

新型两性吸附树脂 PSN 的合成

周永华 钟宏 曹智

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要:以苯胺、浓硫酸、苯酚和甲醛为原料,经磺化、预聚、交联三步反应制得两性吸附树脂 PSN。考察了反应物配比、反应温度、反应时间和催化剂对各步反应的影响,得到最佳反应条件:苯胺和浓硫酸在 185 ~ 190℃ 磺化 5 h,产率可达 75.7%,未纯化产物可直接与甲醛在硫酸催化下进行预缩聚。通过改变反应物的用量,可制备具有不同阴、阳离子功能团比值的树脂。

关键词:两性树脂;吸附剂;合成

中图分类号:TQ323.1

文献标识码:A

Preparation of amphoteric adsorbent PSN

ZHOU Yong-hua, ZHONG Hong, CAO Zhi

(Chemical and Chemical Engineering College, Central South University, Changsha 410083, China)

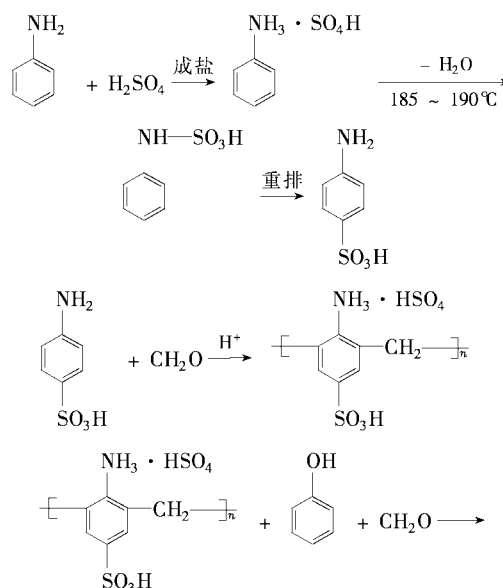
Abstract: PSN resin was prepared by sulfonation, first-step polycondensation and cross-linking from aniline, phenol, formaldehyde and concentrated sulfuric acid. The effects from reactants ratio, reaction temperature, time and catalyst to every step of the preparation are studied. The results show that the optimal condition is follows: aniline and concentrated sulfuric acid react at 185 - 190℃ for 5 h with 75.7% sulfonation yield, and unpurified sulfonation products can polycondensate with formaldehyde with sulfuric acid as catalyst. The ratio of reactants can control the resins with different numbers of anionic and cationic groups.

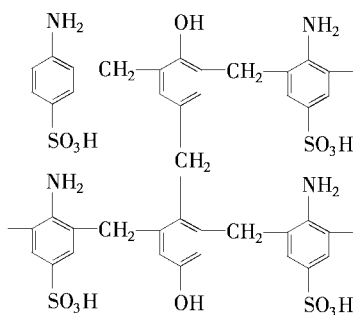
Key words: amphoteric resin; adsorbent; synthesis

近年来,吸附分离技术在化工、冶金等领域获得广泛应用,高分子吸附剂作为一种新型高效分离功能材料发展十分迅速。在无机电解质废水吸附剂研究方面,两性吸附树脂的合成^[1,2]、吸附性能^[3]的研究不断深入。蛇笼树脂^[4]是国内外研究较多的一种两性吸附树脂,其内部酸碱功能基配对,以内盐形式存在,由于本身柔性链的链段运动,影响了内盐结构的稳定,从而限制了对无机电解质的吸附容量。笔者以蛇笼树脂及其他两性树脂的合成研究为基础,结合冶金行业 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 废水处理的要求,应用高分子设计方法及聚合理论,设计并合成了内盐结构稳定、功能基距离一定的两性吸附树脂 PSN。

1 实验部分

1.1 主要化学反应式





1.2 实验方法

1.2.1 对氨基苯磺酸的合成^[5]

苯胺磺化反应在有回流及搅拌装置的三口烧瓶中进行。把一定量苯胺逐滴加入 50 g 浓硫酸中,升温至 185 ~ 190℃,反应 5 h,冷至室温,倾入冷水中,过滤烘干,得灰白色固体。

1.2.2 对氨基苯磺酸与甲醛的预缩聚

把 16 g 对氨基苯磺酸加入三口烧瓶中,加入一定量 98% 浓硫酸,搅拌,逐滴加入一定量 34% 甲醛溶液,升温,反应一段时间,得棕红色黏稠液体。

1.2.3 树脂交联反应

向 1.2.2 所制预聚物中加入一定量苯酚,搅拌 30 ~ 50 min,逐滴加入一定量质量分数 34% 的甲醛溶液,升温,反应至凝胶点,取出树脂,真空脱水 5 h,得棕色松香状树脂。

