

# 苯乙烯型阳离子交换树脂的 制备及其对降低固原市自来水硬度的研究

邸宏伟, 马 贵, 周生学, 李小玲

(宁夏师范学院化学与化学工程学院, 宁夏 固原 756000)

**摘 要:**以苯乙烯为聚合单体,二乙烯基苯为共聚单体,采用悬浮聚合法制备苯乙烯-二乙烯基苯共聚珠体,然后用浓硫酸磺化制得阳离子交换树脂。傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析表明,成功制备了阳离子交换树脂。试验用 NaOH 标准溶液滴定浸泡过离子交换树脂的 NaCl 溶液的方法测定交换容量的大小为 4.50 mmol/g。以宁夏固原市自来水为研究对象,用制备的苯乙烯型阳离子交换树脂对其进行软化,采用 EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)滴定法测量自来水浸泡阳离子交换树脂前后硬度的变化,结果表明,制备的离子交换树脂交换性能良好,降低了固原市自来水的硬度。

**关键词:**离子交换树脂;苯乙烯;共聚物;交换容量

**中图分类号:**TU375

**文献标志码:**A

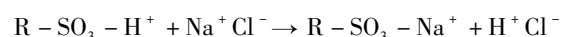
## 引 言

离子交换树脂是指在交联聚合物结构中含有离子交换基团的功能高分子材料<sup>[1]</sup>。根据交联聚合物的品种不同,离子交换树脂可分为苯乙烯型、丙烯酸型、酚醛型、环氧型、乙烯吡啶型、脲醛型、氯乙烯型等;按树脂形态的不同可分为凝胶型和大孔型两类;此外,根据离子交换树脂所含官能团的性质又可分为强酸、弱酸、强碱、弱碱、酸碱两性、螯合、氧化还原型等 7 类;按用途可分为水处理用树脂、药用树脂、催化用树脂、脱色用树脂、分析用树脂以及核子级树脂等<sup>[2]</sup>。苯乙烯型阳离子交换树脂在工业水处理、离子配合、工业催化等领域具有广泛的用途<sup>[3-4]</sup>。

目前家庭饮用水主要是烧开的自来水及接饮水机的桶装水。但是自来水烧开后,依然无法去除水垢、重金属、挥发性物质及细菌尸体等污染,接饮水机的桶装水,成本高、有效期短、更易受二次污染,所以必须要想

一种办法让生活用水达到生饮标准,而且成本相对较低。那么目前最常用的方法就是用离子交换树脂来达到硬水软化<sup>[5-6]</sup>。随着现代有机合成工业技术的迅速发展,人们研制了许多性能优良的离子交换树脂,并开发了多种新的应用方法,在许多行业特别是高新科技产业和科研领域中广泛应用,像水处理、食品工业、制药行业、合成化学和石油化学工业、环境保护等。目前以离子交换树脂为基础的多种新技术,如色谱分离法、离子排斥法、电渗析法等,各具独特的功能,可以进行各种特殊的工作,是其它方法难以做到的。

离子交换树脂是具有体形网状结构的高分子,它在溶剂中不能溶解,但能与溶液中的离子起交换反应。离子交换树脂可与溶液中的离子交换:



式中 R 代表树脂母体。最常见的树脂母体是苯乙烯和二乙烯苯的共聚物。本实验先用悬浮聚合法<sup>[7]</sup>制取苯乙烯和二乙烯苯共聚珠体(白球),然后用浓硫酸磺

收稿日期:2012-11-20

基金项目:宁夏师范学院科学研究项目(QN2010006);宁夏自然科学基金项目(NZ12226);宁夏高等学校科学研究项目(2011263);宁夏师范学院创新团队子项目(zy201208)

