

聚二乙烯苯的取代反应研究*

范云鸽 史作清 刘永宁 何炳林

(南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 以悬浮聚合法制得一系列高交联聚二乙烯苯树脂,通过改变反应试剂、催化剂、反应溶剂考察了聚二乙烯苯树脂进行亲电取代反应的规律。结果表明,聚二乙烯苯树脂可发生亲电取代反应,反应程度较低。聚(对-二乙烯苯)的反应程度高于聚(间-二乙烯苯)。

关键词 聚二乙烯苯,亲电取代,高交联树脂

二乙烯苯聚合得到的吸附树脂在国内外已有很充分的研究,并在生产中得到了广泛应用。用极性单体与二乙烯苯共聚可得到极性吸附树脂,但极性单体的种类很少,因而只能得到有限的几类共聚物。而在非极性的二乙烯苯聚合物苯环上通过高分子化学反应引入不同的功能基,一方面可以保持吸附剂所需要的高比表面,又能任意调节其表面的化学结构,从而得到一系列表面修饰极性吸附树脂。

本文将工业二乙烯苯提纯并分离为对-二乙烯苯(p-DVB)和间-二乙烯苯(m-DVB),再通过悬浮聚合制成了超高交联的大孔聚二乙烯苯树脂,研究了这些树脂的亲电取代反应,即氯甲基化反应,磺化反应和弗-克酰化反应,探讨了反应试剂、催化剂、溶剂等反应条件对二乙烯苯聚合物的亲电取代反应的影响,总结了聚(间-二乙烯苯)P(m-DVB)和聚(对-二乙烯苯)P(p-DVB)的取代反应规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二乙烯苯为美国Dow公司产品,含m-DVB 35.7%,p-DVB 20.0%;甲苯、氯化亚铜、二氯乙烷、二硫化碳、硝基苯、硫酸、发烟硫酸等为国产分析纯试剂,液腊为化学纯试剂,氯甲基醚为工业品,重蒸后使用(bp. 55—61℃)。

二乙烯苯含量用气相色谱仪测定,红外光谱用Nicolet 5DX红外光谱仪测定。

1.2 二乙烯苯分离

用工业二乙烯苯与氯化亚铜生成络合物的方法^[1],分离得到p-DVB和m-DVB;从分离后剩余的母液得到DVB含量为30%和36%的二乙烯苯溶液。

1.3 聚二乙烯苯树脂合成

一定量二乙烯苯与致孔剂甲苯/液腊(重量比为2:1)混合,加二乙烯苯量1%的过氧化苯甲酰,混匀后,加入含1%明胶的水溶液,进行悬浮聚合,以5℃/10分钟的速度升温至78—80℃,反应2小时,85℃反应3小时,再于93℃反应6小时,滤出树脂,热水洗数

* 1993-07-26 收稿

次,晾干,筛取直径为 0.3—0.7mm 树脂球,用沸程为 60—90℃石油醚在索氏提取器中提取 20 小时,40℃下真空干燥。所合成的树脂列于表 1 中。

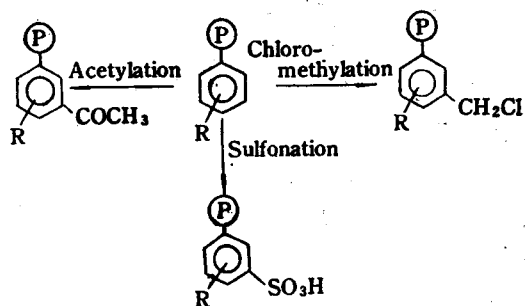
Tab. 1 Monomer composition of polydivinylbenzene resins

Resin number	Monomer composition (%)			Degree of crosslinking* (%)
	m-DVB	p-DVB	ethyl styrene	
1	25.8	4.0	63.5	31
2	31.0	5.1	59.4	38
3	35.7	20.0	42.0	57
4	32.3	41.9	19.3	80
5	47.1	47.1	5.9	94
6	95.2	1.2	3.6	96
7	1.1	98.5	0.4	100

* The weight percentage of pure divinylbenzene monomers in a resin

1.4 聚二乙烯苯的亲电取代反应

Scheme I



(P) Represents the crosslinked Polymer
R Represents $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ or crosslinked Polymer

