

编号

密级

内部资料

科研成果报告

256×4强碱性阴离子交换树脂的合成和性能

研

究

北京第五研究所

1978年11月23日

256×4 树脂是以二乙烯苯、苯乙烯、 α -乙烯吡啶为主要原料制备的大孔强碱性阴离子交换树脂。它用于分析、湿法冶金、废水处理等各个方面，具有速度快、交换容量高等特点。

本报告研究了制备低交联大孔白球时，各种分散剂和稳定剂对颗粒形状、大小的影响；致孔剂的用量、树脂的交联度、 α -乙烯吡啶的用量和聚合温度等对树脂的使用性能有程度不同的影响，所以做了最佳条件的选择。

本报告研究了白球季铵化。试验结果表明，碘甲烷是较氯甲烷为好的季铵化试剂。但氯甲烷便宜，来源方便，今后工业生产上可考虑应用。

在各项研究工作的基础上，提出了合成 256×4 强碱性阴离子交换树脂适宜的工艺流程和参数。

目 录

一、前 言

二、原料和规格

三、试验及讨论

1、缩 合

2、 α -乙烯吡啶树脂的制备

3、悬浮聚合

4、季铵化

5、树脂合成条件的选择

四、结 论

五、参考文献

一、前 言

2 5 6 × 4 树脂是由 α -乙烯吡啶、苯乙烯、二乙烯苯及汽油在引发剂作用下，经悬浮聚合制得的乳白色珠状体，再经过季铵化，得到一种含有部分弱碱基团的强碱性阴离子交换树脂。

2 5 6 × 4 树脂具有化学稳定性好，耐辐照等优点。由于它的交联度低，且有一定的大孔，所以交换速度快、淋洗体积较小，适用于金属的回收、纯化、废液的处理等各个方面；在分析化学上也可将它用作分离、提纯的手段。

对于低交联、大孔 α -乙烯吡啶树脂，国外报道较少。至于这类树脂的工业化生产，至今尚未见报道。国内，朱秀昌等人作过一些研究工作〔1〕。我们在研究 2 2 0 树脂的基础上，进一步研究了低交联、大孔强碱阴离子交换树脂的合成和性能。

为了满足×厂提取镭等放射性元素及兄弟研究所等单位的需要，我们研究了 2 5 6 × 4 树脂的合成工艺，以及在各种条件下制备得到的树脂的性能，从而确定树脂合成的最佳条件。

二、原料和规格

- 1、 α -甲基吡啶（含量大于 95%），上海五洲制药厂生产。
- 2、甲醛（含量~38%） 北京化工厂生产。
- 3、氢氧化钠（粒状，三级） 北京化工厂生产。
- 4、次甲基兰 三级 上海新中试剂厂生产。

5、聚乙烯醇 天津有机化工实验厂生产

6、淀 粉 北京化工厂生产

7、四乙烯五胺缩聚液 自制

制备方法如下：称取 1 M (1 8 9 克) 四乙烯五胺，搅拌下徐徐加入 2 8 1.5 克蒸馏水。搅拌混合后，恹恹滴入 (约 3 0 分钟) 1 M (9 2 5 克) 环氧氯丙烷。温度控制在 4 5 ℃ 以下，反应半小时后，成为红色液体，最后在 1 0 0 ℃ 水浴中反应 3 小时，即得可溶性聚合物。

