



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92102333.2

[51] Int.Cl⁵

C08J 5/20

[43] 公开日 1992年10月21日

[22] 申请日 92.4.1

[30] 优先权

[32] 91.4.2 [33] US [31] 679,465

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 R·M·斯特罗姆 W·I·哈里斯

A·多尔塔 N·N·韦斯特法尔

R·E·盖多斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 唐伟杰

B01J 39/18 B01J 41/12

说明书页数: 29 附图页数: 3

[54] 发明名称 粒径均匀的离子交换树脂颗粒的制备方法

[57] 摘要

本文提供了将非均匀的共聚物珠粒用离子交换基进行部分官能化, 制备粒径较均匀的离子交换树脂的方法。非均匀的共聚珠粒优先进行的官能化方式, 是使离子交换基在官能化剂最易扩散的适宜部位进行取代。由于共聚物颗粒之间粒径不同, 与大颗粒相比, 小颗粒进行官能化适宜部位的比例较高。结果是有效地使部分官能化树脂颗粒的粒径分布变窄。该方法所得到的较均匀的树脂颗粒与完全官能化的非均匀粒径的离子交换树脂比较, 有许多优良特性, 如减低的压力降, 改善的交换动力学, 浸洗效率, 及分离效率。

权 利 要 求 书

1. 由大量的非均一粒径的交联共聚物珠粒, 制备改进的交换树脂的方法。该方法包括:

将共聚物珠粒与官能试剂接触, 使离子交换基取代到共聚物珠粒上;

维持接触反应直到所得到的部分官能化的离子交换树脂比用离子交换基全部官能化所得到的树脂粒径分布的标准差小。

2. 权利要求1的方法, 其中离子交换基在最容易被官能化试剂扩散的部位进行取代。

3. 权利要求1的方法, 其中离子交换基实际上在分布于中心未官能化、共聚物核心周围的连续壳层上进行取代。

4. 权利要求1的方法, 其中共聚物珠粒由至少一种单亚乙烯基单体和一种交联单体制备。

5. 权利要求4的方法, 其中该至少一种单亚乙烯基单体为苯乙烯, 乙烯基氯苯, 或乙烯基甲苯。

6. 权利要求4的方法, 其中交联单体为二乙烯基苯。

7. 权利要求4的方法, 其中交联共聚物珠粒含有占所用单体总重量88—99.5%的至少一种单亚乙烯基单体和0.5—12%的交联单体。

8. 权利要求1的方法, 其中交联共聚物珠粒的 β 约为1.5—10, 其中 β 由下式定义:

$$\beta = \frac{V_r}{V_p}$$

其中:

V_r 为用离子交换基完全官能化, 并用溶剂, 一般用水溶胀的共聚物珠粒的体积;

V_p 为未反应共聚物珠粒的体积。

9. 权利要求 1 的方法, 其中部分官能化的离子交换树脂的交换容量, 是完全用离子交换基官能化的相同树脂的 10—90%。

10. 权利要求 1 的方法, 其中部分官能化树脂的粒径分布特点为, 其标准差在树脂的最低值的 $\pm 20\%$ 以内, 该最低值为以标准差对接触时间所做的二维曲线最低点的标准差。

粒径均匀的离子交换树脂颗粒的
制备方法

本发明涉及到离子交换树脂，具体讲，就是用离子交换官能团将非均匀粒径的共聚物珠粒进行部分官能化，制备改进的离子交换树脂的方法。

离子交换树脂被广泛用于各种物质的纯化。这种树脂用于水处理和纯化，食品制备，药品生产，化学加工，金属提取等，如 Wheaton 等人所论述，“Ion Exchange”，11 Kirk—Othmer's Ency. Chem. Tech. pp. 871—899 (2nd Ed. 1966)。

通常，离子交换树脂包括许多通常由众所周知的悬浮聚合法形成的球粒或珠粒形状的聚合物基体。该聚合基体含有许多附着的官能团，以便当其与含有化学样品的液体接触时，可以保留化学样品中的离子或分子。

悬浮聚合法的特点是制得的共聚物珠粒具有不同的粒径，即，珠粒分布符合粒径分布，当共聚物珠粒与离子交换基团进行官能化时，这种分布被保留，在大多数情况下，还会被加宽。目前使用的市售的许多离子交换树脂具有很宽的粒径分布。

但是，工业中特别感兴趣的是粒径较均匀的离子交换树脂。对

这种树脂的需求是由于在商业离子交换过程中表现出优越的性能。例如，树脂粒径小，被保留样品向颗粒中的扩散路径较短，与粒径大的树脂比较，交换动力学得到改善。然而，小树脂颗粒倾向于增加向树脂床的压力降，限制了通过的液体量，因此要使用具有理想的交换动力学的大小均匀的小颗粒，因为这样可减少使压力降升高的极小树脂颗粒。与非均匀树脂比较，粒径均匀的离子交换树脂通常具有优良的交换动力学。该优良的交换动力学是由于被保留的化学样品的相对较短的均匀的扩散路径。术语“均匀扩散路径”通常指各种树脂颗粒的珠粒半径基本上相同。

各种物质的层析分离可用离子交换树脂做固定相来进行。该方法使用阴离子或阳离子——交换树脂分离（例如）有机化合物的混合物。商业上特别重要的是在高果糖糖浆的制备中，从葡萄糖和寡糖中分离果糖。在该过程中，葡萄糖和果糖的液体混合物通过一或多个强酸性阳离子交换树脂柱，常用钙型。果糖在柱中的通路比葡萄糖延迟，因此可分别得到含高比例果糖和高比例葡萄糖的产品流份。

均匀大小的树脂颗粒在层析分离中的优点，是可得到较尖锐的分离峰，并在层析柱中保持均匀流动。这些优点在美国专利 3,928,193 和 4,543,261 中讨论。

工业中有制备粒径均匀的离子交换树脂的改进的方法。该方法是直接制备粒径较均匀的单体液，其随后经聚合得到具有较窄的粒径分布的共聚珠粒。通过官能化，所得到的离子交换树脂具有类似的，较窄的粒径分布。这种方法的实例见美国专利 4,444,961

4, 427, 794; 和 4, 487, 898。这些方法通常较复杂, 需要大量的资金提供必要的设备。

因此, 需要找到比较简单的方法, 以使非均匀大小的共聚物珠粒转变为具有较窄的粒径分布的离子交换树脂。这种方法可制备出具有改进的性能优良的树脂, 如前所述, 而不需要前述方法中所用的复杂而昂贵的设备。

