

# 特大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚物的 制备和孔结构研究 II.\*

何炳林 张政朴 钱庭宝  
史作清 郭贤权 陈洪彬

(南开大学化学系)

## 摘 要

以聚苯乙烯配合其它溶剂作致孔剂,制备了特大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚物。部分共聚物经氯甲基化及季铵化后,制得强碱型阴离子交换树脂。测定了它们的孔结构,并探讨了某些制孔理论。

我们曾对以聚乙酸乙烯酯配合其它溶剂为致孔剂制备的特大孔交联苯乙烯-二乙烯苯共聚物作了较为系统的研究<sup>[1]</sup>。但以聚苯乙烯配合其它溶剂为致孔剂,制备特大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚物,虽然专利文章报道甚多,但较为系统的研究却见之甚少<sup>[2-3]</sup>,因此本文着重研究了聚苯乙烯的致孔规律,并且与聚乙酸乙烯酯的致孔作了相应的比较。

## 实 验 部 分

### 1. 聚合反应

在定量的聚苯乙烯(分子量为50,000)中加入定量的溶剂及苯乙烯、二乙烯苯等单体(单体预先用D201强碱型阴离子交换树脂除去阻聚剂),放置过夜。在带有温度计、搅拌器和冷凝管的三口瓶中分别加入明胶、氯化钠、次甲基蓝和水,以过氧化苯甲酰为引发剂进行悬浮聚合反应<sup>[4]</sup>,使单体聚合成珠状小球。

### 2. 致孔剂的提取

在沙氏提取器中用苯将上述共聚物连续提取12小时以上,提取液以甲醇检验至无沉淀析出为止。

### 3. 孔结构的测定

预处理1: 将提取过致孔剂的共聚物小球1克置于离子交换柱内,以250ml甲醇逐滴通过后自然晾干。

预处理2: 将提取致孔剂的共聚物小球1克置于离子交换柱内,先以300ml乙酸乙酯,继以200ml乙醇逐滴通过后自然晾干。

\* 1982年4月12日收到。

用比重瓶测定样品的表观密度及骨架密度,以 ST-03 型比表面测定仪测定样品比表面,采用美国 Quantachrome 公司生产的 Scanning porosimeter 测定样品的孔分布曲线。

## 结 果 和 讨 论

### 1. 溶剂性质对孔结构的影响

在其它条件不变时,溶剂的性质直接地影响了共聚物小球的孔径、孔容、比表面等性质,而溶剂的性质可以通过溶解度参数\*来衡量。聚合反应开始时,存在于体系中的溶剂及单体的混合溶液的溶解度参数  $\delta_g$  按下式计算得到

$$\delta_g = \delta_s \phi_s + \delta_m \phi_m \quad (1)$$

式中:  $\delta_s$  和  $\delta_m$  分别为溶剂或单体的溶解度参数,  $\phi_s$  和  $\phi_m$  分别为溶剂或单体在总油相中的体积分数。

令:

$$\Delta\delta = |\delta_p - \delta_g| \quad (2)$$

$\delta_p$  为聚苯乙烯的溶解度参数。

各样品的孔容、堆密度、比表面及经计算得到的  $\Delta\delta$  值详见表 1。以  $\Delta\delta$  值对样品的孔容和堆密度作图得图 1,从图中可知随  $\Delta\delta$  的不断增加,即单体与溶剂的混合液与聚合