8、高岭土 上海试剂一厂生产

9、皂 土 上海试剂一厂生产

1 0、氯化钠 三级 北京化工厂生产

1 1、氯甲烷 含油量在 5 % 以下，水份在 1 % 以下。

红星化工厂生产

1 2、碘甲烷 二级 北京化工厂生产

1 3、硝酸钠 三级 北京化工厂生产

1 4、硝 酸 三级 北京化工厂生产

1 5、二乙烯苯 二乙基苯在 2 % 以下 天津红卫化工厂生产。

1 6、苯乙烯 含量大于 9 9 % 上海高桥化工厂

1 7、桉胶溶剂油 重蒸， 收集沸程 9 0℃-12 0℃ 之间的馏份

1 8、偶氮二异丁腈 三级 北京化工厂生产

三、 试验及讨论

(一) 缩合, 详见 220 树脂的合成报告〔2〕

(二) α -乙烯吡啶的制备

1、 原理

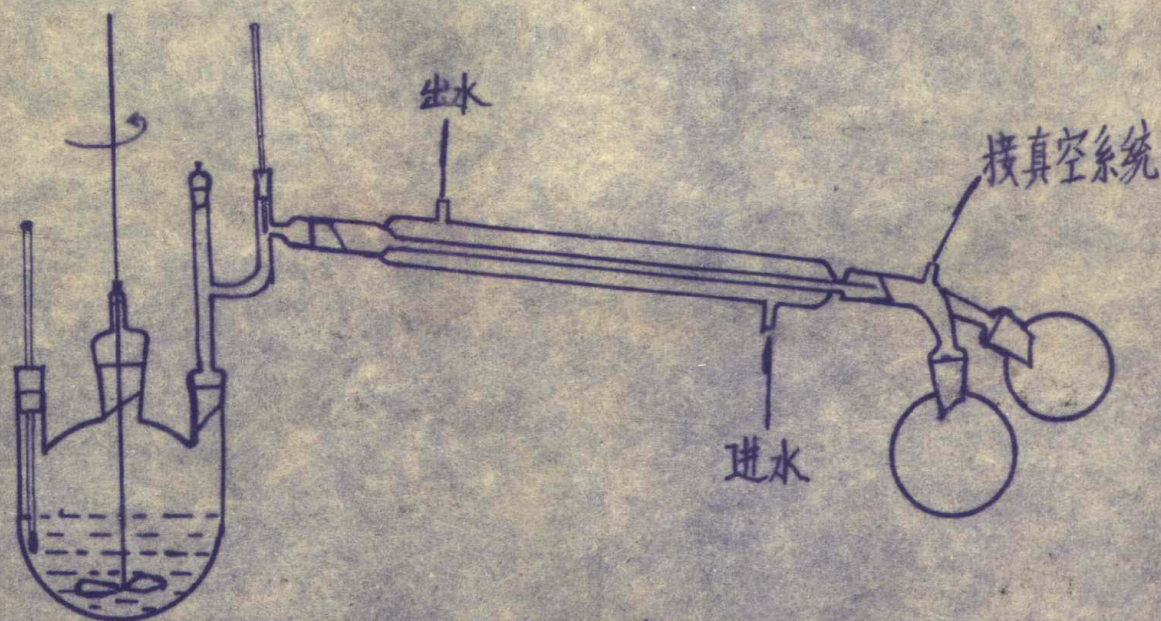
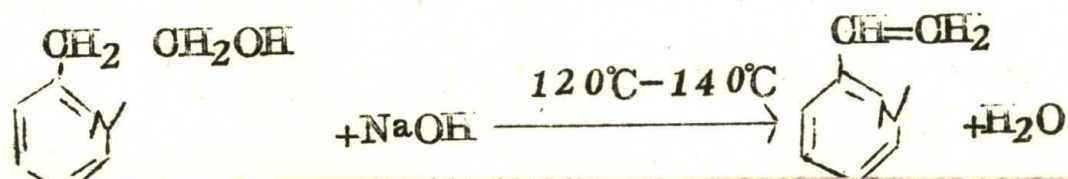


图1 制备2-乙烯吡啶的试验装置

2、 试验

将3080克缩合油、215克固体氢氧化钠放在5升三口瓶中, 按图1装好。加热油浴, 开动搅拌, 用水泵抽真空, 冷凝管通冷却水。待浴温升到120℃, 就恒定此温度。这时, 即有生成的 α -乙烯吡啶和水蒸出。随着反应进行, 三口瓶中液料减少, 产

品 α -乙烯吡啶也逐渐减少时，可逐步升高反应温度。当浴温提高到 140°C ，压力 $20-30$ 毫米汞柱， α -乙烯吡啶明显减少时，反应即可停止（温度再升高时， α -乙烯吡啶仍可蒸出，但釜底物料太粘，增加了排渣的困难）。得到的 α -乙烯吡啶呈一相，称量所得 α -乙烯吡啶约 2195 克左右。取样，进行气体色谱分析。

