

吸附树脂和离子交换树脂 研究的新进展

—介绍南开大学高分子化学研究所的部分工作

何炳林 史作清

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

提 要 本文介绍了南开大学高分子化学研究所近年来在吸附树脂、离子交换树脂和某些具有络合基团的树脂的合成、性能和应用方面的最新研究成果。

关键词 吸附树脂、离子交换树脂、络合树脂、聚合动力学、大孔树脂的孔结构

近年来,在离子交换树脂与吸附树脂方面的研究取得了许多引人注目的进展。研究内容涉及到基础理论、合成技术和在各个领域的应用。南开大学高分子化学研究所在这方面的研究工作包括了聚合动力学、吸附动力学、新型吸附树脂与离子交换树脂的合成、结构与性能及其在药物、天然化合物、贵金属等的提取、氨基酸的提取、拆分、催化、环保、固相合成等方面的应用。特别是在生物医学工程方面的应用更使这一研究跨入了一个崭新的领域。可以预期,今后的研究将会使我们获得许多性能奇特的高分子材料,在各个应用领域解决以往难以解决的问题。

一、新型吸附树脂的合成

大孔吸附树脂自70年代问世以来发展很快。从化学结构来看,主要是交联聚苯乙烯型的,像美国 Rohm-Haas 公司的 Amberlite XAPI-5,日本的 Diaion Hp-10-50 均属这一类。我们曾合成了十几种类似吸附剂,都是由交联共聚直接得到的。例如,3520、4006、D、X-5、AB-8、NKA-9等^[1-4]。

其中X-5为非极性吸附剂,可用作中性有机磷萃取剂(如甲基磷酸二甲庚酯和磷酸三丁酯)的担体,用于萃取色层分离联合测定矿石中的铀和钍,效果很好。对于微克级的铀、钍分离,试验过的30种浓度为毫克级的金属和非金属离子均无明显的干扰。该树脂对维生素B₁₂有良好的吸附解吸性能,吸附量高达132mg/g,洗脱率在98%以上。用于血液灌流,能清除尿毒症动物体内脂溶性物质和水溶性中分子物质而起到解毒作用。

AB-8对甜菊甙有良好的选择吸附性(见图1)。在吸附的前期,甜菊甙被100%的吸附,同时也吸附部分色素。当甜菊甙接近泄漏点时,已被吸附的色素被逐渐排代下来,流出液的吸光度远远超过了吸附原液。

含有一CN基的NKA-9吸附剂用于腹水透析浓缩机,从肝损伤患者的腹水中去除胆红素,已获得良好的结果^[5]。该树脂的非极性骨架上结合着具有一定极性的—CN基,因而对脂溶性未结合胆红素及水溶性的结合胆红素均能吸附。用该树脂从因肝损伤而引起的黄疸腹水中吸附胆红素,总去率可达57%以上,而对

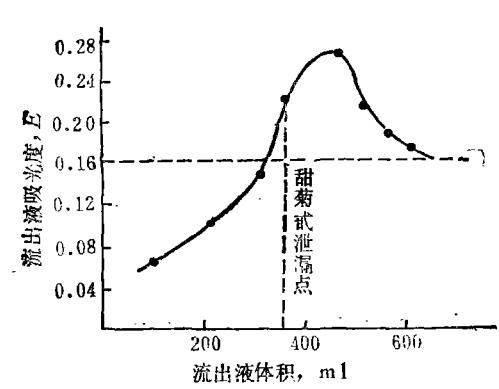


图 1 AB-8对甜菊叶提取液的吸附曲线

蛋白质无吸附作用，表现出较强的专一性。现在NKA-9已用于人工肝支持装置，动物试验的效果令人满意。

以上由共聚方法直接得到的树脂，一般都需要较高的交联度，比表面最高在 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 左右。我们采用后交联的方法得到了另一类新型的H系列吸附剂，其比表面可达 $1300\text{ m}^2/\text{g}$ ^[6]。该方法是首先制得低交联（DVB 1~6%）的聚苯乙烯，用氯甲醚进行氯甲基化，然后与溶胀状态下用付氏催化剂使氯甲基化苯乙烯-二乙烯共聚物进行自身交联反应，得到一种新型结构的大孔吸附树脂。