1.2.4 树脂后处理

将树脂粉碎至 1 ~ 2 mm 粒径的颗粒,用蒸馏水洗去游离酸,至树脂 pH 值不变,40℃ 烘干,密封保存待用。

1.2.5 树脂的表征

表 1 红外光谱吸收峰与基团对应关系表

基团	波数/cm ⁻¹
苯环	1662.85, 1593.40, 1508.53
-NH ₂ , -OH	3354.64, 3011.26, 1593, 1032
-CH ₂ -	760.05
苯环 1,3,5 取代	829.50
-SO ₃ H	1170

由表 1 可知,树脂吸附作用的功能基—SO₃H、—NH₂、—OH 基团及树脂交联骨架在红外光谱中得到体现,1 335 ~ 1 250 cm⁻¹ 无 C—N 伸缩振动峰,说明—NH₂ 与—SO₃H 成盐。

树脂热重分析结果表明,树脂在氧化氛围中,27.5 ~ 62℃ 失重 17.57%,主要是结合水和吸附水;62 ~ 276℃ 没有失重,树脂热稳定性良好,无降解发

生;276 ~ 401.7℃ 失重 23.79%,是—SO₃H、—NH₂ 发生分解,以 SO₂、N₂ 形式挥发;455.9 ~ 529.7℃ 失重 51.37%,是碳化结果所致。

2 结果与讨论

2.1 预聚物的合成条件

对氨基苯磺酸预聚物黏度的大小,反应了预聚物聚合度的高低。黏度大,聚合度高,利于第三步反应树脂的合成及强度的增大,因此制得黏度较大的预聚物是合成树脂的关键步骤。甲醛与对氨基苯磺酸的摩尔比、反应温度、催化剂用量、助交联剂的加入都对预聚物的黏度产生影响,如图 1 至 4 图所示。

由图 1 知,甲醛用量较低时,线型预聚物黏度大,当 $n(\text{甲醛}):n(\text{对氨基苯磺酸})$ 大于 1.1 时,预聚物黏度下降,即聚合度降低。因为过量的甲醛会与对氨基苯磺酸反应生成聚合度很小的短链预聚物,抑制了缩聚反应的进行,所以取二者摩尔比为 1.1。

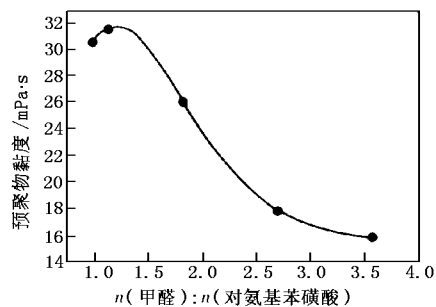


图 1 甲醛用量对预聚物黏度的影响

由图 2 知,预聚反应符合缩聚反应的一般规律,即温度增大,聚合物黏度增大。因此确定反应温度为回馏温度,经测定为 110℃。

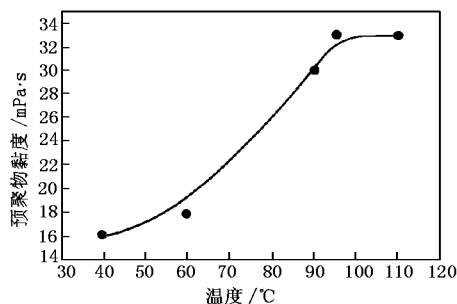


图 2 温度对预聚物黏度的影响

由图 3 知,对氨基苯磺酸与甲醛在浓硫酸作催化剂时,可发生缩聚反应,生成线型聚合物,而且催

化剂用量有一最佳范围。浓硫酸提供 H^+ , 使甲醛生成正离子 $^+CH_2OH$ 。浓硫酸不仅起催化作用, 而且可保护氨基, 因为对氨基苯磺酸与甲醛在中性或碱性条件下, 在氨基位置发生聚合; 当有强酸存在时, 氨基与强酸成盐, 氨基邻位苯环氢与甲醛缩聚。

