一步法合成大孔丙烯酸交联树脂

曹志农 姚 琴 严 俊*

(华东师范大学化学系 上海 200062)

关键词 大孔丙烯酸交联树脂, 悬浮聚合, 丙烯酸, 二乙烯苯, 三聚异氰尿酸三烯丙酯

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)08-0675-03

如何直接使用水溶性单体,通过一般悬浮聚合方法一步合成亲水性交联树脂,是人们一直感兴趣的课题.有多篇报道曾涉及以一般悬浮聚合方法,用甲基丙烯酸直接合成甲基丙烯酸树脂^[1-3].丙烯酸树脂广泛应用在工业上,作为丙烯酸系弱酸性阳离子交换树脂,由于丙烯酸的水溶性比甲基丙烯酸大,一步法合成更为困难. Tuncel 等^[4]用丙烯酸以一般悬浮聚合方法直接合成了各种交联度的丙烯酸共聚树脂,但产率不高(63%~86%).我们通过对水溶性单体聚合体系在水相中成粒条件的摸索,用丙烯酸通过一般悬浮聚合方法一步合成了大孔丙烯酸交联树脂,反应产率高(均在90%以上),产物形状规整,交换容量可达12 mmol/g,目前尚未有类似结果报道.

二乙烯基苯(DVB, 60%),羟乙基纤维素(HEC),二氯化乙烷及三聚异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)为工业品;丙烯酸,无水氯化钙,偶氮二异丁腈(AIBN),过氧化二苯甲酰(BPO),甲苯及正庚烷为试剂级;二氯化乙烷、二乙烯基苯、丙烯酸在使用前均经蒸馏或减压蒸馏纯化.

以含有45%氯化钙,0.2% HEC及少量次甲基蓝的水溶液为水相.除另作说明外,均采用由DVB和TAIC组成的混合交联剂(摩尔比为2:1).交联度(%)以工业DVB中DVB的实际含量及TAIC二者在整个单体(包括交联剂)中的质量分数比表示.引发剂为AIBN和BPO的混合物(用量各占单体总质量的0.5%).水相与油相的体积比为5:1,油相中致孔剂用量以单体与致孔剂的体积比表示.将水相在搅拌的情况下加热到反应温度,然后将含有引发剂、致孔剂单体的油相加入水相中反应12 h.反应完成后用水洗去CaCl₂和HEC,通过水蒸气蒸馏方法除去致孔剂,经用丙酮多次洗涤后,再用水置换丙酮.最后

将树脂移入交换柱中依次用1 mol/L NaOH溶液、水、1 mol/L HCl溶液和水洗涤直至流出液至近中性即完成转型过程.产品于80℃真空干燥至恒重,称重计算产率.

树脂的交换容量(mmol/g)和含水量(mL/g)分别按GB8144-87和GB5757-86方法测定;表观密度(g/mL)采用改进的汞比重瓶法测定^[5].

结果与讨论

水溶性单体以水为分散介质进行悬浮聚合时,一般采用高浓度无机盐水溶液,及以水不溶性细粉状无机物为分散剂^[2,6].但采用这种分散体系要得到高产率的规整球状粒子是困难的,且反应完成后这些细粉状无机物也不易除去.丙烯酸与水混溶,采用以上方法效果更差,因此我们实验了在高浓度的盐溶液中加入水溶性分散剂的方法,如明胶、聚乙烯醇、苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的钠盐等,但分散剂在高浓度盐溶液中都会析出.加入羧甲基纤维素虽不析出,但聚合过程中粒子粘结严重.经实验发现,HEC在高浓度无机盐水溶液中仍能很好溶解. CaCl₂水溶液作为分散介质可有效降低丙烯酸在水中的溶解度,最后采用CaCl₂和HEC的浓度分别为45%和0.2%.在60℃的反应条件下,可得到高产率的规整球状粒子.

