

离子交换纤维及其应用

周朝華 何炳林

本文根据有关文献阐述了各类离子交换纤维的分离和制备法,并列举了交换量的数据。本文最后部分谈到了离子交换纤维的一般用途。

离子交换现象是1850年英国农业化学家在研究土壤化学性质时发现的。以后天然的离子交换剂就得到了利用,但性能都很低劣,在当时的天然离子交换剂外形都是无定形粒状。英国Permutite公司最早合成硅酸盐,利用它来软化水,它的外形也是无定形粒状。1935年Adams和Holmes^[1]合成了酚醛及磺化酚醛缩聚物,这是英国最初合成的离子交换树脂。由于合成离子交换树脂的研究逐渐深入,不但改进了它的性质,就是在外形上也不断的加以改进,如球状离子交换树脂的出现,还是近年来的事情,最近更出现了离子交换膜、液体离子交换剂;在外形上有板状、管状、纤维状等等离子交换剂。这些独特的形态,各自具有独特的性能,人们就可以根据这种独特外形和独特性能进行各种不同目的使用和科学研究工作。

本文主要介绍关于离子交换纤维方面的工作。离子交换纤维可以分为天然离子交换纤维和合成离子交换纤维两大类。天然离子交换纤维如植物棉,它含有弱酸性官能团,具备阳离子交换的功能,但在应用上并不理想;不论在交换量和稳定性上都很好,所以在实际应用上没有价值,因此合成离子交换纤维得到了发展。如将有活性的酸性官能团或有活性的碱性官能团经过化学处理,再导入棉纤维的纤维分子上,这样就将交换量提高了很多。最初导入活性官能团的目的并不是为了达到离子交换的目的,例如Ford和Holl^[2]将棉纤维进行磷酸化,导入磷酸基团,目的是为了得到耐焰布,但结果发现有离子交换行为;又如Guthrie^[3]曾将棉纤维进行胺化,目的是为了改善染色性能,但结果也发现了有离子交换行为。虽然这些经过化学处理的以棉纤维为基体的离子交换纤维有了良好的离子交换性能,但是这些变性的纤维素分子在酸性水溶液中很容易分解,使用时还有一定的限制,必须在适当的pH值条件下才行之有效。为了避免这个缺点,现在已经对能够具有耐化学药品性能的离子交换纤维进行了研究,这种离子交换纤维是以合成纤维为基体、经过化学处理而得到的。现在已采用的合成纤维基体有聚乙烯醇、丙烯腈-氯乙烯、偏氯乙烯-氯乙烯等共聚体,经化学处理导入不同活性官能团后,就形成各种不同性质的离子交换纤维。根据现在已经了解的情况,可以将离子交换纤维大略分为两大类(见表1)。

表1 离子交换纤维之分类

- | | |
|----|--------------------|
| I | 天然离子交换纤维:植物棉纤维 |
| II | 合成离子交换纤维: |
| | A. 以植物棉为基体经化学处理的 |
| | B. 以合成纤维为基体经化学处理的 |
| | 1. 聚乙烯醇系合成纤维 |
| | 2. 丙烯腈-氯乙烯共聚体合成纤维 |
| | 3. 偏氯乙烯-氯乙烯共聚体合成纤维 |

现就上面分类顺序加以说明各种离子交换纤维的合成方法及主要性能。

天然离子交换纤维——植物棉纤维

植物棉纤维的分子中含有一定量的羧基,因此具有弱酸性阳离子交换性能,但交换量低及在酸硷中不稳定:

合成离子交换纤维

以植物棉为基体经化学处理而得到的

阳离子交换棉纤维(或棉布)

磷酸化棉

(1) 脲素-磷酸法^[2] 先将棉(或棉布)用2%氢氧化钠水溶液处理,然后再浸渍在含有49.6%脲素、18.4%磷酸、32%水的溶液中,浸透后,挤去过量的溶液,在150℃加热30分钟,再用稀盐酸、水洗滌至中性,在空气中干燥,由滴定曲线表示出是二盐基性酸的性质,是中等酸性的阳离子交换纤维,交换量为2.6毫克当量/克。

(2) 脲素-聚磷酸乙烯酯法^[4] 将300克(85%)磷酸和175克脲素混合直到完全溶解,再加入已溶在300毫升水中低粘度的聚乙烯醇100克,混合均匀。将棉(或棉布)浸渍在上述溶液中,经浸透后,挤去过量的溶液,在110℃加热三小时,除去过量的水,再升温至150℃,经一刻钟,此时有氨气逸出,得到的产物是磷酸铵盐,可用稀盐酸酸化,再经水洗滌至中性。

