

CHROM. 3303

ÜBER DEN EINFLUSS DER STRUKTUR BIPOLARER IONENAUSTAUSCHERHARZE (SCHLANGENKÄFIGPOLYELEKTROLYTE) AUF DIE TREN- NUNG VON ELEKTROLYT-NICHTELEKTROLYTGEMISCHEN

FRIEDRICH WOLF UND HEINZ MLYTZ

Institut für Technische Chemie der Universität Halle (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Oktober 1967; modifiziert den 13. November 1967)

SUMMARY

The influence of the structure of bipolar ion-exchange resins ("snake-cage" polyelectrolytes) on the separation of electrolyte and non-electrolyte mixtures

Twelve "snake-cage" exchange resins were prepared by polymerisation of different amounts of acrylic acid within a strongly basic anion exchanger containing various concentrations of divinylbenzene (DVB).

In addition to the determination of the general characteristic values, the influence of the resin structure on the separation of electrolyte-non-electrolyte mixtures was investigated.

The following mixtures were used as test substances: NaCl-glycerol, NaCl-cane sugar, NaCl-phenol, NaCl-methylene blue and NaCl-acetic acid in aqueous solution.

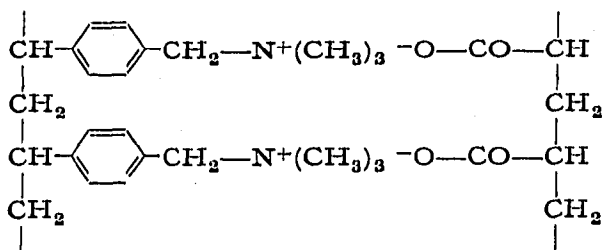
The best separation effects were obtained with anion exchange resins with a low concentration of DVB and by equivalent saturation of the quaternary amino groups in the resin by the carboxylic acid groups of the copolymerised acrylic acid.

The affinity of the "snake-cage" resin in relation to electrolytes, and with it the electrolyte retardation effect, increases with the increase in amount of copolymerised acrylic acid.

EINLEITUNG

Schlangenkäfigpolyelektrolyte stellen Ionenaustauscherharze dar, bei denen ein Polyelektrolyt im Netzwerk eines raumvernetzten Polymeren (Käfig) eingeschlossen ist. Der Käfig kann ein normaler monofunktioneller Anionen- oder Kationenaustauscher sein. Als Polyelektrolyt dient z.B. Polyacrylsäure.

Harze dieser Art wurden zuerst von HATCH, DILLON UND SMITH¹ hergestellt. Durch Polymerisation von Acrylsäure in einem stark basischen Anionenaustauscher auf Basis Styrol/Divinylbenzol mit quarternären Ammoniumgruppen erhielten sie ein Harz, dessen Zusammensetzung schematisch wie folgt wiedergegeben werden kann.



Die Polyacrylketten sind so in der Harzmatrix verschlungen, dass sie durch kein Lösungsmittel herausgelöst werden können. Schlangenkäfigpolyelektrolyte unterscheiden sich von den übrigen amphoteren Austauschern dadurch, dass die polymeren Gegenionen nicht an der Matrix verankert, sondern relativ beweglich sind. Die Annäherung der polymeren Gegenionen an die Festionen erfolgt bis 10 Å und weniger¹.

Der Ionenaustausch mit den Gegenionen beider Arten von Festionen geht gleichzeitig und reversibel vor sich (Elektrolytadsorption). Der so aufgenommene Elektrolyt (z.B. NaCl) kann aus dem Harz durch Waschen mit destilliertem Wasser wiedergewonnen werden. Nichtelektrolyte werden von Schlangenkäfigharzen in wesentlich geringerem Masse sorbiert. Somit sind Trennungen von Elektrolyt-Nichtelektrolyt-Gemischen möglich, die unter der Bezeichnung Ionen-Verzögerungsverfahren (Ion-Retardation) bekannt sind^{1, 2}.

