

丙烯酸甲酯-氰尿酸三烯丙酯共聚物的 合成及其孔结构的研究 I.*

张耕宜 郭贤权 张全兴 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

摘 要

氰尿酸三烯丙酯 (TAC) 与丙烯酸甲酯 (MA) 在致孔剂如环己烷、正丁醚或甲苯-汽油(200[#])存在下, 用悬浮聚合得到一系列大孔共聚物。对这些共聚物孔结构的研究表明, 它们的平均孔径达 10000—80000 Å, 同时研究了致孔剂的分子结构和用量对共聚物孔结构的影响, 并初步讨论特大孔共聚物形成的机理。

关键词 氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、丙烯酸甲酯、特大孔

近代科学技术的迅速发展, 对离子交换树脂和吸附树脂提出了新的要求, 仅就生物技术和生物医学工程的发展而言, 从中分子到大分子如蛋白质、肽及药物等的分离和提纯技术一直在研究中。应用离子交换树脂和吸附树脂这一技术进行分离和提纯。要求这类树脂具有特大孔径、机械强度及吸附性能良好。目前国际市场上作为商品的特大孔树脂有美国 Rokm-Hass Corp. 生产的 Amberlite IRA-938^[1], 它的平均孔径为七万埃, 孔容 0.97ml/g。对于苯乙烯-二乙烯苯共聚体系必须采用聚合物作致孔剂来制备孔径达数万埃的树脂, 最常用的致孔剂是聚苯乙烯和聚醋酸乙烯酯。前文^[2]曾用这两种致孔剂来制备特大孔径的树脂, 孔径达五万埃, 孔容 1.15ml/g。

本文以氰尿酸三烯丙酯作为交联剂与丙烯酸甲酯共聚, 以小分子有机溶剂如环己烷。正丁醚或甲苯-汽油(200[#])为致孔剂, 制得乳白色不透明珠体, 平均孔径大部分在特大孔范围内(10000—80000 Å), 最大孔容为 1.4ml/g。

实 验 部 分

药品和材料

环己烷、甲苯为分析纯; 正丁醚、丙烯酸甲酯为化学纯; 汽油(200[#])、氰尿酸三烯丙酯 (mp25-27°C) 为工业品; 过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈均重结晶。

聚合反应

在定量的环己烷、正丁醚或甲苯-汽油 200[#] 中加入定量的丙烯酸甲酯、氰尿酸三烯丙酯单体, 在水相中加一定浓度的分散剂以过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈为引发剂进行悬浮聚合, 使单体聚合成珠体。

* 本课题为中国科学院科学基金资助; 1987年4月30日收到。

孔结构测定

聚合物小球用热水反复洗涤,尔后再用乙醇在沙式提取器中提取 6 小时,再装入柱内用乙醇淋洗,凉干,真空干燥 (50℃/10mmHg) 至恒重,待测。

用比重瓶法测骨架密度 ρ_s , 用扫描孔率计 (美国 Quantachrome Corp. 产的) 测定表观密度 ρ_a 、平均孔径、孔容和孔径分布, 用简易 BET 装置测定比表面积, 用电镜 (HITACHI X-650) 观察表面结构。

样品编号

MT 表示丙烯酸甲酯和氰尿酸三烯丙酯共聚物, 字母 H、B、T 分别表示环己烷、正丁醚和甲苯-汽油为致孔剂, 第一个数字表示加入 TAC 为单体总重量百分数的十分之一, 第二个数字表示致孔剂在单体中所占重量百分数的十分之一。例如: MT-H4 × 6 即为致孔剂是环己烷, TAC 用量为单体总重量 (TAC + MA) 的 40%, 环己烷用量为 60%。

