

НАБУХАНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ СМОЛ В СМЕСЯХ ВОДЫ И МЕТАНОЛА

Лоу Чжи-сянь, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс

За последние годы область применения ионообменных смол в органических и водно-органических средах непрерывно расширяется. Так, например, ионный обмен в неводных растворах используют при выделении и очистке ряда алкалоидов и антибиотиков [1, 2], а также при проведении различных катализитических процессов в присутствии ионитов [3]. Однако, если поведение ионообменных сульфосмол в неводных растворах достаточно изучено, то основные свойства карбоксильных катионитов в неводных средах до сих пор практически не исследованы. Есть только одна работа, в которой приведены данные по набуханию карбоксильной смолы Амберлит IRC-50 в различных органических растворителях [4].

Наша задача состояла в исследовании набухания карбоксильных смол в смесях метанола и воды, поскольку кинетика и статика ионообменных процессов, как правило, тесно связаны со степенью набухания смолы в растворителе. Исключительно большое значение приобретает набухание смол при проведении процессов ионного обмена, в которых принимают участие крупные органические ионы, например ионы антибиотиков [5]. Поскольку при исследовании подобных случаев ионного обмена, а также при использовании ионитов для промышленного выделения различных органических веществ в ряде случаев применяют неводные или смешанные растворители, было особенно интересно изучить процесс набухания смол в таких средах.

Для работы были использованы карбоксильные катиониты, полученные из сополимеров метилметакрилата (ММА) и дивинилбензола (ДВБ) последующим омылением их щелочью (смолы типа КБ-4) [6]. Все образцы катионитов были синтезированы в НИИПластмасс. Вначале образцы смол подвергали кондиционированию (4—5-кратный перевод из водородной в литиевую форму и обратно, проводимый в водных растворах щелочи и кислоты).

Для проведения исследований в водно-метанольных средах во всех случаях брали смолы, переведенные в ту или иную форму в водных растворах. Li-формы смол готовили из H-форм смол обработкой гидроокисью лития с последующим промыванием смолы водой до pH 7—8. Смолы в Mg-форме были получены путем обмена ионов Li^+ смолы на ионы Mg^{2+} , находящиеся в водном растворе. Статическая обменная емкость смол по Li^+ и Mg^{2+} была одинакова в пределах ошибок определения. В табл. 1 приведена статическая обменная емкость (СОЕ) исследованных смол, рассчитанная на 1 г сухого катионита в H-форме.

Таблица 1

Статическая обменная емкость образцов катионитов при pH 7--8

№ образца катионита типа КБ-4	1	2	3	4	5
СОЕ _{Li^+} , мг-экв/г	9,9	9,8	9,1	9,9	8,9

Удельные объемы в различных смешанных средах измерены для солевых форм смол, содержащих одинаковое количество мг-экв катиона в 1 г смолы. Однако в зависимости от содержания метанола в смеси величина рН в этих растворах изменяется, так что полученные удельные объемы относятся к различным значениям рН среды. Подробнее этот вопрос будет разобран в следующем сообщении.

Рассев смол проводили мокрым путем как для Li-, так и для H-форм. Работа была проделана с фракцией смол, имеющей размер 0,25—0,50 мм. Расчет удельного объема (\bar{V}) смолы в набухшем состоянии сделан на 1 г сухого катионита в H-форме.

Катиониты, содержащие карбоксильные группы, принадлежат к типу ионообменных смол, набухание которых в воде резко возрастает при переходе водородной формы ионита в солевую. Малый удельный объем катионита в H-форме в водном растворе связан с низкой степенью диссоциации смолы в таком состоянии. Катионит в солевой форме обладает значительно большим удельным объемом, так как группы смолы RCOOMe диссоциированы, а противоионы смолы сильно гидратированы.

Мы наблюдали, что скорость достижения конечного объема смол при высоких концентрациях метанола в растворе зависит от предварительного состояния смолы. При погружении в метanol смолы, набухшей в водном растворе, скорость процесса намного выше, чем при заливании метанолом смолы, из которой вода была предварительно удалена высушиванием. Следовательно, замена воды метанолом в смоле происходит значительно быстрее, чем непосредственное проникновение метанола в смолу. Мы определяли изменение объемов катионитов во времени, подготовленных различным образом. Один образец высушивали до постоянного веса в вакууме над P_2O_5 при комнатной температуре, а другой только отделяли от избытка воды фильтрованием на воронке Бюхнера и хранили в банке с хорошо притертой пробкой. В ходе дальнейшего изложения первые образцы мы будем именовать высушеными образцами, а вторые — влажными.

