

高度交联聚苯乙烯吸附剂的结构与吸附性能研究^{*}

徐满才^{**} 史作清 何炳林

(南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 在通过 Friedel-Crafts 后交联反应制备高度交联聚苯乙烯吸附剂的过程中, 向反应体系中加入非极性芳香化合物甲苯, 当加入少量甲苯时, 吸附剂的比表面积、孔容等变小, 但其吸附能力却明显提高; 当加入甲苯超过某一量时, 其吸附能力又随加入甲苯的量的增加而降低, 这说明孔结构和骨架结构共同影响着高度交联聚苯乙烯吸附剂的吸附性能。

关键词 高度交联聚苯乙烯, 骨架结构, 吸附

高度交联聚苯乙烯具有独特的结构和优良的吸附性能^[1]。过去, 人们认为由氯甲基化聚苯乙烯经 Friedel-Crafts 后交联合成的高度交联聚苯乙烯是非极性吸附剂。为了使这类吸附剂适于吸附各种极性有机物, 采用了在起始共聚物中引入极性结构单元^[2]、以极性物质作交联剂^[3]或在 Friedel-Crafts 后交联反应过程中加入极性芳香族物质^[4,5]等方法对高度交联聚苯乙烯进行极性修饰, 发现经极性修饰的吸附剂对苯酚等极性有机物的吸附性能比未经极性修饰的吸附剂要好。但是, 我们研究发现, 以无水氯化锌为催化剂于 120 ℃ 将氯甲基化聚苯乙烯进行后交联制备高度交联聚苯乙烯吸附剂时, 因为氧化副反应而使吸附剂含有约 2.5 mmol / g 的羰基^[6], 这说明按此方法合成的高度交联聚苯乙烯具有一定程度的极性。因此, 经极性修饰的高度交联聚苯乙烯, 其吸附性能的变化除了受极性变化的影响外, 是否还有其它原因? 为此, 我们通过在 Friedel-Crafts 后交联反应过程, 向反应体系加入非极性芳香化合物甲苯, 考察高度交联聚苯乙烯的孔结构参数及吸附性能与加入的甲苯量的关系, 进而探索影响高度交联聚苯乙烯吸附性能的因素。

1 实验部分

1.1 高度交联聚苯乙烯的合成

在装有电动搅拌、回流冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计的四口瓶中, 加入 20g 氯甲基化聚苯乙烯(南开大学化工厂提供)及 120ml 硝基苯, 溶胀过夜。次日, 升温至 75 ℃ 后, 搅拌下滴加含有 3g 无水三氯化铝及一定量甲苯的混合液, 于 30min 内滴加完毕后, 在 75 ℃ 下恒温反应 10h, 反应完毕后, 抽出母液, 以乙醇、水、5% 盐酸、水洗涤, 再用乙醇于索氏提取器中提取至流出液清亮, 真空干燥。

1.2 树脂的结构测试

1.2.1 氯含量的测定: 用 Volhard 法测定;

^{*} 1995-05-16 收稿; 1996-01-23 修回; 国家自然科学基金资助项目;

^{**} 现在湖南师范大学化学系, 邮政编码: 410081

1.2.2 红外光谱分析: 用 Nicolet 5DX FT-IR 仪 KBr 压片法测定;

1.2.3 孔结构参数测定: 比表面积 S 用 ST-03 比表面测定仪以氮吸附法测定。

骨架密度 ρ_s 用正庚烷比重瓶法测定。

表面密度 ρ_a 用汞比重瓶法测定。

孔容 V_p 据(1)式计算:

$$V_p = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s} \quad (1)$$

平均孔径 $\bar{d}$ 据(2)式计算:

$$\bar{d} = 4V_p / S \quad (2)$$

1.3 高度交联聚苯乙烯的性能测定

1.3.1 吸附性能测定 采用动态吸附法测定高度交联聚苯乙烯对苯酚的吸附性能。选用 $\Phi 10 \times 200 \text{ mm}$ 的玻璃吸附柱, 取 10ml 树脂填充在吸附柱内, 通过 HL-2 型恒流泵以 4BV/h 的速度吸附用蒸馏水配制的浓度为 $\delta = 6756$ 的苯酚溶液, 用 BS-100A 型自动部分收集器收集各个床体积下的流出液, 用 4-氨基安替比林比色法测定流出液中的苯酚浓度, 观察在多少个床体积以后苯酚开始泄漏。