结果与讨论

共聚物小球测得的孔结构列于表 1。

表 1 不同致孔剂合成共聚物的孔结构参数*

样品编号	ρ_a (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³)	p (%)	V^a (ml/g)	S (m ² /g)	$\bar{r}$ (Å)	最大孔容的 孔径(Å) ^b	孔径范围 ^c (Å)
MT-H4 × 6	0.751	1.220	38.4	0.51	1.90	18719	18719	21639—7113
MT-H5 × 6	0.717	1.118	35.9	0.50	2.72	24250	35567	76214—1778
MT-H6 × 6	0.730	1.259	42.0	0.576	21.2	628	—	1524—66.7
MT-H7 × 6	0.935	1.244	24.8	0.27	13.9	356	—	—
MT-H5 × 8	0.542	1.279	57.7	1.07	3.51	32333	31382	56158—5862
MT-H5 × 10	0.457	1.265	63.9	1.40	2.03	35567	33344	59278—7621
MT-B4 × 6	0.688	1.399	50.8	0.74	2.78	35567	30486	71133—7963
MT-B5 × 6	0.680	1.249	45.6	0.67	2.24	50809	44458	118556—2487
MT-B6 × 6	0.880	1.421	38.1	0.43	2.63	13337	—	133375—1940
MT-B7 × 6	0.623	1.286	51.5	0.83	8.76	9278	—	—
MT-B5 × 8	0.568	1.323	57.1	1.01	3.30	20921	20921	34419—3049
MT-B5 × 10	0.484	1.363	64.4	1.33	2.71	39519	39519	133375—6796
MT-T5 × 10	0.752	1.178	36.2	0.48	0.50	88917	—	266750—11856
MT-T6 × 10	0.891	1.223	27.2	0.31	0.98	26675	—	133375—2540
MT-T7 × 10	0.953	1.210	21.3	0.22	1.02	10670	—	133375—1503
MT-T8 × 10	0.495	1.225	59.6	1.20	29.5	1068	—	5335—108
MT-T5 × 6	0.971	1.247	21.8	0.45	1.70	534	—	2134—45
MT-T5 × 8	0.805	1.109	27.4	0.34	6.84	18719	—	88917—1694

* a, V 为计算值 ($V = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s}$; b, 取扫描孔率计的 $D_p(r)$ 曲线的极大值处对应的孔径; c, 孔径范围取总孔容的 5%—95% 之间对应的孔径。环己烷和正丁醚为致孔剂是以 BPO-AIBN (1:1) 为引发剂, 甲苯-汽油为致孔剂, 引发剂为 BPO。 ρ_a —表观密度; ρ_s —骨架密度; p —孔隙率; V —孔容; S —比表面积, $\bar{r}$ —平均孔径。

1. 致孔剂性质对孔分布的影响

由图 1 可知, 环己烷为致孔剂得到共聚物孔分布最窄, 正丁醚为致孔剂得到的共聚物

孔分布较窄,甲苯-汽油(200[#])为致孔剂时,共聚物的孔分布很宽。

2. 致孔剂性质对孔结构的影响

比较图 2、3、4 样品的孔容、平均孔径及比表面积的变化情况时,可以看出,当甲苯-汽油(200[#])为致孔剂时,其用量增加,平均孔径迅速增大。当致孔剂用量为 100%, 平均孔径达 88917 Å, 孔容是先缓慢降低后增大,比表面积是急上急下。环己烷与正丁醚为致孔剂时,它们的比表面积、孔容的变化趋势是相似的,孔容随致孔剂用量增加而增大,比表面积是先升高后降低,平均孔径随环己烷用量的增大缓慢上升,而随正丁醚用量的增加先下降后上升。

