

交联乙酰聚苯乙烯的合成及其磷化反应*

何炳林 王林富 陈伟朱

(南开大学化学系)

摘 要

交联聚苯乙烯在三氯化铝催化下与乙酸酐进行乙酰基化反应, 得到交联聚苯乙烯乙酮树脂; 研究了溶剂, 温度, 时间, 试剂和催化剂用量对乙酰基化反应的影响。交联聚苯乙烯乙酮树脂进一步与三氯化磷作用, 经冰醋酸处理, 水解得到 α -羟基磷酸树脂; 溶剂, 温度和时间对磷化反应均有影响。

低分子醛或酮与三氯化磷作用, 早在上世纪末就有文献报道^[1]。本世纪五十年代起逐渐有人将此低分子反应应用到高分子化合物上。1952年 Upson^[2] 和 Marvel^[3] 将聚甲基乙烯酮或它的共聚物与三氯化磷反应, 用冰醋酸或乙酸酐处理后水解得到 α -羟基磷酸聚合物。1958年, 一些专利^[4-6]也报道了利用交联聚甲基乙烯酮制备磷酸型离子交换树脂。1965年和1979年, 杨石先、何炳林^[7,8]等分别以交联聚甲基乙烯酮和交联聚丙烯醛为母体, 应用上述磷化反应制得 α -羟基磷酸树脂, 并对磷化反应的条件和影响因素进行了具体研究。我们以苯乙烯-二乙烯苯大孔共聚体为母体, 经乙酰化反应制得交联聚苯乙烯乙酮树脂, 进一步与三氯化磷作用, 经冰醋酸处理, 水解得到交联聚苯乙烯 α -羟基磷酸树脂。同时对上述乙酰化反应和磷化反应的影响因素进行了一些探讨。

实 验 部 分

交联聚苯乙烯的乙酰化反应

1. 交联聚苯乙烯乙酮的制备

将大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚体溶胀于一定量溶剂中, 加入无水三氯化铝及计算量的乙酸酐, 在选定条件下进行反应。反应毕, 冷却至室温, 加入12M HCl分解。将产物转入交换柱, 依次用水, 丙酮, 15M NH₄OH, 水, 12M HCl, 水和甲醇洗涤, 抽滤, 晾干。

2. 交联聚苯乙烯乙酮树脂的性能测定

(1) 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), 室温下于真空烘箱中干燥至恒重, 与溴化钾压片, 用红外光谱仪测定。

(2) 树脂氮含量分析: 将已风干的聚苯乙烯乙酮树脂1.0g与50ml吡啶, 3.5g盐酸羟胺混合, 在100℃反应, 用吡啶, 95%乙醇, 二氯乙烷, 甲苯, 无水乙醇依次淋洗树脂, 抽

* 1982年11月4日收到

滤,风干后在 50°C 真空烘箱中烘至恒重,用玛瑙研钵研成粉末,以杜马法测定氮含量,用此氮含量间接测定聚苯乙烯乙酮树脂的羰基含量。

交联聚苯乙烯乙酮树脂与三氯化磷的磷化反应

1. 交联聚 α -羟基 α -甲基苯乙烯磷酸树脂的制备

将交联聚苯乙烯乙酮树脂溶胀于适量溶剂后,加入三氯化磷,在选定条件下反应,完毕,加入冰醋酸分解,得到交联聚 α -羟基 α -甲基苯乙烯磷酰氯树脂。使其转入大量蒸馏水中,最后得到交联聚 α -羟基 α -甲基苯乙烯磷酸树脂。通过对磷酸树脂性能的表征来测定磷化反应的反应程度。

2. 交联聚 α -羟基 α -甲基苯乙烯磷酸树脂的性能测定

(1) 红外光谱分析: 方法同上。

(2) 磷含量分析: 用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -EDTA 络合滴定法测定^[9]。

(3) 交换量的测定: 将 0.2—0.3g 样品浸于 50ml 0.1N 氢氧化钠溶液及 10ml 1M 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

交联聚苯乙烯的乙酰化反应

我们采用不同的条件,使交联聚苯乙烯在无水三氯化铝存在下与乙酰化试剂进行反应,得到了交联聚苯乙烯乙酮树脂。对产品及其羟胺衍生物的红外光谱分析和对其衍生物的氮含量分析直接和间接证实了这类树脂的结构。

