

# 合成聚乙烯基苯甲酸树脂的研究 (I)

## ——用氯甲基化交联聚苯乙烯一步法合成

何炳林 萧绍博 陈伟朱 林 雪

(南开大学化学系)

本文用硝酸一步法将大孔氯甲基化交联聚苯乙烯树脂小球(氯球)氧化成聚乙烯基苯甲酸树脂。经红外光谱鉴定,推测了反应的机理。

聚乙烯基苯甲酸可以由相应的单体直接聚合得到<sup>[1-4]</sup>,也可以用不同的聚合物经过化学转化得到<sup>[5-17]</sup>。我们采用交联度为6%,比表面为42m<sup>2</sup>/g的氯甲基化交联聚苯乙烯小球(简称氯球)与硝酸反应,制取了强度好、交换量高的聚乙烯基苯甲酸树脂。

### 实 验 部 分

#### (一) 主要药品规格

1. 氯球<sup>[18]</sup>: 20—60目,干态,氯含量20.7%。
2. 硝酸: A.R.,天津试剂三厂、五厂,65—68%。

#### (二) 聚乙烯基苯甲酸树脂的合成

在装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的三口瓶中,将干氯球与一定浓度的硝酸混和(硝酸用量以顺利搅拌为宜),在一定温度下反应若干小时,冷却。滤出树脂,用蒸馏水洗净,倒入交换柱,依次用蒸馏水、5%氢氧化钠水溶液、5%盐酸循环洗三遍。最后一遍转型时用5%盐酸浸泡过夜,用蒸馏水洗至用甲基橙检验为中性,再用AgNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>检验,至无沉淀为止。将样品置80°C烘箱中烘4小时以上,留待分析。

#### (三) 性能测试

1. 重量交换量 将样品置60—70°C真空烘箱中烘至恒重,用0.1N标准氢氧化钠水溶液浸泡24小时(加5%氯化钠),用0.1N标准盐酸回滴。

2. 树脂湿体积和体积交换量 将上述已测样品洗去氯离子,用量筒测出它的湿体积(钠型),再用5%盐酸转成氢型,洗至中性,再测其湿体积,从重量交换量折算出体积交换量。

3. 元素分析 将恒重样品用NaOH/KNO<sub>3</sub>灼烧分解后用Volhard法测氯含量<sup>[19]</sup>,个别样品用燃烧法分解后测氯,用Dumas法测氮含量<sup>[20]</sup>。

4. 红外吸收光谱 将恒重样品研细后用 KBr 压片, 以 DS-301 红外光谱仪制图。

5. 破损率  $\alpha$  任取一小勺干球 (300 粒左右) 置载玻片上, 在 150 倍显微镜下逐个观察, 记录破球数  $a$ 、裂缝球数  $b$ 、小球总数  $c$ 。  $\alpha = [(a+b)/c] \times 100\%$ 。

6. 干态孔结构参数 取氢型湿树脂用异丙醇除水, 然后顺次过渡到正庚烷、石油醚, 风干后置  $25^\circ\text{C}$  真空烘箱中二昼夜。用流动色谱法测比表面, 用压汞法测孔容和平均孔径。

## 结果与讨论

### (一) 产品结构的表征

将氯球的红外吸收光谱与它的氧化产物的红外吸收光谱相比 (见图 1 a、b), 可以看到 C—Cl 键的特征吸收峰 ( $675\text{cm}^{-1}$ ) 和  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  的特征吸收峰 ( $1270\text{cm}^{-1}$  附近) 消失了, 出现了苯甲酸羧基的强大吸收峰 ( $1695\text{cm}^{-1}$  附近) [1,2,23]。  $1250\text{cm}^{-1}$  附近宽的吸收带, 可以认为与羧基的 C—O 键有关 [23,24]。用浓硝酸氧化氯球的最终产品氮含量为零, 在红外吸收光谱上也看不到硝基的吸收峰 ( $1520\text{cm}^{-1}$ ,  $1360\text{cm}^{-1}$ ), 即该反应中没发生硝化反应, 这与 Макарова 的看法不同 [9]。总之, 该产品确是聚乙烯基苯甲酸树脂 (简称苯甲酸树脂)。

