



编者按 从本期起将刊登一组系列讲座“高分子分离材料”。这次刊出第一讲：离子交换树脂；以后将陆续发表螯合树脂、高分子固定相、液体分离用膜和气体分离用膜等讲。

离子交换树脂

钱庭宝

(南开大学高分子研究所, 天津)

提要 简要介绍了离子交换树脂的概念、发展简史、组成、分类、作用原理、合成路线及性能。用表格简列出应用的各个方面, 并说明了应用的优、缺点, 最后扼要地指出了发展的方向。

关键词 离子交换树脂、离子交换物质、离子交换剂

一、概述

离子交换树脂是一类带有活性功能基, 能通过所带的可交换离子与介质(水、有机溶剂、气体)中的其它离子进行交换的粒状物质。它包括吸附树脂、离子交换膜、离子交换纤维、液体树脂、螯合树脂等; 由无机金属离子组成的叫做无机离子交换剂。近年来, 离子交换技术发展很快, 已经和蒸馏、吸附、过滤等典型生产技术一样, 广泛应用于工农业生产及科学研究。

离子交换剂是现代工农业、国防和科学技术不可缺少的材料。利用离子交换剂的选择性进行交换、吸附、络合, 可以达到浓缩、分离、提纯、净化、脱色、催化及医疗等效果。在水处理、原子能科学技术、化学及生物药剂提纯制备、化工生产、医药卫生、分析化学、环境保护及科学研究探索等领域中采用离子交换技术可增加新品种, 提高产品质量, 改革工艺, 简化流程, 降低成本和改善劳动条件等。

二、发展简史

远古时代人类就已经会利用砂砾净水, 我国民间也流传着类似于砂砾净水法。

1903年, 哈姆斯(Harms)和吕普勒(Rümler)报道了硅胶铝盐离子交换剂的

合成。

泡沸石等无机离子交换剂在应用上的缺点导致磺化煤阳离子交换剂的出现。

1933年英国人亚当斯(Adams)和霍姆斯(Holms)首先用人工方法制造酚醛类型的阳、阴离子交换树脂。

在第二次世界大战期间, 德国首先进行工业规模的生产。战后, 英、美、苏、日等国的发展很快。

1945年美国迪阿莱里(D'Allelio)发表了关于聚苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂及聚丙烯酸型弱酸性阳离子交换树脂的制备方法。后来聚苯乙烯阴离子交换树脂、氧化还原树脂以及螯合型树脂等也相继出现, 到了本世纪50年代后期, 各种大孔型的树脂又继续发展起来。

现在我国已有树脂生产厂近50~60家, 年产量约数万吨, 世界年产量约20~30万吨。大部分产品是强酸树脂, 其次是强碱树脂, 小部分是弱酸弱碱树脂, 个别厂生产螯合与吸附树脂及浸渍(萃淋, SIR)树脂。用量最大的是水处理, 其次为食品、医药、化工等方面。随着科学技术进步, 需求日益增加, 国内供不应求, 尤其在特殊专用树脂方面一直不能满足需要。对于质量、品种要求也越来越高、越多。在不少品种上我国产品质量已经达到国际水平, 但发展很不平衡。

国际上现已生产树脂20多万吨,仍在日益扩大中。估计到2000年将生产50万吨。

此外,国内尚有不少电渗析器在运转,它们所用的膜主要是强酸、强碱膜,所用的树脂多半是上海树脂厂生产的强酸、强碱树脂。膜的发展与树脂息息相关。

三、离子交换树脂的组成

离子交换树脂不溶于酸、碱溶液及各种有机溶剂,结构上属于既不溶解、也不熔融的多孔性固体高分子物质。每个树脂颗粒都由交联的具有三维空间立体结构的网络骨架构成,在骨架上连接许多较为活泼的功能基。这种功能基能离解出离子,可以与周围外边离子相互交换。功能基固定在网络骨架上不能自由移动,但功能基上可以离解的离子却能自由移动,随着使用或再生时,在不同外界条件下,与周围的同电荷其它离子相互交换,所以叫做可交换离子。人们就是通过控制树脂上的这种可交换离子,创造适宜条件,如改变浓度差、利用亲合力差别等,使它与相接近的同电荷离子进行反复交换,以达到不同的使用目的,如浓缩、分离提纯、净化等。

