

文章编号:1674-2869(2009)01-0062-03

一种强碱性阴离子交换树脂的合成与结构表征

张金辉,晏欣*,周立清,银继伟

(海军工程大学化学与材料系,湖北 武汉 430033)

摘要:以环己醇/甲苯作为混合致孔剂,用悬浮聚合法合成了一系列甲基丙烯酸缩水甘油醚(GMA)和二乙烯基苯(DVB)的共聚物,将其与盐酸三甲胺反应制备氯型树脂,再与NaOH发生转型反应制备OH型树脂.对合成树脂进行了红外光谱表征并测定了OH型树脂的含水量和交换容量.实验结果表明:试样的红外光谱反映了各阶段反应产物的特征;全交换量、强碱基团容量和含水量都随DVB用量的增加而降低,含水量随致孔剂用量的增加而升高.与717树脂相比,合成树脂的交换容量较高,但热稳定性较差.

关键词:阴离子交换树脂;甲基丙烯酸缩水甘油醚;二乙烯基苯;致孔剂;交换容量

中图分类号:TQ425 **文献标识码:**A

0 引言

强碱阴离子交换树脂主要用于水处理,在物质的净化、浓缩、分离、物质离子组成的转变、物质的脱色以及催化剂等方面也有着广泛的用途^[1].与通用的聚苯乙烯系阴离子交换树脂相比,聚丙烯酸系阴离子交换树脂具有交换容量大、亲水性强、力学强度高、耐有机污染等优点^[1,4],因此受到了人们的广泛关注^[2-8].

聚甲基丙烯酸缩水甘油醚(PGMA)因含高反应活性的环氧基,易于进行化学修饰,因此被广泛地用来制备吸附分离树脂^[9-13].Hradil^[14]和Zaidi等^[15]制备基于甲基丙烯酸缩水甘油醚(GMA)和甲基丙烯酸乙二醇二酯共聚物强碱性阴离子交换树脂,Atia^[16]将GMA和N,N-次甲基双丙酰胺共聚物同四乙烯五胺反应,然后季胺化制备氯型树脂,用于铬酸根离子的吸附.本文以1,4-二乙烯基苯(DVB)为交联剂合成多孔性GMA-DVB共聚物,再与盐酸三甲胺反应,制备了强碱性阴离子交换树脂,并研究了树脂的结构与性能.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

甲基丙烯酸缩水甘油醚(GMA):工业品,南京九龙化工有限公司产品;1,4-二乙烯基苯(DVB):含量80%,化学纯,美国Fluka公司产品;甲基纤维素(MC):偶氮二异丁腈(AIBN);环己

醇;甲苯和甲醇均为化学纯试剂.所有原料和试剂未经处理,直接使用.

1.2 多孔性P(GMA-co-DVB)树脂的合成

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中,加入5%的氯化钠,0.1%的甲基纤维素(MC)水溶液,升温至65℃,加入GMA、DVB、AIBN和混合致孔剂(环己醇和甲苯,体积比为4:1),进行悬浮聚合,升温至75℃反应1.5h,80℃反应0.5h,制得乳白色不透明颗粒,过滤,水洗,用甲醇抽提3h,置于40℃真空烘箱干燥.过筛,收集粒径为0.45~0.9mm的颗粒以备下一步反应应用.

1.3 强碱性阴离子交换树脂的制备

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中,加入多孔性P(GMA-co-DVB)树脂颗粒,加入50%的盐酸三甲胺水溶液(盐酸三甲胺与树脂的质量比2.5:1),加热至80℃反应10h,过滤,用1mol/L HCl溶液洗涤,再用蒸馏水洗至中性,置于40℃真空干燥箱干燥,得到氯型树脂.

将氯型树脂用2mol/L NaOH溶液淋洗,再用蒸馏水洗至中性,得到强碱性阴离子交换树脂(OH型树脂).

1.4 树脂结构的红外光谱表征

采用KBr压片法,在PerkinElmer Spectrum BX II傅立叶红外光谱仪进行测定.

1.5 树脂含水量和交换量的测定

按GB/T5759-2000方法,测定强碱性阴离子交换树脂的含水量;按GB/T5760-2000测定强碱

收稿日期:2008-05-05

作者简介:张金辉(1983-),男,江苏人,硕士.研究方向:高分子材料.

指导老师:晏欣,男,博士,教授,硕士生导师.研究方向:高分子材料.*通信联系人

性阴离子交换树脂全交换量和强碱交换容量。

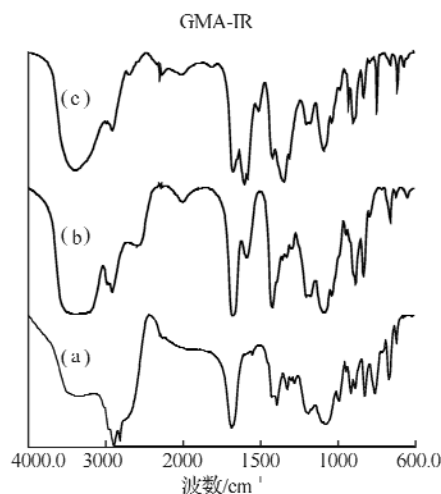
1.6 树脂的热稳定性实验

将 P(GMA-co-DVB) 强碱性阴离子交换树脂 (DVB 为 6%, $V_{\text{致孔剂}}/V_{\text{单体}} = 0.75$) 和 717 树脂浸泡在 80 °C 的 200 mL 水中, 恒温不同的时间, 过滤, 水洗, 然后测定全交换量。

