

## 四氯化碳存在下大孔苯乙烯-二乙烯苯 共聚物的后交联反应\*

曹志农 韦 嘉 严 俊\*\*

(华东师范大学化学系 上海 200062)

**摘 要** 对在四氯化碳存在下,大孔 St-DVB 共聚物以三氯化铝为催化剂的后交联反应进行了研究.结果表明,起始共聚物的合成条件,包括交联剂 DVB 的用量,致孔剂的性质及其与单体的配比,对后交联产物的孔结构有重要影响.以良溶剂甲苯为致孔剂及采用较高的 DVB 用量,所合成的起始共聚物经后交联后,比表面积很容易达到或超过  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .一般情况下,后交联产物的孔径增加,孔径减小,孔结构稳定性明显提高.当起始共聚物的 DVB 含量较低时,后交联反应以四氯化碳的参与为主;当 DVB 含量较高时,后交联反应以起始共聚物中固有的悬挂双键的参与为主.

**关键词** 苯乙烯-二乙烯苯共聚物, 后交联, 四氯化碳, 悬挂双键

苯乙烯-二乙烯苯(St-DVB)共聚物的后交联反应已成为制备高比表面积吸附树脂的重要方法<sup>[1-3]</sup>,有关产品已在不少国家工业化<sup>[1-4]</sup>.为避免使用强烈致癌的交联剂氯甲醚,及为了适应对后交联产物中微孔、中孔和大孔区分布的不同要求,近年有不少报道研究了 St-DVB 共聚物新的后交联方法<sup>[3-5]</sup>.这些方法的一个共同特点是在不使用氯甲醚的情况下,使后交联产物获得高的比表面积.四氯化碳很早前就被试验用作后交联反应的交联剂,但近年才发现通过四氯化碳存在下的后交联反应,能获得高比表面积的后交联产物<sup>[3]</sup>.由于制备工艺简单,产品强度较高,使这一方法具有很好的实际应用前景.但已有的报道只对个别交联度 St-DVB 共聚物的后交联反应进行了研究.作为起始共聚物,其合成条件必然会对后交联产物的性质产生重要的影响.本文对此进行研究,并在此基础上探讨了后交联反应的机理,实验结果所揭示的反应过程与文献<sup>[3]</sup>中提出的机理有重要不同.

### 1 实验部分

#### 1.1 共聚物的合成及后交联反应

工业二乙烯苯(DVB)中 DVB 含量 59.4%,按氯化亚铜法纯化得到:*p*-DVB(100%),*m*-DVB(98.4%)及混合 DVB(98.0%,其中含 51.7% *p*-

DVB 和 46.3% *m*-DVB).大孔 St-DVB 共聚物用悬浮聚合法合成<sup>[6]</sup>,经丙酮萃取及充分水洗、烘干后,过筛取 20~50 mesh 作测定用.下文 DVB 含量(%)按单体总量的重量百分数,混合致孔剂的组成及致孔剂与单体的配比分别用体积百分数(%)和体积比表示.

后交联反应以二氯乙烷为溶剂,无水三氯化铝为催化剂,按树脂:二氯乙烷:四氯化碳:三氯化铝 = 10:120:7:5(重量比)的比例投料,于 30℃ 反应 12 h.产物用丙酮、稀盐酸及水充分洗涤,进而于 100℃ 水解后烘干,得浅棕黄色珠体.

#### 1.2 共聚物表征及性能

用 Nicolet 670 型光谱仪测定共聚物的红外光谱.参考 Hubbard<sup>[7]</sup>等提出的方法,以下式计算共聚物中悬挂双键的 mol 百分含量  $X_{\text{VB}}$ :

$$X_{\text{VB}} = \frac{A + B}{2(C + D + E)} \times 100\%$$

式中  $E = (E_1 + E_2 + E_3)/3$ ,  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $E_1$ 、 $E_2$  和  $E_3$  分别表示各特征峰高度乘各自的特性系数所得的值.其中  $A$ 、 $B$  分别为在悬挂双键峰 1630 和 990  $\text{cm}^{-1}$  处求得值; $C$ 、 $D$  分别为对位和间位二取代苯环在 1510 和 795  $\text{cm}^{-1}$  处求得值;而  $E_1$ 、 $E_2$  和  $E_3$  则分别为单取代苯环在 1493、1028 和 760  $\text{cm}^{-1}$  处求得值.