表 1 不同溶剂对孔结构的影响

| 样 品*        | 表观密度<br>(g/ml) | 骨架密度<br>(g/ml) | 孔容<br>(ml/g) | 孔隙度<br>(%) | 堆密度<br>(g/ml) | 比表面<br>(m <sup>2</sup> /g) | $\delta_s$ | $\delta_m$ | $\delta_p$ | $\Delta\delta$ |
|-------------|----------------|----------------|--------------|------------|---------------|----------------------------|------------|------------|------------|----------------|
| H-20-100-10 | 0.38           | 0.92           | 1.57         | 59         | 0.26          | 3.51                       | 7.3        | 8.66       | 9.1        | 1.23           |
| C-20-100-10 | 0.54           | 1.09           | 0.95         | 51         | 0.34          | 2.08                       | 8.2        | 8.66       | 9.1        | 0.69           |
| T-20-100-10 | 0.64           | 1.07           | 0.63         | 40         | 0.40          | 1.95                       | 8.9        | 8.66       | 9.1        | 0.32           |
| B-20-100-10 | 0.76           | 1.10           | 0.40         | 30         | 0.46          | 0.67                       | 9.15       | 8.66       | 9.1        | 0.19           |
| K-20-100-10 | 0.80           | 1.10           | 0.34         | 27         | 0.44          | 0.89                       | 9.9        | 8.66       | 9.1        | 0.17           |

\* 样品序号的 H、C、T、B、K 表示溶剂,分别为正己烷、环己烷、甲苯、苯、环己酮,20 表示交联度(%),100 表示溶剂加入量(%),10 表示聚合物加入量(%),以下样品序号表示意义相同。

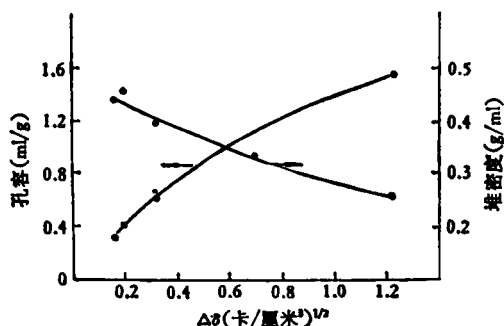


图 1  $\Delta\delta$  与样品孔容及堆密度的关系

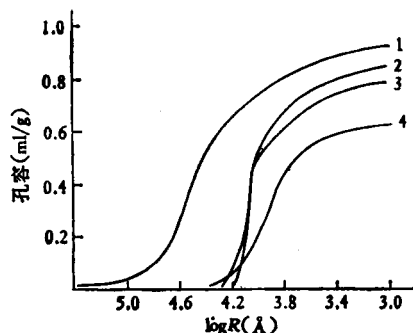


图 2 共聚物样品的孔分布曲线

1. C-20-100-20; 2. T-40-100-15;  
3. T-30-100-15; 4. K-20-100-10

\* 溶解度参数可通过下式计算:  $\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2}$ ,  $\Delta E$  为溶剂内聚能密度,采用可测出的克分子蒸发热表示,  $V$  为体积,  $\delta$  的单位为 (卡/厘米<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>。

物致孔剂二者的溶解度参数之差的不断增加, 孔容有明显的增加, 堆密度则明显减小。

各样品的孔分布曲线详见图 2。从图可见以聚苯乙烯加入各种溶剂作致孔剂同样能得到孔径在  $10^4$  Å 以上的特大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚物。

## 2. 溶剂加入量对孔结构的影响

从图 3 可以看到, 与文献[1]相似, 所用两种溶剂随加入量增加, 其相应共聚物的孔容会出现最大值。并且在最大值附近, 溶剂加入量的较小变化会使共聚物的孔容产生较大的变化。