在常压下，一边搅拌，一边加 1.5 升水，此时反应物料的温度升高，并逐渐形成一黑色的溶液，趁热排渣。

在粗制的 α -乙烯吡啶中，加入 330 克固体氢氧化钠及 5 克次甲基兰，避光，干燥过夜。分去下层的氢氧化钠溶液，倾出上层的 α -乙烯吡啶，放到 2 升克氏蒸馏瓶中，蒸馏。弃去前馏份（大部分为水）。收集 $50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}/10\text{ mm Hg}$ 部分，得 1588 克纯 α -乙烯吡啶。取样、分析（ α -乙烯吡啶含量在 97% 以上）。

3、讨 论

用粗羟乙基吡啶或蒸出的羟乙基吡啶脱水制备 α -乙烯吡啶的比较。

将按一定配比的 α -甲基吡啶和甲醛经釜式或管式缩合得到的反应产物，分出水、甲醛、 α -甲基吡啶及其它低沸物后，可在釜底得到含高沸物的粗羟乙基吡啶。若继续蒸馏可将 α -羟乙基吡啶蒸出，但在釜底形成很难排出的渣，给清理设备工作带来极大的困难。所以不蒸出 α -羟乙基吡啶，用含高沸物及渣的粗羟乙基吡啶

直接脱水，对今后的扩大生产是极有意义的。

表 1、用粗羟乙基吡啶和用蒸出的羟乙基吡啶制备 α -乙烯吡啶的比较

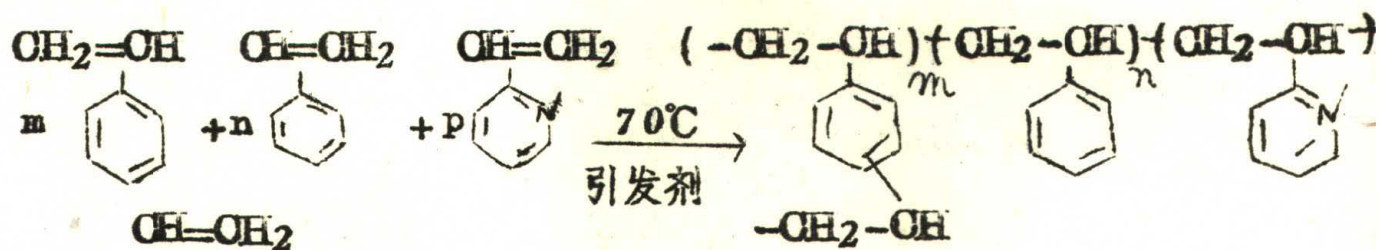
羟乙基吡啶或 粗羟乙基吡啶 重量(克)	氢氧化 钠重量 (克)	脱水温度 ($^{\circ}\text{C}$)	真空度 (毫米 汞柱)	产量粗 (克)	排渣情况
2850 (蒸出羟乙基 吡啶)	250	120-140	20-30	2290	加水，趁热搅拌， 待固液成一相后， 可迅速排出。
3080 (粗羟乙基吡 啶含量74%)	215	120-140	20-30	2195	加水，趁热搅拌， 固液或粘稠液体 较易排出。
3660 (粗羟乙基吡 啶含量74%)	350	120-140	20-30	2439	“
1180 (粗羟乙基吡 啶含量74%)	100	120-140	20-30	796	“

从上表可以看出，用蒸出的 α -羟乙基吡啶脱水制备 α -乙烯吡啶，产率並沒有显著增加，排渣有一些改善。但采用不蒸出的粗羟乙基吡啶直接脱水制备 α -乙烯吡啶，排渣和清洗釜时也没有遇到很大困难。所以在生产时，不把 α -羟乙基吡啶蒸出。

