

氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚体 傅氏交联反应的研究*

何炳林 张全兴 李效白 施荣富
史作清 郭贤权 朱孝伦 王建英

(南开大学高分子化学研究所,天津)

摘 要

氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚体在傅氏催化剂的存在下可以发生自身的傅氏交联反应从而制得一类新型吸附树脂,它们的物理化学性质和红外光谱分析证实了这类吸附树脂的结构。溶剂的性质,催化剂的种类和用量、反应温度和时间都对反应有明显的影响。这类吸附树脂具有比表面积高(1000—1300m²/g)、孔度较大、孔分布较窄、比重大和机械强度高特点。

早在40年代末,Bevington等人指出线型聚苯乙烯在傅氏催化剂的作用下可用二氯乙烷等反应产生聚合链间的交联反应^[1]。70年代以来,Davankov等人用线型聚苯乙烯和低交联度的苯乙烯在傅氏催化剂的作用下用氯甲醚、1,4-二氯甲基苯和4,4'-二氯甲基联苯进行傅氏交联反应^[2-4]。近年来,Robert Kunin等人指出在傅氏催化剂的作用下可发生傅氏交联反应,制得具有高比表面积的吸附树脂^[5,6]。此外,Negre等人也指出氯甲基化苯乙烯-苯乙烯共聚体可在傅氏催化剂的作用下发生自身交联反应^[7]。作者等在早期研究中发现氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物(简称氯球)发生自身交联反应可大大增加比表面积^[8]。

一、实 验

合成

苯乙烯-二乙烯苯大孔共聚体的制备和氯甲基化反应见文献[9]。

氯球的傅氏交联反应是将氯球用有机溶剂充分溶胀,然后再加入傅氏反应催化剂,升温反应3—15小时,过滤提纯即得。

产物结构测定

图1的红外光谱分析可知,反应前氯球在670cm⁻¹处有明显的碳-氯键吸收峰,反应后此峰已基本消失或明显减弱,说明苯基氯已大大减少或基本消失。此外在反应前由于

* 1984年8月2日收到。

氯球的氯原子相邻的 $-\text{CH}_2-$ 的非平面摇摆振动的增强,在 1260cm^{-1} 处有明显的吸收峰,反应后此峰随之消失。

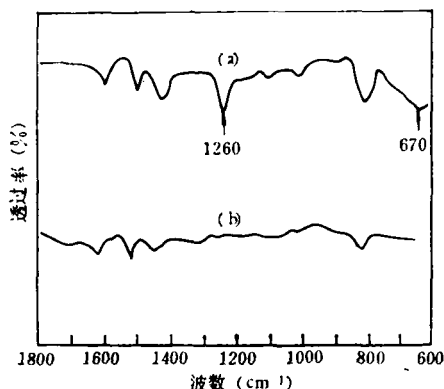


图1 氯球(a)和吸附树脂(b)的红外光谱图

二、影响傅氏交联反应的因素

1. 溶剂对反应的影响

实验证明氯球的傅氏交联反应同溶剂的介电常数(ϵ)和电导率(K)有关,见表1。当溶剂的介电常数和电导率越大,则氯球的傅氏交联反应程度越高,即容易进行反应。

表1 溶剂对傅氏交联反应的影响*

编号	溶剂名称	溶剂性质**		树脂的氯含量(%)	树脂的比表面积(M^2/g)	表观密度(g/ml)	骨架密度(g/ml)	孔隙率(%)
		介电常数 ϵ	电导率 K					
1.	硝基苯	34.82 (25°C)	9.1×10^{-7} (25°C)	3.6	957	0.69	1.15	40
2.	四氯乙烷	8.20 (20°C)	—	8.9	395	0.66	1.05	37
3.	二氯乙烷	10.36 (25°C)	3×10^{-10} (25°C)	9.3	436	0.74	1.11	34
4.	邻二氯苯	9.93 (25°C)	—	9.9	380	0.72	1.25	42
5.	氯苯	5.62 (25°C)	$< 1 \times 10^{-9}$ (0°C)	12.5	136	0.97	1.32	26
6.	1,4-二氧六环	2.21 (25°C)	5×10^{-13} (25°C)	15.5	95	0.80	1.17	32

* 氯球的氯含量为17.8%,比表面积为 $53 \text{M}^2/\text{g}$ 。 ** 文献值。

2. 催化剂的影响

不同催化剂对傅氏交联反应的影响见表2。催化剂的不同用量对傅氏交联反应的影响见图2。由表2和图2可知,催化剂的种类和用量对傅氏交联反应有明显的影。二氯化锌、三氯化铝、三氯化铁和四氯化锡等都是良好的傅氏反应催化剂。以硝基苯或硝基乙烷为溶剂时,二氯化锌的反应活性较高,而以邻二氯苯为溶剂时,二氯化锌的反应活性较低。

表 2 不同催化剂对傅氏交联反应的影响*

编号	反应条件和树脂性能 催化剂名称	反应溶剂	反应温度(°C)	树脂的氯含量(%)	树脂的比表面积(M ² /g)
1	三氯化铁	硝基乙烷	112—113(回流)	1.1	882
2	二氯化锌	硝基乙烷	112—116(回流)	1.2	842
3	四氯化锡	硝基乙烷	111(回流)	3.8	490
4	三氯化铝	硝基乙烷	110	—**	—**

* 氯球的氯含量为 20.8%, 比表面积 20.8M²/g.