Im vorliegenden Beitrag soll untersucht werden, inwieweit die Elektrolyt-Nichtelektrolyt-Trennung und Ionenverzögerung von der Zusammensetzung und Struktur der Schlangenkäfigharze auf Basis stark basischer Anionenaustauscher und polymerer Acrylsäure beeinflusst werden. Drei stark basische Anionenaustauscher vom Typ Wofatit SB (Vernetzung 2, 4 und 8 % Divinylbenzol (DVB)) dienten als Käfigharz, die zur Polymerisation im Harz benutzte monomere Acrylsäure kam in Form von 2 N, 1 N und 0.5 N Lösungen zum Einsatz. Folgende Elektrolyt-Nichtelektrolyt-Gemische wurden zur Prüfung der Trennwirksamkeit der Harze verwendet:

| | |
|----------------------|-------------------------|
| (50 g Glycerin | + 1 Mol NaCl) pro Liter |
| (50 g Rohrzucker | + 1 Mol NaCl) pro Liter |
| (25 g Phenol | + 1 Mol NaCl) pro Liter |
| (1 Mol Essigsäure | + 1 Mol NaCl) pro Liter |
| (0.5 g Methyleneblau | + 1 Mol NaCl) pro Liter |

ZUR SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER SCHLANGENKÄFIG-AUSTAUSCHERHARZE

Zur Herstellung der Harze wurden 100 g 2, 4 und 8 % DVB vernetztes Wofatit SB-Harz (Cl⁻-Form) mit 500 ml einer 2 N Acrylsäurelösung versetzt.

Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur erfolgte der Zusatz von 5 ml einer 10 %igen Wasserstoffperoxydlösung. Nach dem Aufheizen setzt bei 90° die Polymerisation ein.

Dies äussert sich in einem sprunghaften Anstieg der Viskosität der Lösung und der Temperatur. Nach 3-stündiger Polymerisation und folgender Abkühlung wird das den Harzkörnern äusserlich anhaftende Polymere mit heissem Wasser entfernt. Die mit 2 N Acrylsäure präparierten Harze erhalten die Bezeichnungen:

1/2 % DVB
 1/4 % DVB
 1/8 % DVB,

die mit 1 *N* und 0.5 *N* Acrylsäurelösung behandelten entsprechend die Bezeichnung II bzw. III.

Unter den beschriebenen Bedingungen gelangte auch eine 1 *N* Methacrylsäurelösung in Gegenwart des Anionenaustauscherharzes zur Polymerisation. Diese Schlangenkäfigharze wurden als:

IV/2 % DVB
 IV/4 % DVB
 IV/8 % DVB.

bezeichnet.

Sämtliche Harze wurden mit 2 *N* NaOH behandelt und anschliessend neutral gewaschen.

Die in das stark basische Anionenaustauscherharz einpolymerisierte Acrylsäuremenge (Methacrylsäure) wurde nach zwei Methoden bestimmt:

- (1) Durch Ermitteln der im Waschwasser noch vorhandenen polymeren Säure.
- (2) Bestimmen der Gewichts Differenz der Harze vor und nach der Polymerisation.

Beide Methoden liefern bei den Harzen des Typs I bis III annähernd gleiche Ergebnisse.

Eine exakte Methode zur Ionenaustauschkapazitätsbestimmung von Schlangenkäfigharzen wurde ausgearbeitet und basiert auf folgendem:

Durch Variation des Acrylatanteils im stark basischen Anionenaustauscherharz sind drei Möglichkeiten hinsichtlich des Anteiles der jeweiligen Festionen zu unterscheiden:

(1) Die quaternären Stickstoffgruppen des stark basischen Anionenaustauscherharzes sind im Überschuss vorhanden.

(2) Die quarternären Stickstoffgruppen des stark basischen Anionenaustauscherharzes sind vollständig durch Salzbildung mit der polymeren Acrylsäure neutralisiert.

(3) Die Karbonsäuregruppen der einpolymerisierten Acrylatkomponente sind im Überschuss vorhanden.

Versetzt man ein Harz mit einer Verteilung der Festionen gemäss 1. mit einer Salzlösung (z.B. NaCl), so findet ein von den im Überfluss vorhandenen quaternären Stickstoffgruppen ausgehender Anionenaustausch statt. Die durch innere Salzbildung neutralisierten Festionen verursachen gleichzeitig eine reversible Sorption des Natriumchlorids (Na^+ und Cl^-). Behandelt man anschliessend den in der Na^+ - Cl^-/Cl^- -Form vorliegenden Austauscher mit einem Überschuss an Salzsäure, so werden die Na^+ -Ionen der polymeren Acrylatkomponente gegen Protonen ausgetauscht. Der Verbrauch an HCl entspricht der Anzahl der gepaarter Schlangenkäfigfestionen.

