

Н. Г. ПОЛЯНСКИЙ, Г. В. ГОРБУНОВ, В. Н. МАЗИН

## К ВОПРОСУ О НЕОДНОРОДНОСТИ МАКРОПОРИСТЫХ ИОНИТОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 3 XI 1975)

Сферическим гранулам полимеризационных ионитов часто придается гетерогенность путем создания системы пор с эквивалентными радиусами от нескольких десятков до нескольких сотен Å. В отличие от обычных ионитов, известных под названием «гелевых» или «стандартных» и имеющих полости лишь молекулярных размеров, их условно называют «макропористыми» ионитами. Такие иониты широко применяются в качестве хроматографических сорбентов <sup>(1)</sup> и катализаторов <sup>(2)</sup>, так как позволяют устранить или свести к минимуму стерические препятствия при образовании переходных комплексов или конечных продуктов многих реакций. Преимущества новых ионитов в особенности проявляются в неводных средах, не вызывающих набухания трехмерной сетки этих полимеров.

Кинетика каталитических и ионообменных реакций с участием таких ионитов, естественно, зависит от пористости применяемого образца <sup>(3, 4)</sup>. В связи с этим встает вопрос: однородны ли выпускаемые иониты по пористой структуре? Важный как для выпускающих производств, так и для всех работающих с ионитами, этот вопрос впервые рассматривается в настоящей статье.

В качестве объектов исследования избраны два типа катионитов в Н-форме, отличающихся по природе активных групп и по способу их введения в макропористый сополимер стирола и дивинилбензола. Сульфокатионит КУ-23 получен непосредственным сульфированием сополимера, а фосфорнокислый катионит КФП является продуктом многоступенчатого синтеза, в котором фосфорилированию предшествует хлорметилирование. Оба катионита содержали гранулы различного размера и цвета. Для дальнейшего исследования их фракционировали расеевом, а зерна различного цвета выделяли седиментационным методом и визуальным отбором.

Поскольку иониты обычно применяются в органических средах после обезвоживания, выделенные фракции сушили до постоянного веса при 120° и измеряли их общую пористость по методу авторов <sup>(5)</sup>, основанному на определении величины сорбции жидкого *n*-декана. В отдельных случаях ее контролировали по интегральным порогам <sup>(6)</sup>, а также денсиметрическим методом <sup>(7)</sup>. Пористость отдельных фракций гидратированных ионитов определяли согласно <sup>(8)</sup>. Каталитическую эффективность фракций с различной пористостью оценивали по их влиянию на скорости тримеризации масляного альдегида и инверсии сахарозы, о которых судили соответственно по данным рефрактометрических и поляриметрических измерений. Обменную емкость катионитов определяли общепринятыми методами <sup>(9)</sup>. Результаты исследования внутри- и межфракционных различий свойств катионитов представлены в табл. 1 и 2.

Как показывают данные табл. 1, значения общей пористости фракций, найденные по сорбции *n*-декана и денсиметрическим методом, хорошо согласуются между собой. При этом серые и коричневые зерна катионита КУ-23, составляющие около половины смеси фракций, имеют незначительную пористость, приближаясь в этом отношении к «гелевым» полимерам. У катионита КФП гранулы коричневого цвета тоже имеют значительно

Таблица 1

Свойства гранул различного цвета, содержащихся во фракциях обезвоженных катионитов КУ-23×15/100 и КФП×16/100

| Марка катионита | Размер гранул, мм | Цвет гранул | Содержание во фракции, % | Плотность, г/мл |           | Общая пористость, мл/г |                | Обменная емкость, мэкв/г |
|-----------------|-------------------|-------------|--------------------------|-----------------|-----------|------------------------|----------------|--------------------------|
|                 |                   |             |                          | истинная        | кажущаяся | по сорбции декана      | по денсиметрии |                          |
| КУ-23           | 2,0—1,0           | Белый       | 60                       | 1,421           | —         | 0,262                  | —              | 3,26                     |
|                 |                   | Серый       | 35                       | 1,378           | —         | 0,036                  | —              | 3,34                     |
|                 |                   | Коричневый  | 5                        | —               | —         | 0,016                  | —              | 3,52                     |
|                 | 1,0—0,63          | Белый       | 31                       | 1,438           | 1,077     | 0,237                  | 0,233          | 3,23                     |
|                 |                   | Серый       | 64                       | 1,399           | 1,355     | 0,021                  | 0,023          | 3,35                     |
|                 |                   | Коричневый  | 5                        | 1,379           | 1,351     | 0,013                  | 0,015          | 3,50                     |
| КФП             | 1,0—0,63          | Желтый      | 70                       | 1,286           | 0,517     | 1,158                  | 1,160          | 4,90                     |
|                 |                   | Коричневый  | 30                       | 1,212           | 1,069     | 0,112                  | 0,110          | 5,36                     |