** 因三氯化铝不溶于硝基乙烷中, 故不能进行反应.

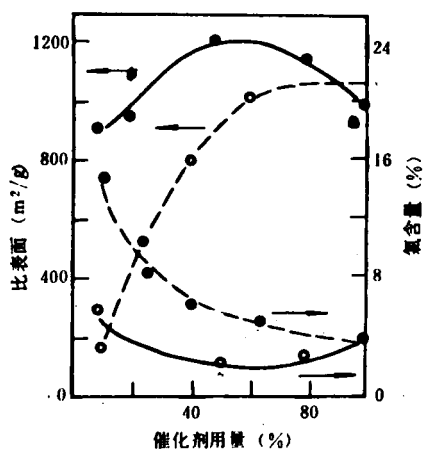


图 2 催化剂用量对傅氏交联反应的影响
—— 以硝基苯为溶剂; ---- 以硝基乙烷为溶剂

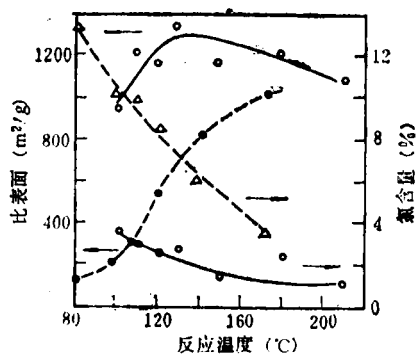


图 3 反应温度对傅氏交联反应的影响
—— 以硝基苯为溶剂; ---- 以邻二氯苯为溶剂

3. 反应温度的影响

图 3 表明反应温度对傅氏交联反应有显著影响。当以硝基苯为溶剂时, 随着反应温度的升高, 制得树脂的比表面积升高和氯含量降低, 树脂的比表面积可达 1000—1300 m²/g, 孔隙率可达 40—60%。而以邻二氯苯为溶剂时, 反应温度达到它的沸点时, 则树脂的比表面积也可达 1000M²/g, 孔隙率为 55—60%。

4. 反应时间的影响

当以硝基苯或硝基乙烷为溶剂, 氯化锌为催化剂, 反应温度升到 100°C 以上时, 则交联反应进行很快, 于是氯含量降低和比表面积增高 (见图 4)。

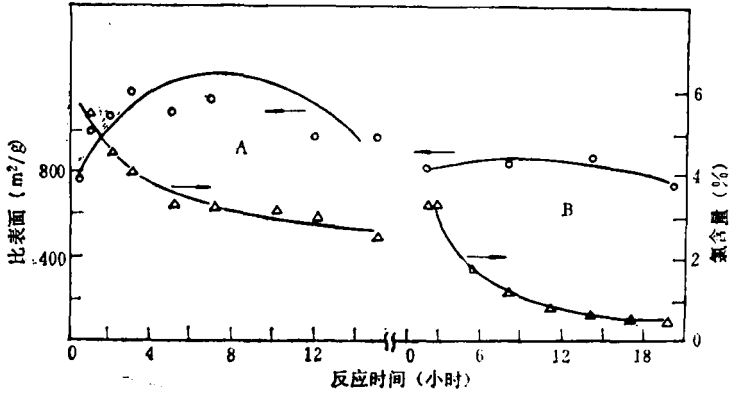


图4 反应时间对傅氏交联反应的影响

A: 以硝基苯为溶剂, 120°C; B: 以硝基乙烷为溶剂, 112—116°C

三、吸附树脂的性能

1. 吸附树脂在有机溶剂中的溶胀性能

各种吸附树脂在不同溶剂中的溶胀比率见表3。

表3 吸附树脂在不同有机溶剂中的溶胀比率

编号 溶剂名称 树脂性能	Diaion HP-20* (日本)	MH100	MH103	MH110	MH130	MH180
1 硝基苯	—	1.55	1.54	1.37	1.50	1.29
1,2-二氯乙烷	1.30	1.55	1.20	1.12	1.18	1.22
3 四氯乙烷	—	1.38	1.24	1.18	1.13	1.10
4 苯	1.33	1.29	1.10	1.09	1.20	1.13
5 甲苯	1.31	1.38	1.12	1.18	1.12	1.10
6 正己烷	1.31	1.36	1.19	1.12	1.10	1.10
7 邻二氯苯	—	1.39	1.09	1.16	1.15	1.13
8 丙酮	1.32	1.30	1.05	1.00	1.10	1.05
9 1,4-二氧六环	1.32	1.33	1.10	1.00	1.11	1.09
10 甲醇	1.26	1.25	1.08	1.05	1.02	1.04
11 水	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

* 系文献值。

2. 吸附树脂的机械强度

采用自制汞压仪测定吸附树脂的耐压强度^[10], 结果见表4。

此外, 把 MH103、MH108 树脂分别放入水中, 在 100°C 回流搅拌 (转速为 200 转/分) 24 小时, 未发现树脂破碎。对 MH110 树脂进行了疲劳试验 (即用稀酸、稀碱和水交替进行动态循环处理) 800 个周期, 未发现树脂破碎, 树脂孔结构也未发现明显变化, 其显微镜

表 4 吸附树脂(干态)的耐压强度

编号	树脂名称	树脂性能	树脂颗粒直径 (毫米)	树脂承受最大重量的 20 粒平 均值(克)
1	MH103		0.63	800
2	MH110		0.63	820
3	MH130		0.63	690
4	MH180		0.63	780
5	D12*		0.63	400
6	Amberlite (美国) XAD-2		0.63	600
7	BAC (日本)		0.63	880

* 系我国生产的大孔吸附树脂。

照片见图 5。

由此可见,这类树脂具有高的机械强度和良好的物理化学稳定性。

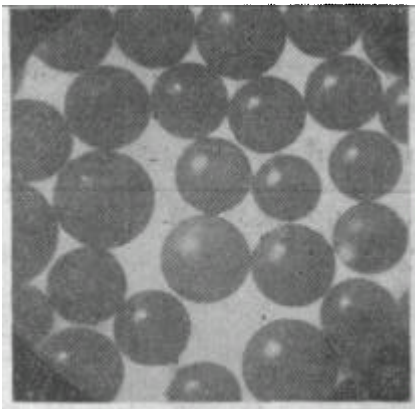


图 5 MH110 吸附树脂的显微镜照片(放大 40 倍)

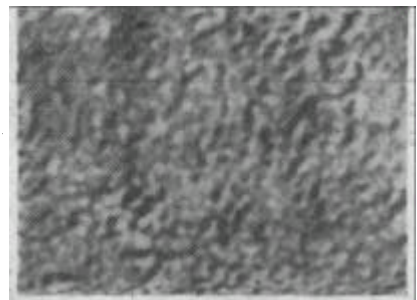


图 6 MH110 吸附树脂的扫描电子显微镜照片

3. 吸附树脂的孔结构

采用 JSM-25S 扫描电子显微镜拍摄了吸附树脂的照片,见图 6。

用简易 BET 测定了吸附树脂的比表面积,用比重瓶法和正庚烷溶胀法测定了吸附树脂的表观密度和骨架密度,计算孔隙率,结果见表 5。

用日本理学电机 3013X 射线衍射光谱仪和美国 Quantachrome 扫描孔率计分别测定了吸附树脂的平均孔径和孔分布,结果见表 6 和图 7。

由表 6 和图 7 可知,这类吸附树脂的平均孔径较小,孔分布较窄。分别采用 X 射线小角散射光谱仪和扫描孔率计测定 MH110 树脂的平均孔径和孔分布,结果相同。用扫描孔率计测定的 MH110 树脂的平均半径 (\bar{r}) 为 45 Å, 平均直径 (\bar{D}) 为 90 Å, 而用 X 射线小角光散射谱线测定的 MH110 树脂的平均直径 (\bar{D}) 为 89 Å。

表 5 吸附树脂的孔结构性能

树脂名称	树脂性能 表现密度 (g/ml)	骨架密度 (g/ml)	比表面积 (m ² /g)	孔隙率(%)	树脂的外观和颜色
MH103	0.69	1.15	957	40	棕色球状珠体
MH110	0.52	1.22	1208	57	深棕色球状珠体
MH120	0.52	1.29	1168	60	同上
MH130	0.50	1.37	1369	64	黑色发亮球状珠体
MH150	0.54	1.28	1164	58	同上
MH180	0.53	1.31	1202	58	同上
MH210	0.55	1.27	1074	56	同上

