

烯烃和双烯烃共聚合反应机理

III. 交联甲基丙烯酸甲酯吸附剂的合成及孔道表面结构*

林 雪 陈伟朱 杨益忠 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

摘 要

本文研究了 α -甲基丙烯酸甲酯和双 α -甲基丙烯酸乙二醇酯在致孔剂甲苯和 2-乙基丁醇存在下的悬浮共聚合反应。通过浊度的变化, 解释了孔道形成机理。测定了共聚物的孔和表面数据, 讨论了影响共聚物结构的因素。

关键词 共聚合反应、吸附剂、甲基丙烯酸甲酯、双 α -甲基丙烯酸乙二醇酯

烯烃和双烯烃共聚是制备离子交换树脂和吸附树脂的重要手段。大孔交联甲基丙烯酸甲酯吸附剂是以甲基丙烯酸甲酯和双 α -甲基丙烯酸乙二醇酯(简称双酯), 在惰性溶剂存在下, 通过悬浮聚合制备的。为了设计具有一定结构的吸附剂, 研究了不同双酯含量的吸附剂的孔和表面结构。通过反应过程中的相分离和浊度变化, 探讨了吸附剂的孔道形成机理。

实 验 部 分

1. 试剂

双 α -甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDM), 自制^[12]。bp. 95-110°C/5-10mmHg。 α -甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 试剂级, 用前脱阻聚剂, 并干燥。

2. 悬浮聚合

以水为分散介质, 分别加入 0.5% 明胶、聚乙烯醇和亚硝酸钠, 并加 5% 氯化钠, 在氮气保护下进行聚合。30°C 投料, 60°C 反应 4 小时, 80°C 下 2 小时。反应结束后用水蒸汽蒸馏除甲苯(2-乙基丁醇)。测试样品取直径 0.3—0.5mm 球体, 经丙酮萃取 8 小时, 真空干燥 24 小时待用。

3. 试样性能的测定

相分离采用 ZF-01 浊度分析仪测定。比表面积 (S) 测定采用 BET 氮吸附流动色谱法。孔径分布测定用 SP-200 扫描孔率计。平均孔径 ($\bar{r}_{v,n}$) 为孔率计 P-V 图中对 1/2 孔体积贡献对应的孔径数值。骨架密度 (ρ_s) 采用正庚烷比重瓶法。表观密度 (ρ_a) 用汞比重瓶法。

* 中国科学院科学基金资助课题, 本刊于 1985 年 7 月 1 日收到。

结 果 与 讨 论

1. 在甲苯存在下 MMA/EGDM 吸附剂的孔和表面性能及孔道形成机理

1. 吸附剂的孔径分布

图 1 示出不同含量 EGDM 的吸附剂的孔径微分分布曲线。从曲线看出不同吸附剂的孔径分布是有差别的,个别曲线有平台,系指这一孔径范围内分布变化不明显。总的规律是:随 EGDM 用量增加,吸附剂的孔径分布变宽,即增加了大孔径的比例,所以平均孔径增大,孔体积增大。

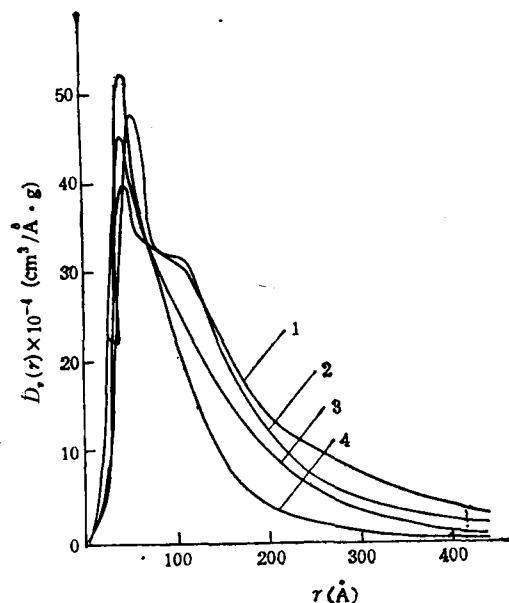


图 1 MMA/EGDM 吸附剂孔径分布曲线
EGDM 含量 (wt): 1. 80%; 2. 100%; 3. 60%
4. 40%

2. 吸附剂的物理性能

表 1 示出吸附剂的物理性能,随体系中 EGDM 用量增加,吸附剂骨架密度和比表面积增加,表观密度下降,变化甲苯用量,则规律性差,但总的趋势是增加甲苯用量吸附剂的表面积有所调整。