1.4.1 氯甲基化反应 参照文献[2]、[3]、[4]方法进行。

1.4.2 乙酰化反应 按文献[5]操作。

1.4.3 磺化反应 按文献[6]进行。

1.5 功能基含量测定

1.5.1 氯甲基化树脂氯含量测定 采用 Volhard 法。

1.5.2 乙酰基树脂羰基含量测定 采用肟化法^[7]。

1.5.3 磺酸树脂交换量测定 采用酸碱滴定法。

2 结果与讨论

2.1 不同结构聚二乙烯苯的取代反应

对 P(m-DVB) 和 P(p-DVB) 分别进行了氯甲基化、乙酰化和磺化反应,比较不同结构聚二乙烯苯的亲电取代反应规律,结果列于表 2。

Tab. 2 Electrophilic aromatic substitution of two isomeric Polydivinylbenzene

Resin number	Chloromethylation		Acetylation		Sulfonation	
	Cl content (mmol/g)	Conversion percentage (%)	C=O content (mmol/g)	Conversion percentage (%)	Capacity (mmol/g)	Conversion percentage (%)
6	2.824	42.6	2.042	29.1	1.92	29.5
7	2.942	44.7	2.388	34.6	1.95	30.1

从表 2 数据可以看出,三种取代反应都得到类似结果,即 P(p-DVB) 的反应程度高于 P(m-DVB); 同时,对于这两种异构体,三种取代反应的转化率都不高,这是由于聚二乙烯苯的结构高度交联,在反应过程中溶胀度小,以致处于内层的苯环不能参与反应。

2.2 聚二乙烯苯取代反应的影响因素

2.2.1 氯甲基化反应(树脂交联度,试剂,催化剂) 交联聚苯乙烯的氯甲基化反应是制备阴离子交换树脂的一条非常重要的途径。研究聚二乙烯苯的氯甲基化方法对开发聚二乙烯苯型离子交换树脂具有重要价值。

不同交联度聚二乙烯苯用氯甲醚在氯化锌催化下进行氯甲基化反应,结果见表 3。m-DVB p-DVB 和乙基苯乙烯共聚物树脂(1—5)在相同条件下氯甲基化时,交联度较低的树脂的氯甲基化程度较高,随交联度升高,树脂的氯含量逐渐下降,但在交联度高到一定程度时(57%),氯甲基化程度趋于恒定。对于近似于均聚物的树脂 6 和 7,当进行氯甲基化时,反应程度高于中等交联度的树脂。

Tab. 3 Chloromethylation reaction of different degree of crosslinking resins

Resin number	1	2	3	4	5	6	7
Degree of crosslinking (%)	31	38	57	80	94	96	100
Cl content (%)	12.03	11.65	8.91	8.95	8.88	10.01	10.43
Conversion percentage (%)	52.9	50.9	37.3	37.5	37.1	42.6	44.7

Ratio of reactant: Resin(g)/CH₃OCH₂Cl(ml)/ZnCl₂(g) = 1:6:0.6; 38—40℃; 10h

氯甲基化反应的常用试剂为氯甲醚,此外还可使用甲醛/盐酸或甲缩醛/氯化亚砷。不同试剂对树脂 3、6 和 7 的氯甲基化反应结果列于表 4。从表 4 可以看出,用氯甲醚进行聚二乙烯苯的氯甲基化反应得到的结果最好,而用其它两种试剂,反应的转化率较低。

Tab. 4 Result of chloromethylation on different reagents

Cl content (%) Resin number	reagent		
	HCHO/HCl/ZnCl ₂	CH ₂ (OCH ₃) ₂ /SOCl ₂ / ZnCl ₂	CH ₃ OCH ₂ Cl/ZnCl ₂
3	1.95	5.98	8.91
6	4.82	6.98	10.01
7	5.62	7.46	10.43