Таблица 2

Свойства различных фракций обезвоженных катионитов КУ-23 и КФП

| Марка катионита | Размер зерен, мм | Содержание фракции в смеси, % | Общая пористость, мл/г по сорбции декана | Обменная емкость, мэкв/г |
|-----------------|------------------|-------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|
| КУ-23×15/100    | 2,0—1,0          | 84                            | 0,144                                    | 3,27                     |
|                 | 1,0—0,63         | 12                            | 0,047                                    | 3,30                     |
|                 | 0,63—0,40        | 2                             | Не исследовали                           |                          |
|                 | 0,40—0,25        | 2                             | » »                                      |                          |
| КУ-23×30/100    | 2,0—1,0          | 80                            | 0,681                                    | 2,65                     |
|                 | 1,0—0,63         | 15                            | 0,655                                    | 2,62                     |
|                 | 0,63—0,40        | 3                             | 0,635                                    | 2,62                     |
|                 | 0,40—0,25        | 2                             | 0,620                                    | 2,61                     |
| КФП×16/80       | 1,0—0,63         | 82                            | 0,688                                    | 5,14                     |
|                 | 0,63—0,40        | 3                             | 0,400                                    | 5,55                     |
|                 | 0,40—0,25        | 15                            | 0,231                                    | 6,18                     |
| КФП×16/100      | 1,0—0,63         | 40                            | 1,000                                    | 4,55                     |
|                 | 0,63—0,40        | 43                            | 0,881                                    | 4,94                     |
|                 | 0,40—0,25        | 17                            | 0,518                                    | 5,83                     |

меньшую пористость, чем более светлые зерна. Высоким значениям общей пористости светлых гранул обоих катионитов отвечает гораздо меньшая, чем у серых или коричневых зерен, кажущаяся плотность. Величина же истинной плотности не зависит от пористости и варьирует лишь в пределах нескольких сотых, уменьшаясь с углублением цвета гранул. Истинная плотность зерен одинакового цвета несколько увеличивается с уменьшением их размера. Поскольку значения обменной емкости сравниваемых фракций близки между собой, различия плотности (а может быть, и пористости) скорее обусловлены нюансами в составе матрицы, чем в содержании активных групп; этот вопрос требует специального изучения.

Гранулометрический состав фракций обоих катионитов (табл. 2) сравнительно мало влияет на их обменную емкость. Различия общей пористо-

сти фракций более существенны, что особенно сильно проявляется у фосфорнокислых катионитов, синтез которых протекает сложнее, а технология его, по-видимому, нуждается в усовершенствовании.

Общая пористость катионита КФП×16/100 по данным ртутной порометрии (рис. 1А) совпадает с найденной по сорбции *n*-декана. Интегральные и дифференциальные (рис. 1Б) порограммы позволяют характеризовать выделенные фракции одного и того же образца этого катионита как различные пористые материалы, отличающиеся не только величиной общей пористости, но и распределением пор по эффективным радиусам; меньшие, но вполне ощутимые различия установлены между фракциями катионита КУ-23 (порограммы не приводятся).

Влияние этих различий общей пористости на кинетику реакций показано на рис. 2, 3. Как видно из рис. 2, скорость образования циклического тримера масляного альдегида выше на фракциях обоих катионитов с большей пористостью, хотя их зерна крупнее. Соответствующие различия сохраняются для катионита КУ-23 и в состоянии предельного набухания (рис. 3), так как, согласно полученным<sup>(8)</sup> данным, сольватация активных групп увеличивает общую пористость примерно в одинаковой мере. Следовательно, неоднородность пористой структуры ионитов ни в коем случае нельзя игнорировать в каталитических, а тем более в кинетических исследованиях. По-видимому, о ней не следует забывать и при определениях коэффициентов селективности.

