

**НАБУХАНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Г. М. Панченков, В. И. Горшков

Проведение ионообменных реакций в смешанных растворителях приводит к увеличению констант равновесия ионного обмена различных элементов и позволяет улучшить их хроматографическое разделение. Это, в частности, было показано авторами совместно с Куклановой и Кузнецовым на примере щелочных элементов [1, 2]. Поэтому представляло интерес исследовать влияние растворителя на одну из важнейших характеристик ионообменных смол — степень набухания, от которой в значительной степени зависит скорость ионного обмена, а также, по-видимому, и величина констант равновесия.

Имеющиеся по этому вопросу в литературе отдельные сведения относятся, главным образом, к сульфосмолам дауэкс-50 и амберлит IR-120, IR-100. Отмечалось, что более полярные растворители вызывают большее набухание [3, 4, 5], а в смесях растворителей набухание во многих случаях больше, чем в любом из отдельных растворителей [3, 6]. Набухание зависит от катионной формы смол. Так, Na-форма набухает слабее, чем H-форма [3]. Интересно, что в неполярных растворителях, таких как бензол или петролейный эфир, смолы почти не набухают [3, 7]. Разноречивые данные получены при определении состава растворителя в фазе смолы. В одних случаях избирательно поглощается более полярный растворитель [4, 8], в других — наоборот [6].

Настоящая работа имела целью исследовать набухание некоторых катионообменных смол в водно-спиртовых и водно-ацетоновых растворителях и получить сведения о скорости набухания, о влиянии состава и природы растворителя на набухание смол с различным строением углеводородного скелета и различными обменными группами, о набухании различных солевых форм смол и о составе поглощенного смолой растворителя.

Методика исследования

В работе исследовалось набухание сульфокатионитов СДВ-3, СБС, сульфофенольного КУ-1, карбоксильного КБ-4П-2. В отдельных опытах использовали также сульфосмолу КУ-2, фосфорнокислую — РФ и карбоксильную — вофатит С. Подготовка смол к работе описана ранее [1]. Смолы использовали в воздушно-сухом состоянии (размер частиц 0,1—0,25 мм); их влажность определяли высушиванием до постоянного веса при 80°. Емкость водородной формы сульфосмол определяли после обработки навески смолы титрованным раствором щелочи по количеству последней, пошедшей на нейтрализацию кислотных групп. Емкость водородной формы смол, обладающих слабокислыми обменными группами, определяли при помощи потенциометрического титрования (табл. 1). В случае солевых форм емкость определяли вымыvанием соляной кислотой катиона из навески смолы, помещенной на фильтр, упариванием фильтрата досуха для удаления HCl и титрованием хлорида азотнокислым серебром с флуоресцеином.

Следует учесть, что диссоциация слабокислых обменных групп —OH и —COOH с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя очень сильно падает [9]; поэтому в водно-спиртовых растворах эти группы находятся, по-видимому, в недиссоциированном состоянии. Емкость сульфосмол, как было показано ранее [1], в водно-органических растворителях не меняется.

Таблица 1
Характеристики использованных смол

Смола	Обменные группы	Характер углеводородного скелета	Емкость в нейтральной среде, мг-экв/г сухой смолы			
			Н-форма	Li-форма	Na-форма	K-форма
СДВ-3	—SO ₃ H	Сульфирированный сополимер стирола и дивинилбензола	4,39	4,27	4,00	3,76
СБС	—SO ₃ H	Сульфирированный сополимер стирола и бутадиена	2,20			
КУ-1	—SO ₃ H, —OH	Продукт конденсации формальдегида и фенолсульфокислоты	1,91	1,88	1,83	1,78
КБ-4П-2	—COOH	Сополимер метакриловой кислоты и дивинилбензола	0,50	8,69	7,63	6,80

Время, необходимое для набухания, определяли измерением размеров частиц смол при помощи микроскопа МИР-1 до набухания и через различные промежутки времени после начала набухания. Оказалось, что смолы СДВ-3, КУ-2, КБ-4П-2 набухают очень быстро — в течение 1—2 мин.; для набухания смол СБС и КУ-1 требуется 6—10 мин.