悬浮聚合体系的稳定不仅与分散剂有关,而且与成球速度等因素有关.因此实验了聚合温度及BPO和AIBN两种半衰期不同的引发剂混合比例的影响.分别在50℃和60℃两种投料温度下反应,每100份单体中BPO和AIBN的用量比为0.25:0.25,0.5:0.5,0.5:1和1:0.5.从成球时间、粒子的粘结情况看,50℃时成球时间集中在90 min以后,粒子粘结情况严重;60℃时成球时间均在25~50 min,粒子粘结情况大为减

轻,其中以质量比为 0.5:1 和 0.5:0.5 时反应结果最好.因此引发剂质量比 $m(\text{BPO}):m(\text{AIBN})$ 固定为 0.5:0.5.同时考虑到丙烯酸与二乙烯基苯的相容性较差,采取 DVB 与 TAIC 混用的方法加以改善,DVB 与 TAIC 的摩尔比为 2:1.

实验了致孔剂种类及用量(与单体的配比)、不同交联度和聚合温度对树脂性能的影响,结果如表 1 所示.当聚合温度为 60℃ 时,不管致孔剂种类及交联度的不同,所得树脂(1[#]~6[#])的交换容量都超过 12 mmol/g.由于聚合反应在三口烧瓶中进行,有的树脂产物粒子过细,实验操作中机

械损失较大,因而产率的数据波动较大,但都在 90% 以上,平均达到 94.7%.一般情况下,产物粒子的粒径 90% 以上可以控制在 0.84~0.177 mm.由于测得各树脂的交换容量都与其理论值接近(交联度 6% 和 8% 时交换容量理论值分别为 12.8 和 12.4 mmol/g),说明丙烯酸单体基本上都在油相中聚合而进入了聚合物珠体.比较交联度为 6% 和 8% 树脂的交换容量可见,后者低于前者,这显然是由于缺乏羧酸基的交联剂成分增加所致.但当交联度不变时,致孔剂种类的改变对交换容量的影响不大.

表 1 合成条件对树脂性质的影响

Tab. 1 The effects of synthesis conditions on the resin properties

No.	Diluent	$V(\text{monomer}):V(\text{diluent})$	Cross-linking degree/%	Reaction $t/^\circ\text{C}$	Yield/%	Exchange capacity/(mmol $\cdot$ g $^{-1}$)	Water uptake/(g $\cdot$ g $^{-1}$)	Apparent density/(g $\cdot$ mL $^{-1}$)
1 [#]	DCE	10:4	6	60	98.9	12.27	0.65	1.38
2 [#]	T	10:4	6	60	93.4	12.32	0.65	1.36
3 [#]	H	10:4	6	60	90.9	12.22	0.61	1.04
4 [#]	DCE	10:4	8	60	96.2	12.04	0.59	1.42
5 [#]	T	10:4	8	60	93.9	12.16	0.62	1.39
6 [#]	H	10:4	8	60	-	12.02	0.58	1.17
7 [#]	DCE	10:2	8	70	90.6	10.95	0.47	1.39
8 [#]	DCE	10:4	8	70	95.7	11.73	0.53	1.40
9 [#]	T	10:2	8	70	95.5	11.03	0.45	1.38
10 [#]	T	10:4	8	70	97.4	11.19	0.59	1.20

Diluent DCE 1,2-dichloroethane; T toluene; H heptane. Crosslinking agent $n(\text{DVB}):n(\text{TAIC})=2:1$.

当聚合温度升高至 70℃ 时,树脂(7[#]~10[#])的产率仍然很高,但交换容量下降.这可认为是由于温度高时丙烯酸的水溶性增大,部分丙烯酸在水相中聚合而使进入聚合物珠体的量减少.比较致孔剂用量不同时树脂(7[#],9[#]和 8[#],10[#])的交换容量和产率可发现,以二氯乙烷和甲苯为致孔剂时,致孔剂用量高,得到的树脂(8[#],10[#])其交换容量和产率都高.这可解释为随着致孔剂用量增加,丙烯酸在两相分配中进入油相的量增加,因而使树脂产物中丙烯酸单元成分增加.由此可见,丙烯酸悬浮聚合体系中疏水性致孔剂的加入不仅改变树脂产物的孔结构,而且增加了丙烯酸在油相中的分配,使树脂的产率和交换容量得到提高.

