

## К ВОПРОСУ О ПОРИСТОСТИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

*A. A. Tager*

Обменная емкость ионообменных смол определяется не только способностью их подвижных ионов к обмену с ионами раствора, но и возможностью проникновения вытесняющих ионов внутрь зерна смолы. Эта возможность у минеральных сорбентов обусловлена соотношением пористости сорбента и размера вытесняющего иона. При малых размерах пор и больших размерах ионов электролита обмена ионов не происходит.

По аналогии с минеральными сорбентами по отношению к ионообменным смолам также употребляется термин «пористость» или «внутримолекулярная» пористость. При этом остается неясным, какое содержание вкладывается в эти термины.

Пóры — это неизменяемое во времени пространство, не заполненное массой данного вещества, обусловленное жесткостью структуры твердых тел (кристаллических или стеклообразных). Поэтому можно говорить о радиусе и объеме пóры. Объем каждой пóры определить трудно, но можно оценить суммарный объем пор тела. Дубининым и Радушкевичем [1] был разработан метод определения суммарного объема пор жестких сорбентов, т. е. сорбентов, не изменяющих свою структуру в процессе сорбции. Этот метод основан на том простом предположении, что сорбирующийся пар занимает объем пор, при этом последний остается неизменным. Дубинин [2] предложил следующую классификацию пористости сорбентов: 1) сорбенты с макропорами; 2) сорбенты с переходными порами; 3) сорбенты с микропорами.

Макропоры — это поры с радиусами больше  $4 \cdot 10^{-5}$  см. Такие поры хорошо видимы в электронный микроскоп. Переходные поры — это более мелкая разновидность пóр, которые также еще видимы в электронном микроскопе. Их диаметр составляет  $\sim 200\text{\AA}$ . Наиболее мелкой разновидностью пор являются микропоры, не доступные для непосредственного наблюдения в электронном микроскопе. Они имеют радиус порядка  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  см. Суммарный объем пор микропористых активных углей, например, составляет  $0,27$ — $0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ . Микропоры настолько малы, что в их попечнике могут поместиться 4—5 молекул воды. Эффектом «ультрамикропористости» называется недоступность микропор для сорбции больших по размеру молекул. Поэтому для микропористых сорбентов очень характерны изотермы сорбции, имеющие вид кризых с насыщением. Внешне эти кривые напоминают изотермы Лангмюра. Однако насыщение сорбции достигается не потому, что вся поверхность раздела занята, а потому, что все поры заполнены.

Микропористые сорбенты часто называют плотными сорбентами, так как расстояния между элементами их жесткой структуры очень малы: они соизмеримы с размерами молекул сорбирующихся газов и паров.

Известно, что расстояния между атомами и молекулами в жидкости очень близки к расстояниям между атомами в твердых телах. Плотность упаковки — это решающий признак, по которому жидкости сближаются с твердыми телами [3]. Однако термин «пористость» или «микропористость» по отношению к жидкости не применяют. Пор, как неизменяемых пустых

пространств, в жидкости нет. Вследствие теплового движения (структура жидкости непрерывно перестраивается) имеют место флюктуации плотностей. Применительно к жидкому состоянию следует говорить о плотности упаковки молекул, которая характеризуется средним расстоянием между атомами или молекулами и координационным числом. Для твердых тел, если они упакованы неплотно, понятие «рыхлая упаковка» совпадает с понятием «микропористость».

Полимеры, находящиеся в высокоэластическом или вязко-текучем состоянии, и по плотности упаковки и по подвижности звеньев подобны низкомолекулярным жидкостям [4]. Здесь отсутствует жесткая структура вследствие тепловых флюктуаций звеньев. Поэтому термины «пористость» «микропористость» к таким полимерам не применимы: никаких пор у них нет. Проницаемость по отношению к инертным газам таких полимеров обусловлена подвижностью звеньев, т. е. гибкостью цепей [5]. Молекулы газа, обмениваясь местами со звеньями цепей, диффундируют через эластичные полимеры. Если газ инертен по отношению к полимеру, то он практически им не сорбируется, и проницаемость в основном определяется коэффициентом диффузии [6].