从表 1 也可以看出，脱水时增加氢氧化钠用量，不起明显作用。为了降低氢氧化钠消耗，它的用量为粗羟乙基吡啶重量的 8%。

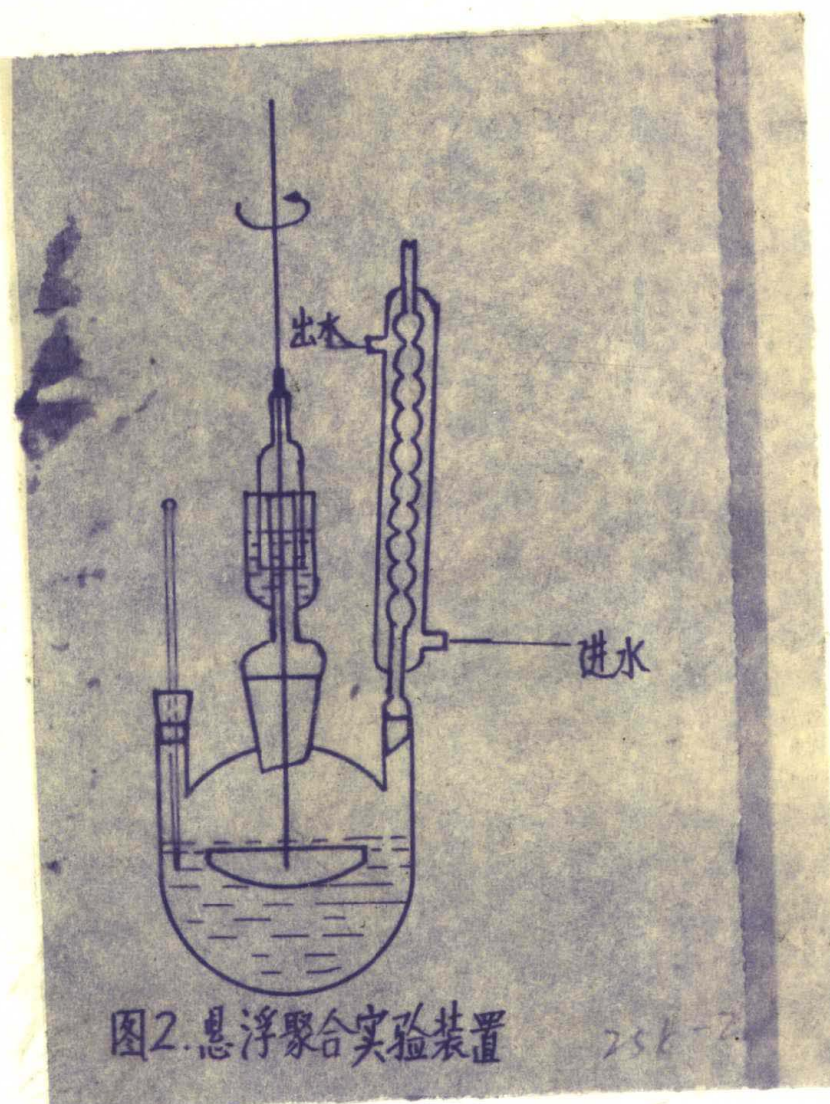
(三) 悬浮聚合

1. 反应式



2. 试 验

试验装置如图 2 所示。按下列步骤操作，进行悬浮聚合。



(1)油相配制

将300克 α -乙烯吡啶，55克二乙烯苯和145克苯乙烯放在一起搅匀。再加入5克偶氮二异丁腈搅拌，直到引发剂完全溶解后，加入194毫升汽油，再搅拌均匀。

(2)水相的配制

在5升三口瓶中，加入1995毫升蒸馏水。再加入147克氯化钠，搅拌，使氯化钠全部溶解。再升温到50℃，保持此温度。最后加入适量的分散剂。

(3)高岭土(或皂土)悬浮液：将60克高岭土(或皂土)放在200毫升水中，搅拌，使高岭土呈悬浮液。

(4)将配好的油相加入到予热至50℃的水相中。开动搅拌马达，调节搅拌速度，以获得所需大小的珠体。待珠体稳定后，加入高岭土(或皂土)悬浮液。然后升温到68℃，控制温度在68℃±2℃。经过40-60分钟后，珠体已经定形，不再互相粘结。然后升温到80℃，固化15小时。

(5)将固化好的珠体，用100目筛网进行过滤，除去高岭土(或皂土)。用热水洗去表面的分散剂。

(6)用水蒸汽吹去珠体中的汽油；或将珠体放在水中煮沸5小时，除去汽油。

(7)将除去汽油后的珠体烘干、筛分，分别收集40-80目，

30目—70目之间的合格颗粒，待下一步进行季铵化反应。

3、讨 论

(1)分散剂、稳定剂与珠体的稳定性

在研究悬浮聚合过程中发现珠体容易互相粘结，因此只有选择适当的分散剂和稳定剂才能得到规整的珠体。我们选择的分散剂有：聚乙烯醇、四乙烯五胺缩聚液、淀粉等。选择的稳定剂有皂土、高岭土等。试验是在500毫升三口瓶中进行的。试验结果见表2。

用聚乙烯醇作分散剂，如果不加高岭土作稳定剂，在连续搅拌情况下，也不能得到互不粘结的小球。加了高岭土作稳定剂，在连续搅拌情况下，能得到大部分互不粘结的小球，但仍有粘结现象。

以淀粉或四乙烯五胺缩聚液作分散剂，高岭土作稳定剂，能得到较好的圆球。这是由于淀粉或四乙烯五胺缩聚物与高岭土在珠体表面形成双重保护膜，从而充分防止珠体的合併。但用四乙烯五胺作分散剂时，即使用水充分洗涤固化后的白球，得到的球仍带淡红色。且四乙烯五胺缩聚液是要新配制的，否则分散能力大大下降。为了比较分散剂的分散能力，我们将有机相放在不加高岭土的各种水相中进行搅拌。成球状后，停止搅拌。观察其分散和合併情况。结果见表3。

表 2、不同分散剂和稳定剂对悬浮聚合的影响

有机相组成	水 相 组 成		聚合温度 (℃)	搅 拌 情 况	形 成 珠 体 情 况	
	水和氯化钠 用量	分散剂种类和用量 稳定剂种类和用量				
α-乙烯吡啶 3 0 克	水 180毫升	1.5 克四乙烯 五胺缩聚液。	3 6 克高岭土	6 8 ± 2	加高岭土后 2 0 分 钟， 仃止搅拌。	球不粘结。球园且光滑， 略带粉红色。
苯 乙 烯 1 5 克	氯化钠： 1 8 克	聚乙 烯 醇， 用量为 水相体积的 0.2 %	"	"	刚开始， 球能很好分散。随着聚合进行， 球互相粘结， 得到大部分为粘结的球。	
二 乙 烯 苯 5 克		淀粉， 用量为 3 6 克。	"	"	得到的球较园， 且不粘结不带颜色。	
偏氮二异丁 腈 0.5 克		1.5克四乙烯五胺 缩聚液	3 6 克皂土	"	加皂土后 2 0 分钟 仃止搅拌。	刚开始能使球体很好分散。 仃搅拌后， 聚合开始即互相 粘结 最后得到块状聚合物。
汽油(120#) 2 0 毫升		聚乙 烯 醇， 用量为 水相体积的 0.1 %	3 6 克高岭土	"	聚合过程连续搅 拌	有少量小球互相粘结。 並有少量不规则形状的聚合物
		"	/	"	"	有部分球互相粘结
		"	/	"	"	有部分球互相粘结

表3、各种分散剂的分散情况

有机相组成	水 相 组 成		珠 体 分 散 和 合 併 情 况
	水和氯化钠用量 (克)	分散剂种类和用量 (克)	
α-乙烯吡啶 30克	水: 180毫升 氯化钠: 18克	聚乙烯醇, 用量为水 相体积的0.2%	将有机相加入水相后, 在一定速度下搅拌 30分钟, 珠体能很好分散。停止搅拌后 20分钟, 才合併成一相。
苯乙烯 15克		淀粉, 用量为36克	将有机相加入水相后, 在较快的速度下搅 拌30分钟, 珠体能很好分散。停止搅拌 2分钟内, 即合併成一相。
偶氮二异丁脂 0.5克		四乙烯五胺缩聚液 (新配制) 用量为单体积量的3%	将有机相加入水相后, 在较快的速度下, 搅拌30分钟, 珠体能分散。停止搅拌2 分钟内, 即合併成一相
汽油 20毫升		四乙烯五胺缩聚液 (已放置2天) 用量为单体积量的3%	将有机相加入水相后, 在可能快的速度下 搅拌, 有机相分散不成珠体。

分散剂单独使用时，聚乙烯醇的分散能力较强；而四乙烯五胺缩聚液新配制的较放置一段时间分散能力要好。为了满足聚合过程的要求，我们选择分散剂为淀粉，稳定剂为高岭土。

在工业生产时，必须使用适量的淀粉和高岭土，以做到经济，而白球又有较高的收率。所以我们采用同一配比的有机相，放在配比不同的水相中进行悬浮聚合。然后洗涤、烘干、筛分、称重。试验结果列于表4。

表4、淀粉用量对悬浮聚合的影响

有机相组成		α -乙烯吡啶：30克，偶氮二异丁腈：0.5克 苯乙烯：15克，120# 溶剂油：20毫升 二乙烯苯：5克			
水相组成	水(毫升)	180	180	180	180
	氯化钠(克)	18	18	18	18
	高岭土(克)	36	36	36	36
	淀粉(克)	3.6	1	0.5	0.25
各筛分百分比	>18目	14.3	22.1	3.5	8.0
	18目~40目	38.9	61.2	35.6	22.3
	40目~85目	34.0	16.3	57.5	67.3
	<85目	12.8	0.4	3.4	2.4

从上表可以看出，淀粉用量为单体总重量的 0.5%—1% 较为合适。

(2) 大孔珠体与漂浮物的分离

在进行悬浮聚合过程中，珠体刚开始交联时，汽油尚未析出。进一步交联时，汽油即析出，並有一部分排出珠体外。这些排出的汽油珠，带出一部分单体和低聚物，它继续聚合成各种形状的疏松结构的聚合物（即为漂浮物）。它的堆比重较合格珠体小（见表 5），必须在季铵化前，将这些漂浮物去掉，以免影响成品树脂的各种性能。

表 5、大孔珠体与漂浮物在甲醇中的堆比重*（克/毫升）

合格大孔树脂的堆比重（克/毫升）	漂浮物的堆比重（克/毫升）
0.26	0.22

* 称取 5 克干树脂，放在 25 毫升精密量筒中，再加入甲醇浸泡。放置过夜，读出体积 V 。堆比重为 $\frac{5}{V}$ （克/毫升）。

从上表可知，漂浮物的堆比重较小，所以制成的树脂成品，有一部份漂浮在水面上，这就影响了树脂的使用。

分离漂浮物的方法，随悬浮聚合的条件而异。如果用聚乙烯醇作分散剂，高岭土作稳定剂，由于交联引起体积收缩而析出的含有单体的汽油，它们继续聚合时，不断合併，产生的漂浮物大小分布较宽。此时，可在制成白球后，用漂洗方法，漂去漂浮物，用沸卷

干燥器干燥白球时，也能吹去一部分漂浮物。如果用四乙烯五胺缩聚液或淀粉作分散剂，高岭土作稳定剂，则漂浮物大部分是小颗粒，只要在干燥后筛去粉末状的颗粒就可以了。

(3) 聚合温度与树脂性能的关系

制备大孔树脂，控制一定的聚合温度是十分重要的。因为聚合温度影响聚合物与汽油的相分离，直接影响到珠体中的孔结构。所以进行了聚合温度对树脂性能影响的试验。结果列于表6。

表6、聚合温度对珠体中孔结构的形响

聚合温度	珠体凝胶化时间(小时)	聚合情况	珠体情况
60℃-65℃		4~5小时后，取样。油珠仍能聚集成大油珠	
66℃ 3小时 70℃ 1小时		66℃聚合3小时，珠体没有凝胶化。升温到70℃，1小时后珠体交联凝胶化。	透明
67℃-70℃	2小时左右		乳白色半透明园球
70℃±1℃	1小时		白色不透明的园球

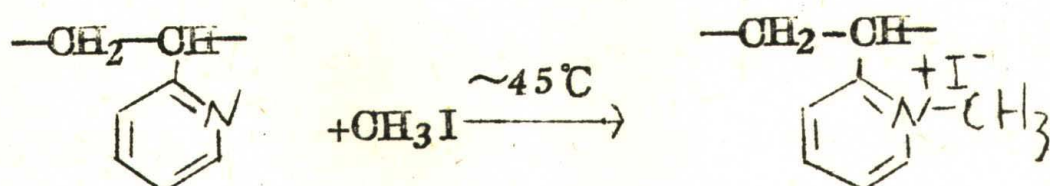
一般聚合温度控制在 $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，能得到白色不透明的珠体。而温度低，得到的却是半透明或透明的固体。从光穿过物质的一般规律，我们估计，透明珠体是无孔的；不透明是大孔的，半透明是

• 15 •

微孔的。对于孔的形成过程，以及它对树脂性能的影响有待于作深入的研究。

(四) 季铵化

1、反应式



2、试验

试验装置如图3所示。操作步骤如下：