Liegt im Harz ein äquivalentes Verhältnis der quarternären Stickstoffgruppen zu den Acrylatgruppen vor, so werden die Natriumchlorid-Ionen gleichzeitig adsorbiert. Der pH-Wert der Lösung bleibt dabei aber konstant. Die Na^+ -Ionen der Acrylatkomponente können wieder gegen H^+ -Ionen ausgetauscht werden und entsprechen der Anzahl der gepaarter Schlangenkäfigfestionen.

TABELLE I

EIGENSCHAFTSKENNWERTE DER HERGESTELLTEN SCHLANGENKÄFIG-AUSTAUSCHERHARZE

| Harz-Bezeichnung | Anionenaustauschkapazität des Wofatit SB, mval/g wasserfr. Austauscher in der OH ⁻ -Form | Acrylatanteil in %, bezogen auf wasserfr. Schlangenkäfigharz | Mval einpolymerisierte Acrylsäure, bezogen auf 1 g wasserfr. Anionenaustauscherharz | Restliche Anionenaustauschkapazität mval/g wasserfr. OH ⁻ -Austauscher | Kapazität an gepaarten Schlangenkäfigfestionen, mval/g wasserfr. Käfigharz |
|------------------|---|--|---|---|--|
| I/2 DVB | 4.32 | 26.50 | 5.0 | 0.78 | 3.35 |
| I/4 DVB | 3.35 | 13.18 | 2.1 | 2.07 | 1.17 |
| I/8 DVB | 3.23 | 7.71 | 1.2 | 1.10 | 2.10 |
| II/2 DVB | 4.32 | 17.15 | 2.9 | 2.67 | 1.51 |
| II/4 DVB | 3.35 | 8.62 | 1.3 | 2.73 | 0.60 |
| II/8 DVB | 3.23 | 6.83 | 1.0 | 2.69 | 0.45 |
| III/2 DVB | 4.32 | 12.15 | 2.0 | 3.20 | 1.06 |
| III/4 DVB | 3.35 | 7.89 | 1.2 | 2.67 | 0.58 |
| III/8 DVB | 3.23 | 3.04 | 0.45 | 3.00 | 0.17 |
| IV/2 DVB | 4.32 | | | 0.21 | 4.08 |
| IV/4 DVB | 3.35 | | | 0.17 | 3.10 |
| IV/8 DVB | 3.23 | | | 0.07 | 3.25 |

Da die Ionenselektivität der sauren und basischen Festionen unterschiedlich ist, ändert sich auch die Sorptionskapazität der Schlangenkäfigharze für verschiedene Elektrolyte.

Bei allen Schlangenkäfigharzen mit polymerer Acrylsäure konnte eine restliche Anionenaustauschkapazität festgestellt werden, obwohl z.B. im Harz 1/2 % DVB ein beträchtlicher Überschuss von Polyacrylsäure vorhanden ist. Wie Tabelle I zeigt, ist auch ein überschüssiger Anteil an Polyacrylsäure vorhanden, der nicht in Form von gepaarten Schlangenkäfigfestionen gebunden ist. Der Grund hierfür liegt vermutlich in einer strukturellen Inhomogenität des stark basischen Anionenaustau-

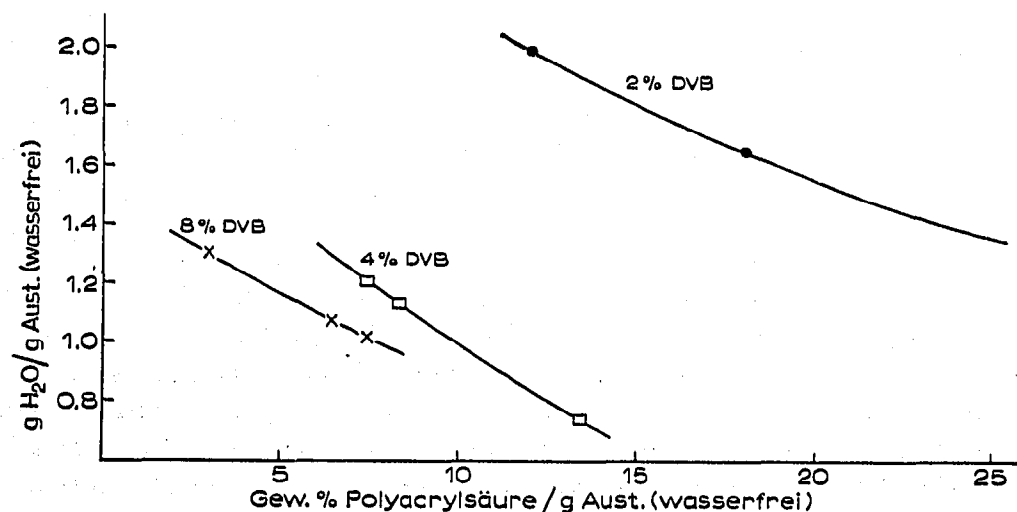


Fig. 1. Quellverhalten der Ionenaustauscher in Abhängigkeit von Polyacrylsäure- und Divinylbenzolgehalt.