3. 相分离与孔道形成机理

过去对吸附剂的研究偏重于致孔剂的种类、性质和用量对吸附剂物理性能的影响^[2-6]。近年对共聚物体系的凝胶化点、聚合反应动力学及悬挂双键等方面的研究有报道^[7-10],目的在于解决大孔树脂性能与结构的关系。本工作选用甲苯存在下

MMA/EGDM 共聚合体系有其特殊性,它是一个高交联体系 (EGDM 用量 10—100%),而甲苯又是良溶剂,因此我们设想从另一个角度—相分离和浊度变化探讨孔道形成机理。

表 1 MMA/EGDM 吸附剂的物理参数

EGDM (wt%)	甲苯/单体=1			甲苯/单体=1.5			甲苯/单体=2			甲苯/单体=2.3		
	ρ_s^*	ρ_a	s	ρ_s	ρ_a	s	ρ_s	ρ_a	s	ρ_s	ρ_a	s
40	1.27	0.84	85									
60	1.30	0.81	124	1.27	0.74	92	1.27	0.80	72	1.29	0.58	137
80	1.30	0.69	255	1.29	0.59	272	1.30	0.56	270	1.33	0.43	268
100	1.33	0.74	325	1.35	0.60	361	1.30	0.47	366	1.33	0.45	334

* ρ_s 、 ρ_a 的单位为 g/ml; s 的单位为 m^2/g

相分离以浊度表示,浊度实验在自行设计的高温高浊度仪器中进行。方法是模拟悬浮体系中一个颗粒内溶液聚合情况(聚合在密闭的反应管中进行)。浊度曲线纵座标 T% 以实验中的最大浊度与某一时刻浊度之比相对值表示。图 2 是 EGDM 用量对浊度的影响,图 3 是甲苯用量的影响。

