

· 研究简报 ·

丙烯腈系大孔螯合树脂的合成及研究*

II. AS 树脂的 FT-IR 研究

李彦锋 盛芬玲

(兰州大学化学系, 兰州, 730000)

关键词 大孔树脂、丙烯腈共聚物、树脂的 FT-IR 研究、DVB 的交联反应

二乙烯基苯 (DVB) 用于树脂的合成时, 并非所有的乙烯基都参与交联反应, 共聚物中总存在一些悬挂双键^[1]。用红外及拉曼光谱对聚合过程中 DVB 悬挂双键含量变化的动力学研究已有报道^[1-3]。作者用 Nicolet 170 SX 付里叶变换红外光谱仪 (FT-IR), 以积分强度法测定及研究了大孔型丙烯腈-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物 (大孔 AS 树脂) 中悬挂双键相对含量、树脂交联度及共聚组成与合成条件的关系。大孔 AS 树脂按文献[4]方法制备。以溶于苯乙烯 (St) 的聚苯乙烯 (PS) 或苯乙烯预聚体 (PPS) 致孔; 二乙烯基苯为德国 Emerck 公司产品, DVB 含量为 45%; 样品编号 PSA₇₀₂ × B 表示原料配比: γ

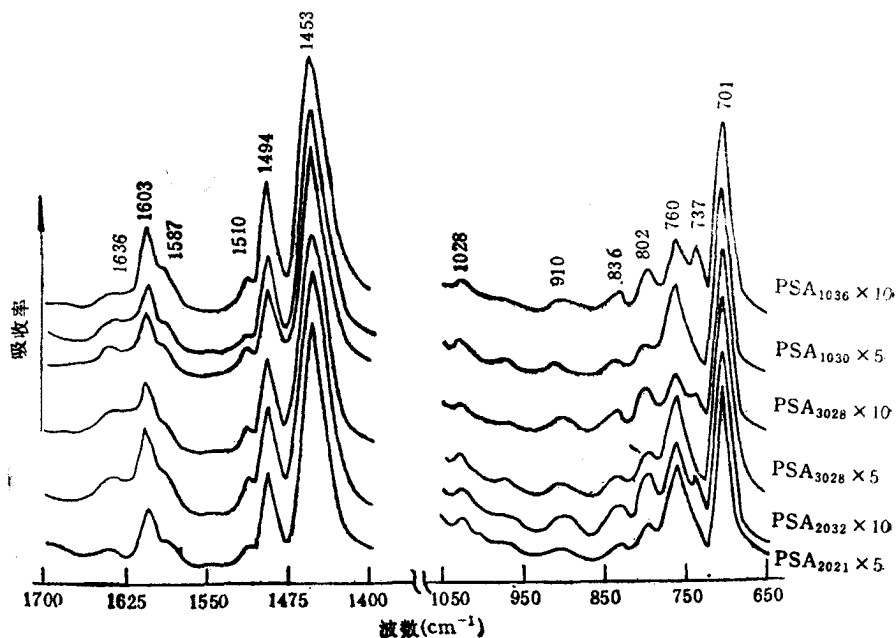


图1 几种大孔 PSA 树脂的 FT-IR 谱

* 1989年9月15日收到; 甘肃省中青年科技基金资助项目。

为 PPS 与丙烯腈 (AN) 的重量比, 其中 $1 \rightarrow 1:4$ 、 $2 \rightarrow 1:5$ 、 $3 \rightarrow 1:6$; z 为 PS 在 St 中的含量或在 PPS 中的含量 ($\alpha\%$); B 为按投料比计算的理论交联度 (CD); 0 为间隔数字。采用计算机自动基线校正法测求各 FT-IR 谱中相关特征峰的积分强度值, 误差小于 2—5%。

1. 合成条件与悬挂双键

图 1 是以吸收率表示的几种大孔 PSA 树脂的 FT-IR 谱。根据大孔 AS 树脂的结构并参照 Malinsky 等^[5]对不同取代苯环的 IR 研究, 选择了如下特征吸收峰: 2240cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$); 1636cm^{-1} ($\nu_{\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}}$, 表征悬挂双键); 1603cm^{-1} (苯环); 1510 、 836cm^{-1} (p-二取代); 802cm^{-1} (m-二取代); 1494 、 760cm^{-1} (苯环单取代), 作为表征大孔 PSA 树脂中悬挂双键与组成关系的依据。测定了不同大孔 AS 树脂中各峰的积分强度 (A , 注脚表示波数位置, 均略去 cm^{-1}), 依比例法原理^[6]计算了相关吸收峰的积分强度比, 研究了悬挂双键相对含量随 DVB 加入量的变化趋势, 结果见于图 2。从图 2 可知, 随着反应体系中 DVB 加入量的增加, 树脂中悬挂双键的相对含量在一定范围内皆呈下降趋势。因为在反应体系凝胶点附近悬挂双键具有最大网络形成速率^[3], DVB 加入量的增大一般会加快凝胶现象的出现, 故相对于双取代苯环 (曲线 1—3), 悬挂双键含量随 DVB 加入量下降至 DVB 加入量大于 18% 左右时又上升, 这是由于随之加深的体系固化程度限制了链段运动的缘故; 相对于氰基而言 (曲线 4), 悬挂双键含量在 DVB 加入量为 9—18% 之间呈一低谷平台, 说明此范围内 AN 的存在有利于悬挂双键含量的降低。表 1 为 AN 加入量对悬挂双键相对含量的影响。可知在理论 CD 相同及 $\alpha\%$ 相近的情况下, 悬挂双键相对含量则随 AN 加入量的增大而增加。虽然极性单体 AN 会提高 DVB 悬挂双键的反应活性^[3], 但在以 AN 为主量的反应体系中, 悬浮聚合过程中的沉淀聚合作用, 既限制单体的扩散也限制链段的运动, 从而致使 A_{1636}/A_{2240} 值随 AN 用量的增加而增大。同时, 在 $\alpha\%$ 不变的情况下, A_{1636}/A_{1603} 值则随 AN 用量的减少与理论 CD 的增加而依次降低, 反映了体系沉淀聚合作用减弱与凝胶现象较快的共同影响结果。至于 A_{1636}/A_{1603} 值, AN 用量基本没有影响, 只取决于反应体系中 DVB 的用量与凝胶现象的快慢。

