

FUNCTIONAL POLYMER

功能聚合物

晏欣 余红伟 魏徵 编著



化学工业出版社

FUNCTIONAL POLYMER

功能聚合物

晏欣 余红伟 魏徵 编著



化学工业出版社

功能聚合物是聚合物学科的一个重要分支,它主要研究各种功能聚合物的制备、结构、表征、功能和应用。本书是在参阅大量国内外公开发布文献的基础上编写而成的,比较系统地介绍了许多功能聚合物的基础理论知识、发展概况和研究进展。全书分为两篇,共10章,第1~4章分别论述化学功能聚合物中的离子交换树脂、螯合树脂、大环和冠醚聚合物以及印迹聚合物;第5~10章分别论述物理功能聚合物中的导电聚合物、压电和热电聚合物、感光聚合物、光致变色聚合物、聚合物阻尼材料以及聚合物吸声材料。

本书可供从事功能聚合物材料研究和开发的科技人员阅读,也可作为大学高分子材料与工程专业学生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

功能聚合物/晏欣,余红伟,魏徵编著. —北京:
化学工业出版社, 2013. 7
ISBN 978-7-122-17368-3

I. ①功… II. ①晏…②余…③魏… III. ①功能-
聚合物 IV. ①TQ31

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第100589号

责任编辑:杜进祥
责任校对:宋 玮

文字编辑:刘砚哲
装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张14 $\frac{1}{4}$ 字数362千字 2013年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究



前 言

功能聚合物是聚合物科学的重要分支，自 1935 年，英国 Adams 和 Holmes 首次合成出酚醛系离子交换树脂，开创了功能聚合物学科以来，功能聚合物学科得到了飞速的发展，各种功能聚合物层出不穷，并得到了广泛的应用。要在有限的篇幅内论述清楚功能聚合物的各个方面是十分困难的，因此，本书仅对部分化学和物理功能聚合物进行论述，重点介绍功能聚合物的基础理论、发展概况和研究进展，对一些功能聚合物的研究成果尽量加以系统地归纳和总结，以便读者能够很好地理解和掌握。本书采用的资料主要是在国内外期刊杂志公开发表的功能聚合物综述论文、研究论文、公开的专利说明书以及出版的教材和专著，它们反映了功能聚合物的发展方向和研究进展。在本书的编写过程中，较为详细地引用了大量研究论文和专利说明书的研究成果，也参阅了有关的专著，在此，向这些作者表示深深的谢意！

本书分两篇共十章论述化学和物理功能聚合物。第一篇化学功能聚合物分四章，介绍的离子交换树脂、螯合树脂、大环和冠醚聚合物以及印迹聚合物；第二篇分六章，介绍电功能聚合物、光功能聚合物和声功能聚合物，其中包括导电聚合物、压电和热电聚合物、感光聚合物、光致变色聚合物、聚合物阻尼材料以及聚合物吸声材料。第 1 章主要介绍了离子交换树脂的分类、命名、制备方法、性质与应用；第 2 章全面和系统地介绍了十二种螯合树脂的制备、性能与应用；第 3 章介绍了在主-客体化学中具有十分重要作用的杯吡咯、杯芳烃、卟啉和冠醚聚合物，重点论述这些聚合物的制备方法、性质和应用；第 4 章介绍了在分子和离子识别、萃取、富集、分离和分析上具有广泛应用的分子印迹和离子印迹聚合物，简述了分子印迹聚合物的制备原理、制备方法和应用，系统地归纳和总结了文献报道的离子印迹聚合物的制备、性质与应用；第 5 章首先论述了导电聚合物的发展历史和基本原理，然后较为全面地介绍 6 类共轭导电聚合物的制备方法，并介绍了导电聚合物的性质与应用；第 6 章主要论述了压电和热电的基本原理以及压电和热电聚合物的类型、制备方法、性质与应用；第 7 章首先论述了光化学基本原理，然后介绍了感光聚合物的类型以及几类感光聚合物的制备方法和应用；第 8 章首先论述了光致变色基本原理和

常见的有机光致变色化合物，然后全面地归纳和总结了文献报道的几类光致变色聚合物；第9章首先论述了聚合物阻尼的基本原理以及聚合物阻尼材料的分子设计方法，然后全面地归纳和总结了文献报道的几类聚合物阻尼材料；第10章首先论述了吸声材料的类型以及吸声机理，然后全面地归纳和总结了文献报道的几类聚合物吸声材料。

本书由晏欣、余红伟、魏徵编写，其中第1~5章和第7~9章由晏欣编写，第10章由余红伟编写，第6章由魏徵编写，全书由晏欣统稿。在编写过程中，海军工程大学王源升教授和孔小东教授以及化学工业出版社提出了许多重要的建议，王源升教授还在百忙中审阅了本书稿，海军工程大学研究生教材建设基金对本书的出版给予了资助，在此一并表示感谢！

