

我国在離子交換樹脂方面的一些研究情况

何 炳 林

(南开大学化学系)

离子交换树脂这门科学,在我国解放以后才被重视的,大连化工厂首先生产磺化煤。随后上海信誼药厂又生产磺化酚醛树脂。1955年由于任务的需要,中国科学院有机化学研究所开始研究羧酸型树脂的合成工作,并得到对鏈霉素有良好选择性的ABC-10号。1956年南开大学开始設立离子交换树脂课程,并展开科学研究工作。上海医药工业研究所投入比較雄厚的力量进行各类型树脂的复制工作,为扩大生产准备条件。1958年大跃进以后,上海葡萄糖厂,信誼药厂,上海树脂厂;南开大学等开始計劃1959年进行較大規模的生产,成都工学院筹备离子交换树脂专门化等。还有许多研究单位建立了大小不等的离子交换树脂原料生产工厂。

有关树脂应用上的研究,已在不同領域内展开,例如医药研究人員使用羧酸型树脂分离与提純鏈霉素^[1],代替放入探条测定人体胃液內的酸度,去除人体内过量食盐等;分析与无机化学应用它作稀土分离,如鉛和鋅的分离^[2],測定煤中硫及氯含量^[3],磷肥中含磷量^[4],鉄矿中的含鋁量^[5,6],化工与紡織工业应用它淨水,回收废弃物品,作催化剂进行酯化与水解;食品工业应用它提純葡萄糖及制造白糖等;此外还有将树脂制成薄膜,作电解芒硝及海水淡化用,后者已取得初步成績。

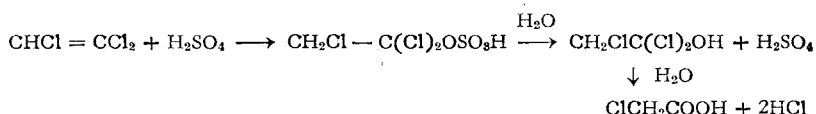
有关树脂的合成研究,在我国近年来已經蓬蓬勃勃地展开,这门科学解放前原是空白点,加上过去我国的工业基础很薄弱,能在短短数年内建立起基础,而且其中較重要的品种,已能接近或赶上世界先进水平;不能不归功于党的领导。对它的应用上研究,虽有較广泛的开展,但由于目前尚沒有投入較大規模的生产,故除掉个别工业,几乎大多数的重要工业还不能使用它。至于离子交换树脂的理論上的研究,到現在为止仍是空白点,希望不要忽視这个重要的課題。

錢保功等^[7]在解放初期最先进行磺化煤的研究,这类树脂的交換量和稳定性能虽不合理想,但它的价格便宜,原料来源不成問題,应用它制造質量不高的軟水是很合适的,我們應該珍視这工作。

磺化酚醛树脂在我国曾进行一些合成方面的工作^[8-10],这些方法在文献內已有报导。南开大学^[11]根据国内的条件,改变国外所采用的方法,先将苯酚,甲醛,亚硫酸鈉及亚硫酸氫鈉制成浆状磺化酚醛树脂溶液,加入于含1—3%聚苯乙烯的四氯乙烷或二氯代苯內,在攪拌加温

下硬化,得到大小合适的球状树脂。球状树脂的优点为耐摩擦,不易破,同一体积的交换柱可以容較重的树脂等。磺化酚醛树脂在应用时有不少缺点,若苯乙烯及二乙烯苯的原料不缺,可以少生产这类树脂。

磺化苯乙烯—二乙烯苯共聚物是很重要的阳离子交换树脂,用途广且需要量大,高质量水的获得,稀有金属的分离及回收等,均要依靠它。中国科学院有机化学研究所^[12]将苯乙烯—二乙烯苯共聚物放三氯乙烯膨胀后,加入过量的浓硫酸(比重 1.84)在室温下搁置数天(因交联度不同,所需时间也不同),即得应有最高的交换量。他们并认为磺化的反应机理,系由于三氯乙烯在树脂体内与浓硫酸先生成氯磺酸,后者在室温下进行磺化。这是很有实际意义而值得注意的问题,因 Simon 及 Chavanne^[13]曾报导三氯乙烯与浓硫酸(90% 左右)在高温下作用得到氯乙酸,并假设反应机理如下式进行:



这两个不同的解释,反应机理是否相同,可作进一步的研究,不拟在这里讨论。不过目下氯乙酸在国内供应很紧张,特别农药需要它制 2, 4-D。因此中国科学院化学研究所经磺化后的产品,若能分离出氯乙酸,那么这反应就可利用于在低温下同时制备磺酸型树脂和氯乙酸。根据作者的报导,认为经磺化后,一部分三氯乙烯“参加了反应”,不晓得“这部分”是否就是氯乙酸,可作进一步的证明。

上海医药工业研究所^[14]将苯乙烯—二乙烯苯聚合物放二氯乙烷膨胀后,以不同重量比的硫酸,发烟硫酸或氯磺酸在不同温度(10—100℃)和不同时间进行磺化,可得交换量为 4.5—5.0 毫克当量/克的树脂,作者在结论上认为采用氯磺酸最好。

关于磺化聚苯乙烯型树脂的合成,在国外已有改用低温磺化的趋势,这样可以得到颜色较浅和机械强度较好的树脂。采用中国科学院化学研究所的方法,虽可以得到品质优良的树脂,但反应时间太长,对设备的利用率不高,同时三氯乙烯价格较二氯乙烷为高,若无其他方面目的,不如采用氯磺酸与二氯乙烷为佳。

磺酸型树脂已在外国生产,我国对它的应用上研究还没有很好的展开,这是值得注意的。在实验室用下列方法合成这树脂^[15]:以三氯化磷在三氯化铝的存在下,与不同交联度和粒度的苯乙烯—二乙烯苯共聚物进行 Friedel-Crafts 反应,然后以氢氧化钠溶液分解,最后用约 7N 的硝酸进行氧化,得到交换量约为 8—9 毫克当量/克的树脂。由于交联度与粒度不同,树脂的交换量,膨胀系数,水含量和比重都不同。由于用途不同,所需树脂的交联度和粒度也不同,有了上述的实验数据后,对将来工业生产是有帮助的。

我国有很丰富的稀土资源,对它们的分离与提纯,目下是采用磺酸型树脂,但有认为磺酸型树脂对某些稀土的分离会比磺酸型聚苯乙烯为佳,这完全是可能的。又由于磺酸型比磺酸型树脂的交换量约高两倍,用于软化要求不高的水,在经济上比较有利。

羧酸型树脂在我国研究得比较多,也比较有成绩,这是由于科学研究结合了生产的原故。

ABC-10 号羧酸型树脂的合成,为用约 45% 甲基丙烯酸,45% 甲基丙烯酸甲酯,其余为二乙烯苯。这树脂对碱的交换量比较低,但对链霉素的吸附能力不低,纯度却较好。依作者的解释认为链霉素的分子量较大,与甲基丙烯酸含量高的树脂进行交换,由于位阻关系,只有一部分羧基能吸附链霉素,其余一部分不发生作用,因而容易与溶液内分子量较低的杂质起交换作用。但加入多量甲基丙烯酸甲酯后,羧基间的距离便增加,因而大大减低位阻作用,使每个羧基能吸附链霉素,不至吸附杂质。

曾以为甲基丙烯酸能溶于热水,不易在水介质内与二乙烯苯进行共聚得到珠状物^[4],于是采用甲基丙烯酸甲酯与二乙烯苯进行共聚,未料所得到的产物不易为碱和酸所水解。后来便改用甲基丙烯酸与二乙烯苯在饱和氯化钠溶液内直接进行悬浮聚合,得到满意的球状树脂。由于这些树脂的主要用途为提取链霉素,因此作者便改变原来的方法,即用低温聚合并加入少量的易挥发溶剂,使能得到机械强度好而体上具多毛细孔的树脂,结果发现由甲基丙烯酸,甲基丙烯酸丙烯酯,和二乙烯苯进行共聚的产品为最好,其性能与美国 Rohm-Haas 公司出品 Amberlite IRC-50 的相接近。

上海医药工业研究所^[4]曾投入大批人力进行甲基丙烯酸型树脂的生产研究,并得到良好结果。目下这树脂已投入生产,供应制药工业使用。

中国科学院化学研究所又以甲基丙烯酸与聚苯乙烯进行接枝共聚,得到一种不溶胀性提取链霉素树脂。从实验证明,这树脂具有 ABC-10 号的优点,即交换速度大及对链霉素为当量交换。

