

研 究 报 告

数种球状弱碱性阴离子交换树脂的合成

何炳林 孫君坦 馮桂蘭 烏愛聖

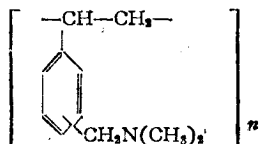
張心和 蕭緒玲* 田英奎† 楊松林

(南开大学化学系)

弱碱性阴离子交换树脂为带有伯胺、仲胺或叔胺基的高分子化合物,它的特点为:(一)大多数是由縮聚反应制成的,对氧化剂不太稳定,易于吸附空气中二氧化碳,以至影响交换量;(二)交换速度远较強碱性树脂差,且交换反应須在酸性溶液内进行;(三)树脂吸附酸后,体积增大,通过碱溶液后,体积收縮,与強碱性树脂的情况相反;(四)強碱性树脂再生时需要較理論值大数倍的碱量,弱碱性树脂只需比理論值略高甚至相等的碱量便足,故去除溶液里強酸时,最好使用弱碱性树脂,对經濟上有利;(五)弱碱性树脂的含水量,远較交联度相同的強酸性树脂为低;(六)弱碱性树脂对不同的酸,有不同的吸附力;測定它們的交换量时要注意这問題。Kunin^[1]、Myers^[2]及 Bhatnagar^[3]等认为这与酸价有关系,例如树脂吸附硫酸的当量比盐酸高些。Wikland^[4]曾建議树脂对硫酸之吸附反应如下式进行: $R_xNH_2 + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons R_xNH_3^+SO_4^-H^+$;(七)阴离子交换树脂能吸附与氨起絡合作用的阳离子;例如将銅或銅氨絡合物溶液通过为碱再生的阴离子交换树脂后,銅便为树脂吸附^[5],因此可利用树脂具有这种性能制成带有还原性的树脂^[6],含氨基的树脂因有很強的 Van der Waals 引力,可以吸附有顏色物体;(八)弱碱性树脂一般的交换量比較高。

弱碱性树脂的重要性,目前远不如強酸和強碱,不过以后的发展很难預料,因为离子交换树脂这門学科还年青,它的应用范围尙可能未被发现,因此我們还要重視这方面的合成工作。照目下已知的弱碱性树脂有以下的用途:軟化水、去除水里的酸、作医药、催化剂、分离和提純天然产物等。

一、弱碱 301 (聚苯乙烯-苯二乙烯亚甲基二甲胺弱碱性阴离子交换树脂)



这树脂的机械强度与稳定性較高,同时含有強碱基和弱碱基,交换量比較低。

苯乙烯-苯二乙烯球状共聚物的制备^[7] 以前曾經报导,至于氯甲基化反应可依下法进行:将干燥的小球 10 克放在三口瓶中,加入氯甲醚 25—30 毫升,約 40 分钟,即加入 5—7.5 克二氯化鋅和約 10 毫升的二氯乙烷,攪拌約 20 分钟,加热至 58—60℃ 5 小时,冷却,以冰水分解

* 蕭緒玲:北京中国科学院化学研究所。

† 田英奎:天津试剂一厂。

之。

氯甲基化后的小球經用溶剂如 1,4-二氧六环、二氯乙烷或苯膨胀后,即加入过量的二甲胺,放置过夜,再回流 4 小时即得。

表 1 苯乙烯-苯二乙烯亚甲基二甲胺弱碱性阴离子交换树脂的性能表

编号	交联度	膨胀剂	二甲胺(33%) 二甲胺体积 (毫升): 氯 甲基化小球 重(克)	* 重量交换量 (毫克当量/克)			* 容积交换量 (毫克当量/毫升)			* 密 度 (克/毫升)		膨胀系数 %	水分含量 %
				强碱	弱碱	总	强碱	弱碱	总	视密度	假密度		
1	2%	二氯乙烷	2	1.65	2.21	3.86	0.55	0.75	1.30	0.69	0.33	4.50	23.8
2	4%	二氯乙烷	2	1.23	2.01	3.24	0.57	0.95	1.52	0.66	0.47	1.96	23.9
3	6%	二氯乙烷	2	1.36	1.87	3.23	0.66	0.91	1.57	0.68	0.48	1.75	24.4
4	8%	二氯乙烷	2	1.24	1.96	3.20	0.59	0.92	1.51	0.64	0.47	1.68	20.2
5	8%	二氯乙烷	2	1.15	1.73	2.88	0.58	0.88	1.46	0.66	0.50	6.38	18.7

