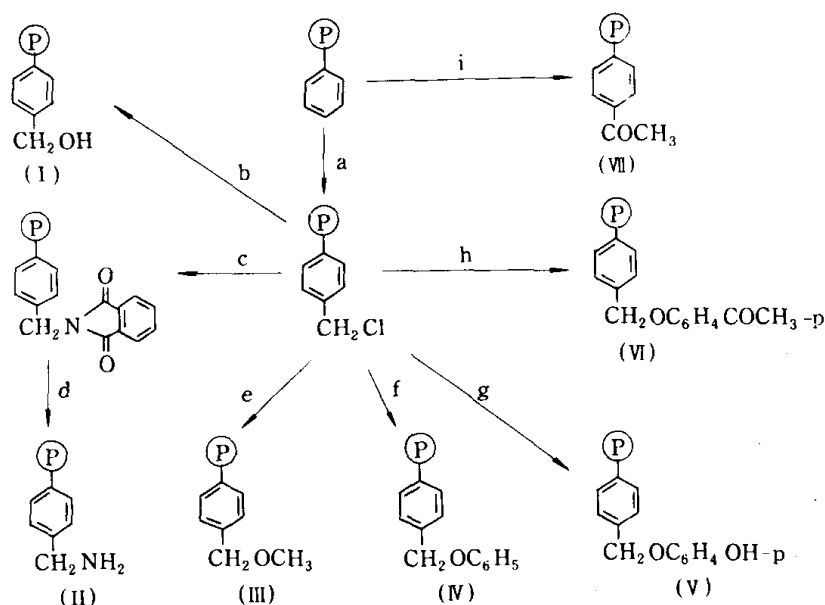


图1 树脂I—VII的合成路线

(Ⓟ表示交联高分子链; a. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$, b. KOH/DMF , c. $\text{KOH}/\text{Phthalimide}/\text{DMF}$, d. $\text{H}_2\text{NNH}_2/\text{EtOH}$, e. $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$, f. $\text{NaOH}/\text{PhOH}/\text{DMF}$, g. $\text{NaOH}/\text{DMF}/\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH-p}$, h. $\text{NaOH}/\text{DMF}/\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3\text{-p}$, i. $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3/\text{PhNO}_2$)

皂甙浓度用 Beckman344 型梯度液相色谱仪, 紫外检测器检测.

2. 树脂合成

(1) 聚合反应和氯甲基化反应 参照文献[2] 方法进行操作.

(2) 羟甲基交联聚苯乙烯(I) 按文献[3] 方法制备.

(3) 氨甲基交联聚苯乙烯(II) 按文献[4] 所描述的程序进行合成.

(4) 甲氧甲基交联聚苯乙烯(III) 氯甲基交联聚苯乙烯在无水甲醇中溶胀 4h, 加氢氧化钾于 50°C 搅拌下反应 20h. 抽滤, 用水洗至中性, 丙酮提取 6h, 干燥得树脂 III.

(5) 苯氧甲基交联聚苯乙烯(IV) 氯甲基交联聚苯乙烯于二甲基甲酰胺(DMF)中溶胀 2h, 加过量苯酚与氢氧化钠, 于 50°C 搅拌反应 18h. 过滤, 依次用 DMF、水洗至中性. 丙酮提取, 真空干燥, 得到树脂 IV. (4-羟基苯氧甲基)交联聚苯乙烯(V)和(4-乙酰基苯氧甲基)交联聚苯乙烯(VI)用类似方法合成.

(6) 乙酰基交联聚苯乙烯(VII) 交联聚苯乙烯于硝基苯中溶胀 2h, 加乙酰氯和无水三氯化铝, 于 50°C 搅拌反应 18h. 加水分解催化剂, 抽滤, 用稀盐酸洗涤, 然后用水洗至中性. 乙醇提取 8h, 真空干燥得树脂 VII.