用 ST-03 型比表面测定仪以氮吸附法测定比

\* 2001-08-06 收稿,2001-08-30 修稿; \*\* 通讯联系人

表面积  $S$ ; 用针头注汞比重瓶法测定表观密度  $d_a$ . 假设骨架密度  $d_p$  与未加致孔剂的均相聚合物密度相同<sup>[6]</sup>, 由表观密度和骨架密度计算孔容  $V$  ( $\text{mL/g}$ ):  $V = 1/d_a - 1/d_p$ , 进而由孔容和比表面积计算平均孔径  $D$  ( $\text{nm}$ ):  $D = 4V \times 10^{-4}/S$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 起始共聚物合成条件的影响

2.1.1 DVB 用量的影响 图 1 所示为采用甲苯致孔剂, 固定致孔剂与单体配比为 2.0 时, 合成的起始 St-DVB 共聚物在后交联前后比表面积随单体中 DVB 含量而变化的关系. 由图可见, DVB 含量为 60% 和 80% 时, 后交联产物的比表面积可达很高的值, 分别为 1010 和 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ . 比较后交联前后的比表面积, 发现当 DVB 含量从 20% 增至 40% 时, 后交联产物的比表面积增幅减小, 从 400  $\text{m}^2/\text{g}$  降至 204  $\text{m}^2/\text{g}$ , 但随着 DVB 含量进一步增加, 比表面积的增幅又逐渐增加, 直至 80%. 比表面积增幅在中等 DVB 含量 (40%) 时出现最低点. 这一结果在采用甲苯与正庚烷的混合溶剂致孔时得到了重复. 比表面积增幅与 DVB 含量的这一关系, 可能与 DVB 含量不同时, 后交联反应机理不同有关, 将在下一部分讨论.

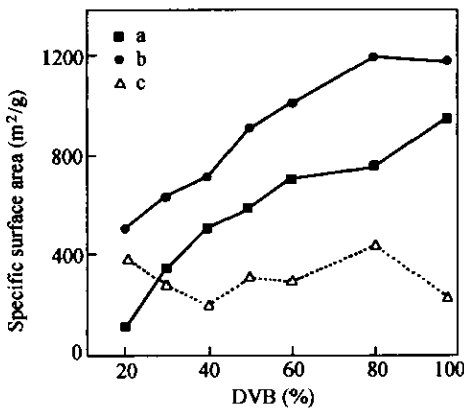


Fig. 1 Dependence of specific surface area of St-DVB copolymers prior and after postcrosslinking reaction on the DVB content

■ Prior reaction ( $S_p$ ); ● After reaction ( $S_a$ ); △  $S_a - S_p$

表 1 所示为图 1 中共聚物后交联前后孔容和平均孔径的比较.

由表可见, 当 DVB 含量在 40% 以下时, 与比表面积的变化不同, 后交联前后共聚物的孔容几乎保持不变. 随 DVB 含量提高, 后交联产物的孔

Table 1 Pore volume and average pore diameter for St-DVB copolymers with different DVB contents prior and after postcrosslinking

| DVB (%) | Pore volume ( $\text{mL/g}$ ) |       |             | Average pore diameter ( $\text{nm}$ ) |       |
|---------|-------------------------------|-------|-------------|---------------------------------------|-------|
|         | $V_p$                         | $V_a$ | $V_a - V_p$ | $D_p$                                 | $D_a$ |
| 20      | 0.283                         | 0.285 | 0.002       | 9.8                                   | 2.2   |
| 30      | 0.589                         | 0.589 | 0           | 6.6                                   | 3.7   |
| 40      | 0.685                         | 0.701 | 0.016       | 5.3                                   | 3.9   |
| 50      | 0.780                         | 0.950 | 0.170       | 5.2                                   | 4.2   |
| 60      | 0.949                         | 1.242 | 0.293       | 5.3                                   | 4.9   |

The copolymers are the same as that in the Fig. 1.  $V_p$  and  $V_a$  represent pore volume;  $D_p$  and  $D_a$  represent average pore diameter, prior and after postcrosslinking, respectively.