scherharzes (unterschiedliche Vernetzung der Matrix) sowie in einer nicht gleichmässigen Verteilung der Acrylatkomponente im Harz.

Zur Bestimmung der Restanionenkapazität wurden 2 g Harz (OH⁻-Form) bekannten Feuchtigkeitsgehaltes in einem Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 100 ml *N/10* NaCl-Lösung versetzt. Nach 24 Std. lässt sich die vom Austauscher freigesetzte NaOH titrieren. Nach Abtrennen der neutral reagierenden Lösung wird das Harz mit 100 ml *N/10* HCl-Lösung versetzt und nach 24 Std. der nicht adsorbierte Anteil bestimmt. Aus der vom Harz aufgenommenen HCl-Menge ergibt sich, wie schon oben angeführt, die Kapazität an äquivalenten Schlangenkäfigfestionen.

TABELLE IIa

TRENNUNG DES GEMISCHES GLYCERIN-NaCl

| Harz | V_{max} (Glycerin) (ml) | V_{max} (NaCl) (ml) | ΔV_{max} (ml) |
|-----------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| I/2 DVB | 90 | 124 | 34 |
| II/2 DVB | 90 | 118 | 28 |
| III/2 DVB | 90 | 88 | — 2 |
| IV/2 DVB | 84 | 122 | 38 |
| I/4 DVB | 90 | 104 | 14 |
| II/4 DVB | 90 | 90 | 0 |
| III/4 DVB | 90 | 85 | — 5 |
| IV/4 DVB | 95 | 120 | 25 |
| I/8 DVB | 90 | 110 | 20 |
| II/8 DVB | 85 | 88 | 3 |
| III/8 DVB | 85 | 85 | 0 |
| IV/8 DVB | 85 | 104 | 19 |

TABELLE IIb

TRENNUNG DES GEMISCHES ROHRZUCKER-NaCl

| Harz | V_{max} (Rohrzucker) (ml) | V_{max} (NaCl) (ml) | ΔV_{max} (ml) |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| I/2 DVB | 86 | 121 | 37 |
| II/2 DVB | 84 | 119 | 35 |
| III/2 DVB | 73 | 110 | 32 |
| IV/2 DVB | 80 | 140 | 60 |
| I/4 DVB | 78 | 100 | 22 |
| II/4 DVB | 80 | 90 | 10 |
| III/4 DVB | 79 | 88 | 9 |
| IV/4 DVB | 75 | 127 | 52 |
| I/8 DVB | 87 | 104 | 17 |
| II/8 DVB | 74 | 92 | 18 |
| III/8 DVB | 75 | 90 | 15 |
| IV/8 DVB | 80 | 118 | 38 |

Die Tabelle I zeigt die Eigenschaftskennwerte der hergestellten Schlangenkäfigharze.

Die Fig. 1 lässt den Zusammenhang zwischen maximaler Wasseraufnahme (g H₂O/g wasserfreier Austauscher) und Polyacrylsäureanteil (Gew.-%/g wasserfreier Austauscher) bei jeweils konstantem DVB-Vernetzungsgrad erkennen.

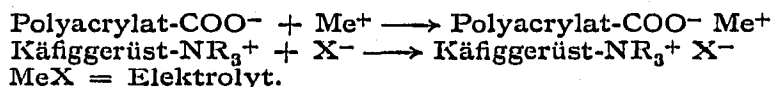
TRENNUNG VON ELEKTROLYT-NICHTELEKTROLYTGEMISCHEN

Sämtliche Versuche wurden in einer Kolonne mit einem Durchmesser von 20 mm und 34 cm Länge bei einer Temperatur von 20° durchgeführt. Das Harzvolumen betrug 110 ml, das Volumen der aufgegebenen Lösung 10 ml, die Durchflussrate 5 ml/min.