上述目的和优点, 可通过由大量粒径不均匀的交链共聚物珠粒, 制备改进的离子交换树脂来达到。该方法包括将共聚物珠粒与官能化试剂接触反应, 使离子交换基团取代进入共聚物珠粒。接触反应进行到所得的部分官能化离子交换树脂的粒径分布与全部进行离子交换基官能化的共聚物珠粒的粒径分布比较, 标准差减少。

图 1 为极轻度磺化的共聚物珠粒的显微照片, 并在实例 1 中讨论。

图 2 为实例 1 中制备的部分磺化的树脂珠粒的显微照片。

图 3 表明了未反应共聚物珠粒的粒径分布, 和由其制备的部分磺化的离子交换树脂颗粒的样品的粒径分布, 在实例 1 中讨论。

图 4 表明实例 1 中制备的部分磺化的离子交换树脂颗粒的标准差随时间的变化曲线。

图 5 表明未反应的共聚物珠粒和由其制备的部分磺化的树脂颗粒的粒径分布, 在实例 2 中讨论。

图 6 为实例 4 制备的部分磺化树脂珠粒的显微照片。

本发明的方法是将完全未官能化的、非均匀粒径的共聚物珠粒转变为部分官能化的离子交换树脂, 与全部官能化的共聚物珠粒相

比，其大小比较均匀。这里所用的术语“非均匀”指共聚物珠粒或树脂颗粒的直径不同，符合图3和图5中所述的粒径分布。粒径分布由T. Allen详细叙述于Particle Size Measurement, 3rd Ed., (Chapman & Hall 1981) at pp. 122—159。对于离子交换树脂，这种粒径分布极少对称。较典型地倾向于有较大或较小的粒径，例如，Allen在他的文章中第132页图4—9所示。然而，该分布与所给粒径分布相关的标准差相比，特点为宽或窄。

如这里所用的，术语“适宜部位”表示共聚物珠粒上能够与官能化试剂反应形成离子交换基团的部位。术语“窄的粒径分布”指非均匀粒径共聚物珠粒转变为部分官能化的树脂，其粒径分布与全部官能化的共聚物珠粒的粒径分布相比，标准差减小。

具有较窄的粒径分布的树脂可通过将非均匀粒径的共聚物珠粒进行部分官能化得到。部分官能化的进行，主要是将共聚物珠粒与官能化试剂接触，条件是使部分官能化反应的速度比官能化试剂扩散进入共聚物珠粒的速度更快。即，该试剂的扩散速度是该反应的限速步骤。当该试剂扩散进入珠粒时，其在进一步向内扩散之前，很快地与珠粒外表面的适宜部位反应。

已知微孔的或凝胶形的共聚物珠粒通过壳反应机制进行磺化，其中磺酸基在分布于中心的、非官能化的共聚物核心周围的连续壳层中全部取代。该壳反应机制在G. Schmuckler等人的“Ion. Exchange and Solvent Extraction”，Vol. 7, Chapter 1, pp. 1—27 (Marcel Dekker,

Inc. 1974) 中讨论。当磺化进行时，壳厚度增加直到共聚物珠粒全部被磺化。

不必洗涤，据信，部分官能化的树脂具有较窄的粒径分布是由于非均匀共聚物颗粒与离子交换基进行官能化的程度不同。虽然对于任何直径的珠粒进行官能化的壳层厚度几乎相同，但是与大珠粒比较，小珠粒官能化的适宜部位比例较高。这可由图 2 得到说明。颗粒的浅色部分表示磺化外壳，暗色核心为非官能化共聚物。如图 2 可见，与大珠粒相比，小珠粒被磺化的比例较高。将离子交换基，如磺酸基取代进入共聚物珠粒，由于分子量增加和浸吸溶剂如水，而使其膨胀。因此，小珠粒比官能化程度较低的大珠粒膨胀程度更高。该部分官能化和相应的膨胀的差别导致所制得的树脂粒径分布变窄。

为得到较窄的粒径分布，重要的是官能化反应要进行到不完全官能化。但是应该了解官能化的最佳程度取决于各种因素，如所得到的树脂的具体应用，所用的单体类型，所用的交联单体的数量，共聚物珠粒的最初粒径分布，如，官能化的最佳程度或多或少地要根据实际情况决定。

当进行官能化时，部分官能化树脂颗粒的粒径分布变窄，即，部分官能化珠粒粒径分布的标准差最初在大多数情况下都比未反应共聚物珠粒粒径分布的标准差小，随着官能化时间增加，部分官能化树脂颗粒的标准差最终达到最小值，随后开始增加，如图 4 所示，这将在实施例 1 中讨论。本发明的优越性是通过将官能化反应进行到使部分官能化树脂的粒径分布的标准差比完全官能化的共聚物珠

粒的标准差小。在优选项中，所得到的部分官能化树脂粒径分布的标准差优选在 $\pm 20\%$ ，更优选 $\pm 10\%$ 的共聚物珠粒的最小值。

所给共聚物珠粒样品或树脂颗粒的粒径分布的标准差，可用市售的、用来测定分散颗粒样品的任何适用的仪器进行测定。该类似仪器例如有The Pacific Scientific Company的HIAC Criterion Model PC — 320 Particle Size Analyzer。使用这种分析仪进行测定的简便方法在实施例1中讨论。

制备共聚物珠粒的方法并非理解本发明优越性的关键。因此，共聚物珠粒可按该工艺中任何已知的方法进行制备。这种方法包括，例如，单级悬浮聚合法，F. Helfferich在Ion — Exchange, (McGraw—Hill 1962) 35—36页中讨论，其中水不溶性的单体相在连续水相中悬浮聚合，得到珠状共聚物珠粒。

适用于制备共聚物珠粒基体的其它方法为多级，或种晶，悬浮聚合法。多级聚合以2或多个增量加入单体，每个增量在前一个增量的单体完全聚合后加入。种晶聚合，及连续或半连续级聚合在美国专利4,419,245和4,564,644中讨论。

适于制备共聚物珠粒的单体为加成聚合的烯类不饱和化合物。具体地，大部分的至少一种单亚乙烯基化合物与少部分的用做交联单体的加成聚合的多亚乙烯基化合物聚合。这类单体为本领域中已知的，并在Polymer Processes一书中讨论。Calvin E. Schildknecht编辑，1956年出版，Interscience

Publishers, Inc., New York, Chapter I.