功能聚合物涉及众多的领域，需要化学、物理、电子信息、生物医学等多方面的知识。由于作者的水平和能力的限制，书中难免会有不当之处，敬请读者批评指正。

编者

2013年3月于海军工程大学



目 录

第一篇 化学功能聚合物

第 1 章 离子交换树脂	2
1.1 离子交换树脂的组成、分类和命名	2
1.1.1 离子交换树脂的组成	2
1.1.2 离子交换树脂的分类	2
1.1.3 离子交换树脂的命名	4
1.2 离子交换树脂制备	4
1.2.1 强酸性阳离子交换树脂的制备	4
1.2.2 弱酸性阳离子交换树脂的制备	5
1.2.3 强碱性阴离子交换树脂的制备	6
1.2.4 弱碱性阴离子交换树脂的制备	8
1.2.5 两性离子交换树脂的制备	10
1.3 离子交换树脂的物理性能	11
1.3.1 离子交换树脂的外观、密度和粒度	11
1.3.2 离子交换树脂的含水量	12
1.3.3 离子交换树脂的力学性能	12
1.3.4 离子交换树脂的热稳定性	12
1.3.5 大孔型离子交换树脂的孔结构	13
1.4 离子交换树脂的化学性能和功能	13
1.4.1 离子交换树脂的交换反应	13
1.4.2 离子交换树脂的酸碱性	14
1.4.3 离子交换的选择性	14
1.4.4 离子交换树脂的交换容量	15
1.5 离子交换树脂的应用	15
1.5.1 在水处理上应用	15
1.5.2 在湿法冶金上应用	15
1.5.3 在食品和医药工业上的应用	16
1.5.4 用作有机合成的催化剂	16
1.5.5 其它应用	16
参考文献	16
第 2 章 螯合树脂	19

2.1	氨基羧酸型整合树脂	19
2.1.1	通过氯球的反应制备	20
2.1.2	通过白球的反应制备	20
2.1.3	通过丙烯酸系弱碱性阴离子交换树脂的反应制备	20
2.1.4	通过 GMA 树脂的反应制备	21
2.1.5	其它制备方法	21
2.2	脲型整合树脂	22
2.2.1	通过氯球的反应制备	22
2.2.2	通过交联丙烯脲与羟胺反应制备	22
2.2.3	通过 GMA 树脂的反应制备	22
2.2.4	其它制备方法	23
2.3	羟基喹啉型整合树脂	23
2.3.1	通过含 8-羟基喹啉基烯类单体的均聚或共聚制备	23
2.3.2	通过 8-HQ 的缩合或共缩合制备	23
2.3.3	通过聚合物反应制备	24
2.4	Schiff 碱型整合树脂	26
2.4.1	通过多元胺和多元醛的直接缩合制备	26
2.4.2	通过含 Schiff 碱基的酚醛缩合制备	27
2.4.3	通过聚合物的反应制备	27
2.5	多胺型整合树脂	29
2.5.1	通过多乙烯多胺缩合反应制备	30
2.5.2	通过聚合物反应制备	30
2.5.3	胍基和氨基胍整合树脂的制备	31
2.6	杂环型整合树脂	32
2.6.1	吡啶型整合树脂	32
2.6.2	噻唑型整合树脂	34
2.6.3	三唑型整合树脂	35
2.6.4	咪唑型整合树脂	36
2.7	β -二酮型整合树脂	37
2.7.1	通过单体聚合制备	37
2.7.2	通过聚合物反应制备	38
2.8	醇胺型和多羟基型整合树脂	39
2.8.1	醇胺型整合树脂	39
2.8.2	葡萄糖胺型整合树脂	40
2.8.3	其它多羟基型整合树脂	41
2.9	酰胺型整合树脂	41
2.9.1	通过单体聚合制备	42
2.9.2	通过聚合物反应制备	42
2.10	水杨酸型整合树脂	44
2.10.1	通过水杨酸直接缩合制备	44
2.10.2	通过聚合物反应制备	45
2.11	含硫整合树脂	45

2.11.1	巯基树脂	46
2.11.2	硫脲树脂	47
2.11.3	二硫代氨基甲酸盐树脂	50
2.12	氨基磷酸型螯合树脂	52
2.12.1	通过氯球的反应制备	52
2.12.2	通过白球的反应制备	52
2.12.3	通过其它聚合物的反应制备	52
	参考文献	53

第3章 大环和冠醚聚合物 61

3.1	大环聚合物	61
3.1.1	杯吡咯大环聚合物	61
3.1.2	杯芳烃大环聚合物	63
3.1.3	卟啉聚合物	71
3.2	冠醚聚合物	73
3.2.1	苯并冠醚和二苯并冠醚及其衍生物的合成	73
3.2.2	苯并冠醚聚合物	74
3.2.3	二苯并冠醚聚合物	77
3.2.4	烷基冠醚聚合物	80
3.2.5	杂冠醚聚合物	81
	参考文献	85

