

前 言

近年来，吸附树脂品种日益增多，用途愈益扩大，文献资料散见于多种书刊、商品广告中，很多属于专利。为了工作方便，在孙君坦、陈洪彬等同志支持下，在刘维琳、张全兴、王补森等同志帮助下，谨就我们掌握和了解到的一些情报资料和我们的一些不成熟体会整理印发，供作参考。因时间仓促，文献未能列出。编者水平有限，内容会有不少错误，希读者批评指正。

编者 1982年5月 于天津

吸附树脂

目录

一、概述	1
二、应用	2
1. 应用特点	2
2. 有机物分离提纯	9
3. 环境保护上应用	12
4. 抗生素提纯分离	74
5. 维生素	85
6. 肽、蛋白质等分离提纯	89
7. 糖类脱色	101
8. 医疗中应用	104
9. 催化剂载体	129
10. GPC柱填料	132
11. 气相色谱柱担体	134
12. 纸上薄层色谱分离	138
13. 水处理中应用	138
14. 镍电镀中香豆酸回收	139
15. 化学电池隔膜	139
16. 废水中金的回收	139
17. 制备螯合树脂	139
18. 水果香味提取	140
19. 石油精制	140

20. 反向分配色谱分离.....	140
21. 酶活性物质载体.....	141
22. 农药载体.....	141
23. 药物载体.....	142
24. 微量分析样品浓集.....	142
三、吸附作用.....	151
1. 吸附作用.....	151
2. 吸附等温线.....	152
3. 物理吸附.....	152
4. 吸附作用力.....	152
5. 吸附情况.....	153
四、制备.....	157
1. 致孔剂的作用.....	157
2. 四种致孔剂的差别.....	160
3. 常用致孔剂.....	160
4. 影响孔结构因素.....	185
5. 操作手续.....	190
五、操作方法.....	192
1. 予处理.....	192
2. 循环使用.....	193

吸 附 树 脂

一、概 述

吸附树脂是以吸附为特征的一类树脂，一般是按照制备大孔型离子交换树脂骨架的方法制得，未经功能基反应，不带离子交换功能基的多孔树脂骨架，也叫多孔小白球。有些是由带极性基团单体制成的，也就是离子交换树脂，两者很难严格分开，吸附树脂主要用于吸附分离一些物质，其应用特点是便于再生，反复使用。

吸附树脂具备人为调节的孔径与比表面，一般地说，良好的吸附作用要求在具有适当的孔径下有较高的比表面和恰好的极性。如以苯乙烯二乙烯苯共聚体为骨架的吸附树脂，它主链上的苯环是一个电子均匀分布的平面，对于一些性质接近的分子，例如芳香族等化合物具有很强的分子吸附能力，最能吸附不很溶于水，而又能高度溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂、“长尾巴”带极性的分子。吸附量一般随被吸附分子的亲油性而增加。它特别适用于废水中脱酚、造纸废液脱色，各种糖液脱色；天然产物、生物化学制品的分离提纯回收；药物制备、有机化合物分离回收以及用作医疗药剂、农药化学反应催化剂载体，还可以用做色谱柱载体，分离难于分离的物质。吸附树脂的另一个重要用途是利用孔径的大小，对溶液里分子量不同的高分子物质进行分级，即用做凝胶渗透色谱柱（GPC）的填料。

吸附树脂对分子的吸附作用力微弱，只要改变体系的亲水及疏水平衡条件，就可以改变吸附情况，引起吸附的增加或解吸，通常是加入甲醇、乙醇或丙酮及提高温度解吸，特别适用于活性炭不易再生的条件下分离回收的吸附物质。

吸附树脂对盐类、酸、碱等杂质影响不大、洗脱得到的产物纯度更高。缺点是吸附选择性差，受流速及浓度影响大。

按基本结构，吸附树脂大体可以分为四类：

(1)非极性：不带任何极性功能基，典型例子是苯乙烯-二乙烯苯共聚体，最适用于由极性溶剂（如水）吸附非极性物质。

(2)中极性：这是指带酯基，例如，聚丙烯酸或甲基丙烯酸酯类用甲基丙烯酸乙二酯等交联的一类带中极性的共聚物。

(3)极性：是指聚丙烯酰胺类带极性功能基的共聚物。

(4)强极性：是交联的聚乙烯吡啶或苯乙烯类弱碱性阴离子交换树脂经过氧化氢或次氯酸盐氧化后得到的，含氧化氮（ $3N \rightarrow O$ ）基团的树脂，也包括表面磺化的聚苯乙烯阳离子交换树脂。实际这一类吸附树脂也就是特殊性能的离子交换树脂，例如 Amberlite XAD-12 也就是弱碱性离子交换树脂 Amberlite IRA-94。这类树脂最适用于由非极性体系里除去极性杂质如酸碱等。

