

· 研究简报 ·

## 丙烯腈系大孔螯合树脂的合成及研究

### I. 大孔 PSA 树脂的制备及结构研究\*

李彦锋 王怀奎

(兰州大学化学系,兰州)

**关键词** 大孔树脂、丙烯腈系树脂、螯合树脂、丙烯腈共聚物、高分子致孔剂

氰基树脂是氮配位及氮氧协同配位型螯合树脂的重要母体之一<sup>[1,4]</sup>,也可制备专一性吸附树脂和弱酸树脂<sup>[5,6]</sup>,故丙烯腈系大孔树脂的合成及结构研究具有一定的理论与实际意义.线型高分子致孔时可得更大孔径的树脂<sup>[7,8]</sup>,但因丙烯腈(AN)的沉淀聚合特性,聚丙烯腈(PAN)不能用于丙烯腈系树脂的致孔.本文选用线型聚苯乙烯(PS)、PS-环己烷混合体为致孔剂,其PS是由一定转化率( $\alpha\%$ )的苯乙烯(St)预聚体(PPS)提供, $\bar{M}_n$ 为 $7-9 \times 10^4$ .由PPS中的St与交联剂二乙烯基苯(DVB)一起和AN悬浮共聚,得AN-St-DVB共聚小球(PSA树脂),经甲苯提取出PS等致孔剂后得大孔PSA树脂.

#### 1. 树脂合成

PPS与AN按1:4、1:5、1:6的重量比混合,加入DVB组成单体相,BPO为引发剂;水/油比为3.5—5,水中加入~15%的无机盐及~10%的明胶溶液组成分散相.于60—80°C内分段聚合4小时后,过滤、洗涤、干燥并提取.树脂编号PSA<sub>y,z</sub> × B中,B为交联度;z为 $\alpha\%$ 值,后接c表示有环己烷加入;y为重量比,1 → 1:4, 2 → 1:5, 3 → 1:6;0为间隔数字.

#### 2. 树脂性能测试

用Philips EM400T分析电镜做扫描电镜(SEM)测试,并进行统计分析计算<sup>[9]</sup>;用常规法(BET与比重瓶法)测定和按文献[10]计算孔结构参数;用克氏法测定含氮量(N%).

#### 3. 结果与讨论

(1)树脂的共聚组成及TG分析 表1为PSA树脂的N%.而由N%计算的树脂中丙烯腈链节含量(AN%)为60—70%左右,与原料配比的AN投入量(约60—75%)较相符.因配比中PPS的量是固定的,且PPS与AN的重量比也有一定值,所以 $\alpha\%$ 值的大小和DVB加入量便影响AN%值的变化. $\alpha\%$ 值增大,单体相中AN量相对增大,有利于提高AN%;但 $\alpha\%$ 值太大时,须提高DVB量来改善单体相的相容性,使单体相中AN量相对降低,也降低了AN%值.若加入可改善其相容性的环己烷

\* 1988年12月27日收到;甘肃省中青年科技基金资助项目.

表 1 大孔 PSA 树脂的 N%

PSA-	1030×5	1036×10	2030×5	2032×10	2071×15	2054c×10	3036×5	3032×10
N(%)	15.9	15.5	17.4	17.6	16.2	18.1	19.4	17.4
AN(%)	60.0	58.8	65.7	66.0	61.5	68.5	73.5	65.7

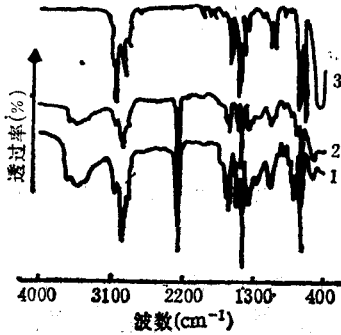


图 1 PSA 树脂的 FT-IR 谱

1, 提取前; 2, 提取后; 3, 提取物.

