

互贯磺酸树脂的离子交换平衡性质*

刘 焱 书 徐 和 德

(华南师范大学化学系)

摘 要

本文研究凝胶型互贯磺酸树脂的热力学性质。测定了一系列第一网和第二网重量比及交联度不同的互贯磺酸树脂对多种离子交换反应的 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 值。归纳了二重网重量比和交联度对 ΔH^0 、 ΔS^0 值变化影响规律。提出了用积分持水量来表达互贯磺酸树脂的平衡常数与持水量关系,并探讨了这类树脂在离子交换色谱等方面应用的可能性。

互贯网苯乙烯系磺酸树脂(简称互贯树脂)的研制最早见于 Millar^[1-2] 的报道。此类树脂与目前广泛应用的标准凝胶树脂相比,在比持水量相等情况下,兼有较高的选择吸着性和较大的动力学内扩散系数。已引起了广泛的注意和兴趣^[3-5]。本文通过两类树脂进行各种离子交换反应的平衡常数的测定及对树脂比持水量变化与平衡常数关系的考察,以求得互贯树脂的两层网的相对重量比及第二网交联度变化时互贯树脂离子交换热力学函数的变化规律,为这类树脂的合理应用提供依据。

实 验 部 分

1. 平衡常数的测定

本实验采用 001 × 4, Amberlite IR120 二种标准凝胶树脂和 2 × 2(a)、2 × 2(b)、4 × 1、4 × 4、4 × 10^[6] 五种互贯树脂,进行了 Na^+/H^+ 、 K^+/H^+ 、 NH_4^+/H^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 、 $\text{La}^{3+}/\text{H}^+$ 和 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}^+/\text{H}^+$ 七种离子交换反应,分别在不同温度下测定每对交换反应的平衡常数。

树脂事先用常规方法彻底再生为氢型备用^[7],其性能列于表 1。

进行交换反应的溶液按如下原则进行配制:总浓度控制为 0.1 N,用氯化物与盐酸溶液(均用分析纯级)按不同比例配成 5—7 个浓度,每个浓度取 100ml,加入准确称量至 0.001g 的树脂约 1g,这样,对等价离子交换而言,由于在离子交换反应前后溶液的离子强度未变,故从交换反应前后溶液中及树脂相上的吸着态离子组成的变化而算得的选择性系数即等于平衡系数。对不等价的离子交换反应,则按照 Мак-Иннес^[8] 的方法求得溶液中各阳离子的活度系数之后,再进行计算。

溶液中 Na^+ 、 K^+ 离子的浓度用火焰光度计进行测定, La^{3+} 离子浓度用 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

* 1982 年 11 月 17 日。

表 1 二类树脂的各项性能指标

树 脂	项 目	持 水 量		表 观 交 联度* (%)	粘 度 γ (cm)	交换容量 (m·eq/g)	两重网树 脂重量比	真 实 DVB(%)
		(%)	(g/cq)					
	2×2(a)	65.0	382.9	3.8	0.0338	4.851	1:1.97	2.0
	2×2(b)	67.0	415.1	3.3	0.0345	4.892	1:1.05	2.0
	001×4	61.5	331.9	4.0	0.0352	4.812	—	4.0
	4×1	60.4	311.5	4.8	0.0362	4.892	1:1	2.5
	4×4	55.0	246.2	6.8	0.0366	4.964	1:1	4.0
	4×10	53.5	232.0	6.9	0.0371	4.959	1:1	7.0
	IR/20	51.0	238.2	7.2	0.0411	4.758	—	7.0

* 表观交联度按 Kressman 和 Millar^[12] 方法测算。

溶液进行电位滴定, Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 用 EDTA 溶液络合滴定, $(HOCH_2CH_2)_3NH^+$ 离子则用浓 H_2SO_4 消煮转化为 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4^+ 离子以奈斯勒试剂为显色剂在波长 460nm 处用 72 型分光光度计比色测定。 H^+ 离子浓度用标准 NaOH 直接滴定, 当溶液有色时, 则改用电位滴定法。 实验的各对平衡常数 $K_H^{A^{z+}}$ 值列于表 2。

