

高交联大孔苯乙烯/二乙烯苯共聚物的合成 及其孔结构的研究 I*

于占如 史作清 郭贤权 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

摘 要

利用纯化的二乙烯苯(含量 $\geq 95\%$) 作交联剂, 合成了一系列苯乙烯/二乙烯苯高交联大孔共聚物, 而且较详细地研究了不同聚合条件(如致孔剂用量和组成)对共聚物孔结构的影响。结果表明, 高交联共聚物一般都具有高的比表面积, 通过调节致孔剂的组成、用量等聚合条件, 可以调整和改变共聚物的孔结构。

关键词 苯乙烯/二乙烯苯共聚物、合成、高交联

苯乙烯/二乙烯苯的交联共聚物广泛地应用于合成离子交换树脂、吸附树脂、高分子催化剂、高分子试剂等各个领域。这主要是由于调节它的合成条件(如致孔剂的性质和用量), 便可以得到不同孔结构的共聚物, 从而丰富它的种类, 扩大它的用途。

但是, 共聚物的孔结构也随着它所处的状态的改变而变化^[1], 也就是说, 对于不同的使用状态, 共聚物的孔结构是不同的。

即使在共聚物的合成过程中, 孔自始至终都在变化^[2,3]。

在良溶剂中^[4], 由于共聚物骨架的溶胀, 而使得共聚物的孔结构发生可逆的变化。

共聚物的孔结构还与它的后处理有直接的关系^[5-7], 如用直接或间接干燥处理 XAD-4, 它的孔度会相差 16%。

由于共聚物孔结构的不稳定性, 就使得它的应用受到限制, 如用做高效液相色谱的载体, 共聚物远不如无机载体那么广泛, 为此, 保持共聚物孔结构的稳定, 就成为一个极其重要的问题。

共聚物孔结构不稳定的原因是由于大分子链的柔顺性引起的^[6], 提高共聚物的交联度, 可以使共聚物的大分子链柔性减小, 孔结构的稳定性增加。目前, 关于高交联苯乙烯/二乙烯苯大孔共聚物的报道不多^[8,9], 为此, 我们较详细地研究了高交联大孔共聚物的合成。

本文用混合溶剂(甲苯和汽油)作致孔剂, 用纯化的二乙烯苯(含量 $\geq 95\%$) 作交联剂, 合成了一系列高交联大孔苯乙烯/二乙烯苯共聚物, 并测试了它的孔结构。又利用不同含量的对位、间位二乙烯苯, 分别与苯乙烯共聚得到不同结构与性能的共聚物。

* 科学基金资助题目; 1985年11月21日收到。

实 验 部 分

1. 工业二乙烯苯的纯化

为了得到高交联的大孔共聚物, 采用文献 [10, 11] 所报道的方法纯化工业二乙烯苯, 结果见表 1。

表 1 三种二乙烯苯含量表

种类 \ 组分	二乙烯苯 (DEB)	乙基苯乙烯 (EBV)	间位二乙烯苯 (m-DVB)	对位二乙烯苯 (p-DVB)	(m-+P-) DVB
工业二乙烯苯	8.7	45.9	27.4	18.0	45.4
高对位二乙烯苯*	0	2.7	3.0	94.3	97.3
高间位二乙烯苯*	0	5.3	88.2	6.5	94.7

* 为纯化后二乙烯苯。

2. 聚合反应

在装有温度计、搅拌器和冷凝管的三口瓶中, 分别加入聚乙烯醇、次甲基兰、水、单体、致孔剂和过氧化苯甲酰, 在 80℃ 进行悬浮聚合, 维持此温度至硬化为止。用工业乙醇洗去致孔剂、干燥收集 30—60 目的共聚物珠体, 测其孔结构参数。

3. 性能测试

用重量法测定样品的表观和骨架密度; 比表面积用简化的 BET 装置测得。

用扫描孔率计(美国 Quantachrome 公司制造的 SP-200 型)测定共聚物样品的孔径分布、平均孔径及孔体积; 对共聚物珠体表面性质的研究是借助扫描电镜 (HITACHI X-

