

# $\alpha$ -甲基丙烯酸甲酯-二乙烯苯共聚体 碱性水解反应的研究\*

张全兴 刘永勋 施荣富 朱孝伦

伍兆敏\*\* 何炳林

(南开大学 化学系)

## 摘 要

本文合成 3  $\alpha$ -甲基丙烯酸甲酯-二乙烯苯大孔共聚体 (MMA-DVB), 研究了诸因素对碱性水解反应的影响. 结果表明, 以 10—100% 糖醇为溶胀剂, 以 60% NaOH 热水溶液为水解剂, 在 150°C 反应 4—10 小时, 酯基水解率可达 90—95%. 制得的弱酸离子交换树脂, 其交换容量为 9 meq/g. 树脂机械强度良好.

三十多年前, Hale<sup>[1]</sup> 和 Sekino<sup>[2]</sup> 等曾采用本体聚合方法制备了块状的  $\alpha$ -甲基丙烯酸-二乙烯苯 (MAA-DVB) 弱酸树脂. 嗣后, 何炳林等<sup>[3,4]</sup> 对  $\alpha$ -甲基丙烯酸甲酯-二乙烯苯共聚体 (MMA-DVB) 的合成及其水解反应进行了研究. 制得珠状的 MAA-DVB 弱酸树脂.

MMA-DVB 共聚体的水解反应较难进行, 一般酯基水解率较低. Janos<sup>[5]</sup> 指出在高压下进行水解反应, 可以提高酯基水解率. 我们曾以苯乙酮和正庚醇为溶胀剂, 在常压下, 使共聚体水解, 酯基水解率较高, 但试剂昂贵. 为寻求简便的合成方法制备交换量较高 (即酯基水解率较高)、机械性能较好的大孔弱酸离子交换树脂, 本文对 MMA-DVB 大孔共聚体的合成及其水解反应进行了研究, 取得了较好的结果.

## 实 验 部 分

### 1. MMA-DVB 大孔共聚体的制备

$\alpha$ -甲基丙烯酸甲酯和二乙烯苯在致孔剂的存在下, 采用悬浮共聚法制得 MMA-DVB 大孔共聚体<sup>[6]</sup>, 其组成及性能见表 1、2.

在三口瓶中, 将 10 克干燥的 MMA-DVB 共聚体用 20 克溶胀剂浸泡过夜. 在 80°C 加入 60% 的 NaOH 热水溶液 50 克. 在搅拌中用分水器除去水和甲醇. 在 150°C 回流 4—15 小时. 然后冷却至 100°C, 用自来水冲洗后, 用蒸馏水洗滌, 抽滤晾干. 最后在索

\* 1983年1月27日收到.

\*\* 为本校化学系78届毕业生.

氏提取器中,用工业酒精提取 4—8 小时,得到 MAA-DVB 大孔弱酸树脂,其性能见表 1、2。

## 结果与讨论

MMA-DVB 大孔共聚体的碱性水解反应,不仅与其组成与结构有关,而且反应条件对共聚体的水解程度及制得的 MAA-DVB 弱酸交换树脂的性能也有显著影响。有关影响反应因素分别讨论如后。

### 1. 共聚体的组成和结构对水解反应的影响

#### (1) 致孔剂的影响

由表 1 可知,以 200 号汽油或煤油为致孔剂的共聚体的水解反应效果较好,酯基水解率较高,而液腊、固腊效果较差,这是由于后者在 10% 的糠醇水溶液中的毛细孔作用和溶胀性较差的缘故。

表 1 致孔剂对共聚体和树脂性能的影响\*

编号	致孔剂		共聚体外形和强度	树脂性能***	
	名称	用量** (克)		交换容量 (mcq/g)	水解率 (%)
1	200 号汽油	20	球形规整,手感强度良好	3.26	33
2	200 号汽油	40	球形规整,手感强度良好	9.22	93
3	200 号汽油	60	球形规整,手感强度良好	8.65	87
4	200 号汽油	80	手感强度较差、易破碎	—	—
5	200 号汽油	100	手感强度较差、易破碎	—	—
6	120 号汽油	60	手感强度较差、易破碎	—	—
7	煤油	40	球形规整,手感强度好	7.70	77
8	液体石腊	20	球形规整,手感强度好	2.51	25
9	固体石腊	15	球形规整,手感强度好	4.13	41
10	液腊+甲苯	20+40	球形规整,手感强度好	3.01	30

\* 所有树脂交联度为 6%, 二乙烯苯含量为 48%; \*\* 每 100 克单体所用致孔剂; \*\*\* 水解反应条件为: 10% 糠醇水溶液为溶胀剂, 60% NaOH 热水溶液中 150°C 反应 9 小时。

当 200 号汽油用量较小时,共聚体接近于凝胶态,孔径与比表面都很小,水解反应不易进行。当 200 号汽油用量过多时,共聚体的机械强度较差,因此汽油用量为单体重量的 40—60% 时较好。

