

p-Carboxystyrol 계 양이온 교환 수지

한국과학기술연구소 합성수지연구소
김 은 영
(1969. 10. 10 접수)

요 약

가교되고 p-요드스티롤을 함유한 공중합체를 부틸리튬 벤젠용액과 반응시키고 이어 이산화탄소와 반응시키면 p-카복시스티롤을 갖는 공중합체를 얻을 수 있다. 이 수지로 얻을 수 있는 이온 교환능력은 2.5~2.8 mval/g 이다. 그리고 중화곡선으로부터 얻은 pK_a 치는 보통 수지의 경우 8.07, 톨루엔으로 변성한 수지는 7.75이다. 이 수지는 알칼리성에서 칼륨 이온을 받아들이고, 칼슘 이온과는 $pH=6$ 에서 85%, 구리 이온과는 $pH=4-5$ 에서 100% 각각 교환 반응을 일으킨다.

Kationenaustauscher auf Basis von p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren

von

Un Young Kim

aus Lab. of Plastics, Korea Institute of Science & Technology

(Eingegangen am 10. Oktober 1969)

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von vernetzten p-jodstyrolhaltigen Copolymeren mit benzolischer Butyllithiumlösung und durch anschließende Carboxylierung mit gasförmigem Kohlendioxid lassen sich p-carboxystyrolhaltige Copolymere herstellen. Die erreichbare Kapazität der erhaltenen Harze beträgt etwa 2,5 bis 2,8 mval/g. Aus den Titrationskurven erhält man einen scheinbaren pK_a -Wert von 8,07 für das normal hergestellte und von 7,75 für das toluolmodifizierte Harz. Der Austauscher nimmt Kaliumionen im alkalischen Gebiet auf. Das Gleichgewicht des Harzes mit Calciumionen stellt sich bei $pH=6$ bei ca. 85% Austausch ein. Dagegen nimmt das Harz Kupferionen bei $pH=4$ bis 5 in der Außenlösung bis zu 100% auf.

1. EINLEITUNG

Ionenaustauscher werden in wachsendem Umfang im Labor und in der Technik benutzt: Zur Herstellung neuer Austauscherharze sind daher in den letzten Jahren zahlreiche Verfahren entwickelt worden.

Zum Aufbau von Ionenaustauscherharzen auf p-Carboxystyrol-Basis stehen prinzipiell zwei Wege offen; der erste besteht in einer Polymerisation von monomerer p-Vinylbenzoesäure, die erst von Mavel und Ov-

erberger¹⁾ und später von mehreren Autoren synthetisiert wurde²⁾. In fast allen Versuchen lagen jedoch die Gesamtausbeuten wegen der mehrstufigen Synthesen unter 30%. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß man zuerst vernetzte Polystyrole herstellt und nachträglich Carboxylgruppen in das Harzgerüst einführt. Da p-Vinylbenzoesäure einen recht hohen Schmelzpunkt (136-138°C³⁾) und nur eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzt, ist hiermit eine übliche Lösungs- oder Perlpolymerisation sch-

wer durchführbar. Daher wurde Poly-p-carboxystyrol in fast allen bisher bekanntgewordenen Versuchen nicht aus dem Monomeren sondern durch polymeranaloge Umsetzung von Polystyrolderivaten erhalten²⁻⁸⁾.

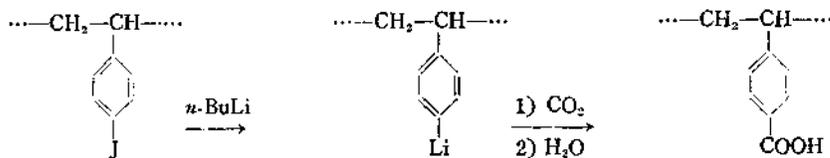
Wie schon von Braun und Seelig⁹⁾ angedeutet wurde, eignen sich für die Einführung von Carboxylgruppen in ein Polystyrolgerüst unter anderem auch Poly-p-lithiumstyrole, die durch Umsetzung von Styrol-p-Jodstyrol-Copolymeren mit benzolischer Butyllithiumlösung leicht hergestellt werden können. So erhielt Seelig⁹⁾ durch Umsetzung von vernetztem Poly-p-lithiumstyrol mit Kohlendioxid und anschließende Hydrolyse Copolymere mit Carboxylgruppen in p-Stellung; ihre Eignung als Kationenaustauscher wurde jedoch noch nicht untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wurden vernetzte p-car-

boxystyrolhaltige Copolymere durch Umsetzung von vernetzten, normal hergestellten und toluolmodifizierten Copolymeren aus Styrol und p-Jodstyrol mit benzolischer Butyllithiumlösung und anschließender Reaktion mit gasförmigem Kohlendioxid hergestellt und auf ihre Kationenaustausch-Eigenschaften untersucht.

