

高强度强碱性阴离子交换树脂的研究*

何炳林 · 刘 操**

(南开大学化学系)

季铵型强碱性阴离子交换树脂,在科研生产各领域有着广泛的用途,但性较脆,在使用过程中很易破碎,常常在数次操作循环后,球体破坏达20%以上。所以提高树脂强度是目前科研的一项极有意义的课题。

树脂在使用过程中所以破坏,主要原因是树脂从一种型转变到另一种型时,球体内部因溶胀产生了显著的应力所致。虽然在使用过程中树脂本身也会受到外界压力,可是数值较小,但溶胀性的变化在树脂内部却产生了很大的张力。树脂的溶胀压是由于树脂的交换基团有亲水性能,当与不同离子和不同浓度的溶液进行交换反应时,树脂的水合程度发生了变化,引起了溶胀或收缩,使树脂的骨架受到了张力。对交联度为6%强碱性阴离子交换树脂的溶胀压进行了计算,由氯型转变为羟型时其数值变化为100个大气压^[1]。

交换剂的溶胀压,弹性模量和溶胀体积之间的关系可用下式表示^[2]

$$\Pi_i = \Pi_0 + CV$$

式中, Π_i ——树脂相溶液的渗透压

Π_0 ——外部溶液的渗透压

C ——树脂的弹性模量

V ——树脂的体积变化

从式中可以看出:当 C 值很大时,树脂的溶胀性稍有改变必然引起树脂相溶液的渗透压有较大的增减。这是引起球体破坏的根本原因。假如能够合成具有适当弹性的树脂,即使上式中 C 值较小,这样的树脂当受到溶胀性的改变时, Π_i 变化较小,必能减少球体的破坏。

另一方面,假如树脂在变型时,体积改变小,也就是 V 值小,同样也能使树脂的机械性能改善。各国先后合成了大孔高强度树脂^[3-5],就是因为大孔的结构缓和了大分子链上的应力,降低了因溶胀性改变所引起树脂的体积变化,因而获得了能忍受渗透压改变的良好强度。从上述讨论可知,欲改善树脂强度,可以通过两个途径,一是合成具有较小弹性模量的树脂,另一个是合成大孔的具有较小溶胀度的树脂。作者通过前一途径进行初步探索工作。

文献报导了一些用橡胶和苯乙烯接枝共聚制成了较好强度和一定弹性的共聚体^[6,7]。作者以橡胶-苯乙烯-二乙烯基苯进行接枝共聚,然后制成了强碱性阴离子交换树脂。实验证明这种树脂具有明显的韧性和较小的脆性,有较好的耐压性质。

* 1978年5月10日收到。

** 南开大学化学系研究生,现在沈阳化工学院。

实 验 部 分

一、橡胶与苯乙烯,二乙烯基苯的接枝共聚

试剂 丁苯橡胶: 意大利产 Europrene 1500

丁钠橡胶: 自制,黄色粘液,分子量约 5 万

苯乙烯: n_D^{20} 1.5474, b. p. 64°C/46.4 mmHg

二乙烯基苯: 浓度 40%,天津试剂厂产

聚乙烯醇: Rhodia 分装

过氧化苯甲酰: 分解温度 103.5°C—104.2°C

接枝共聚反应

将橡胶(用量见表 7)加入苯乙烯和二乙烯基苯混合单体中,其中二乙烯基苯含量为 6.4%,待橡胶完全溶解,加入过氧化苯甲酰(单体与引发剂克分子比为 250:1)。将已制得的混合物放于真空干燥器中,抽去混合物中气泡,然后倒入含有 0.7% 的聚乙烯醇的水溶液中。开始搅拌,控制速度,恰能获得合适的球体。然后在 20 分钟内将温度升至 $84 \pm 2^\circ\text{C}$,保持 7 小时,过滤,在 70°C 烘至恒重。将已制得的小球先用石油醚(b. p. 60— 90°C)提取 12 小时,再用丁酮-甲醇(体积比 10:1)混合液提取 12 小时,然后用 WIJS 方法分析双键^[6-9],结果见表 1 及表 2。