致孔剂种类对树脂产物的孔结构有很大影响.比较表 1 中交联度为 6%,以二氯乙烷、甲苯和正庚烷为致孔剂的树脂(1[#]~3[#]),实验结果可以发现,这些树脂的表观密度依次下降.以二氯乙烷为致孔剂得到的树脂的表观密度最大,为透

明的珠体,无孔;甲苯致孔的树脂表观密度略小,为半透明雾色珠体;以正庚烷致孔的树脂其表观密度明显变小,珠体呈乳白色,显然树脂中存在大量孔隙.通过树脂骨架密度和表观密度计算出 1[#]、2[#]、3[#] 树脂的孔容分别为 0.005、0.016 和 0.24 mL/g,3[#] 树脂的比表面积为 1.5 m²/g.但这 3 种树脂的水含量十分接近,由于溶胀状态下三者的珠体颜色均为乳白色,说明二氯乙烷和甲苯致孔的树脂在形成过程中也产生了大孔结构,但在 80℃ 烘干时孔结构塌缩,而在溶胀情况下其孔结构又得到恢复.因此从水含量的数据可以反映此类树脂在湿态下的孔结构.当交联度提高为 8% 时,以上规律不变,只有正庚烷致孔剂的树脂(6[#])在干态呈现出明显的孔性特征,孔容和比表面积分别为 0.15 mL/g 和 2.2 m²/g.这些结果应与各致孔剂的性质有关.对于交联的聚丙烯酸(溶解度参数 $W_s > 10$)来说,二氯乙烷($W_s = 9.8$)接近于良溶剂,甲苯($W_s = 8.9$)接近于不良溶剂,而正庚烷($W_s = 7.5$)则是典型的不良溶剂.因此,在交联

度不高的情况下,二氯乙烷和甲苯致孔的树脂在水溶胀状态下加热干燥时,很容易塌孔;而以正庚烷致孔的树脂,由于高分子链形成过程的高度缠结和蜷缩,表观交联度较高,交联密集区域变得十分僵硬,不易塌缩.因而在干燥后仍有许多孔得以保存下来,使表观密度变小.当致孔剂用量改变时,树脂的孔结构也发生改变.表 1 中,甲苯致孔的树脂(9, 10)当致孔剂用量减少时,表观密度增大,而二氯乙烷致孔的树脂(7, 8)变化不大.但两种致孔剂在用量减少时,水含量的减少都很明显,说明致孔剂用量减少,使湿态下树脂的孔容变小.除以上致孔剂对孔结构的影响外,从表 1 可见,提高交联度使树脂水含量降低,而提高温度也产生类似的影响.

参 考 文 献

1 HE Bing-Lin(何炳林), HUANG Wen-Qiang(黄文

强). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附). Shanghai (上海): Shanghai Science-Technology Education Press(上海科技教育出版社), 1995: 57

2 Galina H, Kolarz B N. *J Appl Polym Sci*, 1979, **23**: 3 017

3 Idagaki Koji, Ito Takeshi, Miyata Eiji, *et al.* *JP* 57/083 508, 1982

4 Tuncel A, Ecevit K, Kesenci K, *et al.* *J Polym Sci Polym Chem*, 1996, **34**: 45

5 YAN Jun(严俊), WAN Jin-E(万金娥). *Lizi Jiaohuan Yu Xifu*(离子交换与吸附), 1988, **4**: 216

6 YAN Jun(严俊), ZHOU Chun-Cai(周春才). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 2000, **17**(1): 75

One-Step Suspension Preparation Method for Porous Crosslinked Acrylic Acid Resin

CAO Zhi-Nong, YAO Qin, YAN Jun*

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract A series of porous crosslinked acrylic acid copolymer beads was prepared directly by suspension polymerization of acrylic acid in the presence of 1,2-dichloroethane, toluene or heptane as the inert diluents and divinylbenzene and triallyl isocyanurate as crosslinking agents. A 45% aqueous CaCl₂ solution containing 0.2% hydroxyethyl cellulose was used as the water phase. The copolymerization gave a yield more than 90% and copolymers with ion-exchange capacity of 12 mmol/g were obtained. The effects of synthesis conditions, including the ratio of monomer to diluent, reaction temperature, on the resin properties were examined.

Keywords porous crosslinked acrylic acid resin, suspension polymerization, acrylic acid, divinylbenzene, triallyl isocyanurate