表 2 所合成共聚物的结构参数*

样品 \ 参数	表观密度 ρ_a (g/ml)	骨架密度 ρ_s (g/ml)	孔度 $P(\%)$	孔容 V (ml/g)	比表面 S (m ² /g)	平均孔径 $\bar{r}$ (Å)
T _{10, 100, 30}	0.73	1.05	30	0.17	0.6	46.0
T _{20, 100, 30}	0.94	1.09	14	0.32	1.6	50.6
T _{30, 100, 30}	0.90	1.10	18	0.43	31.9	66.7
T _{40, 100, 30}	0.58	1.09	47	0.66	269.3	81.5
T _{50, 100, 30}	0.72	1.09	34	0.86	319.6	99.7
P _{60, 100, 30}	0.64	1.12	43	1.19	438.3	133.4
P _{70, 100, 30}	0.64	1.12	43	1.13	477.0	134.2
P _{80, 100, 30}	0.67	1.11	40	1.09	456.6	122.6
P _{90, 100, 30}	0.73	1.12	35	0.96	535.2	106.2
P _{97, 100, 30}	0.46	1.12	59	1.15	615.7	135.9
P _{97, 100, 30}	0.50	1.13	56	1.95	684.5	215.6
P _{97, 300, 30}	0.60	1.12	46	1.41	589.4	148.2
P _{97, 100, 100}	0.84	1.11	24	0.64	505.2	77.3
P _{97, 100, 75}	0.52	1.13	54	0.74	583.8	80.8
P _{97, 100, 25}	0.61	1.12	40	1.38	556.9	144.2
M _{70, 100, 30}	0.62	1.11	44	1.26		144.2
M _{80, 100, 30}	0.66	1.11	41	1.12		136.8
M _{95, 100, 30}	0.58	1.10	47	1.45		160.5

* T 为工业二乙烯苯; P 为高对位二乙烯苯; M 为高间位二乙烯苯。

650 型)进行的。

4. 样品编号

表 2 为所合成共聚物的结构参数,表中: $P_{90,100,50}$ 表示交联剂为高对位二乙烯苯,交联度是 90,致孔剂量为单体重量的 100%,甲苯在致孔剂中所占重量百分比为 50%。

结 果 与 讨 论

在共聚合成中,选用甲苯和汽油(200#)的混合溶剂作为致孔剂,所合成的一系列共聚物的结构参数列于表 2 中。下面就几个影响共聚物结构性能的因素分别进行讨论。

1. 交联度对共聚物结构的影响

交联度(指重量交联度)即交联剂在聚合单体中所占的重量百分比。在此,固定致孔剂的组成与用量(甲苯:汽油 = 1:1,致孔剂的用量是单体重量的 100%)来研究交联度对孔结构的影响。

这样,共聚物的孔容与平均孔径随交联度的变化而变化,如图 1 所示,这两条曲线很相似。交联度对共聚物比表面积的影响见图 2。从图中可以看出,高交联共聚物都具有较高的比表面积。从电镜照片图 3(a、b、c)中可以发现,由于交联度不同,共聚物的表面性质也不同。在高交联共聚物中,珠体表面有很多孔穴存在,而低交联共聚物表面,则几乎看不到孔穴。这是由于它们的结构不同的缘故。

