

2

藥學資料選編

天津制葯工業公司技術情報站

目 录

第一篇 离子交换树脂在制药工业的应用	(1)
一、前言	(1)
二、离子交换体的概述	(2)
(一)离子交换体的分类	(2)
(二)离子交换树脂的种类	(2)
(三)离子交换树脂的命名	(3)
三、离子交换树脂的合成及性质	(6)
(一)普通(凝胶状)离子交换树脂的合成	(6)
(二)大孔(MR)离子交换树脂的合成	(12)
(三)其它类型离子交换树脂的合成	(12)
(四)大孔吸附树脂的合成	(14)
四、离子交换的基本原理	(15)
(一)离子交换树脂的结构及特性	(15)
(二)离子交换过程	(16)
(三)离子交换色谱	(18)
五、离子交换技术及应用	(21)
(一)离子交换技术	(21)
(二)离子交换应用	(24)
六、离子交换树脂在制药工业中的应用	(27)
(一)抗菌素和维生素	(27)
(二)生化药物	(33)
(三)中草药	(34)
附录 I: 国产离子交换树脂产品新旧型号对照表	(36)
附录 II: 国产主要离子交换树脂性能表	(39)
附录 III: 国外制药工业主要离子交换树脂性能一览表	(42)
第二篇 微型胶囊生产技术及其在药物制剂上的应用	(49)
一、微型胶囊的特点	(49)
二、微型胶囊的制法	(49)
(一)喷雾干燥法	(49)
(二)复凝聚法	(50)
(三)界面聚合法	(50)
(四)液中干燥法	(52)
(五)沸腾包囊法(空气悬浮法)	(53)

(六)相分离凝聚法.....	(53)
三、微型胶囊在药物剂上的应用.....	(60)
(一)微囊可制成多种药物剂型.....	(60)
(二)利用微囊技术使药物长效化.....	(60)
(三)半透性微囊对酶制剂的特殊用途.....	(62)
(四)微囊化人工肾的制备.....	(62)
(五)能使液状或气状的药物变成“固状”,简化制剂工艺	(62)
(六)使药物在指定的部位起作用.....	(63)
(七)提高药物的稳定性.....	(64)
(八)微囊能遮盖不快的臭味.....	(64)
第三篇 相转移催化剂及其在有机合成方面的应用(I).....	(67)
一、引言.....	(67)
二、合成方面的应用.....	(68)
(一)烃化反应.....	(68)
(二)缩合反应.....	(74)
(三)亲核置换反应.....	(76)
(四)消除反应.....	(78)
(五)二氯卡宾的发生及其应用.....	(78)
(六)加成反应.....	(81)
(七)应用于一些氧化和还原反应.....	(81)
三、影响相转移反应的主要因素.....	(83)
(一)反应溶剂.....	(83)
(二)催化剂的选择.....	(84)
(三)其他因素.....	(85)
四、结语.....	(85)
第四篇 相转移催化剂及其在有机合成方面的应用(II).....	(87)
一、引言.....	(87)
二、相转催化剂的种类和发展.....	(87)
三、合成方面的应用.....	(91)
(一)阴离子的烃化反应——C-烃化反应.....	(91)
(二)阴碳离子与羰基和其他亲电试剂的反应.....	(94)
(三)其它阴离子的亲核反应.....	(97)
(四)亲核置换反应.....	(101)
(五)二氯卡宾和三氯甲基阴离子反应.....	(102)
(六)氧化反应.....	(105)
(七)还原反应.....	(108)
(八)磷酰化反应.....	(111)
(九)用于其他类型的反应.....	(111)

四、反应机制和影响反应的主要因素探讨.....	(114)
五、结语.....	(118)
第五篇 不对称合成及其应用.....	(121)
一、不对称合成及其在理论研究方面的应用.....	(121)
(一)Prelog规则及其应用.....	(122)
(二)Carm规则及其应用	(123)
(三)反应历程的研究.....	(124)
二、不对称合成的方法及其在药物合成上的应用.....	(126)
(一)采用手性试剂进行不对称合成.....	(127)
(二)采用手性催化剂不对称合成.....	(131)
(三)在非手性底物中引入手性基团后进行不对称合成.....	(133)
第六篇 催化氢化与氢解反应.....	(136)
一、催化氢化与氢解反应及其应用.....	(136)
二、催化剂及其选用.....	(141)
(一)氧化铂.....	(141)
(二)钯的各种催化剂.....	(143)
(三)活性镍骨架催化剂.....	(144)
(四)氧化铬铜催化剂.....	(146)
(五)铑、钌等其他贵金属催化剂.....	(147)
三、反应环境的选择.....	(151)
(一)催化剂的选择性.....	(151)
(二)还原顺序.....	(153)
(三)反应环境的选择.....	(156)

离子交换树脂及其在制药工业中的应用

天津南开大学化工厂 王补森

一、前 言

离子交换树脂是一门较为年轻的科学技术,如果从1935年英人阿登曼斯(B. A. Adams)和霍尔曼斯(E. L. Holmes)发表的利用苯酚——甲醛缩合制成有机离子交换树脂的研究工作算起,至今也不过四十几年的历史。但是在这短短的四十年中由于离子交换树脂具有很多优点,所以发展极为迅速。目前它已深入到很多科学领域。可以设想随着科学技术的迅速发展,今后将会很快地涉及到更多科学领域和部门。

