维普资讯 http://www.cqvip.com

第16卷 第2期 广东有色金属学报 Vol. 16, No. 2
2006年6月 JOURNAL OF GUANGDONG NON-FERROUS METALS Jun. 2006

文章编号：1003-7837(2006)02-0129-04

吸附性高分子材料概述

赵声贵，钟 宏，刘广义

（中南大学化工冶金研究所，湖南 长沙 410083）

摘 要：介绍了吸附性高分子材料的种类、特点及结构与吸附性能的关系，综述了高分子吸附剂在水处理、医药、机械加工等不同领域的研究进展情况.

关键词：高分子吸附剂；结构；性能；应用

中图分类号：O647.33 **文献标识码**：A

随着科学研究和生产技术的不断发展，吸附性高分子材料正迅速进入人们的生产和生活领域中，目前已经成为重要的有机功能材料之一. 吸附性高分子材料主要是指那些对某些特定离子或分子有选择性亲和作用的高分子材料.

1 种类和特点

1.1 按性质和用途分类

根据吸附性高分子材料的性质和用途，可将其分为以下几类[1]. (1)非离子型高分子吸附树脂：对该材料非极性和弱极性有机物具有特殊的吸附作用，主要应用于分析化学和环境保护领域中，用于吸附和分离处在气相和液相(主要是水相)中的有机分子. (2)亲水性高分子吸水剂：具有亲水性分子结构，可以被水以较大倍数溶胀，广泛用于土壤保湿和生理卫生用品等方面. (3)金属阳离子配位型吸附剂：这种高分子材料的骨架上带有配位原子或配位基团，能与特定金属离子进行络合反应，生成配位键而结合. 这种材料也称为高分子螯合剂，多用于吸附和分离水相中的各种金属离子. (4)离子型高分子吸附树脂：当高分子骨架中含有某些酸性或碱性基团时，在溶液中解离后具有与一些阳离子或阴离子相互以静电引力生成盐的趋势，因而产生吸附作用. 最常见的有各种离子交换树脂，它们被广泛地用来富集和分离各种阴离子和阳离子.

1.2 按使用条件和外观形态分类

根据使用条件和外观形态，吸附性高分子材料主要分为以下4类. (1)微孔型吸附树脂[2]：外观呈颗粒状，在干燥状态下树脂内的微孔很小，当作为吸附剂使用时，必须用一定溶剂进行溶胀，溶胀后树脂的三维网状结构被扩展，内部空间被溶剂填充形成凝胶，因此也称为凝胶型树脂. (2)大孔型吸附树脂[3]：特点是在干燥状态下树脂内部就有较高的孔隙率、大量的孔洞和较大的孔径. 这种树脂不仅可以在溶胀状态下使用，也可在非溶胀状态下使用. 因这种树脂具有足够的比表面积，其孔洞是永久性的. (3)米花状吸附树脂[4]：外观为白色透明颗粒，具有多孔性、不溶解性和较低的体积密度. 由于这种树脂在大多数溶剂中不溶解不溶胀，因此，只能在非溶胀的条件下使用，树脂中存在的微孔可允许小分子通过. (4)交联网状吸附树脂[5]：外观呈颗粒状，是三维交联的网状聚合物. 由于网状结构，其机械稳定性较差，使用受到一定限制. 交联网状吸附树脂是通过制备线性聚合物，引入所需的功能基团，然后加入交联剂进行交联反应制得.

收稿日期：2006－04－11

作者简介：赵声贵(1979－)，男，云南昭通人，在读硕士研究生.

维普资讯 http://www.cqvip.com

2 结构与吸附性能之间的关系[6]

物质化学性能和物理结构不同，其吸附作用也不同.吸附树脂表现出的吸附能力与其结构具有特定的对应关系.