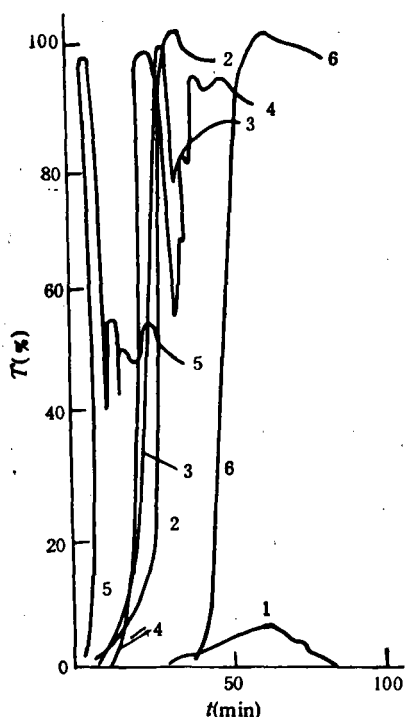


图2 EGDM 用量对浊度曲线的影响
1. EGDM 含量: 1. 10%; 2. 20%; 3. 40%;
4. 60%; 5. 80%; 6. 100%

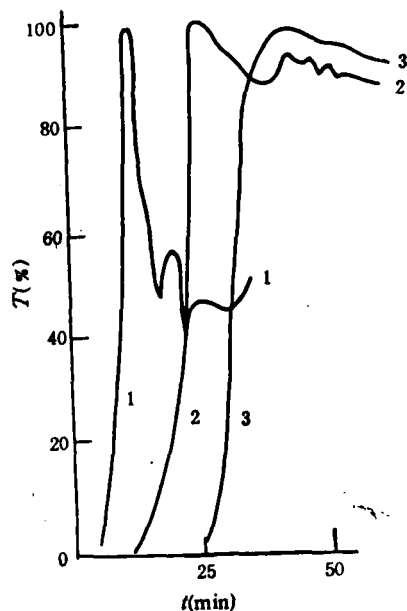


图3 甲苯用量对浊度曲线的影响
甲苯浓度: 1. 100%; 2. 150%; 3. 200%;
EGDM 含量80%

MMA/EGDM 是自由基聚合, 反应大体分为三个阶段——初始网络结构形成 (凝胶化点、单体转化率在 10% 以内)^[10]; 有效交联的产生与自加速效应; 升温使单体全部聚合。在聚合过程中存在着两种力^[11], 一种是网状聚合物的弹性收缩力 (γ -induced syneresis), 一种是甲苯的溶剂化力 (χ -induced syneresis), 这两种力可从图 2 第一条曲线 (EGDM 10%) 可以看到, 即浊度出现后很快减弱、消失。这是溶剂化力松弛的结果。其余 5 条浊度曲线形状大体相似, 相分离产生后浊度发展迅速, 可以理解为自加速效应的贡献。在初始网状结构出现时, 单体转化率低, 交联少, 自加速反应期间则为吸附剂网状结构的主要形成期, 体系很快成为微胶态 (甲苯使共聚物呈溶胀态), 随着反应继续进行, 交联迅速增加。根据 Dusek 的理论^[12], 交联增加引起 γ -诱导脱缩力增加, 当这种收缩力足以补偿甲苯对聚合物的溶剂化力时, 脱缩发生, 微缩胶 (microsyneresis) 产生, 均匀的网状结构分成两相, 一相为聚合物骨架, 一相为甲苯及未反应的单体。从浊度曲线看, 凝胶化点后出现相分离。浊度发展迅速。体系中的液相是作为一种微小的液滴存在于网状结构之中, 反应结束, 这些液滴被蒸出。便有一个永久性的孔穴留在共聚物中。电子显微镜给出共聚物的微观结构, 其骨架是由不完整的微球聚集成连续的脉络组成 (图 4), 孔穴呈融洞状, 边缘不清晰, 由于电镜分辨率所限, 看不到微球内部的微孔 (由图 1 可见, 孔径分布集中在 50—200 Å), 树脂比表面积主要是微孔的贡献。

相分离出现时间和发展是由 EGDM 用量决定的, 用量增加相分离时间提前, 浊度发

展变快。其中 EGDM80% 最突出。这些现象反映到树脂的结构上表现为：随共聚体系中 EGDM 用量增加,树脂孔分布加宽,平均孔径加大。

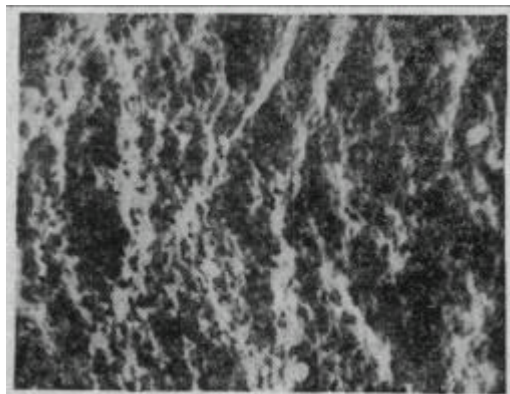


图 4 SEM 照片

EGDM 80%, MMA 20%, 甲苯 100%; ($\times 10000$)