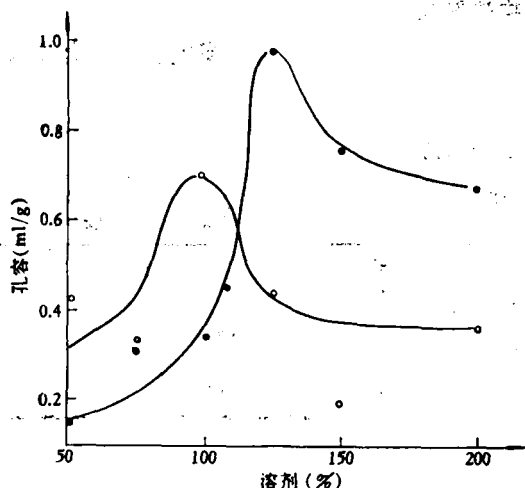


图 3 溶剂加入量对孔容的影响

- 溶剂为甲苯, 交联 20%, 聚苯乙烯 10%;
- 溶剂为环己酮, 交联 20%, 聚苯乙烯 10%

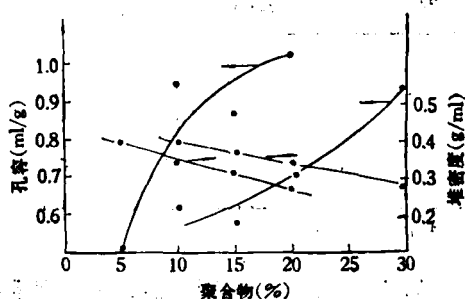


图 4 聚合物加入量对孔结构的影响

- 溶剂环己烷, 加入量 100%, 交联 20%;
- 溶剂甲苯, 加入量 100%, 交联 20%

## 3. 聚合物加入量对共聚物孔容的影响

聚合物加入量对共聚物孔容的影响见图 4, 与文献[1]相似, 随聚合物致孔剂的不断增加, 使孔容逐渐增大, 而堆密度则下降。

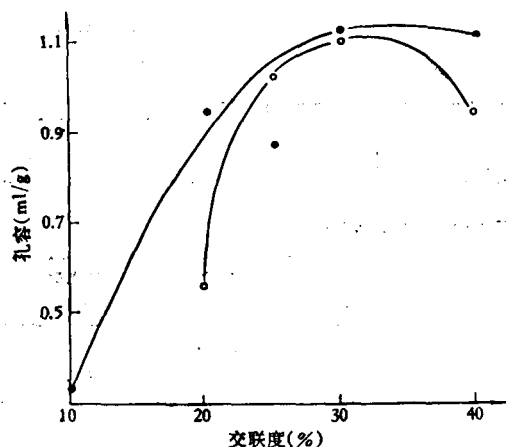


图 5 交联度对共聚物孔容的影响

- 溶剂为甲苯, 加入量 100%, 聚苯乙烯 10%;
- 溶剂环己烷, 加入量 100%, 聚苯乙烯 10%

## 4. 交联度对孔容的影响

交联度对孔容的影响见图 5。从图 5 可见, 以良溶剂甲苯为致孔剂, 当交联达到 30%

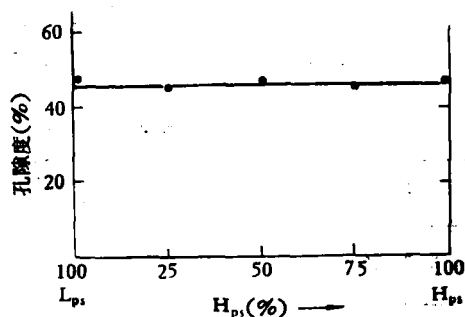


图 6 聚合物分子量对共聚物孔容的影响

- $L_{PS}$  分子量为 50,000 的聚苯乙烯;
- $H_{PS}$  分子量为 250,000 的聚苯乙烯;
- 各点样品编号均为 K-20-150-10

左右时, 孔容出现极大值。当不良溶剂环己烷为致孔剂时, 当交联增至 30% 以后, 其共聚物孔容则无大变化。这与文献[1]所报道的情况略有差别。

### 5. 聚合物分子量对共聚物孔容的影响

从图 6 可以看到, 在一定的分子量范围内, 聚合物致孔剂分子量的变化对共聚物的孔隙度没有很大影响。这也与文献[1]相似。

### 6. 与极性单体丙烯腈共聚后对样品孔结构的影响

从表 2 可以看出少量极性共聚单体的加入可以使孔容提高, 但较多的极性单体却使共聚物的孔容减小。

表 2 极性共聚单体对孔结构的影响

| 编 号* | 丙烯腈加入量<br>(%) | 表观密度<br>(g/ml) | 骨架密度<br>(g/ml) | 孔隙度<br>(%) | 孔容<br>(ml/g) | 堆密度<br>(g/ml) |
|------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------|---------------|
| 1    | 0             | 0.59           | 1.07           | 45         | 0.76         | 0.30          |
| 2    | 1.2           | 0.51           | 1.11           | 54         | 1.05         | 0.34          |
| 3    | 2.5           | 0.63           | 1.10           | 43         | 0.69         | 0.35          |
| 4    | 3.7           | 0.61           | 1.10           | 45         | 0.74         |               |
| 5    | 5             | 0.65           | 1.09           | 40         | 0.62         |               |