Степень набухания, т. е. количество поглощенного растворителя на единицу веса смолы, определяли двумя способами — по изменению объема и по изменению веса. В первом случае при помощи микроскопа измеряли линейные размеры частиц смолы до и после набухания и рассчитывали относительное увеличение объема (среднее для 30 частиц). Во втором случае навески смолы заливали соответствующим растворителем и выдерживали 30 мин., после чего растворитель отфильтровывали, смолу быстро осушали снаружи фильтровальной бумагой и взвешивали. На основании полученных данных при учете влажности вычисляли степень набухания сухой смолы (в % по весу). Оба способа дают совпадающие результаты. Большинство измерений проводили весовым методом (воспроизводимость результатов 0,5—1%).

Для более правильного сравнения степени набухания различных смол или солевых форм одной и той же смолы, наряду с выражением в процентах к весу сухой смолы, мы рассчитывали эту величину также в граммах или миллилитрах поглощенного растворителя на такое количество смолы, которое содержит 1 мг-экв обменных групп. Одновременно с указанными количественными методами для получения качественной картины было использовано определение высоты столбика набухшей смолы, проведенное А. А. Шабановым.

В этом методе при помощи отсчетной трубы определяли высоту столбика смолы в колонке после промывания ее соответствующим растворителем. После измерения степени набухания одной формы смолу переводили в другую пропусканием раствора соли или щелочи, затем отмывали от избытка электролита, и проводили определения. Несомненным удобством этого метода является то, что измерения проводятся все время с одним и тем же количеством мг-эквивалентов смолы.

Состав растворителя в фазе смолы определяли следующим образом: навески смолы по 5 г подвергали набуханию в 500 мл растворителя, после чего растворитель отфильтровывали, смолу быстро осушали снаружи фильтровальной бумагой и помещали в колбу Вюрца емкостью 50 мл. Поглощенный растворитель отгоняли в вакууме (2—5 мм) и собирали в приемнике, охлаждаемом смесью ацетона с сухим льдом. Состав растворителя определяли рефрактометрически.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Полученные величины степени набухания различных смол в Н-форме приведены в табл. 2.

При расчете степени набухания в процентах по весу (как это делалось в большинстве цитированных работ) для сульфосмол КУ-1 и СБС получается похожая зависимость набухания от концентрации органического

Таблица 2
Степень набухания Н-формы смол (% по весу)

Концентрация растворителя, вес. %	СДВ-3		СБС		КУ-1		КБ-4П-2, метанол
	метанол	ацетон	метанол	ацетон	метанол	ацетон	
0	221,5	221,5	84,4	84,4	102,1	102,1	82,0
10	224,5	—	—	—	104,9	—	75,6
20	221,2	209,5	96,2	105,8	109,5	132,2	81,2
30	220,0	—	—	—	111,8	—	96,6
40	215,1	202,0	104,0	120,9	115,8	136,5	113,9
50	212,2	—	—	—	117,3	—	132,2
60	201,1	191,4	106,5	128,1	118,6	137,0	144,3
70	198,2	—	—	—	115,4	—	—
80	187,6	—	105,0	123,8	114,0	135,0	151,4
90	176,8	—	—	—	110,4	—	147,0
100	143,1	162,0	98,1	114,3	107,9	123	140,9

растворителя. В смешанных растворителях эти смолы набухают сильнее, чем в каждом индивидуальном растворителе; кривые набухания для водно-ацетоновых растворов лежат выше, чем для водно-спиртовых; для набухания в чистых растворителях получается зависимость

$$\text{вода} < \text{метанол} < \text{ацетон}.$$

Смола СДВ-3 в воде набухает в большей степени, чем в смешанных растворителях; в водно-спиртовых растворах набухание больше, чем в водно-ацетоновых. Кривая набухания карбоксильной смолы КБ-4П-2 имеет S-образный характер, причем в метаноле эта смола набухает значительно сильнее, чем в воде. Если же рассмотреть объемы поглощенного растворителя и отнести их к 1 мг-экв смолы (рис. 1), то станет видно, что для СБС- и КУ-1 набухаемость сильно растет с увеличением концентрации органического компонента, и максимальная набухаемость получается в органическом растворителе; для СДВ-3 набухаемость почти не меняется.

