



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101912770 A

(43) 申请公布日 2010.12.15

(21) 申请号 201010271036.5

(22) 申请日 2010.09.03

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 王丕新 王海志 徐昆 刘畅
谭颖

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

吸附树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明实施例公开了一种吸附树脂及其制备方法,该制备方法以氯甲基苯乙烯为聚合单体、二乙烯基苯为交联剂,通过悬浮聚合法制得珠状树脂,然后在后交联阶段加入含有羟基的单体进行超交联反应制备得到吸附树脂。本发明采用化学修饰法在聚氯甲基苯乙烯后交联阶段使吸附树脂成孔,通过引入含有羟基的单体修饰,使吸附树脂骨架上带有极性基团,从而增加对吸附物质的吸附量。本发明提供的制备方法简单,无需使用氯甲醚等对人体有害物质和致孔剂。实验结果表明,本发明制备的吸附树脂比表面积高、孔径小,吸附选择性强,尤其对芳香类化合物有较高的吸附能力。

1. 一种吸附树脂的制备方法,其特征在于,包括:

将氯甲基苯乙烯、二乙烯基苯和过氧化苯甲酰在聚乙烯醇水溶液中反应,得到第一反应产物;

将第一反应产物在 70 ~ 90℃下在有机溶剂中溶胀,加入催化剂反应后得到第二反应产物,所述催化剂为氯化铝、氯化铁、氯化锌或氯化锡;

将所述第二反应产物与含有羟基的单体在 70 ~ 90℃下反应,得到吸附树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述含有羟基的单体为苯酚、硝基苯酚或羟基苯甲酸。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述含有羟基的单体与所述第二反应产物的质量比为 100 : 0.5 ~ 10。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述含有羟基的单体与所述第二反应产物的质量比为 100 : 2 ~ 8。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂与所述第一反应产物的质量比为 1 : 1 ~ 7。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为 1,2-二氯乙烷或硝基苯。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述氯甲基苯乙烯与所述过氧化苯甲酰的质量比为 100 : 0.4 ~ 1.1。

8. 根据权利要求 1 ~ 8 任意一项所述的制备方法,其特征在于,所述聚乙烯醇水溶液的质量浓度为 0.5 ~ 1.1wt%。

9. 根据权利要求 1 ~ 8 任意一项所述的制备方法,其特征在于,所述二乙烯基苯与所述氯甲基苯乙烯的摩尔比为 1 ~ 5 : 100。

10. 一种吸附树脂,由权利要求 1 ~ 9 任意一项所述制备方法制备。

吸附树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,更具体地说,涉及一种吸附树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 吸附树脂又称聚合物吸附剂,是高度交联的高分子聚合物,具有多孔立体结构,是近几年高分子领域里发展起来的一种多孔性树脂,广泛应用于生态环境、生物医药、化工等各个领域。吸附树脂具有较大的比表面积和适当的孔径,可以从气相或溶液中吸附某些物质。目前,具有高比表面、可控孔结构、特定极性的高分子吸附树脂的合成是材料化学的研究热点。

[0003] 迄今,吸附树脂一般由单体与交联剂在致孔剂存在下进行悬浮聚合而制备,反应结束后抽提除去致孔剂,留下永久性的空隙。吸附树脂可以通过控制聚合条件如交联剂、致孔剂的用量和种类以及单体的组成来调节熟知的极性、孔径以及比表面积等。

[0004] 在吸附树脂的形成过程中,致孔剂起着模板的作用。在采用致孔剂参与合成吸附树脂的过程中,待反应结束后去除致孔剂可制得大孔吸附树脂,但是此种方法合成的树脂比表面积低,吸附选择性差。吸附树脂过程发展过程中的一个重要进展为 Davankov 等科学家发明的制备吸附树脂的后交联反应法,即首先合成苯乙烯、二乙烯基苯聚合体,然后用交联剂氯甲醚氯化,发生超交联反应后制得吸附树脂,但是,该方法中采用的氯甲醚为对人体有害物质。