时发生反应,一个反应后另一个双键呈悬挂状存在,在微胶形成前它可能部分存在于缠绕的链段中,微胶形成后它又可能被封闭于内部,总之第二个双键活动阻力大,易形成链间

或微胶球(相分离产物)间交联,起到促进浊度增加的作用。EGDM 用量太大则受阻成为主导作用。进一步解释有待实验确定。

2. 在 2-乙基丁醇存在下 MMA/EGDM 吸附剂的孔和表面性能及孔道形成机理

2-乙基丁醇是 MMA/EGDM 共聚物的非

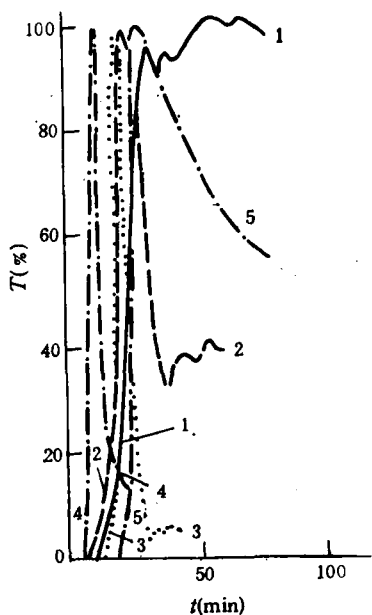


图 5 EGDM 用量对浊度曲线的影响

2-乙基丁醇 100%, EGDM 含量:

1. 10%; 2. 20%; 3. 40%; 4. 60%; 5. 100%

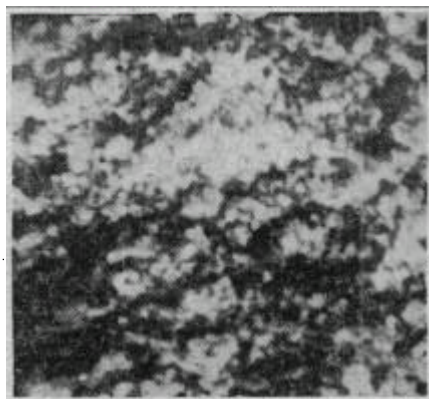


图 6 SEM 照片

EGDM 40%; 2-乙基丁醇 100% ($\times 5000$)

良溶剂,从这一组浊度曲线(见图 5)可以看到, χ (溶剂) 诱导脱缩效应是显著的,在 EGDM 10% 时就表现出来。与上述情况相同。右高交联(EGDM > 40%)时,依然存在网状结构的弹性收缩力,即交联诱导脱缩效应,故浊度曲线是两种效应共同的贡献。由

于2-乙基丁醇体系中相分离出现早,增长着的聚合物核易于分离出来形成微球,故其微观结构与甲苯体系不同。

表 2 给出了这种吸附剂的物理性能数据。可以看到,随 EGDM 增加,树脂骨架密度

表 2 2-乙基丁醇用量对树脂性能的影响

EGDM (wt%)	2-乙基丁醇/单体=1			2-乙基丁醇/单体=1.5			2-乙基丁醇/单体=2		
	ρ_s (g/ml)	ρ_a (g/ml)	s (m ² /g)	ρ_s (g/ml)	ρ_a (g/ml)	s (m ² /g)	ρ_s (g/ml)	ρ_a (g/ml)	s (m ² /g)
40		0.69	66	1.24	0.60	69	1.19	0.52	60
60	1.26	0.72	148	1.28	0.43	135	1.28	0.46	137
80	1.29	0.70	187	1.25	0.48	212	1.27	0.42	180
100	1.31	0.71	294	1.31	0.51	268	1.28	0.41	310

表 3 混合致孔剂对树脂性能的影响*

甲苯/2-乙基丁醇	孔体积 V (ml/g)	比表面积 S (m ² /g)	平均孔径 $\bar{r}$ (Å)
100/0	0.47	124	76
75/25	0.50	162	62
50/50	0.52	111	93
25/75	0.58	100	116
0/100	0.59	65.5	148