表 2 不同温度离子交换反应的平衡常数

$K_H^{A^{z+}}$ 树 脂		A^{z+}/H^+ $t(^{\circ}K)$	Na^+/H^+			K^+/H^+		NH_4^+/H^+	
			288.2 (°K)	306.2 (°K)	333.2 (°K)	306.2 (°K)	333.2 (°K)	295.2 (°K)	333.2 (°K)
1	2×2(a)	1.36	1.30	1.22	1.86	1.72	1.54	1.49	
2	2×2(b)	1.26	1.17	1.07	1.62	1.46	1.45	1.35	
3	001×4	1.38	1.28	1.13	1.77	1.52	1.59	1.36	
4	4×1	1.63	1.55	1.45	—	—	—	—	
5	4×4	1.81	1.67	1.51	—	—	—	—	
6	4×10	2.05	1.84	1.57	—	—	—	—	
7	IR120	1.62	1.44	1.49	—	—	—	—	

Mg^{2+}/H^+				Zn^{2+}/H^+		La^{3+}/H^+		$(HOCH_2CH_2)_3NH^+/H^+$	
288.2 (°K)		306.2 (°K)	333.2 (°K)	300.2 (°K)	333.2 (°K)	296.2 (°K)	333.2 (°K)	297.2 (°K)	333.2 (°K)
1	1.81	2.08	2.48	2.05	2.41	3.53	5.05	1.10	0.99
2	1.73	1.88	2.10	1.99	2.32	2.80	3.49	0.95	0.83
3	1.80	1.95	2.14	2.06	2.34	2.80	3.22	0.88	0.67
4	—	2.16	2.47	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	3.18	3.78	—	—	—	—	—	—
7	—	2.10	2.25	—	—	—	—	—	—

2. 持水量测定

用比重瓶法求得树脂的比容 $V_m(\text{ml/g})$ 后, 从下式算得该种树脂的各饱和度 $\bar{X}_{A^{z+}}$ 下的持水量 $(W_m)_H^{[9]}$ 。

$$(V_m)_H = (W_m)_H + 0.63$$

式中 $(W_m)_H$ 为相当 1 克氢型干树脂的持水量, $(V_m)_H$ 为相当 1 克氢型干树脂的比容。

3. 离子交换色谱

取氢型的 001×7 树脂和 4.5×5 互贯磺酸树脂各 30.0ml (均为 20—40 目), 装入内径为 2.00 cm 的交换柱中。通入总浓度为 0.6 N 的 NaCl(0.1 N)、KCl(0.1 N)、CaCl₂(0.2 N)、MgCl₂(0.2 N) 的混合溶液 1.0ml, 用 0.6 N HCl 溶液洗提, 流速为 1.0ml/min, 分段测定流出液中各离子浓度, 作出洗提离子色谱曲线。

结果与讨论

1. 平衡系数 $k_H^{A^{z+}}$ 与取代离子在树脂相上饱和度 $\bar{X}_{A^{z+}}$ 的关系

图 1—3 分别为 Na⁺/H⁺、Mg²⁺/H⁺ 和 (HOCH₂CH₂)₃NH⁺/H⁺ 交换反应的 $\ln k_H^{A^{z+}} - \bar{X}_{A^{z+}}$ 的关系曲线。看到, 互贯树脂的 $\ln k_H^{A^{z+}} - \bar{X}_{A^{z+}}$ 曲线都是凸向 X 轴的, 而标准凝胶树脂

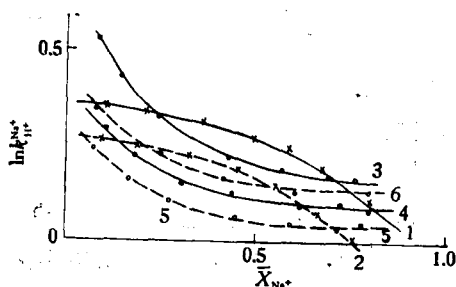


图 1 不同温度 Na⁺/H⁺ 交换 $\ln k_H^{Na+} - \bar{X}_{Na+}$ 的关系

1, 001×4 306.2°K; 2, 001×4 333.2°K 3, $2 \times 2(a)$ 306.2°K; 4, $2 \times 2(b)$ 303.2°K; 5, $2 \times 2(b)$ 333.2°K; 6, $2 \times 2(a)$ 333.2°K.

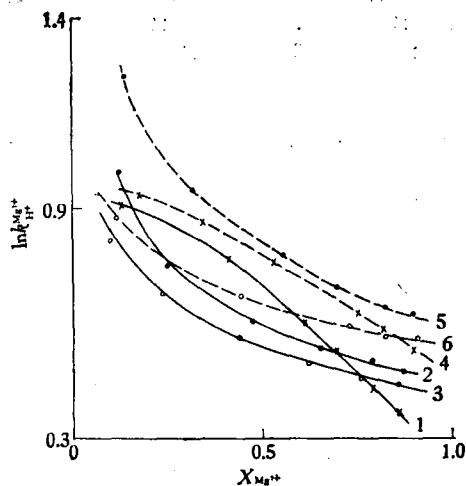


图 2 不同温度 Mg²⁺/H⁺ 交换 $\ln k_H^{Mg^{2+}} - \bar{X}_{Mg^{2+}}$ 的关系

1, 001×4 306.2°K; 2, $2 \times 2(a)$ 306.2°K 3, $2 \times 2(b)$ 306.2°K; 4, 001×4 333.2°K; 5, $2 \times 2(a)$ 333.2°K; 6, $2 \times 2(b)$ 333.2°K.

脂的曲线都是凹向 X 轴的。本工作所作的其它几对离子交换反应也是如此。因此, 这可作为检验某一树脂是否为互贯树脂的一个手段。与相同持水量的标准凝胶树脂相比, 互贯树脂有较大的平衡常数, 尤其在 $\bar{X}_{A^{z+}}$ 较大和较小时, 互贯树脂的选择性更显著增大, 这结果与 Millar 报道的一致^[1-2]。我们只是证明这种规律有普遍性, 当互贯树脂的二重网重量比和交联度在一个较大范围内变化时, 对等价或不等价离子交换, 对无机或有机离子的交换都是适用的。

2. 持水量 W_m 与取代离子在树脂饱和度 $\bar{X}_{A^{z+}}$ 之间的关系

图 4 曲线下的一块面积反映了在整个交换过程中树脂持水量的变化。我们称之为

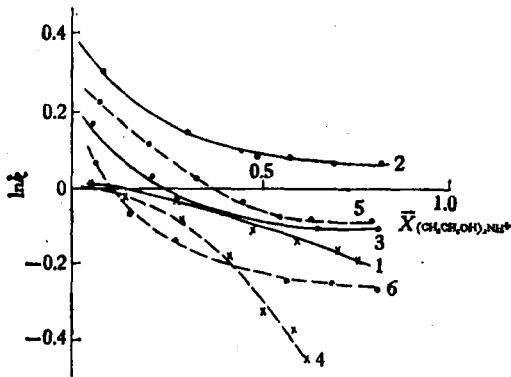


图3 不同温度 $(HOCH_2CH_2)_3NH^+/H^+$ 交换
 $\ln K_{H^+}^{A^+} - \bar{X}_{A^+}$ 关系

1, 001×4 297.2°K; 2, 2×2(a), 297.2°K;
3, 2×2(b) 297.2°K; 4, 001×4 333.2°K;
5, 2×2(a) 333.2°K; 6, 2×2(b) 333.2°K.

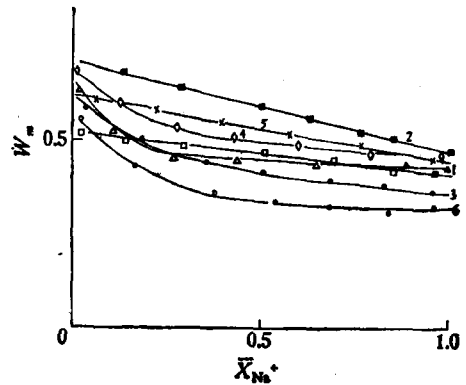


图4 Na^+/H^+ 交换 $\bar{X}_{A^+}$ 与 W_m 之间的关系
1, 2×2(a); 2, 001×2; 3, 4×1 4, 2×
2(b); 5, 001×4; 6, 4×4.

“积分持水量”，记为 $(M_{H^+}^{A^+})$ 。以积分持水量对平衡常数 $K_{H^+}^{A^+}$ 作图得图5。图5说明，用积分持水量来衡量平衡常数的大小，是既适用于标准凝胶树脂，也适用于互贯树脂的。这有助于解决 Millar^[1-2] 和 Солдатов^[3] 所报道的矛盾现象。

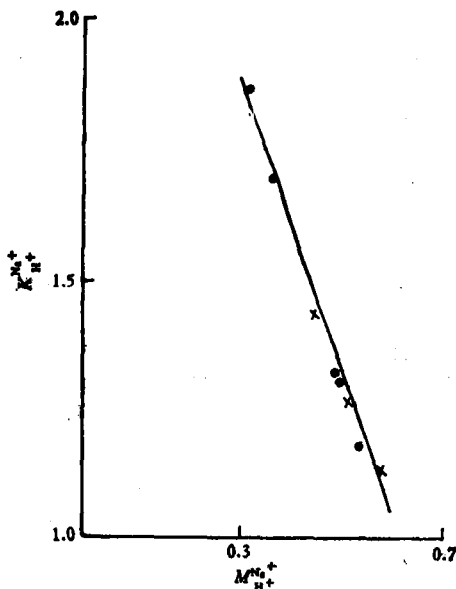


图5 Na^+/H^+ 交换树脂积分持水量与平衡常数关系
—○— 互贯树脂； —×— 标准凝胶树脂。

3. 热力学函数研究

参照 Boyland^[10] 的方法，从不同温度的平衡常数 K 值，求得上述各反应的 ΔH^0 、 ΔG^0 和 ΔS^0 值。按此法求得的标准凝胶树脂数据与 Boyd^[11] 等用量热计法测得的数据相比较是一致的。计算所得的各热力学函数值列于表3。从表3可以看到，在进行一价离子交换时，互贯树脂的熵值下降要比标准树脂少一些。在进行不等价离子交换时，互贯树脂的熵值要比标准凝胶树脂增加要多。同时，所有互贯树脂的焓效应都比标准凝胶树脂要正。还可看到，在互贯树脂之间，当增加第二层网重量比时，不论是等价还是不等价交换，自由能都进一步降低，并且熵效应增加。增加第二层网交联度时，则在自由能降低同时，只有在进行不等价离子交换时，才引起熵效应的增加。进行一价离子交换时，却引起熵效应下降，这由于提高交联度使链段变得僵硬，而增加第一网重量比却使链段保持柔软，因为交联剂

表 3 不同离子交换反应的热力学函数 (298.2°K)

热力学函数 树脂		A ⁺ /H ⁺			Na ⁺ /H ⁺			K ⁺ /H ⁺			NH ₄ ⁺ /H ⁺		
					-ΔG°	-ΔH°	-ΔS°	-ΔG°	-ΔH°	-ΔS°	-ΔG°	-ΔH°	-ΔS°
1	2×2(a)				0.17	0.45	0.94	0.38	0.60	0.72	0.26	0.20	-0.20
2	2×2(b)				0.11	0.68	1.91	0.30	0.75	1.50	0.22	0.42	0.70
3	001×4				0.15	0.90	2.50	0.37	1.13	2.50	0.28	0.95	2.30
4	4×1				0.27	0.47	0.68	—	—	—	—	—	—
5	4×4				0.31	0.69	1.27	—	—	—	—	—	—
6	4×10				0.37	1.07	2.34	—	—	—	—	—	—
7	IR120				0.22	1.16	3.10	—	—	—	—	—	—

Mg ²⁺ /H ⁺				Zn ²⁺ /H ⁺			La ³⁺ /H ⁺			(HOCH ₂ CH ₂) ₃ NH ⁺ /H ⁺		
-ΔG°	ΔH°	ΔS°		-ΔG°	ΔH°	ΔS°	-ΔG°	ΔH°	ΔS°	-ΔG°	-ΔH°	-ΔS°
1	0.40	1.35	5.86	0.43	0.98	4.70	0.76	1.41	8.95	0.05	0.59	1.80
2	0.35	0.83	3.96	0.41	0.93	4.50	0.62	1.17	6.00	-0.034	0.80	2.80
3	0.38	0.68	3.55	0.42	0.89	4.40	0.61	0.74	4.54	-0.082	1.62	5.60
4	0.43	1.03	4.88	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0.68	1.21	6.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0.46	0.98	4.72	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ΔG°: kcal/equiv; ΔH°: kcal/equiv; ΔS°: cal/equiv·degrec.

DVB 含量未变，表观交联度增加是由于物理纠缠等增加的结果。因而，二者对熵效应的贡献大不相同，如 Na⁺/H⁺ 交换，2 × 2(a) 与 001 × 4 的 ΔS° 相差 1.6 e. u. 而 4 × 10 与 IR120 只相差 0.8 e. u, Mg²⁺/H⁺ 交换，2 × 2 (a) 与 001 × 4 相差 2.3 e. u, 4 × 10 与 IR120 相差 1.6 e. u.

在以上所有各例中，起交换反应的离子对相同，外部溶液组成相同，树脂的交换容量极相近，故可认为互贯树脂总熵效应的增加主要是由于树脂骨架熵效应的增加所引起的，

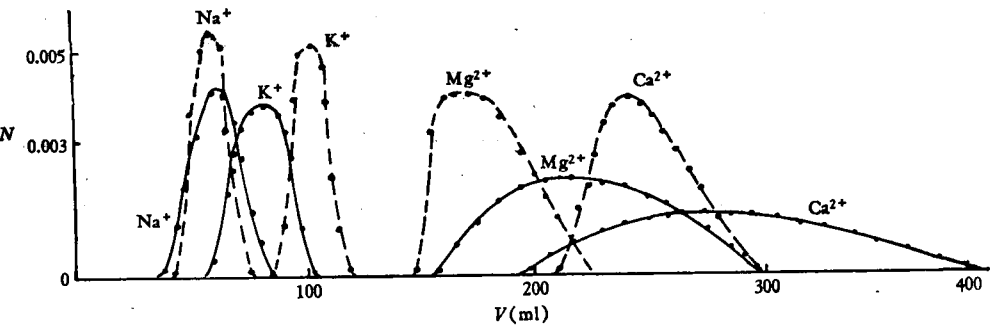


图 6 二类树脂的离子交换洗提色谱图
—— 凝胶树脂； --- 互贯树脂。

互贯树脂的表观交联度由于二层网间有物理纠缠作用等的存在而显得比真实交联度大,因而,在离子交换过程中,熵效应增大。尤其在不等价离子交换的场合,熵效应增加更为显著。

图 6 为两类树脂的离子交换洗提色谱图。它说明在相同比持水量条件下互贯树脂由于选择性更高,可使各离子分离得更好,且浓度更为集中。

参 考 文 献

- [1] Millar, J. R., *J. Chem. Soc.*, 1960, 1311.
- [2] Millar, J. R., Smith, D. G. and Marr, W., *J. Chem. Soc.*, 1962, 1789.
- [3] 徐德和、陆乾生、丁俊峰、刘舜书、姚贵锐、陈炳稔、黄玉萍,“功能高分子学术论文报告会预印集”, 1981, 56.
- [4] Kolarz, B. N., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1974, 47, 197.
- [5] Soldatov, V. S., “The Theory and Practice of Ion Exchange”, International Conference, 1976, 20, 1.
- [6] 丁俊峰, 华南师范学院理科学报, 1981, (1), 44.
- [7] 中华人民共和国石油化学工业部标准, 1976, 5.
- [8] Измайлов, Н. А., *Электрохимия Растворов*, 1959, 124.
- [9] Pepper, K. W., *J. Chem. Soc.*, 1952, 3129.
- [10] Boyland, N., “Ion Exchange in the Process Industries”, 1970, 47.
- [11] Boyd, G. E., *ibid.*, 1970, 261
- [12] Kressman, T. R. E., and Millar, J. R., *Chem. Ind.*, 1961, 1833.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF INTERPENETRATING SULFONATED POLYSTYRENE RESINS

Liu Linshu and Xu Hede

(South China Normal University)

ABSTRACT

The thermodynamic properties of a series of sulfonate resins with interpenetrating polymer networks (SRIPN) were studied and the ΔG° , ΔH° , ΔS° , of ion exchange reactions for SRIPN which have various degree of crosslinking and various weight ratio between two networks of beads were measured. The interrelation between the thermodynamic properties and structure of SRIPN was generalized. Through the study of the relation between water regain and equivalent fraction of the replacing ion on resin phase the concept of integral water regain (IWR) has been put forward. When SRIPN was applied to the ion elution chromatography of KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂ mixture, the efficiency of separation was far better than that with SGSR.