对于用 Lweis 酸催化的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 催化剂对反应往往产生重要影响。以氯甲醚为试剂对聚二乙烯苯进行氯甲基化, 研究用无水氯化锌和无水三氯化铝的催化性能差异。结果列于表 5。结果表明, 在相同反应条件下反应 10 小时, 以 ZnCl_2 为催化剂比用 AlCl_3 反应转化率高。反应过程中, 催化剂要与氯甲醚形成络合物 $\text{CH}_3\text{O}^-\text{ZnCl}_2^+$ 、 $\text{CH}_3\text{O}^-\text{AlCl}_3^+$, 显然, AlCl_3 形成的络合物体积较大, 不利于其进入树脂孔中进行反应, 因而其催化效果不如氯化锌。

Tab. 5 Influence of catalyst on chloromethylation of polydivinylbenzene

Resin number	ZnCl_2		AlCl_3	
	Cl Content (%)	Conversion percentage (%)	Cl content (%)	Conversion percentage (%)
3	8.91	37.3	7.57	31.0
6	10.01	42.6	7.62	31.2
7	10.43	44.7	7.95	32.8

2.2.2 溶剂对乙酰化反应的影响 考察不同溶剂对树脂乙酰化反应的影响, 结果见表 6。

Tab. 6 Influence of the solvent on acetylation of polydivinylbene

Resin number	Carbon disulfide as solvent		Nitrobenzene as solvent	
	C=O content (mmol/g)	Conversion percentage (%)	C=O content (mmol/g)	Conversion percentage (%)
3	1.864	26.3	1.599	22.3
5	2.331	33.7	1.821	25.7
6	2.042	29.1	1.785	25.1
7	2.388	34.6	1.892	26.8

Ratio of reactant: Resin(g)/ CH_3COCl (g)/Solvent(ml) = 1:2:10; 45°C; 12h

二硫化碳作溶剂时, 树脂的乙酰化反应转化率较高, 而硝基苯作溶剂效果较差。这可能与其对树脂的溶胀能力有关。CS₂ 溶度参数为 10.0, 硝基苯为 10.4, 聚苯乙烯类 9.1, CS₂ 对树脂的溶胀性能比 C₆H₅NO₂ 更好一些, 更有利于乙酰化反应的进行。

2.2.3 磺化反应试剂的影响 表 7 给出两种磺化试剂对聚二乙烯苯树脂的磺化反应结

Tab. 7 Results of sulfonation reaction on two reagents

Resin number	Concentrated sulphuric acid		Oleum	
	Capacity (mmol/g)	Conversion percentage (%)	Capacity (mmol/g)	Conversion percentage (%)
3	1.79	27.2	2.51	40.9
5	1.57	23.4	1.94	29.9
6	1.32	19.2	1.92	29.5
7	1.70	25.6	1.95	30.1

Ratio of reactant: Resin(g)/ClCH₂CH₂Cl(ml)/reagent(g) = 1:8:6 reflux; 6h

果。发烟硫酸比浓硫酸具更高的磺化活性,因而对原料树脂的磺化作用较强,所得树脂的交换量较高。

2.3 树脂的红外光谱图分析

图 1 是树脂 3、6 和 7 及相应氯甲基化、乙酰化,磺化后的红外光谱图。图 1a(2) 的 835cm^{-1} 峰为对二取代苯的振动吸收; (1) 的 710cm^{-1} 和 794cm^{-1} 吸收峰是由间二取代苯的 C—H 面外弯曲振动引起, (3) 中对二取代苯环与间二取代苯环同时存在, 因而可见 $708, 795, 831\text{cm}^{-1}$ 三个吸收峰。图 1b 为乙酰基聚二乙烯苯的 IR 图。与 (1) 相比, 在 1687cm^{-1} 处出现一强吸收的羰基 >C=O 峰, 另外在 1360cm^{-1} 处有一 —CH_3 吸收峰, 证实树脂中含有一 —COCH_3 基。图 1c 是三种氯甲基聚二乙烯苯的 IR 图, 其中 1119cm^{-1} 峰是 $\text{—CH}_2\text{Cl}$ 中 C—H 非平面摇摆振动吸收。图 1d 是聚二乙烯苯磺酸树脂的 IR 谱图, S=O 键的特征吸收在 1178cm^{-1} 处。

