

第六章 吸附分离型高分子材料

■学习目标

- 列举、比较吸附分离型高分子材料的分类与特点；
- 列举、分析吸附树脂的分类、制备与应用；
- 说明、解释离子交换树脂的分类、制备与应用；
- 描述、分析高吸水性高分子材料的基本特性、影响因素及应用；
- 解释、分析高分子絮凝剂的作用原理、影响因素和应用。

■素质目标

强化科技强国意识，自力更生精神

第六章 吸附分离型高分子材料

■ 主要教学内容

6.1 吸附分离型高分子材料概述

6.2 吸附树脂

6.3 离子交换树脂

6.4 高吸水性高分子材料

6.5 高分子絮凝剂

■ 重点、难点

- 吸附树脂和离子交换树脂
- 高分子絮凝剂的作用原理

6.1 吸附分离型高分子材料概述

一、基本概念

- **吸附 (adsorption) :**

一种物质（液体或气体）的分子、离子或原子等
通过各种作用（如，离子键、配位键、氢键等）
结合在另外一种物质（主要是固体物质）**表面上**的现象。

- **吸附剂(adsorbent) :** 具有吸附能力的物质。

- **吸附质(adsorbate) :** 被吸附的物质。

- **吸收(absorption) :** 物质从一个相主体均匀地进入到另一个相的**内部**。

- **吸着(sorption) :** 吸附和吸收**同时**进行，称为吸着。

一、基本概念

- 脱附(**desorption**)：已被吸附的物质返回到液相或气相，也称为解吸。

- 吸附平衡：

当吸附速度和解吸速度相当，

在宏观上，吸附量不再继续增加时，就达到了吸附平衡。

一、基本概念

- 吸附过程实际涉及分离和富集两方面：
 - 被吸附的物质（吸附质）从原来所在的一相中被分离出来；
 - 在另一相（即吸附相，吸附剂的表面）堆积或富集。
- 吸附通常是具有选择性的，被广泛应用于物质的分离与提纯。
- 吸附是现代工业的基础，在环境治理、医疗卫生、生物工程、冶金工业、核能应用、化工、农业等各领域均有重要的应用。如，空气和水的净化，工业中某些物质的富集和分离，食品和轻化工产品的脱色、色谱分离等。

一、基本概念

- 吸附分离型高分子材料，
利用高分子材料与被吸附物质之间的物理或化学作用，
使两者之间发生暂时或永久性结合，进而发挥各种功能材料。
也称为高分子吸附剂，或高分子树脂。
- 是发展最早、应用最普遍的功能高分子材料。
- 主要包括离子交换树脂、吸附树脂、高分子螯合树脂、
吸水性高分子材料、高分子絮凝剂、高分子分离膜材料等。

二、分类

根据吸附机理，吸附可分为：

- 物理吸附：没有选择性，易解吸，可逆。

吸附质和吸附剂之间通过分子间力（如范德华力、氢键等）而形成的吸附。

- 化学吸附：选择性较强，不易解吸，不可逆。

吸附质和吸附剂形成了化学键（如离子键、配位键等）的吸附。

二、分类

根据材料的结构和属性，吸附剂可分为：

- 无机吸附剂：如，分子筛、硅胶、氧化铝、活性炭、硅藻土等。
- 有机吸附剂：主要是高分子吸附剂，
如，聚苯乙烯、葡萄糖凝胶、纤维素等。



二、分类

根据材料的来源，高分子吸附剂可分为：

- 天然高分子吸附剂：如，甲壳素、纤维素等。
- 合成高分子吸附剂：主要包括：离子交换树脂、高分子螯合剂、吸水性树脂、吸附性树脂等。



二、分类

根据内部结构和外观形态，高分子吸附剂主要分为以下四大类：

- 微孔型吸附树脂
- 大孔型吸附树脂
- 米花型吸附树脂
- 交联大网状吸附树脂

■ A、微孔型吸附树脂

- 外观呈颗粒状。

在干燥状态下，树脂内的微孔很小，也很少。



- 作为吸附剂使用时，必须用一定溶剂进行溶胀。

溶胀后树脂三维网状结构被扩展，内部空间被溶剂填充形成凝胶，因此，也称为凝胶型吸附树脂。



- 一般用悬浮聚合法制备。

■B、大孔型吸附树脂

- 在干燥状态时，树脂内部就有较高的孔隙率和较大的孔径。不仅可以在溶胀状态下使用，也可以在干燥状态下使用。



- 在溶液和干燥状态均能保持恒定的结构状态，对溶剂不敏感，物理尺寸稳定性较好，有一定的机械强度。

- 一般用悬浮聚合法制备。

与微孔型吸附树脂的主要区别是：

- 在聚合过程中，加入更多的交联剂；
- 同时加入一定量的能溶解单体的惰性溶剂作为单体稀释剂。



■ C、米花型吸附树脂

- 外观形状为白色不透明颗粒，因类似膨化的米花而得名。
- 具有多孔性、不溶解性和较低的体积密度。
- 在大多数溶剂中不溶解、不溶胀，因此只能在非溶胀条件下使用。
- 用本体聚合法制备。



■D、交联大网状吸附树脂

- 三维交联的网状聚合物，
主要是在线型聚合物的基础上，加入交联剂进行交联反应制备得到。
在聚合过程中，需加入成孔剂以保持网状结构。
- 主要缺点是机械稳定性较差，使用受到一定限制。

三、聚合物结构与吸附性能之间的关系

1、化学组成与功能基团

- 元素组成的影响

如聚合物分子中的配位原子，如O、N、S、P等，具有潜在的络合能力，可能作为高分子螯合剂。

- 功能基团的影响

如聚合物链上连接强酸性基团，
解离后的高分子酸根可与阳离子结合成盐，具有阳离子交换和吸附能力；
若连接季铵基团，可与阴离子结合，具有阴离子交换能力。

- 分子极性的影响

非极性树脂，适合于从极性溶剂中吸附非极性有机物；
极性树脂，适合于从非极性溶剂中吸附极性有机物。

2、聚合物的链结构和超分子结构

- 高分子吸附树脂的性质在很大程度上取决于聚合物的链结构（主链、支链、交联等）和超分子结构（结晶度和取向度等）。
- 链结构和超分子结构，会影响聚合物分子间的作用力，从而影响聚合物的溶解度、相转变温度和机械性能等。

3、吸附树脂的宏观结构

- 宏观结构（如孔隙率、孔径大小及其分布、比表面积、外观形状等）
主要影响吸附剂的吸附量、吸附速度和机械强度等。
- 比表面积的大小与吸附量基本成正比，增加比表面积具有重要意义。
 - 降低粒度：会增加使用和处理难度；
 - 不降低粒度的同时，做成多孔状，增加内表面积。（多数情况）

四、影响吸附树脂性能的外部因素

1、温度

- 对大多数物质而言，高温下分子的活动能力增强。
因此，吸附剂的吸附量和吸附力与温度成反比。
- 升高温度，不利于吸附量的提高，但吸附速度较快。
- 低温下，吸附能力增强，吸附量增大，但吸附速度下降。
- 可通过加热来脱除被吸附物质，使高分子吸附剂再生。

四、影响吸附树脂性能的外部因素

2、树脂周围介质的影响

- 除了被吸附物质之外，
在吸附周围还有大量其他不应被吸附的物质，
主要是一些液体溶剂和气体物质。

6.2 吸附树脂

一、吸附树脂的分类

吸附树脂是在离子交换树脂的基础上发展起来的一类新型树脂。

- （非离子型）吸附树脂，
是指分子结构中不含有离子性基团、配位基团等，
主要依靠分子间范德华力、氢键等进行吸附的分子树脂。
是一类多孔性的、高度交联的高分子共聚物。
- 特点：较大的比表面积，适当的孔径。

一、吸附树脂的分类

- 吸附树脂是合成高分子吸附剂中品种最多、应用最广的一类物质。

目前已应用在：

- 色谱分离中作为载体和固定相，
- 环境保护中作为污染物富集材料，
- 动植物中有效成分的分离提取和纯化过程等。

- 吸附树脂由于结构上的多样性，
可以根据实际用途进行选择或设计，这是其他吸附剂无法比拟的。

- 吸附树脂发展快速，新品种和新用途不断出现，重要性越来越突出。

一、吸附树脂的分类

根据极性大小，吸附树脂可分为：

- **非极性吸附树脂：**

分子中电荷分布均匀，在分子水平上不存在极性基团。
代表产品：由苯乙烯和二乙烯苯聚合而成的吸附树脂。

- **中极性吸附树脂：**

分子结构中存在酯基等极性基团，具有一定的极性。

- **极性吸附树脂：**

分子结构中含有酰胺基、亚矾基、氰基等极性基团，
这些基团的极性大于酯基。

- **强极性吸附树脂：**

含有极性很强的基团，如吡啶、氨基等。

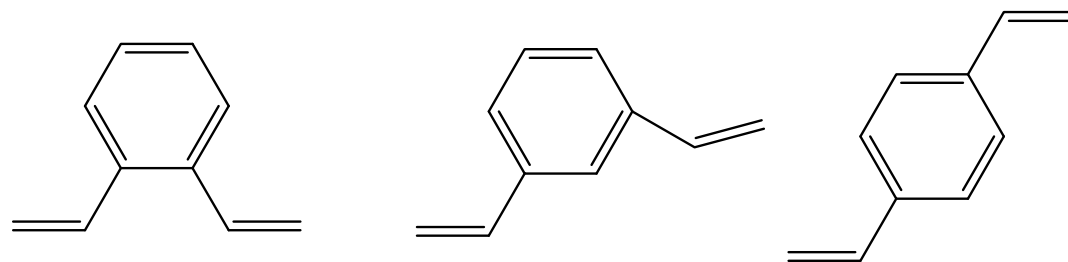
一、吸附树脂的分类

根据聚合物骨架的类型，吸附树脂可分为：

- 聚苯乙烯型
- 聚丙烯酸酯型
- 其他类型

■A、聚苯乙烯型

- 聚苯乙烯型包括苯乙烯均聚物和以苯乙烯为主要成分的共聚物。
- 常见的是聚苯乙烯-二乙烯苯交联吸附树脂，以二乙烯苯为交联单体。
- 具有硅胶、活性炭、沸石等无机吸附材料的多孔性和表面吸附性，与其他合成多孔性的非离子树脂一起，统称为合成吸附剂。



