

第三章 吸附分离功能高分子

3.1 概述

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

吸附分离功能高分子主要涉及离子交换树脂和吸附树脂。从广义上讲，吸附分离功能高分子还应该涉及高分子分离膜材料。但因为高分子分离膜在材料形式、分离原理和应用领域有其特殊性，所以将在第四章中详细简介。

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

离子交换树脂是指具有离子交换基团的高分子化合物。它具有一般聚合物所没有的新功能——离子交换功能，本质上属于反应性聚合物。吸附树脂是指具有特殊吸附功能的一类树脂。

离子交换树脂是最早出现的功能高分子材料，其历史可追溯到上一世纪30年代。1935年英国Adams和Holmes刊登了有关酚醛树脂和苯胺甲醛树脂的离子交换性能的工作报告，开创了离子交换树脂领域，同步也开创了功能高分子领域

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

离子交换树脂能够使水不经过蒸馏而脱盐，既简便又节省能源。所以根据Adams和Holmes的发明，带有**磺酸基和氨基的酚醛树脂**不久就实现了工业化生产并在水的脱盐中得到了应用。

1944年 D' Alelio 合成了具有优良物理和化学性能的**磺化苯乙烯-二乙烯苯共聚物离子交换树脂及交联聚丙烯酸树脂**，奠定了当代离子交换树脂的基础。

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

离子交换树脂能够使水不经过蒸馏而脱盐，既简便又节省能源。所以根据Adams和Holmes的发明，带有**磺酸基和氨基的酚醛树脂**不久就实现了工业化生产并在水的脱盐中得到了应用。

1944年 D' Alelio 合成了具有优良物理和化学性能的**磺化苯乙烯-二乙烯苯共聚物离子交换树脂及交联聚丙烯酸树脂**，奠定了当代离子交换树脂的基础。

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

今后，Dow化学企业的 Bauman 等人开发了**苯乙烯系磺酸型强酸性离子交换树脂**并实现了工业化；Rohm & Hass企业的Kunin等人则进一步研制了**强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂**和**弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂**。这些离子交换树脂除应用于水的脱盐精制外，还用于药物提取纯化、稀土元素的分离纯化、蔗糖及葡萄糖溶液的脱盐脱色等。

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

离子交换树脂发展史上的另一种重大成果是**大孔型树脂**的开发。20世纪50年代末，国内外涉及我国的南开大学化学系在内的诸多单位几乎同步合成出大孔型离子交换树脂。与凝胶型离子交换树脂相比，大孔型离子交换树脂具有机械强度高、交换速度快和抗有机污染的优点，所以不久得到广泛的应用。

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

60年代后期，离子交换树脂除了在品种和性能等方面得到了进一步的发展，更为突出的是应用得到迅速的发展。除了老式的**水的脱盐、软化**外，在**分离、纯化、脱色、催化**等方面得到广泛的应用。

例如离子交换树脂在水处理以外的应用由80年代此前占离子交换树脂总用量的不足10%增长到目前的30%左右。

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史



还可以不同的织物形式出现，如中空纤维、
纱线 布 无纺布 毡 纸等

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

吸附树脂也是在离子交换树脂基础上发展起来的一类新型树脂，是指一类多孔性的、高度交联的高分子共聚物，又称为高分子吸附剂。此类高分子材料具有较大的比表面积和合适的孔径，可从气相或溶液中吸附某些物质。

在吸附树脂出现之前，用于吸附目的的吸附剂已广泛使用，例如活性氧化铝、硅藻土、白土和硅胶、分子筛、活性炭等。而**吸附树脂是吸附剂中的一大分支，是吸附剂中品种最多、应用最晚的一种类别。**

3.1.1 吸附分离功能高分子的发展简史

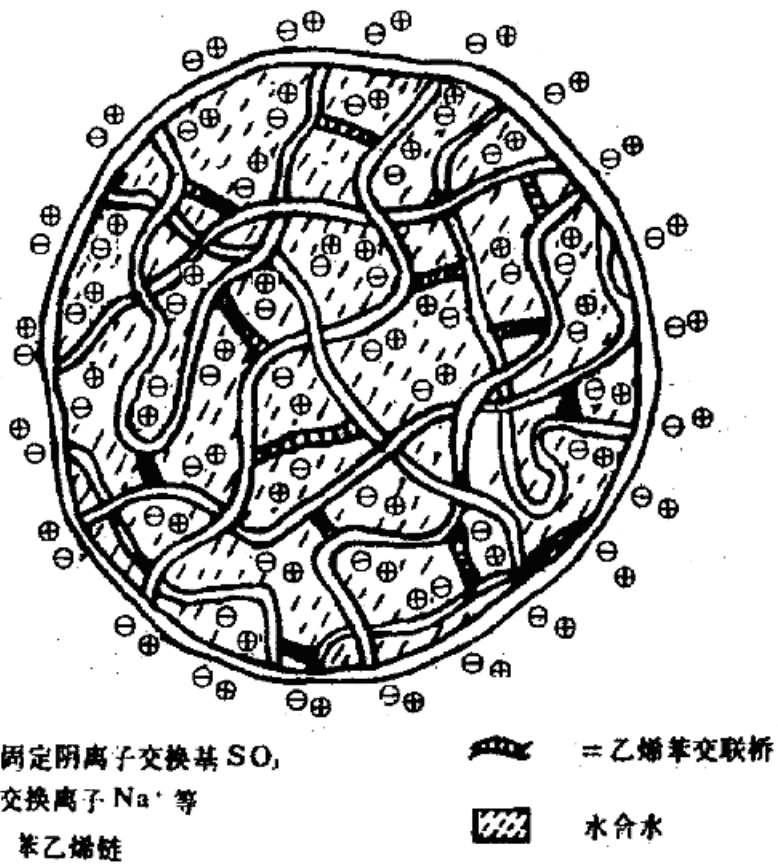
吸附树脂出现于上一世纪60年代，我国于1980年后才开始有工业规模的生产和应用。目前吸附树脂的应用已遍及许多领域，形成一种独特的吸附分离技术。因为构造上的多样性，吸附树脂能够根据实际用途进行选择或设计，所以发展了许多有针对性用途的特殊品种。这是其他吸附剂所无法比拟的。也正是由于这种原因，吸附树脂的发展速度不久，新品种，新用途不断出现。吸附树脂及其吸附分离技术在各个领域中的主要性越来越突出。