交联聚苯乙烯,交联聚苯乙烯乙酮,交联聚苯乙烯乙酮与盐酸羟胺反应产物的红外光谱图见图1。由这些图可以明显看出,交联聚苯乙烯经乙酰化反应后在 1690cm^{-1} 附近出现一强吸收谱带,说明有羰基存在。进一步与盐酸羟胺反应后如曲线 3,羰基的强吸收谱带又消失了,说明乙酰化产物是醛或酮,若产物是醛,则在曲线 2 中于 2720cm^{-1} 处应有 C-H 伸缩振动谱带,但曲线 2 中并未发现有这一吸收谱带,故可以证明乙酰化产物就是交联聚苯乙烯乙酮。对其羟胺衍生物的元素分析结果表明确有一定量的氮含量,这又进一步间接证明了酰基化产物中确有羰基存在。

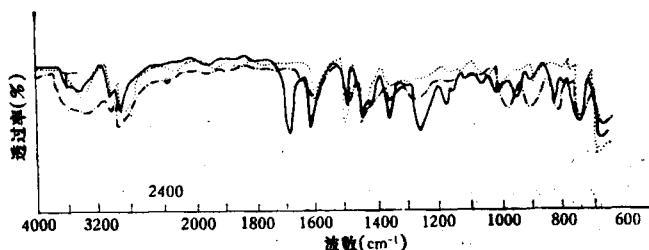


图1 交联聚苯乙烯(1)、交联聚苯乙烯乙酮(2)、交联聚苯乙烯乙酮的羟胺衍生物(3)的红外光谱图

交联聚苯乙烯的乙酰化反应受到许多反应条件和因素的影响。

1. 醋酸酐用量的影响

从上表看出,反应程度随乙酸酐用量增大而增高,但如乙酸酐用量太大,浓度太高,反

表 1 醋酸酐用量对酰基化反应的影响

乙酐/共聚体 重量比	AlCl ₃ /共聚物 重量比	溶 剂	反应时间 (h)	反应温度 (°C)	衍生物氮含量(%)		反应程度 (%)
					理论值	分析值	
1	5.78	二氯乙烷	4	60	7.9	5.98	75.7
2	5.78	二氯乙烷	4	60	7.9	7.06	89.4
3	5.78	二氯乙烷	4	60	7.9	7.13	90.3
5	5.78	二氯乙烷	4	60	7.9	6.04	76.5

而使反应程度降低。

2. 溶剂对乙酰化反应的影响

交联聚苯乙烯与乙酸酐在不同溶剂内反应可得到不同反应程度的产物(表 2)。凡用对交联聚苯乙烯溶胀性能和对乙酸酐溶解度较好的有机溶剂, 所得产物的反应程度就较高, 这说明反应程度不但与溶剂对交联共聚体的溶胀程度有关, 而且也与溶剂对反应试剂的相溶性有关, 见表 3。

表 2 溶剂对交联聚苯乙烯酰基化反应的影响

溶 剂	催化剂/乙酐 重量比	乙酐/共聚体 重量比	反应时间 (h)	反应温度 (°C)	衍生物氮含量(%)		反应程度 (%)
					理论值	分析值	
二硫化碳	1	2	2	4	7.9	5.80	73.4
二氯乙烷	1	2	2	4	7.9	3.10	39.2
硝基苯	1	2	2	4	7.9	3.12	39.5

表 3 交联聚苯乙烯在不同溶剂中的溶胀度*

溶 剂	溶胀度(ml/g)	溶 剂	溶胀度(ml/g)
二硫化碳	7.4	二硫化碳+乙酸酐	7.4
二氯乙烷	7.2	二氯乙烷+乙酸酐	6.1
硝基苯	6.0	硝基苯+乙酸酐	6.1

* 溶胀度的测定温度是室温(23°C), 加入乙酐量是共聚体的两倍(重量比), 溶剂量是共聚体的五倍。

3. 温度对乙酰化反应的影响

温度对乙酰化反应的影响可见表 4, 温度越高, 产物的反应程度也越高。

4. 时间对乙酰化反应的影响

时间对乙酰化反应的影响见表 5。在表中所采用的条件下, 4 小时即达到最高的反应程度, 进一步增加反应时间, 反而降低产物的反应程度。

5. 催化剂用量对乙酰化反应的影响

表 4 反应温度对乙酰化反应的影响

反应温度 (°C)	AlCl ₃ /乙酐 克分子比	乙酐/共聚体 重量比	溶 剂	反应时间 (h)	衍生物氮含量(%)		反应程度 (%)
					理论值	分析值	
20	2.2	2	二氯乙烷	4	7.9	6.17	78.1
40	2.2	2	二氯乙烷	4	7.9	6.70	84.8
60	2.2	2	二氯乙烷	4	7.9	7.06	89.4
80	2.2	2	二氯乙烷	4	7.9	7.34	92.9

表 5 反应时间对乙酰化反应的影响

反应时间 (h)	AlCl ₃ /乙酐 克分子比	乙酐/共聚体 重量比	溶 剂	反应温度 (°C)	衍生物氮含量(%)		反应程度 (%)
					理论值	分析值	
2	2.2	2	二氯乙烷	60	7.9	7.04	89.1
4	2.2	2.2	二氯乙烷	60	7.9	7.06	89.4
6	2.2	2.2	二氯乙烷	60	7.9	6.81	86.2
8	2.2	2.2	二氯乙烷	60	7.9	5.12	64.8

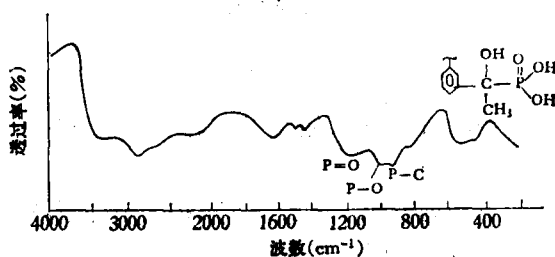
从表 6 知, 催化剂 AlCl₃ 用量对反应影响极大, 只有当 AlCl₃/乙酸酐克分子比达 2.2 时, 才能得到较高的反应程度, 这与低分子有机反应的情况类似。

表 6 催化剂用量对乙酰化反应的影响

AlCl ₃ /乙酐 克分子比	乙酐/共聚体 重量比	溶 剂	反应时间 (h)	反应温度 (°C)	衍生物氮含量(%)		反应程度 (%)
					理论值	分析值	
0.46	2	二氯乙烷	4	60	7.9	2.60	32.9
0.84	2	二氯乙烷	4	60	7.9	4.44	56.2
1.22	2	二氯乙烷	4	60	7.9	5.61	71.0
2.23	2	二氯乙烷	4	60	7.9	7.06	89.4

交联聚苯乙烯乙酮的磷化反应

我们使交联聚苯乙烯乙酮在溶剂存在下与三氯化磷反应, 然后用醋酸处理即得交联聚苯乙烯磷酸酐, 进一步使其水解得到交联聚 α -羟基 α -甲基苯乙烯磷酸树脂, 再测其磷含量, 以此来研究影响磷化反应的条件和因素。对最后水解产物用红外光谱分析和元素

图 2 α -羟基磷酸树脂的红外光谱图

分析证实了这类 α -羟基磷酸树脂的结构。

此类树脂的红外光谱图见图 2。1240 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 920 cm^{-1} 分别是 $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}$, 和 $\text{P}-\text{C}$ 键的伸缩振动吸收谱带; 在近 3000 cm^{-1} 处, 系 $-\text{OH}$ 峰。由此可见, 交联聚苯乙烯乙酮磷化后得到了 α -羟基磷酸树脂。对树脂进行磷元素分析, 发现都具有不同程度的磷含量, 这也是交联聚苯乙烯乙酮转变成 α -羟基磷酸树脂的一个证据。

交联聚苯乙烯乙酮与三氯化磷的磷化反应, 受到许多条件和因素的影响。

1. 溶剂对磷化反应的影响

由表 7 可知, 不同溶剂对聚苯乙烯乙酮的磷化反应有不同的影响, 但影响的幅度并不太大。这与交联聚甲基乙烯酮的情况^[7]是不同的。

表 7 溶剂对磷化反应的影响*

溶 剂	交换量(毫克当量/克)		磷含量(%)		反应程度(%)	
	理论值	分析值	理论值	分析值	由交换量计算	由磷含量计算
氯 仿	7.95	5.39	12.33	9.17	67.9	74.4
二氯乙烷	7.95	5.26	12.33	9.39	66.2	76.2
二氧六环	7.95	7.10	12.33	9.72	89.3	78.8
硝 基 苯	7.95	6.00	12.33	9.41	75.5	76.3
三氯化磷	7.95	5.98	12.33	9.19	75.2	74.5

* 交联聚苯乙烯乙酮 2g, 溶剂 20ml, 三氯化磷 20ml, 反应时间 12 小时, 温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 醋酸用量 20ml, 处理温度为室温, 时间 36 小时。

2. 温度对磷化反应的影响

温度对磷化反应的影响见表 8。

表 8 温度对磷化反应的影响*

反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	交换量(毫克当量/克)		磷含量(%)		反应程度(%)	
	理论值	分析值	理论值	分析值	由交换量计算	由磷含量计算
20	7.95	5.14	12.33	9.30	64.7	75.4
40	7.95	5.26	12.33	9.39	66.2	76.2
60	7.95	5.56	12.33	9.56	69.9	77.5

* 交联聚苯乙烯乙酮 2g, 二氯乙烷 20ml, 三氯化磷 20ml, 反应时间 12 小时, 醋酸用量 20ml, 处理温度为室温, 时间 36 小时。

从表 8 可见, 三氯化磷与交联聚苯乙烯乙酮在较低温度下即可反应, 但温度升高, 交换量和磷含量都增加, 即随温度升高而反应程度随之增高。这与聚丙烯醛的情形^[8]类似而与聚甲基乙烯酮^[7]相反。

3. 时间对磷化反应的影响

从表 9 可知, 在我们所选定的反应条件下, 反应 24 小时即达到最高的反应程度(这时的磷含量与交换量均达最高数值), 进一步增加反应时间, 反而降低产物的交换量。

表9 时间对腈化反应的影响*

反应时间 (h)	交换量(毫克当量/克)		磷含量(%)		反应程度(%)	
	理论值	分析值	理论值	分析值	由交换量计算	由磷含量计算
6	7.95	5.08	12.33	9.29	63.9	75.3
12	7.95	5.26	12.33	9.39	66.2	76.2
24	7.95	5.30	12.33	9.43	67.1	76.5
48	7.95	4.50	12.33	8.12	56.6	65.9

*交联聚苯乙烯乙酮 2g, 二氯乙烷 20ml, 三氯化磷 20ml, 反应温度 40℃, 醋酸用量 20ml, 醋酸处理的温度为室温, 时间为 36 小时。

致谢 本实验中的元素分析和红外光谱分析均由南开大学元素有机化学所分析室帮助测定, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Fossek, W., *Monats*, 1884, 5, 121; 1886, 7, 20.
- [2] Upson, R. W., *U. S. pat.*, 2599501, 1952.
- [3] Marvell, C. S. and Wright, J. C., *J. Polymer Sci.*, 1952, 8, 495.
- [4] Lohs, K., *German (East) pat.*, 14282, 1958; *Chem. Abstr.*, 1959, 53, 7645a.
- [5] Ferris, A. F., *U. S. pat.*, 2837488, 1958; *Chem. Abstr.*, 1958, 52, 13143d.
- [6] Ferris, A. F., *B. P.*, 787358, 1958; *Chem. Abstr.*, 1958, 52, 6670e.
- [7] 杨石先, 何炳林, 章一心, 李乃宏, 南开大学学报(自然科学), 1965, 6(2), 111.
- [8] 杨石先, 何炳林, 俞跃庭, 林赫, 高分子通讯, 1979, (1), 9.
- [9] 南开大学元素有机化学研究所分析室, 例行分析规程。

SYNTHESIS OF CROSSLINKED ACETO POLYSTYRENE AND ITS PHOSPHONATION

He Binglin, Wang Linfu and Chen Weizhu

(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

Crosslinked aceto polystyrene was obtained by reacting crosslinked polystyrene and acetic anhydride with aluminium trichloride as catalyst. The effects of the solvent, reaction temperature, reaction time, amount of reagents and catalyst on the acetylation were investigated. Reaction of aceto polystyrene with phosphorus trichloride followed by treatment with glacial acetic acid and hydrolysis by water yields α -hydroxy phosphonic resin. Solvents, reaction temperature and time affect the phosphorylation.