[0005] 现有技术中,申请号为 200610039862.0 的中国专利公开了一种吡啶基修饰复合功能超高交联吸附树脂及其制备方法,该吸附树脂的合成首先是在致孔剂存在下用苯乙烯和二乙烯基苯通过悬浮聚合得到白球树脂,其次,将此树脂放在 4 ~ 7 倍的氯甲醚中在 36 ~ 42℃ 下氯甲基化反应,然后加修饰单体,发生超交联反应,制得改性吸附树脂。上述方法此合成方法由于采用致孔剂,因此工艺复杂,且所用试剂氯甲醚有严重的致癌作用。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种吸附树脂及其制备方法,无需使用致孔剂和对人体有害物质,制备得到的吸附树脂比表面积高、孔径小。

[0007] 本发明提供一种吸附树脂的制备方法,包括:

[0008] 将氯甲基苯乙烯、二乙烯基苯和过氧化苯甲酰在聚乙烯醇水溶液中反应,得到第一反应产物;

[0009] 将第一反应产物在 70 ~ 90℃ 下在有机溶剂中溶胀,加入催化剂反应后得到第二反应产物,所述催化剂为氯化铝、氯化铁、氯化锌或氯化锡;

[0010] 将所述第二反应产物与含有羟基的单体在 70 ~ 90℃ 下反应,得到吸附树脂。

[0011] 优选的,所述含有羟基的单体为苯酚、硝基苯酚或羟基苯甲酸。

[0012] 优选的,所述含有羟基的单体与所述第二反应产物的质量比为 100 : 0.5 ~ 10。

[0013] 优选的,所述含有羟基的单体与所述第二反应产物的质量比为 100 : 2 ~ 8。

- [0014] 优选的,所述催化剂与所述第一反应产物的质量比为 1 : 1 ~ 7。
- [0015] 优选的,所述有机溶剂为 1,2- 二氯乙烷或硝基苯。
- [0016] 优选的,所述氯甲基苯乙烯与所述过氧化苯甲酰的质量比为 100 : 0.4 ~ 1.1。
- [0017] 优选的,所述聚乙烯醇水溶液的质量浓度为 0.5 ~ 1.1wt%。
- [0018] 优选的,所述二乙烯基苯与所述氯甲基苯乙烯的摩尔比为 1 ~ 5 : 100。
- [0019] 本发明还提供一种吸附树脂,由上述技术方案所述制备方法制备。
- [0020] 从上述的技术方案可以看出,本发明提供一种吸附树脂及其制备方法,该制备方法以氯甲基苯乙烯为聚合单体、二乙烯基苯为交联剂,通过悬浮聚合法制得珠状树脂,然后在后交联阶段加入含有羟基的单体进行超交联反应制备得到吸附树脂。本发明采用化学修饰法在聚氯甲基苯乙烯后交联阶段使吸附树脂成孔,通过引入含有羟基的单体修饰,使吸附树脂骨架上带有极性基团,从而增加对吸附物质的吸附量。本发明提供的制备方法简单,无需使用氯甲醚等对人体有害物质和致孔剂。实验结果表明,本发明制备的吸附树脂比表面积高、孔径小,吸附选择性强,尤其对芳香类化合物有较高的吸附能力。

附图说明

- [0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。
- [0022] 图 1 为本发明实施例 1 和比较例中的反应产物的红外谱图。

具体实施方式

[0023] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 本发明公开了一种吸附树脂的制备方法,包括;

[0025] 将氯甲基苯乙烯、二乙烯基苯和过氧化苯甲酰在聚乙烯醇水溶液中反应,得到第一反应产物;

[0026] 将第一反应产物在 70 ~ 90℃下在有机溶剂中溶胀,加入催化剂反应后得到第二反应产物,所述催化剂为氯化铝、氯化铁、氯化锌或氯化锡;

[0027] 将所述第二反应产物与含有羟基的单体在 70 ~ 90℃下恒温反应,得到吸附树脂。

[0028] 所述二乙烯基苯为交联剂,所述氯甲基苯乙烯为反应单体,所述二乙烯基苯与所述氯甲基苯乙烯的摩尔比优选为 1 ~ 5 : 100,更优选为 3 ~ 5 : 100。所述过氧化苯甲酰为引发剂,所述氯甲基苯乙烯与所述过氧化苯甲酰的质量比优选为 100 : 0.4 ~ 1.1,更优选为 100 : 0.5 ~ 1。本发明采用二乙烯基苯为交联剂,氯甲基苯乙烯为反应单体,无需使用氯甲醚等对人体有害物质作为交联剂,具有重要的环保意义。