H树脂特有的孔结构使它具有优良的吸附性能。例如，对多种镇静药物的吸附能力远远超过了XAD-2和XAD-4（见表1、图2）^[7,8]。天津市河东医院用于血液灌，抢救重症安眠药中毒患者，已救治70余人，治愈率在90%以上。

表 1 H-树脂的对比吸附实验数据

树脂	药物	吸附量 (mg/g)				
		氯丙嗪	安眠酮	安定	苯巴比妥钠	巴比妥
NK-107		43.3	38.1	31.4	31.4	20.2
NK-103		46.8	40.1	25.7	22.0	10.7
Amberlite						
XAD-4		37.0	31.6	19.8	18.2	9.5
Amberlite						
XAD-2		33.5	24.1	9.7	7.5	3.0

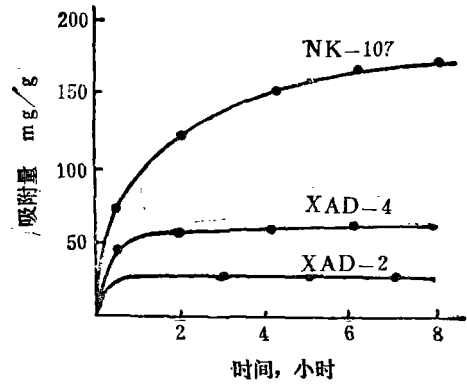


图 2 H-107、XAD-4和XAD-2对苯巴比妥钠的吸附曲线

药物浓度：200mg%；体积：120ml；树脂：2ml；
温度：37℃

此外，H-103树脂从农药废水中去除、回收羟基嘧啶、3-(2-吡啶基) 丙醇，从涤纶生产废水中回收对苯二甲酸，从中草药冬虫夏草提取核苷类和芳香氨基酸类化合物，从山楂中提取黄酮类化合物，从发酵液中提取糖甙类抗菌素2809和抗菌素M462、104以及头孢菌素C、洁霉素、平阳霉素等都取得了很好的结果。

NKA树脂由于在结构中引入了酚基，对苯酚、苯胺类化合物有很好的亲和力，用于去除工业废水中的苯酚取得了满意的结果^[9~11]（图3）。

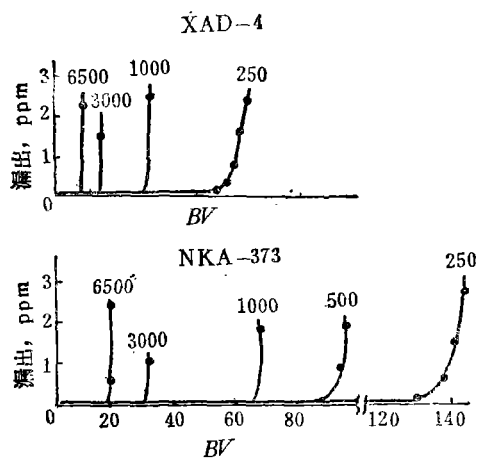


图 3 NKA和XAD-4吸附树脂的吸附曲线
25℃，pH8，流速4BV/h，BV-10ml（代表床体积），曲线上方数字为酚含量

从图3可以看出,在各种浓度下NKA树脂对苯酚的吸附量均远高于XAD-4。该树脂除用于工业废水除酚以外,还可用于富集分析水中微量苯酚、苯胺等有机化合物,灵敏度达 $1\mu\text{g/L}$ 。

将H吸附树脂部分磺化或胺(铵)化,可以得到强极性的吸附树脂,亦可称为高比表面的离子交换树脂^[12]。这种树脂融合了吸附树脂与离子交换树脂的特点,使二者的界限消失,在理论和实用上都是很有意义的新发展。

我们还研制成功了另一类新型吸附剂——球形碳化树脂^[13~18]。这种吸附剂是将聚合物经高温裂解、碳化制得的。我们曾将三种高聚物进行碳化:(1)聚苯乙烯-二乙烯苯球形大孔树脂;(2)聚丙烯腈-二乙烯苯球形大孔树脂;(3)聚偏二氯乙烯球体。由三种原料制成的碳化树脂称为C-S、C-A和C-V树脂,其性能如表2所示。