容有所增加, 但增幅不大. 由于孔容不变或增幅很小, 而比表面积大幅度增加, 说明共聚物经后交联后微孔大大增加. 表 1 中后交联前后共聚物平均孔径的对比充分说明了后交联过程微孔增加的特点. 当起始共聚物的合成采用甲苯与正庚烷的混合致孔剂 (甲苯: 正庚烷 = 2:1) 时, 共聚物孔径在后交联前后的变化与上采用单一致孔剂时一致. Hilegen<sup>[8]</sup> 等认为, 溶剂化聚合物链因内聚力的作用, 在脱溶剂时造成大孔共聚物缩孔, 塌缩的主要是微孔. 这些微孔在溶胀时恢复, 而从以上结果看, 后交联产物中增加的微孔可能是那些原已塌缩的微孔.

大孔 St-DVB 共聚物经后交联后, 不仅比表面积增加, 孔结构也变得更加稳定. 将表 1 中各 DVB 含量的共聚物用良溶剂甲苯浸渍, 然后烘干, 作缩孔处理, 将缩孔后共聚物的孔容和缩孔率列于表 2 中.

Table 2 Pore volume and rate of pore loss for toluene-treated St-DVB copolymer prior and after postcrosslinking

| DVB (%) | Pore volume ( $\text{mL/g}$ ) |       | Rate of pore loss (%) |       |
|---------|-------------------------------|-------|-----------------------|-------|
|         | $V_p$                         | $V_a$ | $r_p$                 | $r_a$ |
| 20      | 0.028                         | 0.218 | 90.1                  | 23.5  |
| 30      | 0.077                         | 0.571 | 86.9                  | 3.1   |
| 40      | 0.188                         | 0.682 | 72.6                  | 2.7   |
| 50      | 0.342                         | 0.941 | 56.2                  | 1.0   |
| 60      | 0.548                         | 1.188 | 42.3                  | 4.3   |

The copolymers are the same as that in Fig. 1.  $r_p$  and  $r_a$  represent the rate of pore loss for copolymers prior and after postcrosslinking, respectively.

可以看到, 后交联前的共聚物塌缩严重, DVB 含量 20% 和 30% 时, 孔结构几乎丧失殆尽. 但后

交联产物塌缩甚少, DVB 含量 30% 以上时缩孔率均在 4% 以下. 这说明, 共聚物在后交联过程新生成的交联键, 不仅固定了共聚物溶胀而形成的部分新孔, 而且使起始共聚物中原有的不稳定孔变得稳定而成为永久的空隙.

**2.1.2 致孔剂性质和用量的影响** 致孔剂的亲和性对合成的大孔共聚物性质有重要影响, 并进而影响其在后交联过程中孔结构的变化. 表 3 所示为以良溶剂甲苯与不良溶剂正庚烷的混合溶剂为致孔剂, 固定 DVB 含量 (60%) 及致孔剂与单体配比 (2.0) 不变时, 共聚物后交联前后的比表面积和孔容随致孔剂中正庚烷含量而变化的关系. 比较后交联前后的比表面积及孔容, 可看到经后交联后, 共聚物的比表面积和孔容的增幅都随致孔剂中正庚烷含量的增加而减小. 正庚烷含量 17%, 33% 和 67% 的共聚物其后交联产物的比表面积分别为 1034, 960 和 828  $\text{m}^2/\text{g}$ , 说明要使后交联产物获得高的比表面积, 应在合成起始共聚物时选用对共聚物的热力学亲和性强的溶剂作致孔剂.