3. 吸附量测定

(1) 树脂对甜菊甙吸附量的测定 称干燥树脂 0.2—0.25g, 置于 50ml 具塞三角瓶中, 加 20ml 浓度为 8.8926mg/ml 的甜菊甙水-甲醇(50:50)溶液, 于 20°C 振荡 24h. 然后取溶液样品进行 HPLC 分析, 条件为: $15\text{cm} \times 0.46\text{cm}$ I. D. ODS 色谱柱, 75:25 甲醇-水流动相, 流速为 1ml/min , 紫外检测波长为 210nm .

(2) 树脂对绞股蓝皂甙吸附量的测定 称干燥树脂 0.3g 左右, 置于 50ml 具塞三角瓶中, 加 30ml 浓度为 4.4089mg/ml 的绞股蓝皂甙水-甲醇(50:50)溶液. 其余操作同实验 3(1).

二、结果与讨论

1. 树脂I—VII的合成

以汽油为致孔剂,苯乙烯与二乙烯苯经悬浮聚合制备的大孔交联聚苯乙烯,交联度(树脂中纯二乙烯苯单体的重量含量)为10%,树脂珠体的粒度为60—100目。由此树脂制备的氯甲基交联聚苯乙烯,氯含量为3.92mmol/g。在DMF中用氢氧化钾水解氯甲基交联聚苯乙烯,转化率高于90%。邻苯二甲酰亚胺先与氢氧化钾作用生成钾盐,再与氯甲基交联聚苯乙烯反应,得到的树脂经肼解即合成出氨甲基树脂II。在肼解时,加入极性有机溶剂如乙醇和DMF等,可使反应在8h内完成;而不加有机溶剂或加入极性较弱的溶剂如二氧六环,即使反应更长的时间,也难以达到肼解完全。

根据Williamson反应条件,分别使氯甲基交联聚苯乙烯与甲醇钾、苯酚钠、对-苯二酚单钠盐及对-乙酰基苯酚钠反应,合成了树脂III—VI。实验发现,反应时间和反应温度对Williamson反应的转化率具有重要影响。表1结果说明,氯甲基交联聚苯乙烯与对苯二酚单钠盐在DMF中反应时,转化率随时间延长或温度升高而显著增加。但温度高于50℃时,生成的树脂往往因副反应而具有较深的颜色。在较低的温度下进行长时间反应,可得到质量较好的树脂V。

Williamson反应的难易,还取决于所用反应试剂的分子结构和溶剂对氯甲基交联聚苯乙烯的溶胀程度。从表2可以看出,氯甲基树脂与不同的酚钠反应时,试剂的分子体积越小,反应的转化率越高。这是由于分子体积较小的试剂较易向树脂内部扩散之故。但甲醇钾与氯甲基树脂的反应转化率反而较低,其原因在于溶剂甲醇对树脂的溶胀能力较弱,甲醇钾不能达到树脂深层,以致于一部分氯甲基未能参与反应。尽管苯酚钠的分子体积大于甲醇钾,但因DMF良好的溶胀性能,使反应达到了较高的转化率。

表1 氯甲基交联聚苯乙烯与对苯二酚的反应结果

实验编号	反应时间(h)	反应温度(℃)	树脂氯含量 (mmol/g)		M_{Ch}^R * (%)
			反应前	反应后	
1	6	38	3.92	2.88	21.9
2	10	38	3.92	2.21	37.5
3	14	38	3.92	1.71	50.1
4	18	38	3.92	1.06	67.7
5	20	38	3.92	0.90	72.3
6	6	60	3.92	0.97	70.2
7	6	80	3.92	0.66	79.3
8	6	100	3.92	0.33	89.4

* M_{Ch}^R 为氯的摩尔百分转化率,其计算公式及推导见附注。

表2 氯甲基交联聚苯乙烯的Williamson反应结果

反应试剂	催化剂	溶剂	温度(℃)	时间(h)	树脂氯含量 (mmol/g)		M_{Ch}^R (%)
					反应前	反应后	
CH ₃ OH	KOH	CH ₃ OH	50	20	3.92	1.19	70.0
C ₆ H ₅ OH	NaOH	DMF	50	15	3.92	0.33	89.9
4-HOC ₆ H ₄ OH	NaOH	DMF	38	20	3.92	0.90	72.3
4-HOC ₆ H ₄ COCH ₃	NaOH	DMF	50	24	3.92	1.17	63.0