3.1.2 离子交换树脂和吸附树脂的构造

.1 离子交换树脂的构造

离子交换树脂是一类带有可离子化基团的三维网状高分子材料，其外形一般为颗粒状，不溶于水和一般的酸、碱，也不溶于一般的有机溶剂，如乙醇、丙酮和烃类溶剂。常见的离子交换树脂的粒径为0.3~1.2nm。某些特殊用途的离子交换树脂的粒径可能不小于或不小于这一范围。

1 离子交换树脂的构造



从图中可见，树脂由三部分构成：三维空间构造的网络骨架；骨架上连接的可离子化的功能基团；功能基团上吸附的可互换的离子。

强酸型阳离子交换树脂的功能基团是 $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ，它可解离出 H^+ ，而 H^+ 可与周围的外来离子相互互换。功能基团是固定在网络骨架上的，不能自由移动。由它解离出的离子却能自由移动，并与周围的其他离子相互互换。这种能自由移动的离子称为可互换离子。

图3—1 聚苯乙烯型阳离子交换树脂的示意图

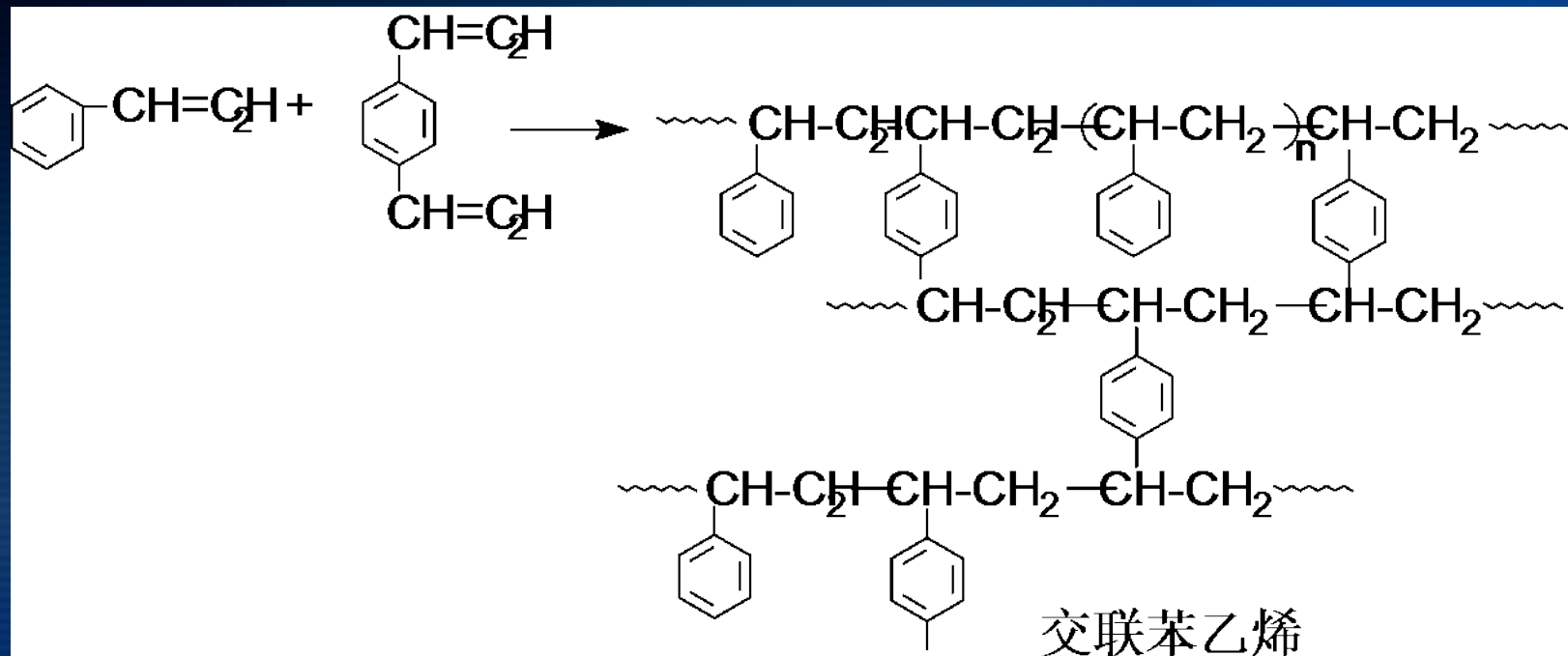
阳离子交换树脂的特点



- ◆ 强酸性阳离子交换树脂应用较广泛，（酸、中、碱介质均可用）
- ◆ 弱酸性阳离子交换树脂的 H^+ 不易电离，所以在酸性溶液中不能应用，但它的选择性较高而且易于洗脱，可用酸洗脱。