吸附树脂的国外常见牌号见下表。国内产品牌号有天津试剂二厂的 GIX，上海试剂厂的 101、201、301、401 等，南开大学试制了 D、DA、DM、MDA 等系列，最近又试生产了 HKA 等系列。

（表见下页）

二、应用

1. 一般特点

吸附树脂在应用上有以下特点。

(1) 吸附选择性特殊 吸附树脂可以很方便地通过人为设计，调节控制骨架结构，得到符合应用要求的孔径、孔容及比表面，构成对某些物质的特殊选择性，可以用于由水溶液、有机溶剂、混合溶剂及气体中，分离净化许多离子性、极性、非极性的有机物质。

吸附树脂的许多性能都与孔结构性质有关。孔性质中最重要的标志是孔度 (P)。孔径、孔径分布及比表面，其关系如下：

$$\bar{d} = \frac{4 \times 10^6 P}{S \rho_T (1-P)} \quad (\text{埃})$$

$$\bar{d} = \text{平均孔径} \quad (\text{埃})$$

$$P = \text{孔度} \quad (\%) = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_t}$$

$$\rho_a = \text{表观密度} \quad (\text{克/毫升})$$

$$\rho_t = \text{骨架密度} \quad (\text{克/毫升})$$

$$S = \text{比表面} \quad (\text{米}^2/\text{克})$$

以上可以看出，只要测出 ρ_a 、 ρ_t 后算出 P 及测出 S 后，就可以算出 \bar{d} ，同时也可以看出孔径与比表面的反比关系，一些树脂的关系见图 1。

(图见下页)

牌号	基本结构及基团	孔隙度体积 (%)	湿真密度 (克/毫升)	比表面 (米 ² /克)	平面孔直径 (埃)	真密度 (克/毫升)	颗粒度目 (毫米)
XAD-1	Amberlite 聚苯乙烯	37	1.02	100	200	1.06	20-50
2	"	42	1.02	330	90	1.08	"
3	"		1.02	526	44		"
4	"	51	1.02	750	50	1.09	20-50
5	"	51		415	68		孔隙、毫升/克
ERTO	Diakon			501.3	300		0.46
20	"			718.0	460		1.16
30	"			570.0	250		0.87
40	"			740.7	250		0.6
50	"			589.8	900		0.8
S-861	DuoLite		1.02	600			0.3-1.2
862			1.02	430			"
非 极 性							
中 极 性							
XAD-6	Amberlite 交联聚丙烯酸酯			498	65		20-50
7	"	55		450	80	1.25	"
8	"	52	1.09	140	250	1.26	25-50

叔 性

XAD-9	"	氧化硫	39	1.07	69	366		20-50
-10	"	腈. 胺	41	1.07	69	352		
-11	"	≡N→O	41	1.06	70	210;350	1.18;1.21	16-50
-12	"	≡N→O	45		25	1300	1.17	20-50
S-716	DuoAlite	酚 胺			47-51			20-30
30	"	"			128			0.3-2.0
37	"	中等碱性					1.12	20-50;0.3-1.2
A-140	"	强碱I型		1.06(G1)				16-50;0.3-1.2
8-35		酚 胺						
A-171	"	强碱I型		1.07(G1)				
ES-33-33D	"	酚 胺						
DS-74 132	"	"	42		168			
-02674	"	"	47		123			
-73034	"	"	72		295			
173N	Asmit	酚胺多胺						0.23-2.0
" NP	"	"						"
224	"	多 胺						"