2 结果与讨论

2.1 试样的红外光谱

图 1(a)、(b) 和 (c) 分别为 P(GMA-co-DVB) (6%, 0.5) 多孔性树脂, 氯型树脂和强碱性阴离子交换树脂的红外光谱图。图 1 中, 1731.8 cm^{-1} 为酯羰基峰伸缩振动的吸收峰, 907.6 cm^{-1} 和 844.6 cm^{-1} 为环氧基吸收峰, 在 711.8 cm^{-1} 为苯环吸收峰的存在, 表明了 DVB 参与了聚合反应^[10]。 3355.9 cm^{-1} 处宽的一 OH 基吸收峰可能是 KBr 吸潮或试样中含微量的水所致。(b) 与 (a) 相比, 3355.9 cm^{-1} 羟基峰增强, 酯羰基吸收峰分裂成两个吸收峰 (1725.4 cm^{-1} 和 1634.4 cm^{-1}), 这是因为环氧基与盐酸三甲胺反应后, 形成了羟基和两种酯羰基。从 (c) 可以看出, 氯型树脂转为羟型树脂后, 3355.9 cm^{-1} 处 OH 基吸收峰变窄, 酯羰基吸收峰也有微小的变化, 表明了强碱对酯有影响。



(a) GMA-DVB 共聚物, (b) Cl 型树脂, (c) Oh 型树脂

图 1 红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum

2.2 强碱性阴离子交换树脂的含水量

表 1 列出了不同致孔剂和交联剂用量的强碱性阴离子交换树脂的含水量。致孔剂用量一定时, 随着 DVB 用量的增加, 含水量减少, 这是因为 DVB 用量增加, 交联密度增大, 孔径和孔体积减小, 吸水量降低。DVB 用量一定时, 随着致孔剂用量的增

加, 树脂的含水量增加。这是因为致孔剂用量增加时, 必然导致孔径和孔体积的增加, 从而导致了吸水量的增加。

表 1 强碱性阴离子交换树脂的含水量

Table 1 The contents of water in the OII-type resins

$V_{\text{致孔剂}}/V_{\text{单体}}$	DVB 的含量(体积比)		
	6%	8%	10%
0.50	75.6	68.6	64.6
0.75	73.9	70.3	69.4
1.00	76.7	75.2	72.6
1.25	78.0	77.4	76.8

2.3 强碱性阴离子交换树脂的交换容量

表 2 和表 3 分别列出了强碱性阴离子交换树脂的全交换量和强碱交换容量。可以看出在致孔剂一定的情况下, 树脂的全交换量和强碱交换容量随交联度的增加而降低, 在交联度为 6%, $V_{\text{致孔剂}}/V_{\text{单体}} = 0.75$ 时, 全交换量和强碱交换量最大。交联度增加, 活性基团比例降低, 与盐酸三甲胺溶液反应时, 溶液溶胀程度下降, 导致了显露的活性基团数下降, 因此交换容量下降^[15]。因此, 控制交联度是控制树脂交换容量的重要手段。DVB 用量一定时, 致孔剂用量的不同对交换容量的影响, 数据波动性大, 规律性不强。

表 2 强碱性阴离子交换树脂的全交换量

Table 2 The whole exchange capacity of the OII-type resin

$V_{\text{致孔剂}}/V_{\text{单体}}$	DVB 的含量(体积比)		
	6%	8%	10%
0.50	3.57	3.69	2.48
0.75	3.74	3.20	3.03
1.00	3.48	3.23	3.18
1.25	3.40	3.37	3.30

表 3 强碱性阴离子交换树脂的强碱交换量

Table 3 The strongly basic exchange capacity of the OII-type resin

$V_{\text{致孔剂}}/V_{\text{单体}}$	DVB 的含量(体积比)		
	6%	8%	10%
0.50	2.48	2.45	1.57
0.75	2.74	2.30	2.20
1.00	2.47	2.32	2.17
1.25	2.48	2.21	2.15

2.4 树脂的热稳定性

离子交换树脂的耐热性表示其在受热时保持其理化性能的能力。强碱阴离子交换树脂受热后的变化主要表现在基团的脱落和强碱基的降解。在一定受热条件下, 部分强碱基团转变为弱碱部分脱落, 因此交换容量和碱性往往同时降低。通常测定离子交换树脂耐热性, 即将待测样品置于一定温度的溶液中, 经规定时间后, 取样测定其各项理化性能的变化状况, 判断它的耐热性^[17-19]。图 2 为合成树脂 (DVB 用量 6%, $V_{\text{致孔剂}}/V_{\text{单体}} = 0.75$)