2. 共聚组成与交联度

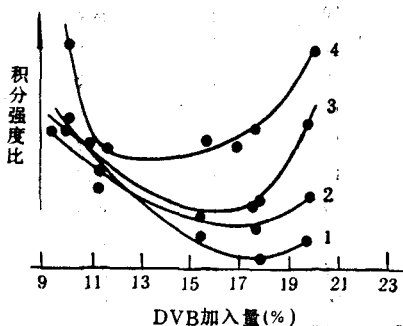


图 2 悬挂双键相对含量随 DVB 用量的变化

1, A_{1636}/A_{802} ; 2, A_{1636}/A_{1510} ;
3, A_{1636}/A_{836} ; 4, A_{1636}/A_{2240} 。

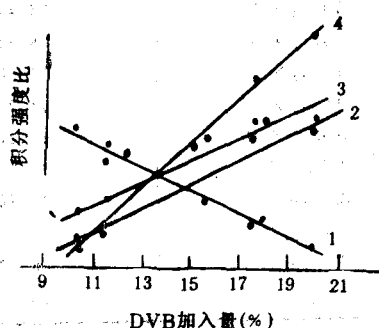


图 3 树脂组成随 DVB 用量的变化

1, A_{836}/A_{802} ; 2, A_{836}/A_{760} ;
3, A_{1510}/A_{1494} ; 4, A_{802}/A_{760} 。

表 1 AN 用量对悬挂双键相对含量的影响

树脂编号*	α 值 (%)	理论 CD (%)	AN 加入量 (%)	A_{1636}/A_{2240}	A_{1636}/A_{1603}
AS ₁₀₂₄ × 10	24	10	65	0.041	0.304
AS ₂₀₂₄ × 10	24	10	69	0.043	0.223
AS ₃₀₂₈ × 10	28	10	72	0.075	0.311
AS _{1025L} × 5	25	5	73	0.081	0.570
AS _{1025L} × 10	25	10	68	0.038	0.200
AS _{1025L} × 15	25	15	60	0.026	0.150

* 小注脚 L 表示 PS 溶于 St 后做致孔剂

图 3 为树脂微观组成随 DVB 加入量的变化趋势。从图 3 可知, 相对于单取代苯环, 树脂中 *p*-位及 *m*-位二取代苯环的含量随 DVB 用量的增大而相应增加。同时因为反应活性 *p*-DVB 高于 *m*-DVB 而一般 DVB 中 *m*-DVB 含量较多^[7,8], 所以 A_{836}/A_{802} 值则随 DVB 用量的增加而呈反变关系。表 2 为将 A_{760} 、 $A_{802} + A_{836}$ 、 A_{2240} 三组值的总和当作 100 后计算所得的树脂共聚组成, 可见在一定程度上与克氏定氮结果较为相符, 但 FT-IR 法则快速及简便。

表 2 FT-IR 法所得的树脂共聚组成(%)

树脂编号	F_{DVB}	F_{St}	F_{AN}	F_{AN} (克氏定氮)
AS ₁₀₂₄ × 10	22	22	56	50.8
AS ₁₀₃₆ × 10	24	17	59	58.8
AS ₂₀₂₄ × 10	25	22	53	54.4
AS ₂₀₄₄ × 10	28	20	52	57.9
AS ₃₀₂₈ × 10	29	20	51	63.2

表 3 大孔 AS 树脂的理论及测试 CD 值

树脂编号*	DVB 加入量 (%)	理论 CD (%)	FT-IR 测试 CD (%)
AS ₁₀₃₀ × 5	9.96	5	3.1
AS ₁₀₃₆ × 10	18.20	10	8.4
AS ₁₀₂₄ × 10	18.20	10	6.4
AS ₂₀₂₁ × 5	9.95	5	4.6
AS ₁₀₃₀ × 5	10.10	5	3.2
AS ₁₀₂₄ × 10	18.20	10	9.6
AS ₂₀₄₄ × 10	18.20	10	8.7
AS ₃₀₂₈ × 10	18.20	10	9.9
AS _{1025L} × 10	15.90	10	6.8
AS _{1025L} × 15	26.00	15	12.7
AS _{1030L} × 5	8.92	5	3.1
AS _{1030L} × 10	18.10	10	8.4