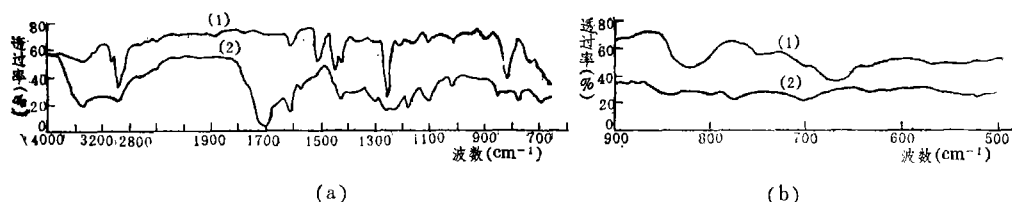


图 1 氯球 (1) 及其氧化产物 (2) 的红外吸收光谱

### (二) 各种因素对硝酸氧化氯球的影响

1. 硝酸浓度对反应有决定性的影响 (见表 1)。随着温度升高, 浓硝酸与氯球的反应明显加速, 但温度过高时, 产品破损率也显著上升 (见表 2)。稀硝酸与氯球的反应比浓硝酸困难得多 (见图 2), 且最终产品的破损率也太大。实验表明, 用  $14.7M$  浓硝酸在适宜的温度下短时间反应,

表 1 不同浓度硝酸与氯球反应的结果

编号	硝酸浓度 (mol/l)	反应温度 ( $^\circ\text{C}$ )	反应时间 (小时)	产品交换量 [meq/g(H)]	备 注
I-1	6	88	10	0.02	
I-8	8	88	6	0.35	
I-9	13	88	6	4.58	
I-A	6	104~106	7	0.32	在油浴上 加热回流
I-B	10	112~115	7	5.27	
I-C	14.7	114~118	7	6.45	

表 2 温度对硝酸氧化氯球的影响\*

编 号	反应温度 ( $^\circ\text{C}$ )	产品交换量 [meq/g(H)]	产品破损率 (%)
I-14	75	1.13	3.5
I-15	85	4.55	3.5
I-9	88	4.58	10
I-3	105	5.27	30

\* 均为  $13M\text{HNO}_3$ , 反应 6 小时。

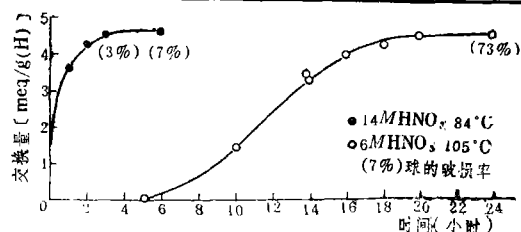


图 2 氯球被硝酸氧化的进程

或采用逐步升温的方法,可以得到高交换量低破损率的好结果(见表3)。

表3 兼顾高交换量低破损率的试验结果

编号	氯球 (g)	硝 酸		反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	产 品 交 换 量		产品破损率(%)	产品氯含量(%)
		浓 度 (mol/l)	用 量 (ml)			meq/g(H)	meq/ml(Na)		
ID	4.0	8	30	105~110	6	3.18	0.97	0	9.49
	"	"	"	"	8	3.96	0.83	3	9.21
	"	"	"	"	15	5.06	0.61	30	7.4
V-4	12.0	14.7	60	85~95	2	4.99	0.93	0	4.9
V-1	12.0	14.7	60	85~90	4				
				95~100	1				
				100~110	1	5.72	0.89	5	4.0

2. 硝酸钾对氯球与硝酸的反应可起显著的作用<sup>[11,12]</sup>,加速反应(对稀酸)或降低产品破损率(对浓硝酸),见表4。后者可能是由于降低了树脂内的渗透压。