В заключение следует отметить, что по данным ряда авторов<sup>(9-11)</sup>, подтвержденным в настоящей работе, величина эквивалентного радиуса пор макропористых ионитов, как правило, не превышает 1000 Å. В соот-

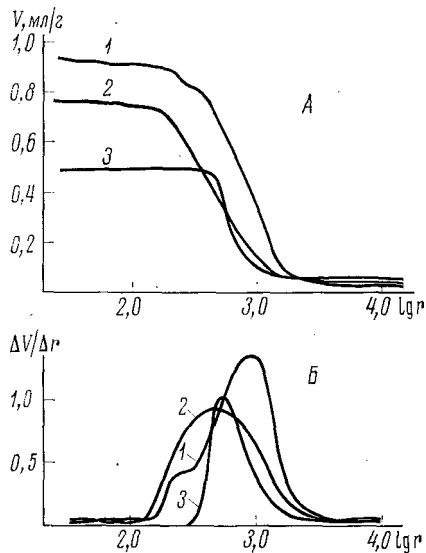


Рис. 1. Интегральные (А) и дифференциальные (Б) порограммы различных фракций катионита КФП×16/100. 1 — 1,0—0,63 мм, 2 — 0,63—0,40 мм, 3 — 0,40—0,25 мм

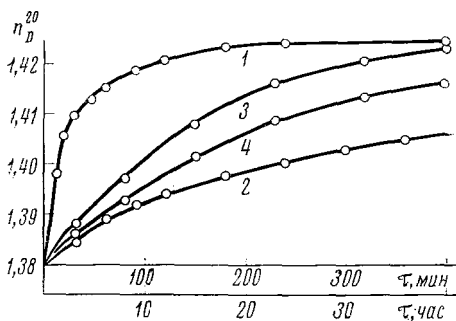


Рис. 2

Рис. 2. Тримеризация масляного альдегида на КУ-23×15/100 (1, 2) и КФП×16/100 (время в часах) при 25°. 1 — 2,0—1,0 мм, 2 — 1,0—0,63 мм, 3 — 0,63—0,40 мм, 4 — 0,40—0,25 мм

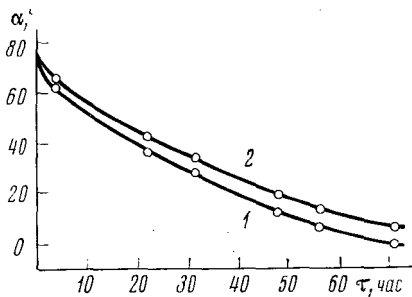


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика пиверсии сахарозы на КУ-23×15/100 при 25°. 1 — 2,0—1,0 мм, 2 — 1,0—0,63 мм

ветствии с общепринятой классификацией (<sup>13, 14</sup>) такие сорбенты правильнее называть мезопористыми. Неудачному термину «гелевые» иониты, согласно той же системе (<sup>13, 14</sup>), следует предпочесть «микропористые» иониты.

Тамбовский институт химического  
машиностроения

Поступило  
3 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Риман, Г. Уолтон, Ионообменная хроматография в аналитической химии, М., «Мир», 1973. <sup>2</sup> Н. Г. Полянский, Катализ ионитами, М., «Химия», 1973. <sup>3</sup> С. Е. Васюков и др., Пластич. массы, № 12, 14 (1974). <sup>4</sup> D. Kleinhempel, F. Wolf, Kunstharzionenaustauscher, Plenardiskussionsvortr. Sump. 1968, Berlin, 1970, S. 627. <sup>5</sup> Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Тр. Московск. ин-та химического машиностроения, в. 55, 154 (1974). <sup>6</sup> Т. Г. Плаченов, Ртутная порометрическая установка П-3М, Л., Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1968. <sup>7</sup> В. В. Богинский и др., ЖФХ, т. 46, 1871 (1972). <sup>8</sup> Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, II Всесоюзн. симпозиум по термодинамике ионного обмена (тез. докл.), Минск, 1975, стр. 71. <sup>9</sup> А. А. Васильев, Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот, Л., «Наука», 1971. <sup>10</sup> Б. Н. Ласкорин, А. И. Южин, Л. А. Стрелков, Сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов, М., «Наука», 1968, стр. 34. <sup>11</sup> R. Kunin, E. Metzner, N. Bortnick, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 305 (1962). <sup>12</sup> Z. Prokop, K. Setinek, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 39, 1253 (1974). <sup>13</sup> М. М. Дубинин, Сб.: Основные проблемы теории физической адсорбции, М., «Наука», 1970, стр. 251. <sup>14</sup> M. M. Dubinin, J. Coll. and Interface Sci., v. 46, 351 (1974).