Полимеры, находящиеся в кристаллическом или стеклообразном состоянии, подобны твердым телам. Они имеют жесткие цепи, поэтому коэффициент диффузии инертных газов и проницаемость через твердые полимеры значительно меньше, чем через эластичные [5]. Если цепи твердых стеклообразных полимеров рыхло упакованы, то вследствие жесткости структуры расстояния между цепями можно считать порами. Рыхлоупакованные твердые полимеры подобны жестким сорбентам.

Попытка сорбции на стеклообразных полимерах инертных по отношению к ним паров и применения уравнения Дубинина и Радушкевича показала, что полистирол и целлюлоза ведут себя как микропористые сорбенты, поливиниловый спирт — как непористый сорбент [7]. Однако суммарный объем пор даже наиболее рыхлоупакованных полимеров на порядок меньше по сравнению с высокоактивными микропористыми углами. Для полистирола он равен  $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$  (для угля  $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Таким образом микропористость твердых полимеров очень невелика.

Ионообменные смолы представляют собой обычно химически спитые твердые полимеры. Следует ожидать, что сближение цепей на расстояния химической связи должно приводить к еще более плотной упаковке, т. е. к еще меньшей микропористости. В связи с этим очень трудно предположить, что такие малопористые сорбенты могли бы обладать большой обменной емкостью по отношению к крупным ионам.

Однако полимеры обладают специфической особенностью: при взаимодействии с жидкостями или парами жидкостей, не инертных по отношению к ним, они набухают. Набухают и эластичные и твердые полимеры: чем больше степень набухания, тем больше коэффициент сорбции пара, тем больше проницаемость. Поэтому полярные полимеры более пропицаемы по отношению к парам полярных жидкостей, неполярные — по отношению к парам неполярных жидкостей [6]. Спittedые полимеры при наличии сравнительно небольшого количества поперечных связей между цепями тоже набухают в соответствующих им по полярности жидкостях. По мере увеличения сетчатости степень набухания уменьшается.

Ионообменные смолы являются спитыми полиэлектролитами, т. е. они содержат много полярных групп и хорошо набухают в воде и в других полярных жидкостях. При набухании полимер существенно изменяет структуру, поэтому набухший полимер нельзя рассматривать как жесткий сорбент. Набухший спittedый полимер — это система, представляющая собой истинный раствор низкомолекулярного компонента в сетчатом полимере. Это система, обладающая высокоэластическими свойствами, в ней имеют место тепловые флюктуации плотностей, никаких пор, в обычном понимании этого слова, в ней нет.

За последние годы многими исследователями [8] убедительно было показано, что большая объемная емкость ионообменных смол связана с их способностью набухать. Степень набухания является наилучшей характеристикой поглотительной способности смолы и отвечает сущности происходящих с полимером физических явлений. Поэтому целесообразно в отношении набухающих ионообменных смол отказаться от термина «пористость», так как он может в ряде случаев привести к неправильным представлениям.

### Выводы

Теоретически рассмотрен вопрос о микропористости сорбентов. Высказано положение, что понятие «пористость» или «микропористость» применимо только к твердым жестким сорбентам. К эластическим полимерам и к набухшим спищим полимерам, какими являются ионообменные смолы, эти понятия не применимы, так как в этих веществах нет постоянно существующих во времени отверстий — пор.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
20 II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 21, 1351, 1947.
2. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров активными углами, М., Изд. АН СССР, 1956.
3. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
4. А. А. Тагер, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 14, 367, 1952.
5. С. А. Рейтлингер, Ж. общей химии, 14, 420, 1944.
6. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, М., 1948.
7. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.
8. Н. Р. Грегор, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1293, 1948; С. Е. Бреслер, Г. В. Самсонов, Коллоидн. ж., 18, 88, 155, 337, 1956; Г. В. Самсонов, Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 223; Z. Blazowska, W. Wisniewski, A. Teichert, Roczniki, Chem., 29, 921, 1955.

### POROSITY OF ION-EXCHANGE RESINS

*A. A. Tager*

#### Summary

A theoretical discussion has been made of the microporosity of sorbents. It has been suggested that the concept of «porosity» or «microporosity» is applicable only to solid, rigid sorbents. It may not be applied to elastic polymers or swelled cross-linked resins since these are devoid of permanent voids, i. e. pores not changing with time.