作者简介:邸宏伟(1976-),男,黑龙江牡丹江人,助教,硕士,主要从事功能高分子材料方面的研究,(E-mail)dihongweixs@163.com

化成离子交换树脂。共聚珠体的制备是以苯乙烯和二乙烯苯为单体,过氧化二苯甲酰为引发剂,珠体的粒度主要取决于搅拌速度,其次与分散剂的种类和用量,水相和单体相的比例以及具体操作等因素有关。为了使磺化反应深入白球内部,采用二氯乙烷作溶胀剂,它只会使白球充分溶胀而不会与浓硫酸起反应。离子交换树脂的性能指标中最重要的一项是交换容量<sup>[8]</sup>,用来表征离子交换能力的大小,有两种表示方法:一种是每克干树脂交换离子的毫摩尔数,称为重量交换容量,单位毫摩尔/克;另一种是每毫升湿树脂交换离子的毫摩尔数,称为体积交换容量,单位是毫摩尔/毫升。通常是球形颗粒物也有一些制成纤维状或粉状。离子交换树脂化学性质很稳定,在正常情况下有较长的使用寿命。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

苯乙烯(上海晶纯试剂有限公司,分析纯);浓硫酸(西安化学试剂厂,分析纯);二乙烯基苯(上海晶纯试剂有限公司,分析纯);二氯乙烷(国药集团,分析纯);明胶(上海晶纯试剂有限公司,分析纯);次甲基蓝(上海晶纯试剂有限公司,分析纯);酚酞指示剂,(国药集团,分析纯);甲基橙指示剂(国药集团,分析纯);过氧化二苯甲酰(国药集团,分析纯);氢氧化钠(国药集团,分析纯);EDTA(国药集团,分析纯);三乙醇胺(国药集团,分析纯);铬黑 T 指示剂(国药集团,分析纯)。

### 1.2 实验仪器

电子天平(YP202N 型,上海精科仪器有限公司);鼓风烘箱(WE202 型,上海精科仪器有限公司);恒温水浴锅(XMTD-204,常州诺基仪器有限公司);傅里叶变换红外光谱仪(WQF-510 型,北京瑞利公司);焦热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,陕西康泰生物科技有限公司);高速台式离心机(TGL-16B 型,上海龙捷仪器设备有限公司)。

### 1.3 离子交换树脂的制备

#### 1.3.1 苯乙烯的蒸馏

量取 180 mL 的苯乙烯倒入三口烧瓶中,加入沸石,利用减压蒸馏装置进行蒸馏,在温度到达 55 ℃ 时收集产物。

#### 1.3.2 苯乙烯—二乙烯基苯微球的制备

配置 21 g 苯乙烯、4 g 二乙烯基苯和 0.25 g 过氧化二苯甲酰混合液。

在 500 mL 的三口烧瓶中加入 100 mL 去离子水,加热至 50 ℃,在电动搅拌下加入 1.5 g 明胶溶液、次甲基

蓝溶液 1 mL,体系呈蓝色,混合均匀后,将预先配好的 21 g 苯乙烯、4 g 二乙烯基苯和 0.25 g 过氧化二苯甲酰混合液全部倒入三口烧瓶中,升温至 80 ℃,电动搅拌速度 1000 rpm,保温反应 2 h。再升温至 90 ℃,保温反应 2 h,直至反应体系的淡蓝色褪去,停止加热降温,电动搅拌冷却至室温。

将冷却后的物质放入离心管里,用离心机在 2000 rpm 下离心,并用 80 ℃ 左右的热开水淋洗并离心分离两遍,再用冷水洗涤并离心分离两遍,离心后将底部产物放于培养皿中称重后再放入鼓风烘箱,在 80 ℃ 下去水干燥至恒重,称量得到的白球为 23.31 g,然后放于干燥器中密闭储存。