在Schildknecht文章的78—81页的表I中，列出大量可用于进行本发明的单体。在这些单体中，特别令人感兴趣的是水不溶性单体，如单亚乙烯基芳香类，例如：苯乙烯，乙烯基萘，亚烷基取代的苯乙烯（特别是单烷基取代的苯乙烯如：乙烯基甲苯和乙基乙烯基苯）和卤素取代的苯乙烯，如溴—或氯代苯乙烯和乙烯基氯苄；多亚乙烯基芳香类，例如二乙烯基苯，二乙烯基甲苯，二乙烯基二甲苯，二乙烯基萘，三乙烯基苯，如二乙烯二苯基醚；及 α ， β —烯不饱和羧酸及其酯，例如，甲基丙烯酸甲酯，乙基丙烯酸甲酯，各种二丙烯酸烷基酯和二甲基丙烯酸烷基酯；以及一或多种上述单体的混合物。这些化合物中，优选的单体为单亚乙烯基芳香类化合物，特别是苯乙烯，乙烯基氯苄，或乙烯基甲苯；多亚乙烯基芳香类化合物，特别是二乙烯基苯；及 α ， β —烯不饱和羧酸的酯类，特别是，丙烯酸，甲基丙烯酸甲酯，或其混合物。丙烯腈也是优选的单体。

共聚物珠粒由单体混合物制备，该混合物包括至少一种占混合物单体总重量88%—99.5%的单亚乙烯基单体，更优选占92%—98%。其余部分为交联单体。该单体混合物一般包括该工艺中众所周知的游离基聚合引发剂，如偶氮化合物如偶氮二异丁腈；过氧化物如过氧化苯甲酰，过氧化辛酸叔丁酯，过氧化苯甲酸叔丁酯，和过氧化碳酸异丙酯。

在聚合条件下完全惰性的稀释剂也可结合于单体相中，以得到大孔的共聚物珠粒。术语“大孔”（也指大网络）为众所周知的，

通常指由共聚物珠粒制备的树脂，其具有可见的分子大小孔的、被无共聚物的空斑分开的密集排布的聚合物链区，常指中孔（ $50-200\text{ \AA}$ ）和大孔（ $>200\text{ \AA}$ ）。相反，微孔，或凝胶类树脂常有分子大小的（通常低于约 $50\text{ \AA}$ ）孔，由不含有惰性稀释剂的单体混合物制备。大孔和凝胶树脂在美国专利4,224,415和4,382,124中详述。

适宜的情性稀释剂为单体混合物的溶剂，但并不是所制得的共聚物的溶剂。使用情性稀释剂使共聚物在聚合过程中从单体相中进行相分离。情性溶剂通常为沸点高于 60°C 的有机化合物，包括，例如，芳香烃，脂肪烃，醇，及卤代烃。大孔共聚物的制备工艺已知。本发明的优越性可通过大孔或凝胶共聚物珠粒达到。

对于大孔和凝胶共聚物珠粒，部分官能化优选导致离子交换基在前述的分布于中心的完全未官能化共聚物核心周围的连续壳层中进行取代。但是，由于孔隙度增加，部分官能化的大孔共聚物珠粒在任何情况下，也不能先生尖锐的离子交换基核/壳分布。同时，在某种反应条件下，还可以减轻反应速率，使官能化试剂在反应之前较容易地渗入珠粒。然而，为达到本发明的优越性，由于与前面类似的膨胀作用不同，可利用不需根据严格的核/壳分布取代的部分官能化的树脂。

用于制备共聚物珠粒的单体类型和数量可影响部分官能化的珠粒的膨胀程度。具体共聚物经官能化后的膨胀特性，用其膨胀率， β 表示。膨胀率为共聚物官能化后发生体积变化的量度。该参数由下式定义：

$$\beta = \frac{V_r}{V_p}$$

其中

V_r 为共聚物珠粒与离子交换基进行完全官能化，并在溶剂，一般是水中溶胀的体积；

V_p 为未反应共聚物珠粒的体积。

通常， β 值大的共聚物与 β 值小的共聚物珠粒比较，其部分官能化后体积变化较大。这里优选的共聚物的 β 值为 1.5 到 10，优选从 2 到 8，更优选 2.5 到 6，最优选 3 到 5。低于 1.5 时，膨胀差别较小，所得到的部分官能化树脂粒径分布的变窄不明显。 β 值高于 10 时，使树脂物理强度减小。这里所用的 β 是以水为溶胀溶剂测定的。

所用的共聚物珠粒优选其颗粒体均直径为 100—1600 微米 (μm)，更优选 200—1200 μm ，最优选 250—700 μm 。颗粒的体均直径可用前述的 HIAC Criterion Model PC—320 Particle Size Analyzer 测定。

未反应的，非均匀的共聚物珠粒可具有或宽或窄的粒径分布，其也可获得本发明的优点。然而，具有较宽的粒径分布的共聚物珠粒比较窄粒径分布者可得到较明显的改善。非均匀是指未反应的珠

粒变异系数至少为 0.01，优选至少 0.10，更优选至少 0.20，最优选至少 0.50。

共聚物珠粒可利用任何使共聚物珠粒与阳离子交换基团进行部分官能化的方法，转变为阳离子交换树脂。例如，磺化阳离子交换树脂可由共聚物珠粒通过下述方法进行制备，例如，美国专利 3,266,007；2,500,149；2,631,127 2,664,801；和 2,764,564 中所述，只是珠粒在这里是部分官能化的。

通常，通过将共聚物珠粒与磺化试剂在高温下接触一定长的时间，以达到所需的官能化程度，可制备磺化的阳离子交换树脂。适宜的磺化试剂包括浓硫酸，即硫酸浓度超过总重量 90% 的酸；发烟硫酸；氯代磺酸；或三氧化硫。优选的磺化试剂为硫酸。所用浓硫酸的量优选为在反应中可足提供适宜的混合，酸与珠粒的重量比从 4.5 : 1 到 16 : 1 通常已足够了。用硫酸进行磺化的适宜温度为 20 到 150 °C。

磺化试剂与共聚物珠粒保持反应的温度不需特别严格，但低温通常减慢磺化速率，使得能更好地控制部分磺化树脂颗粒粒径分布的变窄。因此，需要保持温度在 30 到 140 °C，优选 40 到 120 °C，最优选 50 到 90 °C。

共聚物珠粒与硫酸进行磺化优选在膨胀溶剂存在下进行。适宜的溶胀试剂包括二氯甲烷，二氯乙烷和二氧化硫。溶胀试剂的量优选足以提供溶胀试剂与共聚物珠粒的重量比为 0.3 到 1。通常，共聚物珠粒在磺化前与溶胀试剂接触一段时间，使其充分将珠粒溶

胀，通常至少 10 分钟。使用溶胀试剂与不用溶胀试剂比较，可在珠粒的磺化的和未磺化的部分之间产生较平滑的界面。

磺化后，树脂被水解以减少共聚物珠粒的潜在的断裂，如需要，可转化为金属盐。优选地，凝胶树脂的水解可通过用一系列硫酸溶液洗磺化的共聚物珠粒进行，每一个洗涤用硫酸溶液均比前一个更稀，最后用水洗。其它水解磺化共聚物珠粒的方法为众所周知。随后，洗过的树脂与水溶性金属离子的饱和水溶液或含有所需的金属平衡离子的碱溶液接触，可转化为所需的金属盐。例如，将树脂与氯化钙或氢氧化钙溶液接触，可将其转变为钙型。按类似方法，还可将树脂转变为其它金属盐类型。

