



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111040065 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911415932.1

*C08F 8/36(2006.01)*

(22)申请日 2019.12.31

*C08F 2/20(2006.01)*

*B01J 39/20(2006.01)*

(71)申请人 山东德川化工科技有限责任公司

地址 256303 山东省淄博市高青县经济开发  
区(常家镇成家村)

(72)发明人 郭汉法 王家伟 王莎莎 李岩峰  
潘健 周小会 靳荣华 翟俊峰

(74)专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有  
限公司 37212

代理人 马俊荣

(51)Int.Cl.

*C08F 212/08(2006.01)*

*C08F 212/36(2006.01)*

*C08F 220/14(2006.01)*

*C08F 220/06(2006.01)*

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的  
制备方法

(57)摘要

本发明属于阳离子交换树脂技术领域,具体的涉及一种无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法。将苯乙烯、二乙烯苯和第三单体在引发剂的作用下,进行悬浮聚合制备得到白球;白球与硫酸进行磺化反应,反应结束后进行后处理得到无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。本发明所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,不使用白球溶胀试剂1,2-二氯乙烷,提高了树脂产品的安全性,简化了精制处理的过程,降低了企业的精制处理成本。

1. 一种无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,其特征在于:由以下步骤组成:

(1) 将苯乙烯、二乙烯苯和第三单体在引发剂的作用下,进行悬浮聚合制备得到白球;

(2) 白球与硫酸进行磺化反应,反应结束后进行后处理得到无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。

2. 根据权利要求1所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的第三单体为丙烯酸系物质;丙烯酸系物质是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的聚合是分别制备油相和水相进行悬浮聚合,于70-80℃下保温2-5小时,白球定型后温升至92-98℃熟化3-5小时,采用60-80℃的水清洗三遍,用水量为白球质量的2-3倍,并于60-80℃下烘干;采用分样筛筛分白球,得到粒度为0.300-0.710mm的白球。

4. 根据权利要求3所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,其特征在于:

油相,以重量份数计,原料组成如下:

苯乙烯        80-95 份

二乙烯苯     6-15 份

第三单体     1-5 份

引发剂        0.3-1 份;

水相,以重量份数计,原料组成如下:

水            200-250份

分散剂       0.4-1.2份

助分散剂    6-15份。

5. 根据权利要求4所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,其特征在于:引发剂为过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、偶氮二环己基甲腈或偶氮二异庚腈中的一种或几种;分散剂为聚乙烯醇、明胶、瓜尔胶或大豆胶中的一种或几种;助分散剂为氯化钠、氯化钙、磷酸钠、磷酸氢二钠、碳酸钙、硫酸镁或碳酸钠中的一种或两种的混合物。

6. 根据权利要求1所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的硫酸的质量浓度为90%-95%;所述的硫酸与白球的质量比为5.5:1-8:1;所述的磺化反应温度为80℃-115℃,反应时间为5-10小时。

7. 根据权利要求1所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的后处理是指反应结束进行梯度酸稀释,然后水洗至中性,加入液碱进行转型后,纯水清洗至出水电导率 $<50\mu\text{s}/\text{cm}$ ,得到无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。

8. 根据权利要求7所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,其特征在于:后处理中加入液碱的质量浓度为30%。

## 无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于阳离子交换树脂技术领域，具体的涉及一种无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法。

### 背景技术

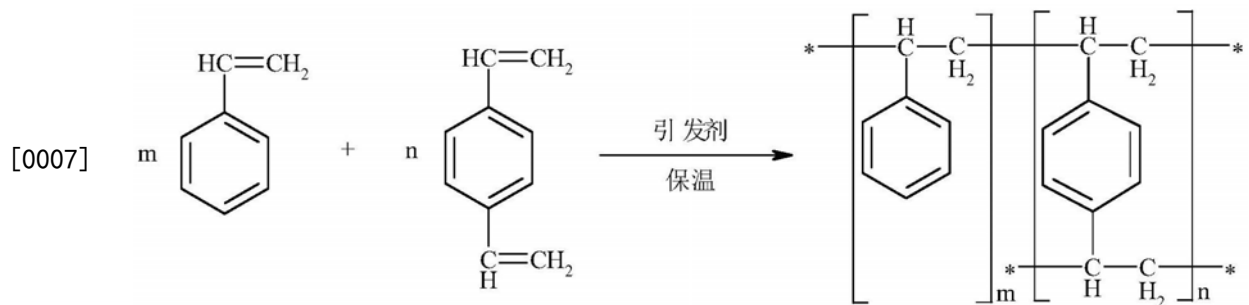
[0002] 凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的一般合成过程如下：

