

特大孔交联苯乙烯-二乙烯苯共聚物的 制备和孔结构研究 I*

何炳林 张政朴 钱庭宝 陈洪彬

郭贤权 史作清 斐光文

(南开大学化学系)

摘 要

本文以聚乙酸乙烯酯配合其它溶剂(如乙酸乙酯、正辛醇、二氧六环等)作致孔剂,制成了一系列孔径在数万埃,孔容为 1ml/g(干树脂)左右的苯乙烯-二乙烯苯系特大孔交联共聚物,并进行了部分功能基反应,制成了强碱阴离子交换树脂,还讨论了一些实验结果。

在离子交换树脂的应用中,必须考虑它的功能基和内部空间结构等因素^[1]。凝胶型离子交换树脂,仅在湿态才有孔道,且孔道的大小与交联度密切相关。当进行交换的离子体积比孔道大时,交换反应只能在表面发生,树脂内部的功能基几乎不起作用^[2]。为了解决离子在树脂内部扩散问题、扩大离子交换树脂的应用范围,研究了大孔离子交换树脂。

大孔离子交换树脂的制备、性能及应用已有不少文献报道^[3-6]。但这些大孔树脂的孔径一般只有数百埃。对于一些分子体积较大的物质如水中硅胶的去除、药物分离提纯、虫胶脱色等都要求使用孔径特大的树脂。目前国际上使用的美国 Rohm and Haas 公司生产的 Amberlite IRA-938 及 Ambergard XE-352, 就是这种类型的树脂。它的平均孔径为 7 万埃,孔容为 1ml/g 左右(干树脂)。关于它的合成方法未见报道。

制备孔径达数万埃的离子交换树脂仅用低分子的溶剂作致孔剂是很难实现的,而仅用聚合物作致孔剂则存在着提取上的困难。较好的方法是把两者结合起来。聚苯乙烯是一种常用的聚合物致孔剂,它与苯乙烯,二乙烯苯单体的相容性较好,容易聚合成球。但致孔剂的提取时间长,且不易彻底。聚乙酸乙烯酯是一种很好的聚合物致孔剂,它在聚合反应完成后,可以通过水解而被除去。本文以聚乙酸乙烯酯配合各种溶剂作致孔剂,制备了一系列特大孔苯乙烯-二乙烯苯交联共聚物,并测定了它们的孔结构。

实 验 部 分

聚合反应

在定量的聚乙酸乙烯酯中(分子量 461,800)加入定量的溶剂及苯乙烯、二乙烯苯等单

* 1981年8月27日收到。

体(单体预先用 D201 强碱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,乙酸钠,次甲基蓝和水等。以偶氮二异丁腈为引发剂进行悬浮聚合反应^[7],使单体聚合成珠状小球。

水解及醇解反应

1. 水解反应 在聚合反应完成后滤去母液,加入一定量的 2—3% NaOH 溶液,加热煮沸 1 小时,水洗后晾干。

2. 醇解反应 取部分水解后小球加入三口瓶中,以 1,2-二氯乙烷溶胀 2 小时,抽去溶剂加入一定量的 6% NaOH-C₂H₅OH 溶液,加热回流,反应 2 小时。冷后抽去母液,加入一定量的蒸馏水,加热,蒸出残余溶剂和溶解反应产物聚乙烯醇。换水后重复加热一次,水洗晾干。

测定孔结构

在沙氏提取器中将部分欲测孔结构小球先后以二氯乙烷及甲醇各提取 3 小时以上。在真空干燥箱中干燥至恒重。

用比重瓶测定样品的表观密度及骨架密度^[8-9],以 ST-03 型比表面测定仪测定样品的比表面,以美国 Quanta chrome 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

根据 $\delta = \delta_0 \pm 0.8$ 的经验公式^[10] (δ 代表溶剂的溶解度参数, δ_0 代表聚合物的溶解度参数)。当反应体系中能符合或接近上式的可得到良好的大孔树脂。因此可以预计以二氧六环为溶剂可能得到较好的结果。溶剂的 δ 值及致孔结果见表 1、图 1。

