

负载碘催化剂聚苯乙烯微粒子的制备^①

赵桂 井泉映 赵宏 郑军伟^②

(苏州大学化学化工学院 江苏省苏州市十梓街 1 号 215006)

摘要 利用聚乙烯吡咯烷酮共聚对聚苯乙烯微球的表面改性进行碘催化剂的固定化, 制备粒径均一、可循环使用的催化剂微粒。红外光谱研究表明, 聚乙烯吡咯烷酮和苯乙烯的共聚, 进入聚苯乙烯聚合链中, 碘的负载主要通过和聚合链中吡咯烷酮基团的配位进行, 由此对吡咯烷酮相关的特征振动产生较大影响。

关键词 红外光谱, 纳米粒子, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚苯乙烯。

中图分类号: O657.33 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2007)04-0536-03

1 前言

质子酸催化有机反应是有机合成的重要反应之一, 但许多的酸性催化剂参与的质子酸催化有机反应存在副反应多、后处理工艺复杂、对反应设备腐蚀严重、对环境污染严重等问题, 并且某些固体酸原料难得、催化效率低、所需反应条件苛刻。因此寻找价廉、高效、反应条件温和的酸性催化剂以及催化剂的固定化成为人们研究的热点^[1]。自碘应用于催化合成氮杂环丙烷以来, 碘作为催化剂在有机合成中的重要作用已引起人们的极大关注^[2-5]。碘催化的有机化学反应具有收率高、反应时间短、选择性高等优点, 因此碘催化有机合成成为近年来较为活跃的研究领域之一。研究表明, 碘作为一种催化剂具有易得、高效、操作简单等优点, 在众多有机合成反应中已显示出较好的应用前景。但是, 目前碘催化剂应用中面临的主要问题是碘不能回收循环利用。本文通过聚乙烯吡咯烷酮与聚苯乙烯共聚形成表面改性微粒, 进而在聚合物微粒上固定碘催化剂。

2 实验部分

2.1 试剂

聚乙烯吡咯烷酮、苯乙烯和 CPA(过硫酸铵)均购自(比利时百灵威公司)。其他试剂均为分析纯。

2.2 聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮粒子的制备和碘催化剂负载

在四口瓶中将一定量的聚乙烯吡咯烷酮和苯乙烯加入到乙醇与水的混合介质中搅拌溶解, 冷凝回流, 当温度升到 30℃后加入引发剂 CPA, 在氮气保护下升温到 78℃, 搅拌速度保持在每分钟 300 转, 反应 24h 的聚合物溶胶。在三口瓶中加入一定量的聚苯乙烯/聚乙烯吡咯烷酮的粒子、碘化钾和碘, 置于水浴锅上加热, 温度保持在 50℃左右, 搅拌 4h, 制得催化剂负载聚苯乙烯-聚乙烯吡咯

① 国家自然科学基金资助项目(20473056)和江苏省高校重点基金(BK2006048)

② 联系人: 电话: (0512) 65880362; E-mail: jwzheng@suda.edu.cn

作者简介: 赵桂(1982—), 男, 江苏省盐城市, 硕士研究生, 主要从事有机合成和拉曼光谱研究。

收稿日期: 2007-04-02; 接受日期: 2007-04-16

烷酮粒子。

2.3 仪器

红外光谱在 360 傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)上测定。催化剂形貌由 Hitachi S-570 扫描电镜(日本日立公司)测定。

3 结论与讨论

3.1 聚合物微球的 SEM 图

图 1 所示为铺展在玻璃表面的聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮粒子的 SEM 图。由图可见,所有粒子十分均一,粒径约为 $1.25\mu\text{m}$,且分散性较好。实验发现,微球的粒径受诸多因素影响。引发剂加入量增加,微球粒径也相应逐渐变大,但超过一定浓度,则微球的粒径不再均一而不能得到单分散的微球。增加反应体系 PVP 的量,微球的粒径则有减小的趋势。

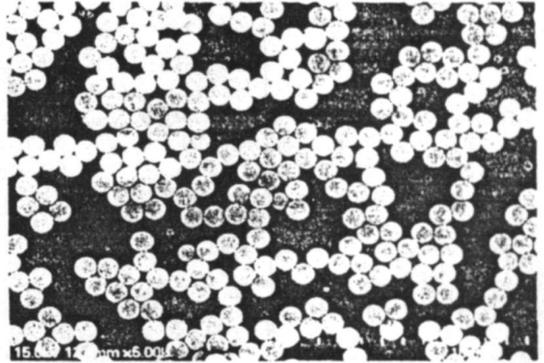


图 1 聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮粒子的 SEM 图

3.2 红外光谱

聚苯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮微粒和负载碘聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮-碘微粒的红外光谱图比较示于图 2。由图 2a 可见,聚乙烯苯的苯环骨架振动谱峰出现在 $1604.5, 1496.5, 1450\text{cm}^{-1}$ 处, $3024.5, 3059.3$ 和 3077.7cm^{-1} 的谱峰则为苯环 C—H 伸缩振动谱峰,位于低频区 755.8 和 698.6 的两个强吸收谱峰为苯环一元取代的特征峰。聚乙烯吡咯烷酮的特征谱峰出现在 1660.9cm^{-1} , 为内酰胺的羰基变形振动峰(图 2b)。聚苯乙烯和聚乙烯吡咯烷酮的这些特征振动谱峰均可在聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮微粒的红外光谱图中(图 2c)被观察到,但一些谱峰发生了明显的位移,苯环的特征振动谱峰分别出现在 1493.6 和 1453.4cm^{-1} , 同时低频区特征谱峰分别位于 757.1 和 698.7cm^{-1} 。在聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮微粒中,来自吡咯烷酮的内酰胺的羰基变形振动峰则位于 1660.3cm^{-1} 。这些结果清楚地表明聚乙烯吡咯烷酮确实已被结合进入了聚苯乙烯聚合链而形成共聚结构。