Для измерения удельных объемов навески смол помещали в специальные стеклянные сосуды и заливали избытком водно-метанольной смеси. В процессе набухания катионит находился в широкой части сосуда, в которой он мог свободно изменяться в объеме. Для измерения объемов смолу переводили в узкую градуированную часть сосуда. При внесении навески влажного катионита в среду концентрация метанола в ней уменьшается на несколько процентов. Поэтому при определении удельных объемов образцов, содержавших воду, мы в начале опыта меняли раствор над смолой, заливая ее несколько раз свежими порциями исходной среды. Процесс удаления воды заканчивается за 10—20 мин.

На рис. 1, а, б, в, г представлены кривые изменения удельных объемов для H- и Li-форм катионитов во времени. Для измерения скорости набухания в H_2O и CH_3OH были взяты катиониты с малым и средним числом поперечных связей. Как видно из кривых, изображенных на рис. 1, а и б, высушенные образцы в H-форме обладают более медленной скоростью набухания по сравнению с влажными. Но за сравнительно небольшие промежутки времени (десятки минут) удельные объемы H-форм смол становятся одинаковыми вне зависимости от предварительной подготовки смолы. Аналогичное явление имеет место для Li-форм смол, вносимых в воду. Как высушенная, так и влажная смола практически сразу принимает один и тот же удельный объем. Скорость набухания Li-форм высушенных катионитов в метаноле очень мала. Так, высушенная смола с малым числом поперечных связей даже в течение полугода не изменяет своего первоначального удельного объема, причем он намного меньше соответствующей величины для влажной смолы. Удельный объем высушенного катионита со средним числом поперечных связей только через 3 месяца достигает величины удельного объема влажного катионита (см.

рис. 1, в и г). Эти результаты говорят о наличии ярко выраженного гистерезиса набухания в этих условиях. В следующем сообщении будут приведены экспериментальные данные по влиянию такого замедленного набухания смол на кинетику ионного обмена.

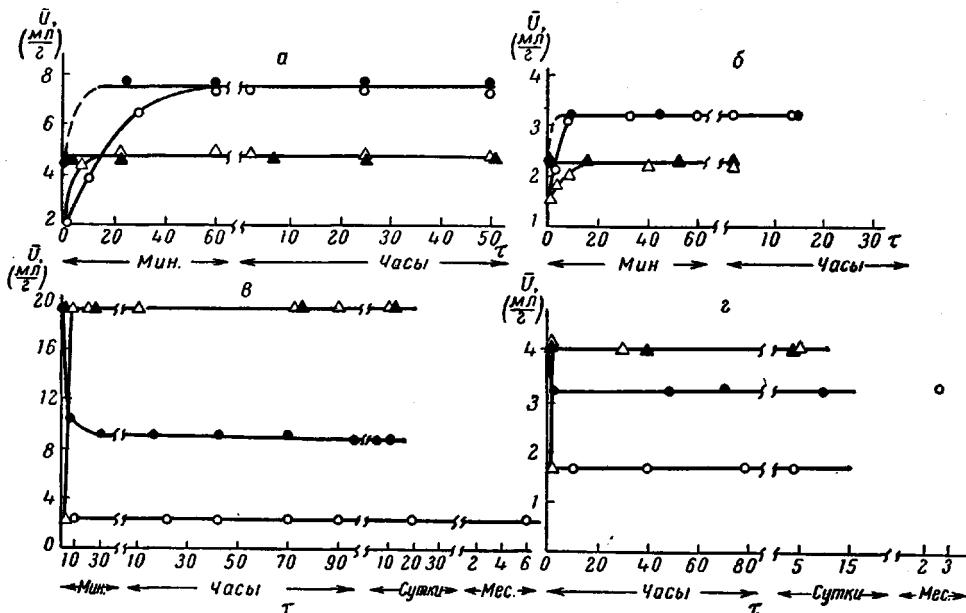


Рис. 1. Изменение удельных объемов катионитов во времени (τ)

Высущеный образец: \circ — в CH_3OH ; \triangle — в H_2O ; влажный образец: \bullet — в CH_3OH ; \blacktriangle — в H_2O
 а — Н-форма сильнонабухающего катионита, образец 1; б — Н-форма средненабухающего катионита, образец 5; в — Li-форма сильнонабухающего катионита, образец 1, г — Li-форма средненабухающего катионита, образец 5

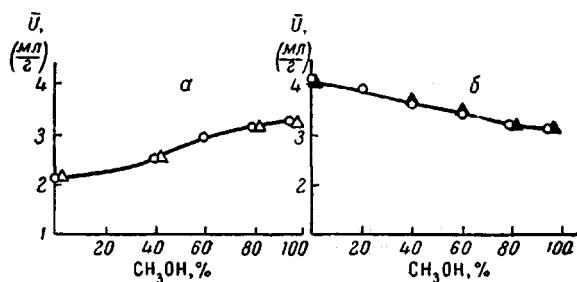


Рис. 2. Равновесные удельные объемы катионита типа КБ-4 средней степени набухания в разных смесях воды и метанола:

\circ — высущенный катионит (исходный 95%-ный метанольный раствор); \triangle — высущенный катионит (исходный водный раствор); \blacktriangle — влажный катионит (исходный водный раствор)
 а — Н-форма, образец 5; б — Li-форма, образец 5

Нами были также определены удельные объемы водородных и солевых форм карбоксильных смол со средним числом поперечных связей в смесях воды и метанола различного состава. Для измерения удельных объемов образцы высущенного и влажного катионита последовательно переносили из раствора одного состава в смесь другого состава после того, как образцы достигали постоянного объема. Было проведено две серии опытов, причем в первом случае исходным раствором служила вода, а во втором — 95%-ный метанол. Раствор, в который были погружены влажные образцы,

меняли несколько раз, чтобы состав смеси над высушеными смолами был одинаков с составом среды над влажными катионитами. Равенство удельных объемов смол в среде одного и того же состава, перенесенных из смесей с большей или меньшей концентрацией метанола по сравнению с концентрацией метанола в данном растворе, показывает, что мы действительно получаем равновесные значения набухания. В качестве примера на

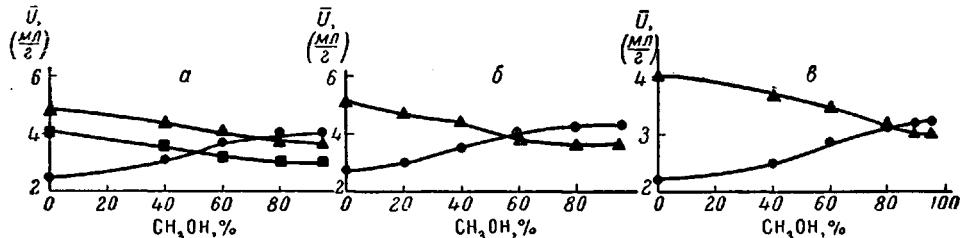


Рис. 3. Удельные объемы образцов смол типа ЕБ-4 средней набухаемости в различных водно-метанольных смесях

▲ — Li-форма, ● — H-форма, ■ — Mg-форма
а — образец 3, б — образец 4; в — образец 5

рис. 2, а и б приведены результаты подобных измерений. При переводе высушенных Li-форм смол из 95 %-ного CH₃OH в более оводненные смеси время набухания смол до принятия ими равновесных объемов постепенно падает.

Для сильнонабухающих катионитов равновесные объемы Li-форм смол удалось получить в растворах с концентрацией метанола, не превышающей 90 %. Как было показано выше, при более высокой концентрации метанола набухание высущенной смолы происходит настолько медленно, что величина равновесного объема при погружении высущенной смолы в метанольный раствор становится практически недостижимой.

На рис. 3, а, б, в и 4, а, б, приведены результаты измерений удельных объемов влажных образцов смол. Для исследованных катионитов наблюдается своеобразная форма кривых измерений удельного объема с концентрацией метанола. Выше некоторой и не одинаковой для разных смол концентрации метанола удельный объем Li- или Mg-формы становится меньше,

Рис. 4. Удельные объемы двух образцов сильнонабухающих смол типа КБ-4 при различном содержании метанола в растворе. Обозначения те же, что и на рис. 3:

а — образец 1; б — образец 2

чем удельный объем H-формы. Это обращение объемов для водородной и солевой форм карбоксильных смол никогда не имеет места в водных растворах, в которых объем солевой формы (Li или Mg) всегда больше объема H-формы.

Величина удельных объемов солевых форм катионитов в средах с разным содержанием метанола связана с сольватацией противоионов смол. Снижение удельных объемов по мере возрастания концентрации метанола вызывается уменьшением сольватации этих ионов. Удельные объемы H-форм таких слабодиссоциированных ионитов, по-видимому, определяются набуханием самой сетки смолы в смесях воды и метанола. Их воз-

растание с уменьшением концентрации воды в системе объясняется дисперсионными силами взаимодействия между молекулами метанола и органическим каркасом смолы. Следует обратить внимание на то, что в концентрированных метанольных растворах переход смолы из Н-формы в солевую связан с уменьшением удельного объема. Это показывает, что в данных случаях степень сольватации различных групп ионита превышает степень сольватации ионов металлов, являющихся противоионами смолы.