#### 1.3.3 苯乙烯—二乙烯基苯微球的磺化

在 500 mL 三口烧瓶里依次加入干燥的苯乙烯—二乙烯基苯微球 20 g、二氯乙烷 60 mL,静置溶胀 5 h,再加入 95% 的硫酸 100 mL,开动电动搅拌 500 rpm,升温至 80 ℃,保温反应 4 h,停止加热降温,电动搅拌冷却至室温,产物倒入烧杯,加入 300 mL 冷水,缓慢摇晃,除去上面的酸液,再用自来水洗涤数遍,直至上层水的 pH = 3 为止。将树脂转入 250 mL 烧杯中,缓慢加入 100 mL 的 10% 氢氧化钠水溶液,用玻璃棒搅拌 30 min 左右,以充分抽提珠子内部的酸,倒去上层的氢氧化钠水溶液,再用 40 mL 丙酮浸泡两次,以抽提其中的二氯乙烷,最后用大量去离子水洗涤数遍直至中性,得到淡黄色的离子交换树脂。将所得树脂放于培养皿再放进鼓风烘箱,在 80 ℃ 下干燥至恒重,并放于干燥器中密闭储存。

### 1.4 离子交换树脂的表征

#### 1.4.1 树脂的红外光谱分析

采用瑞利公司型号为 WQF-510 的傅里叶变换红外光谱仪,采用 HATR(全反射)方法研究树脂的化学结构,光谱范围:7500~3700 /cm,分辨率:优于 0.2 /cm 透过率精度:优于 0.1% T,信噪比:高于 3600:1。

#### 1.4.2 树脂水分的测定

称量 2.56 g 左右的湿离子交换树脂放入称量瓶中,放在 105 ℃ 烘箱中烘 2 h,取出放入干燥器冷却至室温,再称重。

$$Q \times \% = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times \% \quad (1)$$

其中,  $Q$  是含水率;  $M_1$  是干燥前树脂重量(g);  $M_2$  是干燥后树脂重量(g)。

#### 1.4.3 树脂交换容量的测定

取 5 g 干燥的离子交换树脂,放入 250 mL 烧杯中,加入 1 mol/L 的盐酸溶液,搅拌 5 min 左右,倒去上层的

盐酸溶液,用去离子水洗涤3遍,再分别用1 mol/L的NaOH溶液和1 mol/L的盐酸溶液依次洗涤。

将树脂倒入布氏漏斗,用100 mL的1 mol/L的盐酸溶液淋洗。然后,将树脂转入250 mL烧杯中,用去离子水洗涤,然后转入离心管中,反复离心洗涤,直至洗液对甲基橙指示剂呈中性橙色为止。再将树脂放到培养皿上放进烘箱,于105 °C下干燥至恒重,放入干燥器中冷却至室温。

称取干燥的离子交换树脂1 g,放入250 mL烧杯中,加入100 mL 1 mol/L的NaCl溶液,浸泡3 h,加入3滴酚酞指示剂,用0.1 mol/L的NaOH标准溶液滴定至终点,并做三次平行试验。

离子交换树脂交换容量计算:

$$X = \frac{NV}{W} \quad (2)$$

其中,  $X$  是交换容量;  $N$  是NaOH标准溶液浓度(mol/L);  $V$  是滴定消耗NaOH标准溶液的体积(mL);  $W$  是干树脂样品的质量(g)。

#### 1.4.4 交换时间对交换容量的影响

在室温下,称取六份上述预处理过的树脂各0.5 g,分别放入100 mL烧杯中,加入50 mL 1 mol/L的NaCl溶液,分别浸泡0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h、2.5 h、3.0 h,加入3滴酚酞指示剂,用0.1 mol/L的NaOH标准溶液滴定至终点。根据交换容量公式计算不同交换时间的交换容量,根据交换曲线确定交换平衡所需的时间。

#### 1.4.5 用EDTA滴定浸泡过树脂的自来水的硬度<sup>[9]</sup>

取3 g干树脂样品,放入1000 mL烧杯中,加入500 mL固原自来水,浸泡3 h,然后,取50 mL浸泡过树脂的自来水放入250 mL锥形瓶中,加入2~3滴铬黑T指示剂,5 mL氨性缓冲溶液和三乙醇胺,用EDTA溶液滴定。

$$YD = \frac{(CV)_{EDTA} \times M_{CaO}}{V_{H_2O}} \quad (\text{mg/L}) \quad (3)$$