1.3.2 溶胀性能的测定 在 50°C 下, 测定高度交联聚苯乙烯在液态苯酚、2% 苯酚溶液及纯水体积与干态时的体积之比, 这个比值即为其在液态苯酚、2% 苯酚及水中的溶胀度。

2 结果与讨论

2.1 高度交联聚苯乙烯的化学结构

图 1 是后交联过程中加入一定量的甲苯制得的高度交联聚苯乙烯的红外光谱图。从这些谱图上可以看出, 后交联反应以后, 1260 cm^{-1} 及 670 cm^{-1} 附近的氯甲基的两个特征峰已基本消失, 1700 cm^{-1} 处的羰基峰也没有出现, 说明在三氯化铝催化下于 75°C 进行后交联反应时没有氧化副反应发生。合成的这些高度交联聚苯乙烯吸附剂都是非极性的。

2.2 高度交联聚苯乙烯的孔结构和吸附性能

表 1 列出了在后交联反应过程中加入了不同量的甲苯合成的高度交联聚苯乙烯的孔结构参数及泄漏前吸附苯酚的量。从表 1 可以看出, 在后交联反应过程中加入甲苯后, 高度交联聚苯乙烯的比表面积、孔容和氯含量均下降。当后交联反应过程中加入少量甲苯时, 尽管高度交联聚苯乙烯的比表面积、孔容和平均孔径都下降了, 但它们对苯酚的吸附能力却明显提高。当甲苯的加入量超过氯甲基化聚苯乙烯重量的 15% 时, 高度交联聚苯乙烯对苯酚的吸附量又随着后交联反应过程中加入的甲苯量的增加而减小。

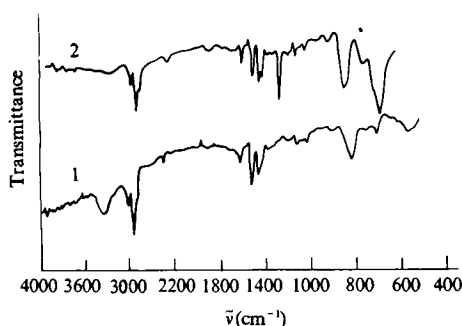


Fig.1 IR spectra of hypercrosslinked polystyrenes

1. Synthesized with catalysis of aluminium chloride and addition of 15% of toluene
2. Chloromethylated polystyrene

Tab.1 Structures and adsorption properties of hypercrosslinked polystyrenes*

No. of adsorbents	Percent of toluene added** (%)	Residual chlorine content (%)	Specific surface area (m ² /g)	Apparent density (g/ml)	Skeleton density (g/ml)	Pore volume (ml/g)	Average pore diameter (nm)	Adsorption capacity for phenol (mg/ml)
1	0	1.64	1480	0.65	1.29	0.76	2.1	122
2	5	1.01	1170	0.72	1.23	0.56	1.9	142
3	10	0.87	1070	0.76	1.21	0.44	1.8	149
4	15	0.61	900	0.81	1.20	0.40	1.8	162
5	20	0.52	730	0.86	1.18	0.32	1.7	135
6	30	0.12	170	0.93	1.18	0.23	5.4	108
7	40	0.04	38	0.96	1.17	0.19	20	101
8	0	17.3	70	0.79	1.25	0.46	1.2	54.6

* Chlorine content of the initial chloromethylated polystyrene was 17.3%;

** Compared with the weight of chloromethylated polystyrene added

由上面这些结果可以看出，在后交联过程中加入了少量甲苯而使高度交联聚苯乙烯对苯酚的吸附量增大，既不是因为高度交联聚苯乙烯的孔结构变化引起的，也不是因为吸附剂的极性变化引起的。那么，究竟是什么因素引起的？为此，我们对高度交联聚苯乙烯吸附苯酚的机制进行了研究。

