

利用 X 射线小角度散射法研究大孔 吸附树脂的孔结构

——平均孔径的测定*

裴 光 文

(南开大学中心实验室, 天津)

史作清 郭贤权 何炳林

(南开大学高分子化学研究所)

摘 要

利用小角 X 射线散射技术研究了吸附剂的孔结构。选择含 6% 二乙烯基苯和 100% 汽油作致孔剂制备的干燥及水和甲苯溶胀的聚合物小球为样品, 测定了干态及溶胀态样品的平均孔径及孔径分布。得到了随溶剂吸附量增加平均孔径变化的关系。对吸附和溶胀机理作了初步探讨。

关键词 X 射线小角散射、吸附树脂、平均孔径

离子交换树脂及吸附树脂的物理参数, 如表面积, 孔度, 孔径, 孔度分布等, 一般都是在干态表征的。但是, 这些树脂在溶剂的作用下将发生复杂的溶胀过程, 孔结构亦随之发生变化。因此, 由干态测出的数据并不能确切地表征溶胀态的结构。

为研究溶胀态树脂的孔结构及测定平均孔径, 我们初步尝试使用了 X 射线小角散射法^[1]。多孔的吸附树脂小球可看为两相体系, 孔为一相, 骨架为另一相, 两相间存在电子密度差。设小球内的孔是均匀的圆球形, 孔的尺寸远小于骨架的尺寸、孔在小球内呈无规分布, 即孔间不存在干涉效应。对此体系, 符合 Guinier 在 1939 年推出的近似式:

$$I_{(2\theta)} = I_e M N^2 e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R^2 (2\theta)^2} \quad (1)$$

式中 2θ 为散射角, $I_{(2\theta)}$ 为在 2θ 角处的散射强度, I_e 为单个自由电子的散射强度, M 为单位体积树脂内孔的数目, N 为单位体积树脂骨架和孔间的电子数之差, λ 为 X 射线波长, R 为圆球形孔的迴转半径。Guinier 方程的对数形式

$$\lg I_{(2\theta)} = \lg (I_e M N^2) - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R^2 (2\theta)^2 \lg e \quad (2)$$

为直线方程。若实验测出不同 $(2\theta)_i$ 处的散射强度 $I_{(2\theta)_i}$, 画出 $\lg I_{(2\theta)_i} \sim (2\theta)_i$ 关系图, 得一直线, 从斜率可求出孔的迴转半径 R_i 及圆球形孔的半径 r_i ^[2-7]。

* 1985 年 8 月 5 日收到。

对大多数实际体系, 孔尺寸并非是均匀的, 因此测量曲线是一凹面向上的曲线。Jellinek^[8] 等人假定这样体系的分布是不连续的, 可分成若干个等级, 总散射强度等于各等级的加和,

$$I_{(2\theta)} = \sum_i I_{i(2\theta)} = I_e \sum_i M_i N_i^2 e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_i^2 (2\theta)^2} \quad (3)$$

其中 $I_{i(2\theta)}$ 为半径为 r_i 的 M_i 个散射体的散射强度。于是, 总散射曲线可看为若干条切线组成的。利用逐级切线法可求出各等级的孔所占的分数, 再求出孔的平均尺寸。

实 验 方 法

样品为使用 6% 二乙烯基苯和 100% 汽油为致孔剂制备的 6 × 100 号。分别称取一定重量的上述干树脂, 在测其平均孔径后, 再分别在甲苯气氛中放置不同时间使其吸附不同重量的甲苯以及在水中浸泡不同时间使其吸附不同重量的水。在用水浸泡前为达更好的浸润曾使用乙醇对树脂进行处理^[9]。甲苯和乙醇皆为分析纯试剂。

实验使用日本理学 D/Max-3A 型 X 射线衍射仪及 Kratky 小角散射装置, 铜 K_α 辐射, 镍片滤波, 管压 40kV, 管流 55mA, 闪烁计数器, 步进扫描, 自动记录并打印各散射角处的强度, 结果见表 1, 表 2, 表 3 及图 1。

结 果 及 讨 论

由表 1 可见, 使用 X 射线小角散射法及 Kratky 准直系统, 可测量尺寸位于数十到数千埃的树脂的平均孔径及分布。

表 1 不同种类干态大孔树脂的测量结果*

样 品	平均孔直径 (Å)	孔 径 分 布									
		D_1	w_1	D_2	w_2	D_3	w_3	D_4	w_4	D_5	w_5
1#	86.6	60.6	0.76	134.6	0.18	242.4	0.05	448.6	0.01		
2#	94.6	57.2	0.74	143.8	0.17	248.4	0.06	280.6	0.03		
0#	186.0	67.6	0.51	187.6	0.21	297.8	0.14	284.6	0.15		
3#	186.8	73.2	0.37	138.6	0.22	235.8	0.18	377.4	0.23		
10×200 S=74.7m ² /g	363.0	131.2	0.51	313.8	0.19	515.6	0.16	872.2	0.10	1537.6	0.04
20×200	456.0	212.0	0.55	492.8	0.25	822.6	0.13	1206.8	0.06	2360.2	0.02
PS-9.12, 35% 乙醇	603.6	222.4	0.49	513.8	0.22	908.2	0.14	1389.2	0.08	2037.8	0.07
10×100	671.2	275.8	0.46	563.0	0.24	946.6	0.19	1696.6	0.08	2627.4	0.04
PS-8.40 正庚烷	762.8	277.4	0.38	566.4	0.23	839.4	0.12	1163.4	0.11	1844.4	0.16
10×250, S=0.77m ² /g	1609.8	250.8	0.48	1060.8	0.12	1493.8	0.07	2613.4	0.14	4596.8	0.19
7×100	3351.6	842.0	0.23	1609.6	0.13	3024.4	0.16	4707.2	0.19	5992.4	0.29
10×300	3568.8	809.0	0.25	1694.2	0.11	2724.0	0.14	4246.2	0.17	6241.2	0.33
4×200	3650.2	870.8	0.25	1819.8	0.12	2842.2	0.14	4429.8	0.23	6844.0	0.26
10×200A (血)	3742.0	815.2	0.26	1869.4	0.16	3384.0	0.18	4849.8	0.13	7237.4	0.28

*: D_i 和 w_i 分别为第 i 种孔的直径和分数, 下同。

从表 2 的结果看到, 当树脂吸收水时, 即使每克树脂从 0 克水一直吸收到 1.27 克, 或者用乙醇处理树脂再加水浸泡, 以及浸泡后再除去溶剂, 平均孔径都不发生明显变化。说

明水和乙醇只是吸附在树脂骨架表面上或充入孔中,并不使骨架溶胀,故孔的尺寸不变。只有7号和8号样品孔径略有增加,可能是煮沸使树脂骨架略有膨胀所致。

表3为树脂吸收不同重量的甲苯后的测量结果,从中可见,随着在甲苯气氛中放置时间的增加(从0.5小时到80小时),每克树脂吸收甲苯的量增加(从0.05克到0.87克),但孔径的增加并不与甲苯的量成线性关系,而近似成《S》形曲线(见图1)。即随着吸收甲苯量的增加,开始时孔径缓慢增加,从每克干树脂吸收0.2克甲苯开始急剧地增长,但到吸收0.4克甲苯以后增长又变缓慢,当到吸收0.7克以后孔径反而开始下降。

表2 不同程度水溶胀态 $6 \times 100^{\#}$ 树脂的 X-射线小角散射测定结果

样品	溶胀处理条件	每克树脂含溶剂量 (g)	平均孔径 (Å)	孔 径 分 布							
				D_1	w_1	D_2	w_2	D_3	w_3	D_4	w_4
0 [#]	—	0	200.6	60.8	0.35	139.8	0.25	267.0	0.20	448.0	0.20
1 [#]	饱和水汽下放置 17 小时	0.0055	202.8	66.2	0.38	149.2	0.24	276.4	0.22	497.2	0.16
2 [#]	上述条件下放置 24 小时	0.0110	206.6	65.4	0.37	154.2	0.26	296.0	0.23	521.6	0.15
3 [#]	上述条件下放置 48 小时	0.0113	204.6	63.8	0.37	146.0	0.24	277.0	0.22	489.4	0.17
4 [#]	上述条件下放置 30 天	0.0789	213.0	61.6	0.36	144.6	0.23	277.4	0.22	512.6	0.19
5 [#]	加水到饱和后放置 0.5 小时	0.8169	201.8	59.0	0.36	136.2	0.23	266.0	0.25	508.8	0.16
6 [#]	上述条件下放置 4 小时	0.8100	202.0	64.0	0.40	156.2	0.24	284.8	0.19	502.8	0.17
(6 [#])	上述样品放置 93 小时	0.8100	201.0	61.6	0.40	152.0	0.24	289.0	0.22	515.6	0.15
7 [#]	加水煮沸后放置 24 小时	0.9619	230.2	68.8	0.38	176.0	0.26	338.6	0.22	586.8	0.15
8 [#]	沸水中煮 10 分钟 再水中放置 30 小时	0.9929	258.4	89.8	0.35	196.0	0.24	328.0	0.22	557.4	0.20
9 [#]	乙醇处理后水中浸泡 40 小时	1.1800	212.2	137.6	0.82	383.0	0.13	710.4	0.04	1763.0	0.01
(9 [#])	上述样品除去溶剂后	0	212.2	65.4	0.35	150.8	0.24	261.4	0.17	447.4	0.24
10 [#]	乙醇处理后水中浸泡 100 小时	1.2686	228.4	118.8	0.58	291.6	0.25	518.4	0.17		
(10 [#])	上述样品除去溶剂后	0	210.6	62.0	0.35	143.0	0.22	255.8	0.20	470.6	0.22