表 1 接枝共聚体中双键的含量

共聚体编号	橡胶种类	橡胶含量	共聚体中理论碘值 (假设聚合时橡胶中的双键得到保留)	共聚体 实际的碘值
115	丁苯胶	15%	52.50	53.29
108	丁苯胶	8%	27.10	27.29
212	丁钠胶	12%	33.10	34.60

表 2 接枝共聚体提取前后碘值与重量的变化

共聚体编号	石油醚提取前碘值	石油醚提取后碘值	丁酮、甲醇提 取前重量(克)	丁酮、甲醇提 取后重量(克)
112	32.71	31.88	19.3728	18.9980
212	35.19	34.60	12.7080	12.8065
110	—	—	13.8040	13.5129

表 3 接枝共聚体在甲苯中溶胀性比较

共聚体种类	苯乙烯-8% 苯二乙烯共聚物	8%丁苯橡胶-接枝- [苯乙烯-6.4%苯二 乙烯共聚物]	12% 丁钠橡胶-接 枝-[苯乙烯-6.4% 苯二乙烯共聚物]
溶胀率	2.3	3.2	4.4
达到平衡所需时间	约24小时	约10小时	约3小时

二、共聚物的氢化和溴化

1. 氢化

(1) 催化加氢

催化剂的制备: 将 1 克 6 水氯铂酸(二级)溶于 0.36 克浓盐酸中。在搅拌下将上述溶液分数次加入已软化之羊毛脂中, 体系呈粘液。然后加入 15 克去离子水和 3.5 克油酸钠混合物, 体系变为淡黄色。加入 5—6 倍体积的石油醚(b. p. 30—60°C)然后分出下层水, 用无水硫酸钠干燥过夜, 蒸出石油醚, 得到黄色油酸铂液体。

氢化反应: 取 1.5 克小球, 先用 50 毫升十氢萘溶胀过夜, 然后加入 1 克催化剂, 移入高压釜中加压氢化。氢化后用四氯化碳提取 20 小时, 然后分析双键。结果如表 4。

表 4 催化加氢结果

样 品	压力(大气压)	温 度	粒度直径 (毫米)	氢化前碘值	氢化后碘值	还原效率
含12%丁苯胶	70	室 温	0.16以下	34.53	18.83	45.5%
含15%丁苯胶	70	室 温	0.25—0.63	53.23	45.30	17.8%

(2) 用碘氢酸还原

首先将共聚体小球用 1,4-二氧六环溶剂溶胀过夜, 移入三口瓶中, 加入浓碘氢酸($D_{20} 1.70$, 57%, AR)赤磷, 升温, 同时开始搅拌, 达到所需时间后, 小球用四氯化碳提取至不含有游离的碘, 然后分析双键, 结果如表 5。

表 5 浓碘氢酸还原结果

编 号	小球重 (克)	赤磷重 (克)	碘氢酸 (毫升)	反应温度	反应时间 (小时)	反应前 碘值	反应后 碘值	还原效率	备 注
115	1	0.16	4.3	60°C	23	53.23	27.70	47.7%	形状好
115	1	0.16	4.3	60°C	50	53.23	23.29	56.2%	形状好
115	1	0.16	4.3	80°C	16	53.23	36.24	32.0%	部分碎

2. 溴化

将干燥的共聚体小球加入溴-四氯化碳(5%)溶液, 于暗处放置 2 小时, 然后滤出, 用四氯化碳提取加溴共聚物至不含有游离溴为止。在 40°C 烘干以备氯甲基化及胺化。

三、共聚体的氯甲基化及胺化

试剂 氯甲醚: 重蒸 b. p. 58.5—60.5°C, $d^{\circ} = 1.0972$

二氯化锌: 二级, 天津试剂厂

1,4-二氧六环: 三级, 上海试剂厂

三甲胺: 30% 水溶液, 天津试剂厂

氯甲基化及胺化反应

将干燥过的共聚体小球, 先以一部分氯甲醚溶胀 2 小时, 然后加入熔融过的粉状二氯化锌, 其重量为小球重的 0.5 倍。最后加入其余的氯甲醚, 氯甲醚的全部用量为小球体积