#### (2) 交联度的影响

由表 2 可知,随交联度增加,大孔共聚体在糠醇中的溶胀性能降低,机械强度增高,比表面增大,平均孔径减小。制得的交换树脂性能也随交联度而有规律性变化。交联度增加,交换容量降低,酯基水解率基本稳定,甚至略有提高。这是因为比表面增大,有利于水解剂在共聚体内部的扩散和水解反应进行。为制备交换量较高,机械强度较好的 MAA-DVB 树脂,选用 6—10% 的交联度为宜。

### 2. 溶胀剂的影响

溶胀剂的影响可以从表 3 看出,分子量较大的醇类容易通过毛细孔作用,进入共聚体

表 2 交联度对共聚体和树脂性能的影响\*

编号	交联度 (%)	共聚体的性能				树脂的性能**			
		在糠醇中的溶胀性能 (ml/g)	外形和强度	比表面 (m <sup>2</sup> /g)	平均孔径 (Å)	交换容量 (meq/g)	水解率 (%)	比表面 (m <sup>2</sup> /g)	外形和强度***
1	2	3.3	有部分破碎, 手感强度差	—	—	9.93	90	—	非球形、手感强度差
2	4	4.5	球形规整, 手感强度较好	—	—	9.80	93	—	不规则球状球体, 手感强度较差
3	6	3.8	球形规整, 手感强度好	8.8	1300	9.11	91	9.2	球状珠体, 手感强度较好
4	8	3.5	球形规整, 手感强度好	11.3	950	8.81	94	11.6	球状珠体, 手感强度较好
5	10	3.4	球形规整, 手感强度好	14.3	750	8.41	95	17.7	球状珠体, 手感强度较好
6	12	3.2	球形规整, 手感强度好	25.8	480	7.94	95	22.1	球状珠体, 手感强度较好

\* 表中各共聚体的致孔剂为 200 号汽油, 每 100 克单体加入 60 克; \*\* 水解反应同表 1; \*\*\* 用生物显微镜放大 150 倍观察。

表 3 不同溶胀剂对共聚体水解反应的影响\*

编号	树脂性能		交换容量 (meq/g)	水解率 (%)
	溶胀剂			
1	乙醇		2.84	29
2	异丙醇		1.69	17
3	正丁醇		7.08	71
4	正戊醇		8.39	84
5	正辛醇		8.66	87
6	糖醇		8.84	89
7	苯乙酮		2.04	21

\* 共聚体交联度为 6%, 以 60% NaOH 热水溶液为水解剂, 反应 9 小时。

表 4 糠醇水溶液浓度对共聚体水解反应的影响\*

编号	树脂性能		交换容量 (meq/g)	水解率 (%)
	糠醇的浓度 (%)			
1	5		4.85	49
2	10		8.65	87
3	20		8.82	89
4	30		8.96	90
5	40		9.01	91
6	50		9.15	92
7	80		9.27	93
8	100		9.11	91

\* 共聚体的交联度及水解反应条件同表 3。

内,共聚体较好地溶胀,使水解剂顺利地扩散到共聚体内进行水解反应. 而苯乙酮等对共聚体的溶胀性能较差,故水解反应比较困难. 因此,溶胀剂的性质对共聚体的水解反应产生重大的影响.

以不同用量的糠醇为溶胀剂,共聚体的水解反应结果见表 4. 由表 4 可见随糠醇浓度的增加,树脂的交换容量和酯基水解率亦相应提高.

### 3. 水解试剂的影响

以苯乙酮或糠醇为溶胀剂,以 KOH 的不同醇溶液及不同浓度的 NaOH 热水溶液为水解剂,其水解反应结果如图 5 所示. 可以看出在 KOH 醇溶液水解体系中,水解率随醇类分子量增大而提高;在 NaOH 水溶液体系中,水解率随 NaOH 浓度增大而提高.

表 5 不同水解剂对共聚体水解反应的影响\*

编号	溶胀剂	水解试剂	反应温度 (°C)	交换容量 (meq/g)	水解率 (%)
1	苯乙酮	30% KOH 乙醇溶液	回流温度	2.84	29
2	苯乙酮	30% KOH 异丙醇溶液	回流温度	2.97	30
3	苯乙酮	30% KOH 正丁醇溶液	回流温度	6.18	62
4	苯乙酮	30% KOH 糠醇溶液	回流温度	8.68	87
5	糠醇	20% NaOH 热水溶液	110—114	0.88	9
6	糠醇	30% NaOH 热水溶液	118—120	4.40	44
7	糠醇	40% NaOH 热水溶液	120—126	6.47	65
8	糠醇	50% NaOH 热水溶液	128—130	7.95	80
9	糠醇	60% NaOH 热水溶液	150	9.11	91

\* 交联度为 6%, 反应 9 小时.

### 4. 温度对水解反应的影响

由表 6 及表 5 可知,共聚体的酯基水解率随反应温度升而增大. 当达到 150°C 左右时,酯基间很容易脱去醇分子形成酸酐,然后水解成羧醇离子,制得 MAA-DVB 交换树脂. 本文的实验结果与 Glavis<sup>[7]</sup> 的设想是吻合的.

