



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101690885 A

(43) 申请公布日 2010.04.07

(21) 申请号 200910035100.7

(22) 申请日 2009.09.15

(71) 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

(72) 发明人 李爱民 陶为华 龙超 钱洪明

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C08F 226/06 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

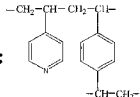
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂及其制备方法

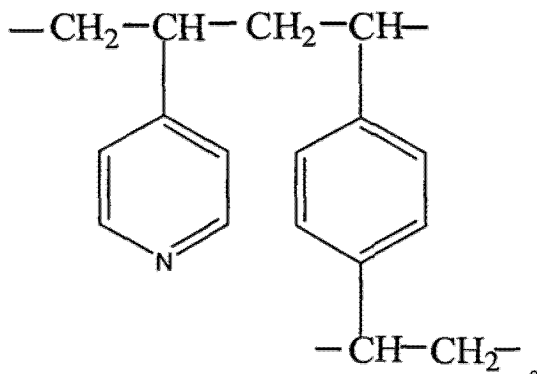
(57) 摘要

本发明公开了一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂及其制备方法,属于树脂领域。该树脂含有功能基

团——乙烯吡啶基团： ,所述制备方法

是用悬浮聚合法合成吸附树脂,合成的反应体系由水相和油相组成,水相中加入明胶、聚乙烯醇、羟乙基纤维素等作为分散剂;油相由单体、交联剂和致孔剂等构成。聚合时,向油相中加入引发剂,将其倾入水相中,并按一定的转速进行机械搅拌,同时通氮气以除去水相和油相中的氧气,在一定的温度下,合成了乙烯吡啶吸附树脂。该吸附树脂对有机物及重金属离子有较强的吸附作用,可有效地处理有关有机废水。本发明提供的方法所用试剂相对简单,所合成的树脂易于从反应体系中分离,操作简便,树脂处理废水可循环使用等优点。

1. 一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂，其特征在于其结构单元如下：



2. 根据权利要求 1 所述的一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂，其特征在于 N 原子直接连在苯环上，且 N 原子不参与苯环的共轭，吸附树脂比表面积为  $100 \sim 410\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为  $6 \sim 9\text{nm}$ 。

3. 一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂的制备方法，其包括以下步骤：

(a) 水相中加入明胶、羟乙基纤维素或聚乙烯醇作为分散剂；

(b) 油相由反应物和致孔剂构成，反应物和致孔剂的质量比为  $4 : 1 \sim 1 : 4$ ；反应物包括单体和交联剂，交联剂和单体的质量比为  $1 : 1 \sim 1 : 10$ ，其中单体为 4- 乙烯吡啶，交联剂为二乙烯苯；

(c) 向油相中加入质量百分比为  $0.5\% \sim 2\%$  的过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈构成的引发剂，通氮气以除去水相和油相中的氧气，将油相逐步加入到搅拌的水相中，水相与油相的重量比为  $2 : 1 \sim 8 : 1$ ，加入的过程中搅拌器的转速控制在  $250\text{-}350\text{rpm}$ ，反应温度为  $55 \sim 80^\circ\text{C}$ ，反应  $7 \sim 10$  小时后于  $85 \sim 95^\circ\text{C}$  保温  $6 \sim 10$  小时，冷却后处理可得 4- 乙烯吡啶吸附树脂。

4. 根据权利要求 3 中所述的一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂的制备方法，其特征在于步骤 (a) 中明胶、羟乙基纤维素或聚乙烯醇在水相中的质量百分比为  $0.05\% \sim 0.5\%$ 。

5. 根据权利要求 4 中所述的一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂的制备方法，其特征在于致孔剂由甲苯、200# 汽油、正庚烷或乙酸乙酯构成。

6. 根据权利要求 5 中所述的一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂的制备方法，其特征在于步骤 (c) 中引发剂中过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈的质量百分比为  $3 : 1 \sim 1 : 3$ 。