在我国解放前,离子交换树脂的科研和生产是一个空白点,解放后,在党的正确领导下,离子交换树脂的研究和试制工作得到飞速发展。目前,我国已有相当生产各种离子交换树脂的能力,品种和数量日益增多,离子交换应用技术也随着技术革新,技术革命的发展盛开出朵朵鲜花。

就目前离子交换树脂的使用来讲,主要是用于科研,生产等方面的软水、脱盐水和纯水的制备,同时也逐渐大量的用于湿法冶金、催化、医药和制糖等方面。预料随着人们对环境保护的重大意义认识的提高,离子交换树脂将在这一方面发挥很大作用。

离子交换树脂在制药工业中的应用和其他方面一样,近年来得到越来越迅速的发展。这是由于制药工业和离子交换树脂制备技术日益发展的结果。目前离子交换树脂在制药工业中的应用已不单单限于抗菌素方面,而且正广泛的应用于生化药物的制备和中草药的提取和分离。

离子交换树脂所以在制药方面正突出的得到应用,主要是由于在利用生物合成法和从天然产物中提取这些药物时,所遇到的体系极为复杂,一般除具有有效成分外,还同时含有大量的其他杂质。在提取液中这些无机和有机杂质的含量往往都很高,有时要超过有效成分的几十倍至几千倍,加之很多杂质的理化性质有时又与有效成分十分接近,因此要从溶液中去掉这些杂质,以制取纯的制品是很困难的。尤其是在对某些毒性物质和组胺物质的允许含量非常低的情况下,就更为困难。

另外,诸如抗菌素,生化药物和中草药的有效成分中,有些化学和热稳定性极为敏感,参与化学变化时就有失去活性或药效的危险,因此提取和精制过程中,只宜采用不会使其分子发生激烈化学变化的物理化学分离法,而离子交换法对上述情况最为适宜。

近年来离子交换树脂制备技术的发展,除了制备成各种功能基的凝胶树脂之外,还可制备成具有不同孔径、比表面的大孔离子交换树脂和具有各种极性的吸附树脂。这就为离子交换树脂在制药工业中的应用开辟了更加广泛的途径。

二、离子交换体的概述

(一)离子交换体的分类

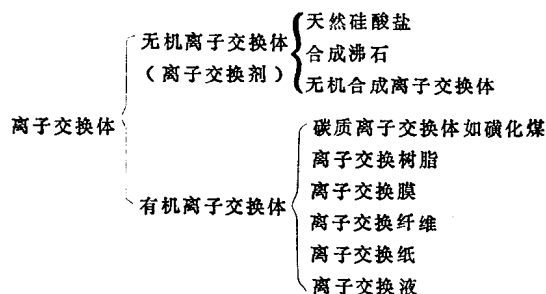
随着离子交换树脂材料的发展,新的品种日益增多,层出不穷。随之而来的对离子交换材料的分类带来了混乱。这种含糊不清的概念屡屡出现在教科书中,这是不应该的事情。为了澄清这方面的概念,我们认为有重新谈一谈离子交换材料的分类的必要。

离子交换材料或者离子交换体是一种泛指。离子交换体是所有具有离子交换能力的一切物质的总称。它包括无机离子交换体和有机离子交换体两大类。

无机离子交换体既包括了各种天然硅酸盐和人工合成沸石($\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$),也包括了目前正在发展的如磷酸锆、钨酸锆和磷钼酸锆等这类无机合成离子交换体。所有此类无机离子交换体,统称为离子交换剂。

有机离子交换体包括磺化煤,离子交换树脂、离子交换膜、离子交换纤维、离子交换纸及离子交换液等。

表 1 离子交换体的分类



企图对上述所有离子交换体,进行较为详细的阐述不是一般篇幅所能完成的,因此下面只就离子交换树脂加以讲述。

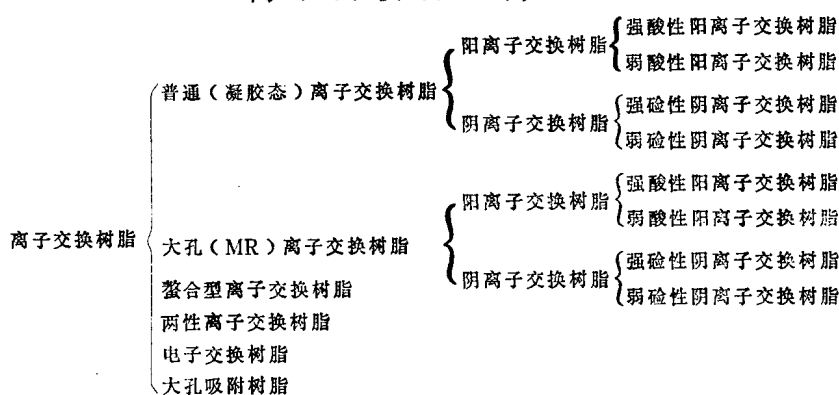
(二)离子交换树脂的种类

所有离子交换体中应用最广、为数最多,发展最快的是离子交换树脂。目前世界范围内离子交换树脂的产品已达数百种之多。近年来除了普通(凝胶状)离子交换树脂不断改性和增加新品种外,发展最快的是大孔(MR)离子交换树脂,与此同时随着科学技术的迅速发展,特殊性离子交换树脂的研制工作也很有起色。