换言之,离子交换树脂的单元结构由3部分组成:不溶性的三维空间网状骨架、连接在骨架上的功能基团和功能基团所带的相反电荷的可交换离子,其示意图见图1。

离子交换剂也可以看作多功能基的高分

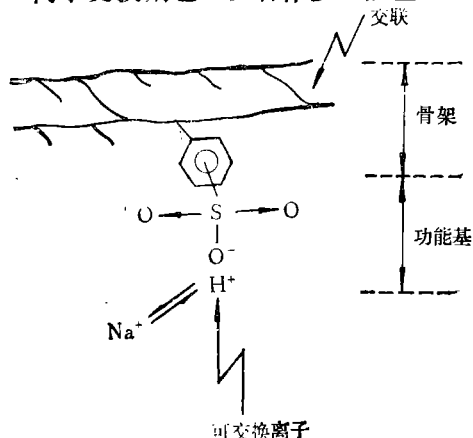


图1 阳离子交换树脂结构示意图

子化合物。对于能离解出阳离子(例如 H^+)作为可交换离子与外来的阳离子进行交换的树脂叫做阳离子交换剂,这是高分子的多元酸;相反地,对于能离解出阴离子(如 Cl^-)作为可交换离子的树脂,叫做阴离子交换剂,这是高分子多元碱。它们也列入高分子领域,属于功能高分子。

四、离子交换树脂的分类

离子交换树脂品种繁多,一般根据离子交换树脂上所带的交换功能基的特性进行分类。

在同一离子交换树脂中,有时带有数种不同酸碱的功能基,所以又有单一功能基和多种功能基两种。

此外,具氧化还原、螯合、光活性、生物活性、阴阳两性、闪烁等功能基以及磁性的树脂,就按其特征命名。

从外观来分,主要为固体,但也会有液体、粉状、薄膜、片状、丝状、棒状及管状等。

从来源来分,有人工合成及天然物质两大类。人工合成者随制备方法的不同,又分为加聚和缩聚两大类(详见表1)。

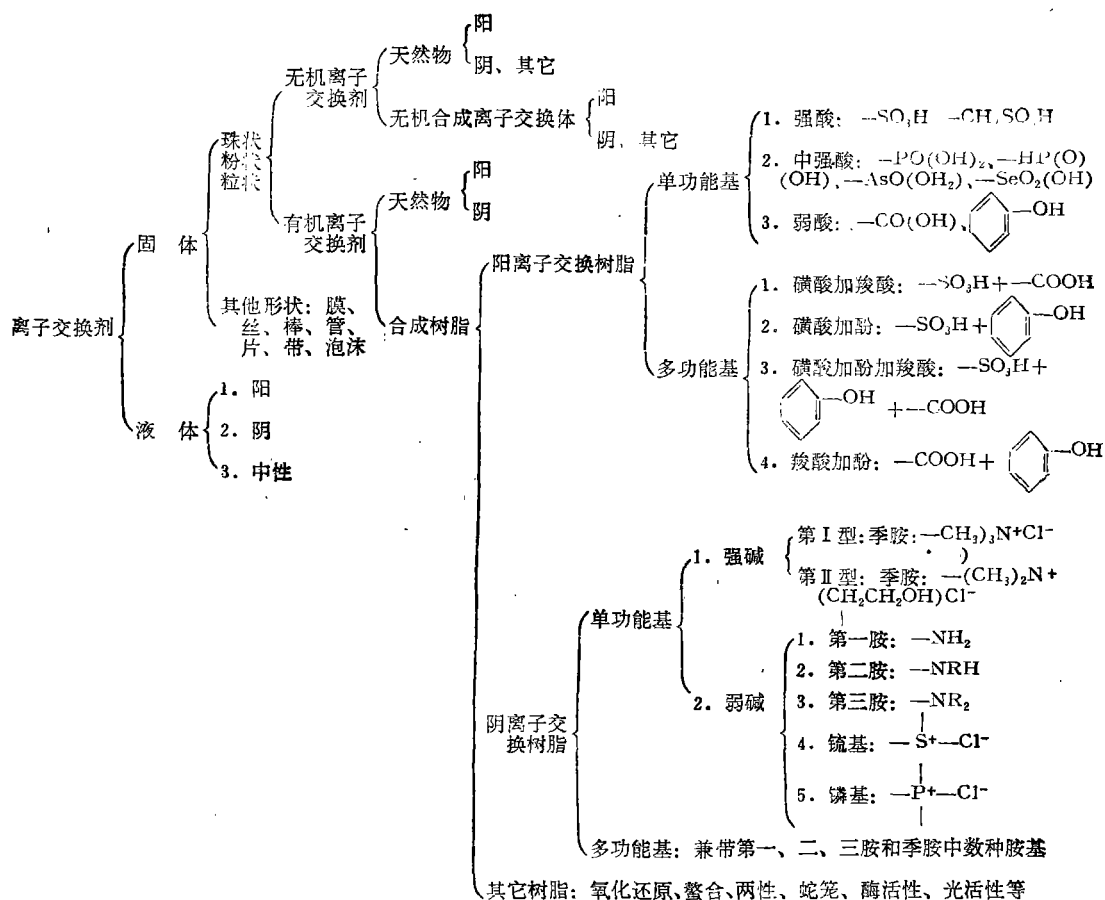
离子交换树脂有凝胶型和大孔型两种。具有物理孔结构的称为大孔型树脂,在全名前常加“大孔”两字以示区别。