7. 根据权利要求 3 ~ 6 中任一项所述的一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂的制备方法，其特征在于用水蒸汽蒸馏或用丙酮、乙醇、工业酒精、低沸点溶剂汽油抽提步骤 (c) 中得到的乙烯吡啶吸附树脂，去除树脂孔道中残留的致孔剂，再经过真空干燥使得乙烯吡啶吸附树脂纯度提高。

## 一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种吸附树脂及其合成方法，更具体地说，是指一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 乙烯吡啶分子中含有环氮原子，因而乙烯吡啶系吸附树脂是含有氮的多孔共聚体，它具有三级氮的结构，能与各种酸生成盐，工业上被称之为缚酸剂。由于目前化工废水具有含盐量高、酸碱性强、可溶性有机物浓度高等特点，一般的生物方法很难处理此类化工废水，而通常离子交换树脂由于受废水中盐的干扰，其交换容量明显下降，中等极性的丙烯酸酯类树脂在酸碱性强溶液中酯基容易水解，非极性疏水大孔树脂虽然比表面积占优势，但对可溶性有机物的吸附量较低。而极性乙烯吡啶类吸附树脂几乎不受此类化工废水的影响，其表现出吸附容量高，也比较容易洗脱；另一方面，从乙烯吡啶吸附树脂制备的单体结构上看，由于乙烯吡啶与苯乙烯的主要差别只是  $-N =$  替代了  $-C =$ ，并且氮上含有一对未共用的电子对，并不参与苯环上的共轭体系，该类树脂可以与含有空轨道的金属离子进行配位，可以作为催化剂的载体使用。因而，乙烯吡啶比苯乙烯系树脂有许多优点和特定的功能，是一类有着广泛应用前景的功能性吸附树脂。

[0003] 文献检索表明，现有的美国商品树脂 Reillex425 是含有乙烯吡啶的功能基团，其比表面积相对较低 ( $46.04\text{m}^2/\text{g}$ )，作为吸附剂在吸附吸附质时，由于活性位点少，吸附量也就相应低；同时，Reillex425 树脂的分子平均孔径也较小，在吸附大分子物质时，吸附质无法进入树脂的孔道中，只能在其表面上吸附，由于其比表面积小，此类树脂的吸附量较低。

### 发明内容

[0004] 1. 发明要解决的技术问题

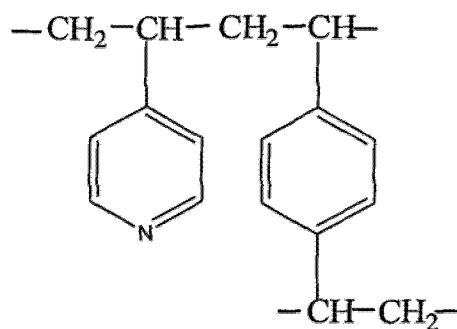
[0005] 针对现有的乙烯吡啶树脂所存在的吸附量小、平均孔径小、比表面积较小，本发明是提供一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂及其合成方法，通过本发明合成得到的 4- 乙烯吡啶吸附树脂比表面积较大，在吸附有机物质时，可以克服其它无机阴离子的干扰，吸附选择性和容量都有所提高。

[0006] 2. 技术方案

[0007] 本发明的技术方案如下：

[0008] 一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂，其结构单元如下：

[0009]



[0010] 从以上结构单元中可以看出：此类树脂在功能基团中含有  $C=N-$ ，并且 N 上有一对孤对电子未参与苯环的共轭体系，因此该类树脂可以与有空轨道的金属离子进行配位，作为催化剂载体使用。在上述的结构单元中，由于乙烯吡啶分子含有环氮原子，具有三级氮的结构，也可以看作弱碱，能与各种酸生成盐。

[0011] 所述的一种乙烯吡啶树脂，其比表面积为  $100 \sim 410\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为  $6 \sim 9\text{nm}$ 。