随着离子交换树脂品种的增长,关于离子交换树脂的分类也必然突破。根据目前现状,暂把离子交换树脂归纳分类如下。

表 2

离子交换树脂的分类



必须指出，上述分类仅仅是根据离子交换树脂的骨架及其所带交换基团的性质粗略划分的。除此之外尚可根据离子交换树脂的用途、性能等划分。

（三）离子交换树脂的命名

目前世界各国生产的离子交换树脂的牌号极不统一，有的按生产厂的名称命名，有的按出售商的名称命名，有的按所用原料名称的字头命名，甚至毫无规则的任意命名，因而给用户带来很大困难。

为了统一国产离子交换树脂的牌号，石油化学工业部一九七七年七月一日制定颁发了“离子交换树脂产品分类，命名及型号”的部颁标准。标准根据离子交换树脂官能团的性质将其分为强酸、弱酸、强碱、弱碱、螯合、两性及氧化还原等七类，如表 3：

表 3 离子交换树脂的种类

分 类 名 称	官 能 团
强 酸 性	磺酸基(-SO ₃ H ₂)
弱 酸 性	羧酸基(-COOH)，磷酸基(-PO ₃ H ₂)等
强 碱 性	季铵基-N(CH ₃) ₃ ， $-\text{N} \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 等
弱 碱 性	伯、仲、叔胺基(-NH ₂ ，-NHR，-NR ₂)等
螯 合 性	胺羧基-CH ₂ -N $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ ， $-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_5 \end{array}$ 等
两 性	强碱—弱酸[-N(CH ₃) ₃ -COOH]， 弱碱—弱酸[-NH ₂ -COOH] 等
氧 化 还 原	硫醇基(-CH ₂ SH)，对苯二酚基 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 等

并对离子交换树脂命名作了如下规定：

离子交换树脂的全名称由分类名称、骨架（或基团）名称、基本名称排列组成。

离子交换树脂的型状分凝胶型和大孔型两种。凡具有物理孔结构的称大孔型树脂，在全名称前加“大孔”两字以示区别。

因氧化还原树脂与离子交换树脂的特性不同，故在命名的排列上也有不同。其命名原则由基团名称、骨架名称、分类名称和树脂两字排列组成。

离子交换树脂的基本名称为离子交换树脂。

凡分类属酸性的，应在基本名称前加一“阳”字；分类属碱性的，在基本名称前加一“阴”字。

为了区别离子交换树脂产品同一类中的不同品种，在全名称前必须有型号。

离子交换树脂产品的型号主要以三位阿拉伯数字组成。第一位数字代表产品的分类，第二位数字代表骨架的差异（代号见表4、表5），第三位数字为顺序号，用以区别基团，交联剂等的差异。

表4 离子交换树脂产品分类

代 号	分 类 名 称
0	强 酸 性
1	弱 酸 性
2	强 碱 性
3	弱 碱 性
4	螯 合 性
5	两 性
6	氧 化 还 原

表5 离子交换树脂骨架分类

代 号	分 类 名 称
0	苯 乙 烯 系
1	丙 烯 酸 系
2	酚 醛 系
3	环 氧 系
4	乙 烯 吡 啶 系
5	脲 醛 系
6	氯 乙 烯 系

凡大孔型离子交换树脂，在型号前加“大”字的汉字拼音的首位字母“D”表示之。

凝胶型离子交换树脂的交联度值，可在型号后用“×”号联接阿拉伯数字表示。如遇到二次聚合或交联度不清楚时，可采用近似值表示或不予表示。

离子交换树脂型号图解如下：

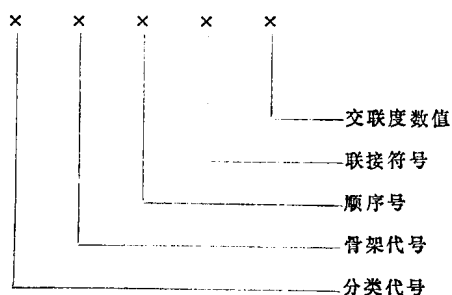


图1 凝胶型离子交换树脂。

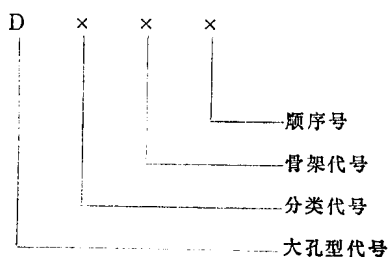
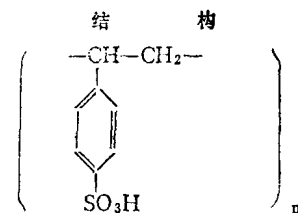