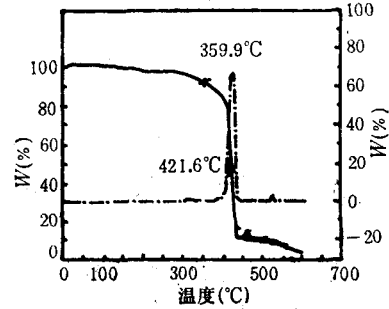


图 2 PSA 树脂的 TG-DTG 曲线

样重: 8.24mg; 升温速度 100°C/min; 空气中.

则不需增多 DVB, 单体相中 AN 量会保持不变, 故树脂  $PSA_{2054c} \times 10$  的 AN% 值并未因  $\alpha\%$  值较大而下降.

图 1 为 PSA 树脂提取前后及提取物的 FT-IR 谱. 树脂 FT-IR 谱表明了 AN-St-DVB 三元共聚物的结构特征. 图 2 为 PSA 树脂的 TG-DTG 曲线, 其热分解过程类似于 PAN<sup>[11]</sup>, 具有较好的热稳定性.

(2) 树脂的形态结构 图 3 为一组大孔 PSA 树脂的剖面 SEM 照片. PS 致孔时 (照片 1—7), 随着  $\alpha\%$  值的增加, 树脂渐具明显的胶粒状形态结构, 孔结构分布趋于均匀; 在  $\alpha\%$  值相近时, 低交联树脂因提取 PS 过程中的孔塌陷作用<sup>[12]</sup>, 使树脂呈现照片

表 2 PSA 树脂的孔结构参数

树脂编号	常 规 法 结 果			SEM 统计结果	
	$V(\text{cm}^3/\text{g})$	$S(\text{m}^2/\text{g})$	$\bar{r} \times 10^{-4}(\text{\AA})$	$\bar{r} \times 10^{-4}(\text{\AA})$	$\bar{p}$
PSA <sub>1011</sub> × 5	0.031	0.066	0.939		
PSA <sub>1025</sub> × 5	0.072	0.168	0.857		
PSA <sub>1030</sub> × 5	0.134	0.154	1.740	2.047	0.075
PSA <sub>1023</sub> × 10	0.555	0.939	1.182		
PSA <sub>1036</sub> × 10	0.114	3.487	0.065	3.695	0.231
PSA <sub>2030</sub> × 5	0.029	0.531	0.109	1.528	0.108
PSA <sub>2032</sub> × 10	0.108	0.449	0.481		
PSA <sub>2044</sub> × 10	0.020	1.058	0.042		
PSA <sub>2071</sub> × 15				5.565	0.197
PSA <sub>2030C</sub> × 10				3.857	0.257
PSA <sub>2054C</sub> × 10				6.321	0.198
PSA <sub>3028</sub> × 5	0.109	1.037	0.210		
PSA <sub>3032</sub> × 10	0.100	0.500	0.400		
PSA <sub>3030</sub> × 5	0.042	0.030	2.800		