На рис. 2—4 приведены кривые набухания различных солевых форм смол в водно-спиртовых растворах. Следует заметить, что во всех случаях кривые зависимости объема поглощенного растворителя (отнесенного к 1 мг-экв смолы) от состава растворителя совершенно аналогичны кривым, полученным при измерении высоты столбика набухшей смолы.

Для всех смол порядок набухания различных солевых форм одинаков: Н-форма > Li-формы > Na-формы > K-формы. Исключением является Н-форма КБ-4П-2, что объясняется, очевидно, малой степенью диссоциации карбоксильных групп.

Формы кривых набухания различны. Однако следует заметить, что

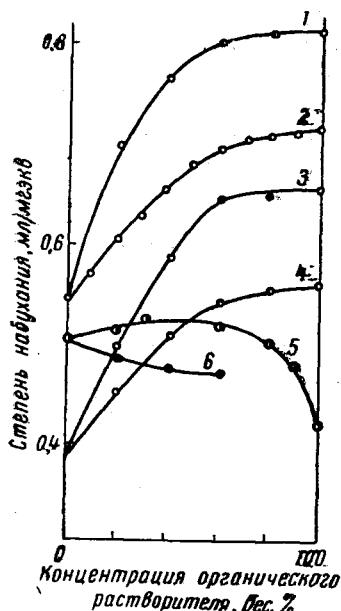


Рис. 1

Рис. 1. Набухание водородной формы смол:
1 — КУ-1 в смесях $H_2O - CH_3COCH_3$; 2 — КУ-1 в смесях $H_2O - CH_3OH$; 3 — CBS в смесях $H_2O - CH_3COCH_3$; 4 — CBS в смесях $H_2O - CH_3OH$; 5 — СДВ-3 в смесях $H_2O - CH_3OH$; 6 — СДВ-3 в смесях $H_2O - CH_3COCH_3$.

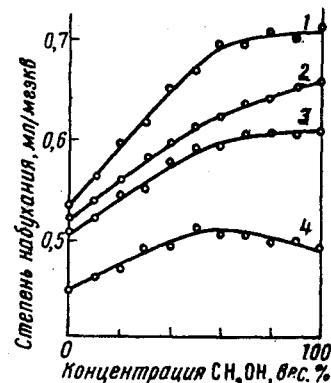


Рис. 2

Рис. 2. Набухание различных форм КУ-1 в смесях $H_2O - CH_3OH$:
1 — Н-форма; 2 — Li-форма; 3 — Na-форма; 4 — K-форма

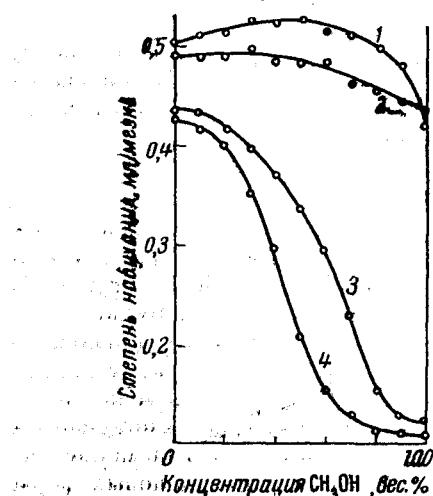


Рис. 3

Рис. 3. Набухание различных форм СДВ-3 в смесях $H_2O - CH_3OH$; обозначения кривых см. на рис. 2.

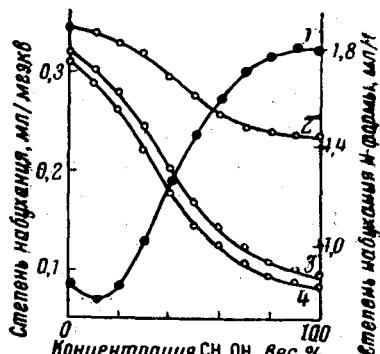


Рис. 4

Рис. 4. Набухание различных форм КБ-4П-2 в смесях $H_2O - CH_3OH$; обозначения кривых см. на рис. 2.