图2 大孔型离子交换树脂。

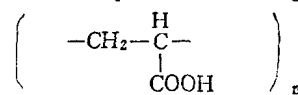
例如:
型号
001×7

名 称
强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂



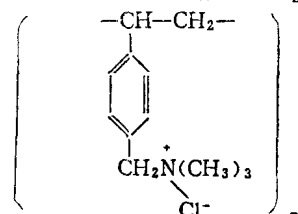
111×

弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂



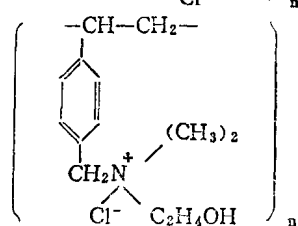
201×7

强碱性季铵 I 型阴离子交换树脂



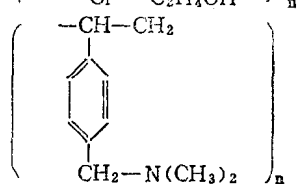
202×7

强碱性季铵 II 型阴离子交换树脂



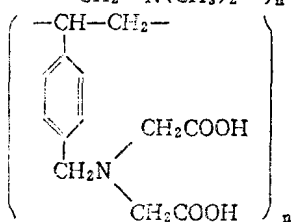
301×4

弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂



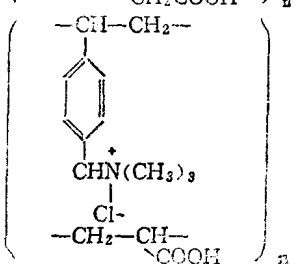
401×4

螯合性胺羧基离子交换树脂



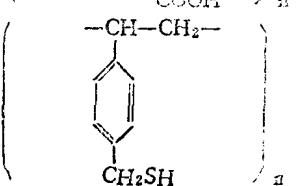
501×7

两性苯乙烯系离子交换树脂



601×4

硫醇基苯乙烯系氧化还原树脂



三、离子交换树脂的合成及性质

离子交换树脂的种类虽多,但合成制备路线主要有两种:

1. 首先制成高分子化合物骨架,然后引入离子交换基团。
2. 将具有离子交换基团的化合物通过缩聚或加聚反应制成离子交换树脂。

由于离子交换树脂种类繁多,要对所有离子交换树脂的合成方法作以论述是困难的,同时也是不必要的。下面仅就最常见的离子交换树脂的合成方法作以简略论述。

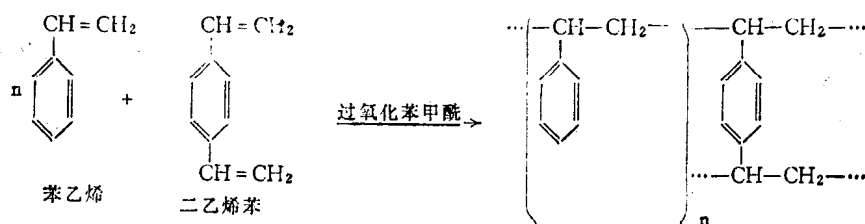
(一)普通(凝胶态)离子交换树脂的合成

1. 强酸性阳离子交换树脂的合成

强酸性阳离子交换树脂系指带有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$)离子交换基团的阳离子交换树脂。强酸性阳离子交换树脂中应用最广的是聚苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂。国产强酸1号(732)阳离子交换树脂即属此类。它相当于国外常见牌号Dowex 50、Amberlite IR-120 Wofatit KPS-200、Zerolit225、KY-2等阳离子交换树脂。聚苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂是苯乙烯—二乙烯苯的共聚珠体经磺化处理的产物,所以又称为磺酸型强酸性阳离子交换树脂。其制造过程分两步进行:

(1)苯乙烯—二乙烯苯共聚珠体的制备

首先把过氧化苯甲酰溶解在以一定比例混合的苯乙烯—二乙烯苯混合物中,然后把此混合物加入水中,以水作悬浮介质,在明胶或聚乙烯醇的存在下,加热,搅拌即得到苯乙烯—二乙烯苯共聚珠体。这一反应可用下式表示:



苯乙烯—二乙烯苯共聚体

其中过氧化苯甲酰为引发剂,明胶或聚乙烯醇为分散剂,二乙烯苯为交联剂。二乙烯苯在苯乙烯—二乙烯苯混合物中的比例(离子交换树脂的交联度)直接影响到离子交换树脂的物理化学性能(见表6),同时也与离子交换树脂的交换容量有关(见表7)。

一般商品离子交换树脂中二乙烯苯的含量为7~10。

共聚珠体的大小与悬浮介质、分散剂的用量和搅拌转数有关。悬浮介质和分散剂的用量比例增大及搅拌转数加快,共聚珠体减小。反之,共聚珠体增大。一般商品离子交换树脂的粒度为16—50目

(2)苯乙烯—二乙烯苯共聚珠体的磺化:

上述制得的苯乙烯—二乙烯苯共聚珠体,没有离子交换能力,称为离子交换树脂骨架。这种离子交换树脂骨架,必须通过一定方式引入离子交换活性基团,才具有离子交换

表 6 二乙烯苯的用量对离子交换树脂性能变化的影响

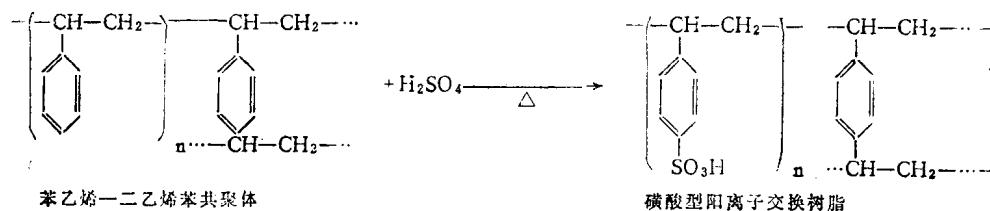
量 多	量 少
交联度高	交联度低
磺化困难	磺化容易
离子交换速度慢	离子交换速度快
大离子或水合度大的离子很难进入树脂内部	大离子或水合度大的离子容易进入树脂内部
离子交换的选择性强	离子交换的选择性差
膨胀度小	膨胀度大