第4章 印迹聚合物 92

4.1	分子印迹聚合物	92
4.1.1	分子印迹聚合物的制备原理	92
4.1.2	分子印迹聚合物的制备方法	93
4.1.3	分子印迹聚合物的应用	94
4.2	离子印迹聚合物	95
4.2.1	离子印迹聚合物的制备方法	96
4.2.2	离子印迹聚合物及其应用	96
	参考文献	100

第二篇 物理功能聚合物

第5章 导电聚合物 108

5.1	导电聚合物的发展概况	108
5.2	导电聚合物的基本概念	108
5.2.1	物质导电性的表征	108
5.2.2	聚合物的导电特点	109
5.2.3	导电聚合物的种类	109
5.3	共轭聚合物的电子导电	109

5.3.1	共轭体系的导电机理	109
5.3.2	共轭聚合物的掺杂及导电性	111
5.4	共轭导电聚合物的制备	112
5.4.1	聚乙炔及取代聚乙炔的制备	112
5.4.2	聚吡咯及取代聚吡咯的制备	113
5.4.3	聚噻吩及取代聚噻吩的制备	115
5.4.4	聚亚苯基及其衍生物的制备	117
5.4.5	聚亚苯基亚乙烯及其衍生物的制备	119
5.4.6	聚苯胺及其衍生物的制备	122
5.5	共轭聚合物的性质与应用	123
5.5.1	共轭聚合物的性质	123
5.5.2	共轭聚合物的应用	125
	参考文献	129

第6章 压电和热电聚合物 135

6.1	压电性和热电性	135
6.1.1	压电现象	135
6.1.2	热电现象	135
6.2	压电和热电聚合物	136
6.2.1	非孔极性聚合物压电和热电膜	136
6.2.2	空洞结构聚合物压电膜	137
6.2.3	软硬聚合物复合压电膜	138
6.3	压电和热电聚合物的应用	139
	参考文献	140

第7章 感光聚合物 142

7.1	光化学基本原理	142
7.1.1	光的吸收	142
7.1.2	分子的光活化	144
7.2	感光聚合物的类型及感光性能	146
7.2.1	感光聚合物的类型	146
7.2.2	感光聚合物的感光性能	146
7.3	重要的感光聚合物	147
7.3.1	肉桂型感光聚合物	148
7.3.2	查尔酮型感光聚合物	151
7.3.3	苯乙烯基吡啶型感光聚合物	152
7.3.4	马来酰亚胺型感光聚合物	154
7.3.5	叠氮型感光聚合物	156
7.3.6	重氮型感光聚合物	157
7.3.7	含其它感光基团的感光聚合物	159
	参考文献	159

第 8 章 光致变色聚合物	165
8.1 光致变色性和光致变色有机化合物	165
8.1.1 光致变色性	165
8.1.2 光致变色有机化合物	165
8.2 光致变色聚合物	168
8.2.1 光致变色偶氮苯聚合物	168
8.2.2 光致变色螺吡喃和螺噁嗪聚合物	170
8.2.3 光致变色俘精酰亚胺和二芳基乙烯聚合物	173
8.2.4 其它光致变色聚合物	175
8.2.5 光致变色聚合物的应用	178
参考文献	179
第 9 章 聚合物阻尼材料	185
9.1 聚合物阻尼机理以及阻尼性能的测试和评价方法	185
9.1.1 聚合物阻尼机理	185
9.1.2 聚合物阻尼性能的测定方法与定量评价	187
9.2 聚合物阻尼材料的分子设计原理和方法	187
9.3 聚合物阻尼材料	189
9.3.1 共聚物阻尼材料	189
9.3.2 机械共混物阻尼材料	191
9.3.3 IPN 阻尼材料	192
参考文献	197
第 10 章 聚合物吸声材料	201
10.1 吸声材料的类型及吸声机理	201
10.1.1 吸声材料的类型	201
10.1.2 吸声材料的吸声机理	202
10.2 聚合物吸声材料	205
10.2.1 多孔性聚合物吸声材料	205
10.2.2 聚合物颗粒吸声材料	208
10.2.3 非泡型聚合物吸声材料	211
10.2.4 其它聚合物吸声材料	213
参考文献	213

化学功能聚合物



功能聚合物材料是指对外部刺激能够通过物理、化学和生物方式作出响应的聚合物材料。功能聚合物材料从组成和结构上可以分为结构型和复合型两大类。结构型功能聚合物材料是指在聚合物骨架上具有特定功能基团的材料，这种材料所表现的特定功能是由聚合物本身所决定的，构成结构型功能聚合物材料中的聚合物叫功能聚合物或功能高分子。而复合型功能聚合物材料，是指以普通聚合物为基体或载体，与具有某些特定功能（如导电、导磁、光敏等）的其它物质进行复合而制得的功能聚合物材料，这种材料的功能不是由聚合物本身所提供的，聚合物仅起承载、支撑和提供性能的作用，因此，此类功能材料不在本书的讨论之列。