**Table 3** Specific surface area and pore volume for St-DVB copolymers prior and after postcrosslinking at different contents of *n*-heptane

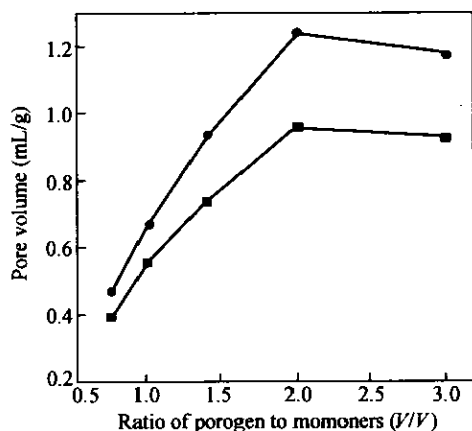
| <i>n</i> -Heptane (%) | Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |       |             | Pore volume ( $\text{mL}/\text{g}$ ) |       |             |
|-----------------------|---|-------|-------------|--------------------------------------|-------|-------------|
|                       | $S_p$   | $S_a$ | $S_a - S_p$ | $V_p$                                | $V_a$ | $V_a - V_p$ |
| 17                    | 689   | 1034  | 345         | 1.068                                | 1.413 | 0.345       |
| 33                    | 707   | 960   | 253         | 1.149                                | 1.466 | 0.317       |
| 67                    | 621   | 828   | 207         | 2.069                                | 2.114 | 0.045       |

Copolymer were synthesized at a fixed ratio (2.0) of porogen to monomers.  $S_p$  and  $S_a$  represent specific surface area for copolymers prior and after postcrosslinking, respectively.

致孔剂用量增加, 在一定范围内可使合成的共聚物及其后交联产物的比表面积和孔容都增加, 但后交联产物的增加更明显. 当以甲苯为致孔剂, 固定 DVB 用量为 60% 时, 致孔剂与单体的配比由 1.0 提高至 3.0, 使起始共聚物的比表面积由 636 提高至 710  $\text{m}^2/\text{g}$ , 而后交联产物的比表面积可从 1002 提高至 1216  $\text{m}^2/\text{g}$ . 与比表面积的增加相比较, 孔容的增加更加明显. 后交联前后孔容随致孔剂用量增加而变化的关系如图 2 所示. 同样, 后交联产物孔容的增加幅度更大. 但致孔剂用量过高, 使后交联前后共聚物的孔容都降低.

## 2.2 后交联反应机理

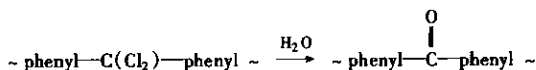
Hradil 等<sup>[3]</sup> 根据后交联产物的红外光谱及元



**Fig. 2** Dependence of pore volume of St-DVB copolymers (60%) prior and after postcrosslinking on the ratio of porogen to monomers

■ Prior reaction; ● After reaction

素分析, 认为后交联反应过程先形成二氯亚甲基桥, 水解后存在于最终产物中的是羰基桥:



我们的研究发现, 当起始共聚物的 DVB 含量较低时, 在各后交联产物的红外光谱中, 1665  $\text{cm}^{-1}$  处出现明显的羰基吸收峰, 与 Hradil 的结果一致. 但当起始共聚物的 DVB 含量较高时, 后交联产物的红外光谱中不再出现羰基峰. 以图 1 中不同 DVB 含量的共聚物为例, 各后交联产物在 1665  $\text{cm}^{-1}$  处羰基峰的相对吸收值如表 4 所示.

