

研究簡報

聚苯乙烯磺酸型陽離子交換樹脂的製造

朱秀昌 曹家禎

(中國科學院化學研究所)

強酸性陽離子交換樹脂當以聚苯乙烯磺酸型陽離子交換樹脂為優良。外國的商品如 Dowex-50; Permutite Q; Amberlite IR-120 (美國製); Zeokarb 225 (英國製); Wofit KPS-200 (德國製); KY-2 (蘇聯製) 及 SK-1 (日本製) 等均屬此類。它的製造方法一般是將苯乙烯與二乙烯苯用懸浮聚合法製成圓球形的共聚物。用濃硫酸或氯磺酸磺化共聚物製成離子交換樹脂。磺化前應先將樹脂在溶劑中溶脹再進行磺化,這樣就可以使硫酸分子容易滲入樹脂內部,磺化比較均勻,磺化時間可以縮短,磺化溫度可以降低,樹脂顆粒不易破裂。文獻上記載的溶劑有甲苯,二氯乙烷,四氯乙烷等。磺化溫度在 90°C 左右。磺化溫度高及磺化的不均勻促使球形樹脂容易碎裂損害它的機械強度。磺化時間不足則交換容量低,欲使容量高必須溫度高時間長,如此又引起樹脂的碳化而呈棕黑色例如商品 Amberlite IR-120 是。

作者等試驗用三氯乙烯作溶劑結果特佳,上述各種缺點均可避免。每 100 克樹脂可以吸取三氯乙烯 300—800 毫升(視交聯度及粒子大小而異)。經三氯乙烯溶脹後的樹脂與濃硫酸(比重 1.84)相混和在室溫即可進行磺化。產物呈淡黃色,無破損現象,交換容量達 5 毫克當量/克乾燥樹脂以上。即使交聯度(以單體中所含二乙烯苯的百分比表示)高達 33% 的樹脂用此方法也可以在室溫經數日磺化而達到應有的最高交換容量。圖 1 表明不同交聯度不同大小的樹脂用三氯乙烯溶脹後進行磺化的情況:

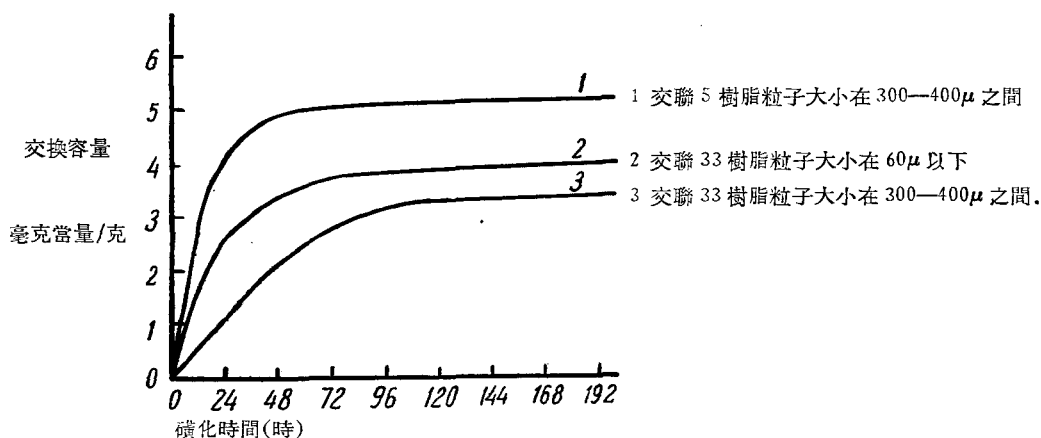


圖 1 不同交聯度不同大小之樹脂用三氯乙烯溶脹後的磺化情形

在磺化進行中大部分三氯乙烯徐徐自樹脂顆粒中滲出,仍可回收,小部分三氯乙烯參與反應。磺化過程中有大量 HCl 產生,磺化後樹脂中並不含氯。若僅取三氯乙烯與硫酸混合則並

無顯著的反應。故可以認為三氯乙烯是在樹脂存在時與濃硫酸緩緩作用生成氯磺酸，氯磺酸是可以在室溫時磺化樹脂的。但若直接用氯磺酸磺化用甲苯溶脹後的樹脂，反應異常激烈，樹脂碎裂，不能得到滿意結果。故三氯乙烯溶脹後的樹脂與濃硫酸所起磺化反應是一種有實用意義的特殊反應。

用自製的交聯 5 樹脂進行電位滴定與 Dowex-50 比較如圖 2。

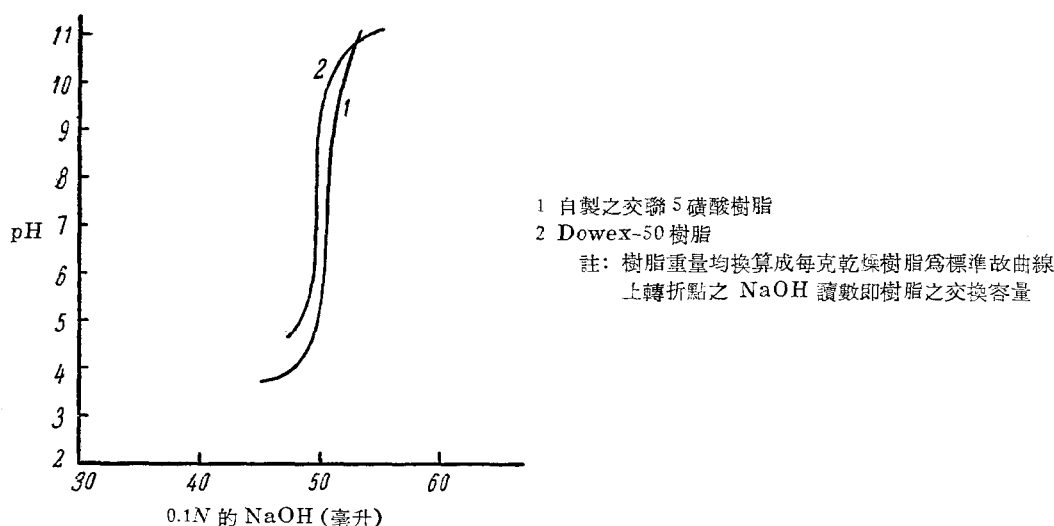


圖 2 交聯 5 樹脂磺化後之電位滴定曲線

作者更將自製的交聯 10 樹脂用於層析 K^+ 及 Na^+ ，與文獻上所載用 Colloid Dowex-50 層析 K^+ 及 Na^+ 的結果比較，並計算樹脂對 K^+ 及 Na^+ 之選擇性結果較 Colloid Dowex-50 為佳，見圖 3。

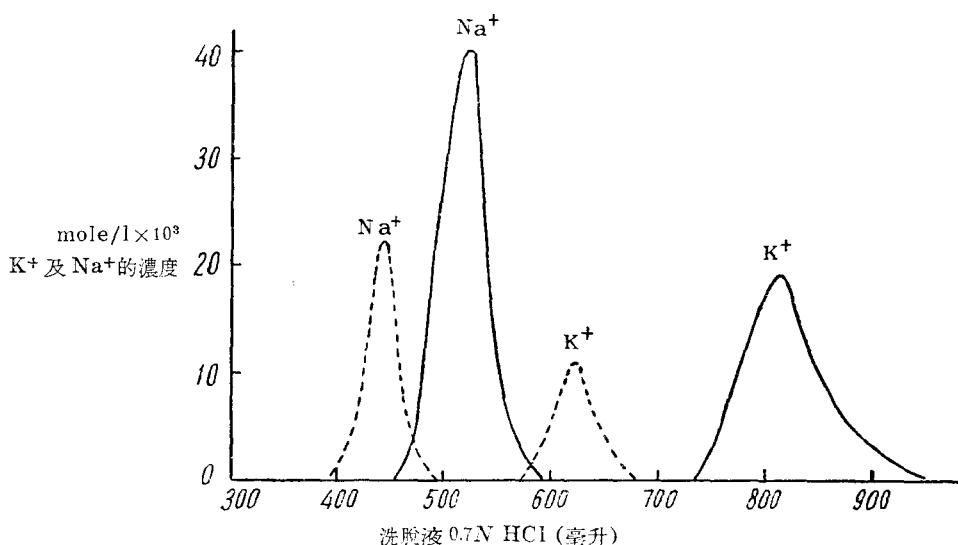


圖 3 自製交聯 10 樹脂層析 K^+ 及 Na^+ 虛線是用 Colloid Dowex-50 層析 K^+ 及 Na^+ 的情況^[1]

由上面的層析曲線比較，根據梅禾與托布金斯^[2]的公式計算兩種樹脂對 Na^+ 及 K^+ 之相對親和力得如下結果

自製交聯 10 樹脂 $K^1_{Na^+-K^+} = 1:1.57$

Colloid Dowex-50 樹脂 $K^2_{Na^+-K^+} = 1:1.41$

參 考 文 獻

- [1] J. Beukenkamp & N. Rieman, Anal. Chem., **22**, 582—(1950).
- [2] S. W. Mayer & E. R. Tompkins: J.A.C.S., **69**, 2866—(1947).