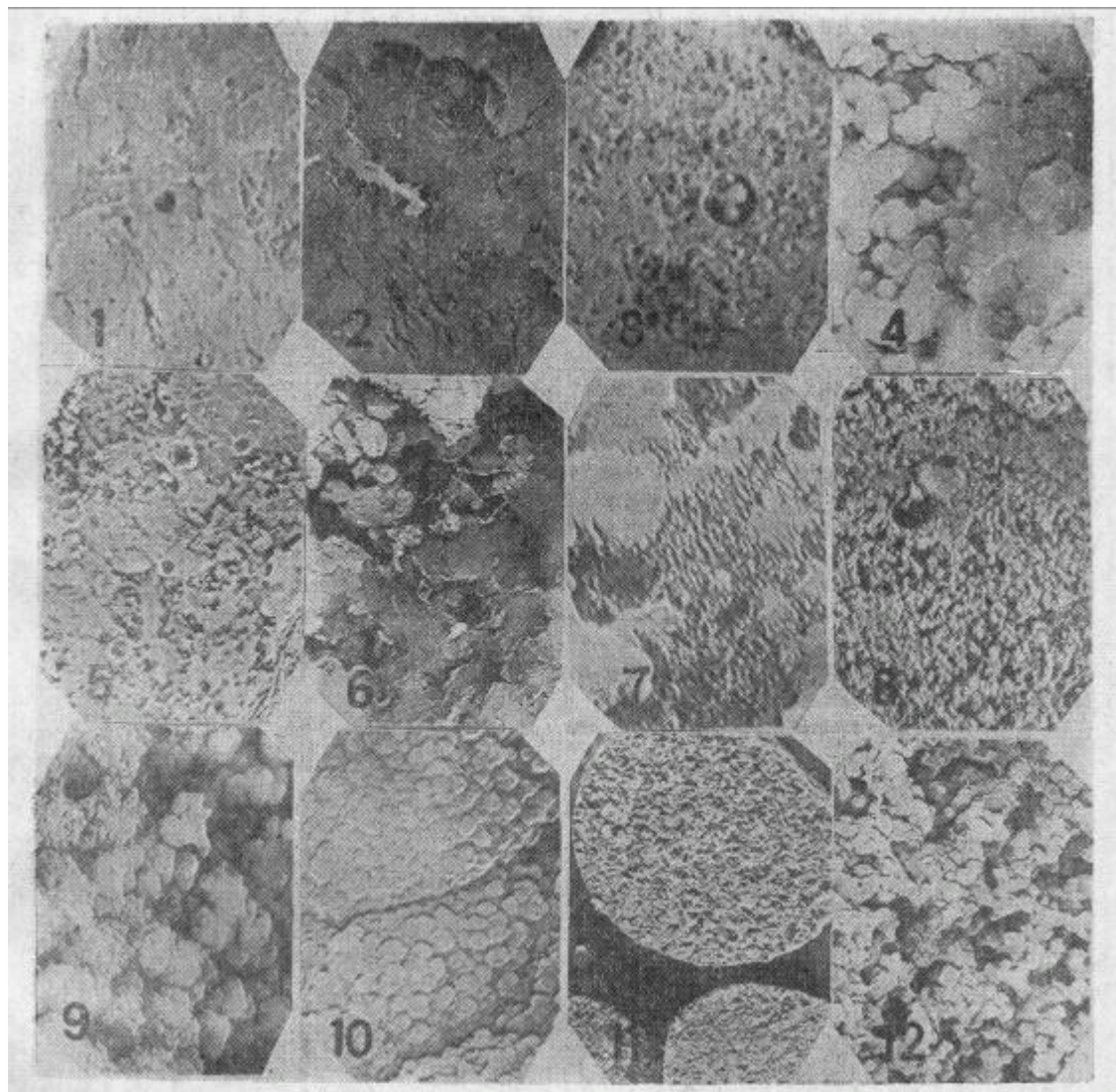


图3 大孔 PSA 树脂的 SEM 照片

版面说明 PSA<sub>1030</sub> × 5: 1(100 ×), 2(800 ×); PSA<sub>1036</sub> × 10: 3(100 ×), 4(800 ×);  
 PSA<sub>2071</sub> × 15: 5(100 ×), 6(800 ×), 7(12500 ×); PSA<sub>2054C</sub> × 10: 8(100 ×),  
 9(800 ×), 10(12500 ×); PSA<sub>2030C</sub> × 10: 11(100 ×), 12(800 ×).

2 所示的胶片状形态结构。而当 PS-环己烷协同致孔时 (照片 8—12), 100 × 照片就呈现出均匀且密集的微观结构, 800 × 照片表明仍属胶粒状形态结构。这种孔结构的均匀分布, 应是环己烷协同作用的贡献: 其溶剂效应使 PS 在单体相及液滴聚合体中的分布较均匀, 其致孔作用又可弥补 PS 致孔剂的不足。说明高分子-小分子协同致孔机制与它们单独致孔机制并不相同<sup>[8,13]</sup>。此外, 12500 × 的高倍放大照片表明中孔及微孔区亦为胶粒状结构。