二乙烯苯：邻、间、对三种混合物

■A、聚苯乙烯型

●优点:

- 80%以上的吸附树脂是聚苯乙烯型
- 最早工业化
- 苯环具有活性，便于改性

●缺点:

- 机械强度不高，质硬且脆
- 抗冲击性和耐热性较差

■B、聚丙烯酸酯型

- 最常见的是聚甲基丙烯酸-双甲基丙烯酸乙二酯交联体吸附树脂。
- 分子中含有酯键，是中极性吸附剂。
经过结构改造引入羟基等极性基团的树脂，也可作为强极性吸附剂。
- 耐热性较好，软化点在150℃以上。

■ C、其他类型

- 其他类型的吸附树脂还有：

聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚酰胺、聚乙烯亚胺和纤维素衍生物等。

- 在这些树脂的制备过程中，

往往也需要加入多官能团单体作为交联剂进行共聚，

二乙烯苯仍是使用最多的交联单体。

二、吸附树脂的结构

- 吸附树脂的外观一般为直径0.1 ~ 1.0 mm的小圆球，表面光滑。
- 根据不同品种和性能，有乳白色、浅黄色或深褐色。
- 粒径越小、越均匀，吸附性能越好。
但是，粒径太小，对流体的阻力太大，过滤困难，且容易流失。
目前使用的树脂一般具有较宽的粒径分布。

二、吸附树脂的结构

- 吸附树脂手感坚硬，有较高的强度。
- 吸附树脂密度略大于水，在有机溶剂中有一定的溶胀性。但干燥后，又重新收缩。
- 为了避免过度溶胀，常采用溶胀性较小的乙醇、甲醇等进行置换，再过渡到水。
- 吸附树脂必须在含水的条件下保存，以免收缩而使孔径变小。因此，吸附树脂一般都是含水出售。

二、吸附树脂的结构

- 吸附树脂内部结构很复杂。

在扫描电子显微镜下观察到，树脂内部像一堆葡萄微球，葡萄球内部还有很多微孔。

葡萄珠的大小约 $0.06 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，葡萄珠之间存在许多空隙。葡萄珠相互粘连，形成宏观上球形的树脂。

- 这种多孔结构赋予树脂优良的吸附性能，也是吸附树脂制备和性能研究中的关键技术。

三、吸附树脂的应用

吸附树脂由于具有物理化学性能稳定，吸附选择性独特，不受无机物的影响，再生简便，高效节能等优点，因此应用广泛。

1、有机物的分离

吸附树脂具有巨大的比表面积，不同的树脂有不同的极性，
可用来分离有机物。

如，含酚废水中酚的提取，有机溶液的脱色等。

2、在医疗卫生中的应用

吸附树脂可用作血液的清洗剂。

3、药物的分离提取

- 在红霉素、丝裂霉素、头孢菌素等抗菌素的提取中，
已采用吸附树脂提取法。
不受溶液pH值的影响，不会造成酸、碱对发酵液活性的破坏。
- 还可应用于对中草药中有效成分的提取，
如人参皂苷、绞股蓝、甜叶菊等的提取。

4、在制酒工业中的应用

- 酒中的高级脂肪酸酯易溶于乙醇，而不溶于水。
- 制备低度白酒时，需向高度酒中加水稀释。
随着高级脂肪酸酯类溶解度的降低，
容易析出而呈浑浊，影响酒的外观。
- 吸附树脂可选择性吸附酒中分子较大或极性较强的物质，
较小或极性较弱的分子不被吸附而存留。

如，棕榈酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯等分子较大的物质被吸附；
己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯等分子较小的香味物质不被吸附而存留。
达到分离、纯化的目的。

6.3 离子交换树脂

一、离子交换树脂的发展简史

- 离子型吸附树脂是高分子骨架上含有离子性基团的功能高分子材料。

骨架上的离子基团可以与不同的反离子通过静电引力发生作用，从而吸附环境中各种带有相反电荷的离子型物质。

- 当存在与离子基团作用更强的其他离子时，原来的反离子会被取代。



反离子与高分子中的离子基团结合的过程，称为吸附过程；
原被吸附的离子被其他离子所取代的过程，称为脱附过程。
以上整个过程，称为离子交换过程。

- 离子型吸附树脂，因此通常称为离子交换树脂。

一、离子交换树脂的发展简史

- 离子交换树脂是最早的功能高分子材料。
1935年，英国的Adams和Holmes发表了关于酚醛树脂和苯胺甲醛树脂的离子交换性能的报告，开创了离子交换树脂领域，同时也开创了功能高分子领域。
- 离子交换树脂可以使水不经过蒸馏而脱盐，既简便又节约能源。
带有磺酸基和氨基的酚醛树脂很快就实现了工业化生产。
- 1944年，D'Alelio合成了磺化苯乙烯-二乙烯苯共聚物离子交换树脂和交联聚丙烯酸树脂，奠定了现代离子交换树脂的基础。

一、离子交换树脂的发展简史

- 此后，Dow chemical公司的Bauman等人开发了  陶氏化学
苯乙烯系磺酸型强酸性离子交换树脂，并实现了工业化。
- Rohm & Haas公司的Kunin等人研制了  罗门哈斯
强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂和弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂。
- 20世纪60年代后期，离子交换树脂的应用得到了快速发展。
除了传统的水的脱盐、软化等方面，
在分离、纯化、脱色和催化等方面也得到了广泛应用。

一、离子交换树脂的发展简史

- 离子交换树脂发展史上另一个重大成果是**大孔型树脂**的开发。
与凝胶型离子交换树脂相比，
大孔型离子交换树脂机械强度高，交换速度快，抗有机污染，
很快得到了广泛应用。
- 从离子交换树脂出发，还引申发展了一些很重要的功能高分子材料。
如，**离子交换纤维、吸附树脂、螯合树脂、聚合物固载催化剂、**
高分子试剂和固定化酶等。

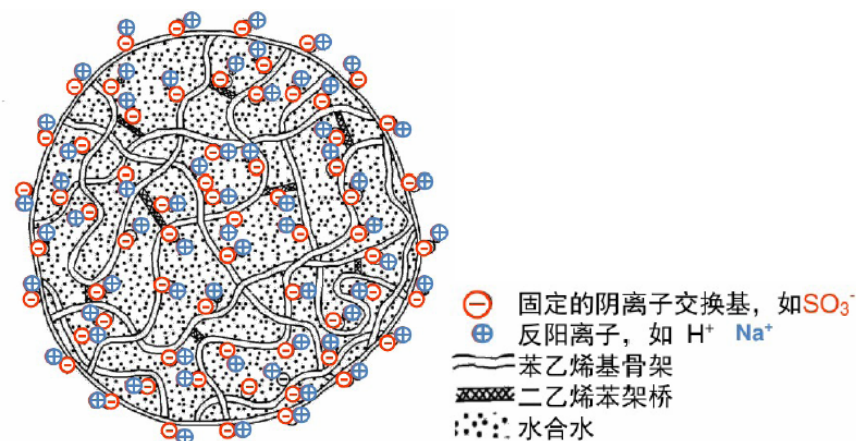
二、离子交换树脂的结构

- 离子交换树脂是一类带有可离子化基团的三维网状高分子材料。
- 外形一般为颗粒状，不溶于水和一般的酸、碱，不溶于普通的有机溶剂（如乙醇、丙酮和烃类溶剂）。
- 常见的离子交换树脂的粒径约**0.3 ~ 1.2 mm**。

二、离子交换树脂的结构

树脂由三部分组成：

- 三维空间结构的网络骨架
- 骨架上连接的可离子化的功能基团
- 功能基团上吸附的可交换的离子



聚苯乙烯型阳离子交换树脂的结构示意图

- 功能基团是固定在网络骨架上的，不能自由移动。
它解离出的离子能自由移动，并与周围的其他离子互相交换。
- 这种能自由移动的离子，称为可交换离子。
- 强酸型阳离子交换树脂的功能基团是磺酸基 $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ，
它可解离出 H^+ ，而 H^+ 可与周围的外来离子互相交换。

二、离子交换树脂的结构

- 通过改变浓度差、利用亲和力差别等，使可交换离子与其他同类型离子进行反复的交换，达到浓缩、分离、提纯、净化等目的。
- 阳离子交换树脂：能解离出阳离子，并能与外来阳离子进行交换。
- 阴离子交换树脂：能解离出阴离子，并能与外来阴离子进行交换。
- 从无机化学的角度看，可以认为：
阳离子交换树脂相当于高分子多元酸；
阴离子交换树脂相当于高分子多元碱。
- 离子交换树脂除了离子交换功能外，还具有吸附等其他功能。