**Table 4** Relative IR absorbance ( $A_{\text{CO}}/A_{\text{CH}_2}$ ) for St-DVB copolymers prior and after postcrosslinking

| DVB (%)                         | 20   | 30   | 40 | 60   | 80 | 98 |
|---------------------------------|------|------|----|------|----|----|
| $A_{\text{CO}}/A_{\text{CH}_2}$ | 0.42 | 0.23 | 0  | 0.07 | 0  | 0  |

$A_{\text{CO}}/A_{\text{CH}_2}$  represent the absorbances of C=O and  $\text{CH}_2$  groups at 1665 and 2940  $\text{cm}^{-1}$ , respectively.

根据表 4 结果, 可认为 DVB 含量达 40% 或以上时, 后交联产物中几乎不存在羰基桥, 说明在我们的实验条件下, 高交联共聚物的后交联过程并不遵循 Hradil 等提出的机理.

已知 DVB 含量较高的 St-DVB 共聚物中, 存在相当量未反应的残留双键 (后称悬挂双键). Hradil 等根据低交联凝胶型共聚物的实验结果, 认为在四氯化碳存在下的后交联反应中悬挂双键不参与反应. 但我们发现, 在所有后交联产物的红外光谱中, 表征悬挂双键的吸收峰几乎全部消失,

说明悬挂双键肯定在后交联过程参与了反应. 为了解悬挂双键参与的是否是交联反应, 我们以纯 DVB 的不同异构体为单体, 合成了 DVB 含量 (60%) 相同的三种 St-DVB 共聚物, 并将起始共聚物中悬挂双键的含量与后交联产物比表面积和孔容的增幅相关联, 结果如表 5 所示.

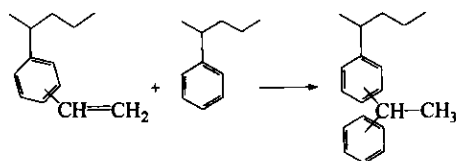
**Table 5** Vinyl group content, specific surface area, and pore volume for St-DVB copolymers synthesized with different DVB isomers

| DVB isomers      | Vinyl group content ( $X_{vb}$ , %) | Specific surface area ( $m^2/g$ ) |       |             | Pore volume ( $mL/g$ ) |       |             |
|------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------------|------------------------|-------|-------------|
|                  |                                     | $S_p$                             | $S_a$ | $S_a - S_p$ | $V_p$                  | $V_a$ | $V_a - V_p$ |
| <i>p</i> -DVB    | 26.4                                | 470                               | 1198  | 728         | 0.616                  | 1.752 | 1.136       |
| <i>p, m</i> -DVB | 18.4                                | 710                               | 1010  | 300         | 0.963                  | 1.597 | 0.634       |
| <i>m</i> -DVB    | 13.8                                | 712                               | 1001  | 289         | 0.856                  | 1.476 | 0.620       |

Copolymers (60% DVB) were synthesized with toluene as porogen at a fixed ratio (2.0) of porogen to monomers; the ratio of *p*-DVB to *m*-DVB in the mixed DVB (*p, m*-DVB) is about 1:2.

由表 5 可见, 起始共聚物中的悬挂双键含量, 与后交联产物的比表面积和孔容的增幅有十分一致的对应关系. 以 *p*-DVB 合成的共聚物的悬挂双键含量大大高于 *m*-DVB 合成的共聚物. 结果, 前者后交联产物的比表面积和孔容增值也大大高于后者的后交联产物. 由于悬挂双键很容易被 Friedel-Crafts 催化剂活化<sup>[5]</sup>, 有理由相信, 被活化的双键(阳离子复合物)能在溶胀状态下与邻近的苯环反应, 形成新的交联键, 使交联网络的硬度提高, 导致比表面积和孔容的增加. 悬挂双键含量越高, 新形成的交联键越多, 比表面积及孔容的增幅也就越大.

根据一般 Friedel-Crafts 烷基化反应机理, 及参考其他后交联体系反应产物的结构分析<sup>[4]</sup>, 推测通过悬挂双键的烷基化反应, 形成了甲基取代的亚甲基交联桥:



进一步测定了不同 DVB 含量 St-DVB 共聚物后交联前悬挂双键的含量, 如表 6 所示.