五、离子交换树脂的作用原理

利用固定在立体网络骨架上功能基所带的可交换离子,改变离子浓度等环境条件,使其与相接近的外围离子进行可逆的反复交换,以达到离子的分离、置换、盐类的浓缩、杂质的除去以及化学反应的催化等目的,这是其他方法不易做到的。现在离子交换技术已经和过滤、蒸馏、结晶等同样成为化学工业的基本单元操作。

因为离子交换树脂的骨架结构固定不变,可逆的交换只是在功能基上进行离子交换,所以理论上可以长期反复使用。但因其

表 1 离子交换剂的分类



具有溶胀性寿命就会短促,树脂也随使用时间的增长而逐渐有降解损耗。离子交换树脂区别于其他试剂的特点是可以反复多次使用,亦即使用寿命较长,这样就可以简化生产流程、缩短生产时间、降低成本。因为这种特殊作用,它在日本曾称为“神胶”,在苏联被称为“看不见的机器”。

在水溶液中,连接在离子交换树脂固定不变骨架上的功能基离解出可交换离子(例如 H^+),后者在较大范围内可以自由移动并能扩散到溶液里。同时,溶液里的同电荷离子(例如 Na^+)也能扩散到整个树脂多孔结构内部,这两种离子之间的浓度差推动它们互相交换,其浓度差越大,交换速度就越快;又由于离子交换树脂上所带的一定的功能基

与各种离子的亲合力大小各不相同,所以在人为控制的条件下,功能基离解出来的可交换离子就可以与溶液里的同电荷离子发生交换,如图1所示。例如磺酸型阳离子交换树脂与氯化钠的稀溶液接触时,由于树脂上氢离子浓度较大,而且磺酸基对于钠离子的亲合力比对氢离子大,所以树脂上的氢离子就与溶液里的钠离子发生交换,使树脂上的功能基原来所带的氢离子进入溶液生成盐酸,而溶液中的钠离子则跑到树脂上去,可用方程表示如下:

$$\text{RSO}_3\text{H}^+ + \text{Na}^+\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{RSO}_3\text{Na}^+ + \text{H}^+\text{Cl}^-$$
 交换以后,原来的氢型树脂变为钠型的树脂,就是已经使用过了、失去交换能力的树脂。再将用过的树脂放入浓度较大(5%)的盐酸

之类的强酸（即再生剂）中，此时，溶液里的氢离子浓度较大，同样由于浓度差的影响，容易把树脂上的钠离子交换下来，使树脂重新带上可以进行交换的氢离子，恢复交换能力，又可重新使用。这就是再生过程。

质量好的树脂可以交换、再生、循环反复使用至数千次，以后才逐渐老化降解、破裂损坏。在新法（IFP）应用中，已有万次以上的报道，这是很经济的。

阴离子交换树脂骨架上带有各种碱性不同的功能基，能离解出可以与溶液里的阴离子进行交换的阴离子（ OH^- ）。交换以后，用强碱（如 $\sim 5\%$ 氢氧化钠水溶液）再生，反复使用。但由于胺基容易氧化降解，使用寿命比阳树脂稍短。它的作用原理与阳树脂相似。