表 1 不同溶剂对共聚物孔结构的影响*

样 号**	溶剂的 δ 值	聚合物的 δ_0 值	表观密度 (g/ml)	骨架密度 (g/ml)	比表面 (m ² /g)	孔隙率 (%)	孔容 (ml/g)		平均*** 孔径 $\bar{r}$ (Å)	孔径范围 r (Å)
							计算值	实测值		
T20,50,10	8.9	9.1	0.57	0.98	0.52	42	0.73			
E20,50,10	9.1	9.1	0.54	1.04	1.81	48	0.89	0.67	26,900	10,700—30,700
B20,50,10	8.55	9.1	0.65	1.16	1.80	44	0.68	0.58	48,900	16,500—153,000
V20,50,10	8.7	9.1	0.55	1.18	2.98	54	0.99	0.69	38,400	9,700—89,000
D20,50,10	9.9	9.1	0.70	1.19		41	0.58	0.42	16,060	3,500—53,800
O20,50,10	10.3	9.1	0.51	1.22	2.14	59	1.15	0.96	53,800	8,200—107,600
N20,0,10			0.79	1.06	0.88	25	0.32			

* 本表内各样品均加入 5% 丙腈烯与单体共聚。

** 样号说明 样品编号共分四个部分。前面的英文字母为溶剂代号 T: 甲苯; E: 乙酸乙酯; B: 乙酸丁酯; V: 醋酸乙烯酯; D: 二氧六环; O: 正辛醇; N: 无溶剂。第二部分表示交联度。第三部分表示溶剂在单体中所占的重量百分比。第四部分表示聚合物致孔剂在单体中所占的重量百分比。

*** 平均孔径为实测值,由孔分布仪测得。

a. 比较图 1 中各样品的孔分布曲线,可以看到 D20,50,10 的积分曲线增长比较缓慢,说明孔径在各个数量级上分布差别很大。因此对各种不同体积的离子交换和吸附的

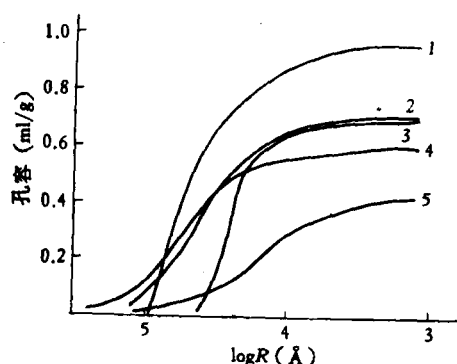


图1 用不同溶剂作致孔剂时样品的孔分布曲线

1. O20, 50, 10; 2. V20, 50, 10; 3. E20, 50, 10; 4. B20, 50, 10; 5. D20, 50, 10

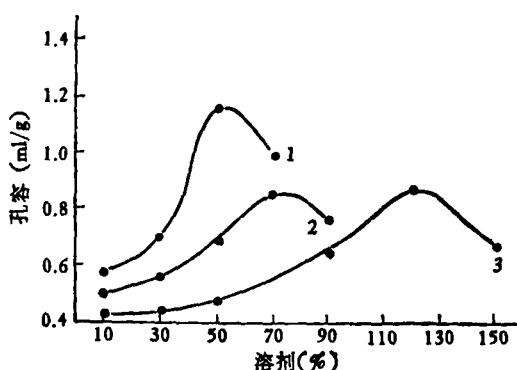


图2 溶剂加入量对孔容的影响*

1. 正辛醇作溶剂, 交联 20%, 聚乙酸乙烯酯 10%;
2. 乙酸乙酯作溶剂, 交联 20%, 聚乙酸乙烯酯 10%;
3. 二氧六环作溶剂, 交联 20%, 聚乙酸乙烯酯 10%;

* 各样品均含 5% 丙烯腈与单体共聚

选择性各不相同。而 E20, 50, 10 样品的孔径分布则比较窄。

b. 各样品的平均孔径均在 $10^4 \text{ \AA}$ 以上。

c. 在相同条件下 D20, 50, 10 样品的孔容最小, 这可能是由于二氧六环溶于水而影响了致孔效果。

2. 溶剂量对孔容的影响见图 2

随着溶剂量的不断增加, 共聚物小球的表观密度减小, 因此孔容逐渐增加。但溶剂量增加到一定程度后, 共聚物小球的表观密度达到峰值并逐渐回升, 同时由于骨架密度变化不大, 结果使孔容减小。且较多的溶剂使成球困难。因此欲得较大孔容的离子交换树脂, 应加入适当数量的溶剂。