以上两法所得之离子交换棉在相同条件下测得之交换量,由(2)法所得之值比(1)法所得者高四倍。

磺酸乙基($\text{EtO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)化棉(或棉布)^[5]

棉(或棉布)浸在2-氯乙基磺酸钠($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$)与氢氧化钠混合的水溶液中,浸透后,挤去过量的溶剂,加热处理,再经洗滌,即得阳离子交换棉(或棉布),交换量为0.5毫克当量/克。

在氢氧化钠存在时,磺酸乙烯酯^[6]或磺酸乙二酯也同样可以用来制备带有磺酸基强酸性阳离子交换纤维。

弱酸性阳离子交换纤维

(1) 乙酸化棉^[7] 将棉(或棉布)浸在40%一氯乙酸水溶液中,然后挤去过量的溶液,再浸在40%氢氧化钠中丝光化(mercerizing)一小时,经洗滌至中性即得到产物。交换量为0.3毫克当量/克。

(2) 丁二酸半酯化棉^[8] 将棉纤维浸在10%丁二酸酐-干燥吡啶溶液中,在60℃加热26小时。交换量为0.24毫克当量/克。

(3) 氧化法^[9,10] 纤维素的分子中含有脂肪族的羟基很容易被氧化,棉经过氧化剂处理后,可以得到含有羧基阳离子交换棉,在氧化过程中,其含水量及氧化时间对氧化程度都有影响(见下面两个实验结果)。

表2 湿气对氧化程度的影响

| 编号 | 干燥条件 | 含水% | 形成羧基% (重量) |
|----|----------------------------------|---------|---------------|
| 1 | 在苯里去水 | 1.2 | 12.5 |
| 2 | 在 P_2O_5 存在下真空干燥 | 0.1(近似) | 13.2 |
| 3 | 在110℃干燥24小时 | — | 12.1 |
| 4 | 在110℃干燥4小时 | — | 12.2 |
| 5 | 没有干燥 | 3.05 | 13.6 |

后,可以得到含有羧基阳离子交换棉,在氧化过程中,其含水量及氧化时间对氧化程度都有影响(见下面两个实验结果)。

实验一:5克纯洁棉放在500毫升瓶中,通入3克 NO_2 (氧化剂),在23~25℃静放64小时,其结果见表2。

实验二:用10克纯洁棉放在500毫升瓶中;充入7.5克 NO_2 静放,实验结果见表

3.

用氧化法可以得到 4.0 毫克当量/克交换量。

阴离子交换纤维

胺基化棉 (或棉布)^[2] 将棉放在 25 份氢氧化钠、65 份水和 10 份 2-胺基乙基磺酸混合液中浸渍, 浸透后, 挤去过量溶液, 在 100℃ 加热 40 分钟, 然后洗至中性, 干燥, 得到交换量为 0.6 毫克当量/克的阴离子交换棉。

胺基亚胺基化棉^[11] 按上法除了用 2-胺基乙基磺酸外, 并同时加入 2-亚胺基乙基磺酸参加反应, 可以得到交换量为 2.1 毫克当量/克的阴离子交换棉。

季胺氯化棉^[5] 将棉经 10% 2-氯代乙基二胺 $[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl]$ 的水溶液处理后, 再用 25% 氢氧化钠水溶液丝光化, 水洗并干燥后, 再放在含有 10% 碘代甲烷的乙醇溶液中迴流两小时即得产物。

表 3 时间对氧化程度的影响

| 编号 | 时间(小时) | NO ₂ /纤维 (重量比) | 形成羧基% (重量) |
|----|--------|------------------------------|---------------|
| 1 | 2 | 0.75 | 3.0 |
| 2 | 4 | 0.75 | 5.7 |
| 3 | 8 | 0.75 | 9.1 |
| 4 | 15.5 | 0.75 | 10.5 |
| 5 | 52 | 0.75 | 13.7 |

以合成纤维为基体经化学处理得到的

以聚乙烯醇纤维为基体

磺酸型阳离子交换纤维^[12] 经热处理后聚乙烯醇纤维与氯乙醛加热反应, 形成氯代缩醛, 然后在硫化钠存在下用亚硫酸钠进行磺化, 可得到交换量为 4.0 毫克当量/克。

磷酸型离子交换纤维

(1) **三氯氧磷法^[13]** 将维尼龙纤维在无水三氯甲烷或无水吡啶中与三氯氧磷作用, 反应后用水分解过量三氯氧磷, 得到磷酸型阳离子交换纤维, 表示中等酸性, 交换量为 4.3 毫克当量/克。