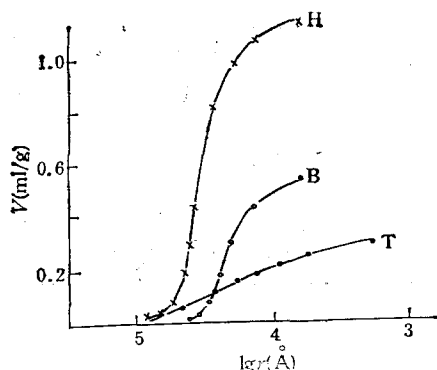


图 1 不同溶剂作致孔剂对共聚物孔分布的影响 H-环己烷; B-正丁醚; T-甲苯-汽油。

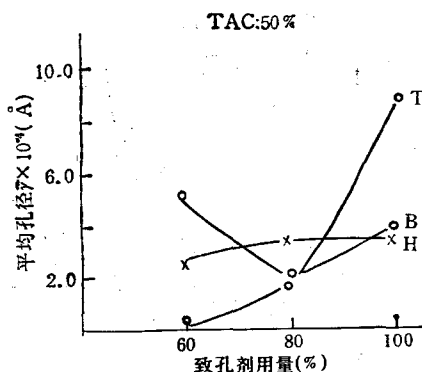


图 2 不同致孔剂对平均孔径的影响

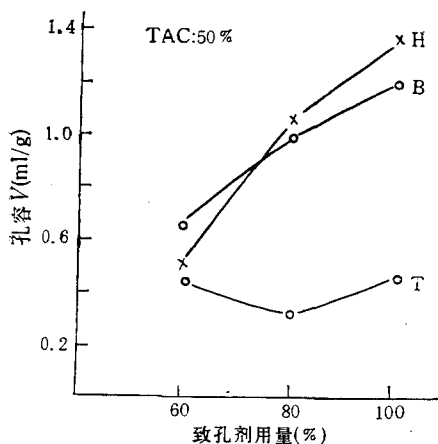


图 3 不同致孔剂对孔容的影响

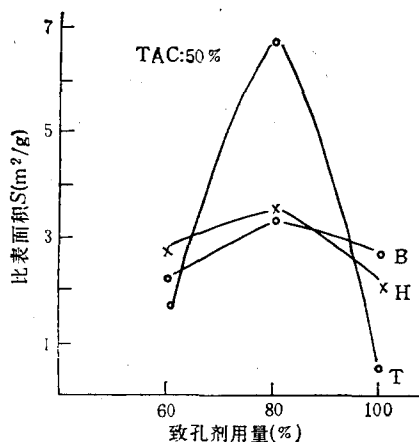


图 4 不同致孔剂对比表面积的影响

3. TAC 用量对孔结构的影响

(1) 由图 5 可知,以环己烷为致孔剂的共聚物,其孔容随 TAC 加入量的增加开始较平稳地升高,到 TAC 加入量达 60% 以上迅速下降,以正丁醚和甲苯-汽油(200[#])为致孔

剂的共聚物,其孔容的变化类似,先缓慢下降后急剧上升;但正丁醚在 TAC 用量达 60% 以上迅速上升。而以甲苯-汽油(200#)为致孔剂在 70% 才急剧上升。它们平均孔径一般

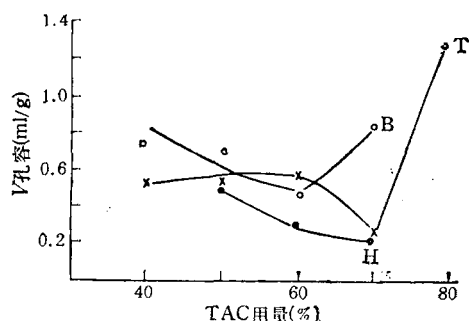


图 5 TAC 用量对孔容的影响

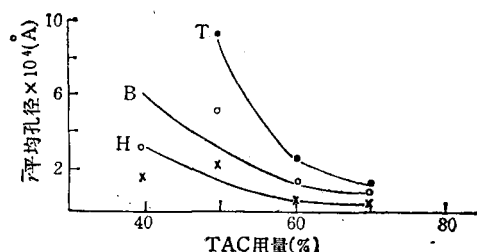


图 6 TAC 用量对平均孔径的影响

来说随 TAC 加入量的增加呈上升的趋势(图 6)。

(2) 欲得特大孔径的共聚物,一般应控制在 TAC 加入量 $\leq 50\%$ 。

从以上结果可以看到,共聚物的孔结构参数不仅与致孔剂用量和 TAC 用量有关,致孔剂的性质和形态对孔结构亦有很大影响,这主要是由于不同性质和形态的致孔剂对共聚体系产生不同的溶剂效应而引起的。

