

· 研究简报 ·

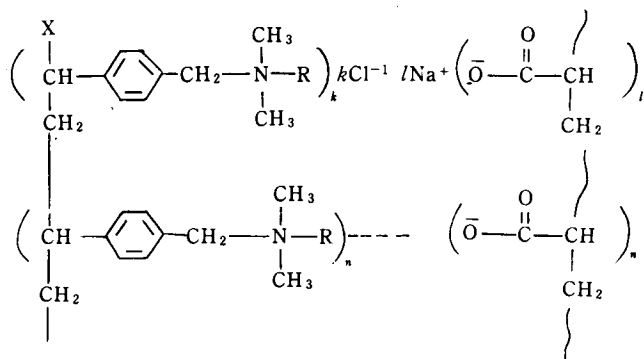
蛇笼树脂的合成及其对腈纶纺丝浴液杂质的分离^{*}

朱常英 晏良增 李连荣 左 隼

(南开大学化学系 天津 300071)

关键词 蛇笼树脂, 离子阻滞, 功能基配对率, 腈纶纺丝浴液

蛇笼树脂又叫蛇笼聚电解质或延迟离子交换树脂^[1]. 它的概念和名称是首先由 Hatch 等人提出来的^[2]. 它是指在具有特定电荷交换功能基的交联聚合物中物理截留有带相反电荷功能基的线型聚合物的一类特殊的离子交换树脂. 交联聚合物为笼, 线型聚合物为蛇. 蛇笼树脂的种类有弱酸弱碱, 弱酸强碱, 强酸弱碱, 强酸强碱四类. 其中, 在国外用的比较多的是弱酸强碱型蛇笼树脂, 其结构可示意如下:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}; l \geq 0, k \geq 0; \text{X}$ 表示交联网状结构

如上所示, 蛇笼树脂中带有阴阳两种能基, 这两种功能基在适当的条件下大部分可以互相吸引配对, 中和部分电荷, 形成内盐键. 这相当于在分子水平上混合的混合床离子交换树脂. 正是由于这种分子水平的混合, 其作用机理完全不同于一般混合床离子交换树脂. 离子交换树脂的作用机理是离子交换, 而蛇笼树脂的作用机理是离子阻滞. 前者必须用化学试剂再生, 而后者由于两种功能基距离很近 (小于或等于 10 nm), 中和了部分电荷, 所以与溶液中相反电荷的离子吸着力减弱, 用水即可以使树脂再生. 此树脂具有较大的吸着容量, 其最适用于浓溶液中不同电解质之间的分离或电解质与非电解质之间的分离^[3~7].

本文以季胺 I 型强碱阴离子交换树脂为笼树脂, 将丙烯酸单体吸收入其中, 然后引发聚合制得了弱酸强碱型蛇笼树脂, 并将这些树脂用于腈纶纺丝浴液 NaSCN 水溶液中可溶性不挥发杂质 ($\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{BSPN}^-$) 的分离, 效果良好, 可代替旧的萃取法分离工艺, 操作即简便, 成本又低.

* 1994-04-20 收稿

1 蛇笼树脂的合成

将笼树脂用 5%NaOH—去离子水—5%HCl—去离子水—5%NaOH—去离子水处理, 然后加入丙烯酸单体和水溶性引发剂, 在氮气保护下于 70~80℃ 反应 18h, 再用 Na₂CO₃ 中和, 抽滤后水洗, 即得弱酸强碱型蛇笼树脂。

2 蛇笼树脂交换量的测定

残余阴离子交换量, 残余阳离子交换量及离子阻滞交换量用文献[8]提供的方法测定。

3 蛇笼树脂的分离实验

取 100 ml 树脂装入带有保温夹套的交换柱中, 用去离子水洗至中性后, 恒温下将含有可溶性不挥发杂质 (NVI) 的腈纶纺丝溶液—NaSCN 水溶液从交换柱顶端缓缓加入, 然后用去离子水以一定流速淋洗, 前期流出液为 30% 床体积, 然后以 10 ml 为一级份收集树脂内流出液, 分别测定 NaSCN 含量及 NVI 含量, 据此做出分离曲线并测量分离度 (即两峰之最大峰位差)。