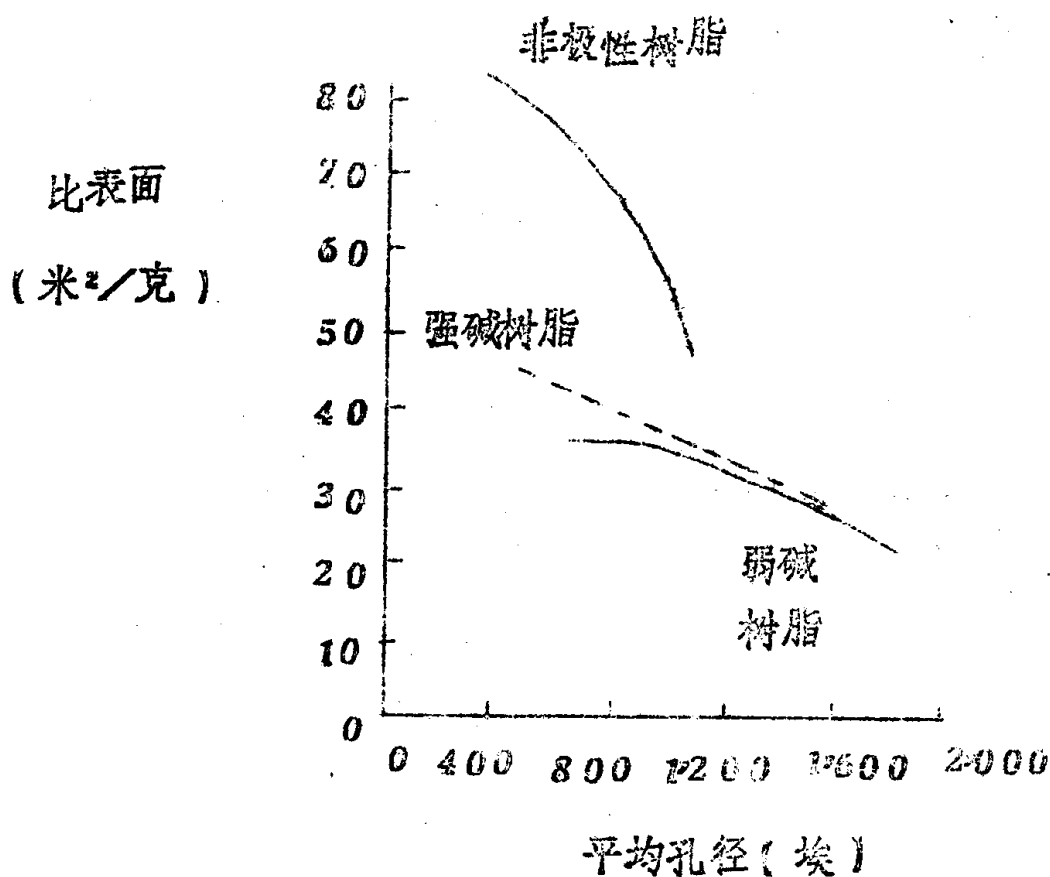


图1 三种树脂孔径与比表面关系

上图可以看出各种树脂之间孔性质差别很大。

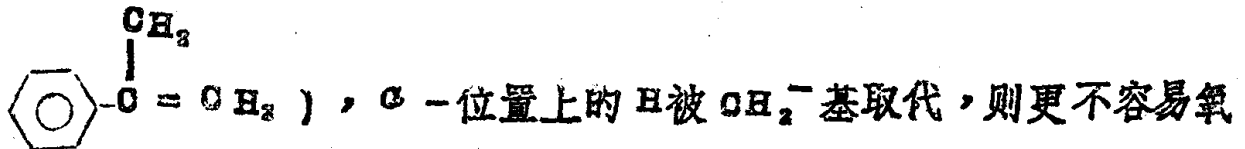
此外，孔径分布对应用影响也很大。孔径分布见图2。

(图见下页)

(2)再生容易 使用后树脂只要用有机溶剂、弱酸、碱或热蒸汽，即可解吸，吸附质及溶剂均易回收，不造成二次污染，宜于自动化，构成闭路循环。同时由于树脂寿命长，费用亦省。

(3)耐热、辐照性能好 对于聚苯乙烯型树脂来讲，耐热、耐辐照主要决定于 $C-C$ 及 $C-H$ 键，一般可用于 $150^{\circ}C$ 左右，在惰性气相中，短时间可以经受 $200-250^{\circ}C$ 。

(4)耐氧化还原性能好 同理,由于不带交换功能基,故耐氧化还原性能主要决定于O-O及O-H键,如果单体结构中不带容易氧化的第三碳原子的O-H键,例如 α -甲基苯乙烯



又因多孔吸附树脂容易再生,不易污染,所以也更耐氧化。

(5)强度好,使用寿命长 吸附树脂一般没有经受严酷的高分子功能基反应,很少引起破坏,机械强度一般都较好,特别适用于自动化连续操作。

(6)颜色淡白,易于观察 吸附树脂大多数颜色淡白,给处理操作带来很大方便,尤其对于染料、生化物质等带有颜色的有机物进行分离净化,更为容易观察。

(7)不溶化 吸附树脂的交联立体结构决定了它不溶于任何酸、碱及有机溶剂,加热不熔化的特点。

吸附树脂具有以上特点,决定了吸附树脂的广泛应用,现在正在迅速发展。现将应用概括如下:

2. 有机化合物的分离 在水溶液中的有机物质,如酮类、醇类、酚类、各种苯磺酸、苯磺酸、醛类、各种有机酸、苯丙醇、茶叶碱、咖啡因等有机碱、油类、酯类、乳化剂、表面活性剂、润滑剂、水溶性氨基酸、蛋白质、肽、酶、病毒、甾族化合物、胆酸钠、抗生素、维生素、有机染料如荧光生 (fluorescein, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$)、吖啶橙 (acridine orange, $\text{NC}_{13}\text{H}_7[\text{N}(\text{CH}_2)_2]_2$)、酸性地衣红 (erythrosine red)、丹宁、联苯胺等都能吸附分离。

孔直径，埃、微米

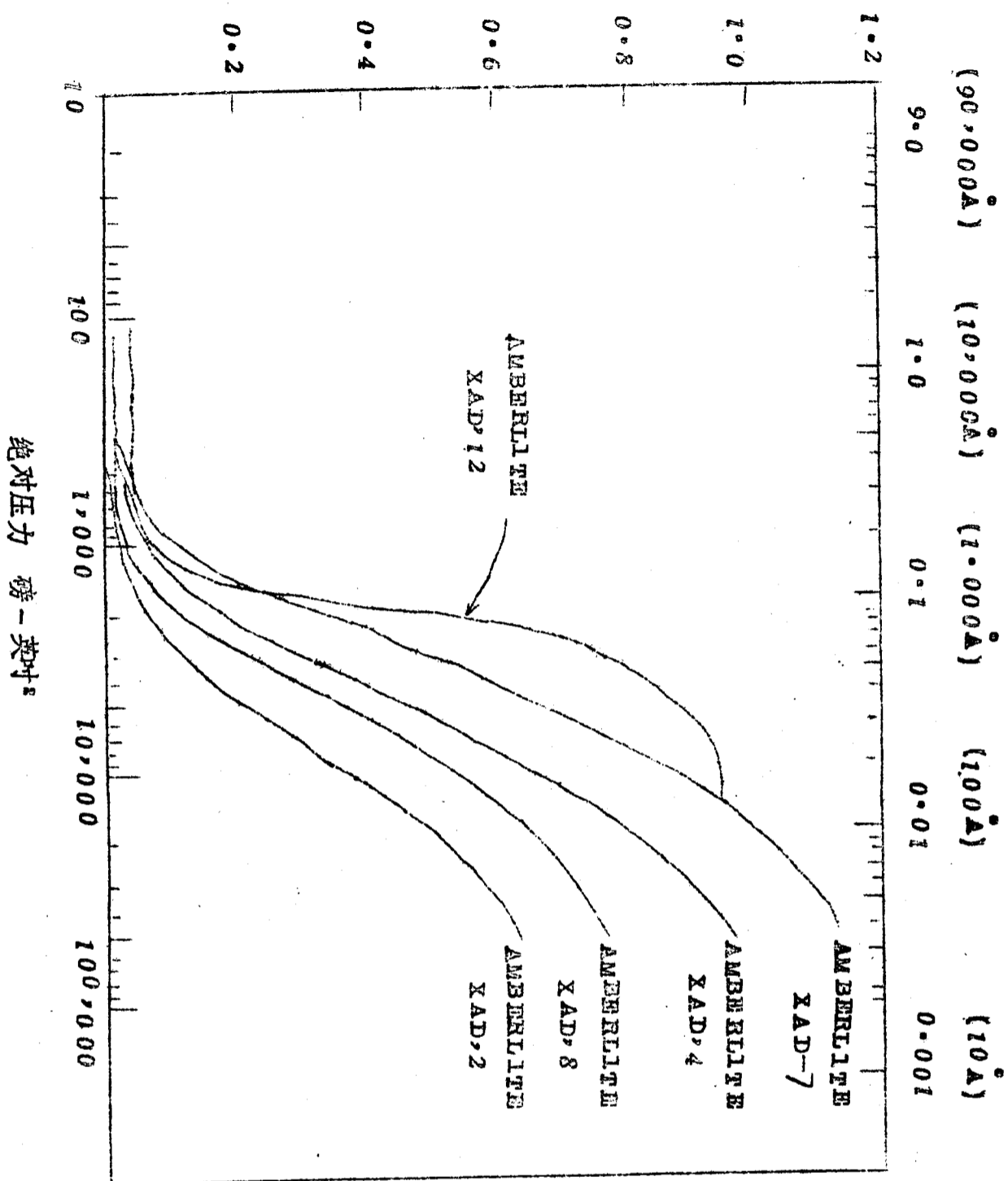
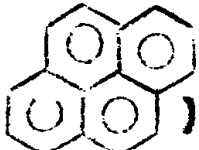


