

蛇 笼 树 脂

王洪祚 宋桂珍

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

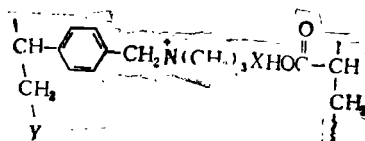
摘要 蛇笼树脂作为一种有特异性能的离子交换树脂, 发展较快。本文就该树脂的定义、特点、类型、合成方法及应用实例等的近期发展进行了较详细的分析和综述。

关键词 蛇笼树脂、蛇笼聚电解质、阻滞树脂

蛇笼树脂 (Snake-cage resin) 是一类具有特异性能的离子交换树脂, 又称蛇笼聚电解质^[1]。它的概念和名称是1957年由Hatch^[2]等人首先提出的。它是指在以具有特定电荷交换功能基的交联聚合物为“笼”的体系中, 含有以带相反电荷交换功能基为“蛇”的被物理截留的线型聚合物的一类新型离子交换树脂。它的出现引起了人们很大兴趣。虽然已有不少报导, 但大多数工作集中于对水溶性聚电解质体系的研究。典型的蛇笼树脂是以交联的阴离子树脂为笼, 而以线型的聚丙烯酸为蛇; 或者是以交联的多元酸为笼, 而以线型多元碱为蛇。具体实例如图1所示。

遇到溶液中的离子时, 树脂起吸附和交换作用, 使用后, 只需用大量水洗即可恢复交换能力。

Hatch等^[1]首次于1957年在Dowex 1阴离子交换树脂内部聚合丙烯酸, 用作水溶液中不同离子的分离及糖类脱盐, 该高容量树脂可用水再生, 且具有较长的使用寿命。继而美国的Dow公司推出了商品名称为Retardation 11A₈ (50~100目) 的蛇笼树脂^[3], 其结构如下:



(Y代表交联链, —代表线型链)

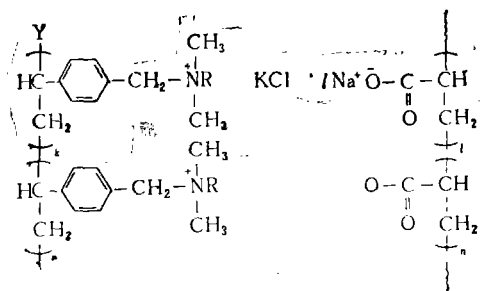


图1 典型蛇笼树脂示性式

R为—CH₃, —CH₂CH₂OH; l ≥ 0; k ≥ 0

Y代表交联链; —代表线型链

蛇笼树脂中带有阴、阳两种功能基互相接近, 几乎相互吸引中和各自的电荷。当



王洪祚 武汉大学化学系副教授, 高分子教研室副主任。长期从事元素有机化学、粘合剂及涂料、光敏高分子、螯合树脂和离子聚合物等方面的科研工作, 已发表论文30余篇。现兼任《粘接》杂志编委、武汉市粘接

学会副理事长、市粘接研究会顾问。

1961年Kopecky等人^[4]研究了阻滞树脂在不同温度下的分离效率,指出填充柱的几何结构对其无明显影响。同年,Hatch^[5]将蛇笼树脂用于纯化甘油,揭示了这类树脂的工业应用前景。

1967年Hatch^[16]合成了以苯乙烯-乙基苯乙烯-二乙烯基苯交联共聚物的季胺化物为“笼”,苯乙烯-马来酸酐及苯乙烯-丙烯酸共聚物为“蛇”的蛇笼树脂,有效地用于氯化钠-糖类及氯化镁-氯化锌的分离。

1968年Wolf^[6]合成了12种蛇笼离子交换树脂,探索了树脂的结构对电解质-非电解质混合物分离的影响,指出当阴、阳两功能基等摩尔及交联度较低时,分离效果最佳。

进入70年代,氧化还原(即电子交换)蛇笼树脂引起了人们的兴趣^[7-9]。随着物理测试手段的进一步完善,为蛇笼树脂的结构及性能深入表征提供了良好的研究基础。Aldabbagh等^[10]采用放射性示踪物,运用间歇平衡技术测定了18种金属离子在两性蛇笼树脂 Retardation 11A₈-(NH₄Cl+NH₃)和-(NH₄Cl+HCl)体系中的分配系数。在这些数据基础上给出了Retardation 11A₈树脂上无机离子依赖pH和溶液相组成的离子交换行为的定量解释,使用Retardation 11A₈柱达到实用的放射化学分离,同时也验证了该树脂阴、阳离子功能基交换作用的可能性。

国内对蛇笼树脂的研究报导较少。朱秀昌等^[11]采用低交联聚苯乙烯珠体吸入甲基丙烯酸经聚合和预处理后,得到无溶胀行为的羧酸树脂,应用于链霉素的提炼得到很好效果。刘建华等^[12]合成了以国产717等强碱性阴离子交换树脂为笼,以对苯二酚-甲醛线性聚合物为蛇的对苯二酚型“蛇笼”氧化还原树脂。研究了该树脂的氧化还原电位与氧化还原性能。同时,对形成蛇笼结构的可能性也进行了初步探讨。该树脂应用于从硝

酸银废液中回收银、从硫化氢中氧化脱硫获得成功。作者等^[13]分别以聚β-氯乙基缩水甘油醚的低交联多烯多胺树脂^[14]及D₃₇₀、D₃₈₀树脂为笼,以聚(甲基)丙烯酸为蛇,合成了一类新型蛇笼树脂。由于蛇笼树脂具有独特的性能并在工业上有较大的实用意义,因此可以预料我国这一方向的研究定将日益受到广泛重视。

一、蛇笼树脂的特点

由于静电引力及网状立体结构的存在,笼聚合物限制了蛇聚合物分子的自由运动,所以其中线型高分子不易从网状树脂中溶出。这类树脂不同于两性树脂,后者是将两种性质相反的阴阳离子交换功能基(如一至四胺及磺酸、磷酸、羧酸等)以共价键连接在同一树脂骨架上;而前者则是两种不同聚合物静电相吸及机械缠绕的混合物,但它也不同于线型聚合物的物理共混物,它只在溶剂中溶胀但不溶解。在某些方面,蛇笼树脂类似于普通的笼形物,但前者在可能的化学计量方面变化较大且物理稳定性较好。

蛇笼树脂应用的原理是离子阻滞,即利用蛇笼树脂中所带的阴、阳两种功能基截留阻滞处理液中强电解质而排斥有机物,使有机物在流出液中首先出现,常称“离子阻滞法”,故此类树脂在文献中亦有阻滞树脂之称。

离子阻滞法与离子交换法的差别主要在于用水而不是用药剂再生,所以价廉简便,尤其是在溶液浓度高时,用离子交换法经济上不实用,可以用离子阻滞法初步除去溶液中大部分离子性物质,然后再用离子交换法彻底净化。一般在离子阻滞法的操作中流速要比离子交换慢,但在某些情况下,特别是在热溶液中则与离子交换差不多或更快些。

离子阻滞法与离子排斥都是利用树脂对溶液里强电解质与有机物之间吸附的差别进行分离的,都是用水再生,表面上很相象,

但本质上并不相同。离子排斥用的是普通树脂，而离子阻滞用的是经特殊制备的蛇笼树脂。离子阻滞中，无机强电解质离子优先进入树脂内部，而有机物被排斥在外，柱流出液中首先出现的是有机物，然后用水替换出树脂中无机盐。有机物分子大小和树脂孔径大小起了决定性作用，因而最适合用于由分子较大的有机物中分离出无机盐，但也可用于两种无机盐的分离；而离子排斥先流出的是无机盐类。

离子阻滞法与混合床法不同。混合床法是将阴、阳树脂按一定比例混合均匀装入同一柱内以同时除去溶液中的阴、阳离子。使用后必须把阴阳两树脂分开，分别用药剂处理再生。混合床法不但消耗了再生费用，并且增加了操作周期。而用蛇笼树脂时，树脂吸附强度较前者为弱，使用后不必分开，可作一次性处理，且再生剂用的是水，易于处理。其分离过程的区别如图2、图3所示。

对于蛇笼树脂的阻滞原理，曾有人^[1]进

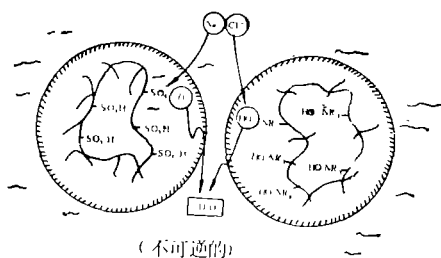


图2 混合床离子交换分离过程

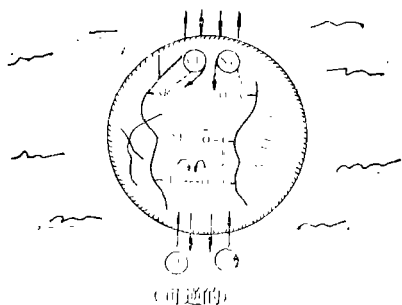


图3 蛇笼树脂的分离过程

行了较深入研究，现介绍以下几个重要效应。

1. 化学计量平衡效应

树脂的阳离子基团和阴离子基团的化学计量平衡效应即“笼”中蛇的头数效应。在图1的一般示性式中， n 代表化学计量的阳离子和阴离子基团， k 代表聚丙烯酸含量低时存在的非平衡阳离子基团，而 l 代表聚丙烯酸含量高时存在的非平衡阴离子基团。研究结果表明，流出液溶质浓度最高时体积($V_{\max}$)与进入树脂相中溶质的吸附程度呈线性关系，因此两种被分离物质流出浓度最高时体积差($\Delta V_{\max}$)正比于二者分配系数之差。

$$V_{\max} = V_0 + K_d V_i$$

$$K_d = \frac{c_i}{c_0} = \text{分配系数}$$

树脂内部水中溶质的摩尔浓度
= 树脂外部水中溶质的摩尔浓度

$$\Delta V_{\max} = (\Delta K_d) V_i$$

式中 V_0 ——树脂床的空隙容积

($V_0 \approx 38\%$ 床体积)；

V_i ——树脂中水的总体积；

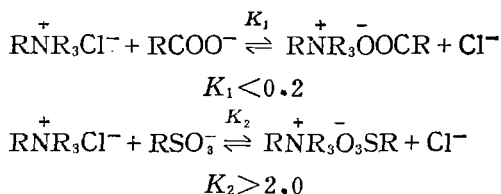
K_d ——平均动态分配系数，视操作实际情况而定。

2. 聚丙烯酸不同含量对盐类吸附倾向的影响效应

聚丙烯酸导入强碱性季胺盐类交联树脂中，可以想象，交联树脂的离子排斥效应由于可运动的反离子减少而减小。同时，由于带阴离子基的聚丙烯酸“蛇”中和交联“笼”中的季胺基团，产生了离子吸附效应。离子吸附效应竞争着或冲淡了离子排斥效应。当聚丙烯酸的摩尔含量等于季胺盐的摩尔含量时，离子吸附效应处于最高值而离子排斥效应则处于极低值。此时，观察到盐类的最高吸附量。而当更多的聚丙烯酸导入树脂内时，多余聚丙烯酸基团反离子又会导致竞争或冲淡离子排斥效应。

3. 离子基团的影响效应

链接离子基团的化学性质是影响蛇-笼聚电解质的离子亲合力的又一显著的因素。含有羧基的树脂含有弱的酸性基团,只有在碱性、中性或极微的酸性溶液中才能充当离子阻滞树脂。在Dowex 50内部聚合乙烯基吡啶得到的树脂中含有磺酸基和弱碱性吡啶基,在中性或酸性介质中可作离子阻滞树脂。在含有聚苄基三甲基胺“蛇”的Dowex 50树脂中有季胺基和磺酸基,可在整个pH范围内起离子阻滞作用。然而,即使在操作pH范围内,不同树脂的离子亲合力间的差别也是很大的。羧基-季胺基树脂和磺酸基-季胺基树脂间离子亲合力的主要区别与相应的离子交换树脂的性质有关。磺酸基形式的Dowex 1比羧基形式的Dowex 1对Cl⁻的选择性低得多。



此外,“笼”树脂的交联程度及温度都对盐类吸附特性和离子阻滞分离有一定的影响。

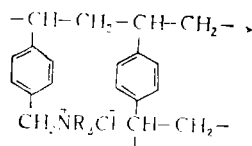
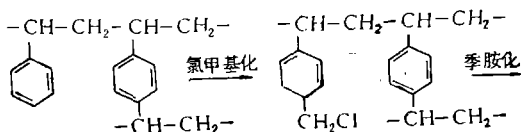
二、蛇笼树脂的主要类型

目前已报导的蛇笼树脂种类较多,我们可按笼的母体树脂骨架或蛇的链结构进行分类。

1. 按笼的母体树脂骨架分类

(1) 以苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂为笼^[4,6,15-17]

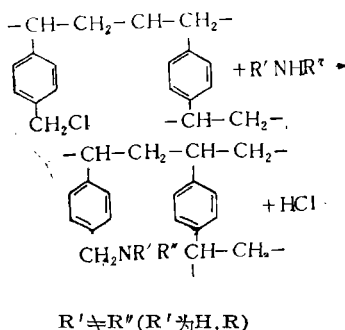
常用苯乙烯与二乙烯基苯共聚物经氯甲基化及季胺化而得。其反应过程为:



蛇多为聚丙烯酸类。

(2) 以苯乙烯系弱碱性阴离子交换树脂为笼

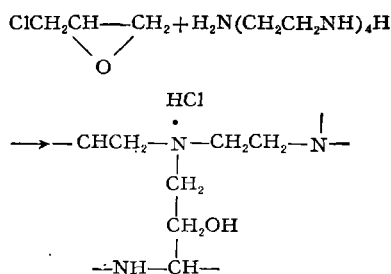
常用苯乙烯与二乙烯基苯共聚物经氯甲基化、(仲)叔胺化而得。其反应过程为:



Bolto^[18]合成了以弱碱性阴离子树脂Amerlite IRA-93为笼、聚甲基丙烯酸钠为蛇的树脂。

(3) 弱碱性环氧系阴离子交换树脂为笼^[19]

是利用多乙烯多胺与环氧氯丙烷缩聚而成:

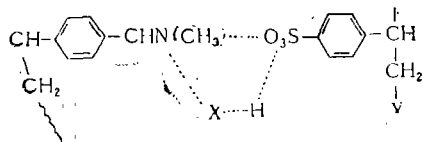


Hatch曾将聚乙烯亚胺与环氧氯丙烷反应得该种笼聚合物。

(4) 苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂为笼

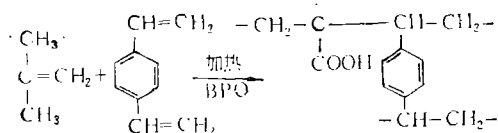
将苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物经磺化反应而得。如Retardation 550 WQ₂^[20]是由

稍过量乙烯苄基三甲胺氯化物,在含交联2%的Dowex 50 W树脂内部聚合而成的。结构为:



(5) 丙烯酸系弱酸性阳离子交换树脂为笼

这类树脂的典型代表是甲基丙烯酸与二乙烯基苯在过氧化苯甲酰引发下共聚而成。反应过程为:



蛇多为多元碱。

2. 按蛇的链结构分类

(1) 丙烯酸(酯)类单体的均聚合或共聚合的聚合物为蛇

这类蛇聚合物以聚丙烯酸为多^[2,4,6,16,17,19],其它的还有聚甲基丙烯酸(酯)^[18]及马来酸酐的共聚物等^[15]。常以苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂为笼。

(2) 聚丙烯酰胺类为蛇

该种蛇聚合物由Kaczmar等人研究较多^[9,21-23]。“笼”多为硅胶和大孔 Lewatit 阴离子交换树脂。

(3) 聚多元碱为蛇

属于该类蛇聚合物的以乙烯基吡啶与苯乙烯共聚物季胺化而得居多^[16,19]。

(4) 酚醛类阳离子树脂单体的线型聚合物为蛇

控制反应条件下的多元酚与甲醛的等摩尔模板聚合可以得到具有氧化还原性能的线型酚醛蛇聚合物^[7,8,12]。

三、蛇笼树脂的制备方法

1. 单体、引发剂入笼后反应成蛇

通常是在预先聚合得到的交联离子交换树脂笼聚合物中吸入带有相反电荷的单体以及催化剂进行原位聚合。如用大孔阴离子树脂吸收丙烯酸类单体聚合制得或吸收酚醛类阳离子树脂单体缩聚而成。典型的例子是Kopecky^[4]报导的合成过程:苯乙烯和8%二乙烯基苯共聚物经氯甲基化再用三甲胺胺化得到笼聚合物;在上述笼树脂中吸收氢氧化钠、丙烯酸及过硫酸钾,搅拌,加热,反应使丙烯酸聚合成蛇。滤出后的蛇笼树脂在氢氧化钠水溶液中转型,再用水洗至中性。

2. 蛇聚合物直接入笼

此种方法是将预先合成好的具有一定分子量的线型聚合物溶于适当溶剂后,与含有可聚合成蛇的化合物的溶液混合,再进行关笼反应得到蛇笼树脂。典型例子如,聚丙烯酸钠加到聚苯乙烯亚胺和环氧氯丙烷的溶液中,混合物经加热反应得到环氧系弱碱性阴离子为笼的蛇笼树脂^[19]。

3. 单体、引发剂入笼反应成蛇预聚体,预聚体再经功能基化而成蛇

Bolto等^[18]在Amerlite IRA-93内部吸收丙烯酸甲酯单体和引发剂 AIBN,聚合反应后,抽提出来反应完的单体,再在氢氧化钠作用下使聚丙烯酸甲酯水解成聚丙烯酸钠蛇聚合物。

4. 蛇聚合物适当交联,制备网-笼树脂

为进一步提高蛇笼树脂的耐磨损性,延长其使用寿命,近年来又出现了对成蛇的线型高分子适度予以交联,使蛇聚合物在应用中不致流出笼外,这类树脂常称为“网-笼”树脂(Net-Cage resin)。据报导,该树脂使用50次以上仍无磨损的迹象^[17]。就其基本结构而言,实际上这也是一类典型的互穿聚合物网络(IPN)。

四、蛇笼树脂的应用

由于蛇笼树脂独特的分离机理、操作和再生简便,在应用上已显示其重要性,现举数例如下。

1. 糖类脱盐

由于糖分子太大,很难进入高度交联树脂内,因此,离子阻滞法可以将糖类与所含的盐类很好地分离开^[2,15]。蔗糖中氯化钠去除效果如图4。

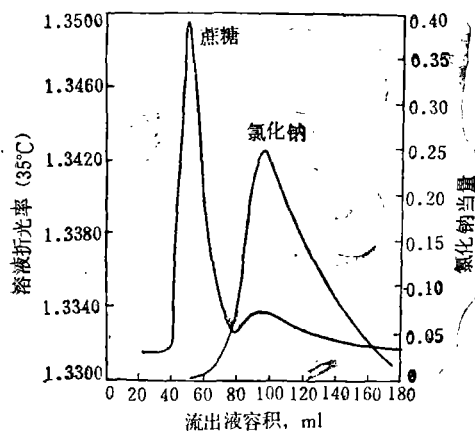


图4 蔗糖中氯化钠的分离

树脂: 97ml, 高54cm;

原液: 6ml溶液中含蔗糖2.0g、氯化钠0.67g;

预处理: 通过数倍体积饱和氯化钠溶液后, 用20倍水淋洗;

流速: 3ml/min;

温度: 25°C

2. 甘油、乙二醇与食盐的分离

在原液浓度高达50%时, 利用蛇笼树脂纯化甘油可除去90%以上的氯化钠, 而甘油损失仅为1%^[2,5], 甘油和聚甘油酯中分离出氯化钠的效果见图5。

3. 催化剂的回收

Yoichi Oka等^[24]用SR-1蛇笼树脂有效地分离回收了制备乙酰丙酮山梨糖的催化剂2%碱金属碘化物(如NaI), 回收碘纯度 $\geq 99.9\%$, 碘回收率达93%。

4. 贵金属的回收、硫化氢的氧化脱硫等

刘建华^[12]合成的对苯二酚型蛇笼氧化

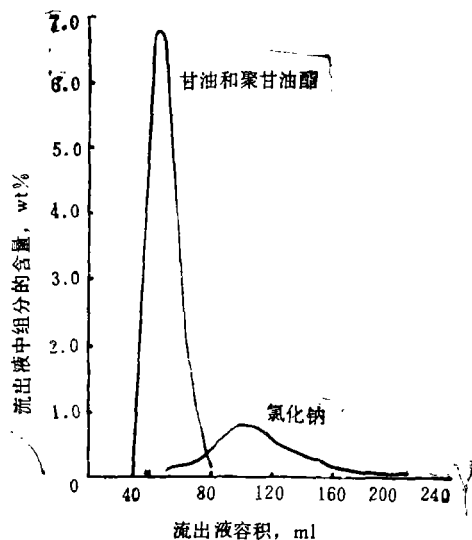


图5 甘油和聚甘油酯中氯化钠的分离

树脂: 100ml (55cm高);

原液: 5ml溶液中, 约含有12.5%甘油、6.2%聚甘油酯、6.0%氯化钠;

预处理: 2次, 5ml原液, 220ml水;

流速: $4.22\text{m}^3/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$;

温度: 25°C

还原树脂应用于从硝酸银废液中回收银及从硫化氢中氧化脱硫获得成功。平均每克干树脂回收银112.8mg。树脂用于硫化氢氧化脱硫, 回收硫黄后用碱洗-水洗后再生, 可反复使用。国外有人以BQ-F-PIP从 H_2S 中脱硫, 树脂回收率最高达82.4%(重量)^[25]。

Bojczek^[8]合成的蛇笼氧化还原树脂能还原 H_2O_2 和 Fe(III) 盐。

5. 药物制备和提纯

离子阻滞法可用来分离麦芽糖-溴化钙的混合物以得到高纯麦芽糖-溴化钙溶液^[17]。应用于链霉素的提炼也得到很好的效果, 链霉素交换量最高可达1.53g/g, 且树脂不易破碎, 使用寿命较长。

6. 不同的盐的分离^[2,6,17]

蛇笼树脂内部对离子的吸着力依据离子的种类不同而不同, 从而也可以进行离子分离。利用该树脂分离过氯化钠-硫酸钠、氯化钠-氢氧化钠、硫氰酸钠-硫代硫酸钠、氯

化钠-酚、氯化钠-醋酸、氯化钙-氯化锌等体系。

氯化钠-硫酸钠的分离效果见图6。

氯化钾-氯化钠-氯化锂的分离效果见图7。

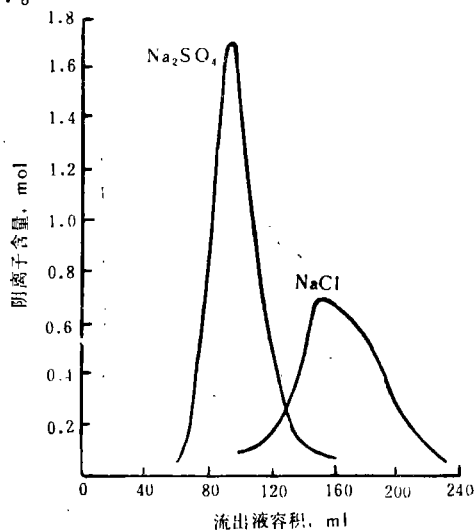


图 6 硫酸钠-氯化钠的分离

树脂: 175ml, 71cm高;

原液: 25ml中含 Na_2SO_4 1.99N, NaCl 2.02N;

预处理: 通过数倍体积后, 用10倍水淋洗;

流速: 5ml/min;

温度: 25℃

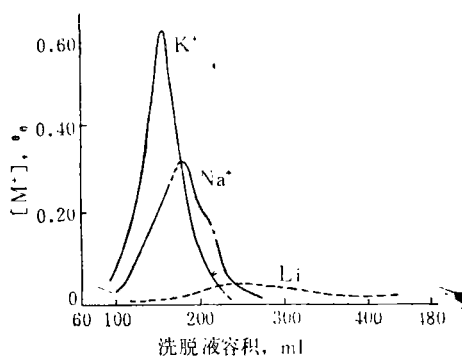


图 7 氯化钾-氯化钠-氯化锂的分离

离子阻滞的分离原理和以水作为再生剂赋予蛇笼树脂以独特性能。充分利用这些特性及在分子设计中有目的地改变蛇、笼聚合物结构、阴、阳功能基团及反离子的类型, 将有可能在较大范围内开拓具有良好综

合性能的新型离子交换树脂, 以适应多方面的分离目标及要求。同时, 对于蛇笼树脂的微观结构及性能深入表征和探索, 对结构与性能关系规律的认识及深化, 也在高分子学科的离子交换与吸附的理论研究方面有着重要意义。

参 考 文 献

- [1] Osborn, G. H., "Synthetic Ion-Exchangers", 2nd Edition, London, 1961, 96.
- [2] Hatch, M. J., et al., *Ind, Eng, Chem.*, 1957, 49, 1812-1819.
- [3] Dow Chemical Co., Midland, Mich., *Tech. Service Bull.* 164-62, "Ion Retardation".
- [4] Kopecky, A., et al., *Ionen austauscher Einzeldarstell.*, 1961, 1, 383-391. (C. A. 59:2198a, 1963).
- [5] Hatch, M. J., *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1961, 38, 470-473.
- [6] Wolf, F., et al., *J. Chromatogr.*, 1968, 34, 59-66.
- [7] Kessick, M. A., et al., *J. Polymer Sci.*, Part A-1, 1971, 9, 2957-2962.
- [8] Bogoczek, R., *Pol.* 87, 033. (C. A. 89:130347s, 1978).
- [9] Kaczmar, B. U., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1973, 12(5), 430-431. (C. A. 82:43969b, 1973).
- [10] Aldabbagh, S. S., et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1985, 92(1), 37-50. (C. A. 104:45036y, 1986).
- [11] 朱秀昌等, 化学通报, 1978, 6, 9.
- [12] 刘建华等, 湖南大学学报, 1988, 5(1), 23-31.
- [13] 王洪祚等, 离子交换与吸附, 1990, 6(1), 35.
- [14] 宋桂珍, 武汉大学硕士学位论文, 1990.
- [15] Hatch, M. J., *U. S.* 3332890(1967).
- [16] Dow Chemical Co., *Brit.* 795624(1958).
- [17] Bogoczek, R., *J. Chromatogr.*, 1974, 102, 131-133.
- [18] Bolto, B. A., *U. S.* 3875085(1975).
- [19] Hatch, M. J., *U. S.* 3205184(1965).
- [20] Hatch, M. J., et al., *I & EC Process Design and Development*, 1963, 2(4), 253-283.
- [21] Kaczmar, B. U., *DE* 2338755(1975).
- [22] Kaczmar, B. U., et al., *Makromol. Chem.*, 1976, 177(7), 1981-1989.
- [23] Kaczmar, B. U., et al., *Makromol. Chem.*, 1976, 177(7), 1991-1998.
- [24] Oka, Y., et al., *JP* 62 12,613(1987). (C. A. 107:201412n, 1987).
- [25] Tomono, T., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Ed.*, 1974, 12, 953-964.

(下转第15页)

- Macromolecules*, 1980, 14, 536.
- [38] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., Kawakatsu, K., *Polymer. J.*, 1980, 12, 363.
- [39] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., Hasegawa, M., *IARC. Reports*, 1977, 3, 7.
- [40] 清水刚夫, 吉川正和, 长谷川正幸, 千葉尚, 高分子论文集, 1977, 34, 753.
- [41] 福田和吉, 铃江茂, 恒内弘, 日化(日), 1983, 6, 880.
- [42] Sakamoto, H., Kimura, K. and Shono, T., *Eur. Polym. J.*, 1986, 22, 2, 97.
- [43] Yoshikawa, M., Yokoi, H., Sanui, K., Ogata, N., Shimidzu, T., *Polymer. J.*, 1984, 16, 653; 1985, 17, 363.
- [44] 石原一彦, 铃木七美, 松井清英, 日化(日), 1987, 3, 446.
- [45] Blasius, E., Maures, P. G., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 649.
- [46] Smid, J., Shah, S., Wang, L., Hurley, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 5932.
- [47] Shimidzu, T., Yoshikawa, M., *Polymer. J.*, 1983, 15, 631.
- [48] Oaki, H., Ishida, M., *Makromol.*, 1980, 5, 371.
- [49] Tannv, G. B., Kedem, O., Bohak, Z., *J. Membrane. Sci.*, 1979, 4, 36.
- [50] 吉川正和, 塩田淳, 赞井裕平, 绪方直哉, 日化(日), 1987, 3, 452.

Functional Membrane for Recognition and Permeation——

A Review of Carrier Membrane Development

Yan Yinfa

(Beijing Chemical Reagent Institute, Beijing 100022)

Wang Liangyu

(Department of Chemistry of Tsinghua University, Beijing 100084)

Summary The fundamental function and mechanism of carrier membrane controlled by proton, heat, light and oxidation-reduction reaction are introduced in detail. Carrier membrane as a high function membrane can make full advantage of interactions between substances to select objective one. It has been greatly concerned in the past twenty years. The most important character is its active transport to objective substance, i. e. the transport from lower to higher concentration. Thus we can design optional carrier for characteristic substances. Then we can separate or concentrate them or artificially control the transport with carrier switched by heat, light, electricity, etc.

Key words Carrier, Carrier membrane, Moving carrier membrane, Fixed carrier membrane

(上接第34页)

Snake-Caged Resins

Wang Hongzuo and Song Guizhen

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Summary As a type of ion exchange resins with special properties, snake-cage resins have been developed fast in recent years. In this paper, general definition, characteristics, classification, preparation methods and various applications of snake-cage resins are analysed and reviewed in detail.

Key words Snake-cage resin, Snake-cage polyelectrolyte, Retarding resin