既已证明 α -甲基丙烯酸甲酯—二乙烯苯共聚物不易水解,南开大学便改用双(α -甲基丙烯酸)乙二酯代替二乙烯苯作交联剂,与甲基丙烯酸进行共聚,得交换量为 9—10.5 毫克当量/克的树脂。然后将产品浸 5% 氢氧化钠溶液内 50 天及 150 天,由湿绝对密度数值下降,推测只有 30% 的酯基被水解。不全部水解的原因,可能系同电性离子排斥原理所致。

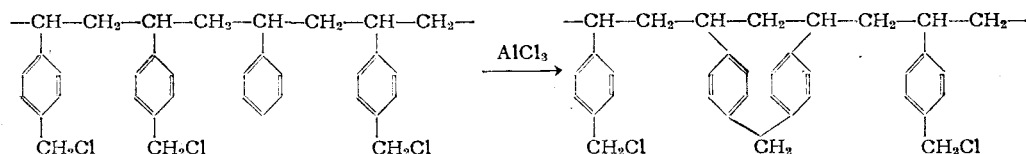
此外华东化工学院^[47]用水杨酸,甲醛,及苯酚等原料,合成一些交换量和稳定性性能较低的树脂。这些树脂过去在日本文献中曾有不少报导。

中国科学院化学研究所的 ABC-10 号及不溶胀性树脂是比较有启发性的研究工作,如果能进一步展开研究,那将有更大的意义。例如 ABC-10 号所吸附的链霉素纯度可达 93%,而美国 Amberlite IRC-50 所吸附的只达 74%,那么后一种树脂除吸附链霉素外,还有什么杂质?经过实验证明以后,对 ABC-10 号的结构应有更好的了解。又如不溶胀树脂在工业应用上有很大的意义,若证明它的交换速度不比普通树脂的差,同时交换量也不太低,那就可用相同的原理合成其他不溶胀性树脂。

甲基丙烯酸与少量二乙烯苯进行共聚,产品的机械强度比较低,若加入一定量的甲基丙烯酸甲酯,则可增加它的机械强度,同时可增加它对链霉素的选择性,只可惜这三种单体(例如 ABC-10 号)进行悬浮共聚时常有粘结现象。但甲基丙烯酸与双(α -甲基丙烯酸)乙二酯进行共聚,很少有粘结现象,因此不知是否可采用较大量的双(α -甲基丙烯酸)乙二酯作交联剂(约 10—15% 左右)与甲基丙烯酸合成羧酸型树脂,就是有三分一酯基被水解,也不至太影响它的性能。

强碱性阴离子交换树脂目下已知的有季铵盐,铈离子和镧离子类等。这些树脂中以季铵盐类的稳定性较大,研究得比较多,也是较重要的一种。我国已展开的研究工作中,也只限于前面的一种,后两种尚没有被注意。季铵盐型树脂的重要性系由于它能提取贫铀矿内的铀,去除水里的弱酸如二氧化硅,二氧化碳,和分离金属等。

强碱性树脂在资本主义国家很受注意,美国对合成能吸附色素,机械强度良好和有高再生效率的树脂,曾进行不少研究工作。Rohm-Haas 公司的 Amberlite IRA-401 是有名的多孔性树脂,能吸附有色物体,交换作用迅速,很受工业界的欢迎。据称这树脂的交联度比较低,但它的容积交换量和膨胀系数均合标准。南开大学利用苯乙烯—二乙烯苯(2%)共聚物在三氯化铝与少量氯化锌存在下以氯甲基甲醚及二氯乙烷进行氯甲基化,结果得到性能与 Amberlite IRA-401 相似的产品。依作者的意見,认为三氯化铝的催化能力较氯化锌强,在较低温度下,可使引入于聚苯乙烯环上的氯甲基,继续与另一苯环进行 Friedel-Crafts 反应,例如:



由此一方面增加树脂的交联度,容积交换量,减低膨胀系数,另一方面改变共聚物链节间的距离,因而使树脂体上的毛细孔增加。若以氯化锌与少量三氯化铝作催化剂及四氯乙烯作溶剂进行氯甲基化,则得到重量交换量和膨胀系数均高的树脂。比较这两个结果,很容易就了解到前面的反应是由于采用了催化能力较强的三氯化铝作催化剂。二氯乙烷的使用,对增加树脂的交联也有关系的。如果使用二氯甲烷代替二氯乙烷,则由于增加次甲基桥过多;使苯环上的张力太大,以至树脂的机械强度很差,大部分产品是破碎的。若以四氯乙烷或四氯乙烯代替二氯乙烷,则产品的重量交换量和膨胀系数均高,这是由于上述溶剂不参加 Friedel-Crafts 反应,以至交联度没有增加的原故。