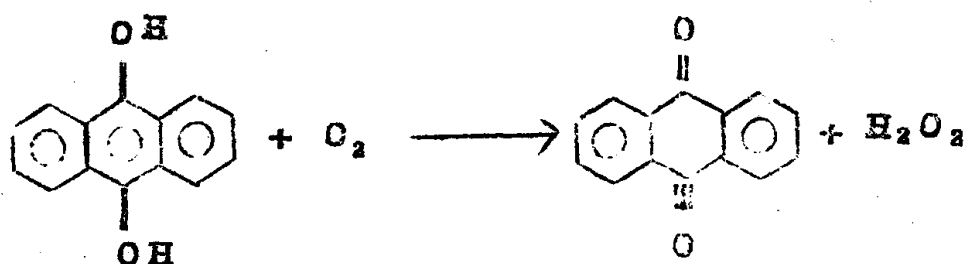
图2 XAD树脂孔分布

由丙烯酸酯制得的树脂，可以用于异辛烷与甲苯的分离。

有机化合物的色谱分离，利用吸附树脂 (Amberlite XAD-2) 通过液体色谱，可以把性质相近的对硝基酚、间苯二酚、对氯

硝基苯、间二硝基苯，萘 () 等很好地分开。

(1) 过氧化氢的提纯 在常用的从萘醇氧化法制备过氧化氢中，产品中夹杂的萘醌很难除净，使用吸附树脂可以简便地得到纯品，使总含碳量由 2000 降至 650 ppm。



树脂不带功能基，抗氧化性能很好。

(2) 氨基丙二醇的提取 由硝基丙二醇还原制氨基丙二醇，产物常是黑臭，使用活性炭吸附萃取、结晶等方法均难净化，而用吸附树脂吸附产品，然后洗脱，可得到纯度很高的产品。

(3) 烷基磺酸钠的提纯 将含盐的烷基磺酸盐，通过吸附树脂柱，盐不被吸附，经丙酮洗脱、浓缩，可得纯度很高的产品。

(4) 季戊四醇的提纯 由甲醛、乙醛、碱等制得的季戊四醇，经吸附树脂提纯，质量很好。

(5) 二苯胺的吸附

D 型树脂能吸附二苯胺，见图 3。

流出液
浓度

毫克/升

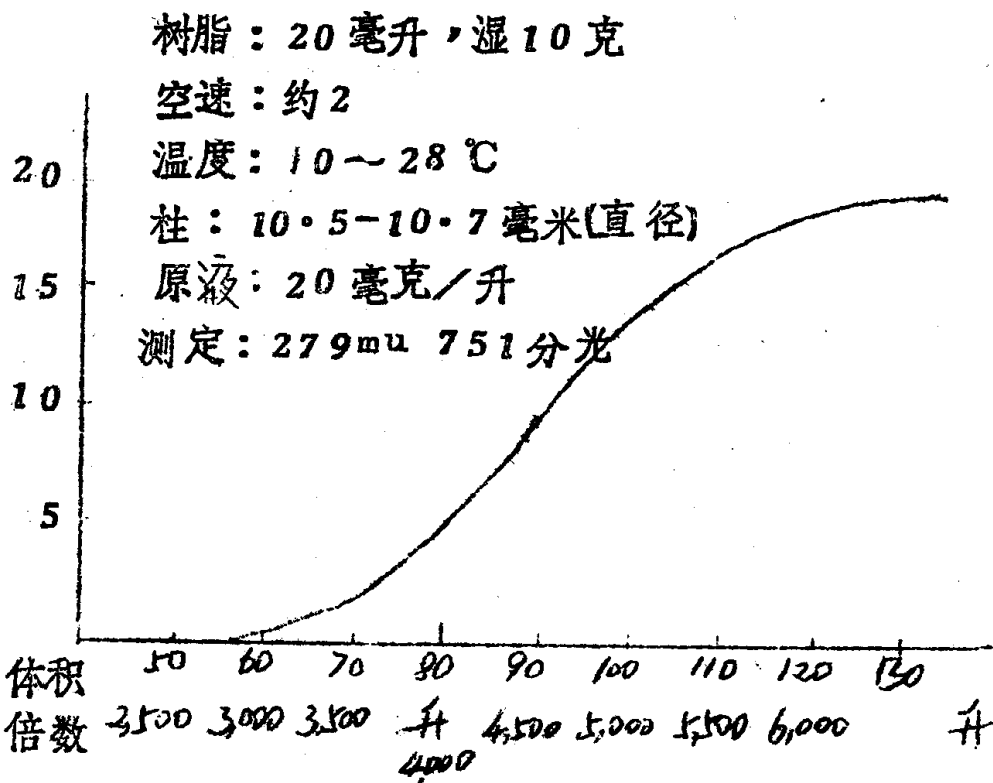


图3 D型吸附树脂(天津制胶厂50704)处理二苯胺
废水流出曲线

解吸: 用生产中洗涤酒精再生可超过70%。

(6) 显影剂的吸附 吸附树脂(XAD-4)对显影废液中的显影剂(OD-3)吸附能力很强, 也能吸附苯醇, 对于显影废液的吸附情况, 见表1。

表1 XAD-4对显影废液的吸附

原配方	显影后废液	处理后成分
OD-3 5.0克/升	4.90	0.5
<chem>c1ccc(O)cc1</chem> 12.0	12.1	2.0
乙二醇 3.5	3.4	3.3

续上表:

溜石酸	3.5	3.2	3.20
乙酸钠	10.0	9.9	9.8
明胶	3.0	2.9	2.9
NaOH	4.0	3.9	3.9
Na ₂ SO ₄	2.0	2.0	2.0
KBr	0.4	0.4	~0.5
EDTA 2-Na	4.0		3.9
柠檬酸	3.0	2.9	2.9

上表说明 XAD-4 可以用于回收 OD-3 及苯醇。

(7) 苯甲酸的吸附

苯甲酸是芳香酸的典型，分子不大，带极性基团的树脂，如 499 硝基树脂、638 胺基树脂对它的吸附能力很强，其中 638 阴树脂吸附线很平，可能带有离子交换性质，特别适用于低浓度。比表面积较大的 635 树脂则适用于高浓度，见图 4。