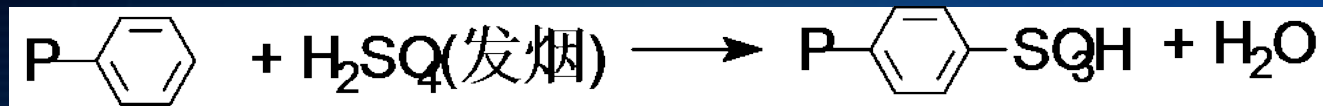
阳离子互换树脂制备措施

苯乙烯与少许二乙烯基苯共聚，可得到交联聚苯乙烯：



阳离子交换树脂制备措施

将交联聚苯乙烯制成微孔状小球，再在苯环上引入磺酸基、羧基、氨基等，可得到多种阳离子交换树脂：



交联苯乙烯

强酸性阳离子交换树脂
水处理剂、酸性催化剂

- 阳离子交换树脂能够互换阳离子。例如：



- 阳离子交换树脂还能替代硫酸作催化剂，产率高，污染少，便于分离。

阴离子交换树脂的特点



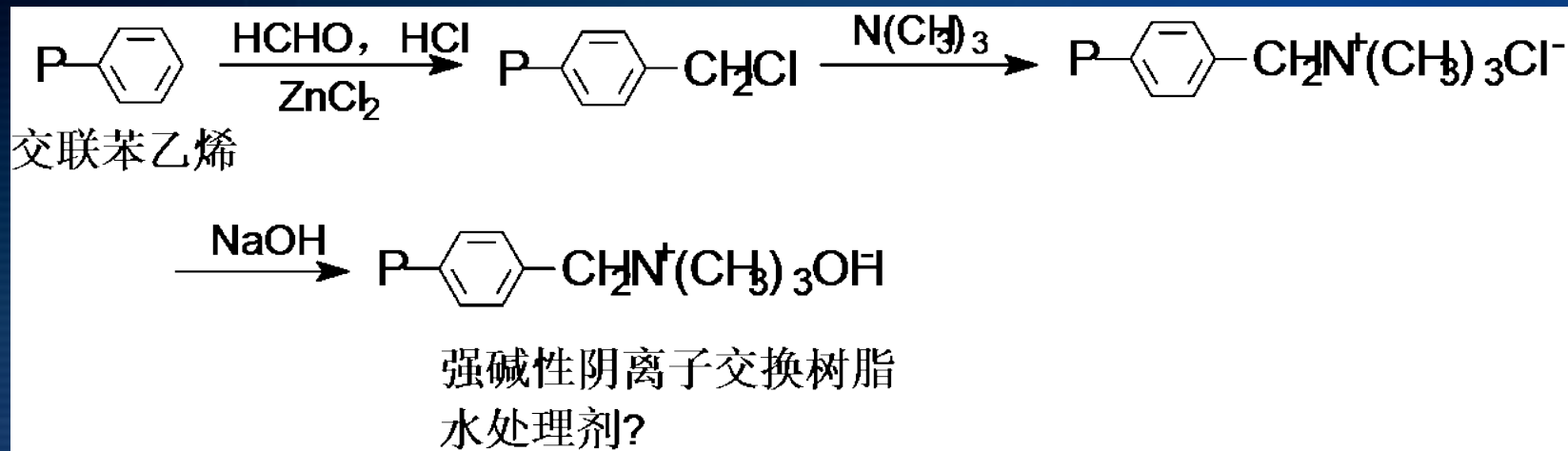
- ◆ 阴离子交换树脂与阳离子交换树脂具有同样的有机骨架，只是所联的活性基团为碱性基团。
- ◆ 阴离子交换树脂的化学稳定性及耐热性能都不如阳离子交换树脂稳定。

阴离子交换树脂的类型

- ◆ 季胺 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3$) 强碱性阴离子交换树脂
- ◆ 伯胺基 ($-\text{NH}_2$)、仲胺基 ($-\text{NHCH}_3$) 和叔胺基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 弱碱性阴离子交换树脂
- ◆ 水化后分别形成 $\text{R}-\text{NH}_3\text{OH}$ 、 $\text{R}-\text{NH}_2\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{R}-\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 和 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 等氢氧型阴离子交换树脂

阴离子交换树脂的制备

在交联苯乙烯分子中的苯环上引入季铵碱基，则得到阴离子交换树脂：

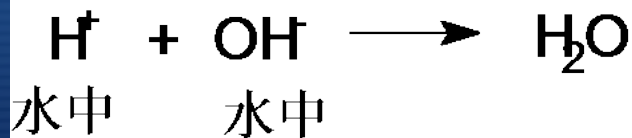
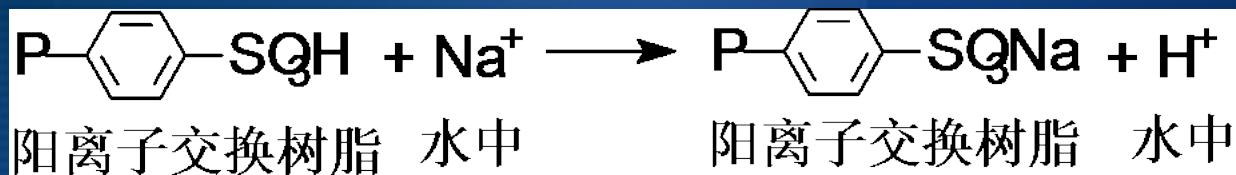


