

研究简报

氯化硫酰-甲缩醛法合成
强碱型阴离子交换树脂*

陈义镛 许承威 刘同保 朱永群 宋栩冰**

(杭州大学化学系)

氯甲基苯乙烯-二乙烯苯共聚体(简称氯甲基共聚珠体)的合成,当采用传统的氯甲醚法时,由于混杂有容易致癌的二氯甲醚^[1]而不甚妥善。不直接使用氯甲醚的氯甲基化方法,虽已有些专利报道^[2,3],但并不具体。本文研究氯化硫酰-甲缩醛法制备氯甲基共聚珠体,可在氯化硫酰、甲缩醛、催化剂无水氯化锌用量甚低的情况下,得到氯甲基共聚珠体含氯量稳定在 16—17.7%,合成的强碱型阴离子交换树脂的交换当量稳定在 3.3—3.5 毫克当量/克(干树脂),而且发现甲缩醛中少量甲醇或水的存在对氯甲基化反应影响甚微。

实 验 部 分

试剂

甲缩醛:自制,收率大于 90%。经精制^[4]的甲缩醛 b. p. 42.3°C, n_D^{20} 1.3518, 含甲醇 1.79 (重量)%, 含水 0.21 (重量)%; 苯乙烯-二乙烯苯($\times 4$)共聚珠体(简称共聚珠体):上海树脂厂产品,凝胶型,经干燥。

氯甲基共聚珠体的合成

在装有搅拌器、滴液漏斗、温度计及装有氯化钙干燥管的冷凝管的三颈瓶中,加入甲缩醛。在 25°C 1 小时之内滴加氯化硫酰,再反应 1 小时。将此反应混合液倾入经二氯乙烷 30 毫升溶胀 1 小时的 26 克共聚珠体中去,再搅拌 3 小时。加入无水氯化锌粉末催化剂, 40°C 搅拌 8 小时。冷却、滤出氯甲基共聚珠体,并用甲缩醛洗涤 3 次。

强碱型阴离子交换树脂(简称树脂)的合成

以 36% 三甲胺甲醇溶液,用常规的方法,进行季铵化反应。

结 果 和 讨 论

现将影响氯甲基共聚珠体含氯量及强碱型离子交换树脂交换当量的因素讨论于后。

试剂克分子比的影响

当共聚珠体(以苯乙烯链节单元计):氯化硫酰:氯化锌等于 1:1.5:0.33 克分子比时,实验结果示于图 1。当甲缩醛与氯化硫酰克分子比等于 1 时,氯甲基共聚珠体含氯量达 17.8%,交换当量达到 3.46 [毫克当量/克(干树脂)];克分子比小于 1 时,含氯量及交换当量都明显地下降;但克分子比大于 1 时,含氯量提高缓慢交换当量并不提高。

催化剂无水氯化锌用量的影响

当共聚珠体:氯化硫酰:甲缩醛等于 1:1.5:1.5 克分子比时,实验结果示于图 2。

* 1979 年 10 月 18 日收到。

** 78 届部分毕业生参加过一些实验工作。

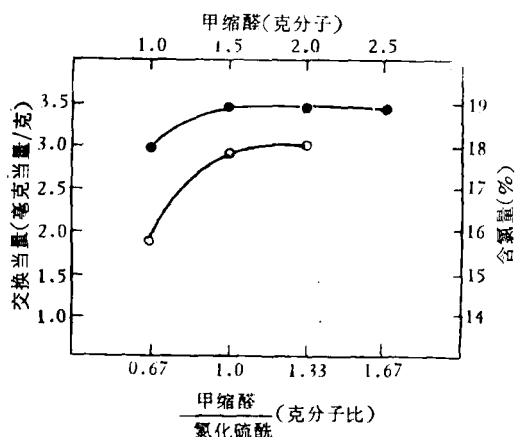


图1 甲缩醛/氯化硫酰的克分子比与树脂含氯量及交换当量的关系

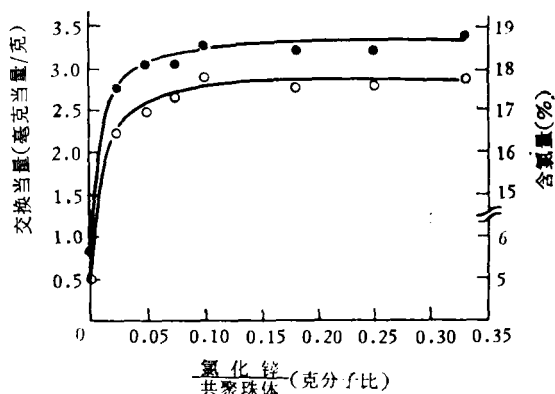


图2 氯化锌/共聚珠体的克分子比与树脂含氯量及交换当量的关系

实验表明无水氯化锌有良好的催化效果。若无催化剂,虽然也能起氯甲基化反应,但产物含氯量仅有 5.1%,树脂的交换当量为 0.82 [毫克当量/克(干树脂)];少量氯化锌的存在,如氯化锌的克分子比为 0.025 时,含氯量即可高达 16.4%,树脂的交换当量为 2.79 [毫克当量/克(干树脂)];氯化锌的克分子比在 0.025 与 0.10 之间,含氯量及树脂的交换当量成比例地上升;当氯化锌的克分子比高于 0.10 时,含氯量保持 $17.7 \pm 0.1\%$,再提高氯化锌用量,氯甲基共聚珠体的含氯量不再升高,此时树脂的交换当量变化也甚微。

