

譯 述

高 分 子 电 解 質 的 合 成 及 其 应 用

Е. Б. Тростянская И. П. Лосев А. С. Тевлина

結構中含有离子基的高分子化合物具有愈来愈大的实际上及理論上的意义，这也促进了

对于这些化合物新的制备方法的研究,从1939年到1953年期间有关这方面的工作已在我们的文章^[1]及一系列其他的文献^[2-6]中讲到。在这里提出的是那些在最近几年来引起特别注意的高分子电解质的主要合成方向。

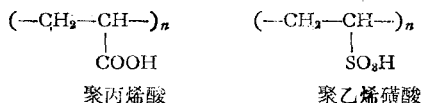
1. 可溶性的高分子电解质的合成

阐明高分子化合物物理化学性质的研究引起关于高聚物溶液性质及其大分子极性程度间关系的规律性的建立。为了确定及论证所观察到的规律性必须合成各种高聚物体系。在研究那些含有离子基的聚合物溶液时进行了有意义的观察^[7-9]。研究类似的模型体系的性质是十分重要的课题,因为它们构造在一定程度上是依照了许多最重要的来自植物或动物的天然物质的构造。选择原料及合成条件可得到綫型大分子结构,其单个链节中含有酸基或硷基(聚酸或聚硷)。大分子结构中同时含有酸基及硷基的两性聚合物是特殊的一类。两性高聚物随着介质的pH值的不同而呈酸性或硷性。

借助于模型体系已经确定高分子电解质溶液与非电解质高聚物溶液同样在热力学上是稳定的单相体系^[10]。但是它们溶液的黏度不仅取决于聚合度,而且取决于在一定条件下高聚物的解离程度。

图1指出不同级份的聚甲基丙烯酸水溶液的特性黏数与解离度的依赖关系,显然高聚物电解质在溶液中分子的主要形状决定于其中具有离子基团的链节数量,即高聚物的解离度。随着大分子电荷增加,其各个链节相互排斥力增大,大分子因此伸直,并且溶液的黏度增加。

近来已合成了新的聚电解质的模型——聚乙烯磺酸。这个高聚物的大分子结构与聚丙烯酸结构相似,但其解离度要高得多。



当硫酸酐作用于乙醇时,得到乙烯磺酸^[11]。由于在乙烯磺酸聚合时部分分解,所以建议用它的盐进行聚合。在过氧化苯甲酰存在下、温度10℃、用紫外线照射乙烯磺酸钠盐时,可得到最大的聚合物。聚乙烯磺酸的分子量达到29000—35000^[12-13]。

研究聚乙烯磺酸水溶液的性质指出,甚至在大量稀释时,观察不到氢离子在溶液中的统计分布^[14]。这个现象不是低分子强酸的特征,祇可用溶液中存在强阴离子络合物——离子化的聚乙烯磺酸大分子来说明。对高聚物电解质的溶液来说,比黏度与浓度的比(η_{sp}/C)随着浓度增加而显著增加。聚电解质愈强,则这种增加也愈大。对弱酸性电解质而言,例如聚甲基丙烯酸, η_{sp}/C 随浓度的增加而增加特别显著,一直到解离度为0.4—0.6。进一步提高高聚物酸的解离度,则溶液的离子力增加,这使得大分子电荷部分屏蔽,也即其静电作用部分抵消(图2)。相似的现象也可在任何低分子电解质加入溶液时观察到。向聚乙烯磺酸水溶液中加入氯化钠或氯化钾时,不能见到 η_{sp}/C 随着浓度上升而有如此显著的改变,因此改变聚电解质溶液的离子浓度可以赋予大分子不同的形式:从球状(在高聚物离子化受到抑制或链节电荷被屏蔽的情况下)到

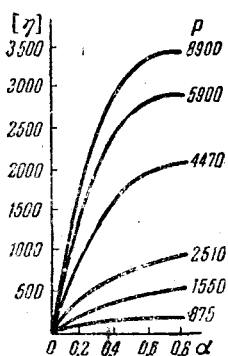


图1 不同聚合度聚甲基丙烯酸溶液的特性黏数对解离度的依赖性

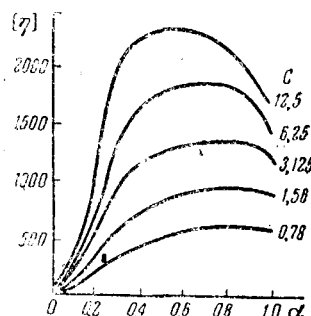


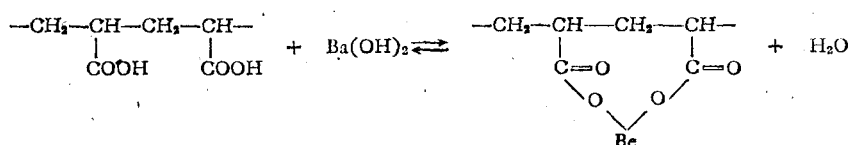
图2 不同浓度聚甲基丙烯酸溶液的特性黏数对解离度的依赖性
浓度单位为毫克/升

硬直状(在离子基全部解离的情况下), 如果高聚物大分子間存在附加的氢键, 则分子伸直过程, 祇有在较高解离度下当各个链节的排斥力足够大以致超过大分子間粘結力时, 才变得显著。