其中,  $YD$  是自来水的硬度;  $C$  是EDTA溶液的浓度(mol/L);  $V$  是EDTA溶液的体积(L);  $M_{CaO}$  是CaO的摩尔质量(g/mol);  $V_{H_2O}$  是 $H_2O$ 的体积(L)。

## 2 结果及讨论

### 2.1 傅里叶变换红外光谱分析

图1是交联聚苯乙烯(图1a)和交联聚苯乙烯磺酸钠(即离子交换树脂)(图2b)的红外光谱图。从图1(a)可以看到在3400  $\text{cm}^{-1}$ 附近宽化的吸收峰归属于-OH的伸缩振动吸收,这应当是实验过程中样品没有充分干燥还含有水的缘故。1500~1480  $\text{cm}^{-1}$ 和1610~1590  $\text{cm}^{-1}$ 区有

吸收峰,这是苯环上C=C的伸缩振动的特征吸收引起的;800  $\text{cm}^{-1}$ 附近的强吸收峰为苯环上C-H的弯曲振动吸收峰。2994~2870  $\text{cm}^{-1}$ 和1449  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰是与 $>\text{CH}_2$ 和C-H相关的伸缩和弯曲振动吸收峰。以上结果表明我们已经成功合成出交联聚苯乙烯。从图1b的特征吸收峰与图1a类似,只是在1175  $\text{cm}^{-1}$ 和1050  $\text{cm}^{-1}$ 存在与图1a不同的特征吸收峰,它们分别对应磺酸钠盐的S=O基不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰。证明交联聚苯乙烯已经成功进行了磺化,即制备了阳离子型离子交换树脂。

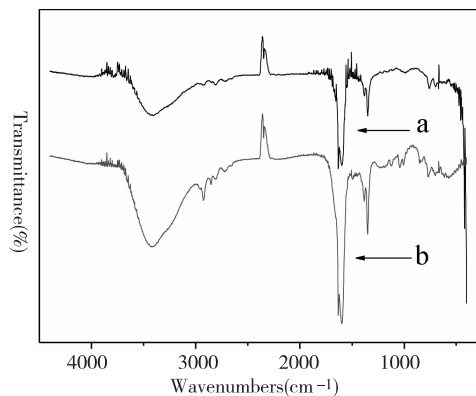


图1 红外光谱图

### 2.2 树脂含水率的测定

由表1数据可知,制备的离子交换树脂的含水率为48.24%。

表1 树脂含水率的测定

湿树脂的质量(g)	干树脂的质量(g)	水分的含量(g)	含水率%
4.27	2.21	2.26	48.24

### 2.3 树脂的交换容量

表2 树脂的交换容量

NaOH浓度(mol/L)	滴定起始刻度(mL)	滴定终点刻度(mL)	NaOH溶液用量(mL)	交换容量大小(mmol/g)
0.1	0.00	45.0	45.0	4.50

由表2的数据可以得出离子交换树脂的交换容量为4.50 mmol/g。

### 2.4 交换时间对交换容量的影响分析

交换时间在2 h前交换容量 $X$ 随着时间的增加而变大,2 h后交换容量随时间变化不大(图2)。为确保交换达到平衡,所以选择交换时间为3 h。

### 2.5 浸泡过树脂的自来水硬度的测定结果

用EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)测定固原市的自来水的硬度1095.36 mg/L,实际上超过工业锅炉对自来水硬度的要求<sup>[10]</sup>,所以自来水在使用前必须进行处理,表