阴离子交换树脂——能交换阴离子的离子交换树脂。阴离子交换树脂还能作为碱催化剂



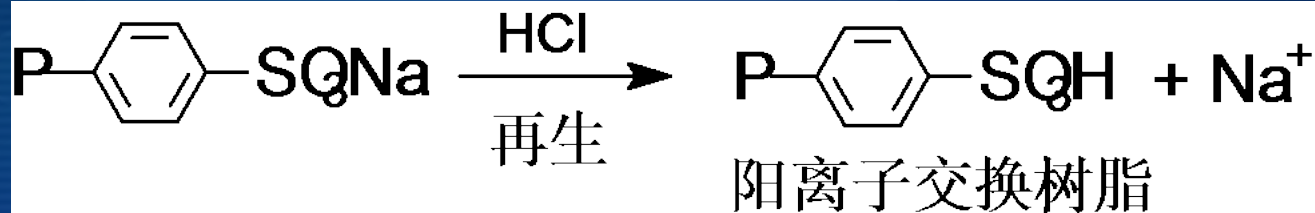
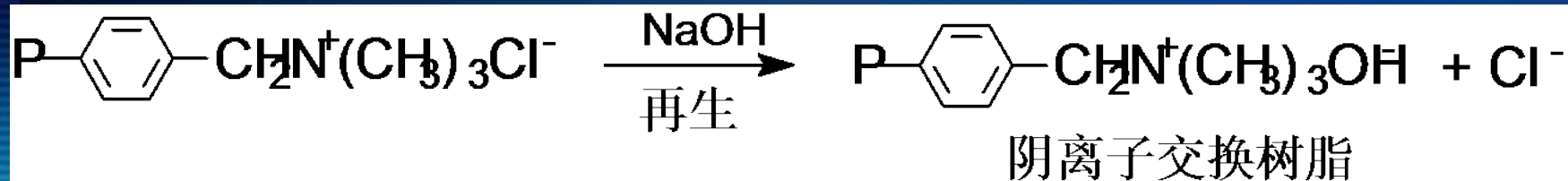
离子交换树脂的用途

水处理——重水软化，污水去重金属离子，海水脱盐，无离子水的制备



离子交换树脂的再生

使用过的阴、阳离子交换树脂可分别用NaOH、HCl溶液再生，以便继续使用



按树脂的物理构造分类

按其物理构造的不同，可将离子交换树脂分为**凝胶型**、**大孔型**和**载体型**三类。图3—2是这些树脂构造的示意图。

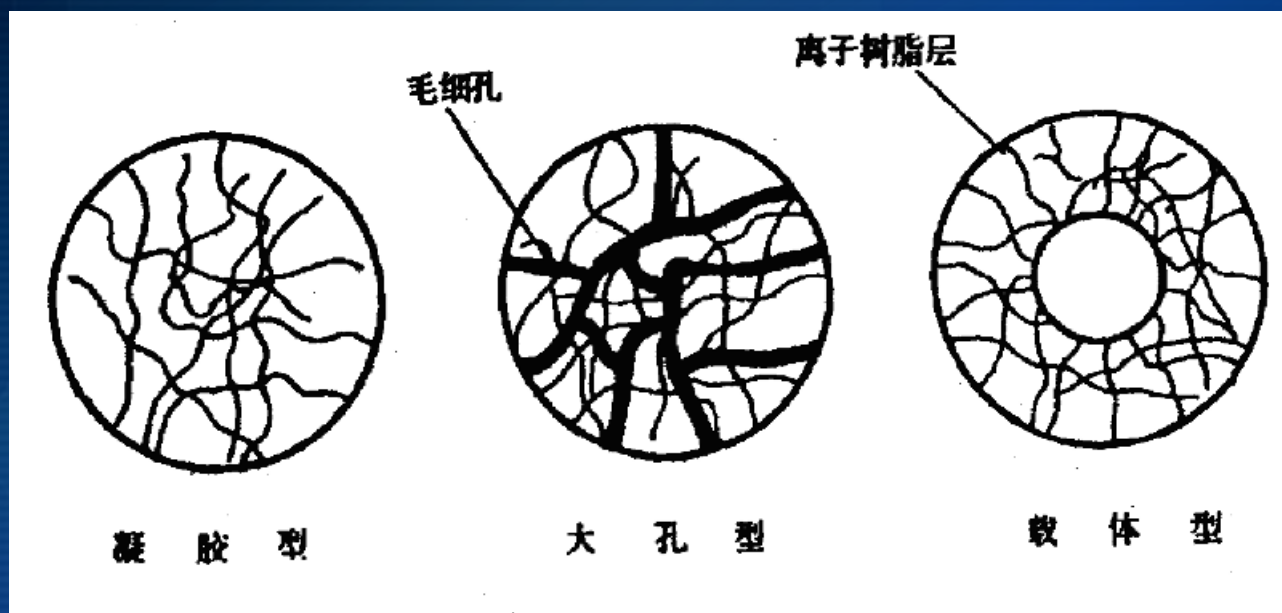


图 3—2 不同物理构造离子交换树脂的模型

1) 凝胶型离子交换树脂

凡外观透明、具有均相高分子凝胶构造的离子交换树脂统称为凝胶型离子交换树脂。此类树脂表面光滑，球粒内部没有大的毛细孔。在水中会溶胀成凝胶状，并呈现大分子链的间隙孔。大分子链之间的间隙约为2~4nm。一般无机小分子的半径在1nm下列，所以可自由地经过离子交换树脂内大分子链的间隙。在无水状态下，凝胶型离子交换树脂的分子链紧缩，体积缩小，无机小分子无法经过。所以，此类离子交换树脂在干燥条件下或油类中将丧失离子交换功能。