4 NaSCN 含量测定

取一定量溶液, 加入过量硝酸银溶液使 SCN⁻ 全部沉淀, 然后以硫酸铁铵为指示剂, 用标准 KSCN 溶液滴定过量的银, 确定 NaSCN 的含量。

5 NVI 的测定

取一定量溶液, 在 140℃ 下将溶液蒸干至恒重, 再根据 NaSCN 的含量可计算 NVI 的含量。

6 蛇笼树脂的分离性能评价标准

纺丝溶液 NaSCN 含量为 55.8%, NVI 含量为 4.85%, 实验温度 25℃, 进样量为床体积的 25%。

将 NaSCN 浓度小于 10% 的流出液作为废液, NVI 浓度小于 1% 的流出液作为产品, 废液与产品之间的流出液作为循环液, 以下式计算 NVI 脱除率和 NaSCN 损失率:

$$\text{NVI 脱除率} = \frac{\text{废液中 NVI}}{\text{原液中 NVI}} \times 100\%$$

$$\text{NaSCN 损失率} = \frac{\text{废液中 NaSCN}}{\text{原液中 NaSCN}} \times 100\%$$

7 笼树脂交联度与蛇笼树脂的性能

选用了交联度 4% 和 7% 两种阴离子交换树脂为笼树脂, 采用相同的合成方法和合成条件合成了蛇笼树脂并测定了交换量, 结果见表 1。残余阴离子交换量 (残阴交换量) 和残余阳离子交换量 (残阳交换量) 代表了蛇笼树脂中未形成内盐键的那一部分功能基的含量, 这部分功能基只有离子交换功能而不具备离子阻滞功能, 它们的值越小, 特别是残阴交换量越小, 说明树脂中阴阳两种功能基配对情况越好。由表 1 可见, 由交联度 4% 的笼树脂合成的蛇笼树脂其残阴、残阳交换量均大于由交联度 7% 的笼树脂合成的蛇笼树脂, 说明后者的功能基配对情况优于前者。

离子阻滞交换量 (阻滞交换量) 是蛇笼树脂中内盐键多少的量度。阻滞交换量不仅与笼树脂的交换量有关, 也与合成反应条件有关。表 1 数据说明交联 4% 的蛇笼树脂阻

滞交换量较低。

Tab-1 Cross-linking degree of cage resin and capacities of snake-cage resin

Cage resin			Snake-cage resin		
Cross-linking degree (%)	Weight capacity (mmol/g)	Volume capacity (mmol/ml)	Residual anion (mmol/ml)	Residual cation (mmol/ml)	Ion retardation (mmol/ml)
4	3.8	1.0	1.41×10^{-3}	5.39×10^{-1}	0.6619
7	3.2	1.3	9.30×10^{-4}	4.06×10^{-1}	0.7864

图 1 为这两种树脂对 NaSCN 和 Na₂SO₄ 的分离曲线，可以看出两种树脂对 SCN⁻ 和 SO₄²⁻ 都具有分离能力，但交联 7% 的蛇笼树脂的分离能力明显优于交联 4% 的蛇笼树脂，两者分离度之比为 20:17，而且后者 NaSCN 峰和 Na₂SO₄ 峰都较宽，且拖尾现象严重。由笼树脂体积交换量和重量交换量的差别可知，后者在水中的溶胀大于前者，这种过大的体积膨胀不仅使功能基密度减小，而且也或多或少地影响了羧基离子和氨基离子的互相配对，使内盐键减少，也即阻滞交换量减少，而残阴交换量和残阳交换量增大。这些都是交联 4% 的蛇笼树脂分离性能较差的原因。

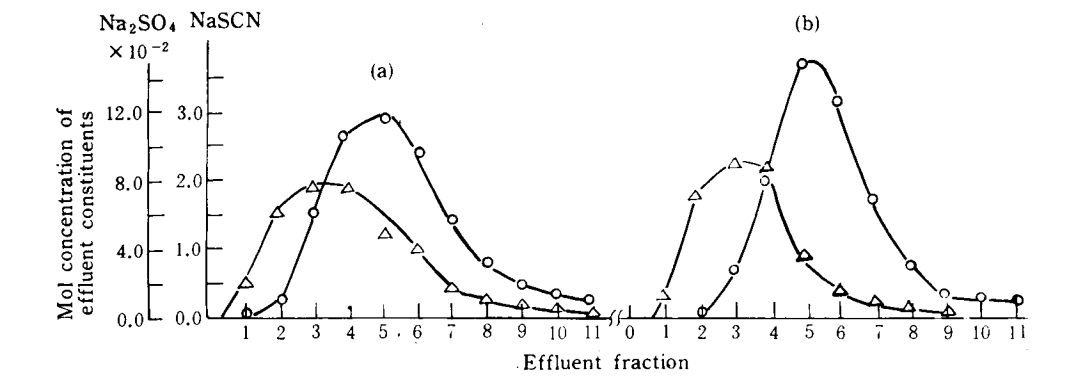


Fig.1 Separation curves of Na₂SO₄ (Δ) and NaSCN (○) by snake-cage resins with crosslinking degree of 4% (a) and 7% (b)