甲缩醛中甲醇含量的影响

甲缩醛与甲醇的共沸液含甲醇 7.85%;甲缩醛与水的共沸液含水 1.4%。本文使用精制甲缩醛。为了免去甲缩醛纯化精制的过程,探索了甲醇、水对氯甲基化反应的影响。当共聚珠体:氯化硫酰:甲缩醛:氯化锌等于 1:1.5:1.5:0.25 克分子比时,在精制甲缩醛中加入一定量的甲醇,实验结果示于图 3。

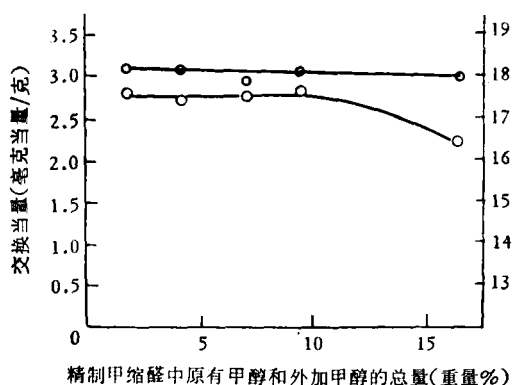


图3 甲缩醛中甲醇含量(重量%)与树脂含氯量及交换当量的关系

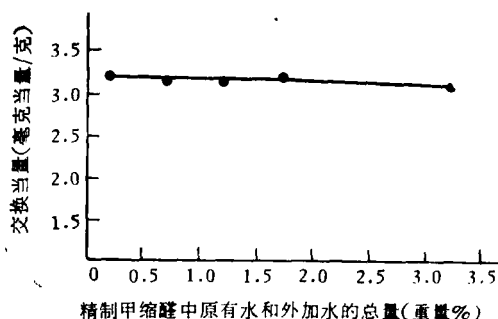


图4 甲缩醛中水含量(重量%)与树脂交换当量的关系

实验表明在氯化锌克分子比为 0.25,甲缩醛中甲醇含量低于 9.5% 时,对氯甲基共聚珠体的含氯量没有影响,对树脂的交换当量影响很小。但当甲醇含量大于 9.5% 之后,则氯甲基共聚珠体的含氯量就有所下降,树脂的交换当量稍有下降。

甲缩醛中水含量的影响

当共聚珠体:氯化硫酰:甲缩醛:氯化锌等于 1:1.5:1.5:0.25 克分子比时,在精制甲缩醛中加入一定量的水,氯甲基共聚珠体的含氯量变化在 15.6—17.6%,树脂的交换当量示于图 4。实验表明当氯化锌克分子比为 0.25,甲缩醛中含有少量水时,对树脂的交换量影响很少。

传统的氯甲醚法生产强碱型阴离子交换树脂,氯甲基共聚珠体的合成是,氯甲醚与共聚珠体的克分子比为 2.5;氯化锌与共聚珠体的克分子比是 0.33。本方法氯甲基化试剂与共聚珠体的克分子比是 1.5;氯化锌与共聚珠体的克分子比是 0.10 达到相同的效果。

在适当提高无水氯化锌的用量,甲缩醛中含有少量甲醇和水对氯甲基化反应影响很少,因此甲缩醛的精制可以免去。

参 考 文 献

- [1] *Chem. Eng. News*, 51(38), 5(1973).
- [2] *B. P.*, 1,022,520 Dec., 23, 1964; *Neth. Appl.*, 6,414,948 June, 28(1965); *Belg.*, 657,610.
- [3] Hauptmann, R., *USW.*, *Patentschrift* 89006, 1972, 4.05.
- [4] Vinokurov, D. M., *C. A.*, 54, 266i(1960).

SYNTHESIS OF STRONG BASIC TYPE ANION-EXCHANGE RESIN VIA SULPHURYL CHLORIDE-METHYLAL METHOD

Chen Yiyong, Xu Chengwei, Liu Tongbao

Zhu Yongqun and Song Xubing

(Department of Chemistry, Hangzhou University)

ABSTRACT

Copolymer beads prepared from styrene and divinylbenzene were chloromethylated by a mixture of sulphuryl chloride-methylal. The chlorine contents of the chloromethylated copolymer beads are found to be 16—17% while the exchange capacities of the strong basic type anion-exchange resin obtained thereof are within the range of 3.3—3.5 meq/g (dry resin).

The effects of the molar ratio of the raw materials, the amount of zinc chloride catalyst, and the contents of methanol and water in methylal on the chlorine contents of the chloromethylated copolymer beads and exchange capacities of the synthetic strong basic type anion-exchange resin were investigated.

In contrast with the traditional chloromethyl methyl ether method better results were obtained by using lower molar ratio of the raw materials and less amount of the catalyst.

Methanol and water contents of methylal if present within certain limits have little or no effect on the chlorine content of the beads and exchange capacity of the resin.