表3 不同程度甲苯溶胀的 $6 \times 100^{\#}$ 树脂的测定结果

样品	溶胀处理条件	每支树脂吸甲苯量 (g)	平均孔径 (Å)	孔 径 分 布							
				D_1	w_1	D_2	w_2	D_3	w_3	D_4	w_4
1	干态	0	200.6	60.4	0.35	139.8	0.25	267.0	0.20	448.0	0.20
2	在甲苯气氛中放置 0.5 小时	0.0523	203.8	62.2	0.34	138.8	0.24	268.8	0.23	462.4	0.19
3	上述条件下放置 2 小时	0.1455	223.2	64.8	0.33	142.8	0.21	269.8	0.26	507.0	0.20
4	上述条件下放置 3 小时	0.2237	277.6	78.6	0.35	181.8	0.19	334.4	0.21	584.4	0.25
5	上述条件下放置 9 小时	0.2359	429.0	169.4	0.61	462.6	0.18	855.2	0.13	1544.6	0.09
6	上述条件下放置 12 小时	0.2410	513.8	153.8	0.67	515.6	0.11	995.4	0.08	1885.4	0.15
7	上述条件下放置 32 小时	0.4091	630.6	196.6	0.63	596.8	0.12	1154.2	0.08	2009.8	0.17
8	上述条件下放置 36 小时	0.6515	741.2	243.6	0.63	680.0	0.10	1248.8	0.08	2247.6	0.19
9	上述条件下放置 72 小时	0.8127	654.4	199.8	0.67	603.2	0.10	1138.2	0.06	2246.8	0.18
(9)	上述样品除去甲苯后	—	556.4	150.4	0.70	550.8	0.08	1052.6	0.07	2245.6	0.15
10	在甲苯气氛中放置 80 小时	0.8702	601.6	196.2	0.69	565.6	0.09	1054.0	0.07	2245.6	0.16
(10)	上述样品除去甲苯后	—	833.2	198.8	0.50	585.6	0.16	1135.8	0.09	2142.8	0.25

由表 3 及图 1 的结果可判断, 甲苯对树脂的溶胀机理大致是, 树脂开始吸收甲苯后随之发生骨架的溶胀, 使内部的微孔尺寸增大。但此时的溶胀只限于表面的骨架, 并未深入到骨架的深处; 故孔径的增大较慢。当树脂吸收足以使整个骨架发生溶胀的甲苯后, 孔径开始急剧地增大。但到一定程度后, 骨架的溶胀已达极限, 吸收甲苯的量再增加亦不再使骨架溶胀, 多余的甲苯开始去填充树脂小球内部的孔, 结果导致孔径开始缓慢下降, 得到《S》形的曲线。由于甲苯使树脂的骨架溶胀并使其结构发生改变, 故导致孔径增大, 当除去甲苯后孔径不再回到原值。

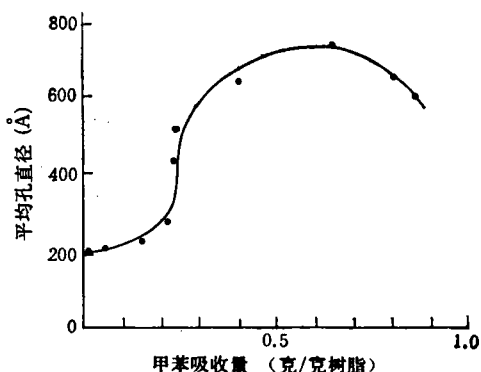


图 1 $6 \times 100^{\#}$ 树脂孔径变化与吸收甲苯量的关系

参 考 文 献

- [1] 裴光文, 何炳林, 离子交换与吸附, 1986, 2(1), 10. New York, 1967.
- [2] Statton, W. O., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 385; 1962, 58, 205.
- [3] Statton, W. O. et al., *J. Appl. Phys.*, 1957, 28, 1111.
- [4] Langman, G. W. et al., *Colloid and Polym. Sci.*, 1974, (4), 298.
- [5] Guinier, A., Fournet, G., "Small Angle Scattering of X-Ray", Wiley, New York, 1955.
- [6] 裴光文, 李茵发, 吉化技术, 1976, (5), 21.
- [7] 张晋远等, 新金属材料, 1974, (2), 56.
- [8] Jellinek, M. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1946, 18, 172.
- [9] 裴光文, 史作清, 离子交换与吸附, 1986, 2(2), 1.

THE APPLICATION OF SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING FOR INVESTIGATION OF THE PORE STRUCTURE OF MACROPOROUS POLYMERIC ADSORBENTS

—The Measurement of Average Pore Diameter

PEI Guangwen, SHI Zuoqing, GUO Xianquan and HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The small-angle X-ray scattering (SAXS) technique was applied for the study of the pore structure of Polymeric adsorbents. This paper relates the principle, experimental, procedure and requirements and the experimental results from dry and wet swollen beads of polymeric adsorbents. The sample 6×100, which was prepared with 6% of divinylbenzene and 100% of petrol as porogenic agent were investigated with the above mentioned instrument in order to find out their average pore diameters and pore distribution under the swollen condition. The relation of the change of average pore diameter as the increase of adsorption of solvent was obtained. The adsorption and swollen mechanism were discussed.

Key words Small-Angle X-ray Scattering, Adsorption Resins, Average Pore Size