\* 样品均为 K-20-150-10

### 7. 不同处理方法对样品比表面的影响

同一样品采用不同方法处理后测得的比表面数据进行比较(表 3), 可以发现大部分样品用方法 2 处理后的比表面要高于方法 1。尤其在交联度时, 这种变化更加明显。估计与样品内部二级结构的改变有关。

表 3 不同处理方法对共聚物比表面的影响

| 比 表 面<br>(m <sup>2</sup> /g) | 样 品   | C-20-<br>100-20 | T-10-<br>100-15 | T-20-<br>100-15 | T-30-<br>100-15 | T-40-<br>100-15 | K-20-<br>100-10 | K-20-<br>125-10 | K-20-<br>150-10 |
|------------------------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                              | 处理方法  |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|                              | 预处理 1 | 1.75            | 0.89            | 1.29            | —               | 0.76            | 2.08            | 2.14            | 2.24            |
|                              | 预处理 2 | 1.36            | 1.37            | —               | 98.02           | 243.48          | 3.60            | 9.5             | 18.2            |

表 4 功能基反应前后共聚物的孔结构变化

| 样 品         | 反 应 | 表观密度<br>(g/ml) | 骨架密度<br>(g/ml) | 孔隙度<br>(%) | 孔容<br>(ml/g) | 交换量<br>(meq/g) |
|-------------|-----|----------------|----------------|------------|--------------|----------------|
| T-20-150-10 | 前   | 0.88           | 1.06           | 17         | 0.19         | 3.45           |
|             | 后   | 0.98           | 1.10           | 11         | 0.12         |                |
| C-20-100-10 | 前   | 0.53           | 1.09           | 51         | 0.95         | 1.87           |
|             | 后   | 0.55           | 1.10           | 50         | 0.91         |                |
| H-20-100-10 | 前   | 0.38           | 0.92           | 59         | 1.57         | 1.29           |
|             | 后   | 0.41           | 0.96           | 57         | 1.39         |                |
| K-20-250-10 | 前   | 0.59           | 1.07           | 45         | 0.76         | 2.29           |
|             | 后   | 0.73           | 1.11           | 34         | 0.46         |                |

### 8. 共聚物经氯甲基化及季铵化反应后孔结构的变化

按照文献[4]共聚物经氯甲基化及季铵化反应后孔结构的变化见表 4.

由表 4 可以看到,共聚物进行功能基反应后,表观密度及骨架密度均已增加,而孔度及孔容均已减小.

### 参 考 文 献

- [1] 何炳林、张政朴、钱庭宝、陈洪彬、郭贤权、史作清、斐光文, 高分子通讯, 1982, (4), 278—283.
- [2] Kolarz, B., *Chem. Stosow.*, 1974, 18(4), 575.
- [3] Dragan, S., Nichifor, M., Petrariu, I., *Mackromol. Chem.*, 1979, 180(9), 2085.
- [4] 南开大学化工厂, D290 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂生产工艺规程, 未发表.

## PREPARATION AND INVESTIGATION OF PORE STRUCTURE OF STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMER WITH SUPER-MACROPORES II.

He Binglin, Zhang Zhengpu, Qian Tingbao,  
Shi Zuoqing, Guo Xianquan, Chen Hongbin  
(Department of Chemistry, Nankai University)

### ABSTRACT

The pore structure of the super-macroporous styrene-divinylbenzene copolymer, which was prepared by applying a mixture of polystyrene and other solvents as a porogenic agent, have been determined. Some of the matrix have been aminated after the chloromethylation of the copolymer giving an anion exchange resin. Basing on experimental results, the formation of the macropores of the copolymer was discussed.