

## 珠状糠酸糠醇阳离子交换树脂\*

周朝华 楊弟伦\*\*

(兰州大学化学系)

用糠酸为原料,合成“无定形”羧酸型阳离子交换树脂,小田良平<sup>[1]</sup>在1949年曾有报导。至于“珠状”糠酸树脂的合成迄今未见报导。作者除了寻找合成珠状树脂反应条件外,还对糠酸树脂的强度,静态交换量,静态交换速度,膨胀系数等性能进行了测定。为了增加树脂强度,还加入了少量糠醇。利用光电比色法测定了树脂对碱性染料交换脱色能力。从实验结果,作者提出树脂结构与交换速度之间关系的意见。

### 实 验 部 分

#### 一、珠状糠酸糠醇树脂的制备

将10克糠酸,2克糠醇(BDH)溶于25毫升95%乙醇中,在搅拌下加入14克浓硫酸,煮沸后,倾入预先加热到80°C的130毫升已溶有5.2克聚苯乙烯的四氯乙烷中,开始搅拌(100—120转/分),在温度为120,130,140°C,每种温度的反应时间为1小时、2小时、3小时等九种条件下进行反应。反应过程中有水和CO<sub>2</sub>逸出,反应完毕后,趁热过滤,先用丙酮洗至洗液无色,然后再用乙醇洗和水洗,得到棕色珠状树脂。在110°烘干后过筛。

#### 二、树脂性能测定

(1) 树脂静态交换量及静态交换速度测定:

称取(0.25—0.315毫米筛孔)H式树脂0.5克四份分别放于四个500毫升锥形瓶中,分别加入200毫升标定过的0.1N NaOH水溶液,放在摆盘振荡器上振荡一天后,取下放于桌上,不时摇动。取其中一瓶交换液,用标定0.1NHCl水溶液滴定,测得1天、2天、5天后静态交换量。在15天、25天、100天后,分别吸取其中第二瓶、第三瓶、第四瓶的交换液用0.1NHCl水溶液滴定,测得15天、25天、100天后的静态交换量。交换量系按下式计算

$$\text{交换量} = \frac{N_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{\text{树脂重量}}$$

(2) 树脂膨胀系数测定: 膨胀系数测定可结合静态交换量测定同时进行。测定方法可参阅[2]。

由上述各方法测得静态交换量及膨胀系数列于表1中。

(3) 树脂强度的测定: 将九种不同反应条件下制得的树脂和Zeolite 226树脂,筛取0.25—0.315毫米筛孔的粒度,经丙酮乙醇洗后,在绝对乙醇中浸泡一夜,取出在90°C烘

\* 曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

\*\* 周贵珍、白凤娟参加部分实验工作。

表 1 树脂\*静态交换量及膨胀系数

用 0.1N NaOH 浸泡时间	1 天	2 天	5 天	15 天	25 天	100 天
静态交换量 毫克当量/克	3.12	3.34	3.95	4.60	5.88	6.11
膨胀系数%	—	—	13.2	17.9	21.8	57.6

\* 所用的树脂为反应温度 120°C 反应 3 小时的珠状树脂。

两小时,冷却后小心的摄取一粒树脂置于普通台秤一端的托柱上,轻轻的放下台秤平梁,并在秤盘中心处逐渐增加砝码,用放大镜观察,直至小球破碎为止,记下砝码的克数,并量出秤盘中心及托柱各自至平梁支点的距离,应用杠杆原理计算出树脂实际所承受的压力。每种树脂重复测六次取其平均值,所得的结果见表 2。

表 2 不同反应温度和反应时间制得的树脂强度

强度 (克)	反应时间 (小时)		
	1	2	3
120	38	38	12.5
130	252	252	112
140	312	327	250
Zeolite 226	375		