2) 大孔型离子交换树脂

针对凝胶型离子交换树脂的缺陷，研制了大孔型离子交换树脂。大孔型离子交换树脂外观不透明，表面粗糙，为非均相凝胶构造。虽然在干燥状态，内部也存在不同尺寸的毛细孔，所以可在非水体系中起离子交换和吸附作用。大孔型离子交换树脂的孔径一般为几纳米至几百纳米，比表面积可达每克树脂几百平方米，所以其吸附功能十分明显。

3) 载体型离子交换树脂

载体型离子交换树脂是一种特殊用途树脂，主要用作液相色谱的固定相。一般是将离子交换树脂包覆在硅胶或玻璃珠等表面上制成。它可经受液相色谱中流动介质的高压，又具有离子交换功能。

另外，为了特殊的需要，已研制成多种具有特殊功能的离子交换树脂。如螯合树脂、氧化还原树脂、两性树脂等。

. 1 离子交换树脂的构造

经过变化浓度差、利用亲和力差别等，使可互换离子与其他同类型离子进行反复的互换，到达浓缩、分离、提纯、净化等目的。

一般，将能解离出阳离子、并能与外来阳离子进行互换的树脂称作阳离子交换树脂；而将能解离出阴离子、并能与外来阴离子进行互换的树脂称作阴离子交换树脂。从无机化学的角度看，能够以为阳离子交换树脂相当于高分子多元酸，阴离子交换树脂相当于高分子多元碱。应该指出，离子交换树脂除了离子交换功能外，还具有吸附等其他功能，这与无机酸碱是截然不同的。

.2 吸附树脂的构造



吸附树脂的外观一般为直径为0.3~1.0 mm的小圆球，表面光滑，根据品种和性能的不同可为乳白色、浅黄色或深褐色。吸附树脂的颗粒的大小对性能影响很大。粒径越小、越均匀，树脂的吸附性能越好。但是粒径太小，使用时对流体的阻力太大，过滤困难，而且轻易流失。粒径均一的吸附树脂在生产中尚难以做到，故目前吸附树脂一般具有较宽的粒径分布。

.2 吸附树脂的构造



吸附树脂手感坚硬，有较高的强度。密度略不小于水，在有机溶剂中有一定溶胀性。但干燥后重新收缩。而且往往溶胀越大时，干燥后收缩越厉害。使用中为了防止吸附树脂过分溶胀，常采用对吸附树脂溶胀性较小的乙醇、甲醇等进行置换，再过渡到水。吸附树脂必须在含水的条件下保存，以免树脂收缩而使孔径变小。所以**吸附树脂一般都是含水出售的。**

3.3.2 吸附树脂的分类

吸附树脂有许多品种，吸附能力和所吸附物质的种类也有区别。但其共同之处是具有多孔性，并具有较大的表面积。吸附树脂目前尚无统一的分类措施，一般按其化学构造分为下列几类。

(1) 非极性吸附树脂

指树脂中电荷分布均匀，在分子水平上不存在正负电荷相对集中的极性基团的树脂。代表性产品为由苯乙烯和二乙烯苯聚合而成的吸附树脂。

3.3.2 吸附树脂的分类



(2) 中极性吸附树脂

此类树脂的分子构造中存在酯基等极性基团，树脂具有一定的极性。

(3) 极性吸附树脂

分子构造中具有酰胺基、亚砷基、腈基等极性基团，这些基团的极性不小于酯基。

(4) 强极性吸附树脂

强极性吸附树脂具有极性很强的基团，如吡啶、氨基等。

3.1.4 离子交换树脂的命名

我国前石油化学工业部于1977年7月1日正式颁布了离子交换树脂的部颁原则HG2-884-886-76《离子交换树脂产品分类、命名及型号》。

这套原则中要求，离子交换树脂的全名由分名称、骨架（或基团）名称和基本名称排列构成。

3.1.4 离子交换树脂的命名

离子交换树脂的基本名称为离子交换树脂。凡分类中属酸性的，在基本名称前加“阳”字；凡分类中属碱性的，在基本名称前加“阴”字。另外，为了区别离子交换树脂产品中同一类中的不同品种，在全名前必须加型号。

离子交换树脂的型号由三位阿拉伯数字构成。第一位数字代表产品分类；第二位数字代表骨架构造；第三位数字为顺序号，用于区别离子交换树脂树脂中基团、交联剂、致孔剂等的不同，由各生产厂自行掌握和制定。对凝胶型离子交换树脂，往往在型号背面用“×”和一种阿拉伯树脂相连，以表达树脂的交联度（质量百分数），而对大孔型树脂，则在型号前冠以字母“D”。

3.1.4 离子交换树脂的命名

表3—3 离子交换树脂骨架分类编号

各类离子交换树脂的详细编号为：

- 001—099 强酸型阳离子交换树脂
- 100—199 弱酸型阳离子交换树脂
- 200—299 强碱型阴离子交换树脂
- 300—399 弱碱型阴离子交换树脂
- 400—499 螯合型离子交换树脂
- 500—599 两性型离子交换树脂
- 600—699 氧化还原型离子交换树脂

编号	骨架分类
0	聚苯乙烯系
1	聚丙烯酸系
2	酚醛树脂系
3	环氧树脂系
4	聚乙烯吡啶系
5	脲醛树脂系
6	聚氯乙烯系

3.1.4 离子交换树脂的命名

例如，**D113**树脂是水处理应用中用量很大的一种树脂。从命名要求可知，这是一种大孔型弱酸型丙烯酸系阳离子交换树脂；而**001×10**树脂则是指交联度为10%的强酸型苯乙烯系阳离子交换树脂。

我国有些生产厂在部颁原则制定前已开始生产离子交换树脂，它们自己有一套编号，已经为人们所熟悉和接受。所以，至今还未更名。例如上海树脂厂的**735**树脂，相当于命名要求中的**001**树脂；**724**树脂相当于命名要求中的**110**树脂；**717**树脂相当于命名要求中的**201**树脂等等。

3.2 离子交换树脂的制备措施

3.5.1 凝胶型离子交换树脂

凝胶型离子交换树脂的制备过程主要涉及两大部分：**合成一种三维网状构造的大分子和连接上离子交换基团。**

详细措施，可先合成网状构造大分子，然后使之溶胀，经过化学反应将交换基团连接到大分子上。也可先将交换基团连接到单体上，或直接采用带有交换基团的单体聚合成网状构造大分子的措施。

(1) 强酸型阳离子交换树脂的制备

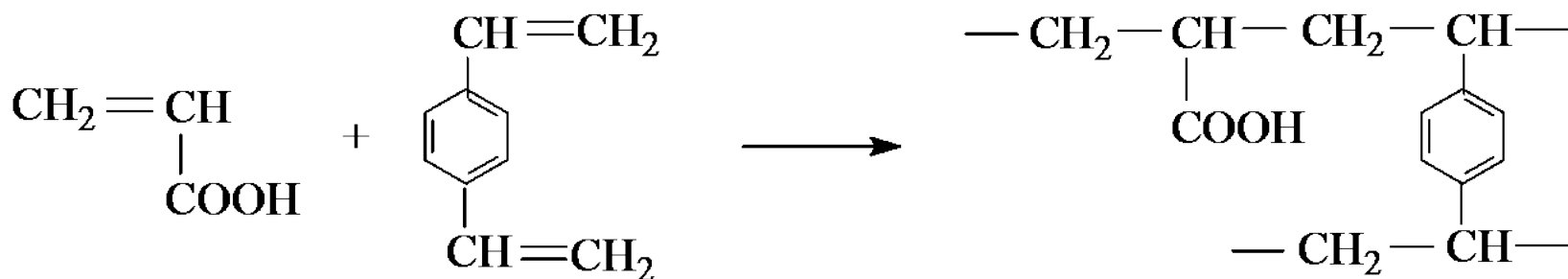
强酸型阳离子交换树脂绝大多数为**聚苯乙烯系骨架**，一般采用悬浮聚正当合成树脂，然后磺化接上交换基团。

由上述反应取得的球状共聚物称为“**白球**”。将白球洗净干燥后，即可进行连接交换基团的磺化反应。

具有一 SO_3H 交换基团的离子交换树脂称为**氢型阳离子交换树脂**，其中 H^+ 为可自由活动的离子。因为它们的贮存稳定性不好，且有较强的腐蚀性，所以常将它们与 NaOH 反应而转化为**Na型离子交换树脂**。Na型树脂有很好的贮存稳定性。