作者又认为将羧基引入季胺型树脂,可以增加它对有色物体的吸附,结果得到机械强度比较差的产品;后来改用苯乙烯—二乙烯苯(2%)及双(α -甲基丙烯酸)乙二酯共聚,再以上法进行氯甲基化及胺化得到容积交换量,膨胀系数均合乎标准的树脂。

其后作者又以接枝技术合成高强度多孔强碱性树脂,这树脂的特点为机械强度好,不易用手指压碎,颜色浅,含水量高,由氯型变羟型时,膨胀度小,在显微镜透视下没有裂痕,与普通的强碱性树脂不同(有很多裂痕)。至于它的重量交换量与容积交换量分别为 2.9—3.5 毫克当量/克及 1.0—1.2 毫克当量/毫升。

上海医药工业研究所^[14]以不同催化剂研究强碱性树脂的生产条件,并认为采用氯化锌和四氯化锡进行氯甲基化反应比三氯化铝易于控制,又由于氯化锡无国产商品,故终选定氯化锌作催化剂,做有系统性氯甲基化反应,得到的产品,交换量可达 3.8—4.0 毫克当量/克。信谊药厂和上海树脂厂将根据这些实验数据,进行较大规模的生产。

南开大学所合成的低交联度树脂与双(α -甲基丙烯酸)乙二酯—二乙烯苯(2%)—苯乙烯树脂,性能是优良的,但必须经过进一步实验,证明它们确能吸附高分子量物质及色素。另外需要注意的问题,就是这种树脂吸附高分子量物质及色素后,是否容易再生或再生时是否有困难,也需要由实验证明。

接枝多孔型树脂的合成是比较重要的发现,这种技术不但能应用于强碱性树脂,同样可应用于其他类型树脂的合成。到目前为止,文献内尚没有报导这种树脂。它的机械强度,交换速度,和吸附高分子量物质与色素必须进一步研究。

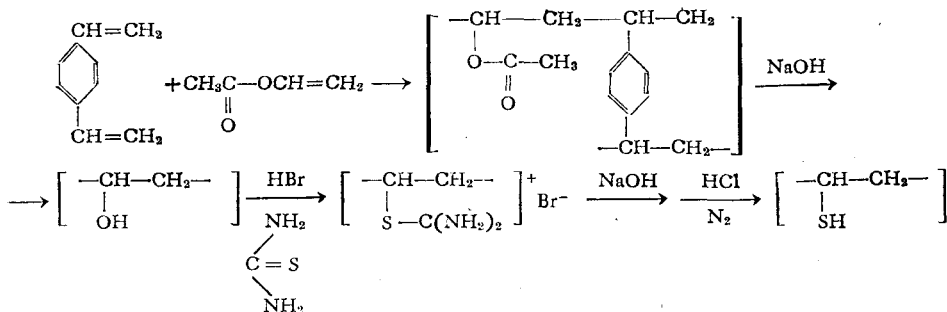
世界上贫铀矿内的铀,大多数是由季胺型强碱性树脂所提取的;至于金矿内未被提取的少量金子也有趋势使用这种树脂进行回收。但由于矿浆多属胶状体,很难过滤,用交换柱法回收比较困难。故目下已改将树脂放在篮内或袋内矿浆里上下摇动提取。这种操作因相互摩擦较大,树脂易于破碎,故它们的机械强度必须良好,否则寿命不长,对经济上不利。因此高机械强度的树脂,势必越来越需要。

展开弱碱性树脂的合成工作计有下面的单位:上海医药工业研究所^[14,18],中国科学院化学研究所,华东化工学院^[19],天津化工研究所,南开大学^[20]等。已合成的树脂计有下列各品种:弱碱 301, 320, 330, 340, 350, 间苯二胺—甲醛, 间苯二胺—多乙烯多胺—甲醛, 三聚氰胺—胍—甲醛, 硫酸铵—甲醛—苯酚, 双(对-羟基苯)丙烷—多乙烯多胺—甲醛, 氯代环氧丙烷—多乙烯多胺—双(对-环氧丙氧基苯)丙烷等。上述树脂中比较重要的为弱碱 301, 320, 330, 350 等。除 330 尚有研究的课题外,其余树脂的合成方法已相当的成熟。330 的优点为交换量高,