2. DARSTELLUNG

Zur Darstellung von p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren wurde das mit DVB vernetzte Perlcopolymere aus Styrol und p-Jodstyrol mit benzolischer Butyllithiumlösung umgesetzt, mehrmals mit absolutem Äther und mit Benzol gewaschen und anschließend in Gegenwart von Toluol und Äther (Volumenverhältnis 1:1) mit gereinigtem Kohlendioxidgas behandelt. Die Perlcopolymerisate wurden dann mit Methanol und Wasser



gewaschen, in eine Säule überführt und mit 1 n Salzsäure so lange eluiert, bis nur noch freie Carboxylgruppen vorlagen. Der Carboxylgehalt der so erhaltenen Copolymeren wurde durch die Messung der Kapazität nach Kunin¹⁰⁾ ermittelt. Die Zeit für die Carboxylierung wurde von 4 bis 36 Stunden variiert; die erhaltenen Werte für die Kapazität, sowie für den Umsatz sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Umsatz wurde durch Division der experimentell ermittelten Kapazität durch die theoretisch für vollständigen Umsatz errechnete Kapazität erhalten.

Aus Tab. 1 ersieht man, daß eine Steigerung des Umsatzes durch Verlängerung der Reaktionszeit über vier Stunden nicht erzielt werden kann. Allerdings besteht ein gewisser Unterschied im Umsatz zwischen normal hergestellten und modifizierten Polymerisaten. Der höchste Umsatz beträgt bei den toluolmodifizierten Harzen etwa 75%. Bei längeren Reaktionszeiten muß man mit einer Nebenreaktion rechnen, die früher von Gilman und Van Ess¹¹⁾ bei der Carboxylierung von niedermolekularen Organolithium-Verbindungen beobachtet wurde.

Um die entstandenen Carboxylgruppen auch direkt

nachzuweisen, wurden die IR-Spektren von p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren (Abb. 1) und von Benzoesäure (Abb. 2) verglichen.

Tab. 1. Carboxylgehalt von vernetzten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren in Abhängigkeit von der Dauer der Umsetzung von p-lithiumstyrolhaltigen Copolymeren mit gasförmigem Kohlendioxid

Versuch Nr.	Reaktionsdauer (Std.)	Carboxylgehalt (mval/g)	Umsatz (Mol-%)
N-1 ^{a)}	4	2.63	67.8
N-2	16	2.59	66.7
N-3	24	1.78	45.8
N-4	36	1.78	45.8
M-1 ^{b)}	4	2.86	73.7
M-2	16	2.92	75.2
M-3	24	2.69	69.3
M-4	36	2.70	69.6

a) normal hergestelltes Harz

b) toluolmodifiziertes Harz

In Abb. 1 sieht man deutlich die breiten Hydroxylbanden im Bereich 3 bis 4 μ und die Carbonylbanden bei 6.0 bis 6.1 μ , die man auch im Spektrum der

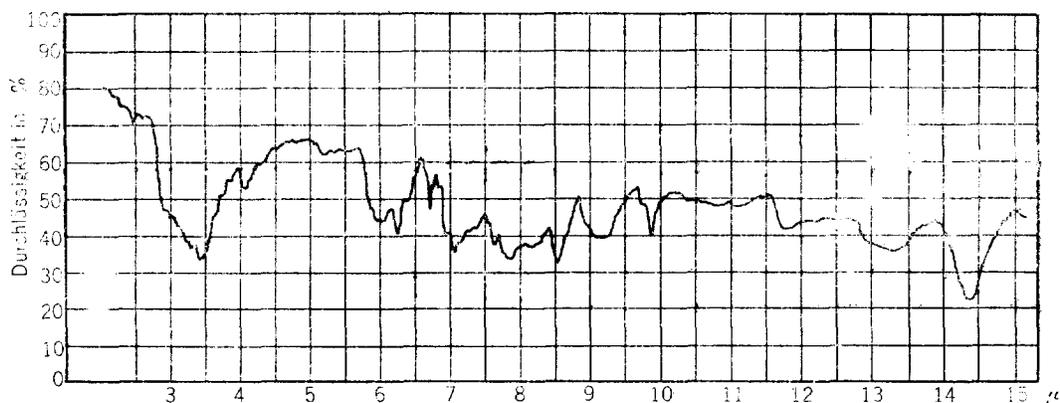


Abb. 1. IR-Spektrum eines mit 2 Mol-% DVB vernetzten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren (KBr-Preßling) (Versuch Nr. M-2)