表 7 共聚体中二乙烯苯的含量 (%) 与离子交换容量的关系 (聚苯乙烯型强酸阳离子交换树脂)

二 乙 烯 苯 (%)	2	5	10	17	33
离子交换容量 [毫克当量/克] (干燥树脂)	5.35	5.30	5.20	5.05	4.55

能力。强酸性阳离子交换树脂就是把上述制成的共聚珠体在二氯乙烷的膨胀下用浓硫酸在 80 °C 磺化引入磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 制得。这种引入离子交换基团的过程就是磺化过程。

苯乙烯—二乙烯苯共聚体磺化过程的反应可用下式表示:



因为这种离子交换树脂所具有的磺酸基离子交换基团, 就其离解度来说与强酸的离解度相当, 所以是一种强酸性阳离子交换树脂。

这种离子交换树脂由于离解度很高, 所以在所有介质 (pH 范围) 中都有反应能力。它的交换容量无论对于苛性钠, 还是对于氯化钙都为 4.5~5.0 毫克当量/克 (干树脂)。

同时, 由于这种离子交换树脂对酸、碱及氧化剂的化学稳定较强, 机械强度较好, 适应温度较高, 所以这种离子交换树脂已经广泛应用于各个工业部门, 例如, 分离元素、处理血浆、纯化食品及用于软化水和纯水的制备等等。

除了这种离子交换树脂之外, 磺化酚醛 ($\text{<SO}_3\text{H}$ / OH) 型等也属于强酸性阳离子交换树脂。但是, 由于后者有很多缺点, 适用范围有限, 这里不作论述。

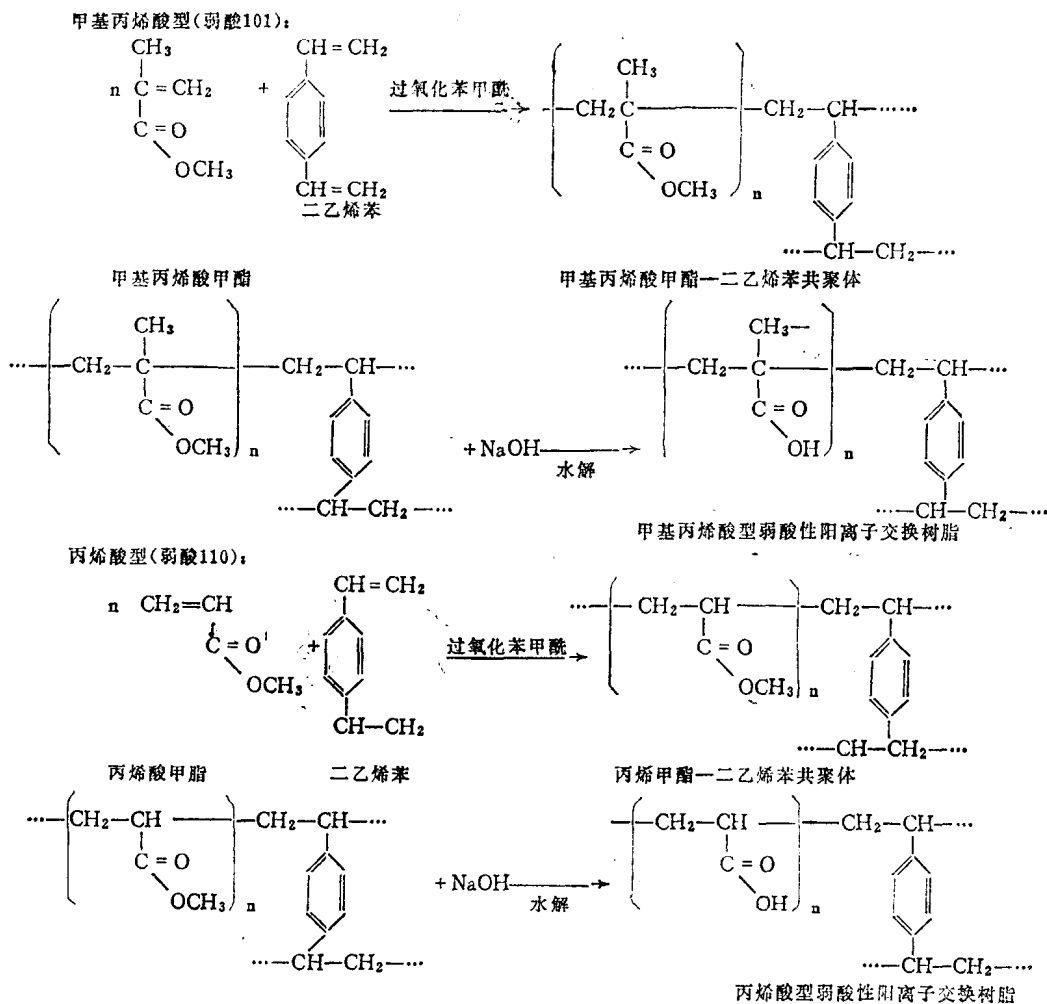
2. 弱酸性阳离子交换树脂的合成

弱酸性阳离子交换树脂系指带有羧酸基 ($-\text{COOH}$) 或酚基 ($-\text{OH}$) 离子交换基团的阳离子交换树脂。这类阳离子交换树脂, 根据所用原料的不同分为甲基丙烯酸型 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_3$)、丙烯酸型 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) 及酚醛型等。国产弱酸 101(724)、

