

离子交换树脂发展的新领域

魏 景 新

近年来,随着各部门科学发展的需要,离子交换树脂合成及利用也有显著的成就。其原因,主要由于它的操作技术简单,易于控制,更重要的是具有其他化学试剂所未有的特点,从而引起普遍的注意。本文仅就近年来在树脂合成及利用方面,加以简略的介绍。而对于过去已使用的树脂与方法,不多赘言。

抗 生 素 提 炼 剂

虽以离子交换树脂提炼抗生素已早有利用,而现在所以仍然提出,是由于近年来以离子交换树脂提炼抗生素亦有普遍的趋势,并且也合成了一些专为抗生素提炼用的离子交换剂。如朱秀昌等^[1]曾利用氧化还原系统引发剂合成了一个甲基丙烯酸系阳离子交换树脂,甲乙丙型-10号,把它利用于链霉素提炼方面,优于其他所合成的树脂,不仅交换速度快,并且一次交换后即可获得纯度很高的链霉素盐,从而大大缩短了操作工序^[2],新霉素亦曾利用上述的树脂提纯,获得良好的结果^[3]。最近,朱秀昌又以新近发展起来的接枝聚合理论为基础合成了一个非溶胀性的羧基型树脂,它不但对抗生素提纯方面有重要贡献,在理论上也有很大意义。四因素类的提炼虽亦有较为成熟的溶媒转移法及新近研究成功的直接沉淀法^[4],但根据我国实际情况,由于溶媒的缺乏,尚不能普遍采用。如利用离子交换方法,即可免除上述缺点,Э. И. Эмкина 等人使用了 СБС-3 树脂,从培养液中吸附土霉素,然后以 ЭДЭ-10 号树脂中和游离酸,再蒸发浓缩干燥即得成品^[5]。在今后青霉素的生产中为了摆脱溶媒的大量消耗,亦可采用中等碱度的阴离子交换树脂提纯。

蛇 籠 高 分 子

如在三向空间的离子交换树脂中,聚合带有相反电荷的单体时,由于静电引力及网状立体结构之故,所聚合的线型高分子,不能从离子交换树脂中溶出,从而形成了一个特异的离子交换树脂。如有人曾在强盐基性的离子交换树脂中聚合丙烯酸。这时聚丙烯酸为蛇,强盐基性树脂为籠的树脂就称为蛇籠高分子,如以混床法(即阳离子交换与阴离子交换树脂混合使用)与蛇籠高分子加以比较,从脱盐效果来看,在混床法中,把 NaCl 吸入树脂中后,各与树脂中的 H^+ 及 OH^- 交换并被强固的吸着,故必须再生。这不但消耗了再生费用,并且增加了操作周期。而用蛇籠高分子时,树脂吸附 NaCl 的强度比前者为弱,因而易于处理^[6]。但在水溶液中脱盐的反应在实际应用上效果尚不好,而在非水溶液中脱盐确有相当的效果。并且在实验中观察到一件事实,即树脂内部对离子的吸着力依据离子的种类而不同,从而也可以进行离子分离的工作。目前为止利用该树脂分离过甘油与食盐, NaCl 和 Na_2SO_4 , NaCl 与 NaOH 及碱金属的分离等^[7],故它有广泛发展的前途。

光 学 活 性 树 脂

最初, Bunnet 和 Marks^[8]曾用酚,甲醛 β -(对羟基苯基)-丁酸缩聚而成一种树脂。这个树脂具有光学活性,利用它可从外消旋体中分离光学异构体。在制造这个树脂时最重要的是在缩聚过程中,不能使光学活性体消旋化。为此,可首先合成一个光学不活性的树脂,然后再与光学活性的化合物反应,而形成光学活性树脂。如把带有羧基的树脂,在吡啶中用 $SOCl_2$ 酰

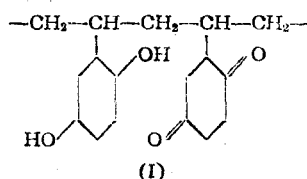
沸使羰基成为 $-\text{COCl}$ ，然后再与光学活性的脍噻啉衍生物作用，也能得到光学活性的树脂。利用这个方法，分离外消旋体，曾得到了良好的效果^[9]。

液体离子交换剂

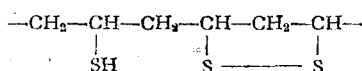
最近一家美国公司发表了液体阴离子交换剂 Amberlite LAI 这个树脂从铀矿的硫酸抽出液中回收 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ 最为有效。亦可考虑作为在有机溶媒中，抽出金属螯形化合物的试剂。Amberlite LAI 在水中难溶，为了保持其液体状态可加入如油酸的脂肪酸类。

电子交换树脂

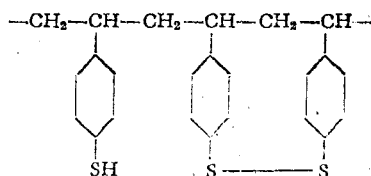
所谓电子交换树脂顾名思义，即应用这种树脂来增加或减少通过这种树脂的物质所含的电子的数量^[11]。减少电子数的称为被氧化，相反的谓之被还原。这种特性在大多数的阳离子交换树脂中皆有，不过它本身不稳定，通常在恢复离子交换能力的同时逐渐的消失掉^[12]。另外一种是为专门电子交换而合成的树脂，尽人皆知的是 Cassidy 所合成的醌—氢醌系电子交换树脂(I式)



另外尚有聚硫酚化物是乙烯硫醇的聚合物^[13]：



亦可合成硫酚系的聚合物^[14]：



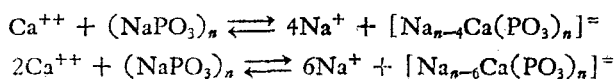
目前这个树脂主要应用于除去水中的溶解氧，可用适当的还原剂使其成为还原型。把含氧的水通过树脂后，氧被树脂除去，然后再以还原剂再生树脂。但有时氧也可以被还原成水分子，这种树脂在研究有机化物电子交换系统方面有很重要的用途。

无机离子交换剂

由于放射性核分裂产物分离工作的需要，无机离子交换剂又重新得到应有的重视。如最简单的金属氧化物和金属盐，皆有阳离子交换剂或阴离子交换剂的性能。又如用碱处理硝酸氧锆可得沉淀，具有开链凝胶结构，与 Zr-O-Zr-O- 桥交联，并包含游离的羟基，可用酸处理这类沉淀物后生成高温下很稳定的溶解度极小的物质，其中除羟基外尚含有磷酸基，因此也具有阴离子交换剂或阳离子交换剂的性能。

这些新的离子交换物质，特别适合于分析及分离碱金属之用。而在分离放射性核裂产物时，则需其放射性超过一般合成的离子交换树脂^[15]。

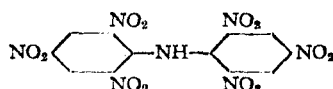
另外尚有水溶性无机交换剂，如高分子的偏磷酸盐 $(\text{NaPO}_3)_n$ 为长链的线型物质，推测分子量在 8400—14900 之间，主要应用于处理硬水。目前已有外国商品，名为 Calgon，它的交换作用如下：



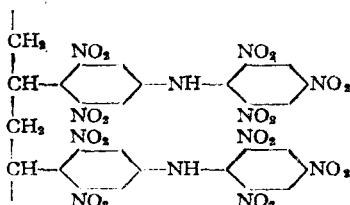
其他的交换剂尚有 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{Na}_2\text{BO}_4)_6$ 等等。

高度选择性离子交换树脂

在普通的交换树脂中,一般交联度高者选择交换特性就大。但是由于交联度的增大会影响交换的速度,并且在交联度增大到一定程度时反而会影响树脂的耐久性。而从被交换的物质来看,如交联度过高,大分子的物质不能进入树脂内部,而使其失去应有的效果。因此必须从树脂的化学结构方面,来研究合成高选择性的树脂。如我们已知二[三硝基苯]胺是钾的良好沉淀剂:



Skogseid 就根据这个原理合成了一种树脂。方法是先把聚苯乙烯硝化,再经部分还原,然后与氯化三硝基苯相化合即得:



这个树脂对于钾离子有高度的选择交换的能力。

另外一件有趣的事情是很多化学家,对于人类胃的作用机理发生了兴趣,他们为了合成这种生物体的类似膜,曾首先推测胃是一个具有高度选择性的交换膜,因为它能不用电能而使 NaCl 中的 Cl^- 吸收于胃的内部以形成 HCl 。虽然到目前为止,胃的类似膜合成没有获得成功,但是却完成了一些具有高选择性的膜。如硬脂酸钡的单分子膜对于 Ba 即有高度选择透过性^[17]。

离子交换膜

具备有透水性的离子交换膜,也是引人注意的一件事。一般阴离子交换膜,只能让阴离子渗透,阳离子交换膜,只能让阳离子透过。但两者电阻皆需很小。用这种膜来代替普通半渗透性的膜,可以提高电渗、电析操作的效率。也可以用于除去蛋白质经水解后所生成的氨基酸溶液中的盐类。并且它也可以测定离子的活性,特别在缺少可逆电极的场合下,这种测定法尤其显得重要。

离子交换树脂膜的制造,是最近几年之事。它的制造方法可概括分类如下^[8]:

I. 均质膜:

甲. 带有交换基的单体缩聚而成

- i. 缩合反应物(注型硬化加压加热)
- ii. 聚合反应物(注型硬化)

乙. 向聚合膜中导入交换基

- i. 制成三度空间的膜(注型硬化切削)
- ii. 制成线状高分子膜

II. 不均质膜:

甲. 用粉状离子交换树脂物

- i. 用三度空间高分子物结合(加压加热硬化)
- ii. 用线状高分子结合

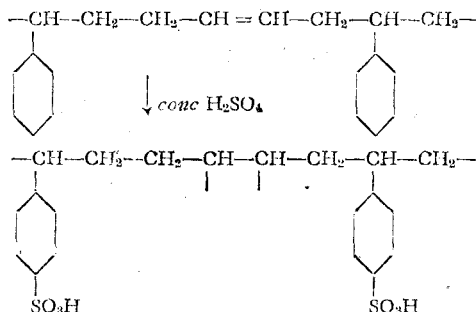
乙. 用线状离子交换树脂物(溶剂蒸发)

I. 甲的制造:

用酚磺酸与甲醛缩合,在反应中途尚为流动性时,使其成型,然后再使其反应完成。有一种外国产品名为 Nepton CP 41 及 51 就采用这个方法。但在制造过程水分蒸发过多,易龟裂。因此一定要保持有 15% 的水分,这点甚为重要。

I. 乙的制法:

为了使成膜以后,易于导入交换基,在共聚时加入一些适当的可塑剂,共聚后,把可塑剂抽出,即易于导入交换基团。如系制乙 ii. 的膜时可在原料中加入一部分丁二烯,共聚后仍有一个双键,在向苯核导入磺酸基团时,硫酸亦可使双键的部分进行离子聚合,从而有交联的效果。



II. 甲的制法:

把粒状的离子交换树脂粉碎,然后用热可塑性或硬化性的结合剂黏固而成膜。结合剂一般应用聚乙烯,聚乙烯苯,聚氯乙烯,天然橡胶等等。外国产品名为 Amberplex C-1 A-1 及 Permaplex C-10 A-10 等皆用这种方法制成。

II. 乙的制法:

这种膜实际上就是对溶剂保有溶解性的聚合高分子电解质。如聚乙烯苯磺酸,在有溶剂的存在下用结合剂结合制成。可能 Nalfilm 即用此法制成。

无交换基的交换树脂

这个树脂的主体是丙烯酸的各种酯类与二乙烯苯的共聚体。把它放于碳化氢中即溶胀。这种树脂可选择吸附分离硅铅等无机物。但这个树脂在应用时由于溶胀度很大,吸着物质很多是它的缺点。不过从其特殊的作用来看是有相当发展前途的一个树脂。如以甲基丙烯酸丁酯与 5% 二乙烯苯共聚的交换剂,可有效的分离异辛烷和甲苯。

曾有人用 173 克树脂分离 80 毫升含有 10% 甲苯异辛烷用 0.0055 毫升/分的速度通过树脂,然后再用 413 毫升的戊烷洗脱即可完全分离^[6]。

离子交换纸

如把具有活性的官能团,纳入纤维素结构之中于是便把离子交换的性质赋予滤纸。

这类官能团包括羧酸,磺酸,季铵化物和磷酸等。

另外普通离子交换树脂,皆可加入纸内,先磨成细粉,然后与原料纸浆混合制成纸张。

金属离子在上述纸张上的作用与在柱上的作用相同,但前一种方法速度较高,又可节约试剂的消耗,在研究工作上甚为有用。

耐热性离子交换剂

目前离子交换树脂最大的问题,就是耐热性不强,而无机交换剂则正相反,因而化学家们正致力于合成一种两者兼具的树脂。如果这种树脂合成成功,树脂的应用将更为广泛。Zimmermann 曾用苯基硅酸基对磺酸合成一个阳离子交换树脂,耐热性有显著的增加^[19]。不过这方面的工作还刚开始,今后当有更大的发展。

[参考文献第182页]

参 考 文 献

- [1] 未发表.
- [2] 汪猷, 梅斌夫等, 鏈霉素提純法, 未发表.
- [3] 上海医药工业研究所的試驗报告, 未发表.
- [4]
- [5] Э. И. Элькина, А. М. Кан и Л. Ф. Яхонтов, Мед Проты. С.С.С. Р. 1957. [11], 6.
- [6] 桑田勉, 吉川真雄, 化学工业 (日) **11** (1958) 1035.
- [7] Hatch Pillion Smith, Ind. Eng. Chem. **49** 1812, (1957).
- [8] Hale, Research 9, 104 (1956).
- [9] Grobhofer. S. Chleith, Z. Phisiol. Chem. **296**, 362 (1954).
- [10] Smith Page, J. Soc Chem Ind, **67**, 48 (1948).
- [11] New Scientist, 1958, 10 月号.
- [12] Е. Б. Тосмянская И. П. Лосев и А. С. Тевлина, Успехи Химии. **24**, 92(1955).
- [13] Harry, P. Gregon D. Dolar Guether Khoes Chile, J. A. C. S. **77**, 3675 (1955).
- [14] C. G. Overbeyer and Alexander Lebits, J. A. C. S. **77**, 3675 (1955).
- [15] Chemical Product, 1958, Vol. 21.
- [16] Skogseid A. Ph. D. Dissertation Norges. Tekinske Hogskole, Trondheim (1946).
- [17] Gregor Schonhorn, J. A. C. S. **79**, 1507 (1957).
- [18] 八幡屋亚, 工化, Vol. **61**, No. 7, 769 (1958).
- [19] Zimmermann, D. W. P. 8650 (1953).