2.3 高度交联聚苯乙烯的吸附机制

普通的多孔性聚苯乙烯型吸附树脂可被良溶剂溶胀。但在甲醇、水等非良溶剂中不能溶胀。苯酚、甲醇及水(溶解度参数为 14.5, 14.5 和 23.2)对聚苯乙烯(溶解度参数为 9.1)来说均为非良溶剂。高度交联聚苯乙烯却能在这些非良溶剂中溶胀。说明这类吸附剂具有特殊的结构。表 2 列出了高度交联聚苯乙烯在液态苯酚、2% 苯酚水溶液及水中的溶胀度。从表中可以看出，在苯酚中的溶胀度较大，在 2% 苯酚水溶液中次之，即使在水中亦可明显地溶胀。高度交联聚苯乙烯在吸附苯酚时，苯酚除被吸附在吸附剂的表面之外，还会有一部分进入高度交联聚苯乙烯的骨架使其溶胀，从而吸附剂对苯酚的吸附量明显地增大。因此，高度交联聚苯乙烯的吸附可能是表面吸附和骨架溶胀两种作用的总和。

Tab.2 Swelling capacity of hypercrosslinked polystyrene*

Swelling agent	Liquid phenol	2% Phenol solution	Water
Swelling capacity	1.38	1.24	1.16

* The sample was adsorbent No.4 in Tab.1

2.4 影响高度交联聚苯乙烯吸附性能的因素

在高度交联聚苯乙烯中，存在着一部分非常紧密的结构^[7]，在后交联反应过程中加入少量甲苯后，甲苯也会与氯甲基化聚苯乙烯发生 Friedel-Crafts 反应，若一个甲苯分子与两个氯甲基反应，则会增加交联桥的长度；若一个甲苯分子仅与一个氯甲基反应，则

消耗一个氯甲基而使相邻两交联点之间的链段变长, 这两种情况都会使合成的高度交联聚苯乙烯吸附剂骨架中非常紧密的部分的比例减少, 使吸附过程中吸附质易于进入吸附剂的骨架中而增大吸附量。

采用在起始共聚物中引入极性结构单元或在 Friedel-Crafts 后交联反应过程中加入极性芳香族物质制备高度交联聚苯乙烯, 除了增加了吸附剂的极性外, 也减少了吸附剂骨架中非常紧密的部分的比例, 因此它们对苯酚等极性有机物的吸附性能比未经极性修饰的要好。

但是, 也要注意, 在后交联反应过程中加入芳香族物质超过某个量后, 或在起始共聚物中极性结构单元的量大到一定程度后, 由于比表面积和孔体积的减小, 使其吸附性能变坏, 这说明, 高度交联聚苯乙烯的孔结构同骨架结构一起影响着它的吸附性能。

参 考 文 献

- [1] Xu Mancai, Shi Zuoqing, He Binglin. *Chinese J Reactive Polymers*, 1993, 2(2): 119
- [2] 何炳林, 王林富, 史作清等. 离子交换与吸附, 1991, 7(3): 161
- [3] 阎虎生, 张全兴, 何炳林. 离子交换与吸附, 1988, 4(3): 167
- [4] 何炳林, 王槐三, 张全兴等. 高分子通讯, 1983, (5): 356
- [5] 陈金龙, 沈春银, 刘定伦等. 高分子学报, 1994, (2): 168
- [6] 徐满才. 博士论文, 超高交联聚苯乙烯吸附剂研究, 南开大学, 1994
- [7] Jerabek K, Steinek K. *J Polym Sci A, Polym Chem*, 1989, 27: 1619

STRUCTURE AND ADSORPTION PROPERTIES OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE ADSORBENTS

XU Mancai, SHI Zuoqing, HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The goal of this work was to reveal the factors which influenced the adsorption properties of hypercrosslinked polystyrene adsorbents. For this study hypercrosslinked polystyrenes were prepared by adding varied amounts of toluene in the process of Friedel-Crafts postcrosslinking of chloro-methylated polystyrene, and their pore structures and adsorption properties were investigated. The results showed that their adsorption for phenol increased to the maximum and then decreased though their specific surface area and pore volume decreased with the increase of the amount of toluene added. This suggests that the adsorption properties of hypercrosslinked polystyrene adsorbents were influenced by both pore structures and skeleton structure of them.

Key words Hypercrosslinked polystyrene, Skeleton structure, Adsorption