弱酸110及弱酸122等阳离子交换树脂即属此类。它相当于国外常见牌号 Zerolit226、Amberlite IR-C-50及KB-4等阳离子交换树脂。

甲基丙烯酸型和丙烯酸型阳离子交换树脂的制备方法大体与磺酸型阳离子交换树脂的制备方法相似，所不同的是这种类型的离子交换树脂制备无须磺化，而是进行水解。

值得指出的是，由于甲基丙烯酸或丙烯酸在水中的溶解度很大，所以制备这种离子交换树脂的原料常常不采用甲基丙烯酸或丙烯酸，而是利用它们的酯分别与二乙烯苯进行悬浮共聚。它们的反应分别用下式表示：

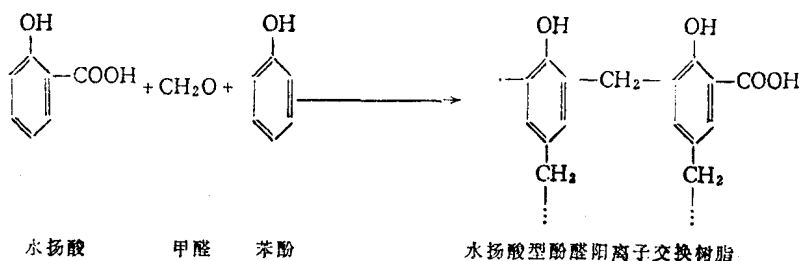


同样，因为这类离子交换树脂，所具有的羧酸基离子交换基团，就其离解度来说与弱酸的离解度相当，所以称为弱酸性阳离子交换树脂。

这类离子交换树脂由于含有离解度较差的羧酸基，因而交换速度较慢，交换能力较弱。同时它们的交换能力强烈的依赖于介质(pH)的变化。例如，弱酸101离子交换树脂在强碱性介质中它的交换容量等于9毫克当量/克(干树脂)以上，而在弱酸性介质中

交换容量则不超过0.3—1.5毫克当量/克(干树脂)。这说明这类树脂只适宜在碱性介质中使用。但是,由于具有羧酸基,容易再生,所以适用于高盐份和高碱度的水处理。

在酚醛型离子交换树脂中,使用较广的是水杨酸型酚醛离子交换树脂。这种离子交换树脂,多用于制药生产中提取维生素、抗菌素及脱色等。它的制备方法较为复杂,与众不同。它是首先成浆,然后在油箱中成球,反应如下表示:

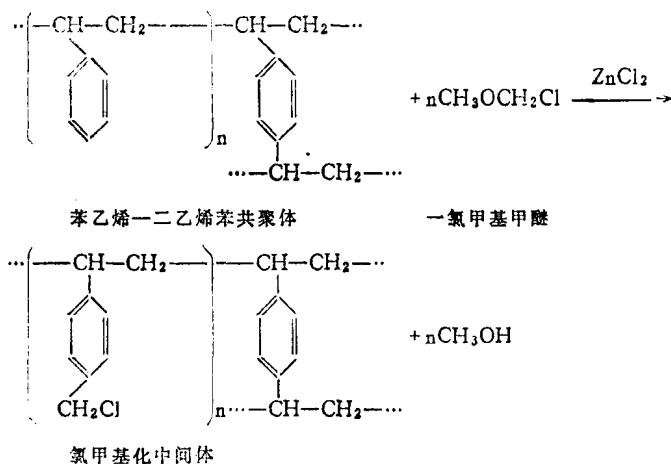


3. 强碱性阴离子交换树脂的合成

强碱性阴离子交换树脂,系指带有季铵基(N^+X^-)离子交换基团的阴离子交换树脂。强碱性阴离子交换树脂中应用最广的是苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂。苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂的制备大致分为三步,即苯乙烯——二乙烯苯共聚体的制备、氯甲基化和胺化等。

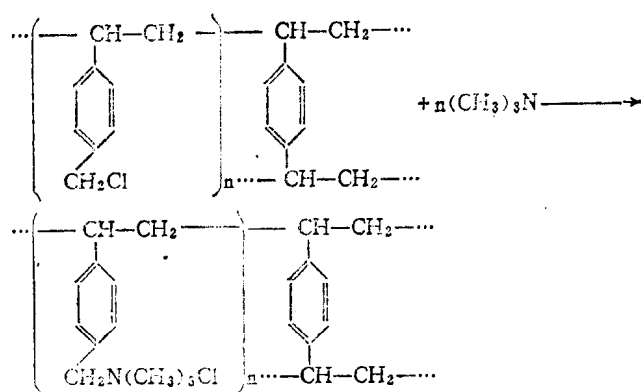
苯乙烯——二乙烯苯共聚体的制备过程与苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂的共聚体制备过程完全相同。