### 三、树脂脱色能力测定

称取(0.25—0.316 毫米筛孔)H式树脂 0.7 克三份分别装在三个交换柱(顶部为 500 毫升圆底烧瓶,瓶底部接有直径为 1 厘米长 20 厘米的玻璃柱,柱中镶有烧结玻璃板)中。首先加入乙醇水溶液进行短时间浸泡后流出。将配制好的碱性染料水溶液(碱性孔雀绿、结晶紫、甲基紫)浓度为 0.04 克/升分别倒入交换柱中进行脱色交换。以每 5 秒钟一滴的速度流出,用容量瓶收集流出液,流出液为无色,当流出液出现颜色时,立即停止加入染料水溶液(在交换过程树脂逐渐自上端向下,由树脂原来棕色变成与染料的混合色)。然后用 5% 盐酸-乙醇溶液再生,再生后再进行脱色交换,每种染料水溶液进行三次交换,用光电比色法测定树脂对染料水溶液进行三次交换的交换量,借助于工作曲线计算出漏过的染料浓度。再按下式计算得到树脂对染料的交换量。

$$\frac{\text{加入染料重量(克)} - \text{漏过染料重量(克)}}{\text{树脂重量}}$$

或:

$$\frac{\text{加入染料毫克分子} - \text{漏过的染料毫克分子}}{\text{树脂重量}}$$

结果列于表 3。

表 3 树脂对染料的交换量

染料名称	第一次		第二次		第三次	
	克(染料) 克(树脂)	毫克分子(染料) 克(树脂)	克(染料) 克(树脂)	毫克分子(染料) 克(树脂)	克(染料) 克(树脂)	毫克分子(染料) 克(树脂)
碱性孔雀绿(品绿)	$0.388 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-5}$	$6.19 \times 10^{-3}$	$17.0 \times 10^{-5}$	$9.39 \times 10^{-3}$	$25.7 \times 10^{-5}$
结晶紫	$0.158 \times 10^{-3}$	$0.410 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^{-3}$	$4.76 \times 10^{-5}$	$3.52 \times 10^{-3}$	$9.05 \times 10^{-5}$
红光碱性紫(甲基紫)	$0.135 \times 10^{-3}$	$0.350 \times 10^{-5}$	$1.03 \times 10^{-3}$	$2.60 \times 10^{-5}$	$1.54 \times 10^{-3}$	$3.92 \times 10^{-5}$

## 摘 要

珠状糠酸树脂合成方法与一般常采用的方法有所不同，反应条件对树脂强度有一定的影响，测得树脂静态交换速度比一般羧酸型树脂要慢很多，这与树脂体型结构链段柔顺性受到一定限制造成树脂结构紧密有关。

## 参 考 文 献

- [1] 小田良平、清水博、中山芳郎，高分子化学(日本) **6**, 14 (1949)。  
[2] 何炳林、钱庭宝、周朝华，化学学报 **24**, 36 (1958)。

## 报告 会 上 的 讨 论

夏篤稗：这类树脂要 25 天才能达到交换平衡，交换速率这样慢，对实际应用是否可能？若仅用于脱色，则与用一般脱色剂在经济上有何优点？

周朝华：这类树脂要达到平衡交换量是很慢的，不过一天的交换量在 3 毫克当量/克以上，25 天后也只能升到 5 毫克当量/克而已。就一天的交换能力，对脱色用已够。与活性炭比较，两者的脱色能力相仿，但在工业上用树脂脱色，完全可以管道化，操作简便、产物纯净。从合成这类树脂的费用看，为了降低成本，可以制备不定形粒状树脂，原料只需工业用浓硫酸和糠酸，估计成本不会太高，而且树脂可以再生，重复使用。至于这类树脂的其他用途，我们还没有进行更多的研究。

# BEADFORMED 2-FUROIC ACID 2-FURYL CARBINOL CATION-EXCHANGE RESIN

CHOU CHAO-HWA AND YOUNG DIH-LUAN

(Department of Chemistry, Lanchow University)

## ABSTRACT

A method of preparation of 2-furoic acid 2-furylcarbinol cation exchange resin in bead form is described.

The strength, exchange properties, and decolorizing abilities of the resin were studied.