[0003] (1) 白球的制备：苯乙烯和二乙烯苯在引发剂的存在下，进行悬浮聚合反应，制备粒度为0.315-1.00mm的透明颗粒（即白球，苯乙烯-二乙烯苯共聚物）。

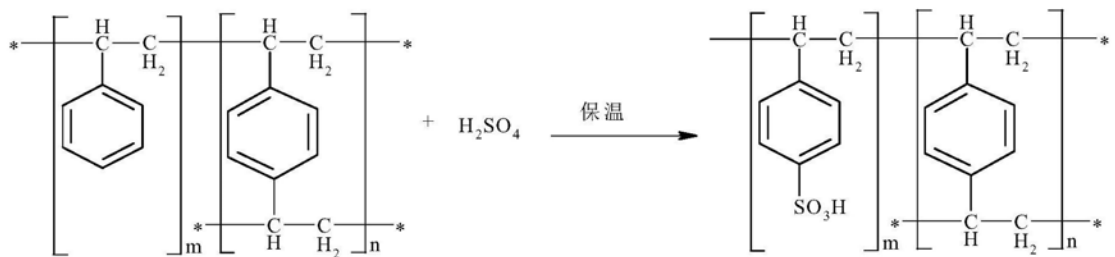
[0004] (2) 离子交换树脂的制备：所制得的白球于60℃-80℃烘干后筛分粒度，用浓度90%以上的硫酸，在80℃-135℃温度下与白球进行磺化反应，使磺酸基嫁接到苯乙烯-二乙烯苯共聚物上。由于共聚体为紧密的立体网状结构，磺化反应为非均相反应，因此，在磺化反应时需要加入一定量的1,2-二氯乙烷做溶胀剂，有利于硫酸扩散到苯乙烯-二乙烯苯共聚物骨架中，磺化反应得以平稳的进行。

[0005] 基本机理如下所示：

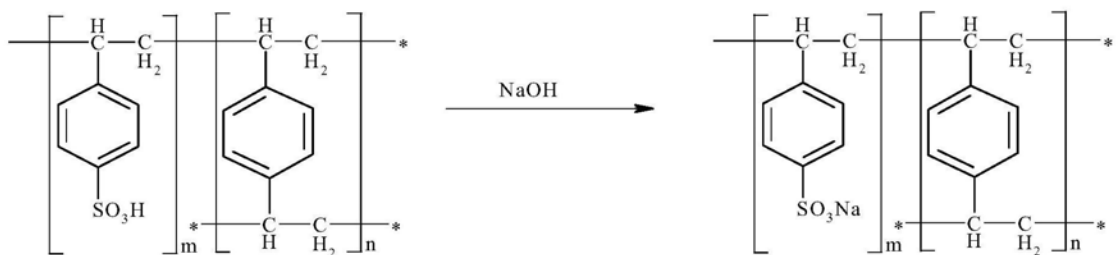
[0006] (1) 白球的制备



[0008] (2) 凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备及转型



[0009]



[0010] 磺化反应结束后,整个物料体系中硫酸浓度较高,需要将浓硫酸进行稀释后才可以清洗物料得到离子交换树脂,但是磺酸基大大提高了离子交换树脂的亲水性,如果直接加水进行稀释,将会导致树脂颗粒急剧吸水,而浓硫酸遇水会释放大量的热,这会导致树脂颗粒破裂,因此,需要用浓度递减的硫酸逐级酸稀释,这样既避免了硫酸遇水放热带来的危险,又使树脂逐步的吸水,保证了树脂的强度。

[0011] 逐级酸稀释结束后,向体系中加入水进行稀释,淋洗树脂,等到树脂淋洗至中性时,可以在体系中加入氢氧化钠,将树脂中的磺酸基团转型为磺酸钠,即得到苯乙烯系阳离子交换树脂。

[0012] 1,2-二氯乙烷作为常用的有机溶剂,广泛应用于阳离子交换树脂的生产过程中。虽然白球磺化结束后会通过减压蒸馏蒸出体系中的1,2-二氯乙烷,但树脂中总会残留有1,2-二氯乙烷,阳离子交换树脂广泛应用于硬水软化、纯水制备等,尤其当阳离子交换树脂应用于饮用水水处理时,1,2-二氯乙烷的存在更成为一个较大的安全隐患。在梯度酸稀释时,树脂中残留的1,2-二氯乙烷不可避免的进入每一个梯度的稀释酸中,所以这也导致了梯度稀释酸在后期回用或者进一步物料处理时,由于存在1,2-二氯乙烷而带来一些麻烦。

[0013] 一般应用于食品行业或者饮用水处理行业时,阳离子交换树脂需要进行蒸煮、清洗处理,以尽可能除去1,2-二氯乙烷,树脂蒸煮的处理过程提高了生产企业的精制处理成本,并且树脂蒸煮后强度往往会降低,缩短了树脂的使用寿命,提高了树脂更换的频率,因此提高了用户成本。

[0014] 因此,亟需探索一种新型的凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法。

## 发明内容

[0015] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,提供一种无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,该方法不需要加入溶胀剂,生产工艺更加环保,降低了生产成本和操作风险性,制备的凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂应用于饮用水处理时只需要将树脂用纯水清洗至出水电导率 $<50\mu\text{s}/\text{cm}$ ,降低了树脂的精制成本。

[0016] 本发明所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,由以下步骤组成:

[0017] (1) 将苯乙烯、二乙烯苯和第三单体在引发剂的作用下,进行悬浮聚合制备得到白球;

[0018] (2) 白球与硫酸进行磺化反应,反应结束后进行后处理得到无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。

[0019] 其中:

[0020] 步骤(1)中所述的白球的粒度为0.300-1.000mm。

[0021] 步骤(1)中所述的第三单体为丙烯酸系物质。

[0022] 丙烯酸系物质是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸中的一种或几种。

[0023] 步骤(1)所述的聚合是分别制备油相和水相进行悬浮聚合,于70-80℃下保温2-5小时,白球定型后温升至92-98℃熟化3-5小时,采用60-80℃的水清洗三遍,用水量为白球质量的2-3倍,并于60-80℃下烘干;采用分样筛筛分白球,得到粒度为0.300-0.710mm的白球。

- [0024] 油相,以重量份数计,原料组成如下:
- |      |         |
|------|---------|
| 苯乙烯  | 80-95 份 |
| 二乙烯苯 | 6-15 份  |
- [0025] 第三单体 1-5 份
- 引发剂 0.3-1 份;
- [0026] 水相,以重量份数计,原料组成如下:
- |             |          |
|-------------|----------|
| [0027] 水    | 200-250份 |
| [0028] 分散剂  | 0.4-1.2份 |
| [0029] 助分散剂 | 6-15份。   |
- [0030] 其中:
- [0031] 引发剂为过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、偶氮二环己基甲腈或偶氮二异庚腈中的一种或几种。
- [0032] 分散剂为聚乙烯醇、明胶、瓜尔胶或大豆胶中的一种或几种。
- [0033] 助分散剂为氯化钠、氯化钙、磷酸钠、磷酸氢二钠、碳酸钙、硫酸镁或碳酸钠中的一种或两种的混合物。
- [0034] 步骤(2)中所述的硫酸的质量浓度为90%-95%,优选93%-95%。
- [0035] 步骤(2)中所述的硫酸与白球的质量比为5.5:1-8:1,优选7:1。
- [0036] 步骤(2)中所述的磺化反应温度为80℃-115℃,反应时间为5-10小时。
- [0037] 步骤(2)中所述的后处理是指反应结束进行梯度酸稀释,然后水洗至中性,加入液碱进行转型,然后用纯水清洗至出水电导率 $<50\mu\text{s}/\text{cm}$ ,得到无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。
- [0038] 其中:后处理所述的梯度酸稀释过程为:磺化反应结束后,降温至40℃以下,分别用70%,50%,30%,10%的酸进行稀释,每个酸加入后搅拌1小时抽干加入下一个梯度酸,水淋洗树脂4次,每次用水量为树脂体积的1-2倍,最后大水洗至中性。
- [0039] 后处理中加入液碱的质量浓度为30%,加入液碱将树脂上的磺酸基转化为磺酸钠型。
- [0040] 作为一个优选的技术方案,本发明所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,由以下步骤组成:
- [0041] (1)将苯乙烯、二乙烯苯和第三单体在引发剂的作用下,进行悬浮聚合制备得到白球;
- [0042] (2)白球净化并筛分,与硫酸进行磺化反应,反应结束后进行梯度酸稀释;
- [0043] (3)酸稀释结束,先用小水洗再用大水洗至中性,加入液碱将树脂上磺酸基转为磺酸钠型;
- [0044] (4)将所得到的磺酸钠型树脂用纯水清洗至出水电导率 $<50\mu\text{s}/\text{cm}$ ,得到无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。
- [0045] 油相(苯乙烯+二乙烯苯+第三单体)中二乙烯苯作为交联剂,苯乙烯和第三单体为形成共聚物的单体组分,引发剂为能引发聚合反应的试剂。交联剂的用量根据不同的交联度计算,剩余组分为苯乙烯和第三单体的用量,第三单体的用量以能增加白球骨架的极性

为目标添加,用量过少起不到增加极性的作用,用量过大会使得磺化时反应进行较快,白球骨架变形,树脂强度变差。

[0046] 水相中分散剂的作用是降低水的表面张力,使单体分散成小液滴,同时分散剂吸附在液滴表面,保护液滴在彼此碰撞时不合并、粘连,助分散剂的作用是增加水相和单体相之间的表面张力。

[0047] 油相和水相的比例在白球聚合反应中也有重要影响,水相比比例高有利于体系的热传导,但是同时会造成部分单体溶于水中在聚合时有所损失,影响收率,而且单体相占比小时,设备的利用率过低;过低的水相比比例会导致油相不易分散,热传导效果差,容易粘球;实际生产中以热传导效率和优化设备的利用率为目标。本申请中水相与油相的体积比为2:1~3:1。

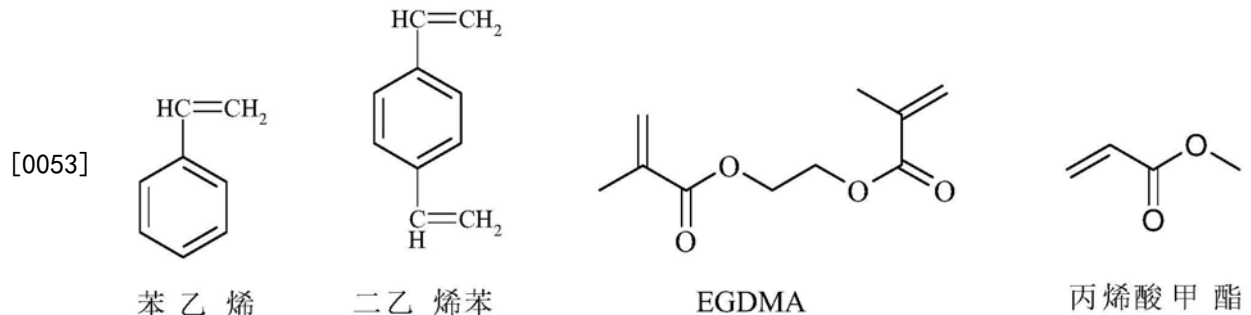
[0048] 悬浮聚合过程中,采用丙烯酸系物质作为第三单体,当白球骨架中加入极性单体后,白球共聚物骨架的极性得到了提高,因此在与硫酸进行反应时,无需添加溶胀剂1,2-二氯乙烷。

[0049] 将树脂中磺酸基团转型为磺酸钠,这样在进行离子交换时,如进行软化水处理时,钙、镁离子就可以与阳离子交换树脂上的钠离子进行交换,钙、镁离子交换至树脂上,树脂上的钠离子进入到水中,达到降低硬度的目的。

[0050] 合成聚合物的化合物称为单体,单体通过聚合反应,转变成高分子的结构单元,交联剂是指在高分子聚合中起到形成网络作用的单体,如果没有交联剂,高分子材料就像一条长线,易拉断且没有弹性。专利2012101295487公开了一种无溶剂阳树脂制备工艺,加入EGDMA(二甲基丙烯酸乙二醇酯)作为聚合反应的交联剂。

[0051] 本发明所述的苯乙烯系阳离子交换树脂,在聚合反应中加入的第三单体不是交联剂,只是形成高分子的结构单元,其作用是使苯乙烯-二乙烯苯二元共聚物变成带有极性的三元共聚物,因此可以在没有1,2-二氯乙烷的存在下,使硫酸和白球进行磺化反应。

[0052] 以下分别是苯乙烯、二乙烯苯、EGDMA及丙烯酸甲酯的结构式,从结构式可以看出:苯乙烯和丙烯酸甲酯只有一个双键,在聚合反应进行时,苯乙烯分子或者丙烯酸甲酯分子的双键打开,手拉手形成线性共聚物。而二乙烯苯和EGDMA的分子同时具有两个双键,有其他单体分子加入时,在聚合反应进行时,两个双键同时打开和其他双键键合,所得到的聚合物就形成网络结构,这也正是在聚合过程中交联剂和其他单体作用不同的地方。若仅仅加入交联剂,不加入溶胀试剂,磺化反应依然无法平稳的进行。



[0054] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0055] (1) 本发明所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,不使用白球溶胀试剂1,2-二氯乙烷,提高了树脂产品的安全性(尤其是应用于食品、饮用水行业时),

减少了精制处理时蒸煮的时间,简化了精制处理的过程,降低了企业的精制处理成本。

[0056] (2) 本发明所述的无溶剂凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备方法,引入第三单体后,提高了白球极性,降低了磺化反应的温度,节约了生产成本。

### 具体实施方式

[0057] 以下结合实施例对本发明作进一步描述。

#### [0058] 实施例1

[0059] 在500ml烧杯中称取11份质量分数为63%的二乙烯苯,3份丙烯酸甲酯,86份苯乙烯,1份BP0,在磁力搅拌器上搅拌均匀;在1000毫升三口烧瓶中加入225份水,加入0.4份聚乙烯醇,40℃搅拌0.5小时,加入12份氯化钠,升温至55℃后,加入事先搅拌均匀的油相,调整搅拌转速在150转/分,升温至75℃保温3h,然后升温至95℃熟化3h,降温,将制得白球;用80℃左右热水清洗3遍后,自来水清洗干净,滤干水分,于70℃下烘干。烘干后,筛分0.315-0.710mm粒度的白球。

[0060] 称取100g 0.315-0.710mm的白球、600g 93.5%硫酸加入1000ml三口烧瓶中,升温至80℃保温2h,升温至115℃保温6h进行磺化反应,反应结束后降温至40℃左右,加入70%稀释酸进行酸稀释,硫酸浓度按20%递减直至10%,每个酸加入后搅拌1小时抽干加入下一个梯度酸。加完10%稀释酸30分钟后,开始用纯水慢速淋洗,每小时1遍,淋洗四次后,用纯水清洗至中性,然后缓慢滴加液碱至pH>12,然后用纯水清洗至出水电导率<50 $\mu$ s/cm,即得到凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。

#### [0061] 实施例2

[0062] 在500ml烧杯中称取12份质量分数为63%的二乙烯苯,4份丙烯酸,84份苯乙烯,1份BP0,在磁力搅拌器上搅拌均匀;在1000毫升三口烧瓶中加入250份水,加入0.4份聚乙烯醇,40℃搅拌0.5小时,加入15份氯化钠,升温至55℃后,加入事先搅拌均匀的油相,调整搅拌转速在150转/分,升温至77℃保温3h,然后升温至95℃熟化3h,降温,将制得白球;用80℃左右热水清洗3遍后,自来水清洗干净,滤干水分,于70℃下烘干。烘干后,筛分0.315-0.710mm粒度的白球。

[0063] 称取100g 0.315-0.710mm的白球、650g 95%硫酸加入1000ml三口烧瓶中,升温至80℃保温2h,升温至115℃保温6h进行磺化反应,进行磺化反应,反应结束后降温至40℃左右,加入70%稀释酸进行酸稀释,硫酸浓度按20%递减直至10%,每个酸加入后搅拌1小时抽干加入下一个梯度酸。加完10%稀释酸30分钟后,开始用纯水慢速淋洗,每小时1遍,淋洗四次后,用纯水清洗至中性,然后缓慢滴加液碱至pH>12,然后用纯水清洗至出水电导率<50 $\mu$ s/cm,即得到凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。

#### [0064] 对比例1

[0065] 在500ml烧杯中称取11份质量分数为63%的二乙烯苯,89份苯乙烯,1份BP0,在磁力搅拌器上搅拌均匀;在1000毫升三口烧瓶中加入225份水,加入0.4份聚乙烯醇,40℃搅拌0.5小时,加入12份氯化钠,升温至55℃后,加入事先搅拌均匀的油相,调整搅拌转速在150转/分,升温至75℃保温3h,然后升温至95℃熟化3h,降温,将制得的白球用80℃左右热水清洗3遍,自来水清洗干净,滤干水分,于70℃下烘干。烘干后,筛分0.315-0.710mm粒度的白球。

[0066] 称取100g 0.315-0.710mm的白球、45g 1,2-二氯乙烷、550g 93.5%硫酸加入1000ml三口烧瓶中,升温至80℃保温3h,升温至88℃保温6h,升温至110℃后蒸出1,2-二氯乙烷,降温至40℃左右,加入70%稀释酸进行酸稀释,硫酸浓度按10%递减,直至10%,每个酸加入后搅拌30分钟抽干加入下一个梯度酸。加完10%稀释酸30分钟后,开始用纯水慢慢淋洗,每小时1遍,淋洗四次后,用纯水清洗至中性,然后缓慢滴加液碱至pH>12,纯水洗至出水电导率<50 $\mu$ s/cm,即得到凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。

[0067] 对比例2

[0068] 在500ml烧杯中称取12份质量分数为63%的二乙烯苯,88份苯乙烯,1份BP0,在磁力搅拌器上搅拌均匀;在1000毫升三口烧瓶中加入250份水,加入0.4份聚乙烯醇,40℃搅拌0.5小时,加入15份氯化钠,升温至55℃后,加入事先搅拌均匀的油相,调整搅拌转速在150转/分,升温至77℃保温3h,然后升温至95℃保温3h后,降温,将制得的白球。用80℃左右热水清洗3遍后,自来水清洗干净,滤干水分,于70℃下烘干。烘干后,筛分0.315-0.710mm粒度的白球。

[0069] 称取100g 0.315-0.710mm的白球、45g 1,2-二氯乙烷、550g 95%硫酸加入1000ml三口烧瓶中,升温至80℃保温3h,升温至88℃保温6h,升温至110℃后蒸出1,2-二氯乙烷,降温至40℃左右,加入70%稀释酸进行酸稀释,硫酸浓度按10%递减,直至10%,每个酸加入后搅拌30分钟抽干加入下一个梯度酸。加完10%稀释酸30分钟后,开始用纯水慢慢淋洗,每小时1遍,淋洗四次后,用纯水清洗至中性,然后缓慢滴加液碱至pH>12,纯水洗至出水电导率<50 $\mu$ s/cm,即得到凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂。

[0070] 对比例3

[0071] 在500ml烧杯中称取6.4份质量分数为63%的二乙烯苯,3份EGDMA,90.6份苯乙烯,1份BP0,在磁力搅拌器上搅拌均匀;在1000毫升三口烧瓶中加入225份水,加入0.4份聚乙烯醇,40℃搅拌0.5小时,加入10份氯化钠,3份二甲基二烯丙基氯化铵,升温至55℃后,加入事先搅拌均匀的油相,调整搅拌转速在150转/分,升温至75℃保温3h,然后升温至95℃保温3h后,降温,将制得的球形颗粒(即白球)用80℃左右热水清洗3遍后,自来水清洗干净,滤干水分,于70℃下烘干。烘干后,筛分0.315-0.710mm粒度的白球。

[0072] 称取100g 0.315-0.710mm的白球、700g 95%硫酸加入1000ml三口烧瓶中,升温至85℃保温1h,升温至100℃保温1h,升温至135℃保温2h后,反应体系料稠,取球观球,白球有碳化现象,显微镜下观球大部分球破裂。

[0073] 对比例4

[0074] 在500ml烧杯中称取6.4份质量分数为63%的二乙烯苯,3份EGDMA,90.6份苯乙烯,1份BP0,在磁力搅拌器上搅拌均匀;在1000毫升三口烧瓶中加入225份水,加入0.4份聚乙烯醇,40℃搅拌0.5小时,加入10份氯化钠,3份二甲基二烯丙基氯化铵,升温至55℃后,加入事先搅拌均匀的油相,调整搅拌转速在150转/分,升温至75℃保温3h,然后升温至95℃保温3h后,降温,将制得的球形颗粒(即白球)用80℃左右热水清洗3遍后,自来水清洗干净,滤干水分,于70℃下烘干。烘干后,筛分0.315-0.710mm粒度的白球。

[0075] 称取100g 0.315-0.710mm的白球、900g 95%硫酸加入1000ml三口烧瓶中,升温至85℃保温1h,升温至100℃保温4h,显微镜下观球未反应,升温至110℃保温,保温过程中显微镜下观球,颗粒变形,球形度变差,保温12h后,降温,颗粒颜色发黑(近似碳化,非正常颜



色),降温后按照稀释酸60%、40%、18%、10%加入,逐步酸稀释,小水洗前观球,裂球较多。  
 [0076] 对实施例1-2、对比例1-4制备的凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂进行测试,其中对比例3实验过程中停止试验未得到样品,对比例4所得树脂样品裂球多,预处理过程中碎球明显,停止检测,其他样品测试结果如表1所示:

[0077] 表1. 实施例1-2、对比例1-2制得的凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂主要理化指标

树脂牌号	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2
[0078] 体积交换容量 (mmol/ml)	1.99	2.07	1.90	2.01
磨后圆球率 (%)	99.82	99.61	99.05	98.97

[0079] 其中,体积交换容量在离子交换树脂实际应用过程中的意义为可以根据树脂装填体积和运行水中的离子含量计算所装填树脂的理论工作时间,方便根据生产过程确定再生时间等工作参数;磨后圆球率的意义在于可以直观地判断离子交换树脂的强度。

[0080] 对比例3和对比例4是根据专利2012101295487《无溶剂阳树脂制备工艺》中的实施例进行的对比实验,我们在做对比例实验时按照该专利中2~5%的比例将EGDMA添加到单体相中,1~2%的比例将二甲基二烯丙基氯化铵添加到水相中,但是由于该篇专利中没有具体的实施案例,因此,对比实施例3、4未得到专利2012101295487所描述的结果。但是从离子交换树脂合成的机理上来分析,添加二甲基二烯丙基氯化铵可以方便白球的清洗,EGDMA起到的是交联剂的作用。因此,在无1,2-二氯乙烷作为溶胀剂的情况下,磺化反应的进行并无法平稳的进行。

[0081] 将实施例1、2和对比实施例1、2制备的凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂应用于软水制备,并考查制水量,试验方法如下:

[0082] (1) 取树脂各50ml装入玻璃交换柱。

[0083] (2) 用氯化钙配制一定硬度的运行水,经过树脂,流速10Bv/h,接流出液,每500ml测硬度,直至出现硬度,记录出现硬度时的制水量。

[0084] (3) 用纯水水洗树脂,用3Bv 8%氯化钠再生树脂,用纯水水洗。

[0085] (4) 重复运行多个周期,记录制水量。

[0086] 注:Bv代表树脂的体积,本实验中1Bv=50ml。

[0087] 表2实施例1-2、对比例1-2制备的凝胶型苯乙烯系阳离子交换树脂制备软水量实验结果

序号	实施例1	对比例2	实施例2	对比例2
[0088] 第1周期	6150ml	6200ml	6000ml	6050ml
第2周期	6150ml	6200ml	6000ml	6050ml
第3周期	6200ml	6250ml	6000ml	6100ml
第4周期	6200ml	6250ml	6050ml	6100ml
第5周期	6200ml	6350ml	6050ml	6150ml
第6周期	6200ml	6350ml	6050ml	6150ml
第7周期	6200ml	6350ml	6050ml	6150ml

[0089] 从树脂的周期制水量来看,可以看到制水量与树脂的体积交换容量是正相关的,

前1、2周期制水量略偏少的原因在于新树脂的微观结构未完全舒展,随着树脂运行、再生,后期制水量有一个小幅的提升,这与运行时间久后树脂的微观结构得到完全舒展,效率更高有关。