3. 聚合物加入量对孔容的影响见图 3

孔容随聚合物加入量的增加而增加。但由于加入过多的聚合物致孔剂影响聚合使成球困难, 成球合格率降低, 球体不圆等。故聚合物致孔剂必须适量。

4. 交联度对孔容的影响见图 4

在交联度增加时, 用良溶剂乙酸乙酯及不良溶剂正辛醇作致孔剂对孔容的影响具有相反的结果, 但均在 25% 左右出现峰值。

5. 聚合物分子量对孔容的影响见图 5

在其它条件相同时, 聚合物的分子量对孔容影响不大。这与文献报道的以聚苯乙烯作致孔剂时所得的结果相类似^[1]。

但在一定的分子量范围内, 聚合物的分子量会影响孔径。例: 根据孔径分布仪测定, 100% H_{PVA} 样 (样号 D20, 50, 10) 平均孔径 $\bar{r} = 16060 \text{ \AA}$ 。100% L_{PVA} 样 (样号 D20, 120, 10) 平均孔径 $\bar{r} = 12660 \text{ \AA}$ 。

6. 其它共聚单体对孔结构的影响见表 2

极性共聚单体的加入使共聚物小球交联点分布均匀, 结果使强度显著提高, 但孔容却

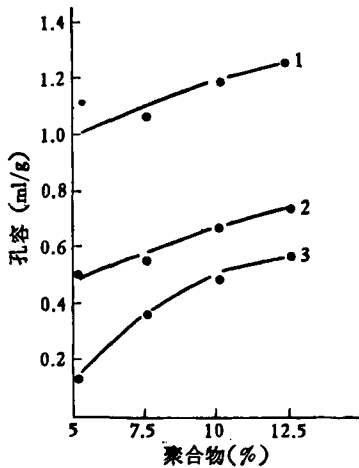


图3 聚合物加入量对孔容的影响*

1.溶剂正辛醇 50%，交联 20%； 2.溶剂乙酸乙酯 50%，交联 20%； 3.溶剂二氧六环 50%，交联 20%

* 各样品均含 5% 丙烯腈与单体共聚

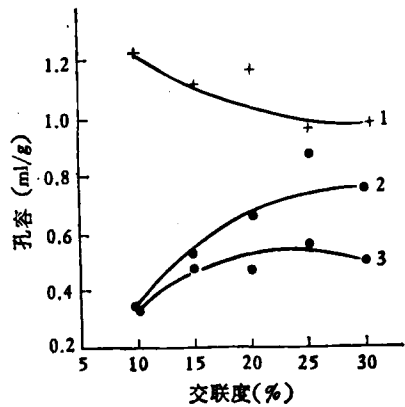


图4 交联度对孔容的影响*

1.溶剂正辛醇 50%，聚乙酸乙烯酯 10%； 2.溶剂乙酸乙酯 50%，聚乙酸乙烯酯 10%； 3.溶剂二氧六环 50%，聚乙酸乙烯酯 10%

* 各样品均含 5% 丙烯腈与单体共聚

表 2 不同共聚单体对孔结构的影响*

编 号	其它共聚单体	表观密度 (g/ml)	骨架密度 (g/ml)	孔 隙 率 (%)	孔 (ml/g) 容	强 度 (g/粒)
1	—	0.54	1.08	50	0.93	277
2	5%MA	0.68	1.04	36	0.52	635
3	5% AN	0.67	1.05	36	0.54	665

* 本样品均以过氧化苯甲酰为引发剂。样号 D20, 120, 10。MA 代表甲基丙烯酸甲酯，AN 代表丙烯腈。强度为取 10 粒 30 目小球静态加压破裂时所受压力的平均值。

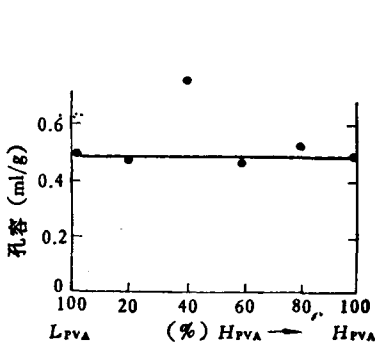


图5 聚合物分子量对孔容的影响*

* H_{PVA} 分子量为 461,800 的聚乙酸乙烯酯
 L_{PVA} 分子量为 203,500 的聚乙酸乙烯酯
各点样品编号均为 D20, 50, 10, 并含 5% 丙烯腈与单体共聚

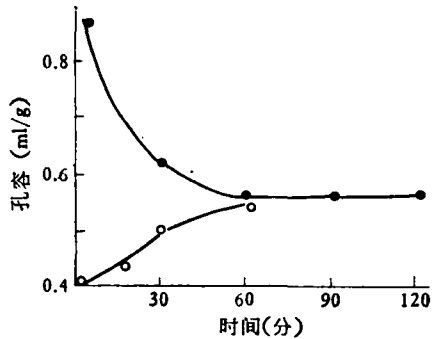


图6 水解及醇解反应时间对孔容的影响*

—○— 水解； —●— 醇解

* 样号 D20, 100, 10

降低。

7. 水解及醇解反应对孔结构的影响

比较水解前及醇解后样品的红外光谱图可以看到,在 1735cm^{-1} ($\nu_c = 0$) 与 1230cm^{-1} [$\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$] 处两个峰明显消失,这是酯基的特征峰,说明作为致孔剂的聚乙烯乙酸酯的水解和醇解反应进行的比较彻底。

水解及醇解反应时间对孔容的影响见图 6。

8. 功能基反应前后孔结构的变化

按照文献^[7],特大孔交联苯乙烯-二乙烯苯交联共聚物经氯甲基化-季铵化后样品的孔分布曲线如图 7 所示,说明功能基反应后共聚物内部的空间结构发生了变化。

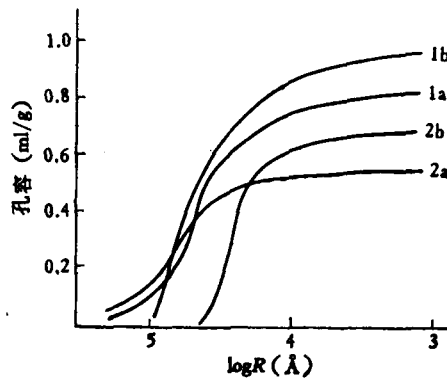


图 7 功能基反应前后树脂的孔径分布图*

1. O20, 50, 10; b. 氯甲基化反应前交联苯乙烯-二乙烯苯共聚物;
2. E20, 50, 10; a. 季铵化反应后强碱阴离子交换树脂
* 1a 交换量 1.86 毫克当量/克; 2a 交换量 2.56 毫克当量/克

9. 对孔容计算值及实测值的误差分析

表 1 中样品的孔容通过测密度后计算值要高于实测值,这是由于样品的孔径特大,所用孔分布仪操作时采用 0—1000 磅/英吋²的压力。因此高于 1000 磅/英吋²才能测得的孔(即孔半径在 1067Å 以下的孔)不能测到,而密度法却不存在这一问题,因此实测值要偏低。

表 1 中样品的平均孔径仅给出实测值,这是由于计算样品的平均孔径公式:

$$\bar{r} = \frac{2\nu}{s} \times 10^4 (\text{Å})$$

式中 ν 表示孔容 (ml/g); s 表示比表面,为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 左右,因其数据较小,以 ST-03 型比表面测定仪测量时不易准确,因而由此得出的平均孔径计算值其误差也较大,故未给出。

致谢 本工作得到南开大学高分子教研室王补森,李春荣,宋福云等同志的帮助;李莲荣同志测试比表面;南开大学元素所荆煦英、王培兰同志测试红外光谱,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Kunin, R., "Ion Exchange in the Process Industries" (London: Society of Chemical Industry),

- p. 10, (1970).
- [2] Calmon, C., "Ion Exchange for Pollution Control" vol. 1, (CRC Press, Inc., Florida, U.S.A.), p. 12, (1979).
- [3] Sederel, W. L., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**(7-9), 2835-46, (1973).
- [4] Kun, K. A. and Kunin, R., *J. Polym. Sci.*, A-1, **6**, 2689-2701 (1968).
- [5] 何炳林, 化学通报, **1973** (2), 19.
- [6] 钱庭宝, 未发表.
- [7] 南开大学化工厂, 未发表资料.
- [8] 南开大学化学系高分子教研室, 未发表资料.
- [9] Martinala, F., et al., *Ion Exchange and Membranes* **2**(2), 113 (1975).
- [10] Alfrey, T. Jr., et al., U. S. Pat., 3,322,695 (1967).
- [11] Chompff, A. J., *Polymer Networks*, (ACS Sym. Chicago' 70) p. 245-260, Plenum Pr. N. Y., London. (1971).

PREPARATION AND INVESTIGATION OF PORE STRUCTURE ON STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMER WITH SUPER-MACROPORES I

He Binglin, Zhang Zhengpu, Qian Tingbao, Chen Hongbin, Guo Xianquan,
Shi Zuqing and Pei Guangwen

(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

A series of poly (styrene-divinylbenzene) matrixes with supermacropores have been prepared by using polyvinyl acetate together with organic solvents (e. g. ethyl acetate, n-octyl alcohol, dioxane, touene) as porogenic agents. The average pore radius of the matrix is in the range of tens of thousands Angstroms and the pore volume is about 1 ml/g (dry resin). The matrixes have been partially aminated after chloromethylation to impart anion exchange capacity to the resin. Results of these experiments are discussed.