苯乙烯——二乙烯苯共聚体的氯甲基化是在傅氏反应所用的催化剂存在下,用一氯甲基醚处理苯乙烯——二乙烯苯共聚体。反应如下:



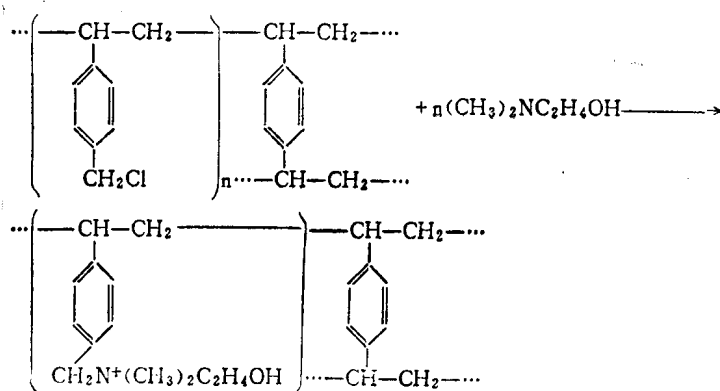
苯乙烯——二乙烯苯氯甲基化中间体的胺化可以藉助各种脂肪胺或芳香胺来实现。用叔胺胺化所得到的离子交换树脂,就是强碱性阴离子交换树脂。

强碱性阴离子交换树脂中,应用最广的是I型和II型。所谓I型就是用三甲胺($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$)胺化的产物。国产强碱201(717)阴离子交换树脂即属此类。它相当于常见国外牌号Amberlite IRA-400, Dowex-1, AB-17等阴离子交换树脂。其胺化反应为:



苯乙烯型强碱阴离子交换树脂(I型)

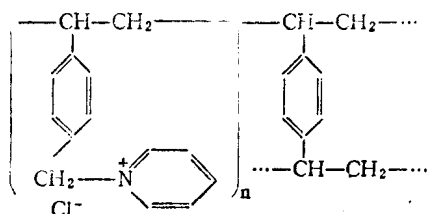
如果用二甲基乙醇胺 $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 胺化,则得到的离子交换树脂就是Ⅱ型。国外产强碱202阴离子交换树脂即属此类。它相当于常见国外牌号Amberlite IRA 410。Dowex-2等阴离子交换树脂。其胺化反应为:



苯乙烯型强碱阴离子交换树脂(Ⅱ型)

由于Ⅰ型和Ⅱ型的离子交换基团不同,所以两者的性质也不相同。除Ⅰ型Ⅱ型的碱性要强之外,Ⅰ型强碱性阴离子交换树脂还具有比Ⅱ型较好的热稳定性和耐氧化性,但是其动力学性能与再生容易程度却不如Ⅱ型

除此之外,在苯乙烯—二乙烯苯氯甲基化中间体与吡啶作用下,可以得到每对某些重金属有较大络合倾向的阴离子交换树脂。其结构为:



E

强碱性阴离子交换树脂，系指带有伯胺（ $-\text{NH}_2$ ）、仲胺（ $=\text{NH}$ ）和叔胺（ $\equiv\text{N}$ ）离子交换基团的阴离子交换树脂。弱碱性阴离子交换树脂中应用最广的是苯乙烯型弱碱性阴离子交换树脂。国产弱碱301(704)等离子交换树脂即属此类。它相当于常见国外Amberlite IRA-93、Dowex-3等离子交换树脂。

$$\begin{array}{c}
 \left[\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n \begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{NH}} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \quad (\text{弱酸 301}) \\
 \left[\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n \begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \quad (\text{弱酸 303})
 \end{array}$$
$$\text{H}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{--NH}_2 + \text{ClCH}_2\text{--}\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH--CH}_2}} \longrightarrow$$

$$\left[\text{HN--CH}_2\text{--CH}_2\text{--N--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--} \right]_n$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{HCOOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--N--CH}_2\text{--CH}_2\text{--} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{Cl}^- \end{array}$$

(圖 330)

• 11 •

易，因而得到了较为广泛的应用。

(二)大孔(MR)离子交换树脂的合成

苯乙烯——二乙烯苯共聚体成了当前合成离子交换树脂的最广泛的骨架。它比其它化学组成的骨架的好处在于：能够控制交联度和容易引入各种离子交换基团。这已经在普遍（凝胶状）阳离子交换树脂和阴离子交换树脂合成中遇到了。

但是，随着苯乙烯——二乙烯苯共聚体基础上的离子交换树脂应用领域的发展，普通离子交换树脂已不能满足。它的致命弱点是低渗透强度和控制大孔的局限性。为了解决这些问题，近年来世界各国通过各种特殊的合成方法，合成了许多高强度，大孔（MR）型离子交换树脂。

在普通（凝胶状）共聚体中，交联形成的是分子链之间的网状微孔，其网孔直径一般在20~40埃。这样的共聚体在有机溶剂中膨胀时，分子网显著扩大。大孔（MR）共聚体却是另一种情况，它的多孔性类似多孔的海棉。网孔直径一般为200~1000埃以上。因此它在有机溶剂中分子网的扩大并不显著。