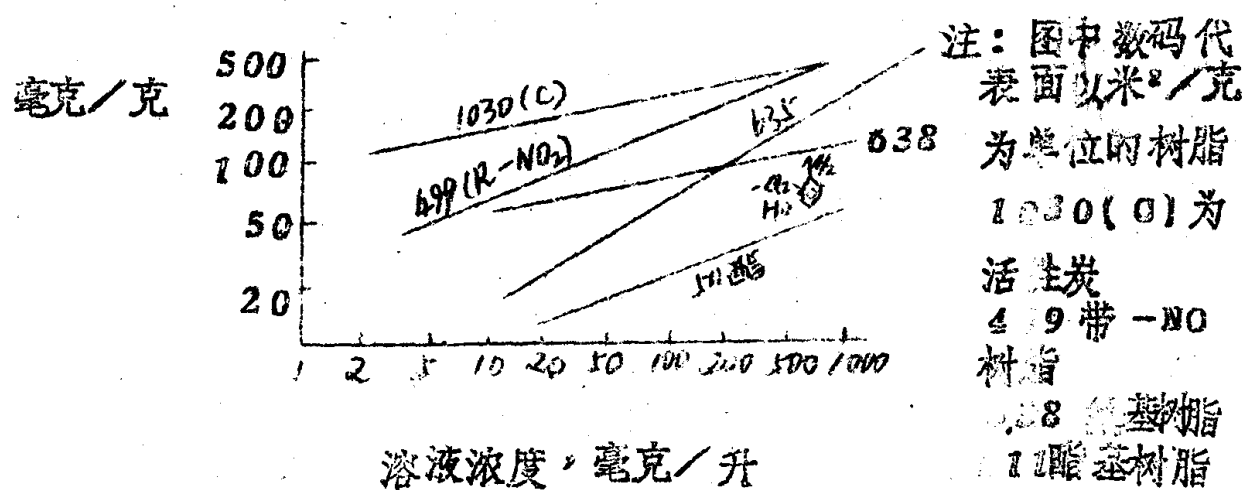


图 4 不同树脂对苯甲酸的吸附

脂肪酸的吸附

带酯基的 XAD-7...8 吸附树脂都能吸附水中的脂肪酸，碳数越多，吸附效果越好。对水及苯中脂肪酸的吸附见图 5、6。

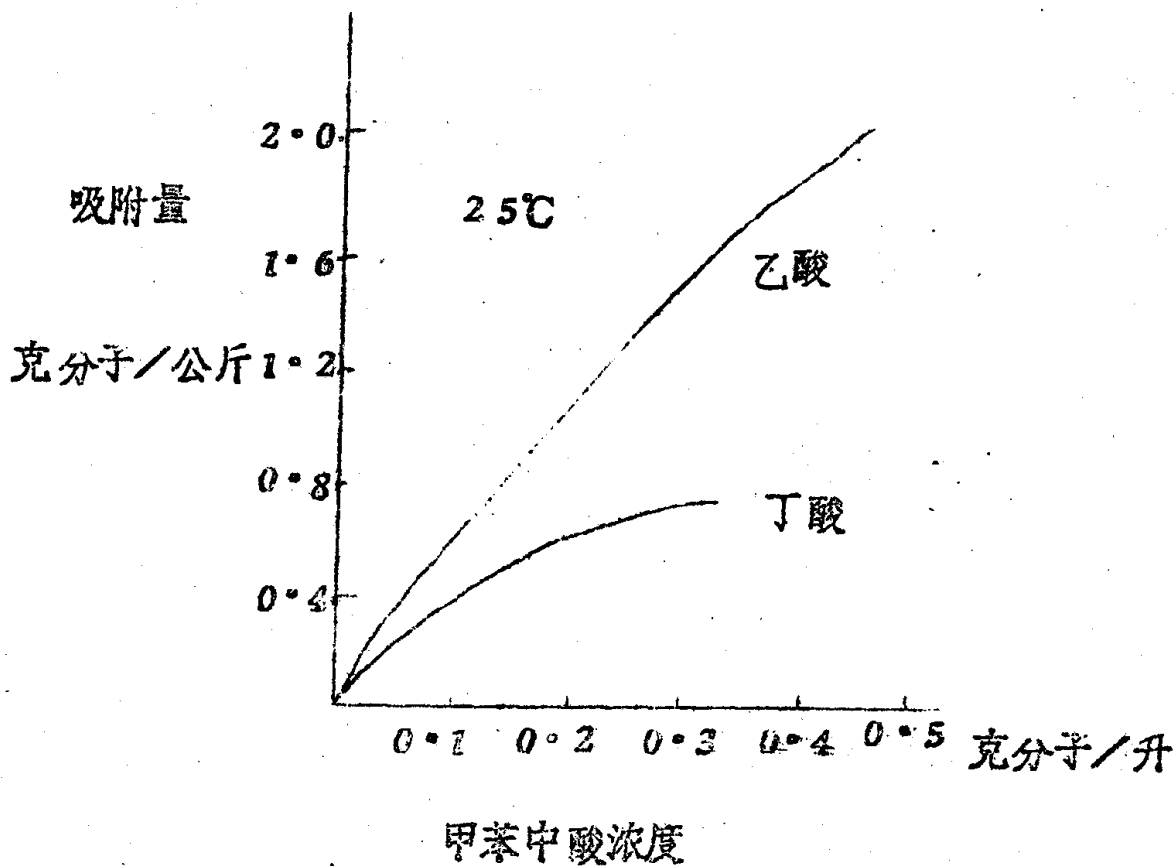


图 5 XAD-7 吸附甲苯中脂肪酸

(图 6 见下页)