聚乙烯吡啶^[15]、丙烯酸及乙烯吡啶的共聚物^[16]、苯乙烯及順丁烯二酸的共聚物等也被合成作为模型体系来研究高聚物电解质在溶液中的行为。

2. 不溶性的纤维型高聚物的合成

继续研究聚电解质在溶液中的性质导致新的模型体系的合成。借此可比较深入地看一下肌肉体系的机械化学过程。有足够根据假定肌肉缩小及伸长决定于蛋白质的聚电解质结构^[17-21]。正在采用各种途径合成肌肉模型, 也即具有线型的不溶性聚电解质。乙烯磺酸及順丁烯二酸酐的共聚物可作为起始物质。将共聚物加热引伸成纤维, 并且把酐链节转换成順丁烯二酸链节。纤维在水中保持溶胀, 但不溶解。建议用丙烯酸(20%)与乙醇(80%)共聚合成不溶解的聚电解质纤维。将高聚物引伸成纤维, 然后部分酯化, 但不破坏纤维形状, 为此用少量甘油在 120°C 酯化 30 秒, 这样处理的结果高聚物纤维丧失在水中的溶解度, 但仍保持足够量的羧基及强烈膨胀的能力^[21]。如果将不溶性聚电解质纤维放入水中, 固定一端, 另一端連弹簧, 并且逐步加酸至水中, 则羧基离子化程度将减少, 大分子开始捲成螺旋状, 同时纤维縮短, 拉紧弹簧。随着溶液的中和, 大分子各个链节的相互排斥力重新增加, 引起大分子伸直, 纤维伸直, 并使弹簧收缩。因此每一个联系到不溶性高聚物电解质与溶液中电解质間离子交换方向改变的循环($\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{COOH}$), 引起一定的机械工作, 相似于肌肉蛋白所完成的工作^[22-23]。有意义的是将二价离子的氢氧化物加入酸化了的溶液时肌肉模型按照完全另一种形式动作。二价离子连接大分子內相隣的一对羧基, 因此高聚物的电荷不增加, 并且不能显著见到纤维的伸长, 纤维保持不变的形态直到将近全部 85% 的羧基与溶液的二价离子进行离子交换:



进一步离子交换的过程伴随着肌肉模型的进一步縮小。其原因是二价离子与相隣大分子留下的单个羧基连接。这导致网状结构的生成, 并引起高聚物膨胀度的降低。所指出的观察完全符合于 Flory 关于乙烯的高聚衍生物与二官能团物质及二价离子在分子內及分子間相互作用的可能性以及符合于研究聚氯乙烯及聚乙烯醇化学转化的数据^[24-26]。

以上引进的纤维模型在 pH 改变时长度縮短, 但同时纤维直径随着增加。这不完全符合理想的肌肉运动: 它在縮短时并不改变直径。为了制得较精确地仿效肌肉工作的模型体系, 建议用二种交替的薄膜压制成小棒。薄膜之一制自聚乙烯醇并經長時間加热; 另一种制自聚乙烯醇及聚丙烯酸的共聚物, 并經短時間热处理。薄膜在压制前用聚乙烯醇溶液黏結, 类似的多层结构的小棒在膨胀时可以祇在高度方面增长^[27]。

3. 不溶性粒状聚电解质(离子交换树脂)

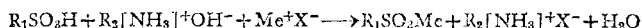
不溶解而膨胀的粒状聚电解质(离子交换树脂)的合成引起大批研究者的注意。这是由于相似的高聚物可以作为吸收滤器, 用它可以分离溶液中的离子。吸收过程基于高聚物离子基团及溶液电解质間所发生的交换反应。虽然离子交换树脂的出现还比較不久, 但在参考书籍

中已有二千篇以上关于其应用的原始研究工作, 其中某些工作可見諸于一些关于应用离子交换树脂方面的总结性文集中^[1, 23-34]。

离子交换高聚物可用来除去水中的矿物质, 将水中的放射性离子除去, 脱去甜菜汁中的盐分, 纯净生物硷、蛋白质、抗生素、维生素等提取溶液中的盐分, 脱去乳酸水解产品, 葡萄酒、乳、血液(用来储藏的)中的矿物质。离子交换高聚物也可用作药物制剂以降低有机体中的酸度, 分出过量盐及放射性离子。借助于离子交换滤器可浓缩貴重离子的稀溶液, 分离各种离子混合物, 其中包括稀土元素及镧系离子。

近年来在这个领域工作的化学家致力于制备球状的缩聚离子交换树脂, 制造单官能团的强硷性阴离子交换树脂, 创造在离子交换反应中具有一定选择性的离子交换树脂及研究合成离子交换树脂筛的方法。

在制备粒子大小一样的球状离子交换树脂上的努力是有其原因的。离子交换过程广泛用来除去水中的矿物质。将水通过充满阳离子交换树脂(结构中含有酸性基的高聚物)的滤器后能除去其中絕大多数的阳离子, 并使氢离子增加, 再将水通过阴离子交换树脂的滤器, 在其中发生高聚物的羟基为阴离子所取代。基于离子交换树脂吸收作用的离子交换过程是可逆的反应, 所以不可能用連續不断的过滤以绝对完全地除去水中的所有离子。同时这样绝对纯净的水是极适用于供应超高压蒸汽的锅炉用水, 分析实验的用水, 制备药物注射剂等。显然离子交换的平衡状态还可以在吸收方向上弄乱, 如果阳离子及阴离子交换树脂装在一根柱中, 结果阳离子及阴离子将同时从溶液中分出:



应用这样的吸收方法的复杂性在于经过一定时间必须将离子交换树脂再生。在再生时阳离子交换树脂必须用酸溶液洗, 阴离子交换树脂必须用碱溶液洗, 因此再生前必须将阳离子交换树脂与阴离子交换树脂分开, 固然已有人建议直接在吸收柱中再生离子交换树脂而不必分离它们, 但是显然这不能在实际上应用, 按照这个建议用碱溶液洗离子交换树脂的混合物而后用木素磺酸溶液洗^[35], 假定木素磺酸分子太大并且不能渗入阴离子交换树脂粒子的深处, 因此它们的吸附将极微小, 并且溶液将主要用作再生阳离子交换树脂, 已经发表了制备一种具有电性质离子交换树脂的建议^[36, 37], 为了制备这样的离子交换树脂, 介绍了在粉状磁铁存在下将原料聚合或缩聚^[38]。离子交换柱工作结束后可以用磁铁分离柱中的离子交换树脂。

再生前用浮选分离离子交换树脂的方法得到了广泛的应用。但是实施时必须使离子交换树脂成为球状的大小相同而密度不同的粒子, 为了使密度有较大的差别可以在一个离子交换树脂中加入惰性填充剂^[38]。在某些情况下当用聚合或缩聚反应合成离子交换树脂时可用成粒聚合方法得到球状粒子, 在允许保持粒子形状不变的条件下进行进一步的化学转化, 一般用本体聚合方法进行缩聚过程, 为了制备球状的缩聚的离子交换树脂建议在不能溶解反应物及生成物的惰性介质中进行缩聚反应^[39-40]。用肥皂作为悬浮介质, 用石蜡磺酸钠, 二丁基萘磺酸等作为乳化剂。但是选出作为介质的液体往往进入离子交换树脂内并很难分出, 所以长时期在过滤液中会包含着微量的这些物质。

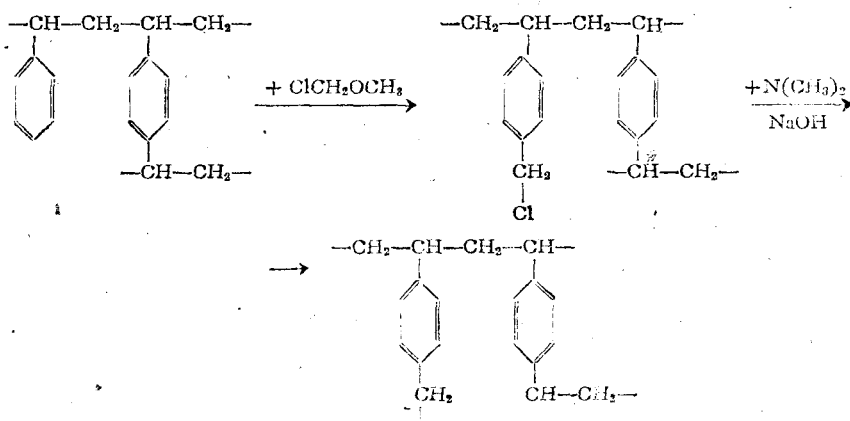
为了延长混和柱的工作週期用三段法以完全脱去水中盐份。将水依次通过阳离子及阴离子交换树脂滤器除去主要的电解质含量, 然后在混合柱中脱去水中最后的矿物质。

寻找制备强硷及单官能团的阴离子交换树脂方法的研究是十分令人满意的。用胺(三聚氰胺、胍、二脒二酰胺、聚乙烯聚胺)与甲醛或差向氯乙醇(还常加酚)缩聚成阴离子交换树脂时得到不溶的未知结构的复杂高聚物^[41-46]。以上列举的胺化合物中的胺基参加缩聚反应, 但它们参与生成高聚物过程的程度不能定量测定。因此应用上述阴离子交换树脂的研究者不能判

断其大分子结构及其中不同取代度的胺基比例, 这样的阴离子交换剂可以成功地用来从电解质混合物中纯净非电解质, 或分出电解质, 但不可能用作色层分离, 也即不可能用到分离离子混合物的过程, 应用离子交换色层法的大量理论及实际问题, 近来着眼于阳离子交换树脂的研究, 尤其是那些具有一定大分子结构及一种离子基的阳离子交换树脂的研究^[47], 这不是偶然的。借助于这些单官能团的阳离子交换高聚物确定了吸收动力学与阳离子膨胀程度的关系^[48-50]及离子基型式的活性次序、高聚物结构, 竞争离子的浓度、电荷及其大小^[33, 51, 52]等。祇有在找到制备单官能团阴离子交换树脂的方法后, 才可能研究阴离子交换的规律性及应用色层法以阴离子交换树脂来分离电解质混合物。

有人提出从氯亚甲基苯、葱、二苯制得单官能团的阴离子交换树脂。氯亚甲基中的氯原子取代成碘, 例如在三烷基胺作用下取代成季铵碘, 然后将所得的胺与甲醛缩合^[53]。为了升高高聚物的强度及其在水中的稳定性, 必须在少量酚存在下进行缩聚。这个建议很有意义, 因为这可能利用容易取得的原料及简单的合成方法制得单一的强酸性基团的高聚物、但是应用相似的阴离子交换树脂却受到限制, 由于高聚物的化学稳定性不够和缺乏显明的大分子结构以及存在酚基(它能参加阳离子交换反应)。后面的情况使高聚物具有二性性质, 这在某些情况下使过滤溶液的纯度降低。

大家已经知道用化学转化苯乙烯与二乙烯苯的共聚物的方法可得到新的阴离子交换树脂, 其中一个方法是用氯亚甲基醚或二氯亚甲基醚浸渍球状共聚物粒子, 其比例为1:8或1:10。共聚物在醚中剧烈地膨胀, 因此氯甲基化在粒子的内部进行得很均匀。在55~58°C下反应延续30分钟^[54], 转化度达到82%。在分出氯甲基共聚物后, 将它放在任何溶剂中膨胀一些时间, 之后引入任何一种胺, 而得到具有一定的一种型式离子基(直到季铵碘)的阴离子交换树脂, 氯亚甲基共聚物转化成胺的程度按照被取代的氯量计算达到40~86%。类似的阴离子交换树脂具有明显的大分子结构, 并且它们“大分子内孔隙度”^[1]可以控制在一定范围内, 祇要改变其中苯乙烯与二乙烯苯链节的比例就是:



我们和 Лу-Синь-Жао^[55]一起研究的工作指出, 可能在氯甲基化反应中降低氯亚甲基醚的消耗量到共聚物与醚之比为1:2, 而保持同样的转化度。为此首先应该将共聚物放在任何一种溶剂(二氧陆圆、二氯乙烷)中使它达到最大的膨胀。但是按照我们的意见, 由于氯亚甲基醚的高度毒性, 应用氯亚甲基醚来大量生产阴离子交换树脂是不理想的。应用 Блан 的方法也就是在氯化锌存在下用氯化氢作用于共聚物粒子祇能成功地达到23~24%的转化度。但是选择一些能使共聚物粒子有足够膨胀的介质可以提高转化度到50~70%(这取决于它结构的“缝合”程度)。氯亚甲基化程度的某些降低较之氯亚甲基醚的作用来说, 可用反应剂的

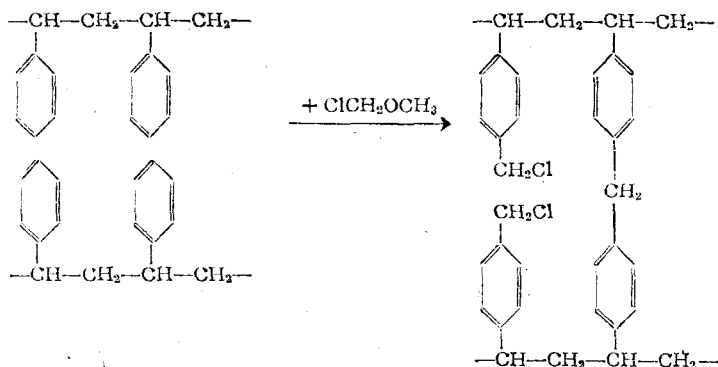
表 1

甲 基 方 法	共 聚 物 的 化 学 轉 化 程 度	
	氯甲基化, 按照氯量 %	用三乙基胺胺化 (按 照阴离子交换树脂的 硷量), 毫克当量/克
氯亚甲基醚	82—87	2.6—2.8
二氯亚甲基醚	83—86	2.6—2.8
Baer 方法	62—68	1.6—2.0

不具毒性及容易取得所抵偿。在表 1 中是用不同方法使苯乙烯及二乙烯苯共聚物轉化的比較数据。

也有人建議將聚苯乙烯化学轉化以制备膨胀的单官能团阴离子交换树脂^[50]。将聚苯乙烯溶解在氯亚甲基醚中, 因此氯甲基化过程可以在单相条件下进行。随着聚苯乙烯溶液浓度的升高, 結合的氯亚甲基

与隣近大分子苯基反应的可能性也增大。这个过程伴随着网状高聚物的生成, 并且使其溶解性逐步减少:



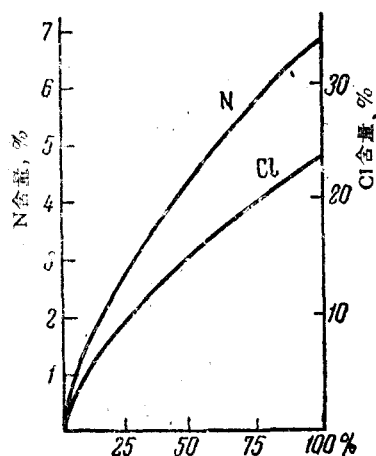
这样的高聚物包含 16.7% 氯, 相当于 76% 轉化为氯亚甲基衍生物。用叔胺作用于氯亚甲基聚苯乙烯时生成季铵硷, 同苯乙烯及二乙烯苯的氯亚甲基共聚物的胺化情况一般, 其胺化度决定于共聚物的氯亚甲基化程度(参看图 3), 并且在頗大程度内取决于三烷基(芳香基)胺的选择。在二甲基羥乙基胺的作用下可得到季铵硷的最高“产量”(5.28%N); 而在三乙基胺作用时得到的产量最少(2.16%N)。

不溶解的聚苯乙烯季铵硷属于強电解质, 这是由电位滴定的結果所証明的。对溶解的季铵硷而言, η_{sp}/C 的比例随着溶液浓度的增高也显著地上昇, 这可以作为显明的例証。

为了制备单官能团的弱硷性阴离子交换树脂, 有人建議硝化苯乙烯及二乙烯苯的共聚物, 再还原硝化共聚物成胺共聚物^[57]。共聚物轉化为硝化共聚物的程度按照我們的观察不超过 38%。硝化共聚物还原为胺的作用更小(16%)^[58]。这是由于共聚物不能在反应介质中膨胀的緣故。

为了得到弱硷性的单官能团的阴离子交换树脂, 我們利用六亚甲基四胺胺化預先膨胀过的氯亚甲基共聚物的方法^[55]。这个方法最初被建議从卤代碳氢化合物制备伯胺^[59]。为了增高共聚物的轉化度, 胺化反应必須在粒子膨胀最大的条件下进行。我們用这样的方法得到了单官能团的聚伯胺, 轉化度为 83% (按照原共聚物中氯亚甲基的含量計算), 阴离子交换树脂的硷性达到 4.1 毫克当量/克。

图 3 聚氯甲基苯乙烯的含
氯量对胺化度的关系
横轴是 (甲基化度或胺化度)



借助于网状大分子结构的单官能团阴离子交换树脂, 测定了各种阴离子的活性系数^[60], 并

测量了在各种阴离子存在下的渗透压^[61]及各种阴离子对的交换选择性^[62,63]以及银离子与硫代硫酸盐形成络合物的常数^[64],还确定了用色层分离法分离碱土金属离子(以檸檬酸络合物的形式)及自碱金属中分离碱土金属的可能性等^[65]。用强硷阴离子交换树脂可以从废水提取少量酚、硅酸或碳酸,提高糖浆脱盐的纯度;在混合滤器中使水完全脱盐^[66,67]。

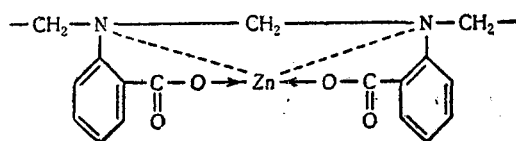
为了在溶解的电解质混合物中选择性吸收离子,可以利用具有选择作用的排代剂,或者合成具有特殊的对于溶液中一种离子具有优先活性的离子交换树脂,也可以应用具有不同渗透度的离子交换树脂(“离子交换树脂筛”)。第一个方法已得到广泛的应用,特别在分离稀土元素离子混合物的情况下^[68,69],在分离镧系^[70,71]及铜系离子^[72],铜、铁及铝离子,锰及铁离子^[73],钒或钼及铁离子^[74],铈及钆离子^[75],钼及镱离子,镱、钒及钨离子^[76]等等。主要应用具有单种离子基及膨胀系数不低于 0.5~1.0 的强酸型阳离子交换树脂或强硷性阴离子交换树脂作为吸收剂。这种离子交换树脂吸收溶液中所有一种符号的离子,而对于主要生成络合物的排代剂及介质 pH 的选择为轮流从离子交换树脂分出离子创造了条件。

第二个方法,即制造具有选择性吸收能力的阴离子交换树脂,为合成各种不溶解的高电解质开辟了无限可能性。有人建议利用酚醛树脂的汞盐以选择性提取包含硫醇基的有机化合物^[77];利用一种吸附重亚硫酸盐的强硷性阴离子交换树脂以选择性分离醛及酮^[78];应用吸附蒽醌或蒽氢醌的强硷性阴离子交换树脂或含有硫醇基的离子交换树脂以还原可变价的离子^[79-80],用聚乙烯醇缩醛以选择性提取碘离子,采用没食子焦醛甲醛树脂自铁及钙离子中分离镉及铅离子,采用弱酸及弱硷性离子交换树脂自盐溶液中提取有机染料^[81],使用含有砷酸基的离子交换树脂以选择性提取在锌、钙或镁等存在下的钍离子^[82]。

在利用含有磷酸基或能形成络合物的基的离子交换树脂“整形离子交换树脂”时,得到十分有意义的有关选择性提取离子的结果。含有磷酸基的离子交换树脂在钾离子存在下选择性吸收钠离子^[83,84],并与钍、铀、氧铀、铁离子生成牢固的络合物。由此可能把这些离子从混合物中抽提出来^[85],用一羟基磷酸盐与甲醛缩聚的方法^[86],用聚乙烯醇醚化的方法,用聚丙烯基磷酸盐的聚合并之后部份皂化的方法或苯乙烯及二乙烯苯的氯甲基化共聚物磷酸化的方法,得到含有磷酸基的离子交换树脂^[87]。应该指出,我们在利用 Михаэлис 反应制备不溶解但膨胀的芳香族化合物的高聚物时所得的结果。粒状的苯乙烯及二乙烯苯共聚物作为原料,三氯化磷与膨胀的高聚物的苯基发生足够紧密的结合,转化度根据结合磷量计算达到 31%。但是三氯化磷的主要部分参加与大分子的二个及三个苯基同时所起的反应。因此在磷酸化共聚物皂化后,其酸值为每克相当 117 毫克 KOH,也即根据一苯基磷酸盐计算为可能值的 24%。在粒状聚乙烯醇醚化期间可观察到相似的优先在分子间作用的现象,高聚物丧失溶解性,其膨胀系数总共为 1.6,酸值为 78 毫克/克。

近来为了选择性提取碱金属离子,为了将铯离子与铷离子分离,建议应用磷酸锆的酸性盐^[88]。为了制备阳离子交换树脂,将锆与磷酸混合,将沉淀干燥并加热到 200°C。

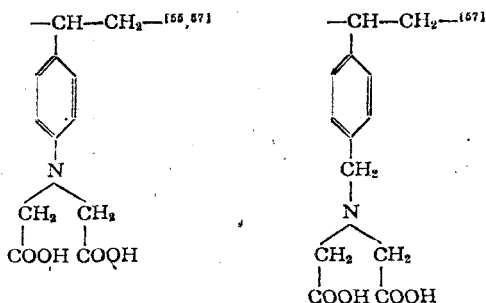
形成络合物的离子交换树脂,由于其本身对某些离子的高度选择性,具有特殊的意义^[89-91]。可以用各种方法合成能形成络合物的离子交换树脂。例如,有人建议将胍苯甲酸及间苯二酚的混合物与甲醛缩聚以制备这种树脂^[92,93]。显然在所生成的高聚物结构中产生螯形的链节,它的羧基与重金属离子生成离子键,而它的亚胺基则与之生成配价键:



由于离子交换树脂与多价金属的双重键所生成的盐具有很低的解离度, 这点可由测量电导值的结果证明, 其大小为 10^{-7} 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$, 对同样的离子交换树脂与碱金属离子的盐来说, 电导值显著增加, 达到 10^{-4} 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$, 因此一价及二价离子的置换常数也是显著不同的。在钠离子为锂离子或钾离子取代时, 取代常数接近于 1, 在为钡或钙离子取代时, 增加至 100。

也有人建议用含有离子基的物质与生成络离子的化合物缩聚制成选择性的离子交换树脂(乙烯二胺四乙酸, 二甲基乙二醛脒)^[94-96]。

下列结构单位的阳离子交换树脂具有显著的生成络合物的性质:



在第一种情况下, 苯乙烯的胺共聚物用氯乙酸作用发生化学转化, 在第二种情况下, 以含有胺亚甲基的苯乙烯共聚物作为原料, 这种离子交换树脂不仅具有生成络合物的性质, 而且具有显著的二性性质。为了色层分离大小有显著差别的离子, “离子交换树脂筛”的方法是大有成效的^[1, 97-99]。

当离子交换树脂用二个成分(其中之一含有一个双键, 而另一含有二个双键)共聚时, 生成的共聚物具有网状的大分子结构。根据在共聚反应中所取的二烯量及其分子的大小可以在广泛的范围内改变高聚物“大分子内部孔隙”的大小。“大分子内部孔隙”的大小可以用间接的方法按照共聚物膨胀的相对变化来表示, 因为大多数离子交换树脂呈球形粒子。位于粒子表面的离子基的量极小, 因此离子交换主要发生在离子交换树脂的粒子内部。被交换的离子扩散并渗入大分子网格孔隙, 对十分大的离子来说大分子网的大小会显得太小, 而离子交换将仅仅在粒子表面发生。如果在系统中同时存在大的及小的离子, 那末在离子筛渗透度小时也即在膨胀系数低时, 主要是小离子发生交换而大离子则被“筛出”。

图 4 表示研究象土霉素这样大的离子的“容量”与离子交换树脂系数(也即离子筛渗透度)的关系^[97]。随着离子交换树脂筛的大分子内部孔隙的增大, 它对大离子的容量也增加, 同时选择性降低。借助于离子交换树脂筛的色层分离方法对分离大的有机离子来说, 例如许多抗生素离子与无机盐离子的分离, 以及为了分离有机大分子离子, 例如有些蛋白质离子成为各个级分时具有很大的实用价值。

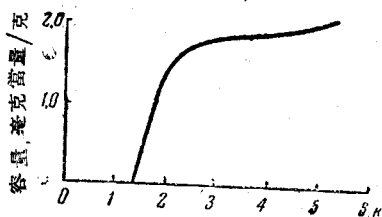


图 4 土霉素阳离子容量与离子交换树脂膨胀系数的关系。

利用离子交换树脂筛纯制链霉素、胎毒素胰岛素的方方法已得到广泛的应用。应用离子交换树脂筛较之采用多级提取的方法大大地简化了生产, 并且提高了纯化度。一般在原共聚物中改变苯乙烯及二乙烯苯的比例, 可以得到一套离子交换树脂筛^[100, 101]。改变组成的比例, 能得到膨胀系数从 1.5 到 4.0 的离子交换树脂。为了创造更大的可以渗透象胰岛素那样大小的离子的离子交换树脂筛, 作者提出不仅改变原组成的比例, 而且变化二烯组分的大小^[2], 其时大分子的主要链

間距离改变^[2]。除了二乙烯苯外,我們应用順丁烯二酸二烯酯、隣苯二酸二丙烯酯、甲基丙烯酸乙二酯、甲基丙烯酸二乙二酯、丁二烯作为二烯的組成,表 2 列示三套具有強酸基的阳离子交换树脂篩,三者的二烯組成不同:

表 2

离子交换树脂篩 СДВ		离子交换树脂篩 СВС		离子交换树脂篩 СМ	
膨脹系数	酸性,毫克当量/克	膨脹系数	酸性,毫克当量/克	膨脹系数	酸性,毫克当量/克
1.5—1.6	1.6—2.05	1.2	2.06	2.0—2.5	3.1
1.9—2.1	2.3—3.5	1.5	3.3	3.5—4.0	3.8—3.9
2.7—3.0	4.09—4.4	2—2.5	3.5	4.5—5.5	4.0—4.2
3.5—4.0	4.8—4.9	3—3.5	3.5—3.7	6.5—6.8	4.0—4.4
		3.8—4.0	3.5—3.7		
		5.0—5.5	4.0		

阳离子交换树脂篩所具有的巨大的实用意义,使得人們推測到阴离子交换树脂篩的合成将使利用这种色层分离有了更新的可能。

現在作者等与 С. Б. Макарова^[53] 一起研究了苯乙烯与各种二烯組分的共聚物的氯甲基化規則。随着原共聚物大分子結構的渗透性增高,它在反应介质中的膨脹度也增加,这决定了較高的化学轉化度。最大的轉化

表 3

度是在苯乙烯与順丁烯二酸二丙烯酯的共聚物氯甲基化的情况下达到(达74%)。各种氯亚甲基化的苯乙烯共聚物的胺化提供了創造第一套強硷性阴离子交换树脂篩的可能性(表 3)。

阴离子交换树脂篩的合成允許了大的有机二性化合物的色层分离。

篩的名称	膨脹系数	酸性,毫克当量/克 (根据 HCl 溶液)	酸性,毫克当量/克 (根据 NaCl 溶液)
АСД—1	1.3—1.4	1.2—1.3	0.95
АСД—2	1.6	1.30—1.35	1.0
АСВ—3	1.8—2.0	1.6	1.25
АСМ—4	1.8—2.3	1.9	1.4
АСМ—5	2.5—2.6	2.2	1.3—1.4

4. 膜状的不溶性高电解质的合成

不溶性的膜状高分子电介质的合成出現了利用它們的新方向。在水中离子交换膜的作用好象一般的电解质,其差別只在于它們的电荷不能自由地轉換。这些不能移动的电荷与可移动的由于高聚物离子基的离子化所生成的相反符号的离子呈平衡,如果在水中存在溶解于其中的电解质,那末离子交换树脂膜的可移动的离子与溶液中电解质的离子发生交换直到平衡。在电流的影响下与离子交换过程有联系的可移动的离子的扩散具有一定的方向和很大的速度。可移动的离子渗过薄膜,給予整个体系以电解质溶液所特具的导电性,其区别在于薄膜只能让有一定符号的能与那些薄膜中离子基发生离子交换的离子渗过。水以及与其一起的相反符号的离子,在膜中的运动十分小,而且还能被提高沿着薄膜水流的搅拌速度所减少。因此可以把每种不溶解的高电解质膜看作只允許一种符号的离子选择性迁移的間壁。迁移的离子的浓度以及膜的电导度由其中离子基的浓度及盐溶液的浓度来測定。对每个被測定的膜來說,离子的选择性扩散及电导度是那沿着膜二方的溶液浓度的、移动离子大小与其电荷的以及仪器构造的函数^[102—109]。将离子交换树脂的膜放在电透析器中,使阳离子及阴离子膜連續交替。一对膜間形成一个寬 1.0—2.5 毫米的小室,它的一个壁是阳离子交换树脂,而另一个壁是阴离子交换树脂(图 5)。如果仪器中引入直流,同时不断的盐溶液沿着偶数及单数的小室轉移,那末

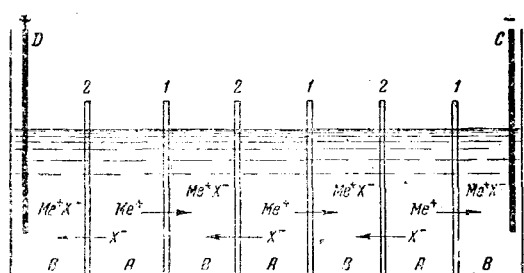


图 5 应用离子交换膜电渗脱盐的多室型装置
C 和 D——电极 1——阳离子交换膜 2——阴离子交换膜
Me²⁺——溶液中阳离子, X²⁻——溶液中阴离子 A——脱盐水池 B——含高盐量水池

由于离子的选择性迁移, 在中间小室的溶液将愈来愈稀, 而在二边小室溶液的浓度将相对地增加^[110-112]。

各种离子交换树脂膜的比电阻波动在 50—2000 欧姆 × 厘米范围内, 水通过膜的渗透系数一般十分小, 并且不超过 5×10^{-4} 毫升/小时 · 厘米²。在压力等于 1 厘米水柱时, 一价离子的转移数不仅决定于膜的性质, 而且决定于溶液浓度, 并且一般为 0.8—0.97。

应用离子交换树脂膜的电透析法, 是脱盐或软化海水以及从其中分离出放射性分解

产物的经济上最合适的过程^[102, 109-111]。蒸馏一吨含盐 30 克/升的海水, 消耗能量按照蒸馏的程度约为 7 至 30 千瓦小时。为了降低一吨莫斯科水的盐含量到 1/10, 需要消耗 0.7 千瓦小时。借助于离子交换树脂电透析法可以将有机酸自其盐溶液中分出^[116], 自熔融盐溶液中再生酸^[117], 浓缩放射性溶液^[118]。这个方法也被提出来精制甜菜汁、水解产物、油、甘油、液体燃料^[119]。

离子在电场中发生通过离子交换树脂膜的运动, 并且与膜的离子基逐步进行离子交换, 其时各种离子的扩散速度不同, 取决于可移动的离子与膜的离子基结合的程度。有人建议利用离子交换树脂电仪器的这种特性来分离离子混合物^[120], 离子交换树脂电仪器适宜于研究溶液中各种离子的活性^[121, 122], 以及测量离子的移动性^[123]。离子交换树脂膜可以用作仪器中的电极以测量介质的 pH^[124-126], 用作吸收剂以提取黏稠液体中的盐类^[127]。

有人建议将聚合或缩聚的起始产物做成任何型式以制备所谓均一的膜。也有人指出用对苯乙烯磺酸酯及二乙烯苯共聚, 然后将共聚物中酯基皂化并制成圆盘的可能性^[128]。还有人建议将胺或磺基酚与甲醛混合并用缩聚的中间产物做成圆盘或片型。为了预防制品由于从产物中分出水分而裂开, 缩聚在湿空气中进行, 并将膜片保存在水中^[129], 作者用相似的方法制得少量含有磷酸基的离子交换树脂圆盘——PΦ 离子交换树脂^[130]。有人建议将缩聚的起始产物以薄层涂在聚偏二氯乙烯纤维^[131]、玻璃纤维^[132]或纸张^[133]上; 用一氯醋酸^[134]、胺^[135]或甲苯磺酸^[136]处理纸张。有人指出将磺基酚与高级醛及其磺化产物缩聚以制备阳离子交换树脂的可能性^[137]。作者用定向的聚苯乙烯薄片在低温于催化剂存在下磺化的方法, 得到了具有 1.3—1.5 毫克当量/克酸值的阳离子交换树脂^[138]。

特别有意义的方法是提出为合成高弹性的均一的离子交换树脂膜片的方法^[138], 采用聚乙烯制的膜片作为基底, 将后者放入苯乙烯, 并且使它受短时间的 γ 射线的照射。由于这个作用, 在聚乙烯大分子中发生聚苯乙烯的枝化, 同时不降低膜片的弹性。将枝化共聚物的膜片磺化同时不膨胀它的结构。阳离子交换树脂膜片具有酸值 1.1 毫克当量/克以及比电阻 90 欧姆 × 厘米。

不均一的薄膜广泛地用作为电透析装置中的隔膜。制备不均一的离子交换树脂膜片的方法, 是把磨得很细的离子交换树脂与任何一种能起粘合作用的高聚物一起压成。膜的强度及其弹性程度决定于粘合剂的选择。建议利用热塑性高聚物(聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯与聚异丁烯的融合物^[137, 139-143])。离子交换树脂在水中具有较大的膨胀度, 因此含有聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚氯乙烯作为粘合剂的离子交换树脂膜很容易裂开。应用聚乙烯或其他任何一种弹性高聚物作为粘合剂是比较成功的。

作者等与 Н. В. Анашкина 一起在橡胶及类似橡胶的弹料基础上制得了坚固的弹性膜^[58,130]。在利用聚氯丁二烯、异丁烯与丁二烯的共聚物及氯磺化聚乙烯的情况下得到了最好的結果。膜的厚度在 0.15 到 0.5 毫米范围内。在这种厚度下它的断裂强度为 6—14 公斤/厘米²，其相对伸长度为 48—100 %。离子基的浓度取决于离子交换树脂的选择及其在膜中的含量。所指的强度特性是对含有 75—80 % 离子交换树脂的薄膜而言的，强度更大的可以将膜压在棉織物、天然絲、聚偏二氯乙烯或玻璃纖維制的細篩上，在这样的情况下断裂强度的范围到达 200 公斤/厘米²，薄膜可經受 150—250 次 90° 曲折。

表 4 中列示一些离子交换树脂薄膜性質的試驗結果。

表 4*

离子交换树脂 膜 的 名 称	膜中离子交换 树脂含量, %	膜 的 厚 度, 毫 米	水中膨胀度, 对厚度的 %	比 电 阻, 欧姆厘米 ρ'		对 0.01 N NaCl 而言的轉移数
				0.1 N NaCl	2.0 N NaCl	
ЭДЭ—ПН	60	0.4	90	53.2	18.6	0.827
ЭДЭ—ПН	70	0.4	110	53	9.7	0.85
ЭДЭ—ПХ	65	0.3	130	68	23.5	0.888
СДВ—ПН	60	0.4	0.78	—	94.9	0.982
СДВ—ПН	70	0.4	110	152	34.8	0.975
СДВ—ПХ	65	0.3	121	402	83.2	0.935

* 膜片試驗是 М. Н. Ганцман 所做的。

[謝洪泉譯自“Успехи химии”, 27, 1084 (1958); 参考文献請看原來誌]