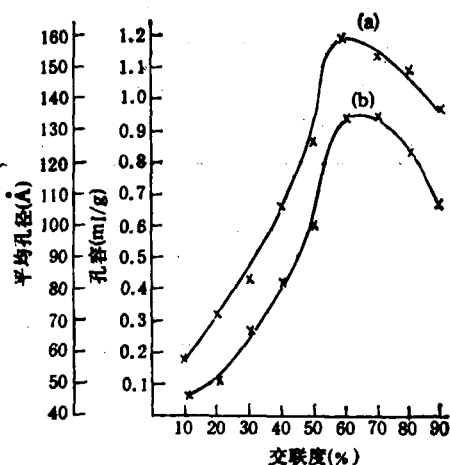


图 1 随交联度的变化孔径(b)与孔容(a)的变化

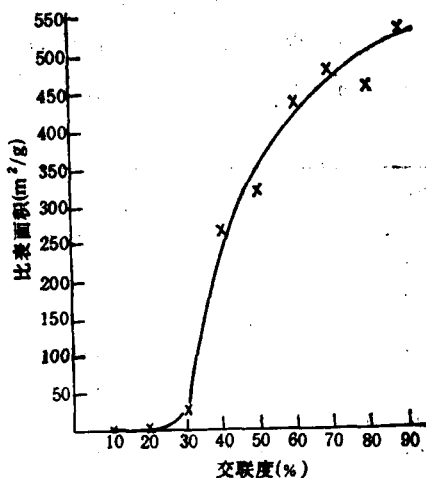


图 2 比表面积与交联度的关系

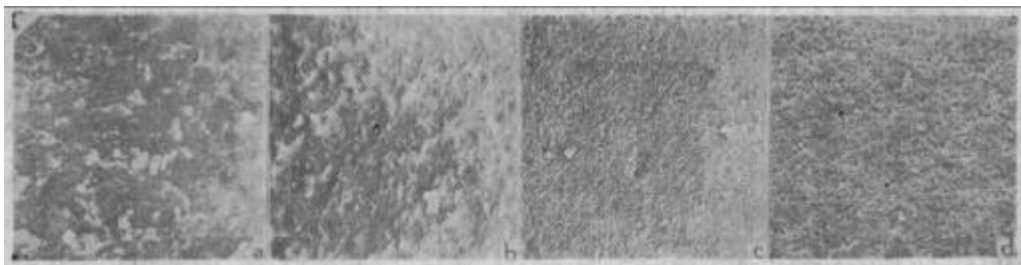


图 3 几种样品的电镜照片(放大倍数为 5×10^3)

(a) $T_{10,100,50}$; (b) $T_{50,100,50}$; (c) $P_{90,100,50}$; (d) $M_{90,100,50}$ 。

2. 交联剂性质差别对共聚物结构的影响

由异构体含量不同的二乙烯苯所合成的共聚物, 其孔结构是不相同的。这可从表 2 和图 3 中 (c、d) 看出。在相同交联度时, 高间位二乙烯苯的共聚物的孔容与平均孔径都大于高对位的二乙烯苯的孔容与平均孔径。

3. 致孔剂用量对共聚物结构的影响

固定致孔剂的组成(甲苯:汽油 = 1:1) 以及交联度, 我们所合成的共聚物的结构性参数见表 2 与图 4。

从图 4 中知道, 致孔剂的用量同样对共聚物的孔结构有较大的影响, 而且孔容 V (曲线 a)、平均孔径 $\bar{r}$ (曲线 b) 以及比表面积 S (曲线 c) 的变化很相似, 它们的数值同时升高或降低, 这就使得我们可以通过改变致孔剂的用量来制备三个孔参数(平均孔径 $\bar{r}$ 、孔容 V 与比表面积 S) 都增大的共聚物。