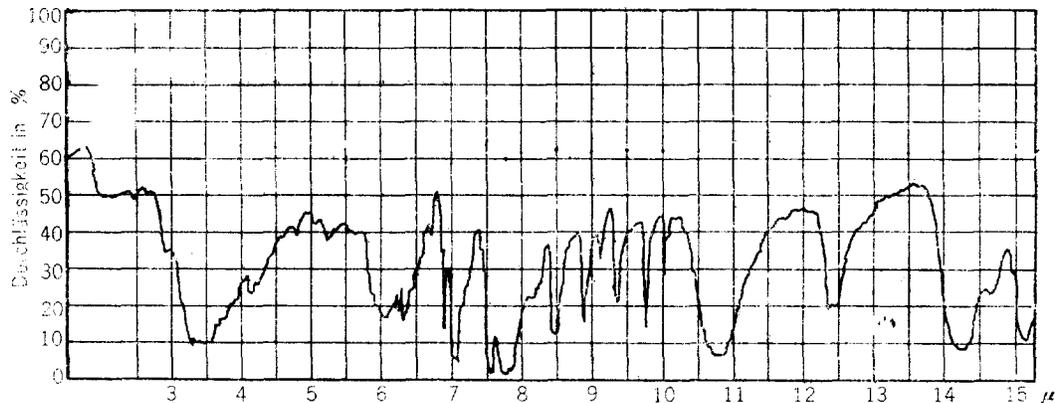


Abb. 2. IR-Spektrum von Benzoesäure (KBr-Preßling)

Benzoesäure (Abb. 2) findet. Außerdem treten in beiden Spektren die Hydroxylbanden, die sich mit den Carbonylbanden stark überlagern, im Gebiet von 7.0 bis 7.3 μ auf.

3. TITRATIONSKURVE

Bei der p_H -Titration wird gewöhnlich die freie Polysäure, d. h. der mit H^+ beladene Austauscher portionsweise mit einer Lauge bekannten Gehalts, versetzt. Man mißt nach jeder Zugabe der Lauge den p_H -Wert der Lösung. Da sich das Gleichgewicht zwischen Austauscher und Lauge meist sehr langsam einstellt, wurden in dieser Arbeit jeweils mehrere Proben des Harzes

in Reagenzglaschen mit Schliffstopfen eingewogen und mit unterschiedlichen Mengen an eingestellter Lauge versetzt. Die Reagenzglaschen wurden dann etwa 2 Stunden lang geschüttelt, anschließend wurde der p_H -Wert der überstehenden wässrigen Phase, die sich mit dem Austauscher im Gleichgewicht befindet, bestimmt.

In den Tab. 2 sind die auf diese Art gemessenen p_H -Werte für normal hergestellte und für toluolmodifizierte p-carboxystyrolhaltige Copolymere und zum Vergleich auch die von Benzoesäurelösung zusammengestellt. In Abb. 3 wurden die p_H -Werte in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Lauge aufgetragen.

Wie zu erwarten war, verhalten sich normal her-

gestellte und toluolmodifizierte vernetzte p-carboxystyrolhaltige Copolymere in der Titrationskurve ähnlich wie Benzoesäure. Der Unterschied besteht nur darin, daß die anfänglichen pH -Werte der wässrigen Phase bei der Titration des Austauschers wesentlich höher liegen als die der Lösung bei der Titration der Benzoesäure. Das bedeutet, daß sich die Wasserstoffionen des Harzes fast ausschließlich im Austauscher befinden, während sie durch die Dissoziation der gelösten Benzoesäure in der Lösung ziemlich gleichmäßig verteilt sind.

TAB. 2. Titration von mit 2 Mol-% DVB vernetzten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren sowie von Benzoesäure mit 0.1 n NaOH-5% NaCl-Lösung. Einwaage an Polymeren: 1g, an Benzoesäure: 0.3665g.

Säure ^{a)}	zugesetzte Menge 0.1 n NaOH(ml)	pH	$\alpha^{b)}$
N	4	7.62	0.158
N	16	7.89	0.633
N	20	8.42	0.790
N	24	8.88	0.949
N	28	11.98	1.107
N	32	12.40	1.264
N	36	12.58	1.423
N	44	12.76	1.739
M	4	7.30	0.144
M	16	7.54	0.575
M	20	7.73	0.179
M	24	8.12	0.863
M	28	9.95	1.007
M	32	12.08	1.151
M	36	12.40	1.294
M	44	12.67	1.582
B	14	4.02	0.467
B	16	4.12	0.533
B	20	4.42	0.666
B	24	4.72	0.800
B	28	5.32	0.933
B	32	10.66	1.066
B	40	11.78	1.333

a) N: normales Harz, M: toluolmodifiziertes Harz, B: Benzoesäure

b) α =zugesetzte Menge NaOH in mval/Carboxylgehalt der eingewogenen Säure.