кривая для К-формы КУ-1 похожа на кривые для Н- и Li-форм СДВ-3 также схожи кривые набухания Na- и K-форм СДВ-3 и КБ-4П-2.

Определение состава растворителя в фазе смолы (табл. 3) показало, что примерно до 60% концентрации метанола состав растворителя, поглощенного Н-формой КУ-1, такой же, как во внешнем растворе. При более высоких концентрациях спирта смола избирательно поглощает воду. Исследованные солевые формы КУ-1 также избирательно поглощают воду. Другие сульфосмолы (СДВ-3, КУ-2) дают такую же картину. Несколько меньшую избирательность по отношению к воде проявляет фосфорнокислая смола РФ. Интересно, что для Н-формы вофатита С (карбоксильная смола) состав поглощенного растворителя ближе к составу внешнего раствора, чем для других смол, в то время как Na-форма этой смолы избирательно поглощает воду в еще большей степени, чем сульфосмолы.

Таблица

Зависимость концентрации растворителя в фазе смолы от концентрации во внешнем растворе

Смола	Концентрация CH ₃ OH, вес. %		Смола	Концентрация CH ₃ OH, вес. %	
	во внеш- нем рас- творе	в фазе смолы		во внеш- нем рас- творе	в фазе смолы
КУ-1 Н-форма	20	20	КУ-1 Na-форма	20	20
То же	40	40	То же	40	40
» »	60	59	» »	79,5	75
» »	69	66	Li-форма	79,5	75
» »	79,5	74,5	K-форма	80	75
» »	85	81,5	СДВ-3 Н-форма	90	85,5
» »	89,5	85	КУ-2 То же	79,5	73
» »	95	91	РФ	79	76
			Вофатит С	79	77
			То же Na-форма	79	68

По-видимому, избирательное поглощение воды из смешанного растворителя при высокой концентрации органического компонента связано с гидратацией ионов смолы. Обменные группы сульфосмол ионизированы, ионы избирательно гидратируются более полярными молекулами воды [10]. Слабокислые COOH-группы имеют малую степень диссоциации и поэтому в меньшей степени проявляют избирательность по отношению к воде. Фосфорнокислая смола РФ занимает промежуточное положение. Существует параллель между степенью диссоциации обменных групп смолы и избирательностью по отношению к воде. Набухание ионообменных смол имеет, по-видимому, три причины: сольватация ионов или обменных групп, сольватация углеводородного скелета и диффузионное проникновение растворителя внутрь сетки смолы. Следует учесть, что в водно-спиртовых растворах из-за большей полярности молекул воды ионы преимущественно гидратированы, а сольватация молекулами спирта происходит только при очень высоких концентрациях спирта [10]. В водно-ацетоновых растворах сольватация ионов молекулами ацетона происходит при меньших концентрациях ацетона.

Известные из литературы данные о набухании полимеров, имеющих такое же строение, как углеводородные скелеты исследованных смол [11—15], свидетельствуют о том, что вода и спирты слабо сольватируют углеводородный скелет смол, а ацетон — более сильно. Этим, по-видимому, объясняется большая степень набухания смол КУ-1 и СБС в водно-ацетоновых растворах по сравнению с водно-спиртовыми.

При диффузионном проникновении растворителя в фазу смолы играет роль объем свободного пространства внутри сетки смолы. Он зависит от жесткости структуры смолы, от образования ионных пар и от отталкивания одинаково заряженных катионов. Естественно предположить, что

аналогично растворам электролитов [16, 17] ионных пар образуется тем больше, чем выше концентрация ионов, меньше их размеры и ниже диэлектрическая постоянная.

Емкость, а следовательно, и концентрация ионов в фазе смолы для КУ-1 и СБС значительно ниже, чем для СДВ-3 и КБ-4П-2. Поэтому при набухании КУ-1 и СБС основную роль играет отталкивание одинаково заряженных ионов. С увеличением концентрации метанола (убыванием диэлектрической постоянной) отталкивание увеличивается и набухание увеличивается, образование ионных пар начинает играть заметную роль лишь при высоких концентрациях метанола. Так как размер иона калия меньше, чем размеры других катионов, то при набухании К-формы КУ-1 образование пар начинает сказываться при меньших концентрациях метанола, чем для других форм, и набухание уменьшается.