2.1 化学组成与功能基团

在高分子吸附剂中，聚合物的化学组成与功能基团是最基本，也是最重要的结构因素.(1)元素组成的影响：当聚合物分子中含有O,N,S及P等配位原子时，聚合物具有潜在的络合能力，可作为高分子螯合剂.(2)功能基团的影响：聚合物中功能基团的性质决定了吸附树脂的选择性.当聚合物链上连接强酸性基团时，解离后的高分子酸根能够与阳离子结合成盐，具有对阳离子交换和吸附能力；当连接季铵基团时，可以与阴离子结合，具有阴离子交换和吸附能力.由于不同离子型基团与各种离子的结合能力及稳定性不同，各种离子型树脂呈现出选择性离子交换能力.(3)分子极性的影响：当吸附树脂的化学结构中不含极性基团时，其适合于从极性溶剂如水中吸附非极性有机物.当引入极性基团时，如引入氰基，将会使其转化成中等极性或强极性吸附树脂，适合于从非极性有机溶剂中吸附不同极性的物质.

2.2 聚合物的链结构

聚合物的链结构包括主链结构、分支结构(分支的数目、长度及化学结构)及交联度等.聚合物带有支链与否及支链所占比例、聚合物的交联与否及交联的程度，直接影响聚合物的溶解度和溶胀度.而溶胀度和溶胀后形成网状结构的孔径大小是影响树脂吸附量及吸附选择性的重要因素.

2.3 吸附树脂的宏观结构

吸附树脂的宏观结构主要对吸附剂的吸附量、机械强度及吸附度等性能有影响.吸附树脂的宏观结构对吸附过程产生的影响主要有两方面：一方面是树脂的有效吸附面积和表面性质，主要是热力学影响，影响吸附树脂的吸附量、选择性及稳定性；另一方面是孔径大小、孔的长度、孔径分布及树脂的外观形状等，主要是动力学影响，影响被吸附物的扩散过程和吸附速度，孔径大小决定被吸附物的范围和吸附速度，孔径分布直接影响选择性高低.

3 影响吸附树脂性能的外界因素[7]

3.1 温度因素

吸附剂的吸附量和吸附能力与温度成反比，温度越高，越不利于吸附.在低温下吸附剂的吸附能力增强，吸附量增大.因此，在低温或常温下进行吸附，吸附剂可最大限度地发挥作用.当温度升高时，吸附作用下降，会发生不完全吸附和解吸.当温度继续升高，达到一定温度时，吸附剂几乎不具备吸附能力.利用吸附剂的这一特性可将吸附物脱除，使高分子吸附剂再生.

3.2 树脂周围介质的影响

介质是指除了被吸附的物质之外，存在于吸附剂周围的其他不应被吸附的物质.被吸附物、介质与吸附剂之间存在竞争吸附，当介质与吸附剂作用时，将导致被吸附物的脱吸附.某些强作用介质常被用来作为洗脱剂，洗脱被吸附的物质.

3.3 其他影响因素

流动相的流速、溶液粘度和表面张力、被吸附物的扩散系数等外在动力学因素对吸附过程也会产生影响.如果流速过快，就不能完成吸附过程，吸附剂不能很好地发挥作用.溶液的粘度主要影响被吸附物的扩散速度，表面张力主要影响吸附剂的润湿性能.

4 高分子吸附剂的应用

4.1 水处理方面

随着工农业的发展，近岸海域的污染日趋严重，重金属离子浓度比深海水域高数十倍至数百倍.因此，除去水中污染物及重金属离子是高分子吸附剂的重要任务.

袁有宪[8]等人用高分子吸附剂从动态和半静态的海水中吸附除去Cu^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}及Cr^{3+}，为消除重金属离子对海洋生物幼体的危害，提供了一种有效的方法.曲荣君[9-12]等人用壳聚糖与过渡金属离子Cu^{2+}或Ni^{2+}形成的配合物，在弱碱性条件下与环氧氯丙烷进行交联，合成出一系列具有不同交联度的壳聚糖树脂，并研究了该系列树脂对Cu^{2+}，Ni^{2+}的静态吸附性能.结果表明，该系列树脂对Cu^{2+}，Ni^{2+}均具有良好的吸附能力，最佳吸附量分别达2.62 mol/kg和2.49 mol/kg.刘明华[13]等人以棉花为原料，经过碱化和磺化等处理制得球形纤维素，在引发剂的作用下将丙烯腈接枝到交联后的