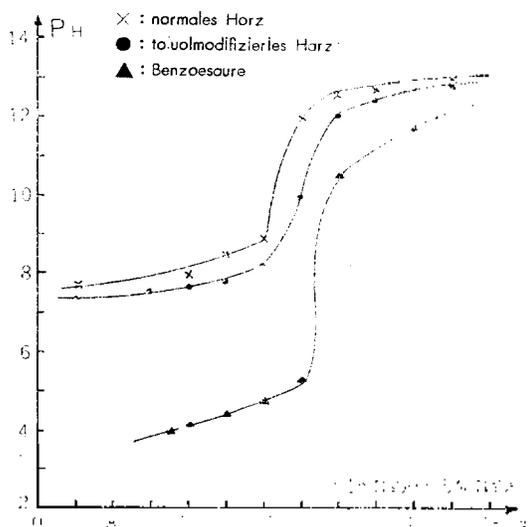


Abb. 3. Titration von mit 2 Mol-% DVB vernetzten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren sowie von Benzoesäure mit 0.1 n NaOH-5% NaCl-Lösung. Einwaage an Polymeren: 1g, an Benzoesäure: 0.3665 g.

Aus der Lage des Wendepunktes der Titrationskurven kann die Mol-Zahl der Säuregruppen und damit die Kapazität des Austauschers berechnet werden. Die so erhaltene Kapazität beträgt beim normal hergestellten Austauscher 2.50 mval/g und beim toluolmodifizierten Harz 2.80 mval/g, was mit den nach der oben beschriebenen Weise ermittelten Werten für die Kapazität völlig übereinstimmt.

Die scheinbare Dissoziationskonstante, K_a oder der pK_a -Wert ($pK_a = -\log K_a$), von schwach sauren Kationenaustauschern kann aus den Titrationskurven nach der folgenden Henderson-Hasselbalch-Gleichung berechnet werden^{12,13)}.

$$pH = pK_a - n \cdot \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

wobei α den Dissoziationsgrad, nämlich das Verhältnis der dissoziierten und undissoziierten aktiven Gruppen bedeutet und n die Steigung der Geraden bedeutet.

Aus Abb. 4 erhält man einen scheinbaren pK_a -Wert von 8.07 für das normal hergestellte p-carboxystyrolhaltige Copolymere, von 7.57 für das toluolmodifizierte und von 4.10 für Benzoesäure (Literatur: 4.19¹⁴⁾). Der große Unterschied im pK_a -Wert zwischen den Polymeren und der Benzoesäure zeigt, daß die Poly-

säuren sehr viel schwächer sind als ihr niedermolekulares Modell.

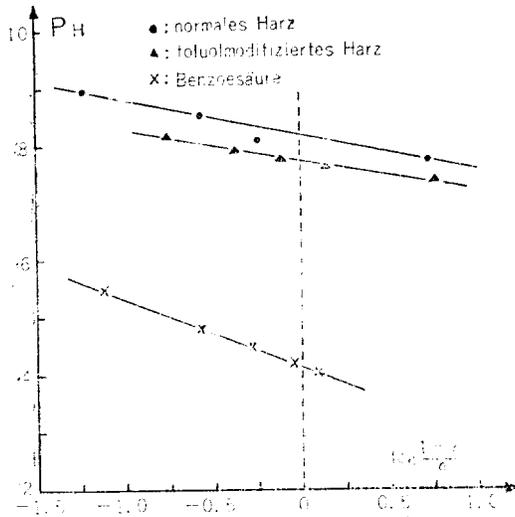


Abb. 4. Henderson-Hasselbalch-Beziehung für das normal hergestellte und das toluolmodifizierte vernetzte p-carboxystyrolhaltige Copolymere sowie für Benzoesäure (s. Tab. 2).
Base: 0.1 n NaOH-5% NaCl-Lösung.

4. MESSUNG DES IONENAUSTAUSCHGLEICHGEWICHTS NACH DEM BATCHVERFAHREN.

Zur Charakterisierung der p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren wurde zunächst das Austauschgleichge-

TAB. 3. Aufnahme von Kaliumionen aus KOH-Lösung durch normal hergestellte (N) und toluolmodifizierte (M), mit 2 Mol-% DVB vernetzte p-carboxystyrolhaltige Copolymere.

Harz-Einwaage: 1g, Volumen der zugesetzten Lösung: 100ml, Kap. des normalen Harzes: 2.53 mval/g, Kap. des modifizierten Harzes: 2.78 mval/g

Harz	Konzentration der zugesetzten KOH-Lösung (Mol/l)	Zugesetzte Menge an K ⁺ -Ionen (mval)	K ⁺ -Aufnahme (mval)	Aus-tausch (%)
N	0.100	10.0	3.95	2.35 92.80
N	0.050	5.0	1.98	1.52 60.10
N	0.025	2.5	0.99	0.52 22.08
M	0.100	10.0	3.60	2.79 100.40
M	0.050	5.0	1.80	2.16 77.70
M	0.025	2.5	0.90	1.24 44.60

a) Zugegebene Menge KOH in mval/Carboxylgehalt in mval pro g Harz.
b) (K⁺-Aufnahme/Kap. des Harzes) 100

wicht mit K⁺-Ionen auf ähnliche Weise wie bei der Titration des Harzes untersucht. Hierfür wurden verschieden konzentrierte Kalialaugen verwendet.