对于凝胶树脂，可以取出珠粒样品，加入低浓度的，即低于 90% 的硫酸溶液终止反应，用水洗，在显微镜下检查部分官能化的珠粒，以确定磺化程度。珠粒外观如图 2 所示，其中浅色外壳为磺化的共聚物，而暗色核心为完全未官能化的共聚物。由于大孔树脂不透明，磺化程度不易在显微镜下观察。但是，可参照其测得的容量，如干重容量，测定大孔树脂的官能化程度。根据已知技术，用 x—射线扫描珠粒交联部位，还可测定部分官能化大孔树脂的离子交换基的分布。对于大孔或凝胶树脂，可利用低于化学计算量的磺化试剂控制磺化程度。

共聚物珠粒可被转变为阴离子交换树脂或螯合交换树脂，可利用任何可使共聚物珠粒与这类基团进行部分官能化的方法进行。例如，根据下列专利中所述的方法，由卤代烷共聚物或交联的聚（乙烯基氯苄）制备强碱或弱碱性阴离子交换树脂，例如美国专利

2, 642, 417; 2, 960, 480; 2, 597, 492
2, 597, 493; 3, 311, 602; 2, 632, 000
2, 632, 001 和 2, 992, 544 中所述, 只是这些珠粒
如前述仅进行部分官能化。类似地, 将共聚物珠粒与氨基吡啶反
应, 可使其接上螯合交换基团, 在美国专利 4, 031, 038 和
4, 098, 867 中讨论。

通常, 将共聚物珠粒用氯代甲基化试剂, 如氯代甲基甲基醚进
行溶胀, 并加有效剂量的 Friedel — Crafts 催化剂, 可使其
进行氯代甲基化。溶胀的共聚物珠粒被加热到一定的温度, 使氯代
甲基甲基醚与共聚物珠粒进行反应, 并保持在温度直到所需的反
应程度。氯代甲基化共聚物珠粒与胺化剂如仲胺或叔胺在反应条件
下接触反应, 可将弱或强碱性阴离子交换基取代于其上。适宜的胺
化剂包括, 例如, 二甲基胺, 二甲基乙醇胺, 和 2 — 吡啶甲基胺。
该胺化反应的条件是该工艺中已知的。

氯代甲基化共聚物珠粒与胺化剂反应的温度要比常用的温度
低, 原因类似于前述的关于磺化树脂者。反应温度优选从 0 —
90 °C, 最优选从 40 — 60 °C。

虽然与前述的磺化剂比较, 胺化剂向共聚物珠粒的扩散速度
较快, 但是胺化反应通常具有很快的反应速度。因此, 向珠粒的
扩散速度通常还是限速步骤, 而阴离子或螯合交换基将在最容易被
胺化剂扩散的部位取代进入共聚物珠粒。由于胺化反应的定量性
质, 部分胺化优先通过将卤代烷基化的共聚物珠粒与低于化学定量的
胺化剂反应完成。与低于化学定量的胺化剂反应, 可以很好地控

制部分胺化。

进行部分胺化的另一种方法是选用共聚物珠粒，在氯代甲基化过程中，氯代甲基在最适合于氯代甲基化试剂的部位，取代进入共聚物。因此，通过胺化，在这些部位可形成阴离子或螯合交换基。

将共聚物珠粒部分胺化，使粒径分布变窄的其它方法对于那些精通该工艺者，通过阅读本说明书即可了解。

将离子交换基取代进入共聚物珠粒基体的其它官能化反应在本发明中讨论。所制备的部分官能化的树脂，具有较窄的粒径分布，并具有前面所述的相应优良特性。该树脂对于化学样品的滞留具有较窄的扩散路径，如实例 6 中所示。

与那些用离子交换基完全官能化的树脂比较，部分官能化使类似的树脂容量减少。术语“完全官能化”指共聚物珠粒半径全长完全被官能化的树脂，即，完全没有了未官能化的共聚物核心。术语“容量”指离子交换吸收或螯合交换容量，其取决于所得树脂的具体应用。部分官能化作用可以使树脂的容量，为用离子交换基完全官能化的类似树脂容量的 10—90%，优选 20—80%，更优选 30—70%。

所得的部分官能化的树脂优选体均颗粒直径为 125—2000，更优选 200—1500，最优选 250—850 μm 。另外，树脂如前所述具有较窄的粒径分布。

下列实例目的在于说明本发明，但并不限制附属权利要求的范围。所有份数如百分比均为重量单位，所有温度均为摄氏温度 ($^{\circ}\text{C}$)，除非特别指出者。

实施例 1

本实例使用具有非均匀粒径分布的凝胶苯乙烯—二乙烯基苯共聚物珠粒。珠粒的制备是通过将苯乙烯和市售的二乙烯基苯混合物在单级悬浮聚合中进行聚合，得到二乙烯基苯占所用单体总重量 5.7 % 的凝胶共聚物珠粒。市售的二乙烯基苯混合物来自于 Dow Chemical Company，其含有 5.5 % 的二乙烯基苯，其余为乙基乙烯基苯。

如前所述，共聚物珠粒在 H I A C 粒径分析仪上进行分析，测定颗粒直径体积中值，体均颗粒直径，及标准差。设置分析仪参数，使颗粒适于进入 12 个孔道。下列表 1 表明适于进入各相应孔道的粒径，及其中共聚物珠粒的体积百分比。

表 I

实例 1 中所使用共聚物珠粒的粒径分布

孔道号	粒径范围 (μm)	体积%
1	2 9 7 — 3 5 4	7.4
2	3 5 4 — 4 2 0	16.4
3	4 2 0 — 5 0 0	32.2
4	5 0 0 — 5 9 5	37.2
5	5 9 5 — 7 0 7	6.2
6	7 0 7 — 8 4 1	0.5
7	8 4 1 — 1 0 0 0	—

8	1 0 0 0 — 1 1 9 0	—
9	1 1 9 0 — 1 4 1 0	—
1 0	1 4 1 0 — 1 6 8 0	—
1 1	1 6 8 0 — 2 0 0 0	—
1 2	2 0 0 0 — 2 5 0 0	—

未溶胀状态的共聚物珠粒，体均颗粒直径为 $4.53 \mu m$ ，且粒径分布的标准差为 $86.3 \mu m$ 。图 1 是磺化 4 分钟后共聚物珠粒的照片。虽然珠粒被轻微磺化，即，珠粒中未见磺化壳，但是，图 1 表明，共聚物珠粒的直径有显著的不同。