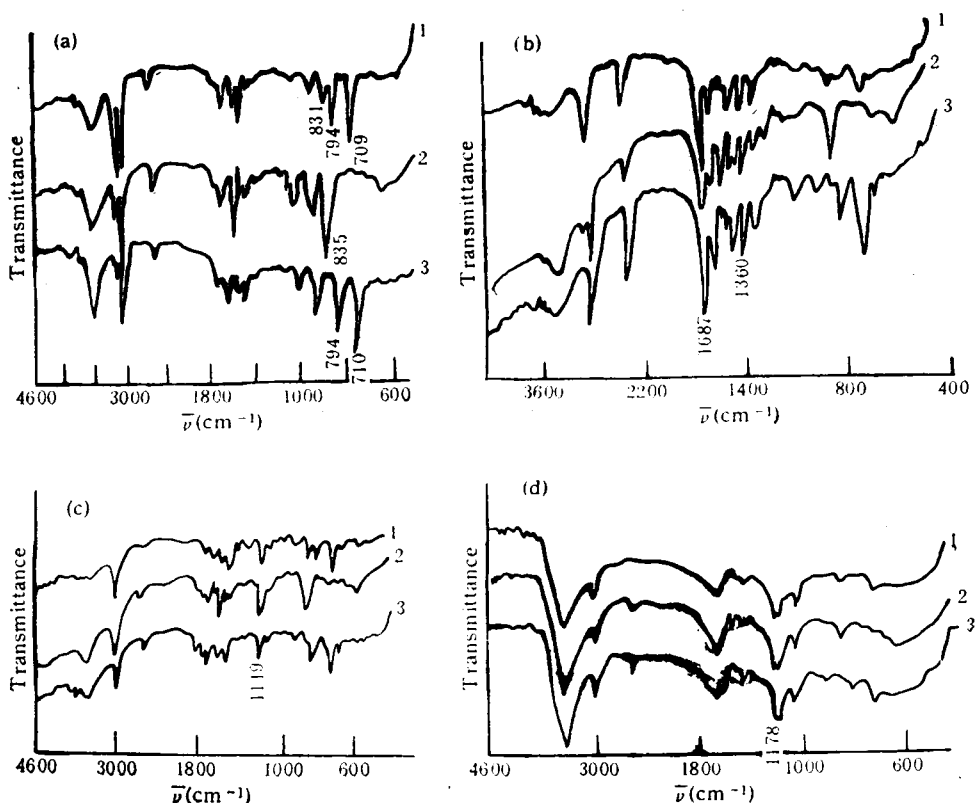


Fig. 1 Infrared spectra of resins

a. Polydivinylbenzene b. Chloromethylated Polydivinylbenzene c. Acetylated Polydivinylbenzene d. Polydivinylbenzene sulfonic acid resins

1. resin 3 P(commercial DVB) 2. resin 7 P(p-DVB) 3. resin 6 P(m-DVB)

参 考 文 献

- [1] 何炳林, 苏振立, 郭贤权等. 离子交换与吸附, 1988, 4(2): 81
- [2] Alami S W, Maguer DL, Caze C. *React Polym Ion Exch Sorb*, 1987, 6: 213
- [3] 陈义镛, 许承威, 刘同保等. 高分子通讯, 1980, 4: 254
- [4] 钱庭宝. 离子交换剂应用技术. 天津科学技术出版社, 1984, 28
- [5] 马建标, 范云鸽, 赵芬芝等. 中国科学(B 辑), 1991, 8: 786
- [6] 钱庭宝. 离子交换剂应用技术. 天津科学技术出版社, 1984, 30
- [7] 陈耀祖. 有机分析. 高等教育出版社, 1981, 252

STUDY ON ELECTROPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION OF POLYDIVINYLBENZENE

FAN Yunge, SHI Zuoqing, LIU Yongning, HE Binglin

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

Abstract A series of highly crosslinked polydivinylbenzene resins were synthesized by suspension polymerization in the presence of toluene and liquid paraffin as porogenic agent. The electrophilic aromatic substitutions of these polymers were studied by changing reaction agent, catalyst and solvent. The results showed that the percentage conversion of reaction of the polymers were lower than those of crosslinked polystyrene. In terms of reaction extents of both isomers poly (p-divinylbenzene) and poly (m-divinylbenzene), poly (m-DVB) is not so high as those of poly (p-DVB).

Key words Polydivinylbenzene, Electrophilic aromatic substitution, Highly cross-linked resins