烷基单取代苯的 Friedel-Crafts 酰化反应一般生成邻位取代和对位取代产物的混合物。但使用极性溶剂和过量催化剂在较低温度下反应,则反应产物以对位取代物占优势。为将乙酰基主要引入交联聚苯乙烯的对位,我们以硝基苯做溶剂,使用过量三氯化铝催化剂,使交联聚苯乙烯与乙酰氯反应,合成了树脂 VII,其羰基含量为 2.59mmol/g。

2. 树脂 I—VII 的结构表征

用物理技术和化学方法表征树脂 I—VII 的结构,结果列于表 3 中。从树脂的红外光谱可以看出,各树脂均具有预期的化学结构。由化学方法测定的羟基含量和羰基含量均小于由转化率计算的理论值。这反映了两方面的问题:一是树脂合成过程中有副反应发生,如合成树脂 I 和 V 时的醚交联反应;二是化学方法测功能基含量时,往往大分子反应不能像小分子反应那样进行完全,致使测定结果偏低。

表 3 树脂 I—VII 的结构表征 *

树脂 编号	功能基含量 (mmol/g)	红外特征吸收 $\nu(\text{cm}^{-1})$	堆积密度 (g/ml)	表观密度 (g/ml)	骨架密度 (g/ml)	孔体积 (ml/g)	溶胀比 ^e	
							水	70% 乙醇
I	2.70 ^a	3410.5 (OH)	0.641	0.812	1.13	0.345	1.15	1.46
II	4.77 ^b	3375.0 (NH ₂)	0.668	0.871	1.13	0.260	1.10	1.46
III	2.78 ^c	1092.6 (COC)	0.659	0.765	1.14	0.431	1.00	1.21
IV	2.93 ^c	1239.2 (COC)	0.641	0.993	1.13	0.118	1.00	1.17
V	1.23 ^a	3346.6 (OH)	0.595	0.648	1.25	0.743	1.02	1.29
VI	0.56 ^d	1677.5 (CO)	0.658	0.674	1.21	0.655	1.07	1.24
VII	2.59 ^d	1678.1 (CO)	0.714	1.134	1.48	0.208	1.00	1.14

* 表中 a. 羟基含量用乙酰酐法测定。b. 树脂 II 由氯含量为 6.13mmol/g 的氯甲基交联聚苯乙烯进行合成,氨基含量由 N 分析结果计算得到。c. 功能基含量由转化率 M_n^R 计算。d. 羰基含量用肟化法测定。e. 溶胀比是指树脂溶胀前后的体积比(即:溶胀比 = 溶胀后体积 / 溶胀前体积),按文献[5]方法测定。

观察树脂的外观,其中只有树脂 IV 的规整性较差。而且树脂 IV 的表观密度大而孔体积小,说明氯甲基树脂与苯酚钠反应时,树脂的孔结构发生了一定程度的破坏。相反,树脂 V 的堆积密度和表观密度较小、孔体积较大,反映出氯甲基树脂与对苯二酚反应时,部分对苯二酚的两端羟基均参与了取代反应,形成了新的交联,构成了新的孔结构。这也是树脂 V 羟基含量低的主要原因。

在吸附树脂的实际应用中,树脂的溶胀行为是一项重要的评价内容。树脂吸附皂甙一般在水溶液中进行,而皂甙从树脂上解吸常用甲醇和 70% 乙醇做溶剂。因此,我们参照文献[5]方法测定了树脂 I—VII 在水中的溶胀比和在 70% 乙醇中的溶胀比。实验发现,树脂 I—VII 均能被水润湿,但溶胀比很小,最大者不过 1.15。而在 70% 乙醇中,这些树脂均能产生显著的溶胀。如表 3 所示,树脂溶胀比的大小与树脂的极性具有平行关系。树脂 I, II 和 V 的极性较大,其溶胀比也较大;树脂 IV 和 VII 的极性较小,相应的溶胀比也小。