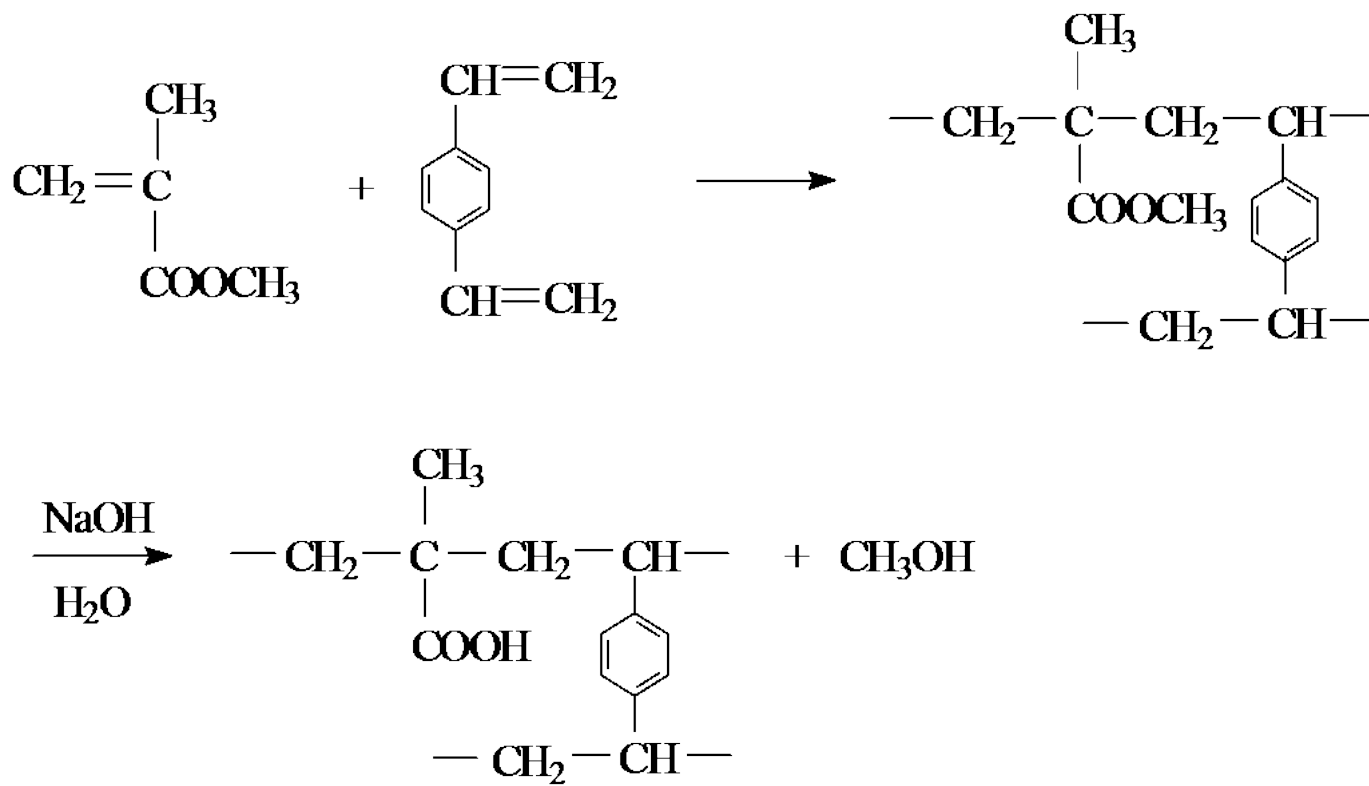
(2) 弱酸型阳离子交换树脂的制备

弱酸型阳离子交换树脂大多为**聚丙烯酸系骨架**，所以可用带有功能基的单体直接聚合而成。



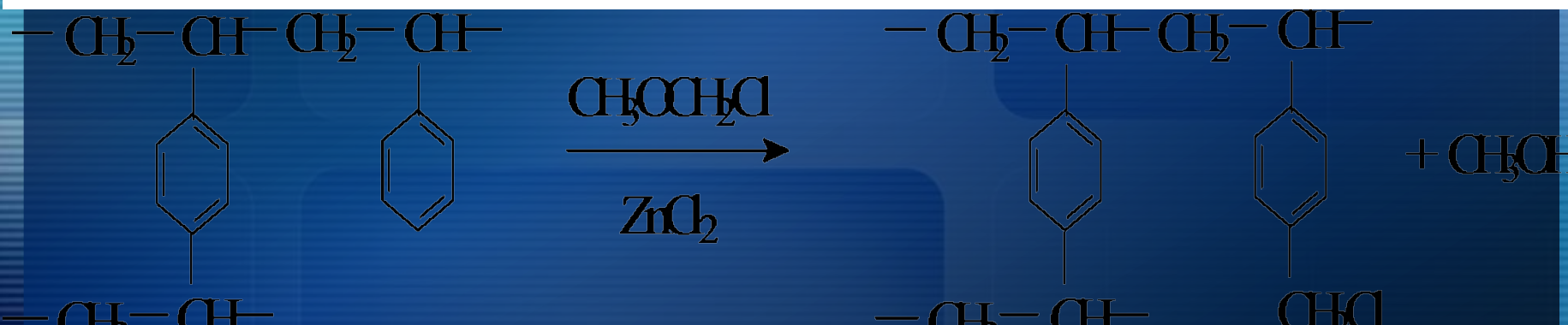
其中，**—COOH**即为交换基团。

丙烯酸的水溶性较大，聚合不易进行，故常采用其酯类单体进行聚合后再进行水解的措施来制备。

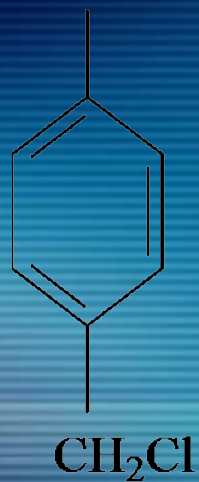


(3) 强碱型阴离子交换树脂的制备

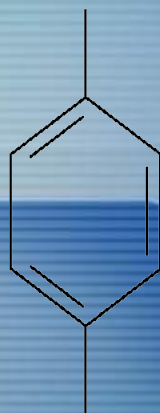
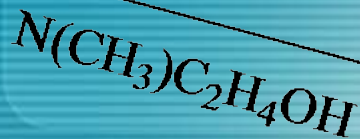
强碱型阴离子交换树脂主要以**季胺基**作为离子交换基团，以**聚苯乙烯**作骨架。制备措施是：将聚苯乙烯系白球进行**氯甲基化**，然后利用苯环对位上的氯甲基的活泼氯，定量地与多种胺进行胺基化反应。苯环可在**路易氏酸**如 ZnCl_2 ， AlCl_3 ， SnCl_4 等催化下，与氯甲醚氯甲基化。



