

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1960

К ВОПРОСУ О ПРИЧИНЕ ВЫСОКОЙ СОРБЦИОННОЙ  
СПОСОБНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ*А. А. Тагер, А. Б. Пашков, М. В. Чилипопкина,  
Н. И. Быкова*

Для улучшения избирательной способности применяют ионообменные смолы с различной степенью сетчатости. В зависимости от числа перечных связей между цепями меняется степень набухания, по величине которой оценивают степень сетчатости. Собственно микропористость ненабухших смол никем не определялась. В соответствии со сказанным [1] с целью оценки микропористости некоторых ионообменных смол мы сорбировали на смолах пары инертной по отношению к ним жидкости и сравнивали полученные данные с сорбицией паров неинертной жидкости.

В качестве объектов исследования были взяты четыре образца смолы, полученной при сополимеризации стирола с различными количествами дивинилбензола (ДВБ), равными 2, 4, 12 и 16%, с последующим сульфированием (ионообменные смолы типа КУ-2).

В смолах было определено количество сульфогрупп [2], степень набухания в воде и бензole и истинная плотность [3]. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Характеристика ионообменных смол

Содержание ДВБ, %	Количество сульфогрупп, мг.экв/г	Степень набухания в воде	Степень набухания в бензоле	Истинная плотность в негидратированном состоянии
2	3,88	1,90	—	—
4	3,87	1,53	0,012	1,405
12	3,86	0,77	—	—
16	3,86	0,59	0,011	1,403

Из таблицы следует, что образцы содержали одинаковые количества сульфогрупп; следовательно, разная степень их набухания в воде обусловлена различной степенью сетчатости. Путем предварительного изучения набухания было установлено, что все образцы практически не набухали в четыреххлористом углероде, поэтому эта жидкость была взята в качестве инертной. В качестве неинертной жидкости был взят метиловый спирт. Обе жидкости тщательно очищались, их константы приведены в табл. 2.

Сорбция паров производилась весовым методом на сорбционной установке [5]. Все измерения производились в высоком вакууме ( $p = 10^{-6}$  мм рт. ст.) при постоянной температуре (24,5°). На рис. 1 приведены изотермы сорбции четыреххлористого углерода на четырех образцах смолы. Из рисунка следует, что для всех образцов наблюдаются изотермы с насыщением, характеризующие смолы как микропористые сорбенты. Максимальное количество сорбированного  $CCl_4$  тем меньше, чем большее степень сетчатости.

Таблица 2  
Физико-химические константы  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$

Вещество	Данные	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$ —мм рт. ст.	$d_4^{20}, \text{г}/\text{см}^3$	$n_d^{20}$
$\text{CCl}_4$	Опытные	75,0—740	1,595	1,457
	Литературные [4]	76,5—760	1,595	1,463
$\text{CH}_3\text{OH}$	Опытные	64,5—750	0,791	1,327
	Литературные [4]	64,8—760	0,791	1,327

Для расчета суммарного объема пор было применено уравнение Дубинина и Радушкевича [6]:

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{v} - 0,43 B \left( \lg \frac{p_1^0}{p_1} \right)^2, \quad (1)$$

где  $a$  — количество поглощенного пара,  $\text{мм}/\text{г}$ , значение которого может быть взято из опытных изотерм;  $v$  — объем одного миллимоля сорбированного вещества;  $p_1$  — давление пара над сорбентом;  $p_1^0$  — давление насыщенного пара;  $B$  — константа и  $W_0$  — суммарный объем пор.

Величина  $W_0$  определяется графически из прямолинейной зависимости  $\lg a = f(p_1/p_1^0)^2$ . На рис. 2 приведены изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  в линейной форме. Из рис. 2 видно, что линейность соблюдается в области  $(\lg p_1/p_1^0)^2$  от 1,7 до 0,7, что соответствует относительному давлению пара  $p_1/p_1^0$  от 0,05 до 0,15. В табл. 3 приведены величины суммарного объема пор для трех образцов смолы.

