

离子交换树脂的制备及其性能测定*

VI. 高强度多孔性聚苯乙烯-二乙烯基苯型弱碱性阴离子交换树脂

何炳林 錢庭宝 彭長久 李淑蓮 侯文同**
(南开大学化学系)

聚苯乙烯-二乙烯基苯型弱碱性阴离子交换树脂文献上有不少报导。在制备上有两种方法：(1) 苯乙烯-二乙烯基苯共聚体通过氯甲基化, 再胺化得到^[1-7]。(2) 苯乙烯-二乙烯基苯共聚体经过硝化, 还原得到^[8-10]。

用一般方法合成的共聚体制备上述树脂是有缺点的：(1) 用较大的胺(如四次乙基五胺)与氯甲基化苯乙烯-二乙烯基苯共聚体进行胺化, 反应比较困难, 结果产品交换容量不高^[11]。(2) 硝化苯乙烯-二乙烯基苯共聚体还原比较困难, 故还原前需选择适当溶剂, 并需加强反应条件(如在高压釜进行反应^[12]), 而所得的产品, 交换容量不高, 颜色褐黑, 机械强度不好, 有些甚至变成粉末。(3) 由于树脂碱性较弱, 且其结构紧密, 交换速度不高, 在应用上受到限制。文献报导^[13]弱碱性树脂因交换速度太慢, 从贫铀矿提取铀时不如强碱性树脂。

为了提高上述树脂的交换容量, 机械强度和交换速度, 作者等采用类似制备高强度多孔性树脂的方法^[14], 首先得到多孔性共聚体, 在甲苯中测出其溶胀度(表1, 图1); 再用排

表1 共聚体组成及性能表

编号	组成			球粒外观	在甲苯中溶胀度毫升/克	备注
	苯乙烯 %	二乙烯基苯 %	聚苯乙烯 %			
1	96	4	0	无色透明	3.75	普通
2	92	8	0	”	2.83	”
3	88	12	0	”	2.36	”
4	84	16	0	”	2.09	”
5	81	4	15	乳白色	3.97	多孔
6	77	8	15	”	3.35	”
7	73	12	15	”	2.96	”
8	69	16	15	”	2.60	”
9	78	2	20	”	6.00	”
10	76	4	20	”	4.60	”
11	74	6	20	”	3.80	”

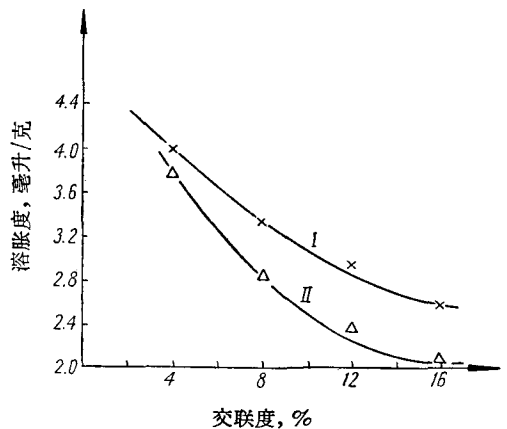


图1 溶胀度与交联度关系图
I——多孔球(含聚苯乙烯15%);
II——普通球。

* 1964年11月7日收到。本文第V篇见南开大学学报(化学专刊), 5, 103 (1964)。

** 陈月香曾参加部分工作。

气法求出树脂内部的孔度占球体积的百分数(表 2); 最后用上述两种方法制成弱碱性树脂, 经过叔胺化与季铵化后又合成含部分强碱基的树脂。

实 驗 及 結 果

原料

苯乙烯: 国产, 重蒸, 沸点为 $62^{\circ}\text{C}/47.5$ 毫米汞柱, $n_D^{20} 1.5513$

二乙烯基苯: 国产, 含量为 40%, 余为乙基苯乙烯, 使用前用碱洗去阻聚剂, 最后用去离子水洗。

过氧化苯甲酰: 商品, 用氯仿-甲醇重结晶两次。

聚乙烯醇: 商品 (Rhodia)。

聚苯乙烯: 自制, 粘均分子量为 118,900。

(一) 苯乙烯-二乙烯基苯-聚苯乙烯共聚体:

1. 制法、提纯及溶胀率测定请参阅前文^[14]。

2. 共聚体孔度的测定分两步:

(a) 孔穴体积的测定: 称取干燥小球 4—5 克为 w_1 , 倒入内装甲苯及电磁搅拌棒的 100 毫升锥形瓶中, 迅速装上具有刻度的气体收集管, 有时需要补加适量的甲苯(图 2a); 间歇地开动电磁搅拌器, 使球粒内部孔穴中空气为甲苯顶出(图 2b), 约经过 24 小时后, 气体收集管内甲苯被空气排出的体积不再增加, 纪录气体收集管内甲苯被空气排出的体积为 V 。

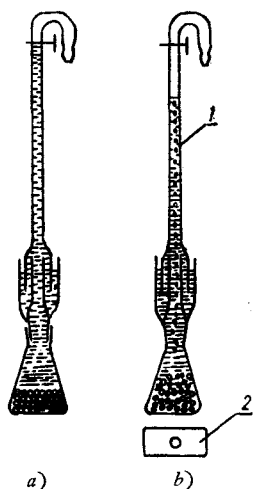


图 2 空穴体积测定器工作示意图

a) 测定前:

b) 测定时: 1. 排出的空气;

2. 电磁搅拌。

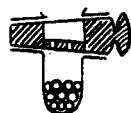


图 3 比重瓶

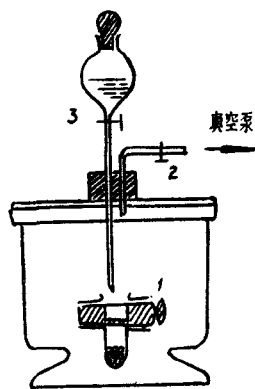


图 4 表观体积测定装置

(b) 表观体积的测定^[15]: 将试样放 Abderhalden 干燥枪中, 在 1 毫米汞柱压力下干燥至恒重。准确称取体积约为比重瓶容积半数的树脂试样为 w_2 (图 3), 装入比重瓶中, 打开活塞, 放干燥器中(图 4), 转开活塞 2, 抽真空至 0.15—0.25 毫米汞柱, 再关闭活塞 2,

轉开活塞 3, 小心地将水銀滴入比重瓶至滿, 关闭活塞 3, 打开活塞 2, 取出比重瓶, 将其活塞关闭, 倒去多余水銀, 称重得 g_2 。

另按上述步骤做一个在比重瓶中只加入水銀, 不加試样的空白試驗, 称重得 g_1 。

試样孔度%数按下式計算:

$$\text{孔度}(\%) = \frac{V}{w_1} \left(\frac{13.546 \times w_2}{g_1 - g_2 + w_2} \right) \times 100$$

其中: V = 測出的孔穴体积(毫升); w_1 = 孔穴体积測定中試样重(克); w_2 = 表观体积測定中試样重(克); g_1 = 比重瓶+水銀重(克); g_2 = 比重瓶+水銀(部分)重(克)+ w_2 (克)。

表 2 甲苯排气法測定苯乙烯-二乙烯基苯共聚体孔度表

组 成			样品堆积体积 毫升	样 品 重 量 克	样品表观体积 毫升		排出甲苯体积 毫升		孔度占共聚体 百分数%	
类 型	交 联 度 %	聚苯乙烯 %			表观密度 克/毫升	表观体积 毫升	提取前	提取后	提取前	提取后
多 孔	8	20	10	4.12	0.85	4.85	0.60	0.90	12	18
普 通	8	×	5	2.90	1.05	2.76	×	0.17	×	6

注: 1. 表观体积 = $\frac{g_1 - g_2 + w_2}{13.546}$; 2. 表观密度 = $\frac{\text{样品重(克)}}{\text{表观体积}}$; 3. 堆积体积 = 球粒装量筒中量出, 包括

球粒间空隙的体积; 4. 孔度% = $\frac{\text{排出甲苯体积}}{\text{样品表观体积}} \times 100$, 表示球粒内部孔穴占球粒表观体积的百分数;