3、环境保护上应用

(1) 含酚废水处理

石油工业、炼钢、焦化、酚醛树脂生产、油漆涂料、苯酚与丙酮生产、石棉生产、氯苯法苯酚生产、双酚 A 生产等都以各种形式排出各种浓度含酚废水，破坏环境，危害极大。

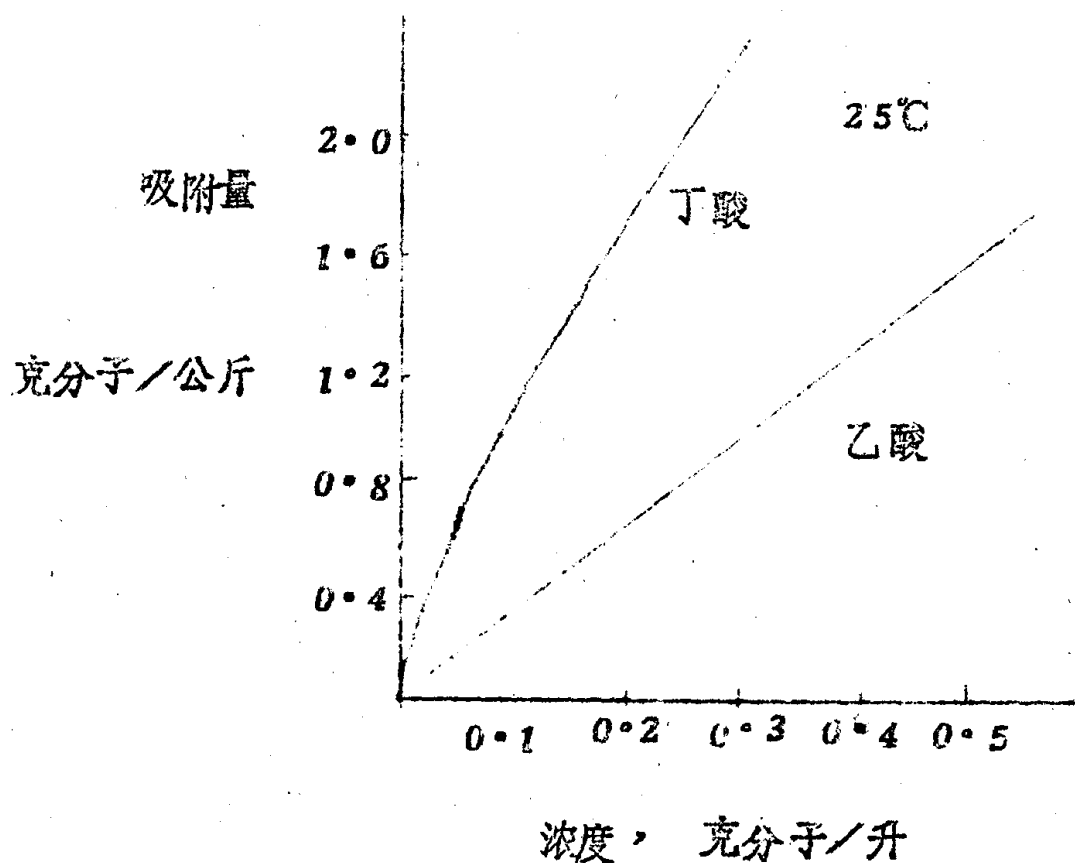


图6 XAD-7 对水中脂肪酸的吸附

根据苯酚分子结构及吸附树脂在水中吸附有机物作用原理, 从熵的增加 ($\Delta S > 0$)、自由能降低 ($-\Delta F$) 以及表面能的减少都能解释树脂对苯酚的吸附; 从分子状态苯酚与吸附树脂之间的范德华引力、氢键力等, 也能说明树脂对苯酚的吸附。

特别对于非极性的 D 类树脂, 交联聚苯乙烯主链带的是电子云均匀分布的苯环, 有类似结构, 差别仅仅在于苯酚带有羟 (OH) 基。在多孔性吸附剂有良好的扩散条件下, 极性很强的苯酚对非极性的苯环会产生分子引力而加强吸附; 对于带酯基的 DM 吸附树脂, 尽管酯基极性不大, 但能产生氢键, 对于苯酚的吸附也是有利的; 对于 DA 类吸附树脂来说, 主链所带 ON 基的 N 上带有两个未成对电子, 使整个功能基表现出很强的极性。带 ON 基的树脂资料未

见报导，吸附效果无法做比较严格对比，现仅将我们树脂与国外报导的D类的KAD-4、TM类的KAD-7树脂对酚吸附数据列在一起，供作参考，见表2。

表2 一些吸附树脂对苯酚的吸附

树脂	百分浓度，毫克/升	吸 附 量		处理倍数	流速，SV	备 注
		毫克/克	毫克/毫升			
DA3	505	75.3		17.3(合格)	6	本文表3
KAD-4	500			< 20	8	美国商品广告资料报导
KAD-7	500		9.8			"
DA3	744	86.8	13.1		6	本文表3
DA201	200-1832	77.7	18.94 17.05*			本文生产性试验
TM2	575	76.0	29.0	33.2(合格)		本文表3
DM2	3140	130.0				本文表5,6,7
KAD-4	3000		30	< 24	4	美国某BPA生产数据
KAD-4	6,700		87	< 11		IEO, ERD14 (2) (13V5)
KAD-4	26,000	260				IEO, ERD14(2) (13V5)