所得的中间产品一般称为“**氯球**”。用氯球可十分轻易地进行胺基化反应。



φ-CH₂-N⁺(CH₃)₃Cl⁻



φ-CH₂-N⁺(CH₃)₂(C₂H₄OH)Cl⁻

I型与II型季胺类强碱树脂的性质略有不同。I型的碱性很强，对OH⁻离子的亲合力小。当用NaOH再生时，效率很低，但其耐氧化性和热稳定性很好。

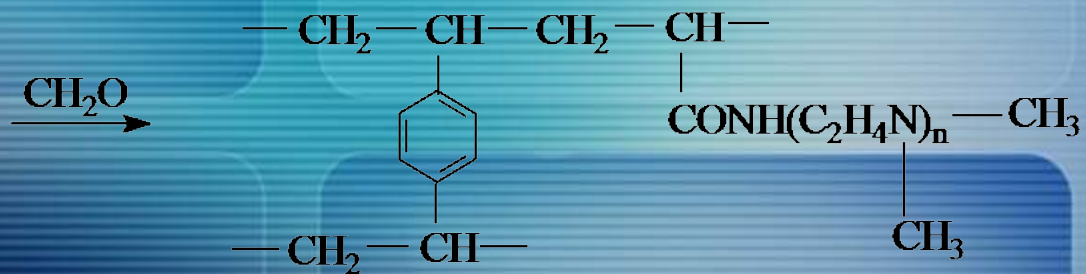
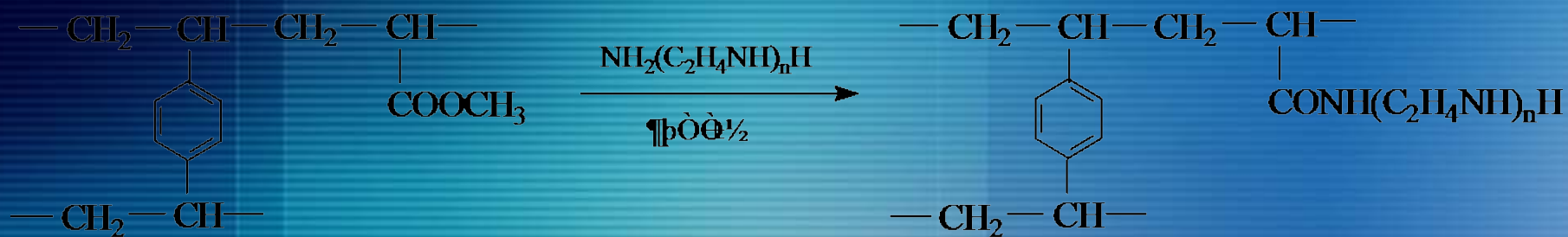
II型引入了带羟基的烷基，利用羟基吸电子的特征，降低了胺基的碱性，再生效率提升。但其耐氧化性和热稳定性相对较差。

因为氯甲基化毒性很大，故树脂的生产过程中的劳动保护是一重大问题。

(4) 弱碱型阴离子交换树脂的制备

用氯球与伯胺、仲胺或叔胺类化合物进行胺化反应，可得弱碱离子交换树脂。但因为制备氯球过程的毒性较大，目前生产中已较少采用这种措施。

利用羧酸类基团与胺类化合物进行酰胺化反应，可制得含酰胺基团的弱碱型阴离子交换树脂。例如将交联的聚丙烯酸甲酯在二乙烯基苯或苯乙酮中溶胀，然后在130~150℃下与多乙烯多胺反应，形成多胺树脂。再用甲醛或甲酸进行甲基化反应，可取得性能良好的叔胺树脂。



3.5.2 大孔型离子交换树脂

大孔型离子交换树脂的特点是在树脂内部存在大量的毛细孔。不论树脂处于干态或湿态、收缩或溶胀时，这种毛细孔都不会消失。凝胶型离子交换树脂中的分子间隙为2~4nm，而大孔型树脂中的毛细孔直径可达几nm至几千nm。分子间隙为2nm的离子交换树脂的比表面积约为1 m²/g，而20nm孔径的大孔型树脂的比表面积高达几千m²/g。若在大孔骨架上连接上交换功能基团，就成为大孔型离子交换树脂。

凝胶型离子交换树脂除了有在干态和非水系统中不能使用的缺陷外，还存在一种严重的缺陷，虽然用中会产生“中毒”现象。所谓的中毒是指其在使用了一段时间后，会失去离子交换功能现象。研究表白，这是因为苯乙烯与二乙烯基苯的共聚特征造成的。

在共聚过程中，二乙烯基苯的自聚速率不小于与苯乙烯共聚，所以在聚合早期，进入共聚物的二乙烯基苯单元百分比比较高，而聚合后期，二乙烯基苯单体已基本消耗完，反应主要为苯乙烯的自聚。成果，球状树脂**内部的交联密度不同，外疏内密**。在离子交换树脂使用中，体积较大的离子扩散进入树脂内部。而在再生时，因为外疏内密的构造，较大离子会卡在分子间隙中，不易与可移动离子发生互换，最终失去互换功能，造成树脂“中毒”现象。大孔型离子交换树脂不存在外疏内密的构造，从而克服了中毒现象。

3.5.2 大孔型离子交换树脂

大孔型树脂的制备措施与凝胶型离子交换树脂基本相同。主要的大孔型树脂仍以苯乙烯类为主。与离子交换树脂相比，制备中有两个最大的不同之处：一是二乙烯基苯含量大大增长，一般达85%以上；二是在制备中加入致孔剂。

致孔剂可分为两大类：一类为聚合物的良溶剂，又称溶胀剂；另一类为聚合物的不良溶剂，即单体的溶剂，聚合物的沉淀剂。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/558133053116006132>