5. 每次測定前, 样品都經 Abderhalden 干燥至恒重; 表中数据是两次測定平均值; 变动范围约在 1—5%, 只能半定量说明树脂内部存在孔度情况。

(二) 氨基苯乙烯-二乙烯基苯-聚苯乙烯共聚体的合成

1. 共聚体的硝化反应^[16]: 將經二甲基甲酰胺充分溶胀的小球于半小时内加入于冷至 0—5°C 的 70% 发烟硝酸和 30% 硫酸的混合酸中, 加毕, 取去冰浴, 使温度渐升至室温, 再于 1.5 小时内升至 72—75°C, 并保持这温度 2 小时, 冷至室温, 倒入 10% 碳酸鈉水溶液中, 洗淨, 干燥, 普通型产品为淡黄色, 多孔性为乳黄色(表 3)。

2. 硝化苯乙烯-二乙烯基苯-聚苯乙烯共聚体的还原: (a) 二氯化錫法^[16]: 将在二甲基甲酰胺充分溶胀的硝化共聚物加入于 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C.P.) 及 HCl(35.6—38%, A. R.) 溶液中, 于 1 小时内升温至 $100 \pm 2^\circ\text{C}$, 反应 6—8 小时, 冷却, 倒入冷水中, 过滤, 用 5% NaOH、水及 5% HCl 輪換洗滌三次。部分产品經浓 HCl 迴流三天, 按一般方法測定性能, 得表 3。(b) 多硫化鈉法: 多硫化鈉系由 60 克 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、5 克硫粉及 20 毫升水在 100°C 溶解后, 冷至 0°C 得到晶体, 过滤, 重結晶备用。还原过程: 將 5 克經二甲基甲酰胺充分溶胀的硝化共聚体放入內有 10 克多硫化鈉的 60 克乙二醇溶液中, 然后在 1.5 小时内升温至 $150 \pm 2^\circ\text{C}$, 反应 6—8 小时, 冷至室温, 过滤, 洗淨, 产品为焦紅色(見表 3, 第 9 和第 10 号)。

(三) 聚苯乙烯四次乙基五胺树脂的制备:

苯乙烯-二乙烯基苯共聚体用前法氯甲基化^[17]后, 先在二甲基甲酰胺充分溶胀, 然后加入于 1:1 的四次乙基五胺-二甲基甲酰胺溶液里, 于室温放置 24 小时后, 再在 $85 \pm 1^\circ\text{C}$

表 3 硝化还原法制备苯乙烯-二乙烯基苯型阴离子交换树脂性能表

编 号	组 成		硝 化					条 件				还 原				产 品 性 能				
	类型	二乙烯基苯含量, %	苯乙烯含量, %	小球重, 克	硝酸 毫升	硫酸 毫升	温度 °C	时间 小时	产品 外观	小球重, 克	SnCl ₂ ·2H ₂ O 克	HCl 毫升	Na ₂ Sx·9H ₂ O 克	溶剂	温度 及 时间	重量交换量 毫克当量/克	视密度 克/毫升	水中溶胀, % 碱→盐	机械强度 克/毫米	球粒 外观
1	普通	4	X	13.5	162.9	58.2	72—75°C	2	淡黄	15	99	66	X	用DMF充分溶胀	100±2°C 6—8小时	4.37	0.64	27	破裂	棕红
2	”	8	X	15.8	210.7	68.7	”	”	”	15	99	66	X	”	”	2.76	0.76	28	”	”
3	”	12	X	15.0	199.3	64.7	”	”	”	15	99	66	X	”	”	2.40	0.71	27	”	”
4	”	16	X	15.0	199.3	64.7	”	”	”	15	99	66	X	”	”	1.35	0.73	18	”	”
5	多孔	4	15	15.3	199.5	64.9	”	”	乳黄	15	99	66	X	”	”	5.25	0.50	57	405	浅棕
6	”	8	15	9.8	130.2	42.0	”	”	”	11.15	74	49	X	”	”	5.38	0.54	55	1117	黄
7	”	12	15	8.3	110.3	35.8	”	”	”	13.5	89	59.4	X	”	”	5.05	0.50	27	1305	”
8	”	16	15	11.7	155.4	50.5	”	”	”	15	99	66	X	”	”	3.23	0.52	14	864	”
9	普通	4	X	13.5	162.9	58.2	”	”	淡黄	5	X	X	10	乙二醇	150±2°C 6—8小时	3.47	—	—	—	焦红
10	多孔	4	15	15.3	199.5	64.9	”	”	乳黄	5	X	X	10	”	”	3.32	—	—	—	浅红
11	”	2	20	9	103.7	37.3	”	”	”	14	96	64	X	用DMF充分溶胀	100±2°C 6—8小时	7.6	0.54	100	—	黄绿
12	”	4	20	9	”	”	”	”	”	14	96	64	X	”	”	6.6	0.54	78	—	黄

注: DMF 系二甲基酰胺。

反应 4 小时,冷至室温,最后用 5% HCl、水及 5% NaOH 輪換洗三次,最后再用去离子水洗去多余的碱,测定性能,得表 4.

表 4 聚苯乙烯四次乙基五胺型弱碱性阴离子交换树脂性能表

编 号	组 成		制备条件		产 品 性 质									
	类型	二乙烯基苯含量, %	聚苯乙烯含量, %	氯甲基化时数 30± 1℃	小球与 胺重量 比	重量交 换量 毫克当 量/克	容量交 换量 毫克当 量/毫升	水中溶 胀% 碱→盐	视密度 克 毫升	假密度 克 毫升	机械 强度 克 毫米	球 粒 直 径 毫米	氯甲基 化后氯 含量 %	球粒 外观
1	普通	2	0	8.5	1:1.5	6.02	2.63	33	0.58	0.44	手捏即破	0.4—0.5	—	黄色破裂
2	多孔	2	20	8.25	”	6.71	2.78	29	0.59	0.41	好	”	—	乳白
3	普通	4	0	10	”	5.88	2.70	23	0.53	0.43	手捏即破	0.315— 0.63	18.67	米黄破裂
4	多孔	4	20	10	”	6.21	2.65	21	0.54	”	2100 较好	0.315— 0.50	19.45	乳白
5	普通	4	0	16	”	6.21	2.41	15	0.52	0.40	手捏即破	0.315— 0.63	—	米黄破裂
6	多孔	4	20	16	”	6.55	2.76	17	”	”	较好	0.315— 0.50	—	乳白
7	普通	4	0	10	1:5.7	6.43	2.79	27	0.54	0.45	手捏即破	0.315— 0.63	18.67	米黄破裂
8	多孔	4	20	10	”	6.83	3.10	26	”	”	较好	0.315— 0.50	19.45	乳白
9	普通	8	0	10	1:1.5	2.84	1.43	22	0.57	0.52	530 一般	0.315— 0.80	—	淡黄裂纹
10	多孔	8	20	10	”	4.71	2.33	20	0.54	0.50	2300 最好	0.315— 0.50	—	乳白
11	”	8	20	16	1:5.7	5.28	2.57	18	”	0.49	最好	”	—	”
12	普通	16	0	10	1:1.5	0.85	0.51	6	0.64	0.60	760 一般	0.315— 0.40	8.75	淡黄透明
13	多孔	16	20	10	1:1.5	3.38	1.56	9	0.46	0.46	590 一般	”	10.05	乳白
14	”	16	20	16	1:5.7	4.04	1.97	14	0.49	0.49	一般	”	—	”

(四) 弱碱性树脂的季铵化:

将經二甲基甲酰胺充分溶胀的聚氨基苯乙烯或聚苯乙烯四次乙基五胺型弱碱性阴离子交换树脂 1 份、碳酸鈉 3 份、水 6 份及碘甲烷 6 份放三口瓶內,在 42—43℃ 迴流 24 小时,反应毕,用乙醚洗去过剩碘甲烷,将产品倒入饱和氯化鈉水溶液中,滤出,放交换柱內,通入 400—800 毫升的 10% NaNO₂, 然后再用 5% NaOH、水及 5% HCl 輪換洗滌三次,测定性能,得表 5 及表 6.

(五) 树脂性能测定

1. 总交换量的测定: 在 1M NaCl 存在下,用一般静态法^[4]测定.

表 5 聚氨基苯乙烯型弱碱性树脂的季铵化表

编 号	原 来 树 脂				试 剂 用 量				产 品 性 能				
	类 型	二乙烯 基苯含 量,%	聚苯乙 烯含量 %	总交 换量 毫克当 量克	小球 重,克	Na ₂ CO ₃ 克	H ₂ O 毫升	*CH ₃ I 克	强碱交 换量 毫克当 量克	水中溶 胀% Cl→OH	视密度 克/毫升	假密度 克/毫升	球粒 外观
1	多 孔 -NH ₂	2	20	5.6	5	15	30	2+6	1.0	—	—	—	黄棕
2	”	2	20	6.2	5	15	30	30+17	2.3	11	0.64	0.19	棕黑
3	”	2	20	7.6	5	15	30	30+16	2.0	13	0.62	0.22	”
4	”	4	20	6.6	5	15	30	30+20	2.4	13	0.58	0.30	棕褐

* 分两次加料: 第一个数字系第一次加入的重量; 第二数字系第二次加入的量。

表 6 聚苯乙烯四次乙基五胺型弱碱性阴离子交换树脂的季铵化

编 号	原 来 树 脂				季 铵 化 试 剂				产 品 性 能				
	类 型	二乙烯 基苯含 量,%	聚苯乙 烯含量 %	总交 换量 毫克当 量克	树脂 重,克	碳酸 钠重 克	水 毫升	碘甲 烷* 克	强碱交 换量 毫克当 量克	水中溶 胀,% Cl→OH	视密度 克/毫升	球粒 外观	
1	多 孔 乙 二 胺	8	20	4.8	5	15	30	30+10	1.2	13	0.48	乳黄	
2	多孔四次 乙基五胺	8	20	7.0	5	15	30	30+20	1.5	13	0.49	棕红	

* 见表 5 说明。

2. 溶胀系数, 视密度及假密度, 均按前法进行^[19]。
3. 机械强度试验系用汞压法^[14]测定。

讨 论

表 1 显示交联度相同而含聚苯乙烯量不同的共聚体, 在甲苯中的溶胀度有较大的差异, 含聚苯乙烯量越高, 其溶胀度越大, 不含聚苯乙烯的溶胀度最低。表 2 表明交联度相同而含聚苯乙烯的共聚体, 其表现体积和孔度均比较大。上述的实验数据表明, 含聚苯乙烯量越高的共聚体, 其体内的毛细孔越多, 因而表 3 及表 4 的多孔树脂, 均较同交联度的普通类型树脂易于硝化、氯甲基化、还原及氨化。

表 3 及表 4 低交联度 (2 及 4) 的普通类型及多孔类型树脂, 其重量交换量相差不远, 这表明这些共聚物在制备过程中, 进行功能基化学反应的难易程度比较接近, 但当交联度上升至 8, 则这两类类型的树脂, 交换量相差较远, 再上升至 16, 其交换量相差更远。这种现象, 主要系由于共聚物的孔度大小所引起的, 因而要制备高交换量和交联度为 8 以上的弱碱性阴离子交换树脂, 必须制备多孔性树脂。

表 3 和表 4 显示多孔性树脂较普通树脂具有较浅的颜色和较高的机械强度, 这与强碱性树脂的情况相似^[14]。多孔性树脂的颜色较浅, 在聚苯乙烯用量增多时, 甚至由淡黄

轉为乳白,使树脂在交换应用中易于观察交换变化,是多孔性树脂的优点之一。

普通类型苯乙烯-二乙烯基苯共聚体在引入功能基前强度是很好的,但經過氯甲基化与胺化后,树脂强度有了显著的降低,甚至会破裂。这很可能是由于下面四个原因引起的:(1)在引入功能基过程中,树脂的骨架部分被破毀;(2)引入功能基以后,由于树脂体内太拥挤,以至沒有足够的空間位置,容納构成大分子鏈段的单个分子;(3)由于树脂的功能基有亲水性質,故在水溶液内因产生溶胀压或水合作用引起溶胀,使骨架部分破裂;

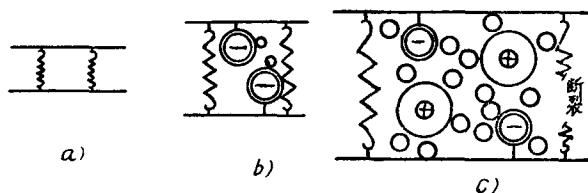


图5 离子交换树脂溶胀破裂示意图

- a) 反应前共聚体;
b) 引入功能团后、水合前的离子交换树脂;
c) 水合后交联断裂。

(4)树脂由于溶胀过速引起破裂,故磺化后的共聚体,常用飽和食盐水或較稀硫酸溶液分解之。文献^[20]已有报导用預聚合苯乙烯或加入其他物質法^[21]以增加树脂的耐磨压性能及用接枝法提高离子交换膜^[22]的强度。因而可以认为,作者等所合成的树脂,机械强度所以高,似与加入了聚苯乙烯和形成接枝共聚体有关。

摘 要

首先用苯乙烯-二乙烯基苯-聚苯乙烯制成共聚体,测定这些产品在甲苯中的溶胀度、表观体积、表观密度及孔度占共聚体中的百分数。然后用下列方法:(1)共聚体經過氯甲基化后,以四次乙烯基五与之反应;(2)共聚体經過硝化后,再以氯化亚錫或多硫化鈉,使之还原,得到两种弱碱性阴离子交换树脂。最后用碘甲烷将上述两种树脂季铵化,得到部分含強碱基的树脂。

从实验知道用上述共聚体制成的树脂,其交换容量、机械强度及引入交换基团的速率等均較用一般方法所得到的共聚体为高。

参 考 文 献

- [1] G. W. Bodamer, U.S. Pat. 2,597,439 (1952).
[2] Dow Chemical Co., Brit. Pat. 683,400 (1952).
[3] A. R. Hawdon, R. P. Linstead, S. L. S. Thomas, Brit. Pat. Appl. 7, 732 (1950).
[4] J. C. H. Hwa, U.S. Pat. 2,597,493 (1952).
[5] C. H. McBurney, U.S. Pat. 2,591,574 (1952).
[6] E. L. McMaster, U.S. Pat. 2,616,877 (1952).
[7] K. W. Pepper, M. A. Young, J. Chem. Soc. 4097 (1953).
[8] L'Auxiliaire des chemins de fer et de l'industrie, G. V. Austerweil, Fr. Pat. 832,866 (1938).
[9] G. F. D'Alorio, U.S. Pat. 2,366,008 (1944).
[10] A. Skogseid, Ger. Pat. 876,913 (1953).
[11] 杉原瑞穗,西村正人,山内隆夫,工业化学杂志(日本) **61**, 809 (1958); 许景文,化学世界 551 (1958).
[12] H. Corte et al., Brit. Pat. 900,037 (1962).

- [13] T. V. Arden, UKAEA, AERE-R, 2862.
 [14] 何炳林、钱庭宝等, 南开大学学报 (化学专刊) **5**, 103 (1964).
 [15] J. Reilly, W. N. Rae, "*Physical-Chemical Method*", Methuen, London, 5th. Ed., 1954, Vol. 1, p. 591.
 [16] A. B. Davankov, N. A. Mordointseva, Zhur. Priklad. Khim. **33**, 1676 (1960); C. A. **54**, 23420^d (1961).
 [17] 何炳林、钱庭宝, 化学学报 **25**, 360 (1959).
 [18] 何炳林、孙君坦、马桂兰、乌爱圣、张心和、萧绪玲、田英奎、杨松林 高分子通讯 **3**, 183 (1959).
 [19] 何炳林、钱庭宝、周朝华, 化学学报 **24**, 36 (1958).
 [20] I. M. Abrams, Brit. Pat. 785,157 (1957).
 [21] F. Wolf et al., Ger. Pat. 1,151,124 (1963); 1,155,603 (1963).
 [22] Y. Tsunoda et al., Jap. Pat. 7290; 7491; 7489 (1960).

THE PREPARATION AND DETERMINATION OF PROPERTIES OF ION EXCHANGE RESINS

VI. HIGH POROSITY AND GOOD MECHANICAL STRENGTH OF POLYSTYRENE TYPE OF WEAKLY BASIC ANION EXCHANGE RESIN

HO PING-LUM, TSIEN TING-PAO, PENG CHANG-CHIU,
 LEE SHU-LIEN AND HOU WEN-TONG
 (Chemistry Department, Nan-Kai University)

ABSTRACT

Beads were first prepared by the suspension copolymerization of styrene and divinylbenzene in the presence of polystyrene. The swelling coefficient in toluene, apparent density, and percentage of porosity of the copolymer were then determined. The beads were later transformed into weakly basic anion exchange resins by the following methods:

(1) The copolymer was chloromethylated and then reacted with tetraethylene-pentamine.

(2) The copolymer was nitrated and then reduced either by stannous chloride or by sodium polysulfide.

From the experimental results, it was shown that the products obtained above possess higher exchange capacity, better mechanical property, and higher reaction rates for the introduction of ion exchange groups into the backbone structure than that obtained by the conventional method.