8 蛇笼树脂对腈纶纺丝溶液中 NVI 的分离

依据上述实验结果，本文以交联 7% 的阴离子交换树脂为笼合成了八种蛇笼树脂（见表 2）。表 3 为这些树脂的交换量测定结果。可见虽然是同一笼树脂，采用不同的反应条件合成出的蛇笼树脂的各种交换量是不同的。这些树脂用于腈纶纺丝溶液 NaSCN 水溶液 NVI 的分离，并以美国 Dow 化学公司的 Retardion11A-8 (11A-8) 进行了对照实验，根据实验结果绘制分离曲线，并采用积分的方法计算废液中 NVI 和 NaSCN 的含量，进而计算得到 NVI 脱除率，NaSCN 损失率和循环量，结果列于表 4。可以看出所合成的八种蛇笼树脂对 NVI 都具有分离能力，其中 R-1, R-3, R-4, R-5 树脂的 NVI 脱除率均超过了 11A-8。NaSCN 损失率与 11A-8 相当，循环量 R-3 和 R-4 略高，R-1 与 11A-8 相当，R-5 小于 11A-8。综合来看，R-5 树脂是较优者，除杂率高，且循环量小。

Tab.2 Recipe of synthesized snake-cage resins

Resin	Counterion form of cage resin	Mol. ratio of carboxylic group to quaternary ammonium group	Mol. ratio of potassium persulfate to carboxylic group
R-1	OH	2.00	0.020
R-2	Cl	2.00	0.020
R-3	OH	2.50	0.026
R-4	OH	2.50	0.028
R-5	OH	2.50	0.020
R-6	Cl	2.50	0.025
R-7	OH	2.50	0.029
R-8	OH	2.50	0.030

Tab.3 Capacities and association degree of snake-cage resins

Resin	Residual anion (mmol/ml) $\times 10^{-4}$	Residual cation (mmol/ml)	Ion retardation (mmol/ml)	Association degree (%)
R-1	7.112	0.300	0.9575	99.93
R-2	9.201	0.184	0.8285	99.89
R-3	2.191	0.199	0.9588	99.98
R-4	7.412	0.247	0.8837	99.92
R-5	1.901	0.251	0.9846	99.98
R-6	1.923	0.179	1.006	99.98
R-7	36.57	0.214	1.086	99.66
R-8	2.235	0.112	0.9444	99.97
11A-8	48.44	0.114	1.292	99.62

Tab.4 Separation effect of snake-cage resins

Resin	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	11A-8
NVI separation (%)	73.7	64.0	80.5	75.3	73.7	60.7	46.5	53.3	70.4
NaSCN leakage (%)	9.6	9.7	9.1	9.8	10.1	11.0	9.4	12.8	10.0
Recycle (%)	22.5	22.2	26.3	31.1	14.8	30.0	39.9	21.2	21.3

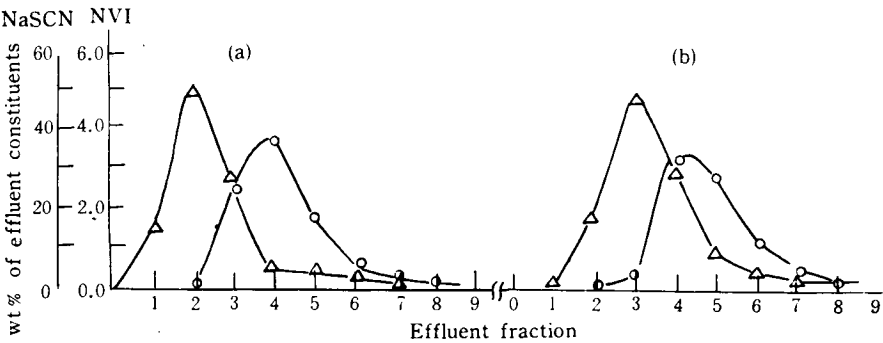


Fig.2 Separation curves of NVI(Δ) and NaSCN($\circ$) by R-5 resin (a) and 11A-8 resin (b)

图 2 为 R-5 树脂和 11A-8 的分离曲线. 可以看出, R-5 树脂的 NVI 峰较集中, 且分离度大于 11A-8, 两种树脂的分离度之比为 12 : 8.