表 6 X 射线小角散射测定吸附树脂的平均孔径和孔的大概分布*

编号	树脂名称	树脂性能 比表面积 S (m ² /g)	平均孔径 \bar{D} (Å)	大略地孔分布									
				D ₁ (Å)	W ₁ (%)	D ₂ (Å)	W ₂ (%)	D ₃ (Å)	W ₃ (%)	D ₄ (Å)	W ₄ (%)	D ₅ (Å)	W ₅ (%)
1	MH103	957	109	35	69.3	84	6.5	164	6.1	258	6.6	454	11.5
2	MH110	1208	89	33	58.9	74	17.2	143	9.5	219	5.0	339	9.8
3	MH120	1168	94	35	54.4	75	21.2	158	10.8	247	6.4	360	7.3
4	MH180	1202	41	20	84.6	62	5.2	112	3.8	174	2.6	312	3.8
5	DiaionHP-20 (日本)	718	93	43	59.6	87	21.0	168	10.1	232	6.7	585	3.0
6	BAC(日本)	1294	31	23	89	61	9	128	1.5	220	0.8	419	0.4

* 此表中 $D_x(\text{Å})$ 代表各级份的平均孔径(直径), X = 1, 2, 3, 4, 5 代表 5 个级份。

此表中 $W_x(\%)$ 代表各级份的百分数, X = 1, 2, 3, 4, 5 代表 5 个级份。

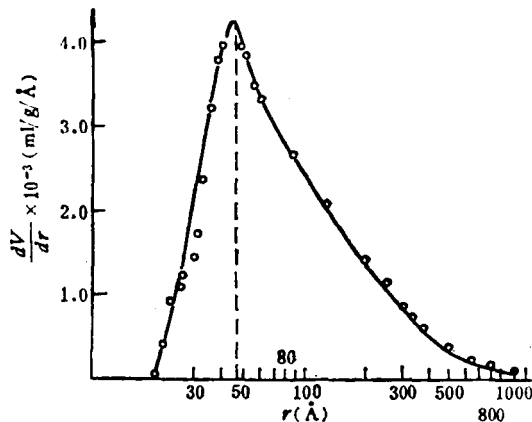


图 7 扫描孔率计测定的 MH110 吸附树脂的孔分布曲线

综上所述,这类吸附树脂具有比表面积高,孔隙率和比重大、孔分布较窄和平均孔径较小以及物理化学稳定性好等特点,其性能优于国内外同类型吸附树脂。同时,它不仅具

有活性碳那样对有机物的优良吸附性能,而且具有良好的脱附性能,后者对于活性碳来说是无法比拟的。

致谢 本校赵芬芝、赵书燕、于欣、裴光文、董明容等同志参加部分合成和性能测试工作,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Bevingto, J. C. and Norrish, R. G. W., *J. Chem. Soc.*, 1948, 771; 1949, 482.
- [2] Davamkov, V. A., *U. S. P.*, 3, 729, 457, 1973.
- [3] Цишиноккина, М. В., И. Др., *Высокомолекулярное соединение*, В 1976, 18, 874.
- [4] Davamkov, V. A. and Tsyurupa, M. P., *Angew. Makromol. Chem.*, 1980, 91, 127—142.
- [5] *U. S.*, 4, 191, 813, 1980.
- [6] *Eur. Pat. Appl. EP.*, 7, 792, 1980.
- [7] Negre, M., Bartholin, M. and Guyot, A., *Angew. Makromol. Chem.*, 1979, 80, 19—30.
- [8] 何炳林, 张全兴, 李效白, 陈长治, 施荣富, 王建英, *高分子通讯*, 1980, (6), 328.
- [9] 南开大学化工厂, D390 弱碱性苯乙烯系离子交换树脂生产工艺规程, 1976.
- [10] 钱庭宝, 何炳林, *科学仪器*, 1964, 2(4), 251.

INVESTIGATION OF THE FRIEDEL-CRAFTS REACTION OF THE CHLOROMETHYLATED COPOLYMER OF STYRENE-DIVINYLBENZENE

HE Binglin, ZHANG Quanxing, LI Xiaobai, SHI Rongfu, SHI Zuoqing,
GUO Xianquan, ZHU Xiaolun, WANG Jianying
(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

ABSTRACT

In the presence of Friedel Crafts' catalysts the chloromethylated copolymer of styrene-divinylbenzene may react with each other and form crosslinking by itself. Thus, there is obtained a new type of polymeric adsorbent, the structure of which is identified by its physical properties and infrared spectra. The Friedel-Crafts reaction is manifestly affected by the nature of the solvent, the kind and amount of catalyst, reaction temperature, length of reaction time etc. The structure of the holes and the physical properties of the adsorbent were determined systematically. The properties of the adsorbent made domestically, made abroad and also of the carbonized polymers were compared. It indicates that the adsorbent reported here possesses high specific surface area (1000—1300 m²/g), high porosity, narrow pore distribution, high skeleton density and good mechanical property.