4. 致孔剂组成对共聚物孔结构的影响

在讨论致孔剂组成对共聚物孔结构的影响时, 致孔剂的用量、交联剂以及交联度是不变的。

共聚物的孔容和平均孔径随致孔剂组成的变化而变化, 见图 5。随着致孔剂中不良

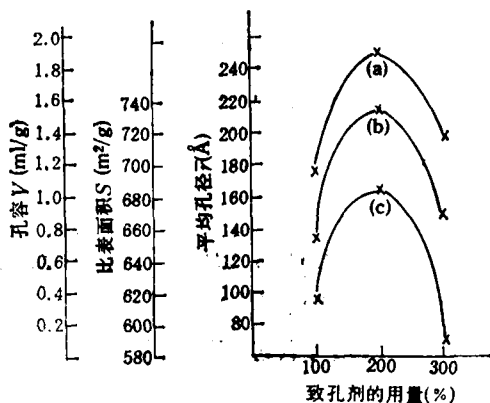


图 4 致孔剂的用量对孔结构的影响

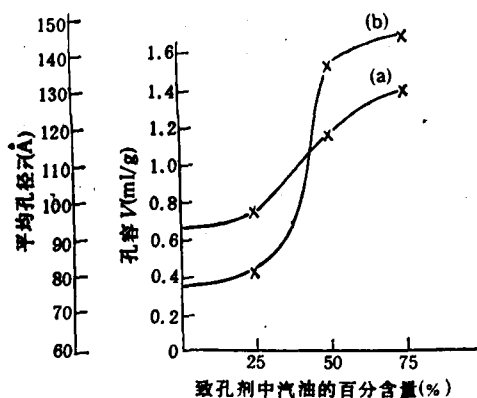


图 5 致孔剂组成对共聚物的平均孔径 $\bar{r}$ (曲线 b) 与孔容 V (曲线 a) 的影响

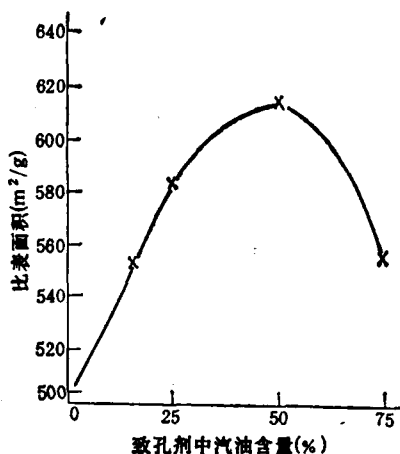


图 6 致孔剂组成对共聚物比表面积的影响

溶剂汽油含量的增加, 平均孔径和孔容都增加, 而且平均孔径有明显地突跃。图 6 表示致孔剂组成对共聚物比表面积的影响。

从以上的讨论得知, 高交联共聚物的孔结构与聚合条件有关, 通过调节聚合条件可以得到各种不同孔结构的高交联共聚物。

参 考 文 献

- [1] 史作清、郭贤权、赵书燕、何炳林, 石油化工, **1983**, 12(7), 397.
- [2] Millar, J. R., Smith, D. C., Marr, W. E. and Kressman, T. R. E., *J. Chem. Soc.*, **1963**, (5), 2779.
- [3] Kun, K. A. and Kunin, R., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **1968**, 6(9), 2689.
- [4] Kun, K. A. and Kunin, R., *J. Polym. Sci., Part C*, **1967**, 16(3), 1457.
- [5] Dabrevski, I. and Zvezdov, A., *Proc. Ion-exchange Symp.*, **1978**, 50.
- [6] Hilgan, H., De Jong, G. J. and Sederal, W. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1975**, 19(10), 2647.
- [7] Wieczorek, P. P., Kolarz, B. N. and Galina, H., *Angew. Makromol. Chem.*, **1984**, 126, 39.
- [8] Jacobelli, H., Bartholin, M. and Guyat, A., *Angew. Makromol. Chem.*, **1979**, 80, 31.
- [9] Rohm and Hass Co., *Bris. Pat.*, **1979**, 1, 554, 440.
- [10] Popov, G. and Schwachula, G., *Chemische Technik* (Leipzig), **1978**, 30(3), 144.
- [11] Popov, G. and Schwachula, G., *Chemische Technik* (Leipzig), **1978**, 30(7), 363.

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND THE POROUS STRUCTURE OF THE HIGH CROSSLINKING STYRENE-DIVINYL BENZENE COPOLYMERS¹

YU Zhanru, SHI Zuoqing, GUO Xianquan and HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The authors prepared the high crosslinking copolymers with purified divinyl benzenes. They also studied in detail the different conditions of preparation, for instance, concentration of crosslinking agent, which affected the pore structure of the copolymers.

From experimental results, it is indicated that the copolymers of high crosslinking possess high surface area. An adequate use of the kind and proportion of inert diluente and the ratio of monomers yield products can meet the requirements of industrial purpose.

Key words Synthesis, Styrene-divinyl benzene copolymer, High crosslinking