9 功能基的配对率与蛇笼树脂的分离性能

由表 3 可以看出, 11A-8 的离子阻滞交换量 (1.292) 明显高于本文合成的所有蛇笼树脂, 从这一点上来说, 应该具有最好的分离能力, 但实验结果并非完全如此. 由表 3 还可以看到, 11A-8 的残阴交换量 (4.844×10^{-3}) 也高于本文树脂, 而残阳交换量 (1.14×10^{-1}) 除 R-7 外低于本文树脂. R-7 树脂也具有较高的阻滞交换量 (1.086), 但其分离能力是所有树脂中最差的, 原因也可能是由于其残阴交换量较高 (3.66×10^{-3}). R-5 树脂具有好的分离能力, 但阻滞交换量不是最高的 (0.9846), 而其残阴交换量很低 (1.901×10^{-4}). 有人曾提出残阴交换量对蛇笼树脂的分离性能影响很大, 残阳交换量影响不大^[4]. 本文作者曾提出阻滞交换量应是蛇笼树脂阻滞分离能力的重要指标^[8]. 本文结果说明这些说法都是正确的, 但又不是全面的. 这里提出了一个问题, 究竟那一个是主要因素, 应该如何把这两个因素联系起来. 为此本文计算了蛇笼树脂阴阳功能基的配对率.

$$\text{功能基配对率} = \frac{\text{内盐键数}}{\text{总的季胺离子数}} = \frac{\text{阻滞交换量}}{\text{阻滞交换量} + \text{残阴交换量}}$$

这是一个相对指标, 而不象残阴交换量那样是一个绝对指标, 它更真实地反映了功能基的配对程度. 作者认为, 应综合考虑蛇笼树脂阻滞交换量的大小和功能基的配对率来衡量蛇笼树脂的阻滞分离能力. 本文结果初步说明, 当阻滞交换量太低时, 蛇笼树脂的分离性能很差, 如前述的交联度 4% 蛇笼树脂. 但当阻滞交换量达到一定程度时 (0.90 左右), 功能基的配对率对蛇笼树脂的分离性能起主要作用. 例如 R-5 和 11A-8, 尽管 R-5 的阻滞交换量小于 11A-8, 但其值已达 0.9846 , 而且功能基配对率高于 11A-8 (分别为 99.98% 和 99.62%), 所以显示了较好的分离性能.

参 考 文 献

- [1] Osborn G H. Synthetic Ion Exchangers, 2nd Edition. London: Chapman & Hall, 1961, 96
- [2] Hatch M J, Dillon J A, Smith H B, et al. *Ind Chem*, 1957, **49**(11): 1812
- [3] Hatch M J. *C A. Pat.* 575 049, 1959
- [4] Weaton, R M. *U S. Pat.* 4 150 205, 1979
- [5] Oka Yoichi, Yokoyama Masao, Okanura Katsunori. *J P. Pat.* 62 12 613, 1987
- [6] Dybczynski R, Sterlinska E. *J Chromtogr.* 1974, **102**: 263
- [7] Dybczynski R, Samczynski Z. *J Radioanal Nucl Chem.* 1991, **150**(1): 143
- [8] 朱常英, 邓 欢, 王丽艳等. 高等学校化学学报, 1993, **14**(7): 1015

SYNTHESIS OF SNAKE-CAGE RESIN AND ITS USE IN REMOVING THE IMPURITIES FROM SPINNING BATH SOLUTION OF POLYACRYLONITRILE

ZHU Changying, YAN Liangzeng, LI Lianrong, ZUO Ju

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract Snake-cage resin has the ability of ion retardation and can be regenerated by water as an eluant. It can be specially used in the separation of different electrolytes and deionization of non-electrolytes in concentrated solutions. In this article several snake-cage resins containing weak acidic and strong basic groups were synthesized. The effect of crosslinking degree of the cage resin on ion retardation capacity and ion separation ability were studied. These snake-cage resins were used in removing the water soluble nonvolatile impurities from the spinning bath solution, sodium thiocyanate of polyacrylonitrile. Some of them showed satisfactory results.

Key words Snake-cage resin, Ion retardation, Association degree of functional groups, Spinning bath solution of polyacrylonitrile