给分析仪配置 Hewlett — Packard HP—85B 型微机，从分析仪提取数据，并根据下列算法计算累积体积百分比，及标准差。该算法首先按下列方程计算各孔道的算术平均直径 (D_i)

$$D_i = \frac{(X_{li} + X_{ui})}{2}$$

X_{li} 表示被孔道收集的最小颗粒直径，而 X_{ui} 表示被孔道收集的最大颗粒直径，根据下式可计算每个孔道的数频 (dN_i)

$$dN_i = N_i - N_{i+1}$$

N_i 为一个孔道收集的颗粒数，而 N_{i+1} 为下一个最大孔道收集的颗粒数。各孔道收集的体积百分比， V_i ，由下式计算：

$$V_i = 100 \left[\frac{D_i^3 dN_i}{\sum_{i=1}^{12} D_i^3 dN_i} \right]$$

各孔道收集的样品的累积体积百分比 (CV_i) 由下式计算：

$$CV_i = \sum_{i=1}^i V_i$$

在计算累积体积百分比后，由下式可计算样品的标准差：

$$\sigma = \frac{(D_{v0.84} - D_{v0.16})}{2}$$

其中 $D_{v0.84}$ 和 $D_{v0.16}$ 分别表示根据累积体积百分比，在 84% 和 16% 样品中的最大颗粒直径。即，84% 累积体积百分比的样品直径小于 $D_{v0.84}$ 等。 $D_{v0.84}$ 和 $D_{v0.16}$ 分别由计算的样品累积体积百分比，利用内插法计算。为了说明，表 I

列出实例 1 中所用共聚物珠粒的计算结果。对于该共聚物珠粒，
 $D_{V0.84}$ 为 $565.6 \mu m$ ， $D_{V0.16}$ 为 $393.1 \mu m$ ，且

$$\sum_{i=1}^{12} D_i^3 dN_i = 92972060743.$$

表 II

实例 I 中所用共聚物粒粒的 H I A C 数据

孔道号	孔道粒径范围		孔道中收集的 颗粒数 N_i	孔道内的 平均粒径 D_i (mm)	孔道中数 率 D_i (um)	$D_i^3 dN_i$ (μm^3)	孔道收集的 体积百分比 V_i (%)	CV_i (%)
	X_{Li} (μm)	X_{Hi} (μm)						
1	297	354	1003	325.5	199	6862874469	7.4	7.4
2	354	420	804	387.0	263	15243638589	16.4	23.8
3	420	500	541	460.0	308	29979488000	32.2	56.0
4	500	595	233	547.5	211	34628591391	37.2	93.3
5	595	707	22	651.0	21	5793783471	6.2	99.5
6	707	841	1	774.0	1	463684824	0.5	100.0
7	841	1000	--	920.5	--	--	--	--
8	1000	1190	--	1095.0	--	--	--	--
9	1190	1410	--	1300.0	--	--	--	--
10	1410	1680	--	1545.0	--	--	--	--
11	1680	2000	--	1840.0	--	--	--	--
12	2000	2500	--	2250.0	--	--	--	--

共聚物珠粒按该工艺中常用的技术进行磺化。将1份100克的共聚物珠粒，于室温下，加至装有1000克99%的硫酸溶液的搅拌着的烧瓶中。随后，加1份100g的二氯甲烷膨胀剂。共聚物珠粒溶胀30分钟，随后，按恒速将烧瓶在约25分钟内加热升温至60℃。烧瓶中内容物随后保持在该温度。分别在10，35，40和65分钟的时间间隔时取出约10毫升(ml)部分磺化共聚物珠粒样品，持续保持烧瓶温度为60℃。取出后，立即向各样品中，加约20ml的90%的硫酸水溶液，以终止反应。图2为65分钟时部分磺化树脂珠粒样品的照片。

随后，样品分别用稀硫酸溶液连续浸洗进行水解。每个酸浸洗液均比所用的上一个浸洗液更稀。进行水解可先将约30ml样品加入多孔玻璃装料柱中，样品用过量的，即约60ml的43%的硫酸水溶液浸洗，将其以约10ml/min的速度滴加到装料柱中，随后，按同样的方法，用60ml的19%的硫酸水溶液和60ml的5%硫酸水溶液洗，最后用去离子水将树脂洗至中性。

将部分磺化的树脂样品用粒径分析仪进行分析，分别测定其粒径分布。将颗粒直径体积中值，体均颗粒直径，所得各样品和共聚物珠粒的粒径分布的标准差列于表Ⅱ中。

表 Ⅱ

在60℃磺化的粒径分析

磺化时间 (分钟)	颗粒直径 体积中值 (μm)	体均颗粒直径 (μm)	标准差 (μm)
0	4 8 6	4 5 3	8 6. 3
1 0	5 9 7	5 6 6	8 2. 8
3 5	6 4 4	6 3 1	7 2. 3
4 0	6 4 4	6 2 3	7 3. 7
6 5	7 0 2	6 6 6	9 4. 8

所得的粒径分布也在图3中说明，其表明分析仪所绘制的分布曲线。数据表明，分别磺化3 5和4 0分钟的共聚物珠粒所形成的部分磺化树脂的粒径分布，比分别磺化1 0或6 5分钟的相同共聚物珠粒所形成的部分磺化的树脂样品明显变窄。为了比较，随后的表IV，通过测定相应孔道中所收集的4 0分钟前部分磺化的共聚物珠粒的体积百分比可证实该结果。

表 IV

部分磺化4 0分钟后共聚物
珠粒的粒径分布

孔道号	粒径范围 (μm)	体积%
1	2 9 7 — 3 5 4	0 . 3
2	3 5 4 — 4 2 0	0 . 3
3	4 2 0 — 5 0 0	2 . 8
4	5 0 0 — 5 9 5	2 0 . 0
5	5 9 5 — 7 0 7	5 7 . 6
6	7 0 7 — 8 4 1	1 8 . 4
7	8 4 1 — 1 0 0 0	0 . 6
8	1 0 0 0 — 1 1 9 0	—
9	1 1 9 0 — 1 4 1 0	—
1 0	1 4 1 0 — 1 6 8 0	—
1 1	1 6 8 0 — 2 0 0 0	—
1 2	2 0 0 0 — 2 5 0 0	—

变窄的粒径分布也列于图 4 中，其为所给样品的标准差相对于磺化反应时间的曲线。图 4 表明当磺化进行时，部分磺化树脂颗粒的标准差减小，直到磺化 3 0 到 4 0 分钟后，达到一最低值。随后，标准差增大，直到其超过未反应共聚物珠粒的标准差并继续增加。