表4 硝酸钾对硝酸氧化氯球的影响

编号	硝酸浓度 (mol/l)	硝酸钾浓度 (mol/l)	反应温度(°C)	反应时间 (小时)	产品交换量(meq/g(H))	产品交换率(%)
XIV-6	6	0	105	8	0.6	0
V-2	6	1	105	8	2.51	3
III-1-2	12	0	105	4	4.80	30
III-1-3	12	0	105	6	5.16	57
V-2-1	12	0.6	105	4	4.64	4
V-2-2	12	0.6	105	6	5.18	7

注:硝酸与氯球的用量比(mol/mol)为XIV-6(10),V-2(7),III-1(13),V-2(13)。

3. 在二氧六环存在下,用稀硝酸氧化氯球,所得产品的红外光谱图(图3)可以证明此时聚合物内有苯甲酸基。二氧六环可使树脂在反应液中溶胀(见表6)加快初期的反应速度(图4),但不能增大最终产品的交换量(表5)。增大硝酸对二氧六环的用量比,可以大大加快反应速度(表7),但产品氯含量不低于4%,破损率十分严重,最高可达90%。

用硝基乙烷或异丙醇代替二氧六环,也得不到好的结果(见表8)。

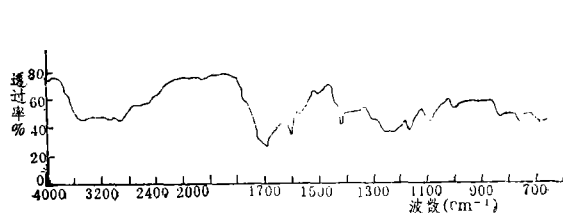
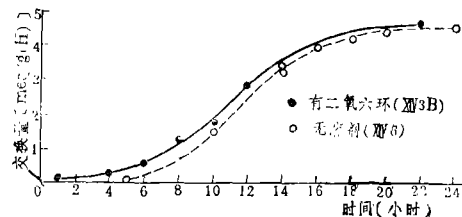


图3 在二氧六环存在下用稀硝酸氧化氯球所得产品的红外吸收光谱

图4 二氧六环对稀硝酸氧化氯球的影响  
(6M HNO<sub>3</sub>, 105°C)

4. 加适当的表面活性剂, 可促使稀硝酸扩散进氯球内部, 从而促进硝酸与氯球的反应。表9和表10是初步的实验结果。与图4对比可知, 表面活性剂对稀硝酸与氯球的反应的加速作用比二氧六环的加速作用大得多。

表6 树脂在反应液\*中的湿体积

编 号	二氧六环(ml) 氯球(g)	重量交换量 [meq/g(H)]	湿体积 [ml/g(H)]
XW2A	8/3	0.15 4.30	2.9 2.6
XW3B	5/3	0.13 4.61	2.1 2.2
XW5B	0.3/3	0.07 4.56	2.0 2.1

\* 二氧六环(ml)/8M硝酸(ml)为1/3。

表5 二氧六环与氯球的用量比对反应\*的影响

编 号	二氧六环(ml) 氯球(g)	溶胀程序**	交 换 量	
			meq/g(H)	meq/ml(Na)
XW1A	10/3	A	4.69	0.52
XW2A	8/3	A	4.30	0.53
XW3B	5/3	B	4.61	0.62
XW5B	0.3/3	B	4.56	0.56

\* 二氧六环(ml)/8M $\text{HNO}_3$ (ml)为1/3, 回流22小时。

\*\* A. 先加适量溶剂, 搅拌30分钟后再加硝酸, 升温反应;

B. 先将计量溶剂与硝酸混合后, 再与氯球混合, 搅拌30分后升温。

表7 二氧六环与硝酸的用量比对反应\*的影响

编 号	二氧六环(ml) 8M硝酸(ml)	溶胀程序**	交 换 量 meq/g(H)
XVA8-1	1/1	A	0.19
XVA8-2	1/2	A	1.97
XVA8-3	1/3	A	2.50
XVA8-4	1/4	A	3.99
XVA8-5	1/9	A	5.00

\* 二氧六环/氯球为8ml/3g, 回流12小时。

\*\* 同表6注。

表8 氯球在硝基乙烷或异丙醇存在下与硝酸反应的结果

编 号	氯球量 (g)	溶 剂		硝 酸		加溶剂 方式*	回流 时间 (小时)	交 换 量	
		名 称	用量(ml)	浓度(mol/l)	用量(ml)			meq/g(H)	meq/ml(Na)
VI-3	3	硝基乙烷	7	10	6	A	8	2.25	0.95
VI-4	3	硝基乙烷	7	6	9	A	10	0.20	0.19
XW7B-5	3	异丙醇	1	6	24	B	5	0.03	0.01
XW7B-16	3	异丙醇	1	6	24	B	16	1.85	0.69
XW7B-22	3	异丙醇	1	6	24	B	22	3.37	0.68

\* 意义同表6注。

表9 氯球的沉降试验\*

表面活性剂**	水 相	沉 降 时 间	
		50%球沉	90%球沉
A	4.8M $\text{HNO}_3$	<12小时	<10分
B	4.8M $\text{HNO}_3$	12小时	4天后70% 沉以后不变
A	1M $\text{HNO}_3$	30分	70分
B	1M $\text{HNO}_3$	5分	15分
无	1M $\text{HNO}_3$	10分内沉10%	$\infty$
无	$\text{H}_2\text{O}$	5分	$\infty$

\* 取氯球0.2克, 加入溶有0.2克表面活性剂的水相, 室温下观察小球的沉降时间, 以沉降时间来度量表面活性剂的促渗透作用。

\*\* A: 十六烷基三甲基溴化铵,  
B: 十二烷基苯磺酸钠, 下表同。

表10 在表面活性剂存在下用硝酸氧化氯球的结果\*

编 号	氯球 量 (g)	硝 酸 浓 度 (mol/l)	用 量 (ml)	表面活性剂		反 应 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	反 应 时 间 (小时)	交 换 量 (meq/g)
				名称	用量(g)			
XXI-1	3.0	6	30	A	0.6	85	6	0.29
XXI-3	3.0	4	30	A	0.6	70	3	0.30
XXI-5	3.0	6	30	A	0.6	105	6	2.37
XXI-9	3.0	8	30	A	0.6	105	6	3.91
XXI-6	3.0	6	30	B	0.6	105	6	2.78

\* 将氯球、表面活性剂、硝酸按一定比例混合, 搅拌35-40分钟后, 在15分钟内升至预定温度进行反应。以后的操作与前述实验部分相同。一般在升温1小时内树脂小球全沉, 这与前述不用表面活性剂的稀硝酸氧化氯球的反应很不相同。

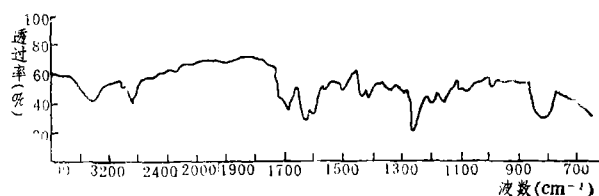
## (三) 对浓硝酸氧化氯球历程的初步探讨

1. 在室温下用  $14.7M$  硝酸浸泡干氯球, 可以测出树脂溶胀度有缓慢的增大(表11)。浸泡 81 天的样品, 交换量为  $0.50\text{meq/g(H)}$ , 氮含量为  $2.53\%$ , 相当于  $1.81\text{mmol/g}$ 。其红外吸收光谱图(图 5)上有明显的苯甲酸碳基吸收峰( $1695\text{cm}^{-1}$ 附近)和硝酸苯酯的不对称伸缩振动吸收峰( $1630\text{cm}^{-1}$ 附近)<sup>[26]</sup>, 且后者强于前者。由此可以设想, 氯球与浓硝酸反应时, 酯化先于氧化。

表11 氯球在  $14.7M\text{HNO}_3$  中的溶胀

浸泡时间	25分	22小时	28天	81天
溶胀度*	0%	2.5%	5%	10%

\* 溶胀度 =  $\frac{\text{湿体积} - \text{干体积}}{\text{干体积}} \times 100\%$

图 5  $14.7M\text{HNO}_3$  与氯球在室温下反应 81 天所得样品的红外吸收光谱

2. 用  $14.7M$  硝酸在  $85-90^\circ\text{C}$  与氯球反应时, 在最初 15 分钟, 大分子上硝酸苯酯的含量比苯甲酸稍高。此后, 前者下降而后者上升。1.5 小时后, 前者降为零, 后者继续上升。与此同时, 氯含量一直下降。当氯含量降至  $4\%$  时, 提高温度继续反应, 羧基含量显著上升, 氯含量却不再下降(见表12)。这可能由于一方面氯甲基与浓硝酸反应, 产

表12  $14.7M$  硝酸与氯球反应的进程

序 号	0	1	2	3	4 <sup>(c)</sup>	5	6	7 <sup>(d)</sup>
反 应 温 度( $^\circ\text{C}$ )		85-90	85-90	85-90	88	85-90	85 95 100 90 100 110	
反应时间(小时)	0	1/4	1/2	1	3/2	4	4 1 1	6+1
Cl <sup>(a)</sup>								
%	20.7	12.4		5.9	6.9	4.0	4.0	3.7
mmol/g <sup>(b)</sup>	5.84	3.50		1.66	1.95	1.13	1.13	1.04
N								
%	0	1.54	1.10		0	0	0	
mmol/g <sup>(b)</sup>	0	1.10	0.79		0	0	0	
$\text{CO}_2\text{H}$ mmol/g	0	0.94	2.12	3.42	3.90	4.75	5.72	5.80
Cl, N, 含 $\text{CO}_2\text{H}$ mmol/g	5.84	5.54			5.85	5.88	6.85	6.84
红 外 光 谱	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ $-\text{COOH}$	$-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ $-\text{COOH}$	$-\text{COOH}$	$-\text{COOH}$	$-\text{COOH}$	$-\text{COOH}$	$-\text{COOH}$
干态比表面 $\text{m}^2/\text{g}$	(42) <sup>(e)</sup>	18(22) <sup>(e)</sup>	21(23) <sup>(e)</sup>	45(28) <sup>(e)</sup>		31	31	
干态平均孔径 A	128	67		63		80	79	
干态孔容 $\text{ml/g}$	0.48	0.20		0.20		0.31	0.29	
湿体积 $\text{ml(Na)/g(H)}$		1.89	2.39	3.85	3.72	5.15	6.43	7.70
破 损 率 %					1	1	5	6

注: (a) 4\* 用燃烧法(氧弹分解法)测定, 其余用  $\text{KNO}_3/\text{NaOH}$  灼烧分解后测定<sup>[19]</sup>。

(b) 由元素的重量百分含量及原子量算得。

(c) 原料氯球事先在沙氏提取器中用丙酮处理 7 小时, 凉干后再与硝酸反应。

(d) 将 6\* 样品经三次转型洗涤后凉干, 再次用硝酸在  $100-108^\circ\text{C}$  反应 1 小时。

(e) 括号内数字是将样品在二氧六环中充分溶胀之后再按本文实验部分所述方法测得。

生硝酸基与氯化氢,后者又与浓硝酸反应,得到氯及亚硝酰氯,亚硝酰氯又将连于硝基上的次甲基氧化为羧基。另一方面所产生的氯又将聚乙烯的苯环或主链氯化。

醇、醛和某些卤代物被铬酸、高锰酸和硝酸等氧化时,其中间产物往往是无机酸酯<sup>[27,28]</sup>。由上述实验结果可以推想,大分子上的氯化苯被硝酸氧化时,也会发生上述类似的历程。