功能聚合物按照其对不同外场的响应，可分为化学功能聚合物、物理功能聚合物、生物医学功能聚合物、敏感和智能聚合物等。本书分两篇介绍化学功能聚合物和物理功能聚合物。

化学功能聚合物包括离子交换树脂、螯合型吸附树脂（螯合树脂）、聚合物试剂、聚合物催化剂等。第一篇分四章，介绍化学功能聚合物中的离子交换树脂、螯合树脂、大环和冠醚聚合物以及印迹聚合物。

第 1 章 离子交换树脂

离子交换树脂是具有离子交换功能聚合物的总称，属于化学功能聚合物。它是一类带有可离子化基团的三维网状聚合物，由不溶不熔性的骨架和结合在骨架上的功能基团及其所带的反号可交换离子三部分所组成^[1,2]。

离子交换是化学反应的一种形式。离子交换树脂的发展最早可追溯到 1935 年，英国 B. A. Adams 和 E. L. Holmes 首次合成出酚醛系离子交换树脂和发现了酚醛树脂和苯胺甲醛树脂的离子交换功能^[1]，从而开创了离子交换树脂领域，也开创了功能聚合物领域。1944 年，G. F. D'Alenio 合成了磺化苯乙烯-二乙烯苯共聚物离子交换树脂及交联聚丙烯酸树脂，奠定了现代离子交换树脂的基础^[2]。第二次世界大战后，Dow 化学公司 W. C. Bauman 等人开发了苯乙烯系磺酸型强酸性离子交换树脂并实现了工业化生产^[3]，而 Rohm & Hass 公司的 R. Kunin 和 R. E. Barry 则研制了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^[4]。20 世纪 60 年代，离子交换树脂的发展又取得了重要突破，Rohm & Hass 公司合成了一系列物理结构和过去完全不同的大孔结构离子交换树脂，这类树脂除具有普通离子交换树脂的交换基团外，同时还有像无机和碳质吸附剂那样的大孔型毛细孔结构，使离子交换树脂兼具了离子交换和吸附双重功能，为离子交换树脂的广泛应用开辟了新领域，也导致了吸附树脂的诞生。

我国的离子交换树脂的研究和工业化生产起步较晚，始于 20 世纪 50 年代末期，南开大学何炳林院士分别于 1958 年和 1959 年研制出凝胶性和大孔型聚苯乙烯系交换树脂^[5]，并在核工业和制药工业中首先获得应用。从此，我国离子交换树脂无论在合成技术、种类规格和理论研究方面，还是在工业化生产和应用等方面，都得到了飞速的发展。下面就离子交换树脂的分类、命名、制备、交换和再生原理、性能、应用以及新型离子交换树脂进行介绍。

1.1 离子交换树脂的组成、分类和命名

1.1.1 离子交换树脂的组成

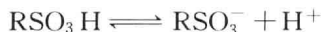
离子交换树脂是一类带有可离子化基团的三维网状聚合物，它有三维空间结构的网络骨架、骨架上连接的可离子化的功能基团和功能基团上吸附的可交换的离子所组成（如图 1-1 所示）。其外形一般为颗粒状，粒径一般为 0.3~1.2mm。

1.1.2 离子交换树脂的分类

根据所带离子化基团的不同，离子交换树脂可分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和两性离子交换树脂；阳离子交换树脂又可分为强酸性和弱酸性阳离子交换树脂；阴离子交换树脂又可分为强碱性和弱碱性阴离子交换树脂。

① 强酸性阳离子交换树脂。带有强酸性基团如—SO₃H，能解离出阳离子并能与外来阳

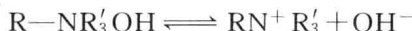
离子进行交换的树脂。它相当于聚合物多元强酸，其酸性与硫酸、盐酸相近，在碱性、中性甚至酸性溶液中都可解离。在水溶液中发生如下解离：



② 弱酸性阳离子交换树脂。带有一COOH、—PO(OH)₂、—OH等弱酸性基团的离子交换树脂，相当于聚合物多元弱酸，其中以含—COOH基团弱酸性阳离子交换树脂的用途最广。这种离子交换树脂只能在水中或碱性溶液中解离，显示交换功能。R—COOH在水中解离：



③ 强碱性阴离子交换树脂。能解离出阴离子并能与外来阴离子进行交换的树脂称为阴离子交换树脂。交换基团是季铵碱、季磷碱、季铈碱的阴离子交换树脂为强碱性阴离子交换树脂，它们相当于聚合物多元强碱，其中以季铵碱型最为常用，它在水中离解：



习惯地，把带三甲胺基的季铵碱型阴离子交换树脂称为Ⅰ型树脂，把带二甲基羟乙基胺基 [—N(CH₃)₂CH₂CH₂OH] 的季铵碱型阴离子交换树脂称为Ⅱ型树脂。这类树脂碱性强，可以在中性、酸性，甚至碱性中解离进行交换反应。