4. 共聚物的表面结构性质

用扫描电子显微镜对共聚物进行扫描摄影,可以清楚地看到共聚物表面存在的无规则的孔穴(图 7)。

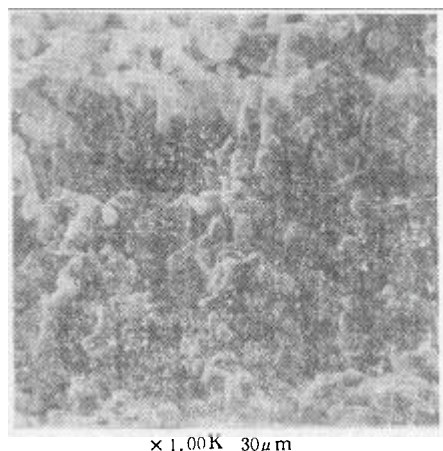
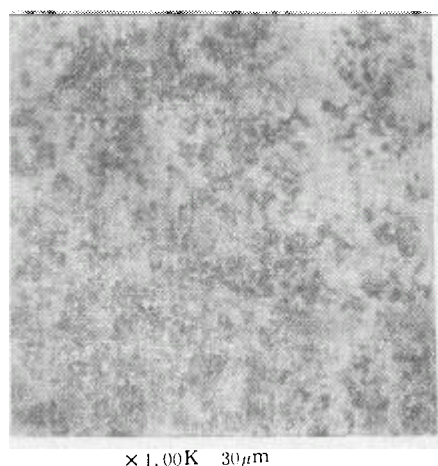
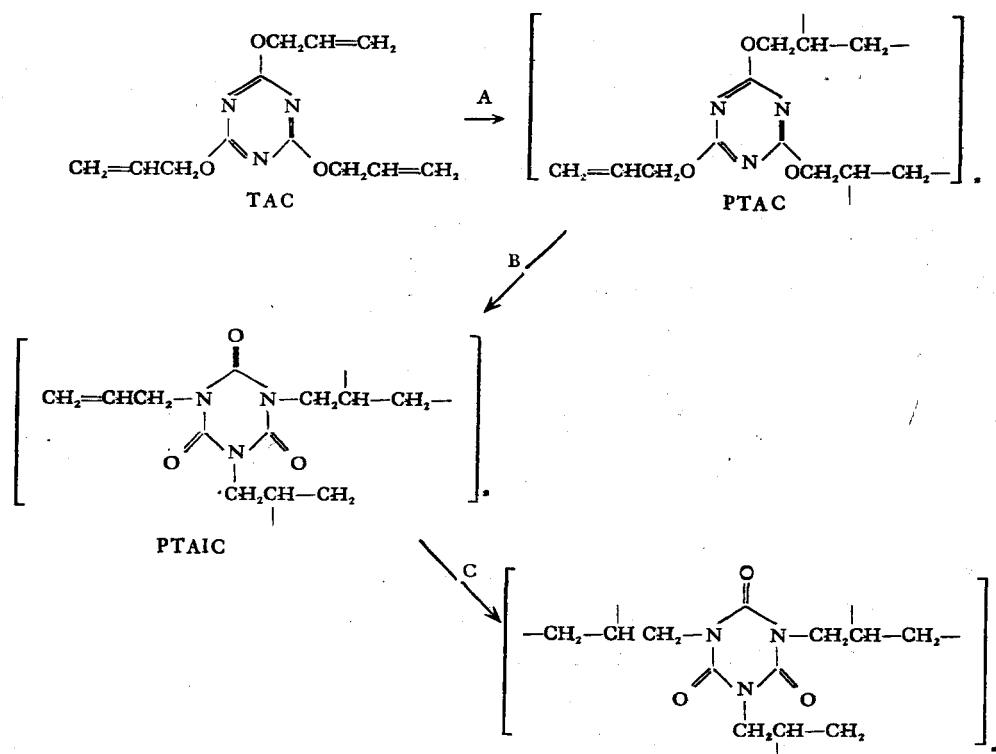


图 7 共聚物表面结构的扫描电镜图

5. 聚合物结构形成机理的初步探讨

文献报道^[3], TAC 在聚合过程中,发生下列变化:



即在三个双键全部打开之前发生了重排，这一过程是通过差热分析和红外光谱测定的。

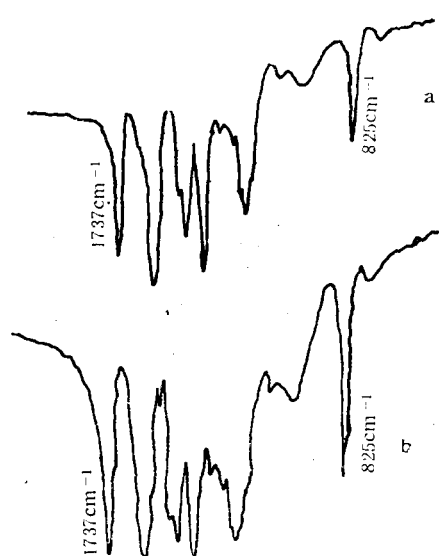


图8 MA/TAC 共聚物的 IR 谱图
a, MT-H5 × 6; b, MT-H6 × 6

图8是本实验共聚物的红外光谱图,在 1737cm^{-1} 有丙烯酸甲酯的羰基吸收峰,在 825cm^{-1} 有TAC分子三嗪环的C—N键伸缩振动吸收峰,但无TAIC的异氰尿酸酯环的特征峰(765cm^{-1})说明本实验TAC没有发生重排,且只有两个双键参与聚合(在 935cm^{-1} 和 955cm^{-1} 处仍有乙烯基双键的C—N振动弱峰)。

根据文献^[4], 丙烯酸甲酯(MA)与氰尿酸三烯丙酯(TAC)的竞聚率分别为 $r_{\text{MA}} = 9.900 \pm 0.175$, $r_{\text{TAC}} = 0.028 \pm 0.005$, 它们的竞聚率相差约350倍, MA的活性比TAC高得多, 即聚合反应初期MA的消耗量大于TAC的消耗量, 此时共聚物中MA链节占据大部分, 当聚合反应后期, MA几乎耗尽, 此时形成的聚合物主要为TAC组成。因此, 得到的共聚物分布是不均匀的, 而且有相当一部分是线型聚合物, 这些线型聚合物有一部分

在后处理时被溶剂抽提出来, 留下了特大孔隙。另外, 此聚合物可能形成蛇龙(互贯)树脂, 在分子量达到一定程度时, 大分子链产生缠结作用, 而使另一部分线型聚合物难以

抽提,这种缠结高分子链相当于交联高分子^[5],从而使强度有所提高。

参 考 文 献

- [1] 钱庭宝编著,离子交换剂应用技术,天津科学技术出版社,天津,1984, 97—98.
- [2] 何炳林、张政朴、钱庭宝、陈洪彬、郭贤权、史作清、裴光文,高分子通讯,1982, 4, 278.
- [3] Clampitt, B. H., German, D. E. and Galli, J. R., *J. Polym. Sci.*, 1958, 27, 515.
- [4] Miec Zyslaw, Kucharski, and Rytzel, A., *Polymer*, 1984, 25 (4), 555—558.
- [5] 朱秀昌,离子交换与吸附,1986, 4, 59.

STUDY ON THE PREPARATION AND PORE STRUCTURES OF COPOLYMER OF TRIALLYL CYANURATE AND METHYL ACRYLATE

ZHANG Gengyi, GUO Xianquan, ZHANG Quanxing and HE Binglin

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

ABSTRACT

Copolymer is prepared by the suspension copolymerization of triallyl cyanurate (TAC) and methyl acrylate (MA) in the presence of diluents such as cyclohexane, n-butyl ether, or toluene-gasoline (200 #). The pore-structure parameters of the copolymer beads were determined. The study of pore structure shows that average pore radius is 10000—80000 Å. The effects of molecular structure and amounts of the diluents on the pore structure of the beads were studied. The mechanism of forming super-macropore was discussed preliminarily.

Key words Triallyl cyanurate, Triallyl isocyanurate, Methyl acrylate, Super-macropore