#### (四) 关于树脂降解问题

1. 氯球与硝酸反应时,反应液中可分离出细小的白色沉淀物(I)。将洗净的产品用5%氢氧化钠水溶液处理,浸出液为棕黄色,经5%盐酸酸化后可得白色絮状沉淀物(II)。两种沉淀物都可溶于稀碱溶液,酸化后又形成沉淀。其红外光谱图(图6)上均有苯甲酸羰基的吸收峰,由此可以认为是树脂降解产生的不同分子量的线型聚乙烯基苯甲酸。

2. 氯球引入亲水的羧基之后,树脂就可在水中溶胀。单位重量氢型干树脂转成钠型后在水中的湿体积 $V_{Na}(s)$ 的大小,主要取决于树脂上亲水基团的密度(可用重量交换量 $C_w$ 表示)和树脂交联度 $D$ 的大小。用同一批氯球在不同条件下与硝酸反应,所得产品即使 $C_w$ 相同, $V_{Na}(s)$ 也很不相同,相应地,破损率的差别也非常大(表13)。显然,这是由于不同反应条件下树脂降解的程度不同。用14.7M硝酸与氯球逐步升温反应(见表3),树脂膨胀度 $Q$ 几乎与交换量 $C_w$ 呈直线关系(图7)。可见这种条件下树脂交联度的下降确是很轻微的。

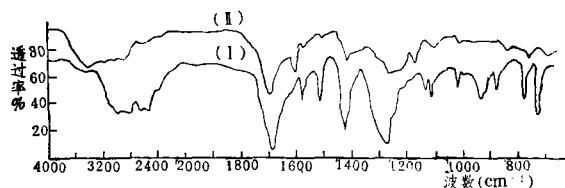


图6 沉淀物(I, II)的红外吸收光谱

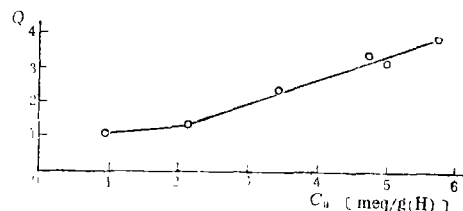


图7 树脂Ⅶ的 $Q \sim C_w$ 图  
[ $Q = V_{Na}(s)/V_{\pi}(s)$ ]

表13 反应条件对苯甲酸树脂湿体积、破损率的影响

编 号	$C_w=4\text{meq/g(H)}$		$C_w=5\text{meq/g(H)}$		反 应 条 件			
	$V_{Na}(s)$ [ml(Na)/g(H)]	破损率 (%)	$V_{Na}(s)$ [ml(Na)/g(H)]	破损率 (%)	$C_4H_8O_2$ /HNO <sub>3</sub>	$C_4H_8O_2$ /氯球	硝酸浓度 (mol/l)	操作条件
XVA8-9	8.5*	>80	12.8	85	8/3	1/9	8	回 流
XV5B	7.7	>90	/	/	3/3	1/3	8	回 流
XI-9-4	/	/	11.7	70	5/3	1/4	8	回 流
ID**	4.8	3	8.3	30	0	0	8	105~110°C
VI-4**	/	/	5.37	0	0	0	14.7	85~95°C