树脂在纯水中的应用可示意如图2，其它应用可类推。

阴树脂按胺的碱性强弱分为强弱碱，它的使用范围可由pH滴定曲线拐点测出，对于弱碱性只能在pH小于7内使用；对于弱酸树脂由于羧基的特性只能在pH3.5以上使用。

根据阴、阳离子交换树脂的作用原理，可将两种树脂配合使用，就可以把溶液里的离子几乎全部交换出来。典型的例子就是纯水的制取。纯水是电力、电子、化工、核能、

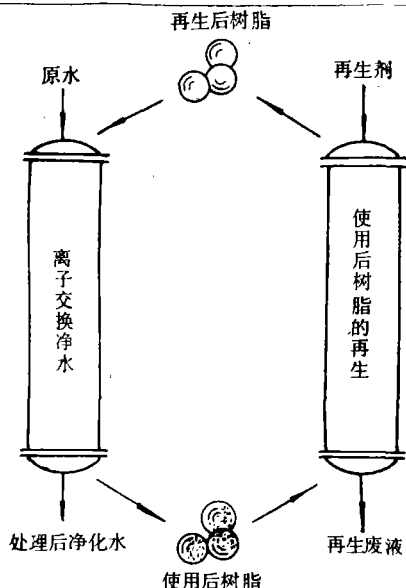
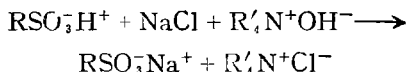


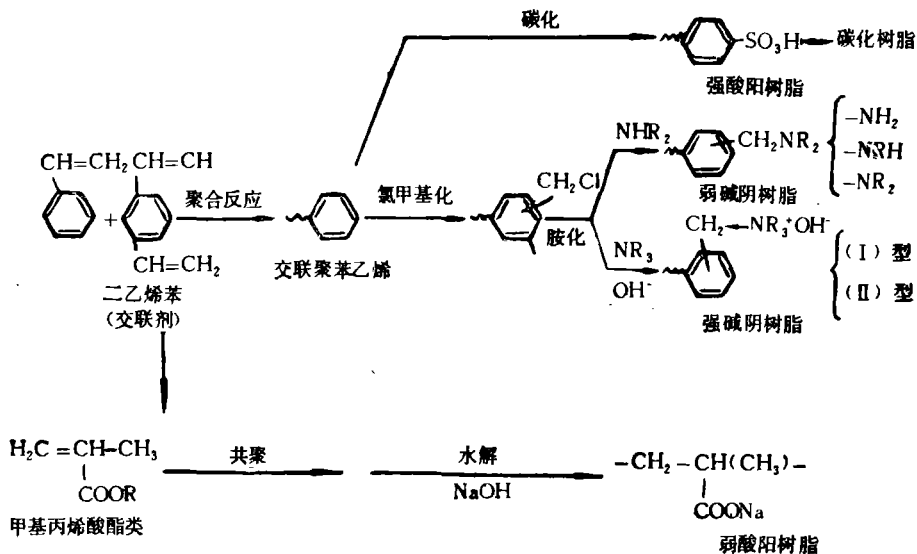
图2 离子交换净水、树脂循环使用示意图

食品工业的关键。



六、树脂的合成

人类最早利用沸石等天然产物净水，后来使用缩聚物，本世纪50年代以来主要是用二乙烯苯交联的聚苯乙烯为骨架的共聚物，只有弱酸树脂是由交联的丙烯酸类单体制成的。制备方法可概括如下：



苯乙烯与二乙烯苯悬浮共聚后经高分子功能基反应制成的树脂, 悬浮共聚成球过程示意于图3。

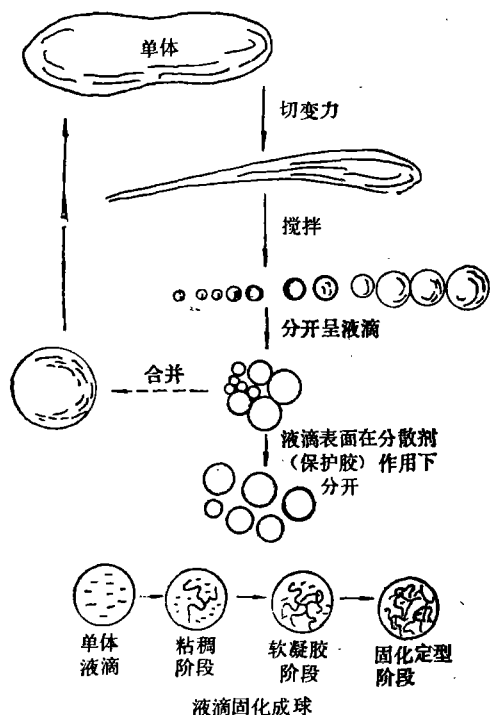


图3 悬浮聚合成球示意图

七、性能

实用的细粒状树脂在物理和化学上还有很多特殊性能。它是由骨架结构和功能基及具体条件决定的, 包括: 交换量、选择性、扩散速度、功能基滴定曲线、络合能力、溶胀及含水量、密度、孔度、孔径分布、比表面、交联度、稳定性(热、辐射、酸碱、溶剂)、导电、吸附及可溶性物质等。

八、树脂的应用特点

1. **效率高** 在分离提纯浓缩等方面, 树脂柱操作可以很方便地达到数千个理论塔板数, 完成高效的分离, 特别适用于性质相近、

其它方法不易奏效以及微量有害物质的去除。

2. **纯度高** 树脂不溶不熔, 容易与产物等分开, 不引入杂质, 不造成污染。

3. **操作简便** 占用空间小, 易于自动化, 有利于改善劳动条件、保护环境。

4. **灵活性大** 树脂性能易于人为设计控制, 免受天然物性限制, 应用范围广、发展前途宽阔。

5. **可反复使用** 树脂可长期反复使用, 只消耗普通再生药剂, 经济效益高。

树脂在应用上的缺点:

1. 操作要求严格, 需要专门知识, 技术难以普及。

2. 树脂品种多, 规格不统一, 性能差别大, 选用不便。

3. 体系复杂, 理论难以普遍适用。

九、应用的方面^[1]

离子交换树脂的应用按一般使用的目的概括见表2。(见第56页)

十、发展动向

树脂的发展动向是按需裁制专用树脂, 通过分子设计, 达到结构均匀、耐高温、抗污染、长寿命的专用交换剂, 目前已有从有机转入金属有机、进入无机的倾向。双键的加聚也将被缩聚所替代。

参考文献

- [1] 何炳林等,《南开大学高分子学科论文摘要及成果目录》,南开大学高分子研究所,天津,1988,10,1~169.
- [2] 何炳林等,第一至四届《离子交换与吸附》科学与技术讨论会论文预印集,宜宾、泉州、宁波、天津,1985~1988.
- [3] 钱庭宝,《离子交换剂应用技术》,天津科学出版社,1985,115~128.
- [4] 钱庭宝、刘维琳,《离子交换树脂应用手册》,南开大学出版社,1988年底出版.

表 2 离子交换树脂的应用

离子交换树脂	柱法	无机离子交换剂	吸附树脂	置换	有机物	合成 { 化学药剂、化工产品 医疗药物: 抗生素、微生物
				天然资源	海泽资源开发: TTD海藻类、海人草	
					中草药: 人参皂、甘草、三鞭、生物碱、贵重药材	
					生物资源: 氨基酸、蛋白质、血尿、肽糖、抗生素、天然染料	
				分离	医 疗	灌血医疗: 人工肝、肾、器官 麻药再生、脱臭、去味
				提纯	环 保	有机物废水处理: 酚、TNT、染料、氯农药、造纸废水
						金属废水处理, 酸碱废水处理、回收, 气体净化, 脱臭 固体过滤: 固, 气固分离
				浓缩	食品工业	酒去浑、脱色、烟过滤嘴
						奶品成份分离、回收、糖脱色、回收 饮料改进, 果酱改进去苦味, 脱臭, 去味
				吸附	分 析	浓缩、预浓、分离、提纯、去干扰 掩藏: 保护 指示剂载体: 点滴定性 色谱: HPCC、GC、IEC、LC、GPC、亲和、配位、毛细管、排阻 色谱、反应性色谱
冶 金 { 萃取剂载体(SIR): 络合分离 轻、稀、贵金属: 分离、提纯、回收						
载体	其他: 保护电渗析、保护水处理设备、太阳能装置	光活性物质: 闪烁剂、发光剂				
		萃取剂, 化学反应试剂: 氧化还原、卤化、酰化、多肽合成				
		催化剂: 酸、碱、络合、傅氏催化剂载体				
		酶: 糖转化酶、催芽				
		生物活性物质、消毒剂: Br_2 、 I_2 、 NR_4^+				
		制版, 医疗药剂: 长效药物				
		农药: 2,4-D、化肥、化妆品 各种微胶囊				

Ion Exchange Resins

Qian Tingbao

(Institute of Polymer, Nankai University, Tianjin)

Summary General definition of ion exchange resins, history, compositions, classifications, fundamentals of ion exchange, methods of preparations and properties of ion exchange resins are briefly illustrated. Various applications are tabulated and advantages and disadvantages are discussed. The development are demonstrated.

Key words Ion exchange resins, Ion exchange materials, Ion exchangers