表2 三种碳化吸附树脂的性能

树脂	比表面 (M^2/g)	孔隙率 (%)	肌酐酞 吸附率(%)	尿酸吸 附率(%)
C-S	825	69	99.3	98.3
C-A	588	60	99.2	—
C-V	1175	42.9	>98	≈100

球形碳化吸附树脂具有较高的比表面和机械强度,用于人工肾,从血液中吸附肌酐酞、尿酸,也进行血液解毒,效果很好。活性炭容易破碎,会损伤血细胞,需包覆半透膜。球形碳化吸附树脂则没有这些缺点。

二、离子交换树脂的新发展

大孔树脂出现以后,离子交换树脂得到了飞速发展。但近年来离子交换树脂在品种上的发展较慢。我们合成了几种新型树脂,实用证明均有其独特的性能。

D396为一双官能团树脂($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{NH}_2$),其亲水性、溶胀性比伯胺基的D390高,因而提高了游离胺型树脂对链霉素的吸附量。

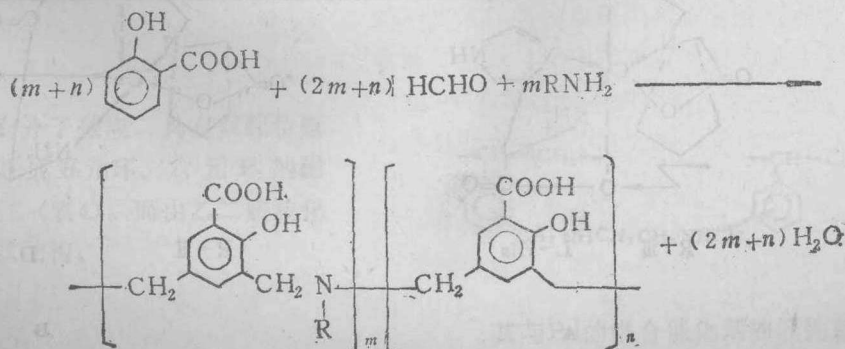
D280是一种新型中强碱性的树脂,用于甜菊甙(一种新型天然甜味剂)脱色,效果良好。不仅使工艺流程缩短,还使产品质量达到了国际先进水平^[3]。

我们还合成了一种具有良好的孔结构的D001×7-CC强酸性阳离子交换树脂,能使萜烯直接水合,得到异龙脑,再经脱氢得到合成樟脑^[20]。

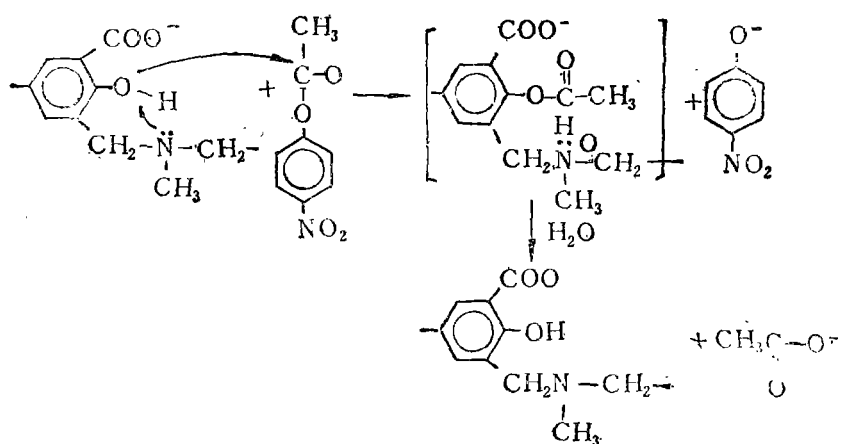


该方法使传统方法中由萜烯与醋酸酯化,再经NaOH水解制取异龙脑的工艺大大缩短,并可改善劳动条件,消除环境污染。

为研究、模拟酶对芳酯的水解作用,按下列反应合成了一种双官能团缩树脂^[21]。



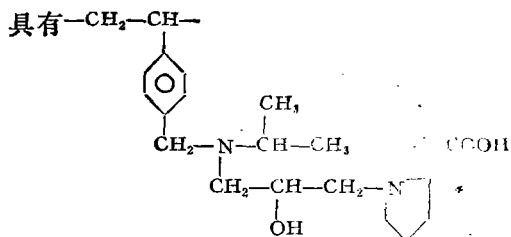
这种树脂靠巯基与羧基的协同作用,可使 p -硝基苯酚乙酸酐水解:



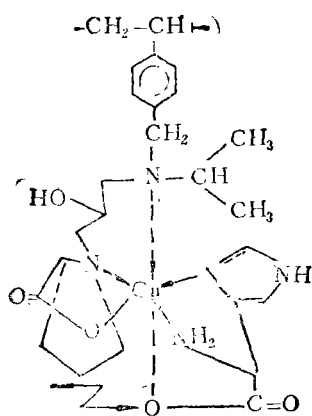
对这类树脂的结构与催化作用的研究,对探讨酶催化的机理是很有帮助的。

三、一些具有络合基团的树脂

近年来,我们合成了一些新型具有络合基团的树脂。如带有一系列手性配体的聚合物,在氨基酸的光学拆分方面显示出优良的性能^[22]。

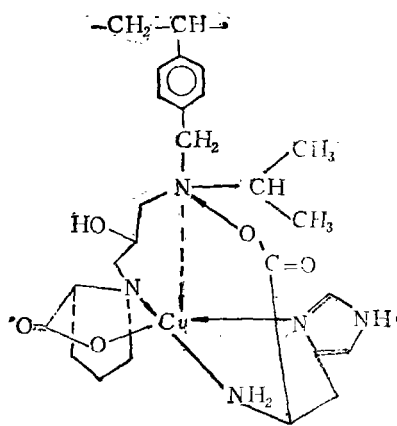


基团的树脂,在与 Cu^{2+} 络合以后能与组氨酸形成两种三元配合物:



R-III L-His

A

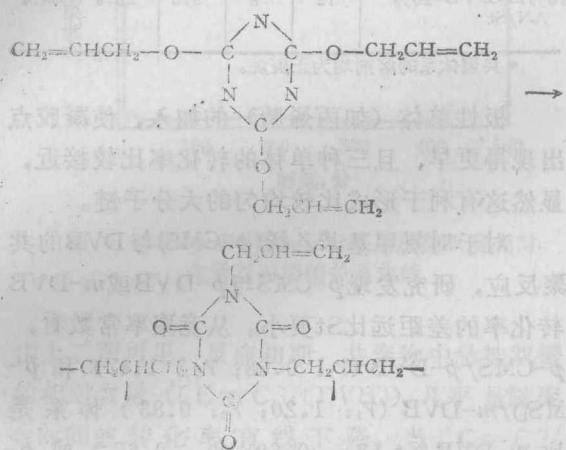


R-III D-His

B

其中B的稳定性较差,在以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液淋洗时,先被淋洗出来,从而实现了DL-His的拆分,分离因子 α 达4.45。其它氨基酸可用与之相适应的手性配体树脂进行拆分。

以三烯丙基尿酸酯为单体,在正丁醚存在下进行悬浮聚合,得到一种新型骨架结构的树脂^[23]。这种树脂在聚合过程中发生重排,其结构为:



这种树脂具有能够提供孤对电子的N、O原子,对 AuCl_4^- 有较强的吸附能力。特别是该树脂对 Fe^{3+} 、 Cu^+ 、 Ni^{2+} 等金属离子没有吸附作用,因而在大量干扰离子存在下对 Au(III) 仍能保持较高的吸附率(见表3)。

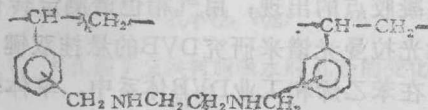
由丙烯酸、二乙烯苯共聚得到的大孔树脂与多种带有氨基的化合物缩合,得到一系列具有螯合基团的树脂^[24]。在这些树脂中仍残留着部分 $-\text{C}=\text{O}$ 基, O、N、S(以硫脲缩合的树脂)都可提供孤对电子,因而对金属离子具有很强的螯合作用。其中脲型树脂对 Au(III) 的吸附量高达964mg/g。