* MMA/EGDM = 40/60, 致孔剂 100%

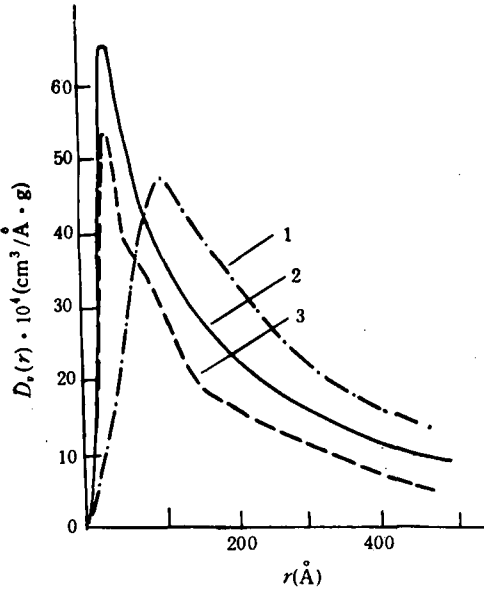


图 7 2-乙基丁醇用量对孔分布的影响
MMA/EGDM = 20/80,
致孔剂用量: 1. 100%; 2. 150%; 3. 200%

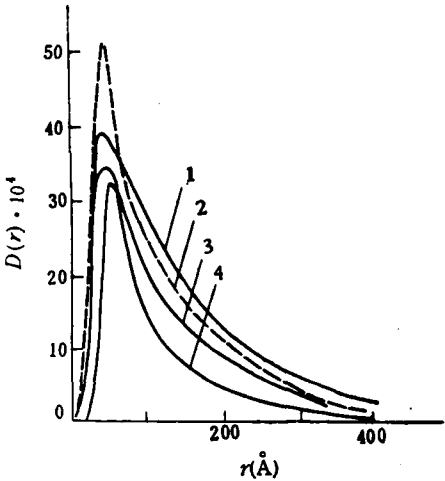


图 8 混合致孔剂(甲苯/2-乙基丁醇)树脂孔分布
交联 40%; 致孔剂 100%
METE 含量: 1. 25/75; 2. 100/0; 3. 50/50;
4. 75/25

和比表面积增大。而致孔剂用量的影响虽与甲苯相似—使孔分布变宽,但程度要明显得多(见图7)。

两种致孔剂致孔机理不同,孔结构不同。为了设计多种孔结构与不同表面性能的树脂,采用混合致孔剂。表3为这种树脂的物理性能,图8是孔分布曲线,从中可以看到孔的分布趋于均匀和集中,这在树脂的应用上是可贵的优点。

致谢 本校赵芬芝、腾欣莲、史作清、郭贤权、李莲荣同志、72级学生王惠明、王敏华,78级学生崔焕值参加部分工作,深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Seidl, J. et al., *Adv. Polym. Sci.*, 1967, 5, 113.
- [2] Guyot, A. et al., *Prog. Polym. Sci.*, 1982, 8, 277.
- [3] Jacobelli, H. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 927.
- [4] Shah, A. C. et al., *Polymer*, 1980, 21, 825.
- [5] Horak, D. et al., *Angew. Makromol. Chem.*, 1980, 87, 127.
- [6] Storey, B. T., *J. Polym. Sci., A-3*, 1965, 265.
- [7] Jacobelli, H. et al., *Angew. Makromol. Chem.*, 1979, 80, 31.
- [8] 陈伟朱等, 功能高分子学术论文报告会预印集, 中国化学会高分子委员会, 昆明, 1981, p. 80.
- [9] 陈伟朱等, 第29届 IUPAC 国际高分子会议报告, 布加勒斯特, 1983.
- [10] Aso, C., *J. Polym. Sci.*, 1959, 39, 475.
- [11] Dusek, K. et al., "Polymer Networks", Eds. Chomppf, A. J., Newman, S., Plenum Press, New York, 1971, p. 246.
- [12] Theodore, W., *J. Chem. Soc.*, 1943, 239.

THE MECHANISM OF COPOLYMERIZATION OF VINYL AND DIVINYL COMPOUNDS

III. Synthesis and pore Structure of Crosslinked MMA Adsorbents

LIN Xue, CHEN Weizhu, YANG Yizhong and HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

Copolymerization reaction of α -methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate was investigated in the presence of toluene and 2-ethylbutanol. The phase separation of the copolymers was studied by means of turbidity changes in the course of polymerization reaction. The mechanism of the pore formation of copolymers has been explained. The experimental data of pore sizes and surface areas of copolymers are given. Factors affecting the properties of the copolymers are discussed.

Key words Copolymerization, Adsorbent, Methyl Methacrylate, Ethylene Glycol Dimethacrylate