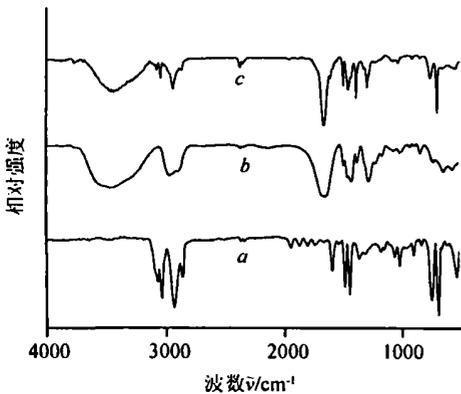


图 2 聚苯乙烯(a)、聚乙烯吡咯烷酮(b)和聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮微粒(c)红外光谱图

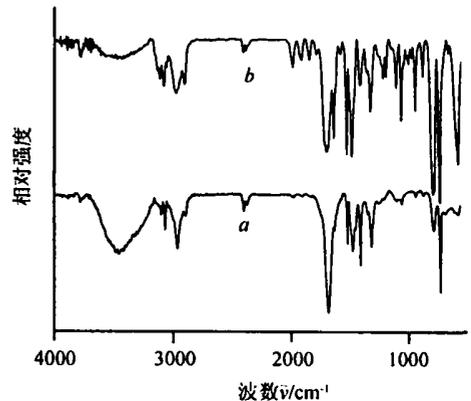


图 3 聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮微粒负载碘催化剂前(a)后(b)的红外光谱图

当聚苯乙烯-聚乙烯吡咯烷酮微粒负载碘催化剂后,红外谱图发生了明显变化,如图 3 所示。吡咯烷酮的内酰胺的羰基变形振动峰从 1660.3cm^{-1} 位移至 1665.9cm^{-1} , 同时相对于苯环振动谱峰,吡咯烷酮的相对强度明显降低。这些谱峰的变化与碘和共聚物链的相互作用有关。碘的负载是通过 I_3^- 离子与聚合链中吡咯烷酮配位进行的,这可能是直接导致内酰胺的羰基振动峰的位移和谱峰强度变化的主要原因。

参考文献

- [1] Briand L E, Baronetti G T, Thomas H J. The State of the Art on Wells-Dawson Heteropoly-Compounds A Review of Their Properties and Applications[J]. *Appl. Catal. A: General*, 2003, **256**: 37—50.
- [2] Harmer M A, Sun Q. Solid Acid Catalysis Using Ion-Exchange Resins[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **221**: 45—62.
- [3] More S V, Sastry M N V *et al.* Molecular Iodine: A Powerful Catalyst for the Easy and Efficient Synthesis of Quinoxalines[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**: 6345—6348.
- [4] Cataldo F. Iodine: A Ring Opening Polymerization Catalyst for Tetrahydrofuran[J]. *Eur. Polym. J.*, 1996, **32**: 1297—1302.
- [5] Phukan P. Iodine As An Extremely Powerful Catalyst for The Acetylation of Alcohols Under Solvent-Free Conditions[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**: 4785—4787.

Preparation of Iodine-Loaded Polyvinylpyrrolidone/ Polystyrene Spherical Catalyst

ZHAO Cui JING Quan-Ying ZHAO Hong ZHENG Jun-Wei
(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215006, P. R. China)

Abstract Surface property of polystyrene particles was modified with copolymerized polyvinylpyrrolidone, and a uniform and recyclable iodine catalyst particles were prepared by loading iodine onto the copolymer particles. IR spectral characterization indicates that the polyvinylpyrrolidone was incorporated into the polymer chain of the polystyrene. The Loading of iodine molecules was achieved by the interaction with pyrrolidone residues, which leads to a significant spectral change of the pyrrolidone group.

Key words IR Spectroscopy, Nanoparticle, Polyvinylpyrrolidone, Polystyrene.

这真是令人啼笑皆非——重大发明创造被视为“旧货”!

欢迎作者将被退稿佳作, 再投本刊

在 20 世纪的科技成就中,激光可算是重大发明创造之一。第一台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见《邮票上的科学家——佼佼者之路》中之 M4)研制出来的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文,理由是:这是微波激射物理学方面的文章,对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着,梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志,这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来,梅曼被列入美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训,本刊收到的论文,即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突,只要是言之有理,也给予发表。因为“仁者见之谓之仁,智者见之谓之智”(《周易·系辞上》),不同人从不同角度看问题,难免不同。我们欢迎作者将被退稿佳作,再投本刊。

《光谱实验室》编辑部