由交联聚苯乙烯经氯甲基化、胺化或经溴化之后再与吡啶类化合物反应制成了多种具有N、N和N、O配体的树脂,与钯络合后成为一种高分子加氢催化剂^[25],可使环十二碳三烯选择加氢,生成重要的有机合成中间体环十二碳烯。高分子氮-钯络合催化剂的催化活性取决于N-Pd的结合力。太强会导致催化活性

表3 在干扰离子存在下TAC树脂对 Au(III) 的吸附率

树脂用量 (mg)	溶液体积 (ml)	Au(III) 加入量 ($\mu\text{g/ml}$)	干扰离子加入量 (μg)	对 Au(III) 的吸附率 (%)
100	10	100	$\text{Ca, Mg, Fe, Co, Al, Cu}$ 各2000, Pb, Zn 各1000, Ni 200, Pd, Pt 各0.1	94
100	10	100	0	96

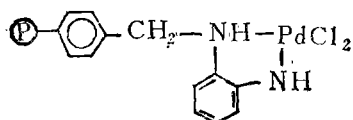
下降,太弱则失去高分子效应。具有双配位原子的基团可以和Pd形成五元环、六元环的配体,使加氢活性增强(表4)。而由乙二胺胺化的树脂则形成了链状结构,



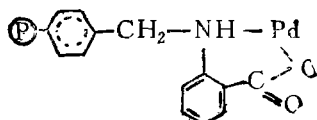
其与Pd的络合催化剂的活性趋于零。

表 4 各种催化剂上加氢活性的比较

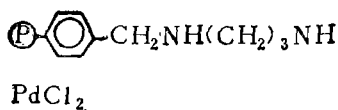
No	催化剂	Pd (%)	转化率 (%)	选择性 (%)	比活性 (h·gPd) ⁻¹	Pd流 失量 (ppm)
1	(I)	3.00	93.45	54.44	15.58	3.85
2	(II)	0.789	79.91	59.67	50.64	7.97
3	(III)	6.34	48.31	37.44	3.80	0.35



(I)



(II)



(III)

此外,还研究了其它过渡金属,如钌、铑等以及稀土金属与多种载体的不同配位络合时的氢化、氢甲酰化催化活性^[26~30],显示了重要的理论意义与应用前景。

四、动力学研究

关于苯乙烯(St)/二乙烯苯(DVB)共聚动力学的研究曾有不少报道。我们采用一些新的研究方法进行了详细的研究,取得了非常有趣的结果^[31,32]。在研究中我们采用浊度仪测定凝胶点的出现,用气相色谱测定转化率,以激光拉曼光谱来研究DVB的悬挂双键。

在苯乙烯和工业DVB体系中,单体转化率的顺序是: p -DVB> m -DVB>St,纯的 p -DVB或 m -DVB与St共聚时,发现 m -DVB的悬挂双键的活性远大于 p -DVB。这意味着在

以 m -DVB作交联剂时,凝胶化及相分离出现得较早(表5)。

表 5 几个不同体系的凝胶点数据

体 系	凝胶化 时 间 (分)	相分离 时 间 (分)	凝胶点时的转化率(%)		
			St	DVB	AN
20% m -DVB/St	40	43	31.0	37.4	—
20% p -DVB/St	47	50	19.8	49.1	—
20% m -DVB-20% AN/St	12	8	9.3	26.8	31.4

* 共聚体系的溶剂均为正庚烷。

极性单体(如丙烯腈)的加入,使凝胶点出现得更早,且三种单体的转化率比较接近,显然这有利于形成比较均匀的大分子链。

对于对氯甲基苯乙烯(p -CMS)与DVB的共聚反应,研究发现 p -CMS与 p -DVB或 m -DVB转化率的差距远比St要小。从竞聚率常数看, p -CMS/ p -DVB(γ_1 : 0.68; γ_2 : 1.47)和 p -MSO/ m -DVB(γ_1 : 1.20; γ_2 : 0.83)体系是比 m -DVB/St(γ_1 : 0.60; γ_2 : 0.65)或 p -DVB/St(γ_1 : 1.22; γ_2 : 0.15)体系更接近于 $\gamma_1\gamma_2=1$ 的理想二元共聚体系,因而其共聚物在结构上是比较均匀的。