Für die Trennung Glycerin/NaCl und Rohrzucker/NaCl geben die Tabelle II und Fig. 2 die entsprechenden ΔV_{\max} -Werte der Schlangenkäfigharze bei jeweils konstant gehaltenem DVB-Vernetzungsgrad wieder. Die ΔV_{\max} -Werte nehmen mit steigendem Polyacrylsäureanteil im Harz im Sinne einer Elektrolytverzögerung zu, wobei ein Endwert angestrebt wird, der die maximal mögliche Trennung anzeigt.

Eine Trennung im Sinne der Elektrolytverzögerung ist erst von einem bestimmten Gehalt an polymerer Acrylsäure im Austauschergerüst möglich. Ist der Acrylatanteil zu gering und damit die Restanionenaustauschkapazität noch relativ hoch, so resultiert erwartungsgemäss ein Elektrolytausschluss.

Ein Vergleich der Tabellen I und II zeigt, dass die zur Elution des NaCl erforderlichen Eluatvolumen V_{\max} (NaCl) sich im wesentlichen wie die den Käfigharzen entsprechenden Kapazitäten an gepaarten Schlangenkäfigfestionen abstufen. Die Affinität des Harzes zum Elektrolyten und damit der Elektrolytverzögerungseffekt nehmen mit ansteigendem polymeren Acrylsäureanteil zu.:



Es ist anzunehmen, dass die Affinität zum Elektrolyten sowohl von der Intensität der Wechselwirkung zwischen den Polyacrylat-COO⁻- und den Käfiggerüst-NR₃⁺-Festionen bestimmt wird als auch von der Gegenionen-Selektivität der letzteren. Die Wechselwirkung der unterschiedlich geladenen Festionen hängt u.a. von deren Konzentration im Harz ab (Ladungsdichte) und damit auch von der Grösse des polymeren Acrylsäureanteiles.

Die Affinität der Nichtelektrolyte zum bipolaren Schlangenkäfig-Austauscherharz wird nur gering durch die Harzzusammensetzung beeinflusst, wie aus Tabelle II ersichtlich ist. Die Elutionsmaxima liegen in den Grenzen zwischen 84 und 95 ml für Glycerin, für Rohrzucker zwischen 75 und 85 ml. Die Schlangenkäfigharze weisen danach eine höhere Affinität zum Glycerin als zum Rohrzucker auf. Wahrscheinlich resultiert aber diese Abstufung aus einem Siebeffekt auf Grund der unterschiedlichen Molekülgrösse beider Verbindungen.

Negativ verliefen Versuche zur Trennung von Phenol-NaCl; Methylenblau-NaCl und Essigsäure-NaCl. Phenol und Essigsäure werden teilweise irreversibel vom Harz sorbiert.

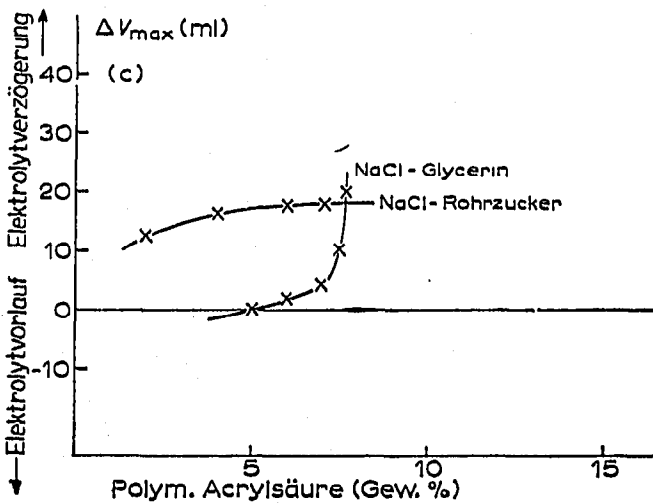
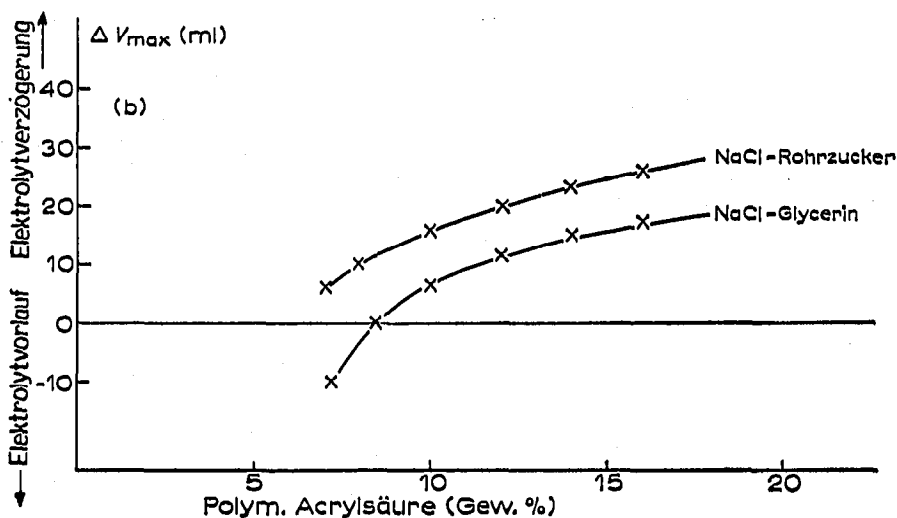
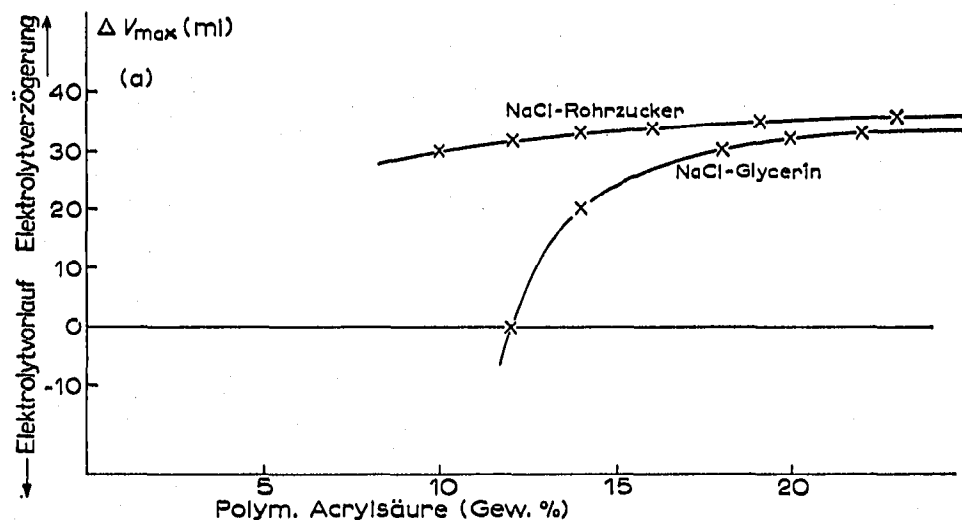


Fig. 2. Abhängigkeit der Differenz zwischen der maximalen Nichtelektrolyt- und Elektrolytkonzentration im Eluatvolumen vom Polyacrylsäureanteil im Ionenaustauscher: (a) bei 2% DVB-Vernetzung; (b) bei 4% DVB-Vernetzung; (c) bei 8% DVB-Vernetzung.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden 12 Schlangenkäfigaustauscherharze durch Einpolymerisation verschiedener Mengen Acrylsäure in stark basische Anionenaustauscher unterschiedlicher DVB-Vernetzung hergestellt.

Neben der Ermittlung allgemeiner Eigenschaftskennwerte wurde der Einfluss der Harzstruktur auf die Trennung von Elektrolyt-Nichtelektrolyt-Gemischen untersucht.

Als Testsubstanzen dienten dabei die Gemische: NaCl-Glyzerin, NaCl-Rohrzucker, NaCl-Phenol, NaCl-Methylenblau und NaCl-Essigsäure in wässriger Lösung.

Die besten Trenneffekte erfolgen bei niedrigem DVB-Vernetzungsgrad des Anionenaustauscherharzes und bei äquivalenter Absättigung der quarternären Ammoniumgruppen des letzteren durch die Karbonsäuregruppen der in das Harz einpolymerisierten Acrylsäure.

Die Affinität der Schlangenkäfigharze gegenüber Elektrolyten und damit der Elektrolytverzögerungseffekt nehmen mit zunehmendem Anteil an einpolymerisierter Acrylsäure zu.

LITERATUR

1 M. J. HATCH, J. A. DILLON UND H. B. SMITH, *Ind. Eng. Chem.*, 49 (1957) 1812.

2 A. KOPECKY, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 3160.

J. Chromatog., 34 (1968) 59-66