三、离子交换树脂的分类

品种较多，分类方法复杂。

最常用和最重要的分类方法有以下两种：

- 按交换基团的性质分
- 按树脂的物理结构分

1、按交换基团的性质分类

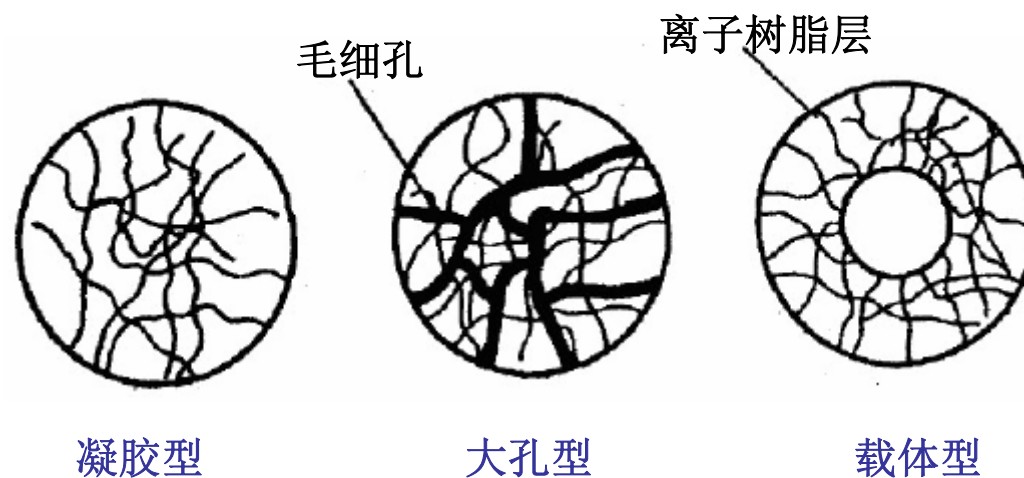
按交换基团性质的不同，离子交换树脂可分为：



2、按树脂的物理结构分

按物理结构的不同，离子交换树脂可分为：

- 凝胶型
- 大孔型
- 载体型

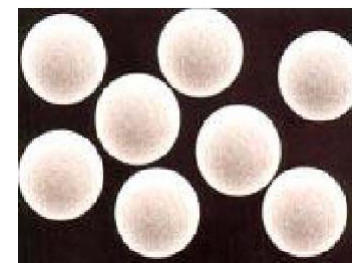


■ A、凝胶型离子交换树脂

- 外观透明（干态和溶胀态），具有均相凝胶结构。
- 表面光滑，球粒内部没有大的毛细孔。
- 在水中会溶胀成凝胶状，呈现大分子链的间隙孔，约2~4 nm。
- 一般无机小分子的半径在1nm以上，因此可自由通过。
- 在无水状态下，分子链紧缩，体积缩小，无机小分子无法通过。
- 在干燥状态或油类中，将丧失离子交换功能。



凝胶型



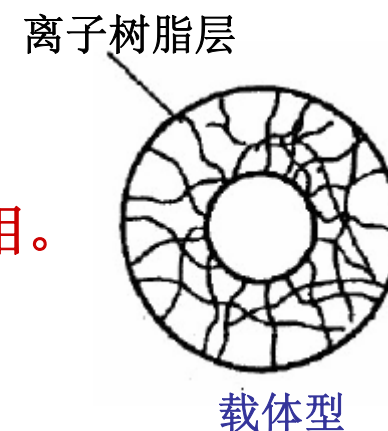
■B、大孔型离子交换树脂

- 外观不透明，表面粗糙，非均相凝胶结构。
- 在干燥状态，内部也存在不同尺寸的毛细孔。
- 可在非水体系中，起离子交换和吸附作用。
- 孔径一般为几纳米至几百纳米。
- 比表面积可达每克树脂几百平方米。
- 吸附功能十分显著。



■ C、载体型离子交换树脂

- 一种特殊用途的树脂，主要用作液相色谱的固定相。
- 一般将树脂包覆在硅胶或玻璃珠等表面上制成。
- 可经受液相色谱中流动介质的高压，又具有离子交换功能。



四、离子交换树脂的命名

- HG2-884-886-76 《离子交换树脂分类、命名及型号》
- GB/T 1631-1979 (1989) 《离子交换树脂分类、命名及型号》
- GB/T 1631-2008 《离子交换树脂命名系统和基本规范》
- 标准规定，离子交换树脂的全名由：
分类名称、骨架（或基团）名称和基本名称排列组成。

四、离子交换树脂的命名

- 离子交换树脂的基本名称为离子交换树脂。
- 分类中属酸性的，在基本名称前加“阳”字；
- 分类中属碱性的，在基本名称前加“阴”字。
- 为了区别，同一类中的不同品种，在全名前必须加型号。
- 型号由三位阿拉伯数字组成。
 - 第一位数字代表产品分类
 - 第二位数字代表骨架结构
 - 第三位数字代表顺序号：
用于区别树脂中基团、交联剂、致孔剂等，由厂家自行制定。

四、离子交换树脂的命名

- 对于凝胶型离子交换树脂，
往往在型号后面用“×”和一个阿拉伯数字相连，
以表示交联度（质量百分数）。
- 对大孔型树脂，在型号前加字母“D”。

四、离子交换树脂的命名

各类离子交换树脂的具体编号为：

- 001-099** 强酸型阳离子交换树脂
- 100-199** 弱酸型阳离子交换树脂
- 200-299** 强碱型阴离子交换树脂
- 300-399** 弱碱型阴离子交换树脂
- 400-499** 螯合型离子交换树脂
- 500-599** 两性型离子交换树脂
- 600-699** 氧化还原型离子交换树脂

四、离子交换树脂的命名

离子交换树脂的骨架分类编号为：

- 0 聚苯乙烯系
- 1 聚丙烯酸系
- 2 酚醛树脂系
- 3 环氧树脂系
- 4 聚乙烯吡啶系
- 5 脲醛树脂系
- 6 聚氯乙烯系

- 离子交换树脂的高分子载体主要是：
聚苯乙烯系（超过95%）和聚丙烯酸系。

四、离子交换树脂的命名

如，

- **D113树脂**，是水处理应用中用量很大的一种树脂。

可知，这是一种**大孔型弱酸型丙烯酸系阳离子**交换树脂。

- **001×10树脂**，是交联密度为**10%**的**强酸型苯乙烯系阳离子**交换树脂。

- 我国有些厂家在标准制定前已经开始生产，有自己的一套编号，已被人们熟悉和接受，至今未改名。

上海树脂厂的**734树脂**，相当于标准中的**001树脂**。

724树脂，相当于标准中的**110树脂**。

717树脂，相当于标准中的**201树脂**。

五、离子交换树脂的制备

- 离子交换树脂的制备主要包括两大部分：
合成一种三维网状结构大分子和连接上离子交换基团。
- 可以是先合成网状结构大分子，然后使其溶胀，
再通过化学反应，将交换基团连接到大分子上。
- 也可以直接采用带有交换基团的单体，聚合成网状结构大分子。

五、离子交换树脂的制备

- 离子交换树脂通常为宏观的球粒状，有许多的凝胶或大孔结构，**成球和成孔技术**是制备过程中的关键技术。
- 离子交换树脂的合成原理，是典型的自由基加聚或缩合反应机理。
更多地涉及到**工艺和技术问题**，来控制外观、孔度、耐用性等性能。
- 离子交换树脂的高分子载体主要是：
聚苯乙烯系（超过95%）和聚丙烯酸系。

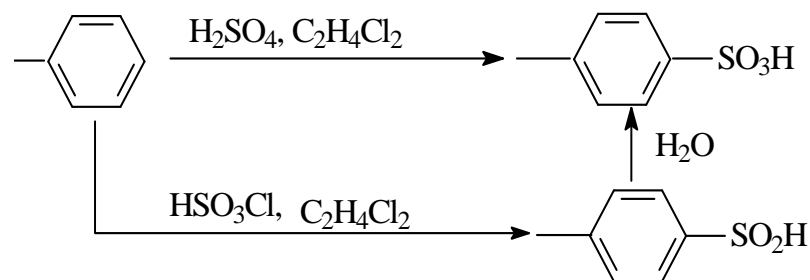
1、聚苯乙烯系离子交换树脂的制备

通常分两个步骤：

- 通过自由基聚合反应，制备苯乙烯和二乙烯苯的共聚物球粒：
 - 控制共聚物结构的均匀性
 - 控制粒径分布
- 向共聚物球粒引入可离子化的功能基团（阳离子和阴离子）：
保证高分子载体的稳定性和功能基团分布的均匀性

(1)、聚苯乙烯系强酸型阳离子交换树脂的制备

- 强酸型阳离子交换树脂，绝大部分是聚苯乙烯骨架。
- 聚苯乙烯系强酸型阳离子交换树脂是目前离子交换树脂中应用最广的品种。
通常采用悬浮聚合法合成树脂，再磺化接上交换基团。
- 用悬浮聚合法制备交联聚苯乙烯球粒，称为“白球”；
- 用二氯乙烷或四氯化碳、甲苯等将干燥的白球溶胀，用浓硫酸或氯磺酸等磺化。
磺化后的球状共聚物，通常称为“黄球”。



(1)、聚苯乙烯系强酸型阳离子交换树脂的制备

- 含有 $\text{-SO}_3\text{H}$ 交换基团的离子交换树脂，称为氢型阳离子交换树脂，其中， H^+ 为可自由活动的离子。
- 但贮存稳定性不好，且有较强的腐蚀性。
- 将它们与 NaOH 反应而转化成 Na 型离子交换树脂，贮存稳定性较好。