\* 将 $V_{Na}(s)$ 对 $C_w$ 作图得到。

\*\* 见表3。

本校王培兰、陈式楦、曹竹兰、刘燕华、史作清、郭贤权、赵淑燕等同志测定了红外光谱、元素分析和孔结构参数等数据,特此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] 坂口康義等, 高化, **24** (261), 25 (1967); **24** (270), 647 (1967).
- [2] Letsinger, R. L., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5163 (1964).
- [3] Bartling, G. J., *et al.*, *Nature* (London), **243** (5406) 312, (1973).
- [4] Schamha, *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, (18), 1627 (1973).
- [5] Farall, M. J., Frechet, J. M. J., *J. Org. Chem.*, **38** 77 (1976).
- [6] Leznoff, C. C., Fyles, T. M., *Can. J. Chem.*, **54**, 935 (1976).
- [7] Letsinger, R. L., *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **A1** **5**, 1977 (1967).
- [8] Frechet, J. M. J., *et al.*, *Macromolecules*, **8** (1), 130 (1975).
- [9] Макарова, С. В., и другие, Описание Изобретения, 601, 289 (1978).
- [10] Harrison, C. R., *et al.*, *Disc Macromol. Chem.*, **176**, 267 (1975).
- [11] Wolf, F., *DBP*, **1**, 110, 874 (1961).
- [12] Wolf, F., *Z. Chem.*, **8** (1), 26 (1968).
- [13] Тростянская, Е. Б., Описание Изобретения, 134, 841 (1961).
- [14] Ayres, J. T., *Polymer Lett.*, **3**, 505 (1965).
- [15] Гучик, В. С., и другие, Описание Изобретения, 417, 442 (1974).
- [16] Бгоян, Е. Е., и другие, Изв. Акад. Наук. Каз. Сер. Хим., **19** (6), 49 (1969).
- [17] а) Сал аде, К. М., Лашков, А. Б., "Ионообменные Высокомолекулярные Соединения", Госхимиздата, 1960.
- б) 何炳林、张留成, 南开大学化学系毕业论文, 1960年.
- [18] 南开大学化工厂, D370, 弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂生产工艺规程, 1976年.
- [19] 南开大学化工厂, "离子交换树脂原料及中间体分析规程", 1976年.
- [20] 兰州大学化学系, 中国科学院上海药物研究所, "有机微量定量分析", 科学出版社, 127, 1978年.
- [21] Hofmann, H., *et al.*, *Z. Chem.*, **9**, 232 (1969).
- [22] Макарова, С. В. и другие, Высокомолекулярные Соед., **18** Б, 120 (1976).
- [23] Bellamy, L. J., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley, 1958.
- [24] Семушин, А. М., "Инфракрасные Спектры Поглощения Ионообменных Материалов", Москва, (1980).
- [25] 矶田孝一、藤本武彦, "表面活性剂", 天津轻化所译, 轻工业出版社, 1973年.
- [26] Eugene, M. Johnson, Jr., in "Organic Nitrate", Ed. by Philip Needleman Springer-verlag Berlin Heidelberg, New York, 17, 1975.
- [27] March, J. "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., McGraw-Hill Inc., 1075, 1083, 1107, 1977.
- [28] Caraillo, G., *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 190 (1976).

# THE INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS OF POLYVINYLBenzoic Acid Resins ( I )

—SYNTHESIS FROM THE CHLOROMETHYLATED  
COPOLYMER OF STYRENE-DIVINYl BENZENE  
BY DIRECT OXIDATION WITH NITRIC ACID

Ho Ping-lum, Xiao Shaobo, Chen Weichu and Lin Xue

*(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)*

## ABSTRACT

The authors studied the oxidation of macroporous chloromethylated copolymer of styrene-divinylbenzene with nitric acid to macroporous copolymer of vinylbenzoic acid-divinylbenzene (CVBD); thus the weakly cation exchange resins with capacities of 5.0—5.7 meq/g(H) were obtained. The effects of the reaction conditions such as the concentration of nitric acid, the temperature and time, were investigated. The reactions of the chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymer with dilute nitric acid in the presence of potassium nitrate and surfactants were also investigated. The infrared spectra of the resins proved the composition of the products; it also indicated that the oxidation of the chloromethylated copolymer of styrene-divinylbenzene with concentrated nitric acid first formed an ester as intermediate, i. e. benzyl nitrate, and then to CVBD. The side reaction, i. e. the cleavage of the main chain of the copolymer, was discussed and the degree of decrosslinking of the resins in the reaction was estimated by means of a plot of the swelling against the weight capacity of the resin.