④ 弱碱性阴离子交换树脂。交换基团为—NH₂、—NHR'、—NR'₂等弱碱性的阴离子交换树脂，相当于聚合物多元弱碱。R—NH₂在水中解离：



⑤ 两性离子交换树脂。同时具有阳离子和阴离子交换基团的交换树脂。其中蛇-笼树脂为有意义的两性离子交换树脂，不同之处在于交换基团互相中和成盐，无需反号离子。处理水时，盐吸附到树脂上，可用水再生，无需酸碱再生。

按离子交换树脂物理结构的不同，离子交换树脂可分为凝胶型、大孔型和载体型离子交换树脂（如图1-2所示）。

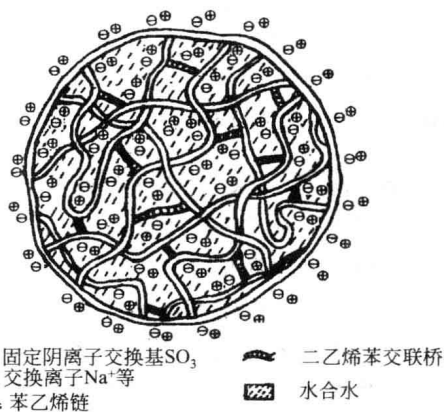


图 1-1 阳离子交换树脂组成

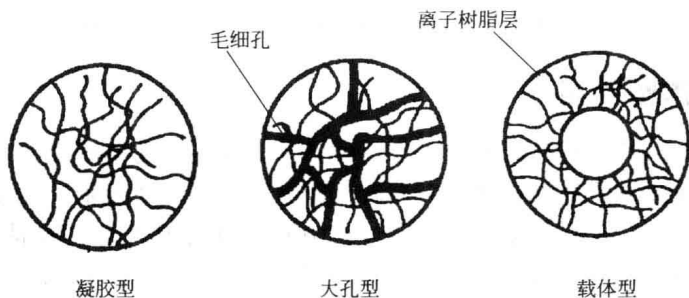


图 1-2 离子交换树脂颗粒的结构

① 凝胶型离子交换树脂。树脂颗粒外观透明、内部无毛细孔结构、具有均相聚合物凝胶结构的离子交换树脂。它在水中会溶胀呈现链间隙孔；在无水下，链紧缩，在干燥条件下或油类中将丧失离子交换功能。制备凝胶型离子交换树脂母粒一般采用无致孔剂下的单体悬浮聚合制备。

② 大孔型离子交换树脂。树脂颗粒外观不透明、表面粗糙、比表面积大、内部存在几

纳米到几百纳米的毛细孔结构、为非均相凝胶结构、可在非水体系中起离子交换和吸附作用的离子交换树脂。制备大孔型离子交换树脂母粒一般采用在致孔剂下的单体悬浮聚合制备。

③ 载体型离子交换树脂。离子交换树脂包覆在硅胶或玻璃珠等表面上所制成的离子交换树脂。其主要用作液相色谱的固定相。

1.1.3 离子交换树脂的命名

按国家标准 GB/T 1631—2008《离子交换树脂命名系统和基本规范》，离子交换树脂的全名由基本名称和单项组组成。

离子交换树脂的基本名称为离子交换树脂。属酸性的，在基本名称前加“阳”字；属碱性的，在基本名称前加“阴”字。单项组包括 6 个字符组。字符组 1：离子交换树脂的形态分凝胶型和大孔型两种。对于大孔型树脂，则在全名称前加“D”以示区别；字符组 2：以数字代表产品的官能团的分类。官能团的分类和代号见表 1-1；字符组 3：以数字代表骨架的分类。骨架的分类和代号见表 1-2；字符组 4：顺序号，用以区别基团和交联度的差异；字符组 5 和字符组 6 分别为不同床型应用的树脂代号和特殊用途树脂代号。例如：D113 树脂是大孔型弱酸型丙烯酸系阳离子交换树脂；而 001×10 树脂则是指交联度为 10% 的强酸型苯乙烯系阳离子交换树脂；老字号 717 树脂相当于命名规定中的 201 树脂；724 树脂相当于命名规定中的 110 树脂等。

表 1-1 字符组 2 中产品官能团的分类所用的代号

数字代号	名称	官能团	数字代号	名称	官能团
0	强酸	磺酸基等	4	螯合	胺酸基等
1	弱酸	羧酸基、磷酸基等	5	两性	强碱-弱酸、弱碱-弱酸
2	强碱	季铵基等	6	氧化还原	硫醇基、对苯二酚基等
3	弱碱	伯、仲、叔胺基等			