(3) 树脂的孔结构 表 2 为 PSA 树脂的孔结构参数。常规法结果表明, 树脂 PSA 系列的比表面 (S)、孔隙 (V) 及平均孔径 ( $\bar{r}$ ) 可随  $\alpha\%$  值的增大而相应增大, 但因原

料配比中 AN 量较大时会降低树脂的  $V^{[7]}$ , 所以不同原料配比中 AN 量增大、或同一配比中  $\alpha\%$  值较大时, 则所得树脂的  $V$  相应变小, 并影响到  $S$  与  $\bar{r}$  值的变化。对于 SEM 统计结果, 孔度 ( $\bar{p}$ ) 及  $\bar{r}$  也随  $\alpha\%$  值的增加而增大。但是, 因为 SEM 统计结果只涉及大孔区本身的平均, 故  $\bar{r}$  值与全部孔区平均的常规法结果有较大差异。

**致谢** 本文孔结构参数与 SEM 测试, 分别得到南开大学孙君坦教授、郭贤权副教授等人, 兰州大学电镜室高金城、李柏年等同志的热情帮助, 在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Co'ella, M. B., Siggia, S., and Barnes, R. M., *Anal. Chem.*, **1980**, (6), 967.
- [2] 江川博明, 原田日路史, 野中敬正, 日本化学会志(日), **1980**, (11), 1767.
- [3] Vernon, F., *Pure & Appl. Chem.*, **1982**, 54(11), 2151.
- [4] 苏致兴、曹德棣、张志诚, 离子交换与吸附, **1988**, 4(6), 454.
- [5] 何炳林, 中国化学会第三届离子交换与吸附科学技术讨论会预印集(宁波), **1987**, p<sub>1</sub>.
- [6] 马俊山、刘桂林、薛凤娟, 中国化学会第三届离子交换与吸附科学技术讨论会预印集(宁波), **1987**, P<sub>181</sub>.
- [7] 何炳林、张政朴、钱庭宝、史作清、郭贤权、陈洪彬, 高分子通讯, **1983**, (5), 351.
- [8] 周朝华、张伯科, 全国第二次离子交换与吸附科学技术讨论会预印集(泉州), **1986**, P<sub>196</sub>.
- [9] Pelzbauer, Z. and Forst, V., *Coll. Czechoslov., Chem. Commun.*, **1966**, 31, 2338.
- [10] 何炳林、史作清, 离子交换与吸附, **1987**, 3(3), 44.
- [11] 陈镜泓、李传儒, “热分析及其应用”, 科学出版社, 北京, **1985**, 148.
- [12] 杨志欣、郭贤权、何炳林, 离子交换与吸附, **1989**, 5(1), 29.
- [13] Kun, K. A. and Kunin R., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **1968**, 6, 2689.

## STUDIES ON THE MACRORETICULAR CHELATE RESINS

—Study on the Structure for Macroreticular PSA Resins of  
Acrylonitrile System and Their Preparation

LI Yanfeng and WANG Huaikui

(*Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou*)

### ABSTRACT

The macroreticular acrylonitrile-styrene-divinylbenzene copolymers (MR-PSA resins) have been synthesized successfully by the suspension polymerization, using the linear polystyrene (PS), linear pre-polystyrene (PPS) and mixture of PPS-cyclohexane as pore-creating agents. The morphological structure and porous structure of the MR-PSA resins have been studied by using scanning electron microscopy (SEM), BET method and density-bottle method. From the micrography and porous-parameters of the MR-PSA resins, we found: When the crosslinking degree is same, the morphological structure of the MR-PSA resins change from "gel-flake" into "gel-granule" with the increasing of the content of polymeric pore-creating agents applied, and their porous structures are improved in the meantime. The morphological structure and porous structure of the MR-PSA resins are also dependent on the sort of polymeric pore-creating system, PPS-cyclohexane is the best in the three sorts of polymeric pore-creating system used. The copolymeric compositions and other properties of the MR-PSA resins have been studied by the FT-IR, TG-DTG and Kjeldahod's method.

**Key words** Macroreticular resin, Chelate resin, Acrylonitrile-resin, Acrylonitrile-copolymer, Polymeric pore-creating agent