3. 树脂 I—VII 对皂甙的吸附量

在树脂的吸附实验中,吸附前后溶液的皂甙浓度用高效液相色谱(HPLC)分析,由吸附前后的浓度差计算吸附量。在测样品前,首先测定皂甙的标准溶液,以浓度对峰面积作图,并对数据进行回归分析,得到回归方程。然后在相同条件下测定吸附后的溶液样品。在设计吸附实验时,所选择的皂甙起始浓度与相应的提取液中皂甙浓度相近,希望通过吸附量测定直接评

价树脂的实用性。在一般情况下,中极性树脂从水中吸附弱极性有机物,可在数小时内达到吸附平衡。在实验中,把实验时间定为24h,是为了保证使吸附体系达到充分的平衡。

树脂I—VII对甜菊甙和绞股蓝皂甙的吸附量测定结果分别列于表4和表5中。结果说明,各树脂对两种皂甙的吸附量具有平行关系,二者的大小顺序均为VI>I>VII>V>IV>III>II。尽管吸附量受多种因素制约,但就本类树脂而言,树脂的极性对吸附作用有重要影响。首先,树脂中功能基的极性越大、含量越高,该树脂通过疏水作用吸附皂甙的能力越弱,树脂II

表4 树脂I—VII对甜菊甙的吸附量测定结果*

树脂 编号	树脂 重量 (g)	溶液 体积 ^a (ml)	吸附后溶液的 HPLC 分析			静态 吸附量 ^c (mg/g)
			进样量 (μ l)	峰面积 (mV · s)	浓度 ^b (mg/ml)	
I	0.21930	20.0	10.0	355028	4.9221	362
II	0.25372	20.0	10.0	462813	6.5007	189
III	0.24144	20.0	10.0	433356	6.0693	234
IV	0.20781	20.0	10.0	447027	6.2695	252
V	0.22810	20.0	10.0	383860	5.3443	311
VI	0.21708	20.0	10.0	312687	4.3019	423
VII	0.23949	20.0	10.0	368750	5.1230	315

* 表中a. 起始浓度为8.8926mg/ml (HPLC分析的峰面积为626130)。b. 浓度由工作曲线回归方程计算: 浓度(mg/ml) = $1.4646 \times 10^{-5} \times \text{峰面积} - 0.27766$ ($n=7, r=0.9948$)。c. 吸附量按下式计算:

$$\text{吸附量 (mg/g)} = \frac{(\text{起始浓度} - \text{吸附后浓度}) \times 20}{\text{树脂重量}}$$

表5 树脂I—VII对绞股蓝皂甙的吸附量测定结果*

树脂 编号	树脂 重量 (g)	溶液 体积 ^a (ml)	吸附后溶液的 HPLC 分析			静态 吸附量 ^c (mg/g)
			进样量 (μ l)	峰面积 (mV · s)	浓度 ^b (mg/ml)	
I	0.28763	30.0	20.0	698983	2.5412	195
II	0.29781	30.0	20.0	1345013	4.3972	1.18
III	0.30019	30.0	20.0	926191	3.1767	123
IV	0.30407	30.0	20.0	849522	2.9737	142
V	0.29527	30.0	20.0	814817	2.8740	156
VI	0.31379	30.0	20.0	614960	2.2998	202
VII	0.30047	30.0	20.0	750710	2.6898	172

* 表中a. 起始浓度为4.4089 mg/ml (HPLC分析峰面积为1349102 mV · s)。b. 由工作曲线回归方程计算: 浓度(mg/ml) = $2.8729 \times 10^{-6} \times \text{峰面积} + 0.53310$ ($n=7, r=0.9865$)。c. 吸附量按下式计算:

$$\text{吸附量 (mg/g)} = \frac{(\text{起始浓度} - \text{吸附后浓度}) \times 30}{\text{树脂重量}}$$

的情况正是如此。第二,树脂功能基的极性较小时,也不利于对皂甙的吸附,如树脂III和IV。第三,只有当树脂的极性适中时,才会对皂甙产生良好的吸附作用,树脂V—VII及I均呈现了较大的吸附量。