实施例 2

除下面特别指出的，完全重复实施例 1 的方法。在 80 °C 进行磺化。到达 80 °C 的磺化温度后，分别在 15，30，和 60 分钟从反应烧瓶中抽取部分磺化共聚物珠粒样品。样品水解后，按实施例 1 中的方法，分析所得树脂的颗粒直径体积中值，体均颗粒直径和样品粒径分布的标准差。结果列于表 V 中，分析仪粒径分布曲线在图 5 中说明。

表 V

在 80 °C 磺化的粒径分析

磺化时间 (分钟)	颗粒直径 体积中值 (μm)	体均颗粒直径 (μm)	标准差 (μm)
0	486	453	86.3
15	650	631	90.7
30	727	676	96.8
60	734	689	130.0

该实施例证实了实施例 1 的结果，且表明较高的磺化温度使反应速度较快，使粒径分布变窄的作用较差，可见与实施例 1 比较，

其标准差值较大。

实施例3

除共聚物珠粒为大孔的外，完全重复实施例1的方法。

利用单级悬浮聚合法，用聚合苯乙烯，市售的二乙烯基苯混合物，用DOW化学公司的主要成分为2,2,4-三甲基庚烷的异辛烷为液体稀释剂，制备大孔共聚物珠粒，其含有占所用单体总重量6%的二乙烯基苯。该二乙烯基苯混合物来源于DOW化学公司，且含有55%的二乙烯基苯，与之平衡构成混合物者为乙基乙烯基苯。所用的稀释剂的量，足以使有机相含有占单体和稀释剂重量42%的稀释剂。粒径分析仪的孔道大小不同于实施例1中所用的，如表VI中表明。

表 VI

实施例3 中所用的大孔共聚物珠粒
的粒径分布

孔道号	粒径范围 (μm)	体积 %
1	1 4 9 — 2 9 7	1. 4
2	2 9 7 — 3 5 4	4. 8
3	3 5 4 — 4 2 0	1 1. 9

4	4 2 0 — 5 0 0	2 4 . 1
5	5 0 0 — 5 9 5	4 1 . 1
6	5 9 5 — 7 0 7	1 4 . 8
7	7 0 7 — 8 4 1	1 . 9
8	8 4 1 — 1 0 0 0	0 . 0
9	1 0 0 0 — 1 1 9 0	0 . 0
1 0	1 1 9 0 — 1 4 1 0	0 . 0
1 1	1 4 1 0 — 1 6 8 0	0 . 0
1 2	1 6 8 0 — 2 5 0 0	0 . 0

未溶胀状态的大孔共聚物珠粒的体积颗粒直径为 $460\ \mu\text{m}$ ，其粒径分布的标准差为 $93.8\ \mu\text{m}$ 。

按实例 1 的方法将大孔共聚物珠粒磺化，将 $75\ \text{g}$ 的共聚物珠粒与 $750\ \text{g}$ 的 99% 的硫酸溶液置于反应烧瓶中，烧瓶中的内容物被搅拌 30 分钟。随后，烧瓶以恒定的速度在约 40 分钟内加热到 80°C 。烧瓶中反应物保持在该温度。到达 80°C 后按表 VII 所示的时间间隔抽取部分磺化的共聚物珠粒，将样品浸入过量的 43% 的硫酸溶液，使样品水解，最后用水洗至中性 pH 。其余步骤均与实施例 1 中方法类似。颗粒直径体积中值，体均颗粒直径，各样品粒径分布的标准差均列于表 VII 中。

表 VII

磺化大孔共聚物珠粒的粒径分析

磺化时间 (分钟)	颗粒直径 体积中值 (μm)	体均颗 粒直径 (μm)	标准差
0	6 2 5	4 9 0	1 0 2. 7
2 0	7 6 0	6 5 4	1 3 7. 9
3 0	8 1 2	6 9 9	1 3 4. 5
4 0	8 6 2	7 6 3	1 2 6. 6
5 0	8 9 4	7 7 4	1 2 3. 5
6 0	9 2 4	7 9 8	1 2 6. 5
8 0	9 2 8	7 9 3	1 3 9. 8
1 0 0	9 5 0	8 4 6	1 5 8. 3
1 2 0	9 3 5	6 4 5	1 7 7. 0
1 5 0	9 4 2	8 4 0	1 6 6. 1
2 0 0	9 4 9	8 4 5	1 5 7. 6

为了与表 VI 比较, 5 0 分钟取出样品的粒径分布列于表 VII 中。

表 VII

50 分钟后取出的部分磺化的大孔
共聚物珠粒的粒径分布

孔道号	粒径范围 (μm)	体 积 %
1	1 4 9 — 2 9 7	0.4
2	2 9 7 — 3 5 4	0.1
3	3 5 4 — 4 2 0	0.2
4	4 2 0 — 5 0 0	0.8
5	5 0 0 — 5 9 5	1.7
6	5 9 5 — 7 0 7	7.1
7	7 0 7 — 8 4 1	21.3
8	8 4 1 — 1 0 0 0	51.9
9	1 0 0 0 — 1 1 9 0	16.4
1 0	1 1 9 0 — 1 4 1 0	—
1 1	1 4 1 0 — 1 6 8 0	—
1 2	1 6 8 0 — 2 5 0 0	—

实施例3 的结果证实了部分磺化的大孔共聚物珠粒随时间粒径分布变窄的类似结果。

实施例 4

除特别指出的，完全重复实例 1 的方法。磺化温度达到 60°C 后，以连续的 20 分钟的间隔，从反应烧瓶中抽取出 11 个部分磺化共聚物珠粒样品。水解后，将各样品的树脂珠粒拍显微照片。图 6 为在 90 分钟取出样品所得的树脂珠粒的代表性显微照片。珠粒中浅色的部分为磺化壳层，而暗色部分为未官能化的共聚物核心。

对显微照片分别进行分析，测定磺化进行到某一点时壳层的平均的、标准化厚度，即扩散路径。一个样品至少测定 30 个树脂珠粒，以确定各珠粒的未官能化核心（以后称做内径“ID”）的直径，和所得部分磺化树脂珠粒的直径（以后称作外径“OD”）。各项测定在图 6 中说明。

各树脂样品的标准化平均扩散路径根据下式计算。

$$D_{avg} / OD_{avg}$$

其中，

D_{avg} 为样品的平均扩散路径，可通过将一个样品中的 30 个树脂珠粒，计算 $(OD-ID)$ ，随后，计算该差值的平均值。

OD_{avg} 为被测定树脂的平均 OD。

扩散路径的标准化标准差由下式计算。

$$D_{sd} / OD_{avg}$$

其中:

D_{sd} 为一个样品中 30 个珠粒的扩散路径的标准差, 通过计算各树脂珠粒的 $(OD - FD)$, 随后计算差值的标准差。

OD_{avg} 为被测定树脂珠粒的平均 OD 。

该分析结果见表 IX。

表 IX

说明扩散路径变窄的数据

磺化时间 (分钟)	标准化平均 扩散路径 (μm)	标准化扩散 路径标准差 (μm)
70	0.499	0.100
90	0.594	0.077
110	0.766	0.085
130	0.781	0.115
150	0.883	0.154
170	0.930	0.120
190	0.958	0.152
210	0.985	0.176
230	0.994	0.172

结果表明，与用离子交换官能团完全官能化的树脂（即磺化 2 3 0 分钟所得的样品）比较，部分磺化使树脂的扩散路径更加均匀。进行 9 0 和 1 1 0 分钟磺化所得样品扩散路径的标准差较小，而磺化 2 3 0 分钟后所得样品标准差较大，这点可说明扩散路径的变窄。从颗粒到颗粒相对较均匀的扩散路径，如前所述具有优良的交换动力学特性。

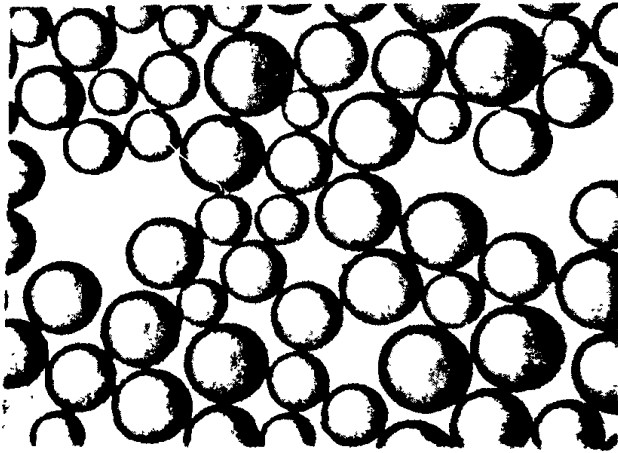


图1

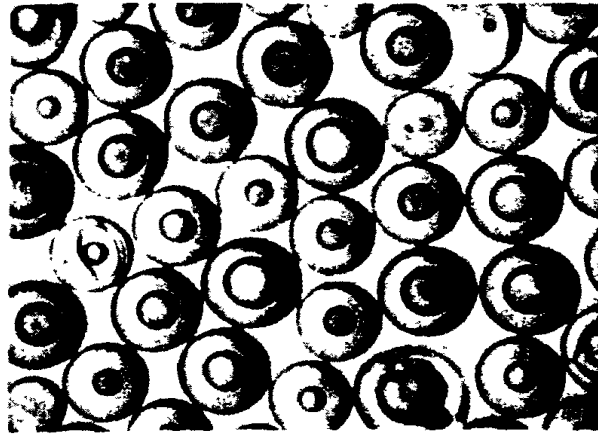
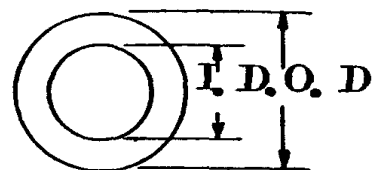
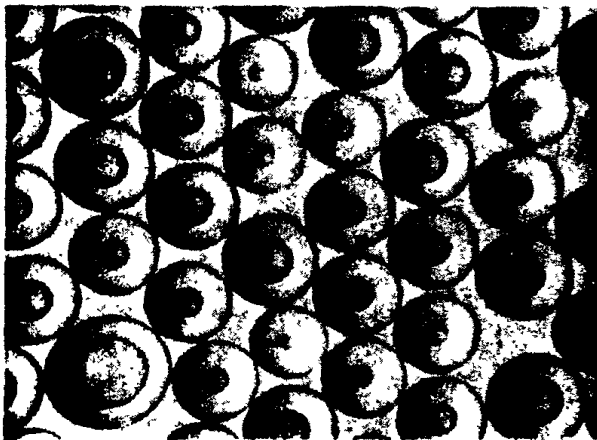