的 5 倍。开始搅拌,于半小时内升温至 $35 \pm 1^\circ\text{C}$, 反应 40 小时,然后在室温放置 120 小时,过滤。以 10% 盐酸和 1,4-二氧六环混合液浸泡,再以 1,4-二氧六环洗涤除去杂质,然后放入三口瓶中,加入三甲胺水溶液,其体积为小球体积的 10 倍。在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 反应 8 小时,然后在室温放置 12 小时,倒入饱和食盐水中,再依次以 5% 氢氧化钠,无离子水,5% 盐酸洗三次,除去其中杂质,所得树脂为深棕色,留作性能测定之用。

四、树脂的性能测定

树脂的交换量,溶胀系数和密度之测定参阅文献 [10], 耐压性能,交换速度测定参阅文献 [11]。交换速度测定结果见表 6 及图 1。树脂的性能见表 7, 图 2 及图 3。

表 6 离子交换速度 $F-t$ 表

样 品	新 树 脂				普 通 凝 胶 树 脂			
	直径(毫米)	0.63				0.63		
强碱交换量	3.26				3.21			
总 交 换 量	3.78				3.71			
F (交换分数)	0.2	0.4	0.6	0.7	0.2	0.4	0.6	0.7
t (时 间)	1.20	3.80	10.40	15.30	3.70	17.40	52.70	81.00

表 7 橡胶-苯乙烯-二乙烯基苯接枝共聚体强碱性阴离子交换树脂性能表

实验编号	橡胶及含量种类	产 品 性 能							备 注
		重量交换量 (毫克当量/克)	容量交换量 (毫克当量/毫升)	溶胀系数 (%)	假密度	视密度	耐压力 (克)*	含水量 (%)	
A ₂	—	2.75	1.03	20	0.373	0.645	260	50	南大化工厂 产品不含橡胶
B ₄	丁苯橡胶 8%	3.01	1.21	13	0.40	0.66	500	—	
B ₅	丁苯橡胶 8%	2.85	1.22	16	0.43	0.62	600	61	共聚物 经过加溴
B ₆	丁苯橡胶 8%	2.98	1.08	13	0.36	0.62	250	—	共聚物用 碘氢酸还原
D ₃	丁苯橡胶 12%	2.85	1.15	27	0.41	0.64	700	54	
D ₄	丁苯橡胶 12%	3.05	1.28	35	0.42	0.62	550	62	
D ₅	丁苯橡胶 12%	2.92	1.17	28	0.41	0.52	550	—	共聚物 经过加溴
D ₆	丁苯橡胶 12%	2.95	1.13	24	0.38	0.52	450	65	
C ₃	丁苯橡胶 10%	2.94	0.99	26	0.34	0.50	550	67	

* 做耐压力试验时,树脂在水中溶胀直径为 0.60 毫米。

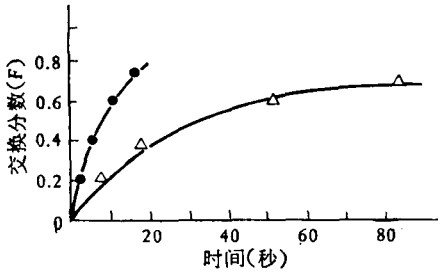


图1 F-t 曲线
 —●— 新型树脂
 —△— 普通凝胶型树脂

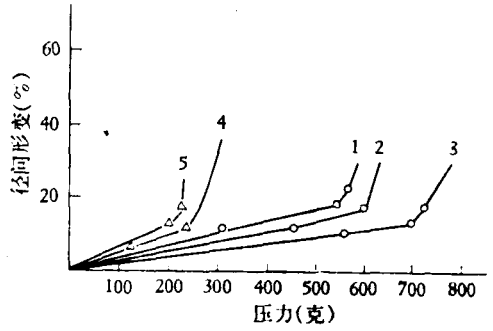


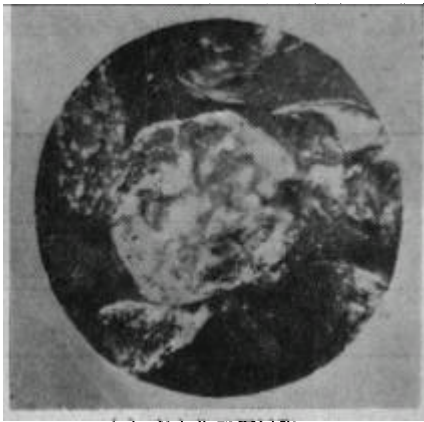
图3 树脂压力-形变曲线
 —○— 新型树脂 1——D₄号树脂
 2——B₄号树脂 3——D₄号树脂
 —△— 普通凝胶型树脂
 4——A₂号树脂 5——A₁号树脂



(a) 南大化工厂树脂
 (交换量 2.73 毫克当量/克)
 用普通光放大 30 倍, 从图中
 看出球内有许多裂纹



(b) 新型 c₃ 号树脂
 (交换量 2.94 毫克当量/克)
 用正交偏振光放大 30 倍, 球
 形不圆, 有气泡, 但球中无裂纹



(c) 南大化工厂树脂
 (交换量 2.75 毫克当量/克)
 压碎后的情况, 用正交偏振光
 放大 30 倍, 加压 300 克破碎



(d) 新型 c₃ 号树脂
 (交换量 2.94 毫克当量/克)
 压碎后的情况, 用正交偏振光
 放大 30 倍, 加压 556 克后照相

图2 树脂显微镜照片

讨 论

一、橡胶与苯乙烯,二乙烯基苯接枝共聚后,在 Soxhlet 提取器上对共聚体小球首先用石油醚,随后用丁酮,甲醇混合液进行选择提取,目的在于除去共聚体中游离橡胶分子与线性的聚苯乙烯分子。实验证明,在提取前后,共聚体的重量,碘值基本不变(见表 2)同时在提取液中加入甲醇也未发现任何提取物存在,说明了橡胶分子与苯乙烯,二乙烯基苯形成了网状体型结构。以上述接枝共聚体为骨架制得了新树脂。

实验表明:普通的树脂在经过了两次操作循环后,产生了裂纹,直径为 0.6 毫米的球体,耐压力约为 200—300 克,新型树脂不产生裂纹,耐压力约达 500—700 克。新树脂的最重要的特点为具有较好的弹性和韧性,而普通的树脂较脆。后者受压时,径向形变不超过 10% 即开始破坏,压碎后呈细粉,而前者受压时,径向形变 20—30% 才开始破坏,而破坏时多裂为两个半球,见图 2(d)、图 3。

共聚前的橡胶-单体溶液极粘,制得的球体粒度不均匀,但使用聚乙烯醇代替明胶做分散剂,能增加球体粒度的均匀性。橡胶的分子量对树脂的强度有很大影响,当添加低分子量液体橡胶时,所得树脂很脆,而添加高分子量的橡胶才会增加树脂的弹性和韧性。

从表 7 见到新树脂具有较低的视密度,假密度和较高的含水量。

二、从表 1 可以看出,聚合前后碘值没有变化,说明接枝聚合时并不伴有橡胶不饱和度之下降,在共聚体中橡胶分子双键基本得到保留。若共聚体含有双键,进行氯甲基化易引起缩合反应。同时树脂在使用时,双键也易被氧化而引起破坏。氢化接枝共聚体的主要目的在于增加树脂的稳定性。当以有机胶体铂为催化剂进行氢化反应时,影响催化效率的主要因素是球体的粒度。而使用碘氢酸进行还原时,可以得到较高转化率,但当反应温度超过 80℃ 时却引起一部分球体的破碎,见表 4,表 5。