[0012] 一种 4- 乙烯吡啶树脂的制备采用悬浮聚合法合成，合成反应体系由水相和油相组成。其合成方法，主要包括以下步骤：

[0013] (a) 水相中加入明胶、羟乙基纤维素、聚乙烯醇作分散剂；

[0014] (b) 油相由反应物和致孔剂构成，反应物和致孔剂的质量比为  $4 : 1 \sim 1 : 4$ ；反应物包括单体和交联剂，单体和交联剂的质量比为  $1 : 1 \sim 1 : 10$ ，其中单体为 4- 乙烯吡啶，交联剂二乙烯苯；

[0015] (c) 向油相中加入质量百分比为  $0.5 \sim 2\%$  的过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈构成的引发剂，通氮气以除去水相和油相中的氧气，将油相逐步加入到搅拌的水相中，水相与油相的质量比为  $2 : 1 \sim 8 : 1$ ，反应温度为  $55 \sim 80^\circ\text{C}$ ，反应  $7 \sim 10$  小时后于  $85 \sim 95^\circ\text{C}$  保温  $6 \sim 10$  小时，冷却后处理可得 4- 乙烯吡啶吸附树脂。

[0016] 步骤 (a) 中明胶、羟乙基纤维素、聚乙烯醇在水相中的质量百分比为  $0.05\% \sim 0.5\%$ 。步骤 (b) 中致孔剂由甲苯、200# 汽油、正庚烷和乙酸乙酯等构成。步骤 (c) 中引发剂中过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈的质量百分比为  $3 : 1 \sim 1 : 3$ 。

[0017] 按照以上步骤得到树脂后，用水蒸汽蒸馏或用丙酮、乙醇、工业酒精、低沸点溶剂汽油抽提。一般经索氏抽提器抽提 4-8 小时经筛选后可得提纯后的 4- 乙烯吡啶吸附树脂。

[0018] 3. 有益效果

[0019] 本发明公开了一种 4- 乙烯吡啶吸附树脂及其合成方法，这种树脂对于有机物和金属离子具有较强的吸附能力，可以有效地用于处理相关有机废水。本发明提供的方法所用试剂相对简单、易购，所需设备简易。

#### 附图说明

[0020] 图 1 为本发明准备得到的 4- 乙烯吡啶吸附树脂的孔径和微分孔容分布图。

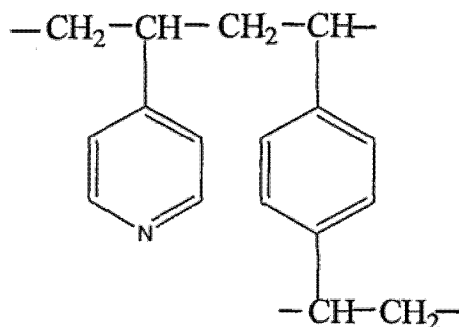
#### 具体实施方式

[0021] 以下通过实施例进一步说明本发明。

## [0022] 实施例 1

[0023] 树脂采用悬浮聚合法合成。水相 (500g) 中需加入 0.2g 明胶, 0.8g 羟乙基纤维素作分散剂, 油相 (200g) 中的单体 4- 乙烯吡啶用量为 30g, 交联剂二乙烯苯 (含量 63%) 70g, 致孔剂甲苯和 200# 汽油 100g, 同时须向油相中加入过氧化二苯甲酰 (BPO) 0.5g 和偶氮二异丁腈 (AIBN) 1g 作引发剂。油相和水相在使用之前都要预通氮气 5 分钟以除去溶液中的氧气。聚合反应在 1000 毫升的三口烧瓶中进行, 在通氮气的情况下, 水相进行搅拌后再加入油相, 控制适当的搅拌速度, 聚合反应温度为 65℃, 反应 10 小时以后再于 85℃ 保温 10 小时。经冷却后处理可得乳白色树脂, 树脂在索氏抽提器中用丙酮抽提 8 小时后, 再用 18 目和 50 目的筛子筛选后即得树脂。洗涤干净, 制得产品 A, 其结构通过检测分析为:

[0024]



[0025] 该产品可用于去除化工废水中有机污染物。

## [0026] 实施例 2:

[0027] 树脂采用悬浮聚合法合成。水相 (450g) 中需加入 0.2g 明胶, 0.7g 羟乙基纤维素作分散剂, 油相 (150g) 中的单体 4- 乙烯吡啶 60g, 交联剂二乙烯苯 (含量 63%) 60g, 致孔剂中甲苯 30g, 同时须向油相中加入过氧化二苯甲酰 (BPO) 1g 和偶氮二异丁腈 (AIBN) 2g 作引发剂。油相和水相在使用之前都要预通氮气 5 分钟以除去溶液中的氧气。聚合反应在 1000 毫升的三口烧瓶中进行, 在通氮气的情况下, 对水相进行搅拌后再加入油相, 控制适当的搅拌速度, 聚合反应温度为 55℃, 反应 10 小时以后再于 75℃ 保温 8 小时。经冷却后处理可得乳白色树脂, 树脂在索氏抽提器中用丙酮抽提 8 小时后, 再用 18 目和 50 目的筛子筛选后即得树脂。洗涤干净, 制得产品 B, 其结构通过检测分析后确定同实施例 1。

## [0028] 实施例 3:

[0029] 水相 (500g) 中加入 0.2g 明胶, 0.8g 羟乙基纤维素作分散剂; 油相 (约 200g) 中的单体 4- 乙烯吡啶用量为 40g, 交联剂二乙烯苯 (含量 63%) 60g, 致孔剂中甲苯 25g, 正庚烷 75g, 同时须向油相中加入过氧化二苯甲酰 (BPO) 1g 和偶氮二异丁腈 (AIBN) 2g 作引发剂。聚合反应在 1000 毫升的聚合釜中进行, 在通氮气的情况下, 对水相进行搅拌后再加入油相, 控制适当的搅拌速度, 聚合反应温度为 60℃, 反应 7 小时以后再于 90℃ 保温 10 小时。经冷却后处理可得乳白色树脂, 树脂防入索氏抽提器中用丙酮抽提 6 小时后, 再用筛子筛选后即得树脂 C, 其结构通过检测分析后确定同实施例 1。

## [0030] 实施例 4

[0031] 水相 (1500g) 中加入 0.2g 明胶, 0.8g 羟乙基纤维素作分散剂; 油相 (约 500g) 中

的单体 4- 乙烯吡啶用量为 94g, 交联剂二乙烯苯 (含量 63%) 63g, 致孔剂中甲苯 180g, 乙酸乙酯 163g, 同时须向油相中加入过氧化二苯甲酰 (BPO)3g 和偶氮二异丁腈 (AIBN)5g 作引发剂。聚合反应在 3000 毫升的聚合釜中进行, 在通氮气的情况下, 对水相搅拌后再加入油相, 控制适当的搅拌速度, 聚合反应温度为 45℃, 反应 10 小时以后再于 95℃ 保温 10 小时。经冷却后处理可得乳白色树脂, 树脂在索氏抽提器中用丙酮抽提 6 小时后, 再用筛子筛选后即得树脂 D, 其结构通过检测分析后确定同实施例 1。

[0032] 以上四个实施例合成的 4- 乙烯吡啶吸附树脂主要技术指标如下表:

[0033]

| 编号 | 比表面积<br>(m <sup>2</sup> /g) | 平均孔径<br>(nm) | 微孔面积<br>(m <sup>2</sup> /g) | 孔体积<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 微孔体积<br>(cm <sup>3</sup> /g) |
|----|-----------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| A  | 401.6                       | 6.4          | 43.7                        | 0.59                        | 0.021                        |
| B  | 149.9                       | 8.1          | 32.3                        | 0.30                        | 0.014                        |
| C  | 233.2                       | 7.0          | 9.1                         | 0.41                        | 0.0028                       |
| D  | 101.7                       | 8.9          | 4.1                         | 0.20                        | 0.0001                       |