图2



Q. D=外径

I. D=内径

图6

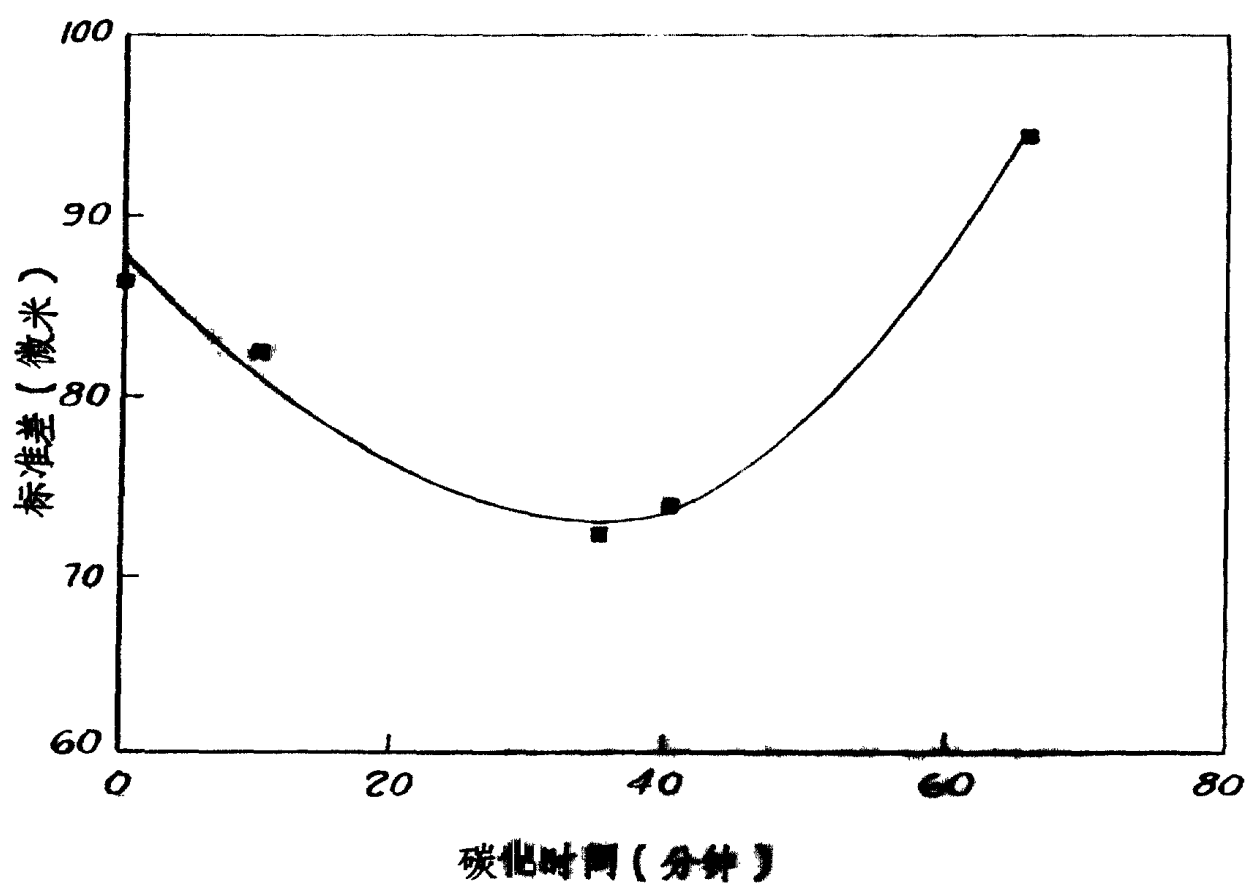


图 4

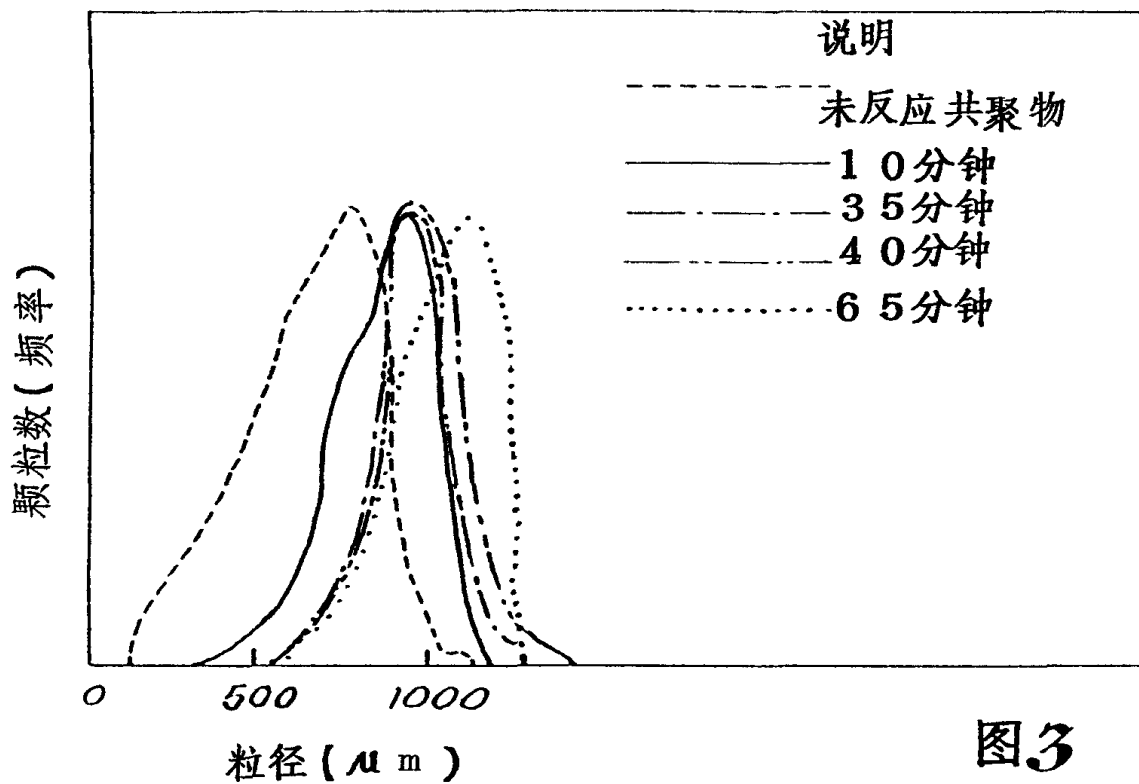


图3

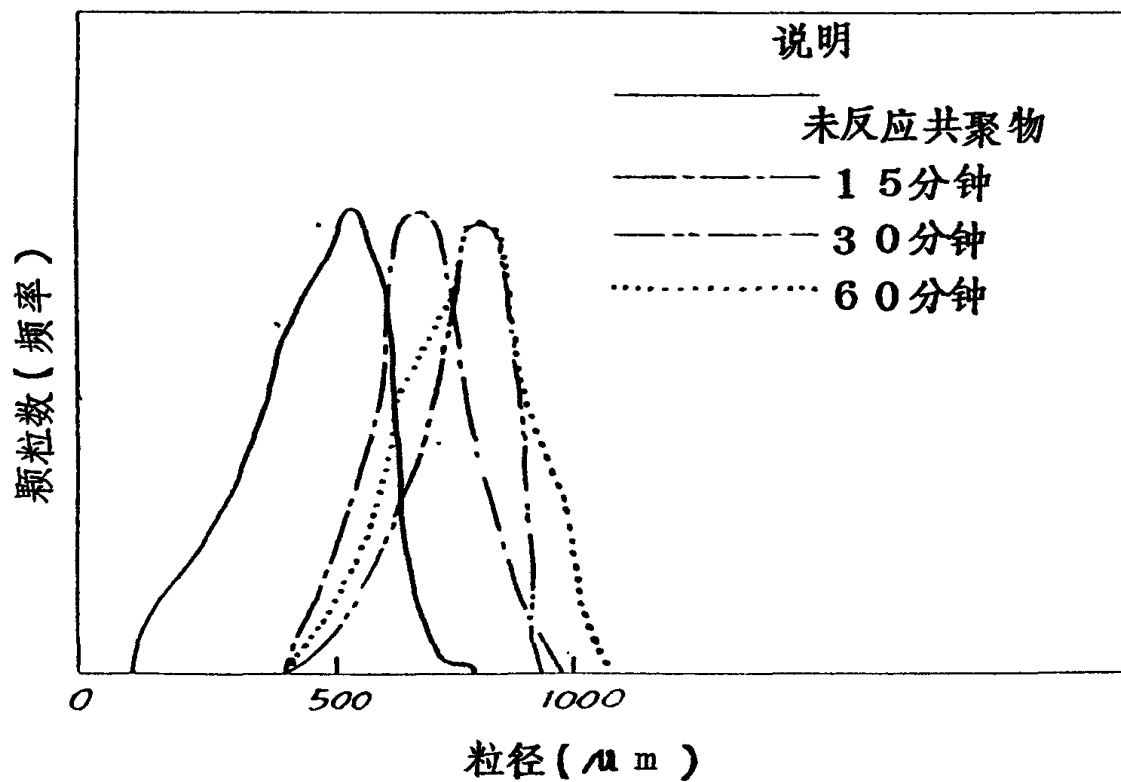


图5