(2) **脲素-磷酸法或脲素-磷酸胺法^[14]** 将纤维(维尼龙)浸在脲素-磷酸或脲素-磷酸铵溶液中, 浸透后, 挤去过量溶液, 经过加热处理, 得到产物; 交换量为 2.5 毫克当量/克, 比用三氯氧磷法要低得多。

硫酸化法^[15] 将维尼龙纤维浸在脲素-硫酸或脲素-硫酸铵水溶液中, 经加热处理后, 得到交换量为 0.6~1.0 毫克当量/克的磺酸型离子交换纤维。

羧酸型离子交换纤维

(1) **醛酸法^[16]** 经热处理后的聚乙烯醇纤维与 $HOOCCH_2CHO$ 缩合, 形成含有羧基的缩醛, 这种羧酸型离子交换纤维的交换量为 1.5 毫克当量/克。

(2) **丁烯二酸半酯法^[17]** 将维尼龙纤维放在含有丁烯二酸的三氯甲烷溶液中, 经加热处理后, 可得到 1.6 毫克当量/克交换量的离子交换纤维。使用无水丁二酸也可以有效进行反应。

强硷性及弱硷性阴离子交换纤维^[18] 经热处理过的聚乙烯醇纤维与氯乙醛形成缩醛后, 再与甲胺, 二甲胺, 三甲胺, 次乙基二胺等等胺类进行反应, 可得到交换量为 2.7 毫克当量/克的阴离子交换纤维, 此外还可以与氢氧化铵进行反应, 得到弱硷性离子交换纤维; 经过氢氧化铵处理过的维尼龙, 还能改善它的染色性能, 因为维尼龙本身不易染色。用氢氧化铵作胺化剂进行反应是比较困难的, 要在高温及压力下长时间里进行反应方可, 而且交换量低, 为 1.2~1.5 毫克当量/克, 在进行胺化时需用的催化剂一般有 NaI 或 $(NH_4)_2SO_4$, 但用 NaI 作催化剂, 会对纤维的伸张强度引起损伤, 往往比没有经过化学处理的纤维伸张强度低很多, 而用硫酸铵作催化

剂虽然也有损伤纤维的伸张强度,但不太显著。

两性离子交换纤维^[19] 用氯乙醛与经热处理过的聚乙烯醇纤维反应,生成的缩醛再进行适当程度的磷酸化,然后再进行胺化,这样就可以得到阳离子交换量为1.7毫克当量/克,阴离子交换量为0.8毫克当量/克。

以丙烯酸-氯乙烯共聚体纤维为基体

羧酸型阳离子交换纤维^[20] 将上述纤维在硷液中煮沸水解,纤维交换量的大小随共聚体的组成而异,大体要得到5.0毫克当量/克,交换量是很容易的事。

阴离子交换纤维^[21] 纤维与各种胺进行胺化,可得到2.5毫克当量/克交换量的离子交换纤维。

两性离子交换纤维^[22]

按上述两法,进行适当反应,可得到两性离子交换纤维,测得的交换量也是随纤维组成而异,大体可得到阳离子交换量为5.0毫克当量/克,阴离子交换量为2.0毫克当量/克。

以偏氯乙烯-氯乙烯共聚体为基体^[23]

与各种胺进行胺化反应,得到阴离子交换纤维,交换量在2.0毫克当量/克左右。

离子交换纤维之特点与应用

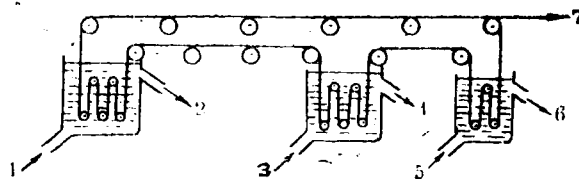
离子交换纤维(或布)及其他交换体之特点:1.表面积大,因而交换速度大;2.可作工业上过滤材料使用;3.有韧性和挠曲性,并可连续进行离子交换;4.合成离子交换棉在酸硷水溶液中不稳定,易于分解受到破坏,因而强度低,以合成纤维为基体的离子交换纤维,能耐酸硷,可安心使用。

离子交换纤维已经在实验室里应用,比较用得多的为布和纸型离子交换纤维,它在工业上已有被应用。

现简单介绍如下的几个用途:

1. 用磷酸化所得到的磷酸型离子交换布,在实验室分离纯度高的蛋白质已经成功^[24]。一般用化学方法分离蛋白质时,都是加入矿物酸或硷调节pH值,用这种方法得到的蛋白质灰份增加,若用离子交换方法就可以减少灰份。在分离蛋白质时,若用粒状离子交换树脂,蛋白质沉淀就会和离子交换树脂混在一起,难以分开;若用离子交换布来分离蛋白质就不会有这困难。

2. 稀薄CuSO₄溶液可用离子交换布连续浓缩,现在已在实验室进行得到成功^[25](参看下图)。



1—稀CuSO₄溶液入口; 2—废液出口; 3—H₂SO₄入口; 4—浓缩CuSO₄溶液出口; 5—洗涤水入口; 6—废水出口; 7—离子交换布运转方向

3. 同样可以应用阳离子交换布连续操作,进行将海水中的Na⁺或浓食盐水中的Na⁺进行浓缩^[26]。

4. 用离子交换纤维作成的滤纸可有效地作纸上色层分析^[27],如磷酸型阳离子交换滤纸具有2.04毫克当量/克交换量,使用这种滤纸可以用来分析某些阳离子,特别是对Fe, Cu, Ni有特效。实验方法采用1厘米宽、20厘米长的滤纸,将含有混合金属盐溶液倒在上端滤纸之一端,

依赖溶液慢慢扩散达到全滤纸,使其在空气中干燥;由于金属离子与离子交换滤纸进行交换速度不一样,这样就有前后,因此就达到色层分析的目的。干燥后,由于金属离子具有特有的颜色,如是在纸上显示出各种不同颜色区域。所用的溶液中金属离子的浓度不能超过离子交换纤维滤纸所具有的交换能力,否则达不到分析目的。

5. 用合成纤维纺织成的布作基体,经过化学处理后得到的离子交换布可利用来作离子交换膜使用^[23],并且在物理、化学性能都很良好,已经试制成功的有磷酸型,弱硷型,强硷型等离子交换膜。磷酸型性能测定结果如下:磷酸型离子交换布(在水中充分浸透)当0.6毫米厚时,对钾离子的膜中输率(条件是当膜两边的氯化钾浓度为0.1N及0.2N时)为0.96~0.98,比电导(0.1N KCl)是 $4.0 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ 欧姆⁻¹厘米⁻¹,在湿润时之伸张强度为2600磅/吋²,爆破强度为70磅/吋²以上,并且对10%盐酸,10%硫酸,10%氢氧化钠,10%氢氧化铵,10%氯化钾,2%氯化钠,2%亚硫酸氢钠,2%次氯酸钠等,在室温浸泡180小时,在50℃浸泡45小时,浸泡结果,只有在2%次氯酸钠浸泡的布交换容量及强度有些改变变低。总之,化学药品对这些布的交换容量,强度的影响是令人满意的。此外,这些布在干燥情况下有良好的柔韧性和可挠折性。

在十多年前,由于没有发现离子交换纤维有价值的应用,未曾被认为是有发展前途的;近年来,由于不断地研究,发现它有很多重要的使用价值,因此在这新的领域中,它将有发展的前途。

参 考 文 献

- [1] Adams, E. A. and Holmes, E. L., *J. Soc. Chem. Ind.*, **54** (1935), 17.
- [2] Ford, F. M. and Hall, W. P., *U.S.P.*, 2,482,755 (1949).
- [3] Guthrie, J. D., *Text. Res. J.*, **17** (1947), 625.
- [4] Daul, G. C., Reid, J. D. and Reinhardt, R. M., *Ind. Eng. Chem.*, **46** (1954), 1042.
- [5] Hoffpauir, C. L. and Guthrie, J. D., *Text. Res. J.*, **20** (1950), 617.
- [6] Guthrie, J. D., *Ind. Eng. Chem.*, **44** (1952), 2187.
- [7] Reid, J. D. and Daul, G. C., *Text. Res. J.*, **17** (1947), 554.
- [8] McIntire, F. C. and Schenck, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948), 1193.
- [9] Unruh, C. C. and Kenyon, W. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942), 127.
- [10] Yackel, E. C. and Kenyon, W. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942), 121.
- [11] Drake, G. L. and Guthrie, J. D., *U.S.P.*, 2,656,241 (1953).
- [12] 本里,江川,野白:工化(日) **59** (1956), 109.
- [13] 本里,江川前垣,国武:工化(日) **59** (1956), 479.
- [14~17] 本里,江川:(未发表).
- [18] 本里,江川,长田,中西:工化(日) **60** (1957), 472.
- [19~23] 本里,江川:(未发表).
- [24] Hoffpauir, C. L. and Guthrie, J. D., *J. Biol. Chem.*, **178** (1949), 208.
- [25] Selke, W. A., *Ind. Eng. Chem.*, **47** (1955), 347.
- [26] 本里,江川,田村:日化第9年会(1956)讲演.
- [27] Wells, R. A. and Kember, N. F., *Nature*, **175** (1955), 512.
- [28] 本里,江川:工化(日) **61** (1958), 783.