[0034] 实施例 5

[0035] 水相 (2000g) 中需加入 1g 羟乙基纤维素作分散剂, 油相 (约 250g) 中的单体 4- 乙烯吡啶用量为 75g, 交联剂二乙烯苯 (含量 63%) 52g, 致孔剂中甲苯 97g, 乙酸乙酯 36g, 同时须向油相中加入过氧化二苯甲酰 (BPO)1.5g 和偶氮二异丁腈 (AIBN)0.5g 作引发剂。聚合反应在 5000 毫升的聚合釜中进行, 在通氮气的情况下, 对水相进行搅拌后再加入油相, 控制适当的搅拌速度, 聚合反应温度为 67℃, 反应 9 小时以后再于 85℃ 保温 9 小时。经冷却后处理可得乳白色树脂, 树脂经水蒸汽蒸馏 6 小时后, 再用分样筛筛选后即得树脂 D, 其结构通过检测分析后确定同实施例 1。

[0036] 实施例 6

[0037] 水相 (2000g) 中需加入 10g 羟乙基纤维素作分散剂, 油相 (约 1000g) 中的单体 4- 乙烯吡啶为 70g, 交联剂二乙烯苯 (含量 63%) 70g, 致孔剂中甲苯 245g, 乙酸乙酯 315g, 同时须向油相中加入过氧化二苯甲酰 (BPO)0.5g 和偶氮二异丁腈 (AIBN)1.5g 作引发剂。聚合反应在 5000 毫升的聚合釜中进行, 在通氮气的情况下, 对水相进行搅拌后再加入油相, 控制适当的搅拌速度, 聚合反应温度为 50℃, 反应 9 小时以后再于 85℃ 保温 9 小时。经冷却后处理可得乳白色树脂, 树脂在索氏抽提器中用乙醇抽提 7 小时后, 再用分样筛筛选后即得树脂 D, 其结构通过检测分析后确定同实施例 1。

[0038] 实施例 7

[0039] 其它操作条件同实施例 6, 只是将树脂在索氏抽提器中用乙醇抽提改为用工业酒精、低沸点溶剂汽油。

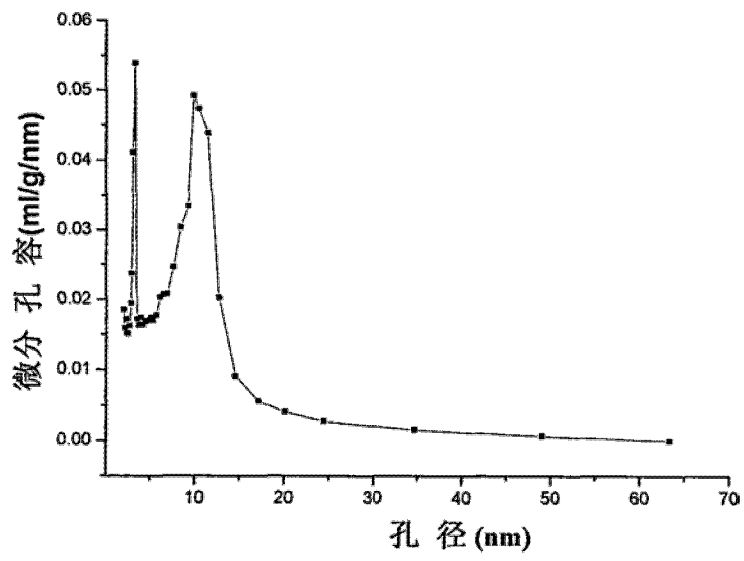


图 1