Die Aufnahme an Kaliumionen wurde dann aus der Differenz zwischen der Konzentration der zugesetzten Lösung und der mit Harz im Gleichgewicht befindlichen Lösung berechnet (Tab. 3).

Aus Abb. 5 ist zu entnehmen, daß der Austausch der Wasserstoffionen gegen Kaliumionen mit zunehmendem Überschuß an Kalilauge stark verbessert wird. Beim toluolmodifizierten Harz wird ein quantitativer Austausch aber erst nach Zugabe einer vierfachen Menge Kalilauge (bezogen auf die Kapazität des Harzes) erreicht, während der Austausch beim normal hergestellten Harz auch dann nur 93% erreicht. Jedoch ist aufgrund des Kurvenverlaufes zu erwarten, daß auch der normal hergestellte Austauscher bei noch höherem Überschuß der Kalilauge 100% ig Kaliumionen aufnehmen kann.

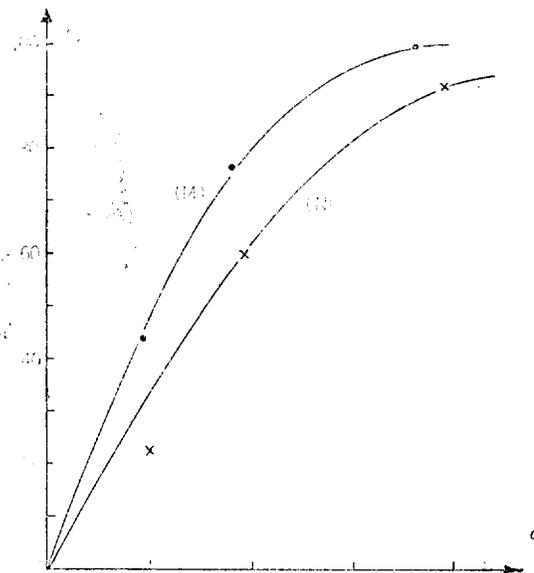


Abb. 5. Aufnahme von Kaliumionen durch normal hergestellte (N) und toluolmodifizierte (M), mit 2 Mol-% DVB vernetzte p-carboxystyrolhaltige Harze aus KOH-Lösung in Abhängigkeit von α (zugegebene Menge KOH in mval/Carboxylgehalt in mval/g Harz).

Außerdem sieht man aber aus Abb. 5, daß der Austauscher auch im alkalischen Bereich bei niedrigen Konzentrationen an Kalilauge (α unter 1) immer noch

eine größere Affinität für Wasserstoffionen besitzt als für Kaliumionen.

Das Gleichgewicht von zweiwertigen Metallionen und Schwermetallionen mit schwach sauren Kationenaustauschern wurde bisher in der Literatur wenig untersucht, obwohl Kationenaustauscher heute eine sehr breite Verwendung auf diesem Gebiet gefunden haben. Es wurde daher auch das Austauschgleichgewicht der beiden carboxylgruppenhaltigen Harze mit Calciumionen aus Calciumchloridlösung in der oben angegebenen Weise bestimmt. Nach der Einstellung des Gleichgewichts wurde eine bestimmte Menge der überstehenden Lösung abpipettiert und mit einer 0.1 molaren "Titriplex III" Lösung titriert.

Die Versuche ergaben, daß Calciumionen vom untersuchten Harz kaum aufgenommen werden. Da der p_H Wert der verwendeten Calciumchloridlösung zwischen 5.9 und 6.2 liegt, war analog zum Kaliumaustausch aus Kaliumchloridlösung nur ein schlechter Austausch von Ca^{2+} -Ionen in diesem p_H -Bereich zu erwarten. Ähnliche Beobachtungen wurden von Cornaz et al.¹⁵⁾ beim Austausch von Kupfer(II)-Ionen mit schwach sauren Polymethacrylsäure-Harzen beobachtet.

Zunächst wurde das toluolmodifizierte vernetzte p-carboxystyrolhaltige Copolymere daher mit einer genügenden Menge von 0.1 n NaOH-5% NaCl-Lösung in die Salzform überführt; dann wurde die Abhängigkeit des Austauschgleichgewichts zwischen Natriumsalz und gelösten Ca^{2+} -Ionen vom p_H -Wert der Außenlösung untersucht.

Hierzu wurde die Calciumchloridlösung mit verdünnter Salzsäure bzw. Natronlauge versetzt und die Aufnahme der Calciumionen wie oben durch Rücktitration mit "Titriplex III" ermittelt. In Tab. 4 sind die Ergebnisse für den Austausch von Calciumionen mit dem untersuchten Harz in der Na^+ -Form zusammengestellt und in Abb. 6 graphisch aufgetragen.