Рис. 1. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  смолами различной степени «спинки»:  
1 — 2% ДВБ; 2 — 4% ДВБ; 3 — 12% ДВБ; 4 — 16% ДВБ

марный объем пор закономерно уменьшается с увеличением величин  $W_0$  очень малы. Они на порядок меньше, чем величина суммарного объема пор линейных стеклообразных полимеров — полистирола, целлюлозы [7] и на два порядка меньше суммарного объема пор высокоактивных микропристых углей ( $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Следовательно, микропористость всех исследованных образцов в ненабухшем состоянии ничтожно мала, поэтому они очень мало поглощают пары  $\text{CCl}_4$  и, конечно, совсем не могут поглощать большие по размеру ионы или молекулы.

На рис. 3 приведены изотермы сорбции паров метилового спирта на трех образцах смолы. Чтобы оценить большую величину сорбции, для

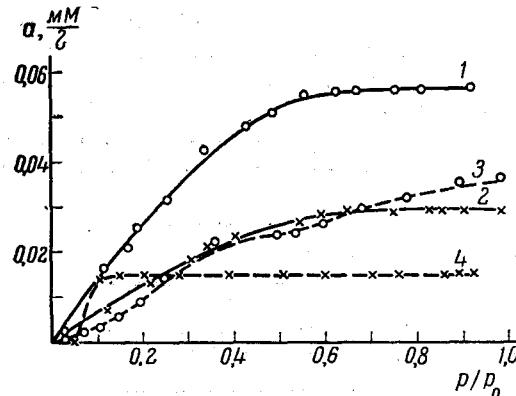


Таблица 3  
Суммарный объем пор образцов смолы

Содержание ДВБ, %	$b = \lg W_0/v$	$v, \text{см}^3/\text{г}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$
2	-1,400	0,096	0,0038
4	-1,710	0,196	0,0019
16	-1,820	0,096	0,0014

сравнения приведены изотермы сорбции бензола на полистироле (ПСТ) и дихлорэтана на полиметилметакрилате (ПММА). Полистирол неограниченно растворяется в бензole, полиметилметакрилат неограниченно растворяется в дихлорэтане. Однако сорбируют данные полимеры пары этих жидкостей в значительно меньших количествах по сравнению с сорбцией  $\text{CH}_3\text{OH}$  сульфированными смолами. Следовательно, спицкие полиэлектролиты благодаря присутствию полярных групп  $\text{SO}_3\text{H}$  очень сильно набухают в метиловом спирте. Из рис. 3 следует, что максимальная степень набухания в  $\text{CH}_3\text{OH}$  смолы, содержащей 2% ДВБ, равна 1,14; содержащей 12% ДВБ — 0,86 и 16% ДВБ — 0,38. Если принять плотность метилово-

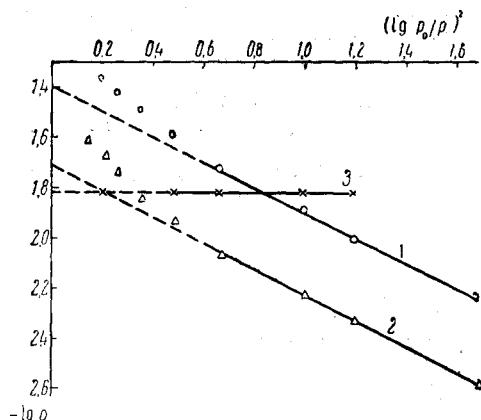


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  в линейной форме по уравнению [1] смолами различной степени «сшивки»

1 — 2% ДВБ; 2 — 4% ДВБ; 3 — 16% ДВБ

Рис. 3. Изотермы сорбции паров метилового спирта смолами различной степени «сшивки»:

1 — 2% ДВБ; 2 — 12% ДВБ; 3 — 16% ДВБ; 4 — ПММА — дихлорэтан; 5 — ПСТ — бензол

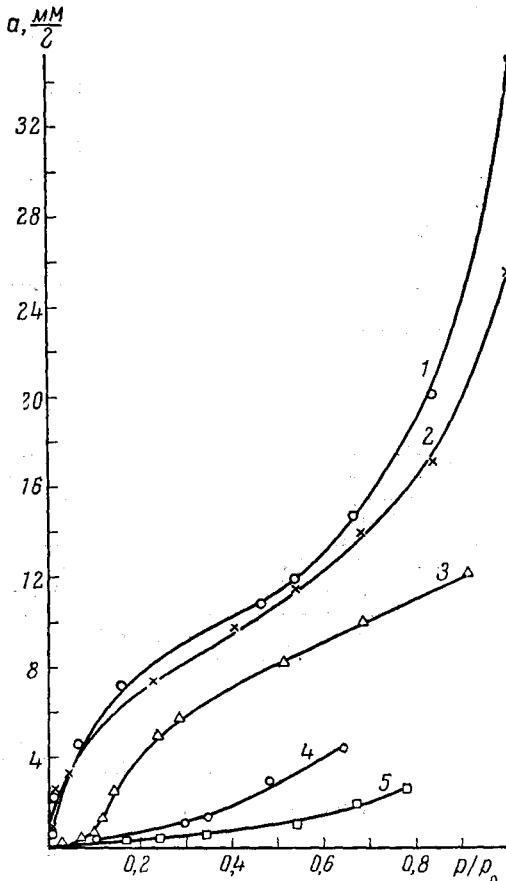


Рис. 3

го спирта при  $24,5^\circ$ , равной  $0,790 \text{ г}/\text{см}^3$ , то объем, который он занимает в 1 г набухшей смолы, равен  $1,14/0,79 = 1,44 \text{ см}^3$ , что превышает собственный объем пор смолы в  $1,44/0,004 = 360$  раз. Очевидно, такая набухшая смола, у которой цепи сильно раздвинуты друг от друга, способна поглощать ионы или молекулы очень больших размеров. Степень набухания, рассчитанная из данных набухания в парах или в жидкости, — это совершенно определенная характеристика поглотительной способности смолы. Объем, занимаемый жидкостью в набухшей смоле, может служить оценкой ее поглотительной способности в набухшем состоянии. Этот объем ничего общего не имеет с собственной микропористостью смолы в ненабухшем состоянии, и последний термин не применим к набухающим сорбентам [1].

### Выводы

1. Получены изотермы сорбции паров четыреххлористого углерода и метилового спирта на ионообменных смолах КУ-2 разной степени «сшивки».
2. По методу Дубинина-Радушкевича подсчитан суммарный объем пор исследованных образцов и показано, что собственная микропористость ионообменной смолы ничтожно мала.
3. Сопоставление экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что высокая сорбционная способность ионообменной смолы КУ-2 не может быть объяснена наличием собственной микропористости, а связана со способностью ионообменных смол к набуханию в низкомолекулярных жидкостях.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
23 II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., 2, 994, 1960.
2. А. А. Ваншайдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко, Сб. Теория и практика применения ионообменных материалов. Изд. АН СССР, 1955, 110.
3. Р. Кунин, Р. Майерс, Ионообменные смолы, ИЛ, 1952.
4. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1951.
5. А. А. Тагер, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
6. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 21, 1351, 1947.
7. А. А. Тагер, М. В. Цилиппоткина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.

### POROSITY OF ION-EXCHANGE RESINS. II

*A. A. Tager, A. B. Pashkov, M. V. Tsiliipotkina, N. I. Bykova*

#### С у м м а г у

The vapor adsorption isotherms of carbon tetrachloride (inert liquid) and methyl alcohol (active liquid) have been obtained on the ion-exchange resins KU-2. The resins are sulfur-containing products of copolymerization of styrene and divinylbenzene, the amount of the latter being from 2 to 16%. The over-all pore volumes were calculated from the  $\text{CCl}_4$  adsorption isotherm with the aid of the Dubinin-Radushkevich equation, the values found being by an order of magnitude less than those for polystyrene and two orders less than those for finely porous activated carbon. It thus follows that the unswelled ion exchanger possesses insignificant microporosity. The cause of the high sorption capacity of the resins is not their porosity but the considerable swelling power, as follows from the data on methyl alcohol sorption.