三、结 论

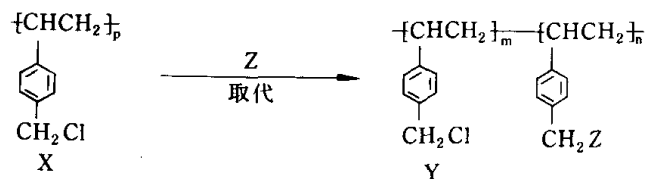
研究说明,通过在交联聚苯乙烯结构上引入极性基团可以改变树脂的亲水性及其吸附能力。但一种吸附树脂的实用价值取决于它的综合性能。如果从水提取液中吸附皂甙成分,吸附树脂至少应具备三个条件:(1)树脂能被水润湿,便于操作;(2)对皂甙有大的吸附量,具有

较高吸附效率; (3)树脂的体积在吸附和解吸时变化不大,以延长树脂的使用寿命和降低对设备的要求. 树脂 II—IV 不能满足第(2)项要求,树脂 I 和 V 在吸附和解吸时体积变化较大,均不符合实际应用要求. 只有树脂 VI 和 VII 基本能满足上述条件. 若能在 VI 和 VII 的基础上进行深入研究,会发现具有实用价值的新型吸附树脂.

附 录

氯的摩尔转化率的计算公式推导:

氯甲基交联聚苯乙烯的氯含量为 x mol/g, 当一部分氯原子与基团 Z 发生取代反应后, 产物树脂的残余氯含量为 y mol/g.



由于 Z 的原子量 w_Z 与氯的原子量 w_{Cl} 不同, 反应前后树脂会发生重量变化. 1g 氯甲基交联聚苯乙烯反应后会生成 $(1+\Delta w)$ 克产物树脂, Δw 为每克原料树脂反应后产生的理论重量增量.

则氯的摩尔转化率为

$$M_{\text{Ch}}^{\text{R}} = \frac{x - (1 + \Delta w) \cdot y}{x} = 1 - \frac{y}{x} - \Delta w \cdot \frac{y}{x} \quad (1)$$

假定没有副反应发生, 反应过程中新引入的 Z 基团和离去的氯原子的摩尔数相等. 则每克树脂发生反应所产生的理论重量增量为

$$\Delta w = x M_{\text{Ch}}^{\text{R}} w_Z - x M_{\text{Ch}}^{\text{R}} w_{\text{Cl}} = x M_{\text{Ch}}^{\text{R}} (w_Z - w_{\text{Cl}}) \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式, 得

$$\begin{aligned} M_{\text{Ch}}^{\text{R}} &= 1 - \frac{y}{x} - x M_{\text{Ch}}^{\text{R}} (w_Z - w_{\text{Cl}}) \cdot \frac{y}{x} \\ &= 1 - \frac{y}{x} - y M_{\text{Cl}}^{\text{R}} (w_Z - w_{\text{Cl}}) \end{aligned} \quad (3)$$

推导得

$$M_{\text{Ch}}^{\text{R}} = \frac{1 - y/x}{1 + y(w_Z - w_{\text{Cl}})} \quad (4)$$

若 x 和 y 均以 mmol/g 为单位, 且 M_{Ch}^{R} 以百分率表示, 则(4)式可转变为

$$M_{\text{Ch}}^{\text{R}} = \frac{1 - y/x}{1 + 10^{-3} \cdot y \cdot (w_Z - w_{\text{Cl}})} \times 100\% \quad (5)$$

根据(5)式可计算表 1 和表 2 中的 M_{Ch}^{R} .

如果 w_Z 和 w_{Cl} 相差不大, 则(5)式可简化为

$$M_{\text{Cl}}^{\text{R}} = \left(1 - \frac{y}{x}\right) \times 100\% \quad (6)$$

参 考 文 献

- [1] 马建标, 化学试剂, **12**(1990), 2: 128.
- [2] 钱庭宝, 离子交换剂应用技术, 天津科学技术出版社, 1984, 28.
- [3] 马建标, 何炳林, 科学通报, **34**(1989), 24: 1874.
- [4] Weinshenker, N. M. et al., *Org. Synth.*, **56**(1977), 95.
- [5] Roe, S. & Sherrington, D. C., *Eur. Polym. J.*, **23**(1987), 3: 195.