Daraus ersieht man, daß das Aufnahmevermögen des toluolmodifizierten, mit Natrium beladenen Harzes für Calciumionen bis herab zu $p_H=4$ unabhängig vom p_H -Wert ist. Das maximale Austauschvermögen des untersuchten Harzes wird schon bei $p_H=4$ erreicht und beträgt ca. 76%. Unter $p_H=4$ nimmt das Austauschvermögen rasch ab, da die Konzentration an Wasserstoffionen in der Außenlösung sehr stark an-

steigt. Damit werden die an den Austauscher gebundenen Natriumionen bevorzugter durch Wasserstoffionen statt durch Calciumionen ersetzt. Daher kann man diese Harze praktisch nicht unter $p_H=4$ als Kationenaustauscher benutzen.

Da das Austauschvermögen auch von der Konzentration der verwendeten Außenlösung abhängt, wurde das Gleichgewicht des Ionenaustauschers in der Na^+ -Form mit Calcium- und mit Kupferionen bei Variation der Konzentration der Außenlösung untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 5 zusammengestellt und in Abb. 7 aufgetragen.

TAB.4. Austauschgleichgewicht von Calciumionen mit einem toluolmodifizierten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren (Na^+ -Form) in Abhängigkeit vom p_H -Wert der Außenlösung.

Harz-Einwaage: 0.5 g, Kap.: 2.78 mval/g, Volumen der zugesetzten Lösung: 50 ml.

p_H der Lösung	zugesetzte Menge an Calciumionen in der Lösung(mval)	vom Harz aufgenommene Calciumionen (mval/g)	Austausch ^{a)} (%)
2.04	1.874	1.370	47.5
4.22	1.852	2.168	75.3
6.97	1.892	2.190	76.0
7.90	1.882	2.187	75.9
10.07	1.890	2.199	76.3

a) (Calciumionen im Harz/Kap. des Harzes) · 100

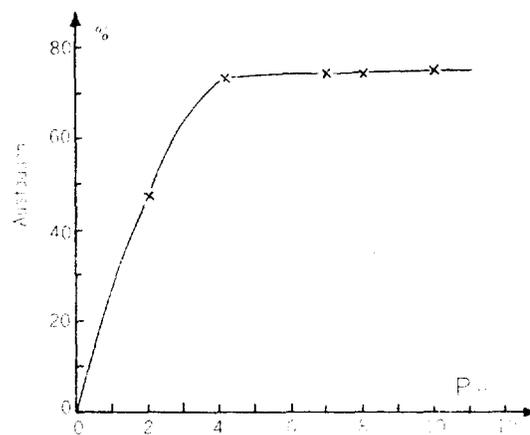


Abb. 6. Austauschgleichgewicht eines toluolmodifizierten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren (Na^+ -Form) und Ca^{2+} -Ionen in Abhängigkeit vom p_H -Wert der Lösung.

TAB. 5. Aufnahme von Calcium- und von Kupferionen durch normal hergestelltes (N) bzw. toluolmodifiziertes (M), mit 2 Mol-% DVB vernetztes p-carboxystyrolhaltiges Copolymeres (Na⁺-Form) in Abhängigkeit von der Konzentration an Ca²⁺ bzw. Cu²⁺-Ionen in der zugesetzten Lösung. Harz-Einwaage: 0.5 g; Kapazität des normalen Harzes: 2.53 mval/g; Kapazität des modifizierten Harzes: 2.78 mval/g; Lösungsvolumen: 50 ml.

Harz	zugesetzte Menge an Kationen in der Lösung (mval)	pH der Lösung	a)	Kationen Austausch Aufnahme sch ^{b)}	
				(mval/g)	(%)
Ca²⁺-Ionen					
N	5.00	5.97	3.95	2.18	86.2
N	2.50	6.00	1.98	2.18	86.2
N	1.25	6.12	0.99	2.11	83.4
M	5.00	5.97	3.60	2.27	81.6
M	2.50	6.00	1.80	2.29	82.4
M	1.25	6.12	0.90	2.35	84.5
Cu²⁺-Ionen					
N	5.00	4.28	3.95	2.53	100.4
N	2.50	4.44	1.98	2.53	86.5
N	1.25	4.72	0.99	2.05	81.5
M	5.00	4.28	3.60	2.78	100.3
M	2.50	4.44	1.80	2.75	98.9
M	1.25	4.72	0.90	2.45	87.0

a) Menge des zugesetzten Salzes in mval/Carboxylgehalt des eingewogenen Harzes in mval.