Таблица 2
Удельные объемы карбоксильных катионитов в различных солевых формах в смесях воды и метанола

CH ₃ OH в среде, %	\bar{V} Li-формы, мл/г		\bar{V} Mg-формы, мл/г	
	1% ДВБ, образец 2	4% ДВБ, образец 3	1% ДВБ, образец 2	4% ДВБ, образец 3
	14,5	4,7	5,7	4,0
40	12,7	4,3	5,2	3,5
60	10,7	4,0	4,8	3,2
80	8,5	3,7	3,7	2,9
95	7,2	3,6	3,7	3,0

Измерение удельных объемов смол в различных солевых формах в водно-метанольных средах переменного состава показало, что, так же как и в водных растворах, при переходе от солевой формы смолы, заряженной одновалентным металлом, к солевой форме катионита двухвалентного металла происходит сжатие смолы (табл. 2).

Характер изменения степени набухания смол по мере увеличения числа поперечных связей катионита, имеющий место в водных растворах, сохраняется и в различных водно-метанольных смесях (рис. 5). Чем больше число поперечных связей в смоле, тем больше падает степень набу-

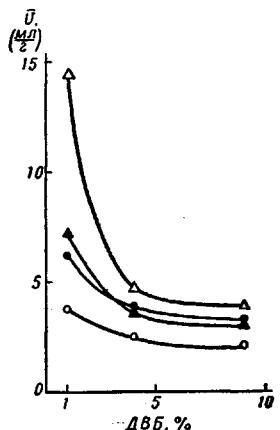


Рис. 5. Удельные объемы смол типа КБ-4 одной серии, но содержащих различный процент дивинилбензола (ДВБ):
○ — H-формы в H₂O; ● — H-формы в 95%-ном CH₃OH; △ — Li-формы в H₂O; ▲ — Li-формы в 95%-ном CH₃OH

хания смол в водородной и солевой формах. Смолы, удельные объемы которых приведены на рис. 5, были получены из одних и тех же исходных веществ, поэтому их можно характеризовать по содержанию дивинилбензола (ДВБ) в сополимере.

Выходы

Исследована кинетика набухания и сжатия высушенных и влажных карбоксильных смол в Li- и H-формах в водном и метанольном растворах. Обнаружено, что как Li-, так и H-формы высушенных катионитов набухают в воде довольно быстро. Процесс набухания предварительно высушенных Li-форм смол в метанольной среде протекает крайне медленно. В отличие от Li-форм H-формы соответствующих катионитов набухают

в метаноле за сравнительно небольшие промежутки времени. Влажные кациониты в солевых и водородных формах принимают равновесный объем за короткое время как в водных, так и в метанольных растворах.

Определены равновесные удельные объемы смол с карбоксильными группами, содержащих разное число поперечных связей, в солевых и водородных формах в различных смесях воды и метанола. По мере увеличения содержания в среде метанола удельный объем солевой формы смолы падает, а водородной формы возрастает. Показано, что для исследованных кационитов со средним числом поперечных связей при некоторой концентрации метанола объем водородной формы становится больше, чем объем солевых форм Li- и Mg-форм. Подобное обращение удельных объемов для сильнонабухающих смол имеет место для Mg- и H-форм смол.

Удельные объемы смол, заряженных двухвалентным ионом (Mg^{2+}), при всех исследованных концентрациях метанола в смеси всегда меньше, чем удельные объемы смол, заряженных одновалентным катионом (Li^+).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт антибиотиков

Поступила в редакцию
1 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Измайлов, Ю. В. Шостенко, С. Х. Мушианская, Успехи химии, 24, 346, 1955.
- С. М. Мамиоф, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, З. Т. Синицына, Н. Н. Шелленберг, Медиц. пром-сть, 1958, № 1, 39.
- В. А. J. Lister, Ind. Chem., 7, 257, 1956.
- G. W. Bodamer, R. Kulpin, Ind. Engng Chem., 45, 2577, 1953.
- Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Докл. АН ССР, 110, 249, 1956.
- А. Б. Пашков, В. С. Титов, Хим. пром-сть, 1958, № 5, 270.

THE SWELLING OF CARBOXYL RESINS IN WATER — METHANOL MIXTURES

Lou Chzi-syan, E. M. Savitskaya, B. P. Bruns

Summary

The kinetics of swelling and compression of dried and moist carboxyl resins of the Li- and H-forms in aqueous and methanol solutions have been investigated. Preliminarily dried Li-forms of cation exchangers have been found to swell very slowly in methanol. The equilibrium specific volumes of the salt and hydrogen forms of the cation exchangers in methanol — water mixtures of varying concentrations have been determined. It has been found that above a certain methanol content in the mixture the specific volume of the salt form of the resin is less than that of the hydrogen form. The specific volumes of the resins charged with bivalent ions are for all concentrations of methanol in the solution less than the specific volumes of resins with univalent counter ions.