和 717 树脂(聚苯乙烯系强碱阴离子树脂),在 80 ℃ 水中浸泡不同的时间后交换容量与浸泡时间关系图,可以看出虽然 717 树脂在加热前树脂全交换量不是很高,但是随着时间的延长,全交换量下降变化比较缓慢,而合成树脂未加热时交换量很高,可是全交换量下降相对来说还是快一些,可能是在高温和强碱性条件下,酯基可能水解掉一部分,导致强碱基团的脱落。

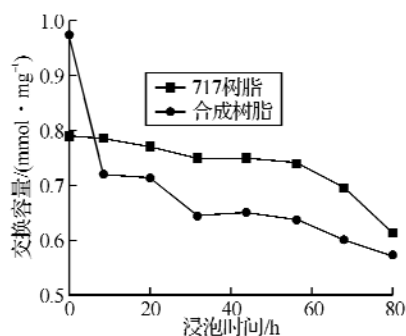


图 2 合成树脂与 717 树脂的交换量在 80 ℃ 水中随时间变化曲线

Fig. 2 Variation in exchange capacity of synthesized and 717 resins with soaking time at 80 ℃

3 结 语

a. 以 DVB 为交联剂以及环己醇和甲苯为混合致孔剂进行悬浮聚合反应制备多孔性 P(GMA-co DVB)共聚物,该多孔性树脂经过盐酸三甲胺季胺反应可制得强碱阴离子交换树脂。

b. 强碱阴离子交换树脂的全交换量、强碱交换容量和含水量在固定致孔剂用量情况下,随交联度的增加而降低。固定交联度时,含水量随致孔剂用量的提高而增大。

c. 与 717 树脂相比,合成的树脂交换容量较高,但热稳定性有待于进一步改善。

参考文献:

- [1] 黄文强. 吸附分离材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 16-32.
- [2] 李文芳, 饶国宣, 袁根梯. 大孔丙烯酸系强碱性阴离子交换树脂[J]. 化学世界, 1986, (2): 59-61.
- [3] 李文芳. 丙烯酸系强碱性阴离子交换树脂[J]. 上海化工, 1988, 13(2): 35-37.
- [4] 金姝嫒, 王其灼, 王克强. 凝胶型丙烯酸系强碱性阴离子交换树脂的结构与性能[J]. 医药工业, 1988, 19(11): 523.
- [5] Bigwood M P, Naples J O. Low-rinse, high-capacity, weakly basic acrylic ion exchange resin [P]. United States Patent: 4788223, 1988-11-29.
- [6] 郑承兰. 碱性阴离子交换树脂[P]. 中国专利: 1166381, 1997-12-03.
- [7] Sinha S, Jayaswal N, Kumar A. Preparation of high capacity weak base poly (methyl methacrylate)-ethylene glycol dimethacrylate copolymer anion exchange resin by modification using No[J]. J Appl polym sci, 2003, 89(7): 1991-1999.
- [8] 彭章华, 王广珠, 崔焕芳, 等. 丙烯酸系强碱性阴离子交换树脂交换容量方法的研究[J]. 电力标准化与计量, 2004, 47(1): 18-22.
- [9] 郭贤权, 孙越, 徐家毅, 等. 大孔交联 GMA 共聚物的合成及其吸附性能研究(II) 对磷的吸附性能[J]. 离子交换与吸附, 1998, 14(2): 117-121.
- [10] Yu Y H, Sun Y. Macroporous poly (glycidyl methacrylate-triallyl isocyanurate-divinylbenzene) matrix as an anion-exchange resin for protein adsorption[J]. Journal of chromatography A, 1999, 855(1): 129-136.
- [11] Nastasovic A, Jovanovic S, Dordevic D, et al. Metal Sorption on macroporous poly (GMA-co-EGDMA) modified with ethylene diamine [J]. Reactive & Functional polymers, 2004, 58(1): 139-147.
- [12] Arica M Y, Yalcin E, Bayramoglu G. Polyethylenimine-grafted and HSA-immobilized poly (GMA-MMA) affinity adsorbents for bilirubin removal [J]. Polym International, 2005, 54(2): 153-160.
- [13] Ma Z Y, Guan Y P, Liu X Q, et al. Covalent immobilization of albumin on micron-sized magnetic poly (methyl methacrylate-divinylbenzene-glycidyl methacrylate) microspheres prepared by modified suspension polymerization [J]. Polym for Adv Techn, 2005, 16: 554-558.
- [14] Hradil J, Svec F. Reactive polymers. 61 Synthesis of strongly basic anion exchange methacrylate resins [J]. Reactive Polym, 1990, 13(1): 43-53.
- [15] Zaidi S A R, Shah G B. Synthesis of strongly basic anion exchange resins based on glycidyl methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate copolymer. Effect of amount and nature of diluent, and the degree of crosslinkage on the resins properties [J]. Macromol Chem Phys, 2000, 201(18): 2760-2764.
- [16] Atia A A. Synthesis of a quaternary amine anion exchange resin and study its adsorption behavior for chromate oxyanions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B137(3): 1049-1055.
- [17] 王广珠, 汪德良, 崔焕芳. 离子交换树脂使用及诊断技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 20-61.

(下转第 68 页)