* 小注脚 L 同表 1 含意。

由于悬挂双键的存在, 以 DVB 交联的树脂真实 CD 与理论 CD 并不相符, CD 对树脂性能的影响是众所周知的, 故树脂 CD 的测试研究一直是人们感兴趣的问题^[9]。

Bartholin 等^[10]曾提出了用 IR 法测定 St-DVB 共聚物 CD 的公式, 由于市售 DVB 中存在乙基苯乙烯 (EVB), 故 Bartholin 公式所处理的是三元体系。大孔 AS 树脂中又有 AN 组成, 属于四元体系, 故须引入 AN 的相关参量, 从 IR 吸收及分子质量对其振动的影响, 将 Bartholin 公式修正为:

$$CD = \frac{rx - z}{x + y + w}$$

并设:

$$r = \frac{\text{DVB}}{x}, \quad k = \frac{x}{y + w}, \quad x + y + w = \frac{k + 1}{\left(\frac{130 + 132}{2}\right)k + \frac{104 + 53}{2}}$$

其中, x, y, z 及 w 分别为苯环二取代、单取代、悬挂双键及氰基的 IR 吸收强度; 130、132、104 及 53 分别为 DVB、EVB、St 及 AN 的分子量。可见由 FT-IR 法测得的树脂 CD 值均低于理论 CD 值, 与前述悬挂双键的影响作用较为吻合。在树脂 CD 值的测试研究中, 红外光谱法比之于其它方法^[9]而言, 不仅快速简便, 而且具有较广的适用性。同时, 积分强度法受仪器分辨率影响较小, 分析误差远低于峰高法^[6]。在 FT-IR 仪上, 由于图形可自动转换, 也由于计算机的自动基线校正及峰面积计算, 测试精度与速度同时提高, 普遍性与重现性也较好。

参 考 文 献

- [1] Kun, K. A. and Kunin, R., *J. Polym. Sci. (A-1)*, **1968**, 6, 2689.
- [2] 陈伟朱、库宁, R., 坝累特, J. H., 中国化学会功能高分子学术论文报告会预印集(昆明), **1981**, 82.
- [3] 何炳林、王补森, 离子交换与吸附, **1989**, 5, 144.
- [4] 李彦锋、王怀奎, 高分子学报, **1990**, (1), 115.
- [5] Malinsky, J., Klaban, J. and Dusek, K., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1971**, 5, 1071.
- [6] 董庆年, 红外光谱法, 石油化学工业出版社, 北京, **1977**, 249~254.
- [7] Wiley, R. H. and Reich, E., *J. Polym. Sci. (A-1)*, **1968**, 6, 3174.
- [8] 何炳林、苏振立、郭贤权、于占如, 离子交换与吸附, **1988**, 4, 81.
- [9] 钱庭宝、廉聪明, 离子交换与吸附, **1988**, 4, 62.
- [10] Bartholin, M., Boissier, E. and Dubois, J., *Makromol. Chem.*, **1981**, 182, 2075.

SYNTHESIS AND STUDY ON THE MACRORETICULAR CHE-LATE RESINS OF ACRYLONITRILE SYSTEM

II. FT-IR Study for the Macroreticular AS Resins of Acrylonitrile System

LI Yanfeng and SHENG Fenling

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

ABSTRACT

When divinylbenzene (DVB) is used as a crosslinking agent, the introduction of DVB units in a copolymer does not always lead to crosslinkages but results in some pendent double bonds depending on preparative conditions, so that there is a difference between the amount of DVB introduced and the true crosslinking degree (CD). In this paper, the relative content of the pendent vinyl groups, the true CD and compositions of the macroreticular acrylonitrile-styrene-DVB copolymers (MR-PSA resins) have been studied by means of the Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR). The MR-PSA resins were prepared by suspension polymerization, using the linear polystyrene as a pore-creating agent. In the FT-IR study of the MR-PSA resins, selected absorption bands are: 2240 cm^{-1} (nitrile group), 1636 cm^{-1} (Ar—C=C, vinyl group of aromatic ring, the characteristic of pendent double bond), 1510 cm^{-1} and 836 cm^{-1} (para-disubstituted phenyl ring), 802 cm^{-1} (meta-disubstituted phenyl ring), 1494 cm^{-1} and 760 cm^{-1} (monosubstituted phenyl ring). These absorption bands were measured by using integral strength method. Through the calculation for integral strength ratio of the certain absorption peaks, the relationship between the relative content of pendent vinyl groups and amount of DVB applied have been studied. The change of the true CD of the MR-PSA resins depending on the amount of DVB have been studied, too.

Key words Macroreticular resin, Acrylonitrile-copolymer, FT-IR study on resins, Crosslinking reaction of the DVB