大孔离子交换树脂与普通离子交换树脂一样，都是带有离子交换基团和具有网状结构的高分子化合物。它们的区别在于骨架结构的不同。

大孔离子交换树脂骨架的制备方法，主要有两种：一种是通过降低离子交换树脂骨架的交联度，即减少交联剂的含量来实现的。但是这种方法制备的离子交换树脂的孔度是有局限性的，且由于交联降低，导致机械强度下降，因而这种方法有很大缺点。另一种方法是在苯乙烯——二乙烯苯共聚过程中，加入适量惰性溶剂作致孔剂共聚而成。作为致孔剂可以用苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷，也可以用脂肪烃如己烷、庚烷、辛烷及脂肪醇、脂肪酸等。反应终止后，用各种方法把致孔剂抽提出，便得到大孔离子交换树脂骨架。由于使用的致孔剂不同，便可制得不同大小的孔度。利用这种大孔离子交换树脂骨架，便可用普通离子交换树脂的制备方法，引入各种离子交换基团，制成各种类型的大孔离子交换树脂。

大孔离子交换树脂与普通离子交换树脂相比有很多优点：

- (1)耐磨性能好；
- (2)耐氧化性能好；
- (3)交换速度快；
- (4)抗有机物污染性能强；
- (5)可以对大的有机离子进行交换；
- (6)容易再生，且再生剂用量少；
- (7)可以用作催化和脱色。

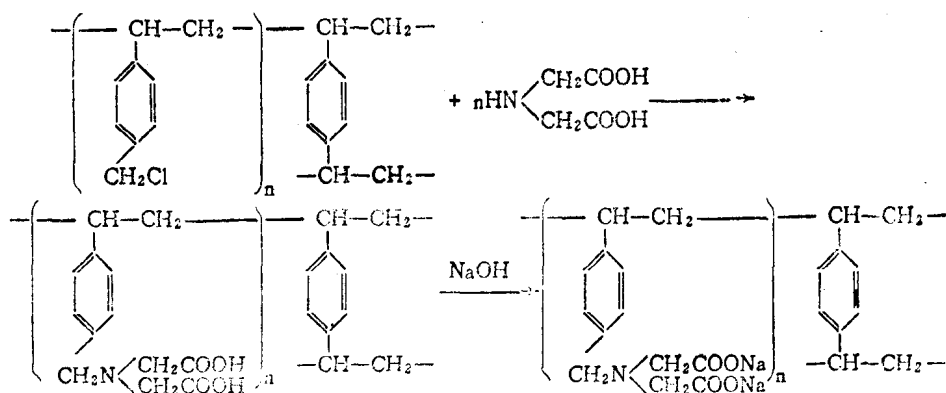
由于具有上述很多优点，故目前越来越多地被广泛采用，特别是用于有机物和大分子体系中。

(三)其它类型离子交换树脂的合成

1. 螯合型离子交换树脂

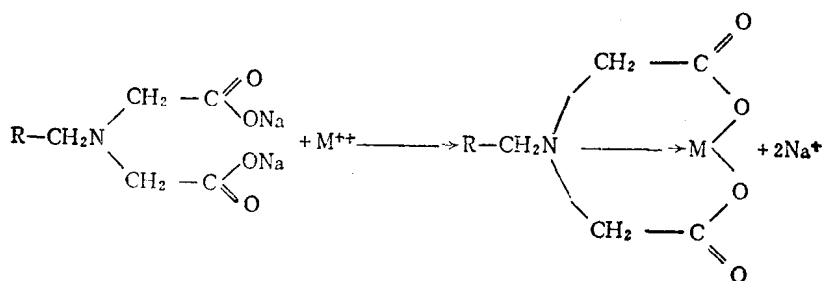
整合型离子交换树脂顾名思义是一种具有与金属离子形成螯合物的离子交换基团的树脂。它对某些金属具有比一般离子交换树脂高的多的选择性。随着科学技术发展的要求,这种树脂正在得到较快的发展,当前已不再限于一般研究和试制,有的已经用于实际生产中。

整合型离子交换树脂的制备方法之一是,由苯乙烯——二乙烯的苯的氯甲基化中间体,按下述路线进行制备。



同样这种整合型离子交换树脂也可通过其他路线得到。当然这种整合型离子交换树脂可以做成大孔(MR)型。

这种整合型离子交换树脂相当于半个EDTA,它对重金属具有比一般强酸或弱酸性阳离子交换树脂高的多的选择性。这种离子交换树脂与金属离子的作用机制为:



除此之外,目前已经试制出 Ni^{++} 、 K^+ 、 Zn^{++} 等离子具有高选择性的整合型离子交换树脂。

2. 两性离子交换树脂

两性离子交换树脂为在离子交换树脂骨架上同时含有酸性和硷性离子交换基团的离子交换树脂。由于同时具有两种离子交换基团,故可用于同时去除某些溶液中的盐类杂质。

两性离子交换树脂可以通过氯乙烯——苯乙烯共聚物,先进行胺化引入阴离子交换基团,然后行进磺化在苯核上引入阳离子交换基团制得,反应示意如下: