

以脂肪醇为致孔剂的苯乙烯-二乙烯苯共聚体的合成及其膦酰胺化反应*

何炳林 王林富 陈伟朱

(南开大学化学系)

摘 要

本文以异辛醇或2-乙基丁醇为致孔剂,合成了一系列苯乙烯-二乙烯苯大孔共聚体。通过对共聚体物理结构的测定,讨论了影响共聚体物理结构的主要因素。经乙酰化,膦化反应后的共聚体可以与二正丁胺作用制得膦酰胺树脂。研究了交联聚苯乙烯膦酰氯与二正丁胺反应的影响因素,同时考察了经膦酰胺化反应后共聚体物理结构所发生的变化。

膦酰胺树脂由于磷原子及其键的极化能较大,且分子中含有多个带孤电子对的原子,故对许多金属有很强的络合和螯合作用,根据它对金属离子的选择性不同,这种树脂对某些金属如铀,钍,稀土元素和过渡金属等的提取,分离提纯和三废处理中都有很好的应用前景。

膦酰胺树脂的孔道结构对金属的络合和螯合作用也有很大的影响。这种树脂的孔道结构主要取决于它的共聚母体的合成方法。大孔离子交换树脂母体制备方法很多^[1],其中最常用的是在惰性溶剂存在下,通过悬浮聚合而得到。所用的惰性溶剂可分为良溶剂和非良溶剂。对苯乙烯-二乙烯苯体系来说,良溶剂有苯,甲苯,二甲苯,二氯乙烷等^[2-10],非良溶剂则有脂肪烃,脂肪醇和脂肪酸等^[11-16]。本文以异辛醇和2-乙基丁醇为致孔剂,合成了一系列苯乙烯-二乙烯苯大孔共聚体;通过对共聚体物理性能的测定,研究了上述两种醇类致孔剂性质,用量和交联度对共聚体物理结构的影响。进而,在共聚体上进行膦酰胺化反应,制得了大孔膦酰胺树脂,同时着重对膦酰胺化反应中的最后一步胺化反应的影响因素进行了一些探讨。

实 验 部 分

1. 以脂肪醇为致孔剂的苯乙烯-二乙烯苯共聚体的合成

1. 共聚体的制备

苯乙烯,二乙烯苯,过氧化苯甲酰以及致孔剂异辛醇或2-乙基丁醇置于带有搅拌器,冷凝管和温度计的三颈瓶中,加入一定量蒸馏水,明胶和氯化钠。缓慢升温至45℃,开动

* 1982年11月4日收到。

搅拌,以适当的转速调节粒度,在一小时内升温至 75℃ 并在此温度下反应 8 小时,固化后过滤,洗涤,晾干;用水蒸汽蒸馏法除去致孔剂。

2. 树脂物理性能的测定

采用比重瓶法,分别以汞和正庚烷为比重液,测定样品的表观密度和骨架密度^[17,18]。

以 ST-03 比表面测定仪测定样品的比表面。

从表观密度,骨架密度和比表面计算得到样品的孔容和平均孔径^[19]。

2. 交联聚苯乙烯膦酰氯树脂与二正丁胺的胺化反应

1. 膦酰胺树脂的制备

交联聚苯乙烯经乙酰化反应后加入三氯化磷与之作用,进一步用冰醋酸处理制得膦酰氯树脂^[20]。然后抽去反应母液,加入有机溶剂,再滴加过量二正丁胺进行胺化反应,完毕,倒入大量蒸馏水中,将产品抽滤,用乙醇,蒸馏水,5% HCl,蒸馏水,5% NaOH,蒸馏水,乙醇依次洗涤,抽滤,晾干。

2. 膦酰胺树脂的性能测定

红外光谱分析:将基准型树脂用玛瑙研钵研成粉末(200 目以下),于室温真空烘箱中干燥至恒重,与溴化钾压片,用红外光谱仪测定。

氮含量分析:将基准型树脂样品恒重后,用玛瑙研钵研成粉末,由科学院化学所元素分析室测定。

树脂酸值的测定:将 0.2—0.3g 样品浸于 50 ml 0.1 N 氢氧化钠溶液及 10 ml 1 M 氯化钠溶液中,取出 30ml 溶液,以标准盐酸溶液滴定。

结 果 与 讨 论

1. 影响共聚体物理结构的因素

关于交联共聚物的物理结构,陈伟朱, Kunin 等^[21]研究了以异辛烷和甲苯为致孔剂的苯乙烯-二乙烯苯共聚反应,认为交联共聚反应过程的凝胶化点与相分离出现的先后是影响大分子聚集状态的决定因素。Dusek^[22]根据 Flory 的网状聚合物弹性统计理论推导出交联共聚反应相分离出现的相平衡方程式为:

$$\ln(1 - \alpha_c V_2^0) + \alpha_c V_2^0 + x_{12}(\alpha_c V_2^0)^2 = -V_1(\nu_c/V_0)_c(\alpha_c V_2^0/2)$$

式中 α_c 为相分离出现时的单体转化率, V_2^0 为起始单体浓度, x_{12} 为溶剂与聚合物相互作用参数, V_1 为溶剂的克分子体积, V_0 为无溶剂存在下聚合物体积, ν_c 为交联密度, $(\nu_c/V_0)_c$ 为相分离临界交联度。

据此,惰性溶剂对交联聚合反应相分离的影响因素有:(1)溶剂与聚合物相互作用参数(x_{12}), (2)溶剂的克分子体积(V_1), (3)溶剂浓度($1 - \alpha_c V_2^0$), (4)交联剂浓度 $(\nu_c/V_0)_c$ 。我们的实验结果与 Dusek 的理论推导相吻合。

共聚体编号及其物理性能见表 1。由表 1 可见,影响共聚体物理性能的因素主要为交联度,致孔剂性质和用量。

1. 交联度对树脂物理性能的影响

由表 1 数据可以看出,以异辛醇或 2-乙基丁醇为致孔剂时,随着交联度的不断增大,树脂比表面,骨架密度和孔容均增大,表观密度减小,孔径也基本上呈减小的趋势。

表 1 共聚体编号及其物理性能*

树脂编号	交联度 (%)	致孔剂用量 (%)	比表面 (M ² /g)	表观密度 (g/ml)	骨架密度 (g/ml)	平均孔径 Å (计算值)	孔容(ml/g) (计算值)	共聚物外观
I×5 ₁₅₀	5	150	8.64	0.3775	1.1152	4056	1.7523	乳白色
I×5 ₁₀₀	5	100	47.84	0.5947	1.0845	317	0.7594	乳白色
I×5 ₅₀	5	50	0.46	1.0256	1.0605	~0	0.0321	接近透明
I×5 ₂₅	5	25	0.45	1.0429	1.0520	~0	0.0083	接近透明
E×5 ₁₀₀	5	100	24.56	0.8884	1.0856	166	0.2045	乳白色
E×5 ₅₀	5	50	0.33	1.0429	1.0453	~0	0.0042	接近透明
I×10 ₁₅₀	10	150	19.63	0.3687	1.1188	1853	1.8184	乳白色
I×10 ₁₀₀	10	100	68.92	0.5601	1.0849	251	0.8637	乳白色
I×10 ₅₀	10	50	0.38	0.8643	1.0748	~0	0.2266	接近透明
E×10 ₁₅₀	10	150	0.46	0.7977	1.0741	14026	0.3226	乳白色
E×10 ₁₀₀	10	100	62.27	0.7266	1.1070	152	0.4729	乳白色
I×20 ₁₅₀	20	150	31.41	0.3804	1.2354	1158	1.8194	乳白色
I×20 ₁₀₀	20	100	99.89	0.5006	1.1395	224	1.1200	乳白色
I×20 ₅₀	20	50	87.54	0.6788	1.1469	137	0.6013	乳白色
E×20 ₁₅₀	20	150	28.07	0.3644	1.1310	1325	1.8601	乳白色
E×20 ₁₀₀	20	100	91.61	0.4206	1.1292	325	1.4920	乳白色
E×20 ₅₀	20	50	37.10	0.9012	1.1214	117	0.2179	乳白色
I×30 ₁₅₀	30	150	59.88	0.3564	1.2354	667	1.9964	乳白色
I×30 ₁₀₀	30	100	133.35	0.4206	1.1803	230	1.5303	乳白色
I×30 ₅₀	30	50	163.73	0.6788	1.1469	73	0.6013	乳白色
I×44 ₁₅₀	44	150	224.75	0.2912	1.2401	234	2.6277	乳白色
I×44 ₁₀₀	44	100	263.57	0.3671	1.2012	144	1.8916	乳白色
I×44 ₅₀	44	50	271.15	0.6442	1.1716	52	0.6988	乳白色
EI×5 ₁₀₀	5	100	42.63	0.6446	1.0132	265	0.5644	乳白色
EI×10 ₁₀₀	10	100	73.45	0.6046	1.1187	207	0.7601	乳白色
EI×20 ₁₀₀	20	100	98.27	0.5346	1.1372	202	0.9912	乳白色

* 字母 I 代表异辛醇, E 代表 2-乙基丁醇, EI 为两者的混合溶剂(其中 E:I = 3:2).

2. 致孔剂性质对树脂物理性能的影响

致孔剂性质包括致孔剂的克分子体积,溶解度参数,极性等都能对共聚体的物理结构产生影响. 异辛醇与 2-乙基丁醇相比,克分子体积较大,极性较小,溶解度参数也较小(前者的溶度参数为 9.5,后者为 10.5),这两种醇类致孔剂由于本身性质不同而对共聚体物理结构的影响也不同,以异辛醇为致孔剂所得共聚物一般比表面较大;在低交联时(交联度为 5%,10%时),孔容也较大,交联 20% 时,则孔容比以 2-乙基丁醇为致孔剂的共聚体要小. 由于致孔剂性质本身也包括几个因素,故它对共聚体物理结构的影响比较复杂,有些物理性能规律性不很明显.

3. 致孔剂用量对树脂物理性能的影响

表 1 的数据说明,在我们所选定的条件下,若交联度一定,且 $\leq 20\%$ 时,则随致孔剂用量的增加,比表面先是增加,后又减小,中间有一峰值;而当交联度 $\geq 30\%$ 时,则随致孔剂用量的增加,比表面反而减小;平均孔径和孔容总是随着致孔剂用量的增加而增加;表观密度随致孔剂用量的增加而减小;骨架密度则随致孔剂用量的增加而略有增加,

但增加的幅度很小。

2. 交联聚苯乙烯膦酰氯的胺化反应

将交联聚苯乙烯酮树脂与三氯化磷反应后,用冰醋酸处理,然后抽去反应母液,加入二正丁胺与之作用即得交联聚苯乙烯膦酰胺树脂。红外光谱分析和元素分析结果可以证明它们的结构。

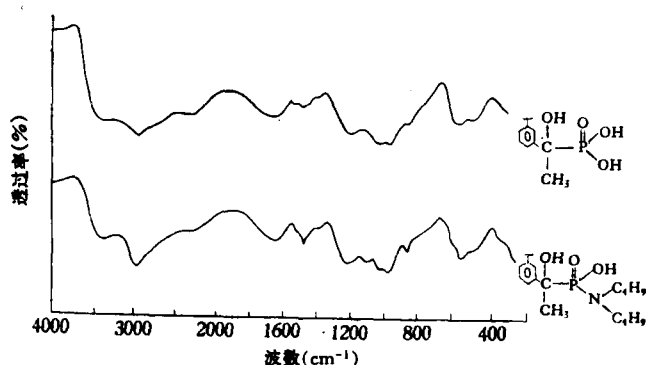


图 1 交联聚苯乙烯膦酸树脂和膦酰胺树脂的红外光谱图

图 1 分别为交联聚苯乙烯膦酸树脂和膦酰胺树脂的红外光谱图。膦酰胺树脂在 990 cm^{-1} 附近的 $\text{P}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收谱带与膦酸树脂相比,已有部分缩小,但它在 1050 cm^{-1} 处又出现了一个新的吸收谱带, B 是 $\text{P}-\text{N}(\text{RR}')$ 键的吸收谱带。这说明膦酸树脂中有一个磷 OH 基已为一 $\text{N} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ 所取代,使变成为膦酰胺树脂。对此类产物的元素分析表明,这类树脂确有一定的氮含量,这就更进一步证实了最后产物确是膦酰胺树脂。

交联聚苯乙烯膦酰氯与二正丁胺的胺化反应受到溶剂、反应温度和反应时间的不同影响。

1. 溶剂对胺化反应的影响

表 2 溶剂对胺化反应的影响*

溶 剂	二正丁胺/ 底物 重量比	反应时间 (h)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	产物酸值 (毫克当量/ 克)	产物氮含量(%)		反应程度 (%)
					理论值	分析值	
四氢呋喃	10	10	40	0.49	3.74	2.75	73.5
二氧六环	10	10	40	1.66	3.74	1.75	46.8
石油醚	10	10	40	2.59	3.74	1.46	39.0

* 底物系指交联聚苯乙烯酮,下同。

从表 2 知,溶剂对胺化反应的影响颇大,在所选用的溶剂中以四氢呋喃为最好,这可能是四氢呋喃不但对交联聚苯乙烯脲酰氯有较好的溶胀度,而且对二正丁胺也有较好的相容性。

2. 温度对胺化反应的影响

温度对胺化反应的影响可见表 3,产物的反应程度随着温度的升高反而降低。

表 3 温度对胺化反应的影响

温 度 (°C)	二丁胺/底物 重量比	溶 剂	反应时间 (h)	产物酸值 (毫克当量/ 克)	产物氮含量(%)		反应程度 (%)
					理论值	分析值	
20	10	二氧六环	10	1.76	3.74	1.76	47.1
40	10	二氧六环	10	1.66	3.74	1.75	46.8
60	10	二氧六环	10	1.49	3.74	1.46	39.0

3. 时间对胺化反应的影响

在我们所采用的反应条件下,反应 15 小时即达最高的反应程度,进一步增加反应时间,反而降低产物的反应程度。见表 4。

表 4 时间对胺化反应的影响

时 间 (h)	二丁胺/ 底物 重量比	溶 剂	温 度 (°C)	产物酸值 (毫克当量/ 克)	产物氮含量(%)		反应程度 (%)
					理论值	分析值	
5	10	二氧六环	40	1.66	3.74	1.66	44.4
10	10	二氧六环	40	1.66	3.74	1.75	46.8
15	10	二氧六环	40	1.34	3.74	1.85	49.5
20	10	二氧六环	40	1.63	3.74	1.76	47.1

3. 脲酰胺化反应对共聚体物理结构的影响

大孔共聚体在溶剂存在下经过脲酰胺化反应,其物理结构发生了很大变化,见表 5。从表中数据可知,共聚体经脲酰胺化反应后,一般使比表面降低,表观密度和骨架密度增大,孔容降低,但对某些本来比表面就很小的共聚体,经功能基化后,却出现相反的趋势,即比表面增大,表观密度减小,孔容增大等,这可能与这些共聚体在功能基化时易产生附加交联有关。

表 5 大孔聚苯乙烯树脂膦酰胺化后物理结构的改变*

树脂型号	比 表 面 (M ² /g)	表观密度 (g/ml)	骨架密度 (g/ml)	孔 容 (ml/g)	孔 径 (Å)
CoPI×20 ₁₀₀	99.89	0.4206	1.1292	1.4920	299
PAMI×20 ₁₀₀	52.69	0.5253	1.1549	1.0378	394
CoPI×10 ₁₀₀	68.92	0.5601	1.0849	0.8636	251
PAMI×10 ₁₀₀	32.33	0.6083	1.1576	0.7801	483
CoPI×10 ₁₅₀	8.64	0.3564	1.1188	1.9120	4426
PAMI×10 ₁₅₀	18.60	0.3425	1.3524	2.1803	2344
CoPI×10 ₅₀	0.38	0.8643	1.0748	0.2266	~0
PAMI×10 ₅₀	7.42	0.7395	—	—	—
CoPI×5 ₁₀₀	47.84	0.5947	1.0845	0.7594	317
PAMI×5 ₁₀₀	27.62	0.6770	1.1667	0.6200	449
CoPK×6 ₁₀₀	60.79	0.4812	0.9931	0.806	267
Carbonyl K×6 ₁₀₀	51.30	0.6044	1.1108	0.571	152
PAMK×6 ₁₀₀	17.13	0.9635	1.2489	0.320	232