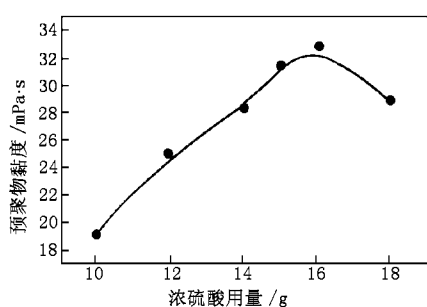


图 3 催化剂用量对预聚物黏度的影响

由图 4 知, 苯胺的加入, 明显提高了线型聚合物的黏度。苯胺量越多, 预聚物黏度越大。对氨基苯磺酸在硫酸催化下与甲醛的缩聚反应, 虽然对氨基苯磺酸有两个活性点, 但由于 $-NH_2$ 与 $-SO_3H$ 的空间位阻效应, 缩聚反应不易进行。苯胺有 3 个活性点, 作为助交联剂, 参与缩聚反应, 把对氨基苯磺酸更有效地连接起来, 从而增大了预聚物黏度。因为引入 $-NH_2$, 苯胺量不宜过大, 否则会造成树脂的阴、阳功能基化学计量平衡程度下降。

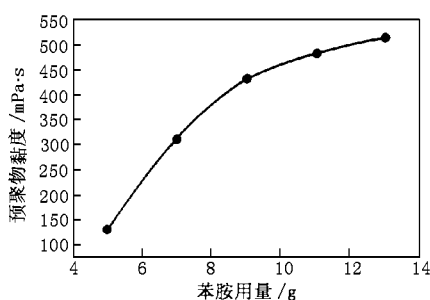


图 4 苯胺用量对预聚物黏度的影响

2.2 树脂交联反应条件

交联剂苯酚、甲醛用量会影响树脂交联度的大小, 从而影响树脂的色泽、弹性大小。如表 2、表 3 所示。

由表 2 可知, 苯酚量过少, 则线型预聚物无法交联成立体网状结构的树脂; 苯酚用量增加, 树脂颜色变浅, 弹性降低, 因为未反应单体被包裹于凝胶内, 增加了脆性。苯酚与苯胺都有 3 个活性点, 起到使

树脂交联成立体结构的作用。实验证明, 苯酚与第二步预聚时所加苯胺量与磺化物摩尔比为 1.0~1.5 时, 树脂弹性较大。

表 2 苯酚量对树脂物性的影响

$n(\text{苯酚}):n(\text{磺化物})$	树脂色泽	树脂弹性
1:1	土黄	渣状
2:3	鲜红	松香状
1:2	鲜红	弹性胶
1:3	棕红	软粘胶
1:4	棕红	浆状物, 不成凝胶

由表 3 可知, 甲醛量增加, 树脂颜色变浅, 弹性变大。当甲醛与苯酚摩尔比低于 1, 不能聚合成树脂; 当 $n(\text{甲醛}):n(\text{苯酚}) \geq 1.5$, 才可以交联成树脂。过量的甲醛使树脂迅速固化成块状, 难以取出。因此适宜的甲醛用量为苯酚量的 1.5~2 倍。

表 3 甲醛量对树脂物性的影响

$n(\text{甲醛}):n(\text{苯酚})$	树脂色泽	树脂弹性
1:1	棕红	浆状, 不成凝胶
3:2	暗红	弹性胶
2:1	鲜红	松香状
3:1	鲜红	坚硬块状物

2.3 树脂制备条件优化

苯胺磺化合成对氨基苯磺酸, 磺化产率在 70%~75%, 产物中有剩余硫酸和苯胺, 恰好可以作对氨基苯磺酸预缩聚的催化剂和交联剂。因此第一步磺化产物不经纯化, 直接加甲醛缩聚, 可以节约硫酸、苯胺用量, 同时也省去了纯化步骤。

从前面分析可知, 苯胺磺化制对氨基苯磺酸磺化产率已知, 一定的投料比对应一定的磺化产率, 即剩余苯胺与浓硫酸的量可知。剩余苯胺在起助交联作用的同时, 也向树脂中引入 $-NH_2$ 。因此为保证树脂中阴、阳功能基的平衡, 需按计算加入等量的苯酚, 即等量的 $-OH$ 与之平衡。从 2.2 实验结果可知, 交联成弹性较大的树脂, 所需苯酚为一定值。因此不同苯胺与浓硫酸摩尔比制备成的树脂中, 阴、阳功能基团比例不一定为 1:1。

3 结论

在已有两性树脂研究基础上, 结合硫酸铵废水
(下转第 38 页)

辆的配套件);排放测试设备, MEXA-324F 便携式排放仪,佛山仪器厂;负荷、转速测试设备, HOE1 型测试仪,南通市启东测试设备厂。

1.3 试验所用 LPG 的生产流程及其性质

试验中所采用的 LPG 是由上炼厂催化裂化和催化重整所产丙烷、丁烷气,经过调合所生产的车用 LPG,其性质见表 1(该表同时列出了参比燃料——进口 LPG 的性质),生产流程见图 1。