表 6 温度对水解反应的影响\*

编号	溶胀剂	水解试剂	反应温度 (°C)	交换容量 (meq/g)	水解率 (%)
1	苯乙酮	30% KOH 糠醇溶液	130—134	6.06	61
2	苯乙酮	30% KOH 糠醇溶液	150 左右	8.68	87
3	糠醇	60% NaOH 热水溶液	130—134	8.54	86
4	糠醇	60% NaOH 热水溶液	150 左右	9.11	91

\* 交联度为 6%, 反应 9 小时.

### 5. 时间对水解反应的影响

由图 1 可见, MMA-DVB 大孔共聚体在溶胀剂和水解剂存在下,在 150°C 反应 4 小时,水解率可达 91%. 延长反应时间,水解率不再提高. 树脂机械强度反而下降. 共聚体的水解反应一般控制在 4—10 小时为宜.

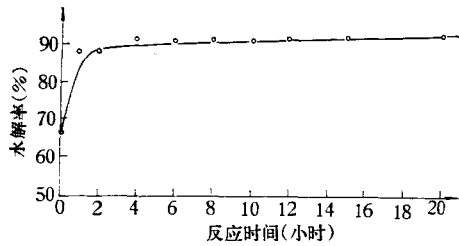


图1 反应时间对共聚酯碱水解率的影响  
60%NaOH 热水溶液, 150°C, 当达到 150°C 后开始计算时间

## 6. 大孔 MAA-DVB 弱酸树脂的主要性能

通过上述水解反应制得的 MAA-DVB 大孔弱酸树脂的主要性能及按文献[8]测定的耐压性能见表7。由表7可见,其交换容量接近美国 Amberlite IRC-50 型树脂,膨胀系数( $H^+ \rightarrow Na^+$ )较小,但耐压性能较低,比表面与平均孔径较好,说明两者主要性能是接近的。

表7 大孔弱酸树脂主要性能比较

树脂性能 名称	交换容量 (meq/g)	膨胀系数 ( $H^+ \rightarrow Na^+$ %)	比表面 (%)	平均孔径 (Å)	耐 压 性 能	
					树脂(氢型)颗 粒直径(mm)	树脂承受最大压力 的平均值(g)
MAA-DVB 树脂	9.27	50—60	9	1300	0.35	500
Amberlite IRC-50	10	75—100	2	800	0.35	900

水解反应虽在高温和浓碱溶液中进行,但只要控制适当的反应条件,仍可制备交换容量较高和机械性能较好的大孔弱酸离子交换树脂。

致谢 本文得到本系周勤馨、李连荣、朱常英和王建英同志的帮助,谨此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Hale, D. K. and Reichenberge, D., *Disc. Faraday Soc.* 1949, 7, 79.
- [2] Sekino, M., Hirao, K. and Kohno, K., *Repts. Res. arch. Lab. Asahi GLASS Co.*, 1951, 1, 333.
- [3] 何炳林等,化学学报, 1958, 24(1), 36.
- [4] 何炳林等,南开大学学报(自然科学), 1964, 5(3), 115.
- [5] Janos, A. M., *Hung.* 149973, 1963. *Chem. Abst.*, 1963, 59, 10312c.
- [6] 南开大学化工厂, D151 弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂生产工艺规程, 1977.
- [7] Glavis, F. J., *J. Polym. Sci.*, 1959, 36(130), 547.
- [8] 何炳林等,高等化学学报, 专刊, 1982, 136.
- [9] 化工部晨光化学工业研究院编印,国内外离子交换树脂产品汇编, 1980.

## INVESTIGATION OF HYDROLYTIC REACTION OF $\alpha$ -METHYL METHACRYLATE-DIVINYLBENZENE COPOLYMER

Zhang Quanxing, Liu Yongxun, Shi Rongfu, Zhu Xiaolun,

Wu Zhaomin and Ho Binglin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

### ABSTRACT

The macroreticular copolymer of  $\alpha$ -methyl methacrylate-divinylbenzene with high strength was prepared under various conditions.

It was found that the extent of hydrolytic reactions was influenced by the reaction conditions, such as the swelling agents, hydrolytic agents, reaction temperatures, reaction time and structure of the copolymers etc.

A weakly acidic cation exchange resin of exchange capacity 9 meq/g was obtained by the hydrolysis of a copolymer of  $\alpha$ -methyl methacrylate-divinylbenzene swollen in 10—100% of furfuryl alcohol with a hot 60% sodium hydroxide solution at 150°C for 4—10 hours. The copolymer was made by the suspension polymerization of 87.5—79.2% of methyl methacrylate and 6—10% of divinylbenzene (48% purity) with 40—60% (based on monomers) of # 200 petrol as porogenic agent. The percentage of hydrolysis of the copolymer was 90—95%. The cation exchange resin thus prepared possessed good mechanical property and its principal properties is closed to that of the Amberlite IRC-50 made by Rohm and Haas company of the United States.

Weakly acidic cation exchange resin was prepared by the hydrolytic reaction of the MMA-DVB macroreticular copolymer. The extent of hydrolysis of the ester was 90—95% and was influenced by the reaction conditions. The capacity of the resin was about 9 meq/g. The mechanical strength of the beads is good. The principal properties of the resin are closed to that of the Amberlite IRC-50 made by Rohm and Haas company of the United States.