用激光拉曼光谱研究DVB的悬挂双键得到图4、图5的结果。

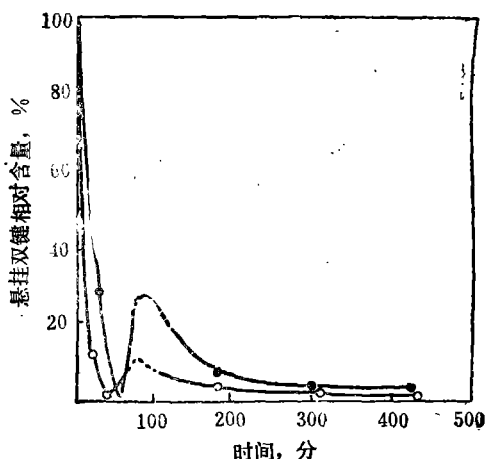


图 4 悬挂双键相对含量与时间关系曲线
—○—20% p -DVB; —○—20% m -DVB

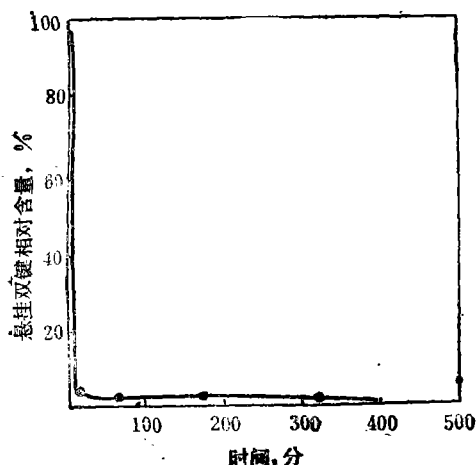


图5 20% *m*-DVB/AN/St体系悬挂双键相对含量对时间的关系曲线

由上二图可见,反应初期,共聚物中悬挂双键的相对含量 ($[C=C]/[DVB]$) 几乎是随聚合时间或转化率直线下降,当 $[C=C]/[DVB]$ 趋于零时恰好是共聚的凝胶点,之后悬挂双键的浓度又升高,达到一极大值之后又下降。即使转化率达到100%时 $[C=C]/[DVB]$ 亦不等于零。极性单体的加入使悬挂双键的活性增大。在整个共聚过程中悬挂双键相对含量始终处于较低的水平。

以上结果不仅揭示了交联共聚反应中宏观凝胶现象与微观网络形成之间的内在联系,也为凝胶形成模型提供了可靠的依据。对此可做如下的描述:(1)反应初期,悬挂双键以逐渐加快的速度进行反应,生成支链和分子内环化,形成微胶核。(2)随着分子链的增长,大分子链间及微胶核间交联反应的几率增加,体系粘度增大,直到产生凝胶化和相分离。(3)随着凝胶化程度的加深,因相分离,使部分活性基被包埋起来,悬挂双键的反应速度下降,含量增加。相分离程度的进一步加深,沉淀效应开始起作用,反应加快,悬挂双键的含量下降,其相对含量曲线出现一极大值。(4)反应结束后仍有部分悬挂双键存留在共聚物之中。

五、大孔树脂孔结构的研究

大孔树脂一般是在溶剂中使用,这时树脂被不同程度的溶胀。而几乎所有的测试方法都必须将样品充分干燥。这样,所测得的结果往往与在使用状态有很大的差距。因此,我们着重研究不溶胀态树脂孔结构的测试方法和大孔树脂在干燥过程中防止或减小“缩孔”的处理方法两个方面^[33,34]。

大孔树脂在逐步吸收良溶剂时,骨架首先被溶胀,孔径、孔容也随之发生变化,逐渐接近使用状态。下面是两种大孔树脂在溶胀时的孔分布积分曲线:

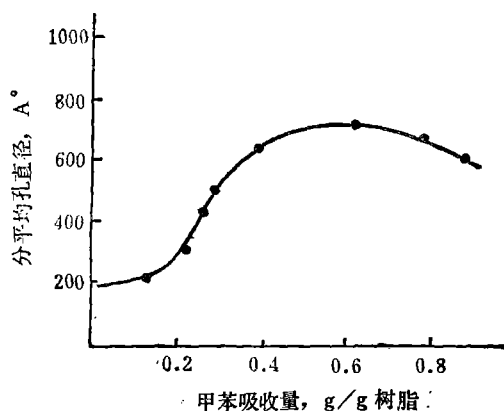


图6 大孔树脂吸收甲苯时孔径的变化曲线
样品为交联度6的聚苯乙烯;测试方法:X-射线小角度散射法

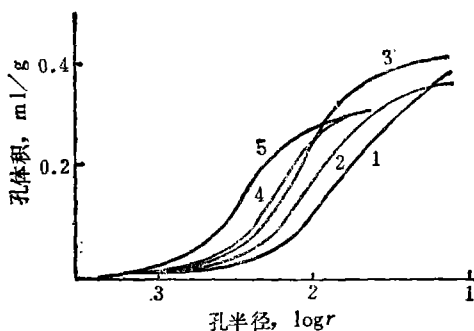


图7 大孔离子交换树脂吸水时孔径的变化曲线

吸水量(%): 1, 0.0; 2, 8.4; 3, 11.9; 4, 14.2; 5, 20.0

样品为 $-N(CH_3)_2$ 树脂, 交联度6, 用压汞法测试

上述结果说明有些树脂在溶胀之后,其孔径可增大到原来的3~4倍。为了避免高压对树脂孔结构可能造成的影响,我们还发展了一种用X-射线小角度散射法测量溶胀态树脂孔结构的方法。其原理是基于树脂的骨架和孔的电子密度不同而引起X-射线的散射,根据散射的角度与强度来计算孔分布^[36]。由此方法测得的孔分布与压汞法的结果相似。

目前溶胀态树脂的比表面还无法精确测定。只能采用比较合理的样品处理方法,以减小在干燥过程中因“缩孔”所造成的影响。实验表明,大孔离子交换树脂用异丙醇处理后自然风干,吸附树脂用乙酸丁酯溶胀,经乙醇洗涤,自然晾干,最后均在50℃以下真空干燥,可使缩孔现象大大减轻。因而测得的孔参数具有较大的参考价值。

参 考 文 献

- [1] 何炳林,石油化工,1977,(3),263.
- [2] 南开大学高分子化学研究所,X-5吸附树脂的合成和应用研究(中试鉴定材料),1985,4.
- [3] 南开大学化学系,大孔吸附树脂的合成及其提取和精制甜菊甙的研究(小试鉴定材料),1983,12.
- [4] 钱庭宝,吸附树脂(内部资料),1982,5,157.
- [5] 李乃宏、鲁格、孙志敏、何炳林,中国生物医学工程学报,1982,(1),40.
- [6] 何炳林、张全兴、李效白、施荣富、史作清,高分子通讯,1986,(5),358.
- [7] 南开大学高分子化学研究所,H系列吸附树脂的应用研究(中试鉴定材料),1985,4.
- [8] Chen Changzhi,Zhang Quanxing,Yu Yao ting,He Binglin, Qian Shaocheng, Chang Huizhen, Song Jichang, Preceedings of the Fifth International Symposium on Hemoperfusion and Artificial Organs, 1983, p. 350.
- [9] 何炳林、王槐三、张全兴,中国环境科学,1982,(3),51.
- [10] 王槐三、张全兴、何炳林,成都科技大学学报,1984,(1)25.
- [11] 王槐三、俞赞琪、张全兴、何炳林,成都科技大学学报,1984,(2),37.
- [12] 何炳林、王林富,离子交换与吸附,1986,(1),45.
- [13] 何炳林、王补森、于燕生、宗建超、郭贤权、史作清、斐光文、钱庭宝、李春荣、宋福云,高分子通讯,1982,(4),271.
- [14] 何炳林、于燕生、钱庭宝、王补森,高分子通讯,1982,(5),338.
- [15] 何炳林、于燕生、钱庭宝、宗建超、史作清,高分子通讯,1984,(4),283.
- [16] 何炳林、于燕生、宋福云、郭贤权、童阴容,高分子通讯,1985,(2),100.
- [17] 何炳林、王补森、李树年、孙学增,离子交换与吸附,1986,(4),36.
- [18] 何炳林、王补森、丁泽仁、阎怀兰,离子交换与吸附,1986,(4),36.
- [19] 何炳林、刘宣亚、刘春艳、王坚,南开大学学报(自然科学版),1977,(2),58.
- [20] 南开大学、江西樟脑厂,树脂催化萘烯水合制樟脑(中试鉴定材料),1982.
- [21] 何炳林、黄文强, Polymer Communications, 1983,(1),32.
- [22] 何炳林、金仁华,科学通报,1987,(10),747.
- [23] 何炳林、张耕宜,新型吸附剂—三烯丙基磺基脲大孔吸附树脂的合成、结构与性能研究,研究生毕业论文,1986.
- [24] 何炳林、王林富,离子交换与吸附,1986,2,7.
- [25] 何炳林、王 俐,氮-钼络合物高分子催化剂的合成及其对环十二碳三烯的加氢,研究生毕业论文,1987.
- [26] 何炳林、孙君坦、李弘、金晓农、赵维君、张书笈、方延铨,催化学报,1985,(6),168.
- [27] 何炳林、郑风萍、孙君坦、李弘、周启昭、刘光宏、杨旭清、符传佳,催化学报,1985,(6),295.
- [28] 何炳林、滕抗、孙君坦、李弘,应用化学,1985,(2),31.
- [29] 何炳林、孙君坦、李弘、徐波等,中国科学(B辑),1985,(3),201.
- [30] 何炳林、郑风萍、孙君坦、李弘,中国科学(B辑),1986,(6),593.
- [31] 何炳林、姜鹭,苯乙烯/二乙烯苯的交联共聚与网络形成机理,研究生毕业论文,1987.
- [32] 何炳林、方文奎,对氯甲基苯乙烯与间/对位二乙烯苯共聚动力学及高性能苯乙烯强碱性阴树脂的合成、结构与性能研究,研究生毕业论文,1987.
- [33] 史作清、郭贤权、赵书燕、何炳林,石油化工,1983,(7),397.
- [34] He Binglin, Shi Zuqing, Guo Xianquan, Zhao Shuyan, Chinese J. Polymer Sci., 1986,(2),157.
- [35] 斐光文、史作清,离子交换与吸附,1986,(2),1.
- [36] 斐光文、何炳林,离子交换与吸附,1986,(1),10.

吸光度与光聚合动力学

李 樟

(复旦大学材料科学系, 上海)

提 要 光聚合中许多动力学“反常”现象可以用吸光度的影响来解释。体系吸光度受引发剂浓度、消光系数、体系厚度和入射光波长的影响, 因此, 这四个因素都会影响光聚合动力学。体系低吸光度时光聚合动力学与热聚合时类似, 而在高吸光度时完全不同。

关键词 光聚合、聚合动力学、引发剂、吸光度

光聚合是一种重要的聚合方法。和热聚合相比, 它有许多独特的优点。在光聚合中, 自由基的产生和聚合反应的进行可以区域定向(即限制特定的区域), 而且可以简单地通过开启和关闭光源来控制。它适于低温聚合、瞬

时聚合, 局部聚合和薄膜聚合。它的引发速度可以自由基的来源和光强来控制。这些特点已用来测定增长速度和终止速度常数的绝对值^[1], 而且在印刷和涂料工业中已广泛使用光聚合反应^[2,3]。

Recent Progress on the Investigation of Polymeric Adsorbents and Ion Exchange Resins

——Review on the Research Achievement of the
Institute of Polymer Chemistry of Nankai University

HE Binglin and SHI Zuoqing

(Institute of Polymer Chemistry of Nankai University, Tianjin)

Summary In this paper, the recent progress in the Institute of Polymer Chemistry of Nankai University on the synthesis, properties and application of polymer adsorbents, ion exchange resins and complexing resins are described.

Key words Polymer adsorbent, Ion exchange resin, Complexing resin, Polymerization kinetic, Structure of porous resin