■ 制备实例

1gBPO溶于80g苯乙烯与20g二乙烯苯的混合单体中。

搅拌下加入含有5g明胶的500mL去离子水中，分散至所需的粒度。

从70℃逐步升温到95℃，反应8~10h，得球状共聚物。

过滤、水洗后于100~120℃下烘干。即得“白球”。

将100g干燥球状共聚物（“白球”）置于二氯乙烷中溶胀。

加入500g浓硫酸（98%），于95~100℃下加热磺化5~10h。

反应结束后，蒸去溶剂，过剩的硫酸用水慢慢洗去。

然后用NaOH处理，使之转换成Na型树脂，即得成品。

这种树脂的交换容量约为5 mmol/g。

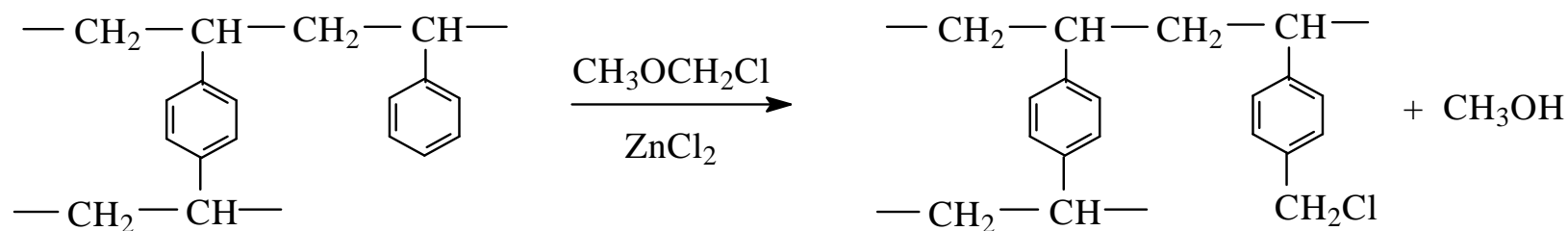
(2)、聚苯乙烯系强碱型阴离子交换树脂的制备

- 强碱型阴离子交换树脂主要是以聚苯乙烯为骨架，以季铵基作为离子交换基团。

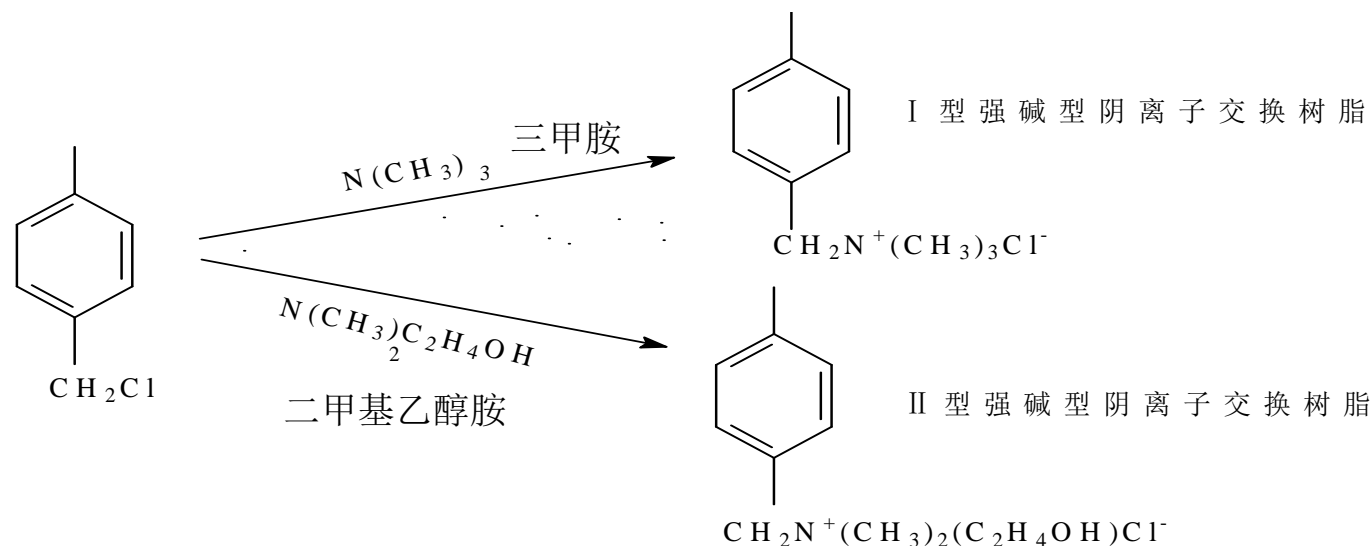
通常的制备方法是：

- 先将聚苯乙烯系白球进行氯甲基化；
- 再利用苯环上的氯甲基上的活泼氯，与各种胺进行胺基化反应。

- 在Lewis酸，如 ZnCl_2 ， AlCl_3 ， SnCl_4 等催化下，苯环可与氯甲醚（剧毒物质）进行甲基化反应。所得的中间产品，通常称为“氯球”。



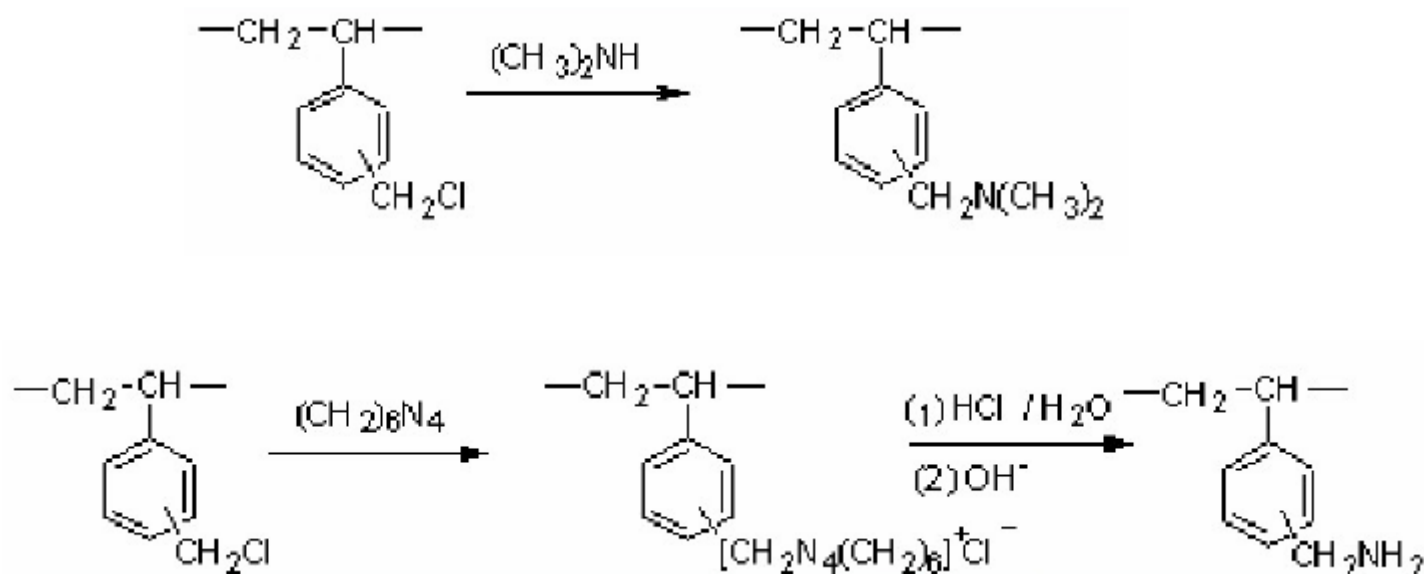
- 用“氯球”可非常容易地进行胺基化反应。



- I型**的碱性很强，对OH⁻离子的亲和力小。
用NaOH再生时，效率很低。但耐热稳定性和耐氧化性较好。
- II型**引入了带羟基的烷基，
羟基有吸电子特性，降低了胺基的碱性，再生效率提高。
耐热稳定性和耐氧化性相对较差。