表 1-2 字符组 3 代表产品的骨架分类所用的代号

数值代号	骨架名称	数值代号	骨架名称
0	苯乙烯系	4	乙烯吡啶系
1	丙烯酸系	5	脲醛系
2	酚醛系	6	氯乙烯系
3	环氧系		

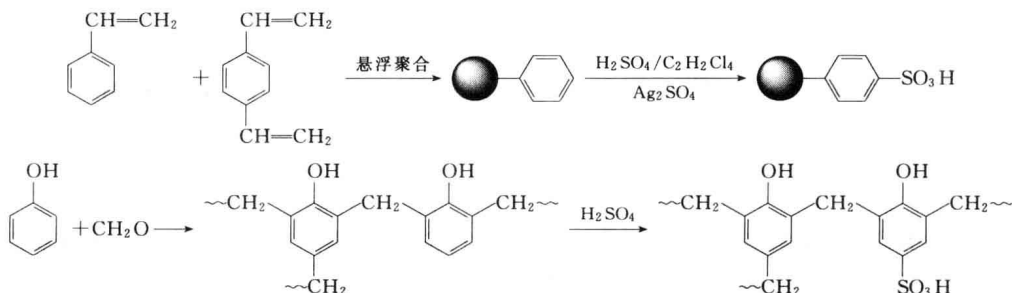
1.2 离子交换树脂制备

离子交换树脂的制备主要有两种方法，一种是带有功能基的单体聚合，另一种是先制备聚合物，然后通过聚合物的基团转化反应在大分子骨架上引入功能基。凝胶型和大孔型离子交换树脂制备的主要差异是后者在悬浮聚合过程中使用致孔剂以及交联剂单体的用量较高。制备大孔树脂常用的致孔剂包括：聚合物的良溶剂（溶胀剂）、聚合物的非良溶剂（即单体的溶剂、聚合物的沉淀剂）、线性聚合物溶液和无机微粒（如碳酸钙微粒）等。一般来说，由非良溶剂致孔的大孔型树脂比良溶剂致孔的大孔型树脂有较大的孔径和较小的比表面积，而由线性聚合物溶液和无机微粒致孔的大孔树脂具有更大的孔径。

1.2.1 强酸性阳离子交换树脂的制备

强酸型阳离子交换树脂一般是以—SO₃H 为交换基团的、聚苯乙烯和酚醛树脂为骨架的离子交换树脂。已商品化的强酸型阳离子交换树脂包括：Amberlite PPC11Na（凝胶型）和

FPC22H (大孔型)、Amberjet 1200H (均粒凝胶型) 和 2000H (均粒大孔型)、Dowex Marathon C (凝胶型) 和 MSC (大孔型)、001、D001 等。强酸性阳离子交换树脂一般先采用苯乙烯和二乙烯基苯 (DVB) 悬浮共聚或酚醛缩合制备聚合物骨架, 然后再进行磺化得到。相关的反应式为:



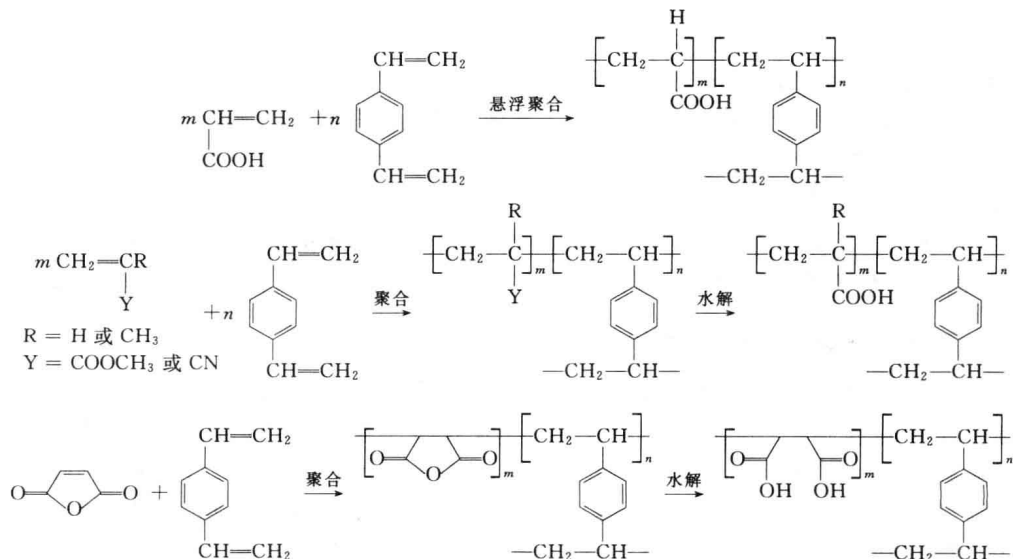
[制备实例] 苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂

将 1g 过氧化苯甲酰 (BPO) 溶于 80g 苯乙烯与 20g 纯度为 50% 的 DVB 的混合单体中。搅拌下加入到含有 5g 明胶的 500mL 去离子水中, 分散至所预计的粒度。从 70℃ 逐步升温至 95℃, 反应 8~10h, 得球状共聚物。过滤、水洗后于 100~120℃ 下烘干, 即可得到交联聚苯乙烯“白球”。