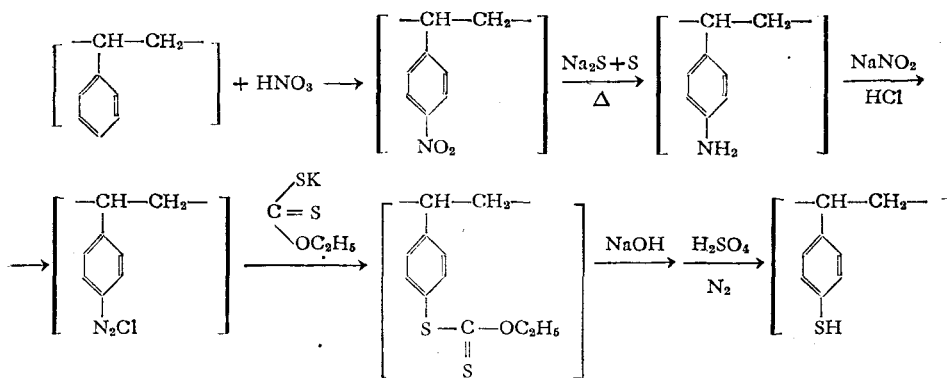
膨胀度低, 且由于它同时具有强碱基与弱碱基, 故再生效率高, 能去除水里的氧化硅及二氧化碳。缺点为机械强度差, 在水里容易破碎, 但经过其他药品处理后, 预料它的机械强度是可以增加的。

硫醇类电子交换树脂已合成下面三个品种:

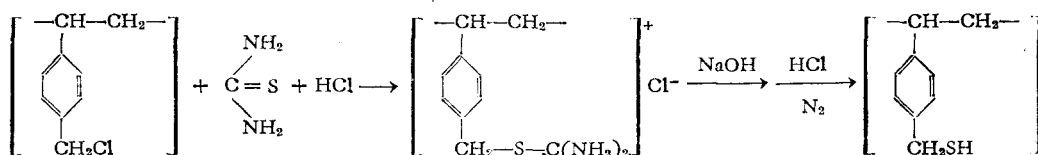
1. 聚乙烯硫醇(交换量为 8.12 毫克当量/克或 1.13 毫克当量/毫升):



2. 聚苯乙烯硫醇(交换量为 4.30 毫克当量/克或 3.20 毫克当量/毫升):

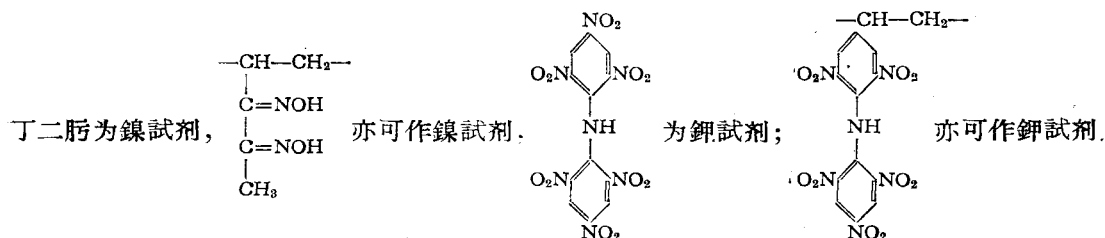


3. 聚苯乙烯次甲基硫醇(交换量为 5.52 毫克当量/克或 3.56 毫克当量/毫升):



电子交换树脂发展得比较晚, 应用上相当重要, 如去除水里氧, 制造超纯水, 在分析化学上代替 Jones 还原管, 生物体内尿素酶如受到氧化剂, 重金属或射线破坏, 它可复活或代替酶, 同时可去掉氧化剂, 重金属和防止射线作用, 此外它尚可被用作引发剂, 阻聚剂, 及去除酒内的醛等。因此对这类树脂的研究应及早展开, 并发现其更重要的用途, 如分离与提纯稀有元素等。

螯合型树脂的研究, 目前我国尚没有很好地展开, 这类树脂对金属作用, 与结构相似的有机试剂差不多, 例如:



这类树脂,由于研究的时间尚短,在文献内没有很成功的报导。

离子交换膜预料将有广泛的用途,除海水淡化,电解芒硝以外,尚可从废液内收回有用物品,处理废水,分离与生产工业上药品等。将来我国变为高度工业化国家后,这方面的技术必有很大的发展。

离子交换膜应用到工业上,首先要解决的问题就是优质膜的获得。膜的制造不难,但优质膜的制造是困难的,如英国已制造淡化一吨海水只需 5 度电的膜。制成这种膜不但需要优质的离子交换树脂,还需要良好的塑料作粘合剂,象这些工作,是与其他工业有密切关系的。

离子交换树脂所以被認為重要,主要是发展尖端科学需要它的协助;例如要进行原子能和平利用,我們必須要有丰富的鈾,鉛,鋳,銻,鉍等稀有元素。这些元素之获得,必須通过离子交换树脂之提取与分离,因此我們就可研究合成一些对上述元素有更好选择性的树脂。又如要軟化反应器所需的水,就需要能耐高温耐輻射的树脂,聚苯乙烯型树脂在温度为摄氏二百多度便漸分解,同时也受不起輻射,因此这种树脂将来是否会被无机方面的离子交换剂代替,我预料这可能性很大。

用磺化聚苯乙烯型树脂軟水,日久即为水里的氯侵蝕破碎,这是一个严重問題,如何改进这缺点,是很值得研究的課題。

季胺型強碱树脂虽有很多优良性能,但再生时耗費大量碱,不經濟,故須寻找易于再生的树脂,国外对这問題相当注意。

有关离子交换树脂的应用研究,范围很广,不易一一叙述,最重要的为进行些有创造性的工作。例如在催化方面,是否可利用含汞或其他金属的树脂,进行重有机合成研究;又如在有機,无机或分析化学,常要进行还原反应,我們是否可用电子交换树脂代替一般的还原剂(优点为不需引入杂质到溶液内);Dow 化学公司利用离子排斥原理,使用树脂分离离解度大小不同的物质,因此我們是否也可利用树脂的一些物理性能,在工业上有新的发现?

离子交换树脂的理論上研究課題很多,例如树脂的结构与性能关系,絡合物在树脂上的稳定性問題,树脂对某些元素的反应动力学問題,对輻射的稳定問題等。

由于科学发展速度很快,特别是二十世紀中叶已由电气和鋼鉄时代进入原子能和高分子时代,因此预料离子交换树脂在我国也和其他尖端学科一样,必然会以极大的速度向前发展,以解决新技术的需要。

参 考 文 献

- [1] 魏景新,化学世界, 11, 235 (1956).
- [2] 易宪武,化学世界, 14, 125 (1959).
- [3] 北京煤炭科学研究院化学研究所,化学世界, 11, 512 (1956).
- [4] 周兰香,化学工业, 44 (1958).
- [5] 黃慧明,化学世界, 13, 163 (1958).
- [6] 廖振江,化学学报, 25, 152 (1959).
- [7] 錢保功,孙世丰,王南亮,高榕,化工通訊(东北) 2, 151 (1951).
- [8] 徐家鼐,化学世界, 10, 153 (1955).
- [9] 韦鏡权,陈俊英,兰州大学学报(自然科学), 127 (1957).
- [10] 成都工学院化工系有机教研組,化学世界, 14, 139 (1959).
- [11] 何炳林,肖緒玲,徐长崑,南开大学学报(自然科学), 60 (1956).
- [12] 朱秀昌,曹家猷,高分子通訊, 1, 51 (1957).
- [13] L. J. Simon, G. Chavanne, Compt. rend. 176, 309 (1923); C. A., 18, 1112 (1924).
- [14] 徐家鼐等在 1957 年全国塑料及合成纖維会上报告.
- [15] 何炳林,錢龙瑞,化学学报, 24, 295 (1958).
- [16] 何炳林,錢庭宝,周朝华,化学学报, 24, 36 (1958).
- [17] 华东化工学院有机化学教研組,华东化工学院学报, 31, 45 (1958).
- [18] 徐家鼐,化学世界, 13, 114 (1958).
- [19] 华东化工学院有机化学教研組,华东化工学院学报, 45 (1958).
- [20] 何炳林,孙君坦,馬柱兰,烏爱圣,张心和,肖緒玲,田英奎,楊松林,高分子通訊, 3, 183 (1959).