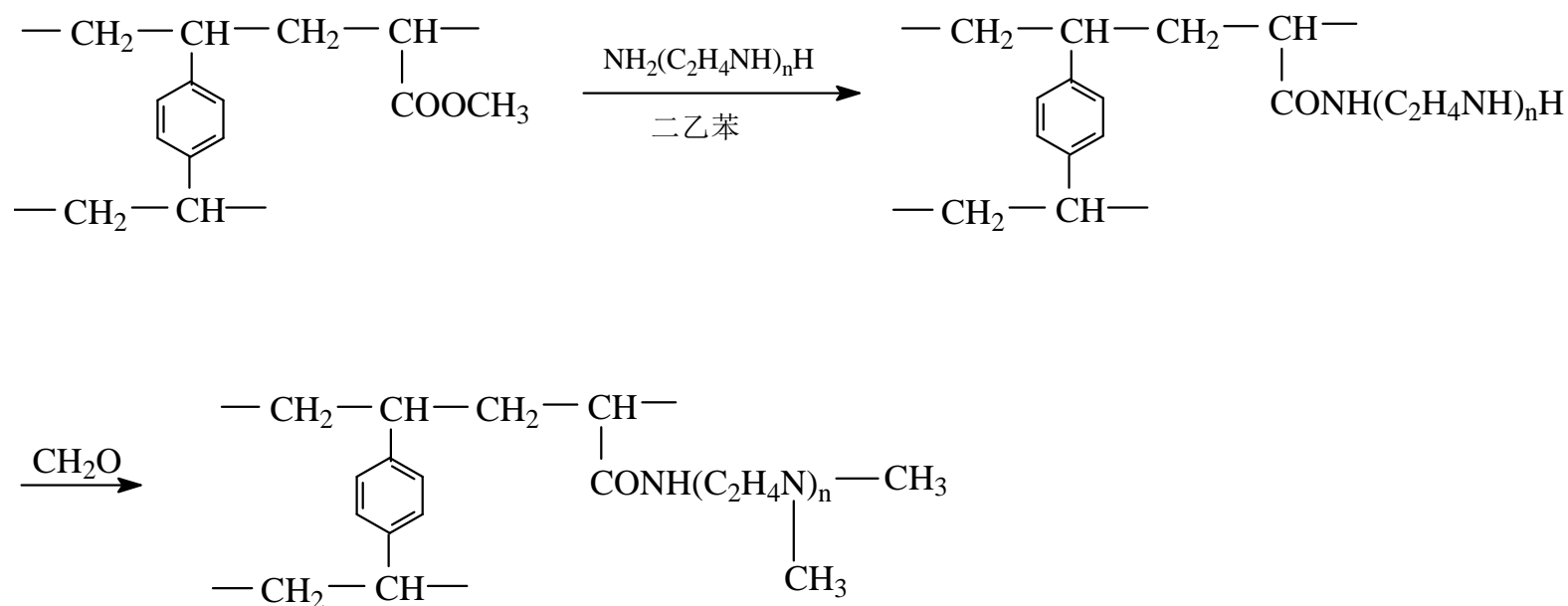
(3)、聚苯乙烯系弱碱型阴离子交换树脂的制备

- 用氯球与伯、仲、叔胺类化合物进行胺基化反应，可得弱碱型离子交换树脂。
- 由于制备氯球过程中的毒性较大，生成中已较少采用这种方法。



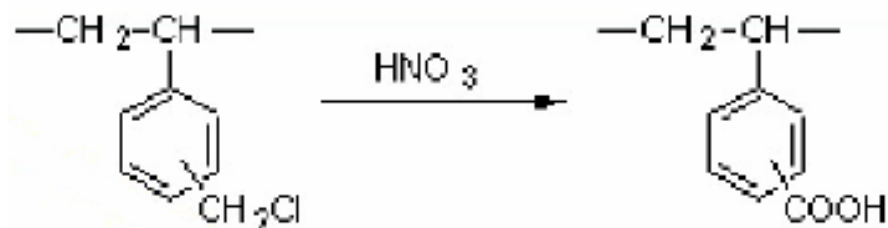
- 利用羧酸类基团与胺类化合物进行酰胺化反应，可制得含酰胺基团的弱碱型阴离子交换树脂。

如，将交联的聚丙烯酸甲酯在二乙烯苯中溶胀，然后在130~150℃下与多乙烯多胺反应，形成多胺树脂，再用甲醛或甲酸进行甲基化反应，可获得性能良好的叔胺树脂。



(4)、聚苯乙烯系弱酸型阳离子交换树脂的制备

- 将氯球（剧毒）用硝酸等进行氧化，将氯甲基氧化成羧基，可得到聚苯乙烯系弱酸型阳离子交换树脂。



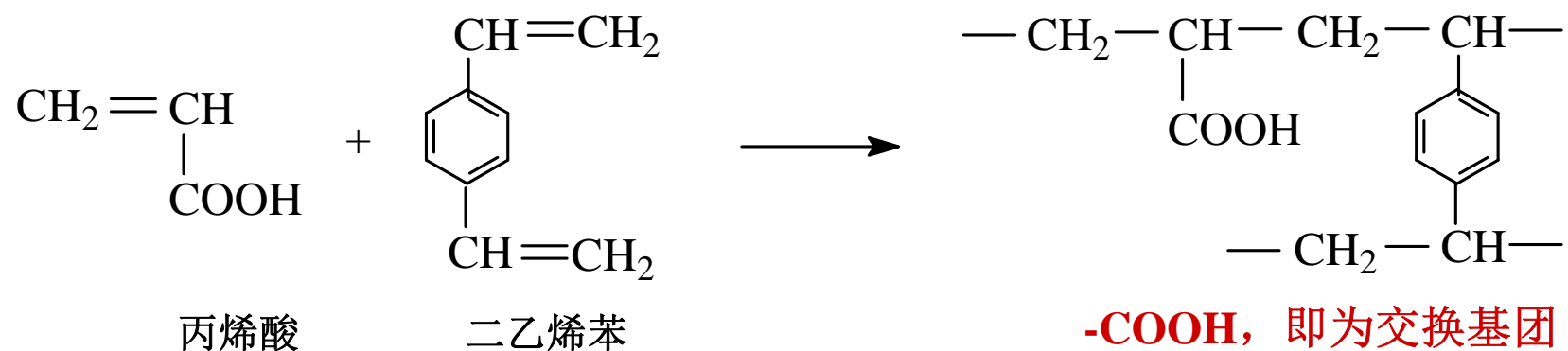
$-\text{COOH}$ ，即为交换基团

2、聚丙烯酸系离子交换树脂的制备

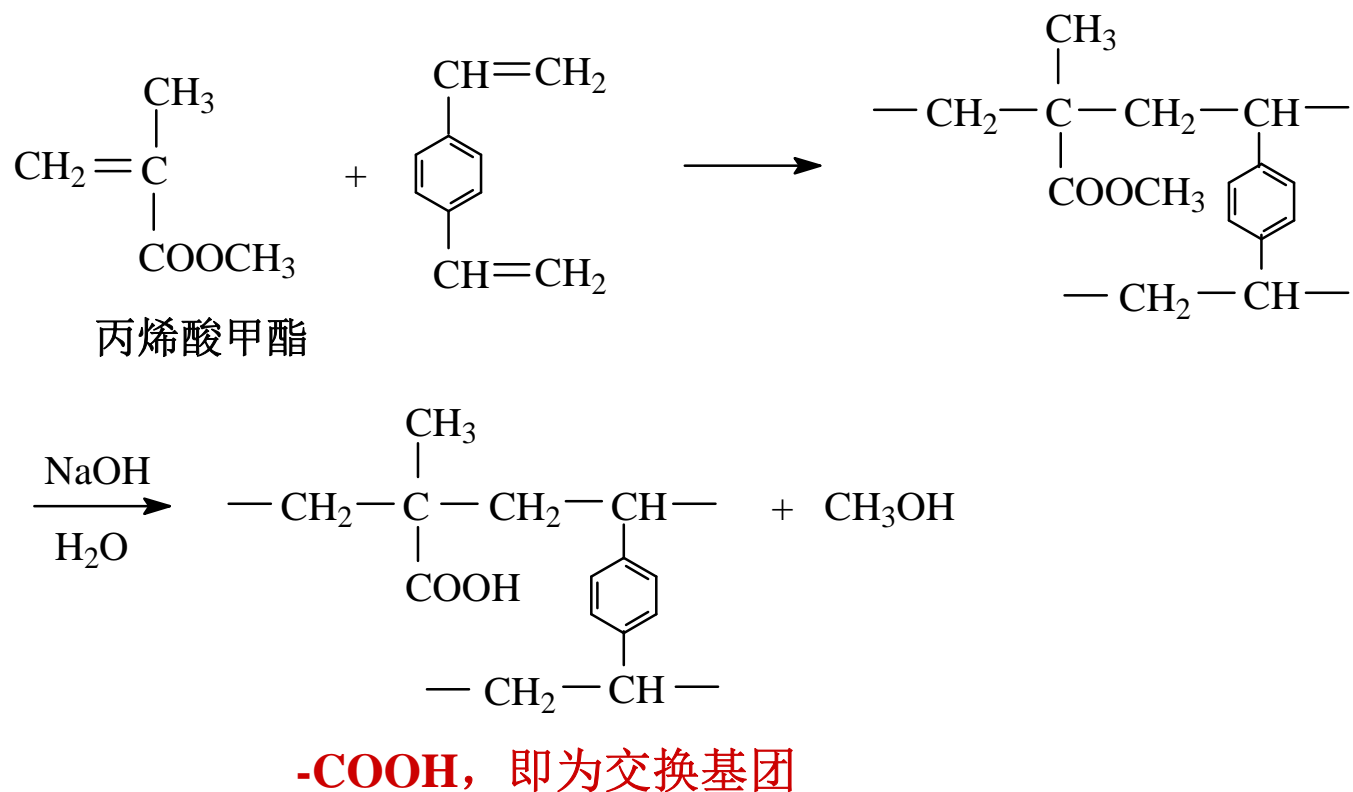
- 丙烯酸或丙烯酸酯与二乙烯苯共聚，可得到阳离子或阴离子交换树脂。
弱酸型阳离子交换树脂应用较多。
- 与聚苯乙烯系离子交换树脂相比，
聚丙烯酸系离子交换树脂的亲水性高，抗有机污染性好。
但其耐氧化性较差，应用受到限制。

(1) 聚丙烯酸系弱酸型阳离子交换树脂的制备

- 弱酸型阳离子交换树脂，目前大多为聚丙烯酸系骨架，可由带有功能基的单体直接聚合而成。



- 丙烯酸的水溶性较大，聚合不易进行。
- 常用丙烯酸酯类单体进行聚合后，再进行水解来制备。



■ 制备实例

1g **BPO**溶于80g 丙烯酸甲酯与10g 二乙烯苯的混合单体中。
搅拌下加入含有0.05% ~ 0.1%聚乙烯醇的500mL去离子水中，
分散至所需的粒度，60℃保温5 ~ 10h。
反应结束后，冷却至室温，过滤、水洗，100℃下干燥。

将干燥的树脂置于2L浓度为1 mol/L的氢氧化钠乙醇溶液中，
加热回流约10h。然后冷却过滤，用水和稀盐酸洗涤，
再用水洗涤数次，最后在100℃下干燥，即得成品。

(2) 聚丙烯酸系碱型阴离子交换树脂的制备

- 聚丙烯酸甲酯或聚甲基丙烯酸甲酯与多胺类化合物反应，可得到聚丙烯酸系碱型阴离子交换树脂。
- 交换容量高，机械强度大，但其耐氧化性较差，酰胺键易水解，应用不如聚苯乙烯系广泛。

■凝胶型和大孔型离子交换树脂在制备上的差异

- 凝胶型离子交换树脂，在干态和非水系统中不能使用，
- 此外，在使用过程中还容易“中毒”：失去离子交换功能。这是由于苯乙烯和二乙烯苯的共聚特性造成的。
- 在共聚过程中，二乙烯苯的自聚速率大于与苯乙烯共聚。因此，在聚合初期，进入共聚物的二乙烯苯单元比例较高，在聚合后期，二乙烯苯单体已消耗完，反应主要是苯乙烯的自聚。结果，球状树脂内部的交联密度不同，外疏内密。
- 在离子交换树脂使用中，体积较大的离子扩散进入树脂内部。在再生时，由于外疏内密的结构，较大的离子会卡在分子间隙中，不易与可移动离子发生交换，最终失去交换功能，造成“中毒”。

- 大孔型离子交换树脂的特点是在树脂内部存在大量的毛细孔。
无论树脂处在干态或湿态，收缩或溶胀，这些毛细孔都不会消失。
大孔型离子交换树脂不存在外疏内密的结构，克服了“中毒”现象。

- 在大孔骨架上连接上交换功能基团，就成为大孔型离子交换树脂。
重要的大孔型离子交换树脂，仍主要是聚苯乙烯类。

- 大孔型离子交换树脂的制备方法与凝胶型离子交换树脂基本相同。
与凝胶型离子交换树脂相比，其制备中有两个最大的不同之处：

- 二乙烯苯含量大大增加，一般在85%以上；

- 在制备过程中，加入致孔剂。

单体+致孔剂 $\xrightarrow{\text{悬浮聚合}}$ 共聚物珠体 $\xrightarrow{\text{去除致孔剂}}$ 大孔树脂

- 致孔剂主要分为两大类：

- 聚合物的良溶剂，又称为溶胀剂；

- 聚合物的不良溶剂，即单体的溶剂，聚合物的沉淀剂。

- 良溶剂，如甲苯，共聚物的链节在甲苯中伸展。

随着交联程度提高，共聚物逐渐固化，聚合物和良溶剂开始相分离。
聚合完成后，抽取去除溶剂，则在聚合物骨架上留下多孔结构。

- 不良溶剂，如脂肪醇，它们是单体的溶剂，聚合物的沉淀剂。

共聚物分子随着聚合反应的进行逐渐卷缩，形成细小的分子圆球。
圆球之间通过分子链相互缠结。

这种大孔型树脂仿佛是由一簇葡萄状小球组成。

一般具有较大的孔径和较小的比表面积。

■其他类型的离子交换树脂

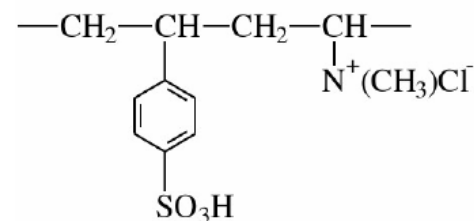
●氧化还原树脂（电子交换树脂）。

能与周围活性物质进行电子交换，发生氧化还原反应。

包括氢醌类，巯基类、吡啶类、二茂铁类、吩噻嗪类等。

●两性树脂

阴、阳离子交换基团连接在同一树脂骨架上。



●螯合树脂（高分子螯合剂）：

螯合功能基团（能对金属离子进行配位）连接到高分子链上。

特别适用于分离重金属、贵金属。

六、离子交换树脂的工作原理

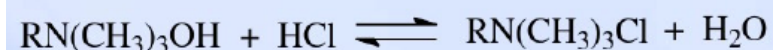
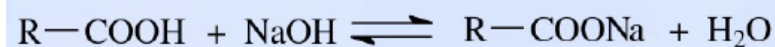
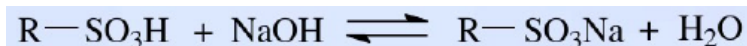
- 功能基为可离子化的基团，与溶液中的离子可进行离子交换：
 - 在一定条件下，树脂上的离子可以交换成另一种离子。
 - 在另一条件下，可以发生逆向反应，可再生。
- 离子交换树脂相当于多元酸和多元碱。

它们可以发生以下三种类型的离子交换反应。

六、离子交换树脂的工作原理

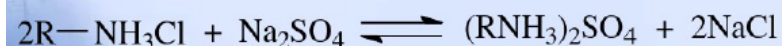
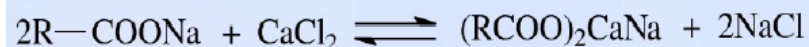
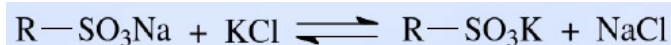
●中和反应

所有的阳离子和阴离子交换树脂



●复分解反应

所有的阳离子和阴离子交换树脂

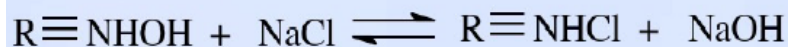
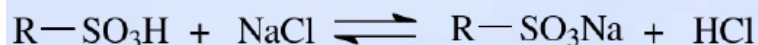


●中性盐分解反应

仅发生在

强酸型阳离子交换树脂和

强碱型阴离子交换树脂



六、离子交换树脂的工作原理

- 上述反应都是平衡可逆的，也是离子交换树脂可以再生的本质。
- 只要控制溶液的pH值、离子浓度和温度等，可使反应逆向进行，达到再生的目的。

七、离子交换树脂的功能与应用

- 离子交换树脂最主要的功能是离子交换功能，此外，它还具有吸附、催化、脱水等功能。
- 吸附树脂的主要功能是吸附功能（比表面积巨大）。

1、水处理

- 水处理是离子交换树脂最基本的用途之一，仍是最大的应用领域。
- 水处理包括水质的软化、水的脱盐和高纯水的制备等。



2、冶金工业

- 离子交换是冶金工业的重要单元操作之一。
离子交换树脂在铀、钍等超铀元素，稀土元素，重金属，轻金属，贵金属和过渡金属等的分离、提纯和回收等方面，都具有十分重要作用。
- 还可以用于选矿：
在矿浆中加入离子交换树脂，可改变矿浆中水的离子组成，使浮选剂更有利于吸附所需要的金属，提高浮选剂的选性和选矿效率。

3、原子能工业

- 离子交换树脂在原子能工业上的应用包括：
核燃料的分离、提纯、精制和回收等方面。
- 利用离子交换树脂制备高纯水，
是核动力用循环、冷却、补给水供应的唯一手段。
- 离子交换树脂也是原子能工业废水去除放射性污染处理的主要方法。

4、海洋资源利用

- 利用离子交换树脂，
可从许多海洋生物（如海带）中提取碘、溴、镁等重要化工原料。
- 在海洋航行和海岛上，
利用离子交换树脂从海水中制取淡水是十分经济和方便的。

5、化学工业

- 离子交换树脂在化学实验和化工生产上，已经与蒸馏、结晶、萃取和过滤一样，成为重要的单元操作。
- 普遍用于多种无机、有机化合物的分类、提纯、浓缩和回收等。
- 离子交换树脂用作化学反应的催化剂，可大大提高催化效率，简化后处理操作，避免设备的腐蚀。
- 可作为高分子试剂，用来制备新的化合物。
- 强酸型阳离子交换树脂强烈吸水，可用作干燥剂。

6、食品工业

- 在制糖、酿酒、烟草、乳品、饮料和调味品等都有广泛的应用。
- 在酒类生产中，
利用离子交换树脂进行酒的脱色、去浑浊，去杂质，提高酒的质量。
- 酒类经离子交换树脂去除铁、铜、锰等离子，可增加储存稳定性。
经处理后的酒，香味纯，透明度高，稳定性可靠。
- 是各类酒类生产中不可缺少的一项工艺步骤。

7、医药卫生

- 离子交换树脂在医药卫生事业中被大量应用。如在药物生产中用于药剂的脱盐、吸附分离、提纯、脱色和中草药有效成分的提取等。
- 离子交换树脂还可作为药剂内服和外敷药剂。

8、环境保护

- 离子交换树脂在废水，废弃的浓缩、处理、分离、回收及分析检测方面都有重要应用，已普遍用于电镀废水，造纸废水，矿冶废水，生活污水，影片洗印废水和工业废气等的治理。
- 如，电镀废水中含有有毒的金属氰化物，如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 等，用抗有机污染力强的聚丙烯酰胺系阴离子交换树脂处理后，可使金属氰化物的含量将至10 ppm以下。

6.4 高吸水性高分子材料

一、概述

- 传统的吸水性材料，如纸、棉、麻、海绵、泡沫塑料等，其吸水能力较差，只有自身重量的约15 ~ 40倍，受到外力作用下，则很容易脱水，保水能力很弱。



一、概述

- 20世纪70年代，美国农业部首先开发出一种高吸水性树脂。
是一种具有强亲水性基团，并具有一定交联度的高分子材料。
并首先应用在农业上的保水材料。
- 不溶于水和有机溶剂，
吸水能力高，可达自身重量的500-2000倍，最高可达约5000倍；
- 吸水后立即溶胀为水凝胶，保水能力高，即使受压也不易挤出；
- 吸收了水的树脂干燥后，吸水能力仍可恢复。



吸水前



吸水后

一、概述

- 高吸水性高分子材料主要是指高吸水性树脂(Super Adsorbent Polymer, **SAP**), 也称为超强吸水剂。
- 是一种含有强的亲水性基团, 并具有一定交联度的功能高分子材料。
- 具有优异的吸水能力和保水能力。

《时代周刊》评出20世纪最伟大的100项发明，其中“尿不湿”榜上有名。

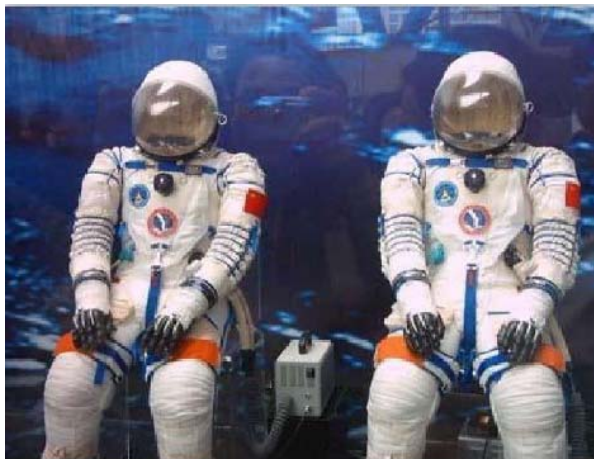


最初是为谁设计的呢？

美国在20世纪60年代初，航天事业崛起，如何解决宇航员排尿问题迫在眉睫，华人唐鑫源成为“尿不湿”的发明人，被誉为美国“太空服之父”。



美国宇航员



“神州”系列上天的航天员



唐鑫源 (1916-2001)
太空服之父，发明了Beta纤维
[耐816摄氏度高温，在氧气中不能燃烧]

二、高吸水性树脂的分类与结构特点

根据材料来源，高吸水性树脂可分为：

●天然高分子改性高吸水性树脂：

- 主要是淀粉、纤维素、甲壳素等改性得到的高吸水性材料。
- 生产成本低，材料来源广泛，吸水能力强，具有生物降解性；
- 机械强度低，热稳定性较差。

●全合成高吸水性树脂：

- 主要有：聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇等水溶性聚合物。
- 结构明确，质量稳定，吸水后的机械强度较高，热稳定性好；
- 成本高，吸水率偏低。

二、高吸水性树脂的分类与结构特点

- 根据材料的外形结构，高吸水性树脂可分为：
粉末型、颗粒型、薄膜型、纤维型等。

二、高吸水性树脂的分类与结构特点

高吸水性树脂的化学结构，具有以下特点：

- 树脂分子中含有强亲水性基团，如羟基、羧基、磺酸基等。

这类高分子都能与水形成氢键，对水有很高的亲和力，与水接触后，可迅速吸收，并被水溶液所溶胀。

吸水后，材料仍能保持固体状态。

- 树脂具有交联型结构。

在与水相互作用时，不被溶解成溶液，以保持其非流动状态。

水被包裹在呈凝胶状的分子网络内部，不易流失和挥发。

二、高吸水性树脂的分类与结构特点

- 树脂内部多具有较高浓度的离子性基团。

体系内较高的离子浓度，在体系内外会形成较高的渗透压。

因此，外部的水有向体系内部扩散的趋势，有利于提高吸水能力。

- 高分子应该有较高的分子量。

分子量增加，吸水后的机械强度增加，吸水能力也可以提高。

三、高吸水性树脂的作用机制

其吸水过程，主要经过以下几个步骤：

- 水与树脂内亲水性基团之间形成氢键，水进入树脂内部使其溶胀，并在树脂溶胀体系与水之间形成一个界面。
- 进入体系内的水，将树脂可解离基团水解离子化，生成的离子，使体系内水溶液的离子浓度提高，从而在体系内外产生渗透压，促使更多的水通过界面进入到体系内部。
- 大量水进入体系内部，高分子不断溶胀，呈被溶解趋势；而高分子交联网络的内聚力，促使体系收缩。当内聚力与渗透压达到平衡时，水不再进入体系，形成类似凝胶状结构。吸收的水呈固化状态，即使在一定外力作用下也不易流失。

四、影响高吸水性树脂性能的因素

●影响树脂吸水性的因素主要有：

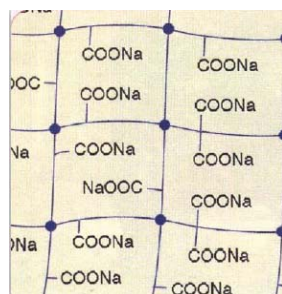
树脂的化学组成、链段结构和外部环境等三方面。

1、树脂化学结构的影响

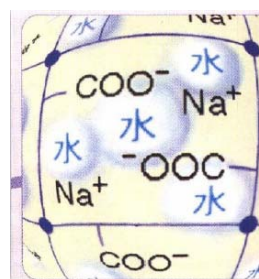
- 首要条件：树脂中含有大量的亲水性基团，如，羧基和羟基等。
- 第二个结构因素：树脂中含有大量可离子化的基团。
在材料内部产生高浓度离子，形成较大的渗透压。
- 通常情况下，树脂中含有上述基团的数目与其吸水能力成正比。

2、树脂链段结构的影响

- 仅有上述两个结构只完成了吸水的要求，还必须解决保水的问题。
- 交联的主要作用：
 - 使树脂在水溶液中，仅能溶胀而不能被溶解；
 - 为保持吸收的水分提供封闭环境，为溶胀后的水凝胶提供一定的机械强度。
- 适度的交联结构。
 - 交联度越高，机械强度越高；
 - 交联度与最大吸水量成反比：过高的交联度会限制溶胀程度。



吸水前



吸水后

3、外部环境的影响

- 外部环境的影响主要是水溶液的组成、环境温度和压力等。
- 水的组成中，最重要的是盐的浓度和酸度：
 - 盐的浓度：影响渗透压。
 - 酸碱度：影响树脂内酸性基团的水解，树脂的稳定性（有些易水解）。
- 环境温度：影响水的表面张力，进而影响保水能力。
- 外界压力：压力增加，对最大吸水量不利。

五、高吸水性树脂的应用

目前高吸水性树脂已成为重要的工业产品，
广泛应用在农、林业、建筑材料、环保、医疗卫生及食品工业等领域。

- **日常生活：**

吸水性抹布、餐巾、手帕、绷带、脱脂棉、插花材料、
婴幼儿尿不湿、宇航员尿巾、女性卫生用品等

- **农、林业：** 保水剂、土壤改良剂

- **医疗卫生材料：** 外用药膏的基材、缓释性药剂、抗血栓材料等

- **工业吸水剂：** 堵水剂、脱水剂等

- **食品工业：** 包装材料、保鲜材料、脱水剂、食品增量剂等

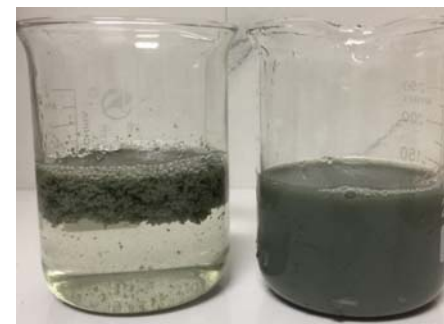


返回

6.5 高分子絮凝剂

一、研究背景

- 随着国民经济的发展，用水量急剧增加，大量工业、生活污水的产生对环境产生了极大污染。人们开发了多种水处理工艺。如，絮凝沉淀法，生化法，离子交换法，吸附法，化学氧化法，电渗析法等。
- 絮凝沉淀法，是指在废水中加入一定量的絮凝剂，使其进行物理化学反应，达到水体净化目的。
- 高分子絮凝剂作为一种低成本的处理方法，在处理各种工业用水与废水、生活用水与废水时，具有促进水质澄清，减少泥渣数量，滤饼便于处理，焚烧灰分少等优点，在废水的一级处理中占有重要地位。



二、高分子絮凝剂的种类和结构特点

- **絮凝**：将溶液中不需要的成分，通过絮状凝集方式去除的过程。
- **絮凝剂**：在此过程中用到的助剂，有时也称为**沉降剂**。
- 絮凝剂有很多品种，其共同特点是：
能够将溶液中的悬浮微粒**聚集联结**形成粗大的絮状团粒或团块。



二、高分子絮凝剂的种类和结构特点

根据原料来源，絮凝剂主要分为：

- 无机高分子絮凝剂
- 微生物絮凝剂
- 有机高分子絮凝剂

1、无机高分子絮凝剂



- 主要包括：聚硫酸铝、聚合硫酸铁等聚铁、聚铝以及一些复合改性的产品，如聚硅铝(铁)、聚磷铝(铁)。
- 相对于传统的无机小分子絮凝剂，如硫酸铝、氯化铁等，无机高分子絮凝剂不仅降低了成本，还提高了功效。
- 这类絮凝剂中，存在大量的多羟基络合离子，以 OH^- 为架桥形成多核络合离子，能强烈吸附胶体微粒，通过黏附、架桥和交联作用，从而使胶体凝聚。还能中和胶体微粒与悬浮表面的电荷，降低zeta电位，破坏胶团的稳定性，使其互相碰撞，形成絮状混凝沉淀。

2、微生物絮凝剂

- 主要有：糖蛋白、多糖、蛋白质、纤维素和DNA等。
- 利用生物技术通过微生物，如细菌、真菌等发酵、抽提和精制而得。
- 可以快速絮凝各种颗粒物质，
具有可生物降解性，无毒，安全可靠，对环境无二次污染等优点。

3、有机高分子絮凝剂

根据来源，可分为：

- 天然有机高分子絮凝剂

淀粉衍生物、纤维素衍生物、甲壳素衍生物、木质素纤维素等

- 人工合成有机高分子絮凝剂

3、有机高分子絮凝剂

从化学结构上，可分为：

- **聚胺型**：低分子量的阳离子型电解质
- **季铵型**：分子量变化范围大，具有较高的阳离子性
- **丙烯酰胺的共聚物**：分子量较高，几十万到几千万的都有，均以乳状或粉状出售，使用上较不方便，但絮凝性能好。



3、有机高分子絮凝剂

根据絮凝剂所带基团能否解离，以及解离后所带离子的电性，可分为：

- 阴离子型
- 阳离子型
- 非离子型
- 两性离子型

■A、阴离子型高分子絮凝剂

- 所含的可电离基团主要有：羧基，磺酸基，磷酸基等。
- 主要的品种有：
聚丙烯酰胺（PAM），聚丙烯酸钠（PAA），聚苯乙烯磺酸钠等。
- 如，聚丙烯酸钠，分子量较高，在水溶液中形成真溶液；
本身带电荷，促使带有不同表面电荷的悬浮离子凝聚；
具有活性吸附性能，使悬浮粒子互相凝聚，形成大块絮凝团。
具有净化、促进沉降和有利过滤等作用。

■B、阳离子型高分子絮凝剂

- 常见的阳离子基团有：季铵盐基、吡啶鎓离子基、喹啉鎓离子基等。

- 主要的品种有：

聚二烯丙基二甲基氯化铵，环氧氯丙烷与胺的反应产物，胺改性聚醚和聚乙烯吡啶等。

■ C、非离子型高分子絮凝剂

- 不带电荷，在水溶液中借助质子化作用，产生暂时性电荷，其凝聚作用是以弱氢键结合，形成的絮状小，且易遭破坏。
- 主要的品种有：非离子型聚丙烯酰胺和聚氧化乙烯（PEO）等

■D、两性离子型高分子絮凝剂

- 兼有阴、阳离子基团的特点，适用范围广，在酸性、碱性介质中均可适用，抗盐性也较好。适合处理不同电荷的污染物。
- 特别对于污泥脱水，不仅有电荷中和，吸附架桥作用，还有分子间的“缠绕”包裹作用，使处理的污泥颗粒粗大，脱水性好。

三、高分子絮凝剂的作用原理

高分子絮凝剂的作用，一般认为有以下三种方式：

1、压缩双电层与电荷中和作用

- 由于水溶液中电离基团的电离、对溶液中离子基团的吸附、介电常数的差异等，分散体系的颗粒表面通常是带电的，并在其周围形成双电层结构。
- 可通过带电的絮凝剂与带相反电荷的微粒作用，使电荷中和，降低微粒的双电层厚度，促使微粒间的相互碰撞。

三、高分子絮凝剂的作用原理

2、吸桥架桥作用

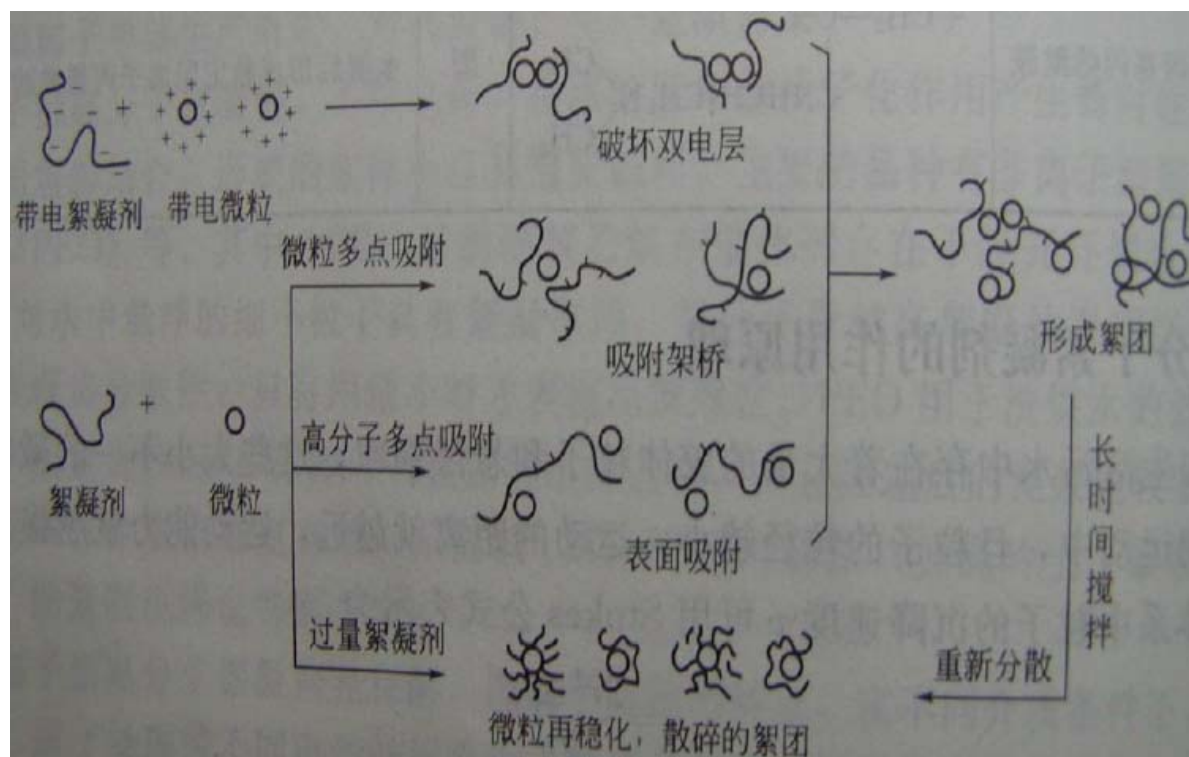
- 一个分散微粒通过离子键、氢键和范德华力，可同时吸附两个以上的高分子链，在分子链间起吸桥架桥作用，由于高分子链包覆，使微粒变大而加速沉降。

三、高分子絮凝剂的作用原理

3、高分子链多点吸附

- 一个高分子链，也可以同时吸附两个以上的微粒，高分子可以在多处与微粒结合一同下降。

- 在以上三种方式的作用下，
高分子链的架桥作用，可以将多个微粒连接在一起，形成絮团，
这个絮团又不断增大，而促进沉淀过程。其作用模型如下所示：



- 如果絮凝剂过量，微粒表面全被高分子覆盖，
没有空位吸附其他起架桥作用的分子链时，
微粒仅在尺寸上增大，高分子链使微粒重新分散，这种作用称为再稳化。

四、影响高分子絮凝剂絮凝效果的因素

影响高分子絮凝剂絮凝效果的因素主要有：

- 悬浮固体的性质
- 悬浮液的性质
- 高分子絮凝剂本身的性质
- 絮凝剂的应用方法

1、分子链结构的影响

高分子絮凝剂的作用原理主要是在微粒间吸架桥，因此，絮凝剂分子量的大小及分布、分子链上所带吸附点的数目、分子链上所带电荷的性质、分子链在溶液中的形态等，对絮凝效果都有很大影响。

1、分子链结构的影响

- 一般来说，分子量越大，分子链越长，所含的有效官能团就越多，对微粒的吸附量就越大，絮凝效果就越好。
- 高分子絮凝剂应该有足够多的吸附点，且有大量的亲水性基团，以有利于分子在溶液中呈伸展状态，捕获更多的微粒。
如, 非离子型的聚丙烯酰胺在水溶液中呈无规线团，絮凝效果就较差。
- 线型结构的有机高分子絮凝剂，其絮凝效果较好；
环状或支链结构的絮凝剂，其絮凝效果较差。

1、分子链结构的影响

- 有机高分子絮凝剂的官能团不同，
其极性、亲水性、电荷的性质及电荷的中和能力都不同，
对胶体颗粒的吸附和反应也不同。
- 对带电颗粒的吸附，高分子链上应有足够多的可电离基团。
但含官能团过多，电荷密度过高，絮凝效果变差，且成本提高。

2、悬浮体系性质的影响

悬浮体系中固体微粒的种类、粒径、电量及其在介质中的含量、介质的酸碱性、悬浮体系的温度等都明显影响到絮凝效果。

- 当微粒表面带有负电荷时，应使用阳离子型或非离子型絮凝剂。
当微粒表面带有正电荷时，应使用阴离子型絮凝剂。
- 非离子型絮凝剂对pH的敏感性不大；
阴离子型絮凝剂，适用于中性至碱性的体系；
阳离子型絮凝剂，适用于酸性至中性的体系。

3、使用方法的影响

- 絮凝剂的用量，搅拌速度和时间，温度等对絮凝效果也有影响。
- 一般情况下，絮凝效果随絮凝剂的用量增大而增大，但有最佳用量。