* 表中 CoP. 代表苯乙烯-二乙烯苯共聚体, Carbonyl 代表交联聚苯乙烯乙酮树脂, K代表致孔剂为煤油, PAM 为膦酰胺树脂。

致谢 本实验氮元素分析由科学院化学所帮助测定,红外光谱由天津市药物研究所帮助测定,树脂物理结构由南开大学化学系高分子教研室测试组同志帮助测定,特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 何炳林, 化学通报, 1973, (2), 19.
- [2] Millar, J. R., *J. Chem. Sci.*, 1960, 1311.
- [3] Millar, J. R., *ibid*, 1962, 1789.
- [4] Millar, J. R., *ibid*, 1963, 218.
- [5] Millar, J. R., *ibid*, 1964, 2740.
- [6] Galina, H., Kolary, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 24(4), 891.
- [7] Hollis, O. L. R., *US pat.* 3547684 1970.
- [8] Hollis, O. L. R., *US pat.* 3357158 1967.
- [9] Moore, J. C., *US pat.* 3326875 1967.
- [10] Heity, W., Michels, R., *Makromol. Chem.*, 1971, 148, 9.
- [11] Kunin, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 305.
- [12] Millar, J. R., *J. Chem. Soc.*, 1965, 304.
- [13] Fuller, E. N., *Anal. Chem.*, 1972, 44, 1747.
- [14] Lyustgarten, E. I. et al., *Plast. Massy*, 1980, 8—9 (12); *Chem. Abstr.* 1981, 94, 84924f.
- [15] Steliana, M., Dragan, S. E., *Rom. pat.* 69522, 1980; *Chem. Abstr.* 1981, 94, 157817K; Dragan, S. E., et al., *Rom. pat.* 68043, 1980; *Chem. Abstr.*, 1981, 94, 157814g.
- [16] Aktyama, H., et al., *Japan Kokai* 78, 34893, 31 Mar, 1978; Aki, T., et al., *Japan Kokai* 75, 123087, 18 Mar, 1974.
- [17] 南开大学化学系高分子教研室, 内部资料.
- [18] Martinale, F., et al., *Ion Exchange and Membrances*, 1975, 2(2), 113.
- [19] 南开大学化学系高分子教研室, 未发表资料.

- [20] 何炳林等, “交联乙酰苯苯乙烯的合成及其磷化反应”. 高分子通讯, 1984, (5), 333.
- [21] 陈伟珠, Kunin, R., “The Mechanism of the Polymerization of Vinyl and Divinyl Monomers in presence of inert diluents”. 待发表
- [22] Dusek, K., “Polymer Networks”. Published by Plenum Press, London, 1971, 245.

THE AMIDOPHOSPHONATION OF STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMER PREPARED BY THE SUSPENSION POLYMERIZATION OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE IN THE PRESENCE OF ALKANOL AS A POROGENIC AGENT

He Binglin Wang Linfu and Chen Weizhu
(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

In the presence of iso-octanol or 2-ethyl butanol as a porogenic agent, a series of macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers were synthesized. By measuring the porosity, surface area etc. of the copolymers, the main factors which affect the physical structure were discussed. The copolymer after acetylation and phosphorylation can react with dibutyl amine to yield the corresponding dibutylamidophosphate resin. Factors influencing the reaction between the crosslinked polystyrene phosphonic chloride and dibutylamine were studied. The changes in the physical structure of the copolymer after the reaction were investigated.