**Table 6** Vinyl group content for St-DVB copolymers with different DVB contents prior postcrosslinking

| DVB (%)              | 20   | 40   | 60   | 80   | 98   |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| $X_{vb}$ (%)         | 2.1  | 8.2  | 18.4 | 26.4 | 30.9 |
| $\chi_{vb}$ (mmol/g) | 0.19 | 0.67 | 1.40 | 2.02 | 2.37 |

The copolymers are the same as that in Fig. 1

将表 6 所示悬挂双键含量与图 1 中共聚物的比表面积数据进行对照, 可以看到, 当 DVB 含量达 40% 后直至 80%, 随悬挂双键含量增加, 后交联产物比表面积的增幅(见曲线 C)随之提高. 达 DVB 含量 98% 时, 可能因溶胀度过低, 使比表面积的增幅减小. 但是, 当 DVB 含量低于 40% 时, 悬挂双键含量变得很低, 而比表面积反而增加. 这又可能因 DVB 含量较低时, 后交联前共聚物中存在较大数量单取代的苯环, 由此而造成了后交联产物中羰基桥的增加. 如表 4 所示, 羰基含量是随 DVB 含量的降低而增加的.

根据以上实验结果, 可认为四氯化碳存在下的后交联反应, 在起始共聚物的 DVB 含量不同时, 占主导作用的反应机理不同. DVB 含量较低时, 后交联反应以四氯化碳的参与为主, 而 DVB 含量较高时, 后交联反应以起始共聚物中固有的悬挂双键的参与为主.

## REFERENCES

- 1 Strent M, Sweetland L A. React Funct Polym, 1997, 35: 99 ~ 109
- 2 Ma Jianbiao (马建标), Li Chenxi (李晨曦). Functional Polymer Materials (功能高分子材料). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000. 31 ~ 50
- 3 Hradil J, Kralova E. Polymer, 1998, 39: 6041 ~ 6048
- 4 Lundquist E G, Langenmayr E J. US patent, C08F, 6235802. 2001-05-22
- 5 Nyhus A K, Hagen S, Berge A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 1366 ~ 1378
- 6 Yan J, Wang X H, Chen J Q. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 536 ~ 544
- 7 Hubbard K L, Finch J A, Darling G D. React Funct Polym, 1998, 36: 17 ~ 30
- 8 Hiegen H, Dejong G J, Sederel W L. J Appl Polym Sci, 1975, 10: 2647 ~ 2654

## POSTCROSSLINKING OF MACROPOROUS St-DVB COPOLYMER IN THE PRESENCE OF CARBON TETRACHLORIDE

CAO Zhinong, WEI Jia, YAN Jun

(*Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062*)

**Abstract** With anhydrous aluminum trichloride as Friedel-Crafts catalyst, the postcrosslinking reaction of macroporous St-DVB copolymers in the presence of carbon tetrachloride was investigated. The results show that the synthesis conditions for the starting copolymers, including the DVB content, the type and amount of the porogens, play an important role in forming the pore structure of the postcrosslinked products. When the starting copolymers with relatively high DVB content were synthesized using good solvent (toluene) as porogen, the specific surface area for the postcrosslinked products could reach the value of 1000 m<sup>2</sup>/g or higher. The postcrosslinking reaction, generally, increases the pore volume, decreases the average pore diameter, and greatly increases the stability of pore structure of the resulted products. The role of the carbon tetrachloride as a crosslinker, at relatively low DVB contents of the starting copolymers, could be confirmed by the C=O group peaks in IR spectra of the postcrosslinked products. On the other hand, an alkylation reaction of the pendant vinyl groups with neighboring aromatic rings is believed to dominate the course of the postcrosslinking at high level of DVB content, as manifested by the good correlation of the consumption of pendant vinyl group with the increment of specific surface area of the copolymers after postcrosslinking reaction.

**Key words** Styrene-divinylbenzene copolymers, Postcrosslinking, Carbon tetrachloride, Pendant vinyl group