[0029] 所述聚乙烯醇 (PVA) 为白色粉末,是一种用途相当广泛的水溶性高分子聚合物。所述聚乙烯醇水溶液的质量浓度优选为 0.5 ~ 1.1wt%,更优选为 0.6 ~ 1wt%。所述聚乙

烯醇水溶液的质量浓度与制备的第一反应产物的粒径大小相关。在聚乙烯醇水溶液中反应的反应温度为 70 ~ 90℃, 优选为 80℃; 反应时间优选为 5 ~ 15 小时, 更优选为 6 ~ 10 小时。所述第一产物为通过悬浮聚合反应合成吸附树脂骨架。

[0030] 按照本发明, 所述得到第一反应产物后还包括:

[0031] 将所述第一反应产物用 60℃ 的去离子水清洗, 抽滤、抽提后真空干燥。

[0032] 所述第一反应产物在有机溶剂中溶胀的溶胀时间优选为 1 ~ 15 小时, 更优选为 3 ~ 10 小时。所述有机溶剂优选为 1,2- 二氯乙烷或硝基苯。所述催化剂与所述第一反应产物的质量比优选为 1 : 1 ~ 7, 更优选为 1 : 2 ~ 6。所述得到第二反应产物的反应温度为 70 ~ 90℃, 优选为 80℃; 反应时间优选为 5 ~ 15 小时, 更优选为 6 ~ 10 小时, 最优选为 6 小时。

[0033] 按照本发明, 所述得到第二反应产物后, 将所述第二反应产物与含有羟基的单体在 70 ~ 90℃ 下恒温反应。所述含有羟基的单体优选为苯酚、硝基苯酚或羟基苯甲酸。所述含有羟基的单体与所述第二反应产物的质量比优选为 100 : 0.5 ~ 10, 更优选为 100 : 3 ~ 10。所述恒温反应的温度限定为 70 ~ 90℃, 优选为 80℃。所述恒温反应的时间优选为 5 ~ 15 小时, 更优选为 6 ~ 10 小时, 最优选为 6 ~ 8 小时。本发明制备的吸附树脂无需使用致孔剂, 采用化学修饰法在聚氯甲基苯乙烯后交联阶段使吸附树脂成孔, 通过引入含有羟基的单体修饰, 使吸附树脂骨架上带有极性基团, 从而增加对吸附物质的吸附量。本发明提供的吸附树脂具有较高的比表面积、良好的微孔结构并且携带极性基团, 在吸附的过程中, 尤其是在处理极性吸附质时, 可以通过分子间氢键作用来增加对吸附质的吸附量。

[0034] 所述得到吸附树脂后, 还优选包括:

[0035] 用盐酸 - 丙酮溶液洗涤, 再用丙酮溶液洗涤, 抽提, 真空干燥。

[0036] 本发明提供一种吸附树脂及其制备方法, 该制备方法以氯甲基苯乙烯为聚合单体、二乙烯基苯为交联剂, 通过悬浮聚合法制得珠状树脂, 然后在后交联阶段加入含有羟基的单体进行超交联反应制备得到吸附树脂。本发明采用化学修饰法在聚氯甲基苯乙烯后交联阶段使吸附树脂成孔, 通过引入含有羟基的单体修饰, 使吸附树脂骨架上带有极性基团, 从而增加对吸附物质的吸附量。本发明提供的制备方法简单, 无需使用氯甲醚等对人体有害物质和致孔剂。

[0037] 为了进一步说明本发明的技术方案, 下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述, 但是应当理解, 这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点, 而不是对本发明权利要求的限制。

[0038] 实施例 1

[0039] 将交联剂二乙烯基苯与单体氯甲基苯乙烯加入到质量浓度为 0.9wt% 的 PVA 溶液中, 所述二乙烯基苯与所述氯甲基苯乙烯的摩尔比为 3 : 100, 再加入 0.66wt% 单体质量的引发剂过氧化苯甲酰, 搅拌均匀后 80℃ 反应 6 小时, 得到珠粒状树脂, 所述珠粒状树脂的红外谱图如图 1 中 B 曲线所示;

[0040] 将所得珠粒状树脂用 60℃ 的去离子水清洗数次, 抽滤、抽提, 下真空干燥。将所得树脂 1g 在 40ml 1,2- 二氯乙烷中溶胀过夜, 加入催化剂氯化铝与树脂质量比为 1 : 3, 搅拌均匀后 80℃ 下反应 6h, 然后加入树脂质量的 10wt% 的极性改性单体苯酚, 80℃ 恒温反应 6h, 过滤, 然后用盐酸 - 丙酮溶液洗涤, 再用丙酮溶液洗涤, 抽提, 真空干燥就可得到极性高

比表面积吸附树脂,所述吸附树脂的红外谱图如图 1 中 C 曲线所示。

[0041] 所得吸附树脂比表面积 (BET) 为 $782\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.482\text{cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 2.17nm 。在 20°C 下分别对 $1000\text{mg}/\text{l}$ 的苯胺、苯酚和硝基苯溶液进行吸附,其饱和吸附量分别为 $280\text{mg}/\text{g}$ 、 $260\text{mg}/\text{g}$ 和 $740\text{mg}/\text{g}$ 。

[0042] 实施例 2

[0043] 将交联剂二乙烯基苯与单体氯甲基苯乙烯加入到质量浓度为 $1.1\text{wt}\%$ 的 PVA 溶液中,所述二乙烯基苯与所述氯甲基苯乙烯的摩尔比为 $5:100$,再加入 $0.66\text{wt}\%$ 单体质量的引发剂过氧化苯甲酰,搅拌均匀后 80°C 反应 6 小时,得到珠粒状树脂;

[0044] 将所得珠粒状树脂用 60°C 的去离子水清洗数次,抽滤、抽提,下真空干燥。将所得树脂 1g 在 40ml 1,2-二氯乙烷中溶胀过夜,加入催化剂氯化铁与树脂质量比为 $1:5$,搅拌均匀后 80°C 下反应 6h,然后加入树脂质量的 $0.5\text{wt}\%$ 的极性改性单体硝基苯酚, 80°C 恒温反应 7h,过滤,然后用盐酸-丙酮溶液洗涤,再用丙酮溶液洗涤,抽提,真空干燥就可得到极性高比表面积吸附树脂。

[0045] 所得吸附树脂 BET 为 $993\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.63\text{cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 2.6nm 。在 20°C 下分别对 $1000\text{mg}/\text{l}$ 的苯胺、苯酚和硝基苯溶液进行吸附,其饱和吸附量分别为 $320\text{mg}/\text{g}$ 、 $265\text{mg}/\text{g}$ 和 $760\text{mg}/\text{g}$ 。

[0046] 实施例 3

[0047] 所用的合成工艺为:将交联剂二乙烯基苯与单体氯甲基苯乙烯加入到质量浓度为 $0.9\text{wt}\%$ 的 PVA 溶液中,所述二乙烯基苯与所述氯甲基苯乙烯的摩尔比为 $3:100$,再加入 $0.66\text{wt}\%$ 单体质量的引发剂过氧化苯甲酰,搅拌均匀后 80°C 反应 6 小时,得到珠粒状树脂;

[0048] 将所得珠粒状树脂用 60°C 的去离子水清洗数次,抽滤、抽提,下真空干燥。将所得树脂 1g 在 40ml 硝基苯中溶胀过夜,加入催化剂氯化锌与树脂质量比为 $1:7$,搅拌均匀后 80°C 下反应 6h,然后加入树脂质量的 $2.5\text{wt}\%$ 的极性改性单体羟基苯甲酸, 80°C 恒温反应 8h,过滤,然后用盐酸-丙酮溶液洗涤,再用丙酮溶液洗涤,抽提,真空干燥就可得到极性高比表面积吸附树脂。

[0049] 所得吸附树脂在 20°C 下分别对 $1000\text{mg}/\text{l}$ 的苯胺、苯酚和硝基苯溶液进行吸附,其饱和吸附量分别为 $270\text{mg}/\text{g}$ 、 $260\text{mg}/\text{g}$ 、 $720\text{mg}/\text{g}$ 。

[0050] 实施例 4

[0051] 将交联剂二乙烯基苯与单体氯甲基苯乙烯加入到质量浓度为 $0.7\text{wt}\%$ 的 PVA 溶液中,所述二乙烯基苯与所述氯甲基苯乙烯的摩尔比为 $1:100$,再加入 $0.66\text{wt}\%$ 单体质量的引发剂过氧化苯甲酰,搅拌均匀后 80°C 反应 6 小时,得到珠粒状树脂;