维普资讯 http://www.cqvip.com

球形纤维素骨架上，合成了球形羧基纤维素吸附剂，并对 Cr^{3+} 的吸附和解吸进行了研究. 结果表明，吸附过程是络合吸附与离子交换吸附共同作用的结果，并以络合吸附为主. 在吸附温度为 25℃，pH 为 5.0 的条件下，静态吸附和动态吸附的吸附率均达 90%左右. 采用浓度为 1.2 mol/L 的 HCl 溶液作解吸液，Cr^{3+} 的解吸率达 85%以上. 由此可见，高分子吸附剂不但可以用来去除废水中的重金属离子，而且可以用来回收海水中的金属，应用前景十分广阔.

4.2 医药卫生方面

高分子吸附剂被广泛用在吸附血红细胞中的胆红素、去除肾衰竭患者血液中积累的毒性成分肌酐、生物制药的分离纯化、作缓释药物的基体、药片药丸的崩解剂及药物微胶囊的皮膜等方面.

张跃华[14]等人以天然甲壳素为原料合成出珠状高分子吸附剂，并研究了对非结合型胆红素的吸附性能，指出交联甲壳糖吸附剂对非结合型胆红素有良好的吸附作用. 魏斌[15]等人合成出含氨基和羟基的高分子吸附剂，并研究了对胆红素的吸附性能，指出含氨基和羟基的吸附剂对胆红素的吸附率可达 80%以上. 何炳林[16]、顾觉奋[17]、左晓霞[18]等人分别研究了高分子吸附剂在血液净化及在生物制药分离等方面的作用，指出高分子吸附剂在微生物制药及在微生物发酵液中分离、提取、浓缩和纯化等方面发挥着重要的作用. 此外，高分子吸附剂还可以应用于人工肾脏的过滤材料、人造皮肤、消炎止疼膏的凝化剂、隐形眼镜的本体材料等方面.

4.3 机械加工方面

高分子吸附剂在机械加工领域中的应用主要体现在对油中微量水的吸附. 当机器在运行时，汽轮机油会被水污染，它会降低汽轮机油的性能及造成设备故障，所以除去油中微量的水就成为必须的环节.

Tanaka[19-20]等人采用丙烯腈或其他聚合物纤维制成管状脱水过滤器，利用纤维材料将油中细小、稳定的水变成大的水滴，达到除水的目的. 该法对去除油中微量的水效果较好. 张秀玲[21]等人合成了除去汽轮机油中微量水的高分子吸附剂，这种吸附剂可使汽轮机油中的水分降至 0.03%以下. 它不但净化效果好，成本低，而且不会改变汽轮机油的原有品质. 此外，利用高分子吸附剂去除气体中有害成分的研究也有了一定进展. 曹爱丽[22]等人研制出一种新型高分子吸附剂，以丙烯腈、苯乙烯为共聚单体，二乙烯基苯为交联剂，进行致孔悬浮交联共聚，制成多孔网络状树脂，经性能检测能很好地吸附二氧化硫气体，在常温下的吸附量为 0.3～0.4 g/g.

5 结束语

随着科学研究和生产技术的不断发展，涌现出大量具有高吸附量、高选择性的吸附性高分子材料. 各种离子交换树脂被广泛应用于离子色谱分离、酸碱催化反应等方面；带有各种配位基团的高分子螯合剂在环境保护、物质分离、化学分析中有着广泛的应用；各种亲脂性高分子吸附树脂被大量用于含有各种功能团的有机化合物、乳化剂、表面活性剂、润滑剂、氨基酸的分离及用于抗生素药物、天然植物药物的分离提纯；吸水性高的高分子树脂可以吸收超过自身重量的水分，在干旱地区作为保水剂可以提高种子成活率，提高农作物的产量.

参考文献：

[1] 周学良，刘廷栋，刘京，等. 功能高分子材料[M]. 北京：化学工业出版社，2002.