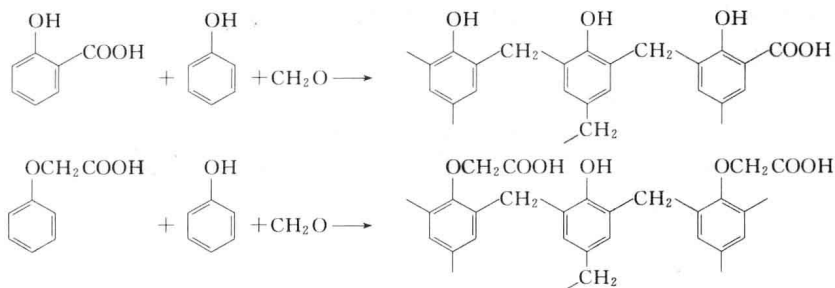
将 100g 干燥球状共聚物“白球”置于二氯乙烷中溶胀。加入 500g 98% 的浓硫酸, 于 95~100℃ 下加热磺化 5~10h。反应结束后, 蒸去溶剂, 过剩的硫酸用水慢慢洗去。然后用氢氧化钠处理, 使之转换成 Na 型树脂, 即为苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂成品。这种树脂的交换容量约为 5mmol/g。

1.2.2 弱酸性阳离子交换树脂的制备

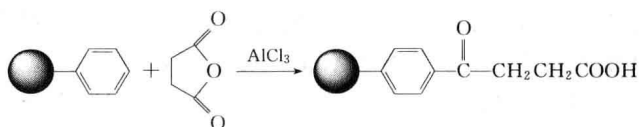
弱酸性阳离子交换树脂大多是指含—COOH 交换基团的树脂。已商品化的树脂包括: Amberlite IRC86 (凝胶型) 和 IRC50 (大孔型)、Dowex MAC-3 (大孔型)、111、112、D111 等。弱酸性阳离子交换树脂一般可用带有功能基的单体直接悬浮聚合而成或悬浮聚合后水解而成。例如: 丙烯酸与 DVB 直接悬浮共聚; 丙烯腈或丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯与 DVB 悬浮共聚, 然后水解; 马来酸酐与 DVB 悬浮共聚, 然后水解^[6]。相关的反应式为:



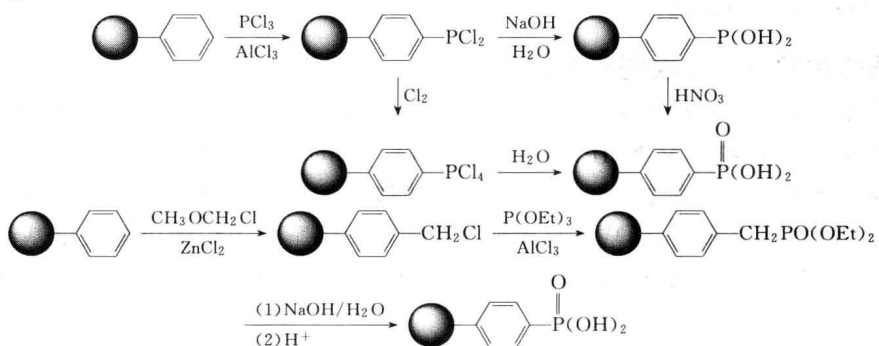
弱酸性阳离子交换树脂也可通过含—COOH基团的酚和甲醛缩合制备，例如：水杨酸、苯酚与甲醛共缩合；2-苯氧基乙酸、苯酚和甲醛共缩合。相关的反应式为：



含—COOH的弱酸性阳离子交换树脂还可通过交联聚苯乙烯与多元酸酐（如苯均四酸二酐、偏苯三酸酐、顺丁烯二酸酐、丁二酸酐等）的Friedel-Crafts酰基化反应制备^[7]。例如，交联聚苯乙烯微球与丁二酸酐在无水AlCl₃催化下的酰基化反应：



磷酸为中强酸，含磷酸交换基团的中强酸性阳离子交换树脂，通常以交联的聚苯乙烯为母粒经过多步反应制备^[8]。例如：交联聚苯乙烯与PCl₃ Friedel-Crafts反应后，再碱解和氧化或氯化和水解；交联聚苯乙烯先氯甲基化，然后与磷酸三乙酯反应，再碱解和质子化。相关的反应式如下：