[0052] 将所得珠粒状树脂用 60°C 的去离子水清洗数次,抽滤、抽提,下真空干燥。将所得树脂 1g 在 40ml 硝基苯中溶胀过夜,加入催化剂氯化锡与树脂质量比为 $1:1$,搅拌均匀后 80°C 下反应 6h,然后加入树脂质量的 $1.0\text{wt}\%$ 的极性改性单体羟基苯甲酸, 80°C 恒温反应 8h,过滤,然后用盐酸-丙酮溶液洗涤,再用丙酮溶液洗涤,抽提,真空干燥就可得到极性高比表面积吸附树脂。

[0053] 所得吸附树脂在 20°C 下分别对 $1000\text{mg}/\text{l}$ 的苯胺、苯酚和硝基苯溶液进行吸附,其饱和吸附量分别为 $260\text{mg}/\text{g}$ 、 $220\text{mg}/\text{g}$ 、 $650\text{mg}/\text{g}$ 。

[0054] 比较例

[0055] 将交联剂二乙烯基苯与单体氯甲基苯乙烯加入到质量浓度为 0.9wt% 的 PVA 溶液中,所述二乙烯基苯与所述氯甲基苯乙烯的摩尔比为 5 : 100,再加入 0.86wt% 单体质量的引发剂过氧化苯甲酰,搅拌均匀后 80°C 反应 6 小时,得到珠粒状树脂;

[0056] 将所得珠粒状树脂用 60°C 的去离子水清洗数次,抽滤、抽提,下真空干燥。将所得树脂 1g 在 40ml 1,2-二氯乙烷中溶胀过夜,加入催化剂氯化铁与树脂质量比为 1 : 3,搅拌均匀后 80°C 下反应 8h,过滤,然后用盐酸-丙酮溶液洗涤,再用丙酮溶液洗涤,抽提,真空干燥就可得到极性高比表面积吸附树脂。所述吸附树脂的红外谱图如图 1 中 A 曲线所示。

[0057] 所得吸附树脂在 20°C 下分别对 1000mg/l 的苯胺、苯酚和硝基苯溶液进行吸附,其饱和吸附量分别为 180mg/g、185mg/g、610mg/g。

[0058] 从上述实施例可以看出,本发明提供一种吸附树脂及其制备方法,本发明提供的制备方法简单,无需使用氯甲醚等对人体有害物质和致孔剂。实验结果表明,本发明制备的吸附树脂比表面积高、孔径小,吸附选择性强,尤其对芳香类化合物有较高的吸附能力。

[0059] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

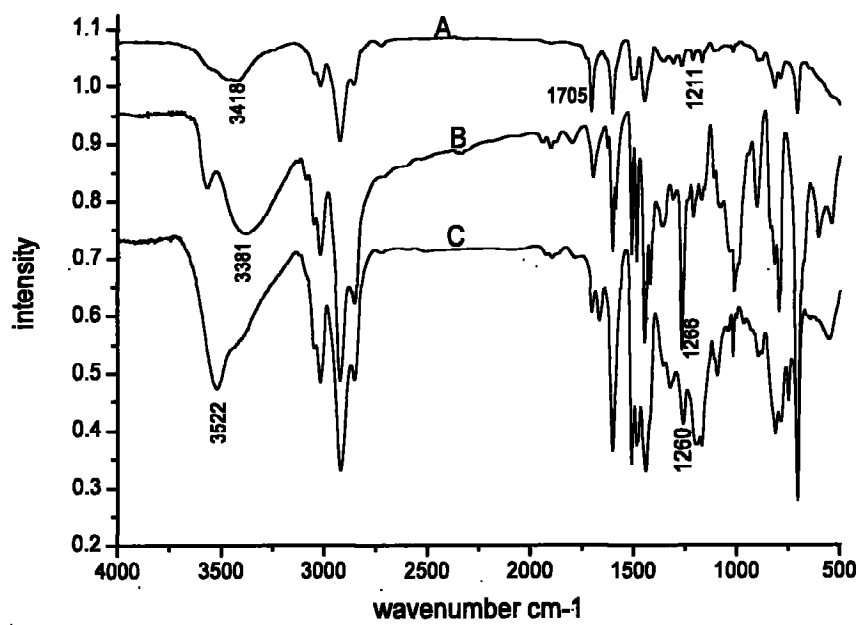


图 1