实验证明:在相同的反应条件下,溴化后的共聚体获得了较高的交换量。这可能是树脂中所含的丁二烯双键经溴化后可以部分进行部分铵化而形成了强碱性的季铵基团。

三、在测定树脂的离子交换速度时,体系的搅拌速度控制在 1000 转/分以上,这时交换过程以粒扩散为控制流程。测定了 $F-t$ 曲线以后,根据 D. Reichenbery 的方法处理数据^[2],计算得树脂的粒扩散系数 \bar{D} 如下表。

表 8 树脂的粒扩散系数

样 品	$\bar{D}_{30^\circ\text{C}} \text{厘米}^2 \text{秒}^{-1}$	交 联 度	$\bar{D}_{\text{Cl}^- - \text{OH}^-}$
新 树 脂		6.4%	1.94×10^{-5}
普通凝胶树脂		7%	9.75×10^{-6}

树脂的交联度增加时,因含水量减少,故 \bar{D} 值较小,见表 8,新树脂比普通树脂有较小的交联度,但扩散系数 \bar{D} 稍高,所以新型树脂和普通凝胶型树脂有相近的扩散系数 \bar{D} 。

摘 要

本文用橡胶-苯乙烯-二乙烯基苯合成了接枝共聚体,用石油醚和丁酮,甲醇混合液在

Soxhlet 提取器上对共聚体实行提取以后,进行了氯甲基化与铵化。实验证明,制得的新树脂具有明显的弹性,韧性和良好的耐压性质。普通的凝胶型树脂很脆,当形变 10% 时开始破碎,耐压只有 200—300 克,而新树脂形变可达 20% 以上而不破坏,耐压可达 700 克。本文同时对新树脂的含水量,密度,交换速度也进行了研究。

参 考 文 献

- [1] H. P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 642 (1951).
- [2] В. П. Мелешко и др., *Ж. П. Х.*, **30**, 808 (1957).
- [3] I. M. Alrams, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1469 (1956).
- [4] 何炳林, 高分子通讯, **3**, No. 5, 222 (1959).
- [5] 钱庭宝、何炳林, 化学通报, 1965 (2) 91—95.
- [6] G. Natta, *Ital.*, 582006 rept 15 (1958).
- [7] A. M. Borders, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 995 (1946).
- [8] A. R. Kemp, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., **15**, 453 (1943).
- [9] J. S. he, *J. Polymer Sci.*, **3**, 66 (1948).
- [10] 何炳林等, 化学学报, **265** (6), 360 (1959).
- [11] 何炳林等, 南开大学学报, **5** (2), 103 (1964).
- [12] D. Reichenbery, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 589 (1953).

A RESEARCH ON THE HIGH IMPACT STRENGTH ANION EXCHANGERS WITH STRONG-BASE QUATERNARY AMMONIUM GROUPS

Ho Ping-lin and Liu Tsao

(Department of Chemistry, Nan Kai University)

ABSTRACT

After the graft copolymer of styrene-divinyl benzene-rubber had been extracted first with petroleum ether and then with a mixture of methyl ethyl ketone and methanol in the soxhlet extractor in order to get rid of the linear polymer, the degree of unsaturation was determined. From the experimental results, it was shown that the degree of unsaturation in the graft copolymer of S-DVB-R was not decreased.

The graft copolymer which, having been extracted, possesses higher swelling coefficient than that of the copolymer of S-DVB was chloromethylated and aminated by the ordinary method. It was discovered that it took a longer time for the chloromethylation of copolymer containing rubber than that, it did not contain any. The product thus obtained was tested for mechanical strength under wet condition, it was found that the granular particles with an average diameter of 0.64 mm were not broken until an average weight of 700 g was added on.

They also had a better elasticity and tenacity.

By the indicator method, the exchange velocity of the newly prepared resin was determined with hydrochloric acid. The diffusion coefficient was calculated according to the method adopted by Reichenbery. The result showed that the new resin possesses a higher diffusion coefficient.

The new resin also possesses higher water content and lower density than those of the ordinary resin.