表 1 上海炼油厂生产的 LPG 成分分析 %

组分	上炼厂车用 LPG				参比燃料 (进口 LPG)	
	LPG 中丙烷体积分数/%				华能 (中东)	华能 (韩国)
	> 90	50 ~ 90	10 ~ 50	< 10		
空气 + 甲烷	0.21				0.25	
乙烷	0.13				0.72	
乙烷 + 乙稀					1.42	
丙烷	99.03	64.28	24.39	0.07	70.45	74.91
环丙烷	4.12				0.34	
丙烯					7.87	
异丁烷	16.67	16.21	11.27	10.02	10.02	7.55
丁烷	0.79	1.00	59.01	13.89	18.64	15.60
丁烯	0.03	5.21	—	15.39	0.17	0.19
异丁烯	0.02	6.65		28.25		
反丁烯	1.41				22.92	
顺丁烯	0.33				0.002	
1,3-丁二烯	0.11				0.03	
戊烷					0.02	

注:以上数据均为体积分数。

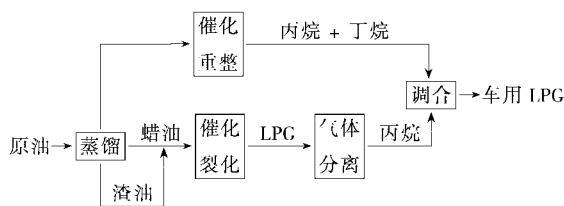


图 1 车用 LPG 生产流程

(上接第 36 页)

处理的要求,设计并合成出一种新型两性吸附树脂 PSN。热重分析及红外光谱结果表明,树脂热稳定性良好,特征官能团—NH₂、—SO₃H 以内盐形式存在。

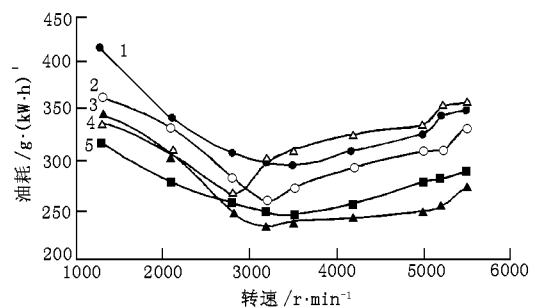
苯胺与浓硫酸在 185 ~ 190℃ 磺化 5 h,磺化产率可达 75.7%,产物无需纯化就与甲醛在硫酸催化下进行预缩聚反应,磺化残余的苯胺可显著增大预聚物的分子质量,与苯酚交联得强度较大的树脂。通过改变苯胺、浓硫酸、苯酚用量,可制备具有不同阴、阳离子功能基团比值的树脂。

2 结果与讨论

2.1 LPG 对化油器发动机燃料消耗的影响

对市售 90# 无铅汽油、进口 LPG 以及上炼厂提供的不同丙烷和丁烷比例的 LPG 进行化油器发动机台架试验,测量出化油器发动机全负荷下的燃料消耗曲线,如图 2 所示。

从图 2 可以看出,不同燃料在化油器发动机上的消耗差别较大。上炼厂生产的车用 LPG 气耗明显低于汽油。这是因为液化石油气容易与空气形成良好的混合气,能充分燃烧,在相同的转速下,气耗明显低于汽油。在转速较低时,C₃-90% (指丙烷体积分数为 90% 的 LPG,下同)由于其丙烷含量高,容易与空气形成良好的混合气,能充分燃烧,但热值较低,动力性能较差。而 C₃-25% 和 C₃-10% 由于汽化困难,燃烧情况恶化,气耗较高。C₃-75% 无论在低转速还是在高转速情况下,均表现出良好的气耗性能,特别是在转速较高时,由于具有良好的气化性能,能与空气良好混合,燃烧较充分,在所试验的燃料中,表现出良好的消耗性。



1—汽油;2—C₃-10%;3—C₃-75%;
4—C₃-25%;5—C₃-90%

图 2 不同燃料在化油器发动机上
燃料消耗的比较

参考文献

- [1] 朱常琰,吴世华,李连荣,等.两性蛇笼树脂的合成研究[J].南开大学学报,1996,29(2):72~77
- [2] 徐和德.两性树脂的合成、结构和性能[J].离子交换与吸附,1995,11(5):441~446
- [3] 何炳林,黄文强.离子交换与吸附树脂[M].上海:科技教育出版社,1992.78~79
- [4] Hatch M J, Dillon J A, Smith H B, et al. Preparation and use of snake-cage polyelectrolytes[J]. Ind Chem,1957,49(11):1812
- [5] 樊能廷.有机合成事典[M].北京:北京理工大学出版社,1992.