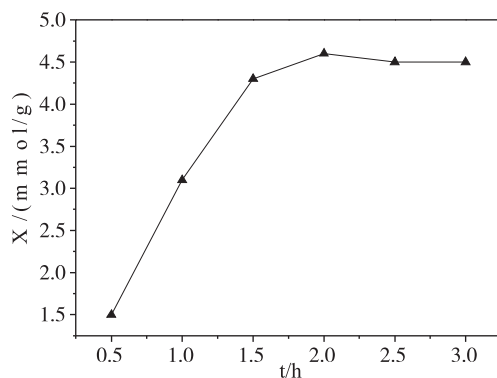


图 2 交换时间对交换容量的影响

3 的数据显示用离子交换树脂浸泡过的自来水,它的硬度降低到 352.80 mg/L,基本达到工业锅炉对固原自来水硬度的要求<sup>[11]</sup>。

表 3 浸泡过树脂的自来水硬度的测定结果

EDTA 的浓度 (mol/L)	滴定起始刻度 (mL)	滴定终点刻度 (mL)	EDTA 溶液用量 (mL)	平均 EDTA 溶液用量 (mL)	浸泡过树脂的自来水硬度 (mg/L)
0.1	0.00	3.20	3.20		
0.1	0.00	3.15	3.15	3.15	352.80
0.1	0.00	3.10	3.10		

### 3 结束语

采用悬浮聚合法制取苯乙烯和二乙烯基苯共聚珠体,然后用浓硫酸磺化制得阳离子交换树脂。用 NaOH 标准溶液滴定浸泡离子交换树脂的 NaCl 溶液,测定交换容量为 4.50 mmol/g,最佳交换时间是 3 h。采用 EDTA (乙二胺四乙酸二钠盐)滴定法测量自来水浸泡阳离

子交换树脂前后硬度的变化,结果表明,制备的离子交换树脂交换性能良好,降低了固原市自来水的硬度。

### 参考文献:

- [1] 龚云表,石安富.合成树脂与塑料手册[M].上海:上海科学技术出版社,1993.
- [2] Alexandratos S D.Ion-Exchange Resins:A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research[J].Ind Eng Chem Res,2009,48(1):388-398.
- [3] 王郁.水污染控制工程[M].上海:华东理工大学出版社,1987.
- [4] Fache F,Schulz E,Tommasino M L,et al.Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis[J].Chem.Rev.,2000,100(6):2159-2232.
- [5] 钱庭宝.离子交换剂应用技术[M].天津:科学技术出版社,1984.
- [6] 钱庭宝,刘维琳.离子交换树脂的应用手册[M].天津:南开大学出版社,1988.
- [7] 赵德仁.高聚物合成工艺学[M].北京:化学工业出版社,1988.
- [8] 龚云峰,吴春华,丁桓如.苯乙烯系离子交换树脂溶出物测定研究[J].水处理技术,2006(6):27-30.
- [9] 梁志冉,涂勇,田爱军,等.离子交换树脂及其在废水处理中的应用[J].污染防治技术,2006(3):34-36.
- [10] GB/T1576-2008,工业锅炉水质[S].
- [11] 罗虎.固原市锅炉用水水质硬度情况调查分析[J].固原师专学报:自然科学版,2006,27(6):103-104.

## Preparation of Ion-exchange Resin of Styrene-type and the Effect Evaluation About Reducing Guyuan City Tap Water Hardness

DI Hong-Wei, MA Gui, ZHOU Sheng-xue, LI Xiao-ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Teachers University, Guyuan, China, 756000)

**Abstract:** The copolymer beads body of the styrene and divinyl benzene is prepared by the suspension polymerization of styrene as the polymerizable monomer and divinyl benzene as a comonomer, and then is sulfonated into the cation exchange resin by the concentrated sulfuric acid. FTIR indicated that the cation exchange resin has been made successfully. Test method that a NaOH standard solution titrated the NaCl solution in ion exchange resin is made to determinate the size of the exchange capacity, which is 4.50 (mmol/g). Guyuan City tap water as the research object is softened by the prepared cation exchange resin of styrene-type. EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt) titration method is used to measure the tap water change in hardness before and after cation exchange resin is soaked. The results showed that the prepared ion-exchange resin have a good exchange performance and greatly reduced hardness of Guyuan City tap water.

**Key words:** Ion exchange resins; Styrene; Copolymers; Exchange capacity