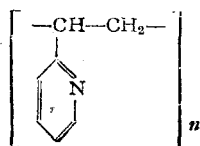
* 定交换量与密度时树脂为盐酸盐型。

† 第 5 号用催化剂量比第 4 号少 25%。

树脂的交联度越高,重量交换量越低,容积交换量越高,到了一定程度以后,容积交换量会下降,从上表可以看出这个规律。至膨胀系数,一般是与交联度有相反关系的,而且含 2% 与 4% 交联度的树脂,膨胀系数的差别比较大,这是合乎规律的。水分含量与树脂的交联度也有一定的关系,水分含量高的树脂,交联度是比较低的,上表说明这是对的。从水分含量的高低,往往能预料到树脂的孔度。所谓多孔性树脂,含水量一般是比较高的。

二甲胺与氯甲基化聚苯乙烯-苯二乙烯共聚物作用所以得到强碱基,主要原因系氯甲基与叔胺成季胺盐。在弱碱性树脂上具有强碱基,可增加树脂的交换或吸附速度,这是有利的一面;但是如果溶液内有易被强碱分解的化合物就不能用这种树脂。

二、弱碱 350 (α -乙烯吡啶-苯二乙烯共聚物)



这树脂因不含伯胺及仲胺,故特别适宜于提纯含羰基化合物,将它继续与氯化苯或碘甲烷季胺化可得强碱性树脂。

乙烯吡啶的合成 将 2.5 克分子 α -甲基吡啶,1 克分子三聚甲醛和 4% 叔丁醇放入高压釜中加热至 180°C,开动振荡器,反应 8 小时后冷却,减压蒸出未反应的甲基吡啶(32°C/24 毫米),然后收集沸点为 120°C/3 毫米的乙醇吡啶,在蒸出的乙醇吡啶中加入等克分子的粉状氢氧化钠及为乙醇吡啶重量 2.5% 的对苯二酚,立刻进行减压脱水蒸馏,收集沸点为 51—57°C/17 毫米的混合物,加入无水硫酸钠,过夜,减压分馏,即得总产率为 50—60% 的纯乙烯吡啶, n_D^{20} : 1.5495。

球状乙烯吡啶-苯二乙烯共聚物的制备 在 250 毫升三口瓶中,加入 120 毫升蒸馏水及 0.012 克聚乙烯醇,加热搅拌,倒入 1.2 克过氧化苯甲酰及 20 克的乙烯吡啶与苯二乙烯混合液,调节搅拌速度,使球状大小合适,将温度维持 80°C 左右一小时,再升温至 90—92°C,到小球硬化为止,停止搅拌,继续加热 24 小时,即得到弱碱 350。

这树脂的容积交换量与假密度都较低,不知是否由于苯二乙烯不易与乙烯吡啶进行共聚,以至实际交联度很低的缘故。

聚物,交換量会比较低,又由于上列諸化合物系由氯代环氧丙烷合成,故价值比較昂,在經濟上价值意义不大。

弱碱 330 除能用作軟水,去除水里的氧化硅及分离与提純天然产物,回收各种酸类外,还可使銅及銀离子^[10]或亚硫酸吸附在树脂上,使其有还原功能。

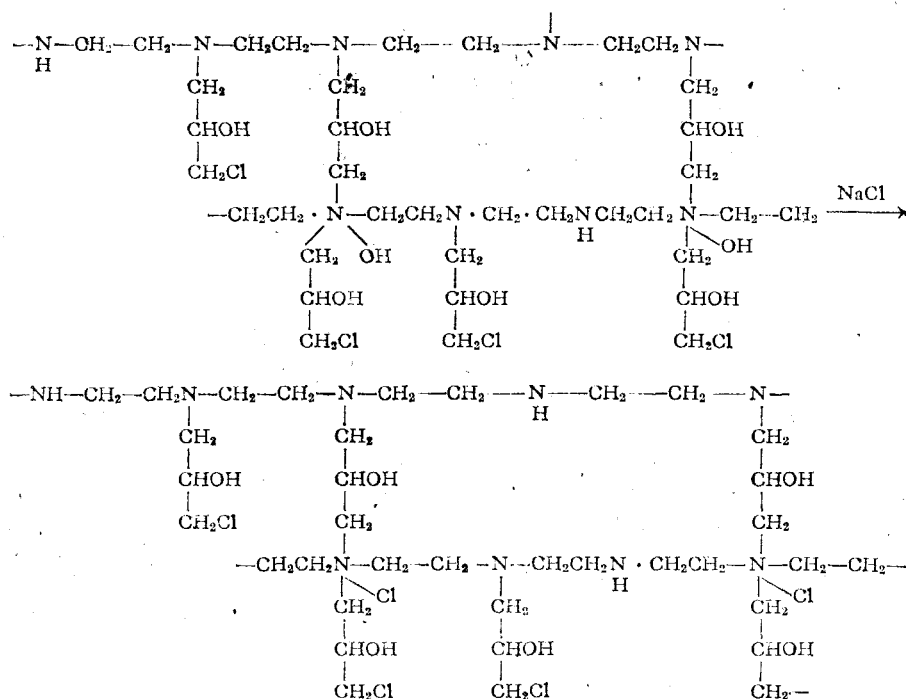
弱碱 330 的制备 要合成球状树脂需采用下列两个步骤:

(1) 漿狀液的制备 将 18.9 份四次乙五胺与 36.6 份无离子水混合均匀放入三頸瓶中,在不断攪拌下慢慢滴加 27.7 份氯代环氧丙烷,保持温度在 28—30℃,約需半小时加毕,然后在 50℃ 加热 1—1.5 小时成漿状树脂。

(2) 成球反应 先将分散剂聚苯乙烯 5 份溶解在 30 份磷二氯苯中,将此溶液倒入 500 毫升三口瓶中,再加入 98 份磷二氯苯及 96 份二甲苯,攪拌均匀,随后将 83.2 份漿状液加入三口瓶中,調节攪拌速度使球大小合适,加热至 87℃,球漸硬化,繼續將温度升至 100—102℃,蒸出水 and 二甲苯的恆沸混合液,然后再升到 130—140℃,保持两小时。冷却,过滤,用苯洗滌或用水蒸汽蒸餾除去小球內的溶剂。

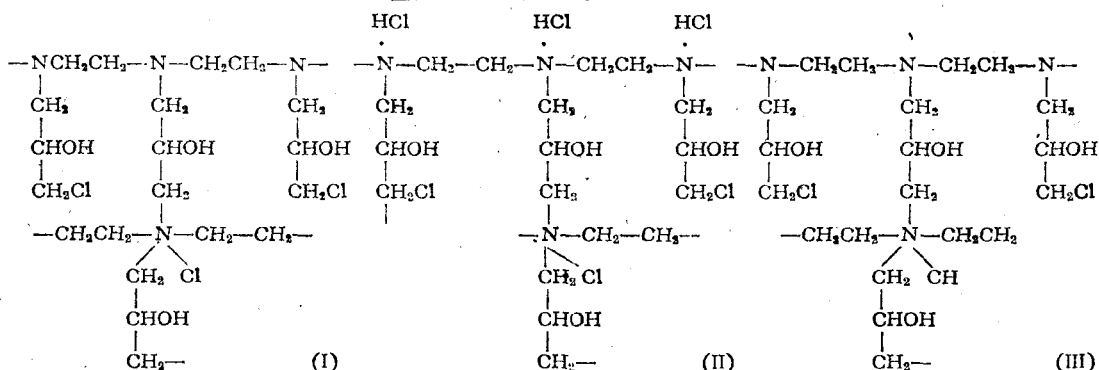
弱碱 330 的性能測定: 未測定树脂的性能前,必先去杂质,如溶剂,未起反应的单体等。关于去除杂质法,可用酸、水、碱,交替洗滌,詳細操作手續,請閱前文^[8]。由于这树脂同时具有强碱基与弱碱基,故最后一次用碱洗滌后,还需用 4—5% 的氯化鈉溶液通过,使树脂的强碱基(OH)变为盐式(Cl),这地方值得注意的,否則强碱基在烘干过程中即分解,以至影响树脂的交換量。

由于这树脂同时具备强碱基与弱碱基,故必須分別測定它的强碱交換量与弱碱交換量。在进行强碱基測定时,只需通过过量的 4—5% 氯化鈉溶液,以标准盐酸(約 0.1N)滴定流出液即得,而弱碱基根本不与氧化鈉起作用,反应方程如下:



不与氯化鈉起反应的弱碱基,再通入过量的标准盐酸更起作用,流出的溶液含有多余的盐酸,經标准氫氧化鈉溶液滴定即可求出弱碱基的交換量。

这树脂的游离盐基及其二种盐的分子式如下:



因此测定它的膨胀系数时, 需要注意树脂这特点, 下表的膨胀系数数据是根据这理由定出来的。定这树脂的重量交换量时, 为先使树脂变为氯型 [I], 经洗滌干燥, 始进行测定。密度、水份及膨胀系数等的测定, 請参閱上文^[9, 11]。

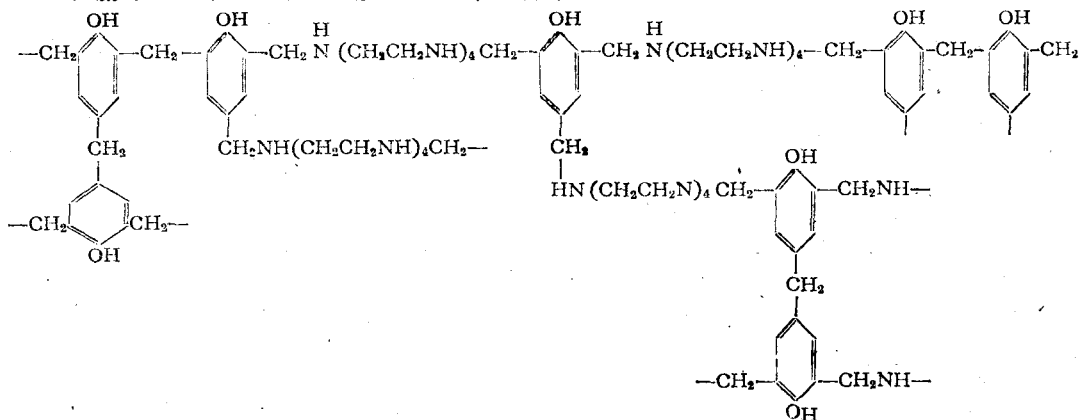
现将所得的树脂性能列于下表:

表3 氯代环氧丙烷四次乙五胺弱碱性阴离子交换树脂性能表

編號	配方(克分子比)		重量交換量 (毫克當量/克)			容積交換量 (毫克當量/毫升)			密度 (克/毫升)		膨脹係數 %			水分含量 %
	四乙 五 胺	氯代環 氧丙烷	強碱	弱碱	總	強碱	弱碱	總	視密度	假密度	Cl→OH 型	OH→HCl 型	總	
1	1	2.5	0.70	8.83	9.53	0.18	2.30	2.48	0.72	0.28	17	9.8	26.8	24.5
2	1	3.0	1.47	7.30	8.77	0.45	2.29	2.74	0.69	0.32	25	1.4	26.4	24.5
3	1	3.5	1.17	6.27	7.44	0.36	1.95	2.31	0.69	0.31	4	9.4	13.4	23.5

上表第 1 号树脂的总重量交换量比较高,而强碱交换量与假密度比较低,这说明树脂的交联度较低,氯代环氧丙烷的氯取代基生成季氨盐,不如第 2 号与第 3 号的高。氯代环氧丙烷的作用为与四次乙基五胺发生缩合反应,并产生交联,故它的用量增加,交联也就随之增加,但增加到一定程度后,交联程度反而减少,这是可以预料到的。第 2 号树脂由 III 式变为 II 式时,膨胀系数特别低,主要原因是由于强碱性树脂与弱碱性树脂在盐型与碱型有相反的膨胀现象:强碱性树脂在盐酸内体积收缩,在碱内体积膨胀,弱碱性树脂则相反。因此当强碱基与弱碱基同时存在于一种树脂时,在酸或碱内,由于收缩与膨胀相互抵消,体积变化不大。从上表看出,四次乙五胺与氯代环氧丙烷的克分子量比最好保持在 1:2.5—3.0 间,专利文献^[12]有认为 1:2.8—3.0 最合适,这时的缩聚物交换量接近于 9 毫克当量/克树脂。

四、弱碱 320 (四次乙基五胺-甲醛-苯酚縮聚物)



这树脂的交换量比较高,应用时溶液的pH值最好在5.5以下,温度不要高于40℃,否则会被分解,同时不要使氧化剂如高锰酸钾、过氧化氢与之接触。它最易为氯侵蚀,若水溶液内含氯浓度大于1 ppm,这树脂很易被破坏。

由于弱碱 320 不含强碱基,可作医药用,去除肠胃内的多余酸;又由于它含有酚基,再生时要注意选择再生剂,如果不希望酚基上的氢为碱金属代替,必须选择一弱碱性再生剂,例如碳酸氢钠或铵等。

弱碱 320 的制备 合成这树脂包括下列两步骤:

(1) 凝胶树脂的制备 在一 500 毫升三颈瓶中,放入 16 份重的四次乙基五胺,慢慢加入 25 份 37% 甲醛溶液,温度保持在 20°—30℃,然后再加入 25 份 37% 甲醛溶液及 16 份苯酚,最后加入 61 份 61.6% 硫酸,并使温度保持在 20°—30℃。此时,溶液为粘稠浆状液。

(2) 成球反应 基本上与制备弱碱 330 时相象,法为将 5 份聚苯乙烯溶于 250 份的磷二氯代苯中,并倒入一 500 毫升三口瓶,调节搅拌速度,使球大小合适,加热至 84℃,球开始硬化,升温至 130—140℃,并保持两小时,然后冷却,过滤,用乙醇洗涤,干燥。

现将所制得的树脂性能列于表 4。

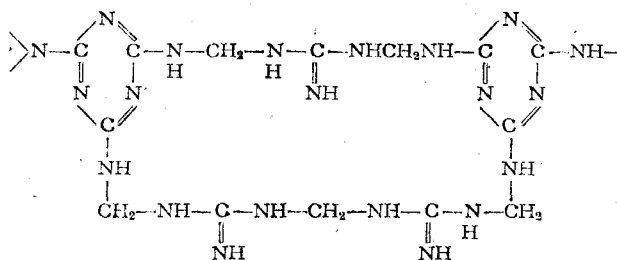
表 4 苯酚四次乙基五胺甲醛弱碱性阴离子交换树脂性能表

编 号	配 方			*重量交换量 (毫克当量/ 克)	*容积交换量 (毫克当量/ 毫升)	*密度(克/毫升)		*膨胀系数 %	*水分含量 %
	四次乙基五 胺(克)	苯酚(克)	甲 醛			视密度	假密度		
1	16	8	50	7.07	2.05	0.53	0.29	24.36	13.0
2	12	8	50	6.89	1.93	0.52	0.28	38.08	27.4
3	8	8	50	6.55	1.76	0.54	0.27	34.52	25.0
4	25	12.5	50	9.97	2.39	0.49	0.24	41.70	37.4
5	12.5	6.6	50	7.45	1.71	0.53	0.23	40.73	32.5

* 测定时为盐酸盐型。

从上表知道,原料的比例很重要,甲醛量过多时,交联度增加,树脂视密度大,含水量、膨胀系数与交换量均降低。第 1 号树脂的膨胀系数与水份含量似不正常,其余树脂的膨胀系数与水份含量都合规律。从上述各号树脂看,4 号树脂的性能似较优越;再生时所用的再生剂为 4—5% 碳酸钠溶液^[13]。

五、三聚氰胺-胍-甲醛弱碱性树脂



这类型树脂在酸性溶液里易水解,有吸附染料和颜料性能,可用于去除溶液内有色物体,能与一些有色和贵金属(如铜、铬、镍等)生成络合物;可用作软化水、去酸、提纯蔗糖、回收磷酸等。

这树脂的合成方法,分下面两步骤:(一)将一克分子量的三聚氰胺,14 克 50% 三乙醇胺及三克分子的甲醛溶液倒入一三口瓶中,加热,使上述混合物变溶液为止,加入一克分子量的

硝酸胍，降温至 65℃ 并保持 10 分钟，将白色浆状液体迅速冷至 25℃，再慢慢滴加 29 克浓硫酸和 20 毫升水，保持温度在 27—33℃。此时之浆状液粘度为 3.05 泊。(二)将 5.5 克聚苯乙烯与 6.35 克二氯乙烷放入三口瓶中，搅拌，加热，至全部溶解，倒入上述浆状体 150 份，调节搅拌速度，在迴流的温度下约保持一小时。小球硬化后，冷却过滤，在 100℃ 烘箱内烘干。

表 5 三聚氰胺硝酸胍甲醛弱碱性阴离子交换树脂性能表。

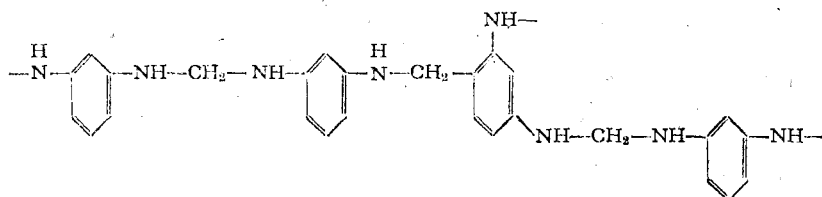
编 号	配 方(克分子比)			*重量交换量 (毫克当量/ 克)	*容积交换量 (毫克当量/ 毫升)	*密度(克/毫升)		*膨胀系数 %	*水分含量 %
	三聚氰胺	硝酸胍	甲 醛			假 密 度	视 密 度		
1	1	1	3	5.23	2.56	0.49	0.63	12	34.7
2	1	1	4	3.75	1.58	0.42	0.59	11	18.8
3	1	1	5	2.55	1.56	0.61	0.81	5	13.3

* 用盐酸盐型树脂进行测定工作。

在上表第 2 号树脂的视密度与假密度有不正常现象，这号树脂的甲醛量较 1 号的多，较 3 号的少。由于 3 号树脂的密度较大，故知它的交联度较高，按理来说，2 号树脂的交联度密度也应较 1 号的大，但上表数据刚相反。

上表各树脂的交换量、膨胀系数与水份含量均合规律。

六、间苯二胺-甲醛阴离子交换树脂



这树脂是最早被发现的有机阴离子交换树脂，它的交换速度比较慢，且交换量不高，故工业用途不多。主要应用于提炼白糖、脱色、吸附、分离金属及从溶液中分离有机物体等。

间苯二胺在强酸催化下，很迅速便与甲醛作用生成不溶的缩聚物，在这情况下，要制成球状树脂是很困难的。用弱酸如乙酸作催化剂，反应速度便易于控制。

间苯二胺-甲醛树脂的合成方法 先将 1.5 克聚苯乙烯溶于 100 毫升的磷二氯苯中，将此溶液倒入三口瓶内，冷至 0℃。

将 5 克间苯二胺溶于 10 毫升的 50% 的乙酸中，使它完全溶解，冷至 -7.5℃，然后在激烈的搅拌下，加入 5.8 克冷至 -7.5℃ 的 36% 甲醛溶液，得到均匀透明红棕色液体。将此溶液倒入上述准备好的磷-二氯代苯中，调节搅拌速度，并保持在 0℃ 约 15—30 分钟，除去冰浴，继续搅拌 5—15 分钟，然后将温度升至 50℃，使球硬化。在三口瓶的侧口装一冷凝器，在搅拌下蒸出其中水份及少量溶剂约 15 毫升，然后增高油浴温度至 160℃，迴流 17 小时，冷却，过滤，在 80℃ 烘箱内放置 5 小时，得到黑色球状树脂。它的重量交换量为 3.67 毫克当量/克，容积交换量为 1.85 毫克当量/毫升，视密度 0.73 克/毫升，假密度 0.50 克/毫升，盐酸盐型的含水量为 31.6%。

合成上述六种树脂时，收率很高，可接近理论值。

参 考 文 献

- [1] R. Kunin and R. J. Myers, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2874 (1947).
- [2] R. J. Myers, J. W. Eastes and D. Urquhart, Ind. Eng. Chem. **33**, 1270 (1941).

- [3] S. S. Bhatnagar, A. N. Kapur, and M. L. Puri, J. Indian Chem. Soc., **13**, 679 (1936).
- [4] L. Wikland, Diss., Uppasala, 1946.
- [5] S. Sussman, in Nachod's Ion Exchange, New York, 1949.
- [6] G. F. Mills and B. N. Dickinson, Ind. Eng. Chem. **41**, 2842 (1949).
- [7] 何炳林, 化学通报, 1957 年 5 月 4 頁.
- [8] G. R. Stroh, U. S., 2, 586, 882, (1952).
- [9] J. R. Dudley, U. S. 2, 469, 684, (1949).
- [10] Calmon & Kressman's "Ion Exchangers in Organic & Biochemistry", 1957, p. 31.
- [11] 何炳林、錢庭宝、周朝华, 化学通报, **24**, (1), 36 (1958).
- [12] L. A. Lundberg, U. S. 2, 469, 692, 1949.
- [13] D. G. Braithwaite and J. S. D'Amico, U. S. 2, 582, 098, 1952.