В результате того что СДВ-3 обладает большей емкостью, чем КУ-1, образование ионных пар сказывается уже при набухании Н- и Li-форм примерно так же, как для К-формы КУ-1.

Для Na- и K-форм СДВ-3 (меньшие размеры ионов) и Li-, Na- и K-форм КБ-4П-2 (еще большая емкость) образование ионных пар играет роль для любого состава растворителя. Кстати, в этих случаях кривые зависимости степени набухания от диэлектрической постоянной очень схожи с кривыми зависимостей степени ассоциации от диэлектрической постоянной, рассчитанными Грегором с сотрудниками по теории Бьеерума [4].

Выводы

1. Проведено экспериментальное изучение набухания ряда ионообменных смол в водно-спиртовых и водно-ацетоновых растворах.
2. Показано, что набухание ионообменных смол является быстро протекающим процессом.
3. Показано, что зависимость степени набухания от состава растворителя различна для различных смол и определяется видом обменных групп, емкостью, катионной формой смолы и строением ее углеводородного скелета.
4. Для различных солевых форм смол (за исключением водородной формы КБ-4П-2) во всех использованных растворителях получена следующая емкость набухания: Н-форма > Li-форма > Na-форма > K-форма.
5. Из растворов с высокой концентрацией органического компонента смолы избирательно поглощают воду.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, В. И. Горшков, М. В. Кукланова, Ж. физ. химии, 32, 361, 616, 1958.
2. В. И. Горшков, И. А. Кузнецов, Г. М. Панченков, Ж. аналит. химии, 14, 417, 1959.
3. D. W. Bodamer, R. Kunin, Industr. and Engng Chem., 45, 2577, 1953.
4. H. P. Gregor, D. Nobel, M. N. Gotlieb, J. Phys. Chem., 59, 10, 1955.
5. R. W. Gable, H. A. Strobel, J. Phys. Chem., 60, 513, 1956.
6. O. D. Bonner, I. C. Morefield, J. Phys. Chem., 58, 555, 1954.
7. S. Błaszkowska, W. Wisniewski, A. Teichert, Roczn. chem., 29, 291, 1955.
8. C. W. Davies, G. G. Thomas, J. Chem. Soc., 1952, 1607.
9. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 24, 321, 1950.
10. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 23, 647, 1949.
11. Б. Е. Машкиллейсон, Фенольно-альдегидные искусственные смолы. Госхимиздат М.—Л., 1933.
12. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М.—Л., 1951.

-
13. Н. В. Ш о р ы г и н а, Стирол, его полимеры и сополимеры. Госхимиздат, М.—Л., 1950.
 14. J. A. J a n k o, J. Polymer Sci., 3, 576, 1948.
 15. G. Salomon, G. I. van Amerongen, J. Polymer Sci., 2, 355, 1947.
 16. B. K. С е м е н ч е н к о, Zs. phys. Chem., 112, 128, 1924; ЖРФХО, 56, 541, 1925.
 17. N. B j e r g u m, Kgl. Danske Videnskab Selskab, 7, 9, 1926.

THE SWELLING OF ION EXCHANGE RESINS IN MIXED SOLVENTS

G. M. Panchenkova, V. I. Gorshkov

S u m m a r y

An experimental investigation has been made of the swelling of the cation exchangers SDV-3, SBS, KU-1, KB-4P-2 in aqueous alcohol and aqueous acetone solutions. The dependence of the swelling upon the solvent composition is different for the various resins and is determined by the type of exchange groups, the capacity, the cationic form of the resin and the structure of its hydrocarbon skeleton. For the various salt forms of the resins (accepting the hydrogen form of the carboxyl resin KB -4P-2) in the solvents the following swelling relation has been found: H-form > Li-form > Na-form > K-form. The resins selectively sorb water from solutions with a high concentration of the organic component.