[制备实例] 弱酸性阳离子交换树脂

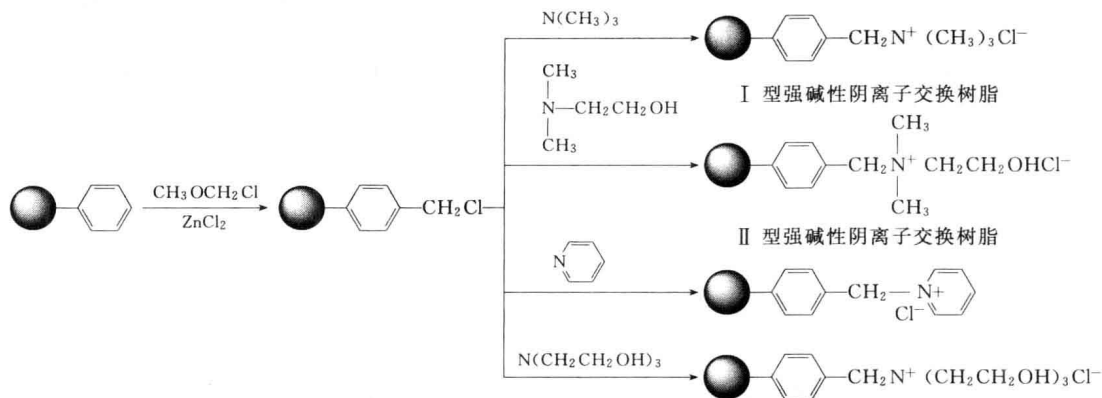
将1g BPO溶于90g丙烯酸甲酯和10g二乙烯基苯的混合物中。搅拌下加入到含有0.05%~0.1%聚乙烯醇的500mL去离子水中，分散成所需的粒度。于60℃下保温反应5~10h。反应结束后冷却至室温，过滤、水洗，于100℃下干燥。

将经干燥的树脂置于2L浓度为1mol/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。

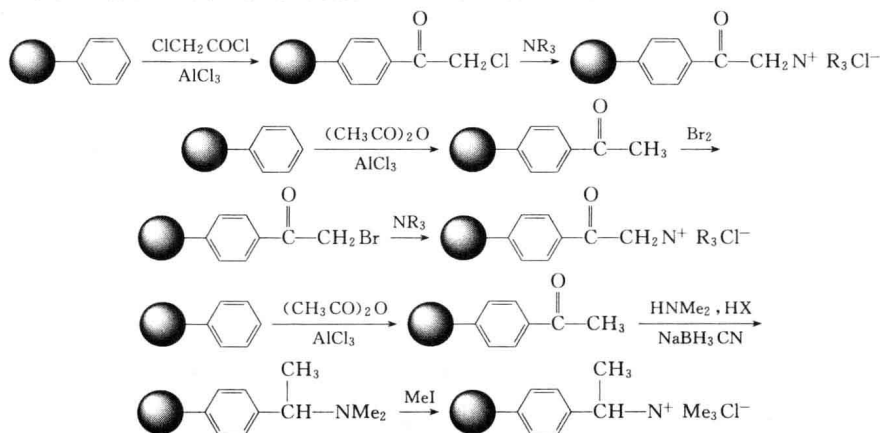
1.2.3 强碱性阴离子交换树脂的制备

苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂是最为实用和应用最广的强碱性阴离子交换树脂。已商品化的该种树脂包括：Amberlite FPA40Cl（凝胶型Ⅰ型）和FPA90Cl（大孔型Ⅰ型）、Amberjet 4200Cl（均粒凝胶型Ⅰ型）和9000OH（均粒大孔型Ⅰ型）、Dowex Marathon 11（凝胶型Ⅰ型）和MSA（大孔型Ⅰ型）、Amberlite IR410C（凝胶型Ⅱ型）和Amberjet 4600Cl（均粒凝胶型Ⅱ型）、Dowex Marathon A2（凝胶型Ⅱ型）和DoweX 22（大孔型Ⅱ

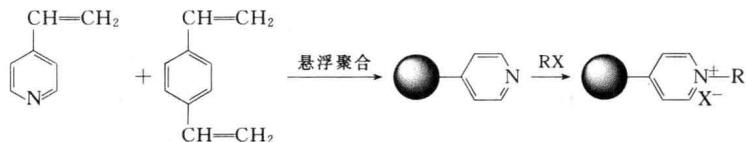
型)、201、D201等。交联聚苯乙烯(白球)在 ZnCl_2 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等 Lewis 酸催化下与氯甲醚进行氯甲基化反应得到氯甲基化交联聚苯乙烯——氯球,氯球再与各种叔胺如三甲胺、二甲基乙醇胺、吡啶等进行季铵化反应可得到氯型阴离子交换树脂^[9],其中用三甲胺和二甲基乙醇胺制备的阴离子交换树脂分别为 I 型和 II 型强碱性阴离子交换树脂。相关的制备反应方程式为:



由于氯甲基化所用的反应原料氯甲醚或二氯甲醚有强烈的致癌作用以及氯甲基化反应还存在着多取代和二次交联的问题,因此,可利用 Friedel-Crafts 酰基化反应来代替氯甲基化反应。例如:白球经与氯乙烯氯后再与叔胺反应可得到苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂;白球与乙酸酐反应制备的氯乙酰基聚苯乙烯经溴代和与叔胺反应或者经还原、胺化和烷基化也可得到苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂^[10],相关的反应为:



吡啶系强碱性阴离子交换树脂是经乙烯基吡啶和 DVB 悬浮聚合、再烷基化得到的^[11],反应式为:



丙烯酸系强碱性阴离子交换树脂的商品化产品较少,主要有 Amberlite FPC98Cl (大孔型)等。该种强碱性阴离子交换树脂可通过交联聚丙烯酸酯或交联聚丙烯腈颗粒的胺解和烷基化反应制备^[12]。相关的制备反应式如下:

