

聚乙烯苄胺树脂合成条件的研究*

王补森 王长云 刘玉敏 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

黄 常 华

(南开大学化学系, 天津)

摘 要

利用 NICOLET 5DX 红外光谱仪研究了聚乙烯苄胺树脂的合成条件和反应历程。结果表明, 在适当的条件下采用不同合成方法均可得到聚乙烯苄胺树脂。在某些条件下将引起明显的副反应发生。

关键词 离子交换树脂、红外吸收光谱、聚乙烯苄胺树脂

聚乙烯苄胺树脂除本身直接作为弱碱性阴离子交换树脂用于制药工业、脱色等外, 广泛用在亚胺基二乙酸型、氨基膦酸型等螯合离子交换树脂和聚合物载体的制备。因此深入研究该树脂的合成条件具有一定现实意义。聚乙烯苄胺树脂的合成方法主要有: (1)在碳酸钾存在下, 在二甲基甲酰胺介质中, 采用氯甲基化聚苯乙烯与邻-苯二甲酰亚胺缩合^[1], 或氯甲基化聚苯乙烯与邻-苯二甲酰亚胺钾的二甲基甲酰胺的溶液反应^[2], 随后用过量水合肼溶液处理; (2)氯甲基化聚苯乙烯与六次甲基四胺在一定介质中反应, 再经酸分解^[3]; (3)醋酸酐酰亚胺甲脂-二氯乙烷-醋酸混合液和聚苯乙烯在滴加浓硫酸下进行酞酰胺甲基化, 然后加压水解^[4]。上述三种合成方法各有短长, 但较为普遍采用的是前两种。上述文章作者虽对反应历程进行了描述, 甚至利用交换容量或元素分析计算出了功能基反应的转化率, 少数作者也研究了产物的红外光谱, 但利用红外光谱深入研究合成条件和反应历程尚未见报道。

作者利用 NICOLET 5DX 红外光谱仪研究了聚乙烯苄胺树脂的合成条件和反应历程, 得到了满意的结果。

实 验 部 分

1. 试剂

大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体: 以 200[#] 汽油为致孔剂, 由悬浮聚合制得的交联度为 6 的苯乙烯-二乙烯苯共聚珠体, 经氯甲基化反应, 乙醇处理制备, 氯含量为 18.04%。

邻-苯二甲酰亚胺钾: 按文献[2]方法制备, 为白色片状结晶。

* 国家自然科学基金资助项目; 本刊于 1988 年 6 月 5 日收到。

其余试剂为化学试剂或分析纯试剂。

2. 树脂合成

六次甲基四胺胺化酸分解法:

(1) 将 155 克大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体在 500 毫升无水乙醇和 16 毫升二氯乙烷的混合溶液中 20—25℃ 下溶胀 1 小时, 加入 120 克六次甲基四胺, 在 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 6 小时。加乙醇-盐酸(1:2)溶液, 控制 $\text{pH} = 2-3$, $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 分解反应 2 小时。水洗、加 5% NaOH 溶液控制 $\text{pH} > 14$ 转型 2 小时, 水洗、过滤得聚乙烯苄胺树脂 No. 4、5。

(2) 将 50 克大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体在 165 毫升无水乙醇和 7 毫升二氯乙烷的混合溶液中 20—25℃ 下溶胀 1 小时, 加入 47 克六次甲基四胺, 在 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 6 小时。抽出母液、乙醇洗三次, 每次 30 分钟。加浓盐酸 100 毫升, 在 $\text{pH} < 1$ 下, $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 分解反应 2 小时。后处理同(1), 得聚乙烯苄胺树脂 No.6。

邻-苯二甲酰亚胺胺化胍解法:

(1) 将 28 克氯甲基化聚苯乙烯珠体悬浮在含有 64 克邻-苯二甲酰亚胺钾的 240 毫升二甲基甲酰胺的溶液中。在搅拌下 $99 \pm 1^\circ\text{C}$ 反应 10 小时。抽出母液, 加入二甲基甲酰胺 500 毫升, 80°C 搅拌 30 分钟, 抽出二甲基甲酰胺。加入无水乙醇 200 毫升, 搅拌洗球 15 分钟。抽滤, 加水合肼 166 毫升和无水乙醇 450 毫升, 回流反应 9 小时。抽出母液, 先后用热的 75%、50% 乙醇各 450 毫升洗二次, 得聚乙烯苄胺树脂 No.7。

(2) 将 23 克氯甲基化聚苯乙烯珠体悬浮在含有 45 克邻-苯二甲酰亚胺的 500 毫升二甲基甲酰胺的溶液中, 加入碳酸钾 45 克。在搅拌下 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 反应 10 小时。抽出母液, 分别用 500 毫升二甲基甲酰胺, 200 毫升无水乙醇洗球。胍解及后处理同(1), 得聚乙烯苄胺树脂 No.8。

3. 红外光谱测定

所有样品用异丙醇在沙氏提取器中抽提 24 小时, 真空干燥。称取一定量在玛瑙研钵中与一定量溴化钾混匀研磨压片。用 NICOLET 5DX 红外光谱仪测定红外光谱。

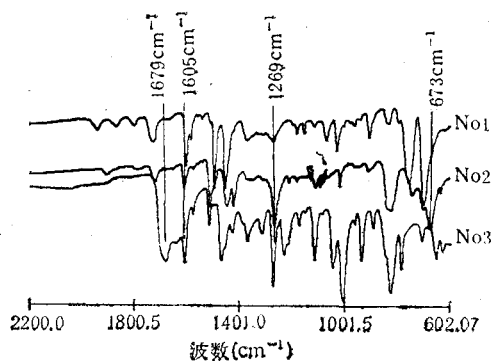


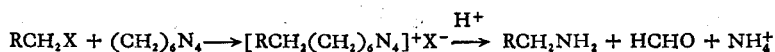
图1 No.1, No.2, No.3 的 IR 谱

乙烯苯共聚珠体经氯甲基化反应后, 在谱图 No.2 673cm^{-1} 、 1269cm^{-1} 处分别出现 C—Cl 键强吸收峰和因与邻近 Cl 而加强的 CH_2 非平面摇摆振动吸收峰, 证明氯甲基化反应正常。谱图 No.2 和 No.3 对照看出, 在大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体与六次甲基四胺反应后, 673cm^{-1} 处 C—Cl 键强吸收峰基本消失, 而 1269cm^{-1} 处因邻近 Cl 而加强的 CH_2 非

结果与讨论

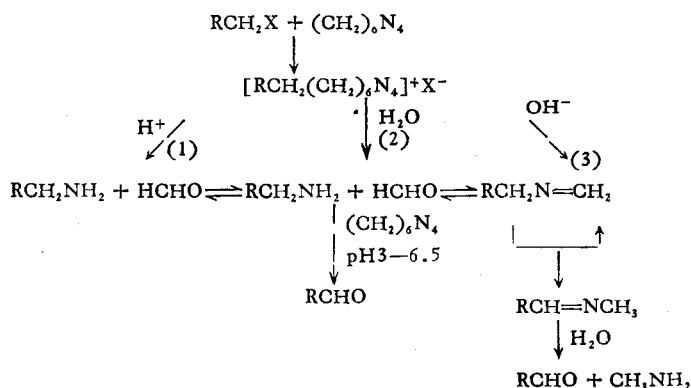
图 1 列出了大孔苯乙烯-二乙烯苯共聚珠体 No.1, 大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体 No.2 和大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体与六次甲基四胺反应产物 No.3 的红外光谱。由图看出, 谱图 No.1 为典型的聚苯乙烯红外图谱。大孔苯乙烯-二

平面摇摆振动吸收峰未明显减弱。这说明德尼彬反应 (Delepine reaction) 的反应历程^[3]

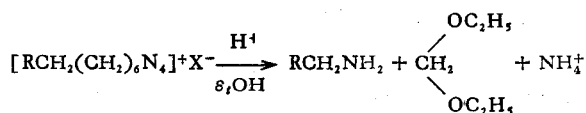


对反应中生成 $[\text{RCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]^+\text{X}^-$ 的推测是值得研究的。

文献[3]曾详细指出德尼彬反应中的副反应:



在乙醇介质中德尼彬反应的反应历程应为



由谱图 No.3 可以看出,既使在无水乙醇介质中,大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体与六次甲基四胺的反应产物,在未进行酸分解之前,在 1605cm^{-1} 和 1679cm^{-1} 处已出现了 $-\text{NH}_2$ 基和 $-\text{C}=\text{O}$ 基的强吸收峰。我们认为这是由于在长时间反应过程中发生了副反应(2)造成的。

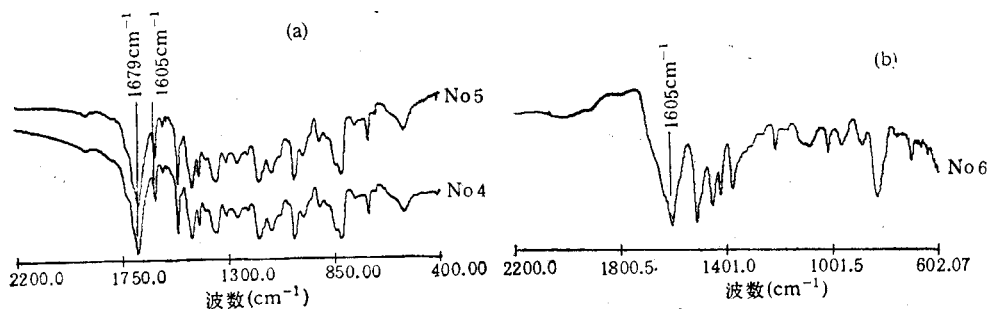


图2 不同酸度下分解所得产物的 IR 谱

图2为大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体与六次甲基四胺的反应产物,在不同酸度下分解所得产物的红外光谱。图2a和2b分别为在 $\text{pH} = 2-3$ 和 $\text{pH} < 1$ 的酸度下分解的产物。由图2和图1谱图 No.3 比较看出,在酸分解过程中 1269cm^{-1} 的吸收峰基本消失。图2a和2b对照看出,在 $\text{pH} = 2-3$ 的酸度下分解产物的红外光谱上,除 1605cm^{-1} 表明生成 $-\text{NH}_2$ 基外, 1679cm^{-1} 处的强吸收峰表明生成大量 $-\text{C}=\text{O}$ 基(RCHO)产物。这可以

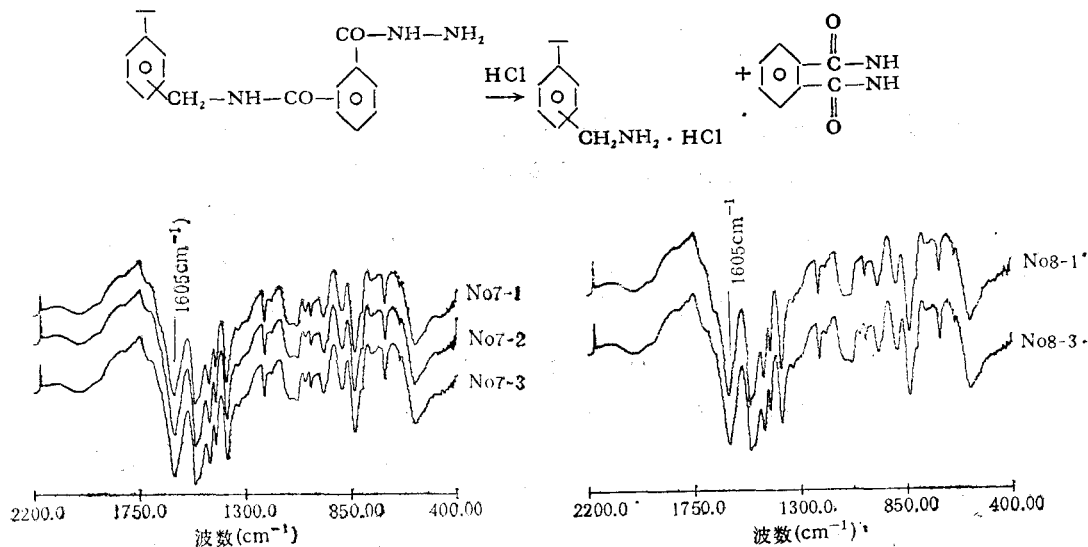


图5 No.7 与 No.8 的红外光谱

图5表明大孔氯甲基化聚苯乙烯珠体与邻-苯二甲酰亚胺钾 No.7 和邻-苯二甲酰亚胺在碳酸钾存在下的反应产物 No.8, 再经胼解所得产物, 在 3NHCl 中 60°C 下分解的红外光谱图。由图看出聚乙烯邻-苯二甲酰亚胺的单水合物, 在酸中很容易进行分解, 分解1小时 (No.7-1, No.8-1) 和分解3小时 (No.7-3, No.8-3) 的红外光谱完全一致。值得注意的是, 上述两种样品在酸分解中, 均未出现图3中指出的 $=\text{NH}$ 基的变形振动吸收峰和 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰, 这是因为上述反应中不产生 HCHO , 因此无附加次甲基交联反应所致。这进一步证明上述推断的正确性。

图4、5对照看出, No.7, No.8 酸分解后在 1668cm^{-1} 和 1679cm^{-1} 处呈现出的 $>\text{C}=\text{O}$ 基强吸收峰完全消失, 而得到 1605cm^{-1} 处单一 $-\text{NH}_2$ 基中 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰。这说明在利用上述方法制备聚乙烯苯胺树脂时, 必须经胼解和酸分解两步进行。

参 考 文 献

- [1] Ергожин, Е. Е., Хамикова В. К., Мухимдинова, В. А., Влысокомолекулярные, соединения, Том(A) XXV, 1983 No. 8, 1663.
- [2] 陈义镛、顾振楦, 化学试剂, (1980), (4), 22.
- [3] 何炳林、刘宣亚、刘春艳、王坚、南开大学学报(自然科学版), (1977)(2), 54.
- [4] Ger. offen, 2418976.
- [5] 陈义镛、任幸民、程信良、寿曼丽、鲍长利, 化学试剂, (1986)8(2), 80.

STUDY OF SYNTHETIC CONDITIONS OF POLY-VINYLBENZYLAMINE RESIN

WANG Busen, WANG Changyun, LIU Yumin and HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin)

HUANG Changhua

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

Synthetic conditions and reaction mechanisms of polyvinylbenzylamine resin were studied by IR-Spectra. The result shows that polyvinylbenzylamine resin can be prepared by the method of various syntheses under the suitable conditions. Otherwise, secondary reaction will be occurred.

Key words Ion exchange resin, Infra-red adsorption spectra, Polyvinylbenzylamine resin