b) (Kationen-Aufnahme pro g des Harzes/Kap. des Harzes) · 100

Wie Abb. 7 zeigt, stellt sich das Gleichgewicht mit Calciumionen bei etwa 85% Austausch ein und ändert sich oberhalb des Äquivalenzpunktes praktisch kaum mit zunehmendem Überschuss an Calciumionen in der Außenlösung. Dagegen nimmt der Austausch mit Kupferionen mit steigender Zugabe von Kupfer (II)-chlorid bis auf 100% zu. Das bedeutet, daß die Carboxylgruppe eine so hohe Affinität für Kupferionen besitzt, so daß das Harz quantitativ Kupferionen aus der Außenlösung aufnehmen kann. Bei den Versuchen mit Kupferionen wurde allerdings beobachtet, daß ein Teil der Kupferionen als Kupferhydroxid aus der Lösung ausfällt, da die saure CuCl₂-Lösung durch den Natrium-Kupfer-Austausch immer mehr in den neutralen pH-Bereich kommt. Bei der Zugabe der vierfa-

chen Menge Kupferionen (bezogen auf die Kapazität des Harzes) ändert sich der pH-Wert der Außenlösung jedoch nicht wesentlich (siehe Tab. 5), so daß man hier den von der Kupferhydroxid-Fällung herrührenden Fehler vernachlässigen kann.

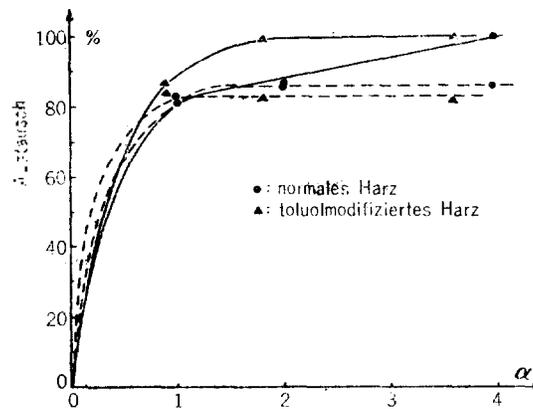


Abb. 7. Austauschgleichgewicht von Calcium- und von Kupferionen mit normal hergestellten und toluolmodifizierten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren (Na⁺-Form) in Abhängigkeit von α (siehe Tab. 5).
: für Calciumionen,
 ———: für Kupferionen.

5. QUELLVERHALTEN UND REGENERIERBARKEIT

5.1 Quellungsgrad

Die Bestimmung des Quellungsgrades der untersuchten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren in Wasser wurde in der früher erwähnten Weise nach der Zentrifugenmethode¹¹⁾ durchgeführt.

Wie Tab. 6 zeigt, quillt das mit 2 Mol-% DVB vernetzte p-carboxystyrolhaltige Copolymer in der H⁺-Form in Wasser sehr wenig; dagegen zeigt das Harz in der K⁺-Form ein wesentlich höheres Quellungsvermögen.

Ähnliche Ergebnisse für den Quellungsgrad wurden in der Literatur an Kationenaustauschern auf Polyacrylsäure-Basis gefunden.¹⁶⁾ Außerdem ist der Tabelle zu entnehmen, daß das modifizierte Harz in der Na⁺-Form eine viel größere Quellfähigkeit besitzt als das normal hergestellte, was auch schon am zugrundeliegenden Polystyrolgerüst in früherer Arbeit¹⁷⁾

gefunden wurde.

TAB. 6. Gewichtszunahme bei der Quellung des mit 2 Mol-% DVB vernetzten, normal hergestellten (N) und des toluolmodifizierten (M) p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren nach der Zentrifugenmethode. Quellungsmittel: Wasser.

Harz	Gewichtszunahme (%)	
	in H ⁺ -Form	in K ⁺ -Form
N	6.68	51.00
M	6.90	83.60

5.2 Regenerierbarkeit.

Die Regenerierbarkeit erschöpfter Harze ist ein entscheidender Vorteil aller echten Ionenaustauscherharze. Das p-carboxystyrolhaltige Copolymere läßt sich mit der drei-bis vierfachen Menge (bezogen auf die Austauschkapazität) verdünnter Salzsäure leicht regenerieren. Der mit Metallionen beladene Austauscher wird dazu in einer Säule mit der entsprechenden Menge 1 n Salzsäure behandelt (ca. 100 ml/Std.).

Die Regenerierbarkeit kann dann durch erneute Messung der Kapazität des regenerierten Austauschers ermittelt werden. Die untersuchten Austauscher zeigten auch nach wiederholtem Regenerieren keine Änderung in der Kapazität. Bei den Versuchen wurde jedoch beobachtet, daß sich das mit Kupferionen beladene Harz mit 3 n HCl nur sehr langsam regenerieren läßt, da die konzentrierte Salzsäurelösung eine starke Entquellung der Perlen verursacht, wodurch die Kupferionen im Maschwerk eingeschlossen werden. In dem Fall gibt man nach der teilweise Regenerierung eine genügende Menge an verdünnter Natronlauge in die Säule, damit das Polymere durch die Aufnahme der Na⁺-Ionen in Wasser wieder stärker quillt. Erst danach regeneriert man das Harz vollkommen durch erneuten Zusatz von verdünnter Salzsäure.

6. BESCHREIBUNG DER VERSUCHEN

6.1 Darstellung von vernetzten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Gassein- und Gasausleitungsrohren wurden 1.5 g der mit 2 Mol-% DVB vernetzten Copolymeren aus Styrol und p-Jodstyrol bei 80°C im Wasserstrahlpumpen-

Vakuum getrocknet und mehrmals mit gereinigtem Stickstoff gespült. Nach der Umsetzung mit benzolischer Butyllithiumlösung wurden die Perlen mit Benzol und Äther unter Stickstoff mehrmals gewaschen und schließlich mit 70 ml einer Mischung aus gleichen Volumina absolutem Toluol und Äther versetzt. Danach wurde Kohlendioxid eingeleitet und dabei unter Rühren langsam in einem Kältebad auf -70°C abgekühlt. Die Reaktionsdauer wurde von 4 bis 36 Stunden variiert. Nach der Carboxylierung wurde verdünnte Salzsäure in das Reaktionsgefäß gegeben, die Perlen wurden mit Wasser gewaschen, mit 50ml 1 n Salzsäure in die H⁺-Form überführt und nach dem Waschen mit Wasser bei 50°C im Vakuum getrocknet.

6.2 Kapazitätsmessung

Die Bestimmung der Kapazität wurde auf die nach Kunin¹⁰⁾ angegebene Weise durchgeführt.

6.3 Titrationskurve

In einem Reagenzglas mit Schliffstopfen wurde 1 g Harz in der H⁺-Form mit der in Tab. 2 angegebenen Menge an 0.1 n Natronlauge, die 5% Natriumchlorid enthält, zwei Stunden geschüttelt. Danach wurde der p_H-Wert der überstehenden Lösung mit einem "Satorius p_H Meter Type 390" bestimmt. Bei der Titration der Benzoesäurelösung wurden 0.3665 g zuerst in Wasser gelöst; dafür wurden je 4 ml später zugesetzter 0.1 n NaOH 20 ml Wasser verwendet. Dann wurden nach Zugabe der Lauge der p_H-Wert der Benzoesäurelösung in der oben erwähnten Weise bestimmt.

6.4 Kationenaufnahme

Die Aufnahme von Kationen durch die untersuchten Harze wurde ähnlich wie die Messung der Kapazität ermittelt. Der Kaliumgehalt der Kalilauge wurde durch Titration mit Salzsäure ermittelt. Der Gehalt der Lösung an Calciumionen und an Kupferionen wurde komplexometrisch mit "Titriplex III" ermittelt.

6.5 Überführung der vernetzten p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren in die Na⁺-Form

Ähnlich wie bei der Kapazitätsmessung wurde 1 g Harz in einem Kolben mit dem fünffachen Überschuß an 0.1 n Natronlauge-5% Natriumchlorid-Lösung geschüttelt. Nach etwa zwei Stunden wurden die Perlen

in einer Glasfritte kurz mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 50°C in Vakuum getrocknet.

LITERATUR

- 1) C. S. Marvel und C. G. Overberger, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 2250(1945)
- 2) E. Osawa, K. Wang und O. Kurihara, *Makromolekulare Chem.* **83**, 100(1965)
- 3) R. Jung, *Dissertation, Universität Mainz*, 1962
- 4) S. H. Merrill, *J. Polymer Sci.* **61**, 223(1962)
- 5) E. Seelig, *Dissertation, T. H. Darmstadt*, 1963
- 6) A. Jörgedal, *Diplomarbeit, T. H. Darmstadt*, 1964
- 7) B. Houel, *C. R. heb. Seances Acad. Sci.* **250**, 2209(1960)
- 8) R. Beckerbaue und H. E. Baumgarten, *J. Polymer Sci.* **A2**, 503(1964)
- 9) D. Braun und E. Seelig, *Angew. Chem.* **74**, 694(1962)
- 10) R. Kunin, "Ion Exchange Resins", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958, S. 338
- 11) H. Gilman und P. R. Van Ess, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 1258(1933)
- 12) A. Katchalsky und P. Spitnik, *J. Polymer Sci.* **2**, 432(1947)
- 13) S. Fisher und R. Kunin, *J. physic. Chem.* **60**, 1030(1956)
- 14) I. D'Ans und E. Lax, "Taschenbuch für Chemiker und Physiker". Springer-Verlag, Berlin, 1943, 844
- 15) J. P. Cornaz und H. Deuel, *Helv. chim. Acta* **39**, 1220(1956)
- 16) H. P. Gregor, M. J. Hamilton, J. Becher und F. Bernstein, *J. physic. Chem.* **59**, 874(1955)
- 17) D. Braun und U. Y. Kim, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **211**, 8(1966)