[2] HOFFMAN M, MILLAR J R, HARAYA K, et al. Process and apparatus for controlled environment[J]. J Am Chem Soc, 1974, 96(5):613-621.

[3] TILAK M A, KUNIN R. Techniques for raising penaeid shrimp from egg to postlarvae[J]. J Org Chem, 1971, 36(3):183-189.

[4] SHAMBHU M, LETSINGER R L, KLOK H A, et al. Gas separation from conjugated polymer films polymerics [J]. J Polym Sci, 1977, 15(9):525-532.

[5] DAVANKOV V A, OBRECHT W. Porous conducting membranes based on polypyrrole-PMMA composites[J]. Synth Met, 1976, 76(11):198-204.

[6] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京：化学工业出版社，1997.

[7] 赵文元，王亦军. 功能高分子材料化学[M]. 北京：化学工业出版社，1996.

[8] 袁有宪，张渡溪，王跃军，等. 高分子吸附剂除去海水中重金属离子的研究[J]. 海洋水产研究，1992，13(5)：131-138.

[9] 曲荣君. 天然高分子吸附剂研究(Ⅰ)：乙二醇双缩水甘油醚交联壳聚糖的制备及其对 Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)的吸附性能[J]. 应用化学，1996，13(2)：22-25.

[10] 曲荣君，刘庆俭. 天然高分子吸附剂研究(Ⅲ)：改性壳聚糖的制备及其特性[J]. 天然产物研究与开发，1996，8(2)：49-53.

[11] 曲荣君，王春华. 天然高分子吸附剂研究(Ⅹ)：交联壳

维普资讯 http://www.cqvip.com

聚糖树脂的制备及其吸附性能[J]. 水处理技术，1997，23(4)：230-235.

[12] 曲荣君，王春华，阮文举，等. 多胺交联纤维素树脂的合成及吸附性能(Ⅺ)：天然高分子吸附剂研究[J]. 林产化学与工业，1997，17(3)：19-24.

[13] 刘明华，刘卫国. 球形纤维素吸附剂对 Cr^{3+} 吸附和解吸的研究[J]. 化工环保，2001，21(1)：1-5.

[14] 张跃华，张彦. 新型交联甲壳糖吸附树脂对胆红素的吸附性能研究[J]. 高等学校化学学报，1995，16(4)：643-647.

[15] 魏斌，袁直. 含氨基、羟基吸附剂对胆红素的吸附[J]. 离子交换与吸附，1997，13(4)：373-377.

[16] 何炳林，马建标. 血液净化高分子吸附材料[J]. 高等学校化学学报，1997，18(7)：1212-1218.

[17] 顾觉奋，魏爱琳. 大孔网状吸附剂在微生物制药分离纯化上的应用[J]. 离子交换与吸附，2002，18(3)：281-288.

[18] 左晓霞，罗卉，游运辉. 爱西特治疗痛风并高尿酸血症的临床研究[J]. 中国现代医学杂志，2003，13(22)：117-118.

[19] TANAKA，KOJI. Filter for removing water form water-containing oil and method for the same：US，4493772[P]. 1985-01-15.

[20] TANAKA. Water-removing material usable for hydrophobic liquids and process for producing the same：US，4507204[P]. 1985-03-26.

[21] 张秀玲，冯喜京，孔淑芳，等. 高分子吸附剂净化汽轮机油中微量水分的研究[J]. 河北理工学院学报，2003，25(4)：134-137.

[22] 曹爱丽，王强，黄积涛，等. 二氧化硫高分子吸附剂的研制[J]. 农业环境保护，1999，18(2)：68-70.

General introduction to high polymer adsorbent

ZHAO Sheng-gui，ZHONG Hong，LIU Guang-yi

(*Institute of Chemical and Metallurgy，Central South University，Changsha* 410083，*China*)

Abstract：High polymer adsorbent is one of the important functional polymer materials. In this paper，the variety，performance as well as the structure of the high polymer adsorbent are briefly introduced. And the research progress of the adsorbent used in the water treatment，the medication，the machining，etc. is surveyed.

Key words：high polymer adsorbent；structure；capability；application