

知识介绍

大孔树脂孔结构的测定

徐家毅 郭贤权

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

提要 介绍了大孔树脂比表面积、孔容、平均孔径及孔径分布等孔结构参数的测定方法, 对各参数的不同测定方法进行了分析、比较。通过作者的工作, 对大孔树脂的孔结构测定及测定中需要注意的问题进行了讨论, 对各种方法的特点进行了总结。

关键词 大孔树脂, 孔结构参数, 比表面积, 孔容, 平均孔径, 孔径分布, 测定方法

前言

近年来, 大孔离子交换树脂和大孔吸附树脂(简称大孔树脂)的应用越来越广泛, 需求量逐年增加。随着经济建设速度的加快, 许多科研人员根据不同的需求, 合成了结构各异、品种繁多的大孔树脂。大孔树脂的使用性能受到孔隙结构的影响, 不言而喻, 大孔树脂孔结构的研究具有非常重要的意义。作为孔结构或表面结构的研究手段, 有吸附法、压汞法、比重法、X光小角度散射法及电子显微镜法等。这些方法用于测定大孔树脂方面已有许多综述性文章和论文^[1~5], 亦出版了很多著名学者的专著^[6~8]。但问题是: (1) 用何种方法来测定孔结构最合适? 包括比表面积、孔隙容积(孔容)、平均孔径、孔径范围、孔度及孔径分布等孔结构参数; (2) 各种测试方法的精度如何? (3) 不同测试方法得出的孔结构参数对实际应用有何意义? 本文就这些问题, 结合作者的实际测试工作进行了讨论。

大孔树脂是一种不溶于酸、碱及各种有机溶剂(如乙醇、丙酮及烃类等)的高分子聚合物。由于与普通凝胶树脂的合成方法不同, 大孔树脂的孔径与比表面积都比较大, 它们在树脂内部具有三维空间立体孔结构。大孔离子交换树脂与大孔吸附树脂的界线有时很难划分。一般观点认为, 依靠物理界面力作用引起溶液中溶质浓度的减少, 称为吸附; 因化学作用引起溶液中溶质的变化的称为离子交换。起离子交换与吸附作用的树脂称为离子交换树脂和吸附树脂。大孔树脂随制备条件及原料性质的不同, 性能差异很大。它们与无机类多孔体的孔隙结构不同, 无机类多孔体可按离子键能晶格排列的比较规整, 其键长、键角、大小和方向都是固定的, 构成的孔穴也是均匀规整的。大孔树脂的孔隙形状和大小分布则不相同, 是很不均匀、不规整的, 其结构也十分复杂。大孔树脂的孔隙不全在大孔径范围内, 其中也有很多过度孔和微孔, 只是它们的孔径范围集中在大孔区域内。目前, 人们将大孔树脂的孔隙按孔径的大小分为三类^[8]。大孔: $r(\text{半径}) > 50\text{nm}$; 过度孔: $50\text{nm} > r > 5\text{nm}$; 微孔: $r < 5\text{nm}$ 。以上三种孔隙又可单独地发展为以某一种孔隙为主, 这就使得在一种大孔树脂中的孔隙大小范围变化很大。大孔树脂与无机吸附剂不同, 它的孔结构在受到一定的外界压力时具



徐家毅 男, 44岁, 天津市人。1972年参加工作。1982年2月南开大学化学系本科毕业。曾任南开大学化工厂实验室主任, 南开大学高分子化学研究所对外技术交流办公室主任, 上述两单位驻深圳办事处总代表, 南开大学新技术实业集团公司公共关系及贸易部经理, 泰国暹罗甜菊糖有限公司董事、总经理。现任《离子交换与吸附》编辑部主任。长期从事离子交换树脂、吸附树脂的生产、科研、应用及管理工作。

有可压缩性,吸附溶剂时溶胀,失去溶剂时会“缩孔”^[10,11],这种结构的不稳定性给孔结构的测定造成了一定的困难。因此,仅用一种测试方法不能很好的表达孔结构的全部内容。此外,目前对大孔树脂的孔隙结构测定都采用干态,而其使用环境又常常为湿态,测得的孔结构数据与实际应用环境下的孔结构有较大的误差。

综上所述,大孔树脂的孔隙结构是十分复杂的,不同作者采用的测试方法不同,获得的数据往往不一致,仍有许多问题尚未弄清楚,有待进一步深入研究。因此,有必要对这些测试方法进行比较,以免造成概念上的混乱及减少所得数据的误差。本文着重介绍大孔树脂孔隙结构及其对实际测试中遇到的问题进行讨论。

1 大孔树脂的孔结构

大孔树脂的孔结构是由两种类型的孔组成的,一是盲孔或称关闭孔,另一种是开孔或称开辟孔,开辟孔中有两端都是开放的,也有一头开放另一头是关闭的。盲孔是独立的组成,这里不做介绍。开辟孔系统是由两个连续系统构成的,一是连续孔相,另一是连续凝胶相,当用电子显微镜观察时可以发现,大孔树脂是由微小的凝胶颗粒群组成的,它们彼此之间在其表面上互相粘贴在一起(见图1和图2)。由图中可见颗粒群的结构及其大小变化范围,孔隙是由颗粒群的空隙和组成颗粒群的微凝胶之间的空隙形成,从外观上观察,这些聚合物的内部颗粒群的直径大约在200 nm或更大时,聚合物呈白色或不透明的珠体,当小于200 nm时,珠体呈半透明状,对无孔结构的凝胶型聚合物珠体呈透明状^[12]。



图1 扫描电镜照片
(HITACHI X-650)

图2 扫描电镜照片
(HITACHI X-650)

2 孔结构的测定

大孔树脂的孔隙结构是很复杂的,因此必须将各种测定结果加以综合考虑,才能获得较完善和正确的结果。为此介绍一下至今仍被广泛采用的孔结构的表征参数,如比表面积、孔隙容积(孔容)、孔度、平均孔径、孔径分布等项目。关于基本理论、仪器装置和实验方法本文不做介绍,仅就作者在大孔树脂的实际测定中遇到的问题进行讨论。

2.1 比表面积的测定

2.1.1 经典 BET^[2] 标准方法通常采用 BET 法,这是从理论上或从吸附等温线上经验地求出单分子层吸附量,在假定吸附分子截面积下计算出表面积的一种方法,通常 BET 法采用容量法,但对

表面积大的吸附剂(即吸附量大的)常用重量法,一般是利用没有化学吸附的非活性气体作为吸附气体,氮是常用的吸附气体。在低温下测定吸附量以及表面积,此法精度高。但仪器结构比较复杂,需要高真空系统和使用大量的汞,难于操作。

2.1.2 简化 BET 装置 为了克服经典 BET 装置存在的不足,长春应化所、天津师范大学等^[13]设计出简化 BET 装置,其测定范围(1~1000) m²/g,该装置结构简单、容易操作,适合于厂矿企业大量样品的测定工作,其精确度和重现性较好。见表 1 和表 2。

表 1 简化 BET 与经典 BET 装置测定比表面积的结果比较

样品编号	比表面积/m ² ·g ⁻¹	
	经典 BET	简化 BET
M-2	83	83
M-22	100	104
M-18	104	100

表 2 简化 BET 装置测定结果的重现性

测定序号	1	2	3	4	5
比表面积/m ² ·g ⁻¹	360	379	360	363	363

样品为尚未处理的 Amberlite XAD-2

2.1.3 流动吸附色谱法 如大连仪表二厂生产的 BC-1 型,北京分析仪器厂生产的 ST-03 型匀属此类比表面测定仪。该仪器的特点是自动化操作、快速、易掌握、无汞害,也无需真空系统,它可取多点法来测定比表面积,也可以取一点来测,适合于常规分析,但对孔分布的测定,该仪器难于测准,且相当繁琐。即使在比表面积测定中,往往由于氮气分压的调节、标定,以及峰面积的计算误差较大,因此该方法不能作为标准测定方法。

2.1.4 压汞法 采用具有一定表面张力、对树脂不润湿的汞,在外加压力 P 作用下,使汞克服表面张力,将汞压入树脂的孔隙内,半径为 r 的孔体积为 ΔV ,则可得到下列式子

$$-2\pi\gamma\cos\theta=\pi r^2P$$

假设孔隙两端为开放的圆柱形,则 $S=\pi r$ 当接触角 $\theta=140^\circ$,表面张力 $\gamma=0.484\text{ N/m}$ 。

$$S=\frac{1}{\gamma\cos\theta}\int_0^{\Delta V}P\mathrm{d}v$$

从上式可知,由于孔形状的假设,使得测试比表面的结果误差较大(见表 3),但此法可以测得某一半径区间内孔隙的比表面积,计算出比表面积大小随孔径分布的情况,这是其它仪器不能测得的。

2.1.5 X 射线小角度散射法 对于微粒相互间十分分离,而且无规则地分布的情况下,粒子之间互相又不干涉的系统,Guinier 得出一个表达 X 光散射强度 I 的简单近似式

$$I=I_eM^2\exp(-\frac{h^2R_0^2}{3})$$

这时 $h=\frac{2\pi\epsilon}{\lambda}$

式中 I_e ——单个电子的散射强度;

M ——粒子个数;

n ——粒子的总电子数;

ϵ ——散射角;

λ ——X 光波长;

R_0 ——惯性半径,又称旋转半径,当粒子是球形时,与粒子半径 r 的关系为

$$R_0^2 = \frac{3r^2}{5}$$

以上的理论说明,小角度散射与不均匀界面是有关系的。因此可以和界面的面积(即表面积)建立比较简单的关系,从而实现利用小角度散射于表面积测定。

2.1.6 其他方法 对粉末体等使用的溶液吸附法和润湿热法,这些方法需要慎重考虑所用的吸附质对样品是否有影响,溶质在微孔中会产生何种形态的吸附,而且这些溶质的分子通常都比气体分子大,可能进不到许多微小的孔隙内。这些方法不适用于测定大孔树脂的孔结构。

作者利用四种不同的方法测定了几种大孔树脂的比表面积,对不同的方法进行了比较,结果见表 3。

表 3 四种测定方法对大孔树脂的比表面积测定结果比较 (m²/g)

样品	简易 BET	流动吸附色谱法	压汞法	X 射线小角度散射法	文献值
XAD-2	360	541	163	—	313
XAD-4	637	892	204	—	841
HP-20	534	599	201	466	718
BAC	499	629	117	619	1294

1. 四种样品均未经处理;
2. 简易 BET 采用天津师范大学生产的比表面测定仪;流动吸附色谱法采用北京分析仪器厂生产的 ST-03 比表面和孔径分布仪;压汞法采用美国 Quanta-Chrome SP-200 型扫描孔率计;X 射线小角度散射法采用日本理学 3013 仪器测定。

由表 3 可知,四种测试方法获得的数据很不一致,与文献值误差较大。除了测试方法与假设和给定的物理意义有关外,还和树脂样品不同的预处理方法有关^[1]。因此,对大孔树脂的比表面积测定来说,首先必须考虑用统一的方法进行预处理,然后选择用简易 BET 或流动吸附色谱法(多点法)来测较为合适,所获得的数据才能一致且有意义。

2.2 孔隙容积(孔容)

一般在多孔体中孔容与包括孔隙的总容积之比称为孔隙度(θ)。

$$\rho\% = \frac{V}{V_0} \times 100$$

式中 V——孔容;V₀——表观体积。

孔容的增大直接表示孔隙的发达,根据孔容的大小,所获得的孔隙结构形式是不同的。对孔容的测定一般采用置换法(即比重法或称密度法)及吸附法,其他还有压汞法。

2.2.1 置换法 用不能进入孔隙内部的液体进行置换,求出表观密度,通常用汞为置换液体。用能进入并充填孔隙内部的液体进行置换,求出真密度或称骨架密度。取它们的倒数,求出两种比容的差,即得孔容。

$$V = V_a - V_s = \frac{1}{S_a} - \frac{1}{S_s}$$

V_s 为骨架体积;S_a 与 S_s 分别为表观密度和骨架密度

表观密度的测定有容量法和重量法,容量法的精度不如重量法,重量法与比重瓶测定粉末体的比重是一样的,装置简单,大孔树脂的表观密度适宜用重量法。

对于真密度的测定,氮置换法是最标准的方法,其优点是氮在常温下不引起吸附,且它的分子小,可进入到其它分子进不去的微孔内,但此法需要有较小的孔空间的装置及使用大量的样品,氮

的价格昂贵不适用于常规大孔树脂的测定。因此通常用液体置换法,此法可用普通比重瓶法来测,重要的是要使液体能完全置换到微孔区内,一般采用的置换液有水、环乙烷、正己烷、正庚烷等。已发现用不同种类的液体测得的值有些差异,其原因较复杂,除了似乎存在液体的吸附外,液体分子的极性亦有影响。对大孔树脂来说,用正庚烷作比重液为宜。

2.2.2 吸附法(即毛细管凝聚法) 在非常接近饱和压力下进行气体吸附时,吸附质是呈近似液体状态充填在孔隙内,此时的吸附量换算为该温度下液体的容积,即得孔容。此法求得的孔容大于置换法求得的值,其原因是吸附法用的氮分子和置换法用的有机溶剂分子的大小不同,造成吸附状态下,气体密度比液体的密度小。此外,在测定大的孔容时,颗粒间的吸附引起的误差可以忽略,但对小的孔容测定时,这种误差则不可忽略。

2.2.3 压汞法 此法是采用连续外加压力使汞进入孔隙内部,获得压力与累积体积曲线,曲线的极大值为该样品的总孔容。

作者采用美国 Quanta-Chrome 公司生产的 SP-200 型扫描孔率计测定的大孔树脂的孔容,由于它的上限压力所限(约 413.7 MPa),可测定孔径为 1.8nm 以上的孔容,更小的微孔的孔容则无法测定。在对大孔树脂的孔容测定中,发现有“滞后”现象存在,并发现在高压下大孔树脂的骨架变形,前者表明,在树脂的骨架中存在“墨水瓶”形孔,即仅一端为开孔且与外部相连接,另一端为关闭的孔。对不同孔径的树脂“滞后”效应不同,见表 4。

表 4 压汞法测得“滞后”效应的结果

样品编号	总孔隙容积 /ml · g ⁻¹	平均孔径 /nm	滞后总容量 /ml · g ⁻¹	滞后总容量所占比率 /%
MD-4	0.1495	7.1	0.0076	5.1
MT7×10	0.2051	1067.0	0.0890	43.4

从表 4 可见,“滞后”效应是随孔径增大而增大。

另外,在较高的压力作用下,大孔树脂的骨架变形造成孔收缩(缩孔),这是由大孔树脂的骨架性能引起的,而骨架性能与骨架合成的单体材料、配比、合成方法等密切相关,在此不做讨论。但此现象值得重视,它们的变化幅度和大孔树脂的孔径大小有着密切的关系(见表 5)。

表 5 大孔树脂与其它凝胶树脂的比较

样品编号	孔容 /ml · g ⁻¹	平均孔径 /nm	比表面积 /m ² · g ⁻¹	缩孔误差占总 孔容的比率/%	骨架变形 时的压力
MT7×7	0.2667	1067	48.5		
MT7×10(G)	0.0497		47.2	18.6	68.95MPa
MT5×10	0.3252	8891.7	0.5		
MT5×10(G)	0.0670	—	—	20.6	27.58MPa

(G)表示不加任何致孔剂合成的凝胶树脂。

从表 5 可知,大孔树脂具有 1000 nm 或更大的孔径,可由孔率计(即压汞仪)来测得,但是对孔径为 1000 nm 以上的大孔树脂进行压汞测定时发现,当压力升至 68.95 MPa 时,就开始出现骨架变形,曲线开始偏离。对孔径小于 500 nm 的孔进行测定,也不服从压汞仪的测定规律,其主要原因是在外加力作用下,汞进入比 500 nm 更小的孔时,汞已有足够大的压力,引起大孔树脂变形。汞进

入 500 nm 的孔需要 1.47 MPa 的压力,这与文献报道^[11]的结果是一致的,这是等同于对每一个直径为 0.71 mm 球形珠体所给予的压力为 475.04g。因而提出孔率计和氮吸附等温线法是不适于测定孔径在 200 nm 至 500nm 的大孔树脂的,建议采用排斥色谱法来测定。我们认为,对于 1000nm 以上孔径的大孔树脂,可以用压汞法测定。但需要用低压压汞法来测定。即用 103.5KPa 来测,或用 6.895MPa 的压力来测,同时测定同样交联度不加任何致孔剂合成的凝胶树脂来进行校正,其结果是可靠的、正确的。

另外,对微孔的孔容测定可以用置换法和压汞法配合来测,即把置换法求得的孔容减去压汞法求得的孔容,则得到微孔的孔容,这种算法适用于孔径为 30 nm 以下的微孔区。

2.3 平均孔径

假设孔隙为圆柱形,求出表面积 S 和孔容 V ,按下式可求出平均孔径 $\bar{r}$

$$\bar{r} = 2V/S$$

孔隙形状不同,公式也不同。假设孔为球形,则公式为 $\bar{r} = 3V/S$;假设孔与平行平面构成裂缝形,则 $\bar{r} = V/S$ 。

大孔树脂的孔隙大小不均匀,形状很不规整,用平均孔径是很难表征真正孔隙结构。但是为了比较和计算方便,人们通常还是把大小不同的孔隙简化为同一孔径的圆柱体,而使用平均孔径这一概念,这是一个近似值,其测定方法有以下几种。

2.3.1 换算法 假设孔隙为圆柱形,可按上式求得 $\bar{r} = 2V/S$ 。但此法误差较大,原因是(1)即使在圆柱型孔隙的假设条件下,当孔隙交错时,则按上式求出的值要比实际的值大;(2)当孔隙表面凹凸不平时,求出的值比实际要小;(3)比表面 S 和孔容 V 的测定方法不同,得到的值也不同,求出的 $\bar{r}$ 也就有差异。

2.3.2 压汞法 此法是利用外加压力 P 克服汞的表面张力,将汞压入树脂孔隙内,树脂的孔隙半径为 r ,即得到 Washburn 方程

$$Pr = 2\gamma \cos \theta$$

P 为外加压力(Pa), r 为孔隙半径(nm), γ 为表面张力, θ 为接触角。

如果从大气压开始进行压汞,则可测出半径为 7.5 μm 以下的孔隙,低于大气压进行压汞,能测半径为 108 μm 以下的孔隙,其上限只能测到 1 nm 的孔径(相当于 413.7 MPa 的外加压力)。在实际测定中,必须考虑大孔树脂骨架变形的问题。这在前面已详细讨论。

2.3.3 电子显微镜法 在粒度分布测定中,常用电子显微镜来观测 1.0 nm 直径的微孔,普通显微镜的析像能力是不足的,使用电子显微镜可测出样品微孔的孔隙大小和形状,然后用透射电镜拍摄相片计算出平均孔径。不过测得结果误差较大。

2.3.4 X 光小角度散射法 当 X 光通过不均匀的大孔树脂样品时,在其入射方向上,小角度范围内产生与样品的不均匀状态(即电子密度差)相对的散射,分析这种小角度散射,便可测得样品的平均孔径。

此法与压汞法和气体吸附有着本质的区别,压汞法与气体吸附法都是利用其它物质进入孔隙的一种测定方法,都是由从孔内通向孔外的通道决定测定结果,而不是由孔的本身决定的。“墨水瓶”形孔隙就是一个明显的例子,小角度散射法所测得的是孔本身的数据,它不存在高压引起样品的变形或汞害等。另外,压汞法与吸附法无法测定盲孔。小角度散射法可以测出来,同时也使测定的结果造成偏差。

除上述介绍的几种方法外,还有根据实验孔隙内扩散速度,以及毛细管凝聚时的吸附热同液化

热的比较来推算出孔隙大小和形状,但这些方法不适用于测定大孔树脂。

2.4 孔隙大小分布的测定

人们早已认识到孔隙大小分布的重要性,并提出了各种测定方法。但时至今日,未找到一个完善的方法。目前常用的仍是气体吸附法、压汞法、X 光小角度散射法及电子显微镜法。电子显微镜法只能定性观察,不能做定量测定,为此着重介绍前三种方法并进行比较。

2.4.1 气体吸附法 假设吸附是由毛细管凝聚引起的,则根据吸附等温线便可求出孔隙大小分布,按 Kelvin 方程式

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2V \gamma \cos \theta}{rRT}$$

式中 V 为液体分子容积; γ 为表面张力; θ 为接触角; R 为气体常数; T 为绝结温度。

方程式表示在半径为 r 的毛细管内,液面呈凹形的液体的蒸汽压 P 低于平液面上的通常的蒸汽压 P_0 。因而,在气体吸附的时候,在低于饱和蒸汽压 P_0 的压力 P 下,于半径小于 r 的孔隙内会发生毛细管凝聚,这样吸附等温线上的各点,则表示半径在 r 以下的全部孔隙在压力 P 下的吸附量,如果将此吸附量换算成吸附温度下的液体容积,即可求出半径在 r 以下的全部孔隙容积,通常用氮为吸附气体。使用的仪器有经典 BET 容量法装置,ST-03 孔分布测定仪等。此法存在以下一些问题。

(1) 从表面积测定中可以发现, P/P_0 相对压力必须控制在较低的范围(即 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.35$),才能发生单分子层吸附。当压力较高时,发生毛细管凝聚,因而必须对吸附层进行校正,海耳塞提出对吸附层厚度 t 的校正方法,得出方程式:

$$t = 4.3 \left(\frac{5}{\ln P/P_0} \right)^{1/3}$$

这样,多分子吸附层的校正值得从理论上已被求得,并被广泛应用。这些方法都要设各种假设,求出孔隙大小分布的近似值。

(2) Kelvin 方程是按圆柱形毛细管假设建立的,对于不是圆形断面的孔隙,包括“墨水瓶”形孔就会产生误差,因此,根据吸附等温线的形状直接决策孔隙的形状是很困难的。

(3) 在计算孔容时,凝聚于毛细管上的吸附质密度假定等于液体密度,但在直径数倍于分子的孔隙内,被吸附的分子的状态同通常的液体有着很大的差异,因而密度也不同。

(4) 此法操作很繁琐,测定中计算量大。

2.4.2 压汞法 假设在圆柱形孔隙中,在外加压力 P 作用下克服汞的表面张力,使汞被压入到半径为 r 的孔隙内,实验时,将膨胀剂中的大孔树脂样品在真空状态下充汞,而后置于高压腔内加压,测得孔隙大小分布曲线^[14]。

此法存在以下几方面问题。

(1) 压汞法适用于测定大孔隙,不适用于测定微孔,即 1.8nm 以下的孔。

(2) 汞在受到压力后会引起收缩,从而造成表面张力和接触角发生某些程度的变化,使测得的结果有一些误差。

(3) 大孔树脂样品由于压力的作用引起骨架的变形,造成测定的困难。在压力下压汞使之达到平衡,需要较长时间,这些都给重现性增加了难度。

(4) 压汞仪测定和计算中接触角是假设为固定值,从理论上说,不同的固体其接触角的值当然不同,这也给测定带来偏差。为了方便,允许假定接触角固定为 140° 。

(5) Washburn 方程是建立在孔隙为圆柱形的假设上,当孔隙的断面不是圆形或“墨水瓶”形孔,都会发生误差。

2.4.3 X 射线小角度散射法 把大孔树脂看为两相不均匀体系,骨架为一相,孔隙为另一相,两相之间存在着明显的电子密度差,并且孔隙大小在数十点到数千点的范围,都可以用 X 射线小角度散射法测定平均孔径和孔径的大小分布^[15]。

此法也存在以下一些问题。

(1) 此法不同于压汞法和吸附法,不用其它物质进入孔隙来测定,而是由孔的本身决定的,因此对那些没有通向外部通道的盲孔、与吸附不发生关系的孔也能测定,这样对测定结果的解释就更复杂了。

(2) X 射线小角度散射的分析和以后的计算中,都把孔隙假设为球形,但是与粒子不同,一般孔隙很少是球形的。为了分析和计算方便,把孔型都近似地按球形处理。因此求得值也是近似的。

(3) 其他还有二次反射和多次反射、一次粒子和二次粒子以及粒子之间干涉的影响等问题,都是在测定中需要考虑的。

总之,小角度散射法有很大的优点,尤其在测定微孔时是一种唯一的、较准确的方法,但是仅根据小角度散射法来决定孔隙分布也有欠妥之处,若同其他的孔隙大小分布测定方法结合起来考虑,便可以得到正确的孔隙大小分布。

3 结束语

本文介绍了大孔树脂的结构及其孔隙结构的测定,讨论了各种方法的适用性和可能性。不论用 X 光小角度散射法测定,还是用上述各种方法来测定孔隙结构,用一种测定方法不可能把孔隙结构完全表征出来。应该强调的是,大孔树脂与无机吸附剂有着本质上的区别,尤其大孔树脂的柔性,它们在溶剂的预处理和干燥时,孔隙结构会有很大的差异。在测定过程中,外加的压力会使树脂骨架变形、“缩孔”、甚至破裂,它们这种结构的不稳定性给测定工作带来许多困难。为此,作者认为:

(1) 大孔树脂孔结构的测定必须有统一的预处理方法,以取得同样条件下的待测样品;

(2) 比表面积测定,建议采用简化 BET 装置或流动吸附色谱法(如 ST-03 比表面测定仪),但需要精确标定仪器常数,在调节氮气分压、标定及峰面积的计算中要细微,以取得准确度较高的数据;

(3) 孔容的测定一般采用转换法(即比重瓶法)较为方便,有条件可用压汞仪或 X 光小角度散射仪来测,或者二者配合来测更好,测大孔径的孔容可用压汞法,测微孔的孔容则用 X 光小角度散射法,这样获得的数据较完善、准确;

(4) 平均孔径及孔径分布的测定,要考虑孔径范围,若孔径在(1~30) nm 以内,可用吸附法;若范围更大,则用压汞仪或 X 光小角散射法比较方便。

4 参考文献

1 Kunin R. Ion Exchange in Proc Ind. London, 10 1970

2 Washburn E W. Proc Natl A Cad Acad Sci, USA, 1921,7:115

3 Quanta Chrome Corp. 6 Aerial Way Syosset N Y, 11791

4 Howard G J, et al. J Appl Polym Sci, 1981, 26:3854

5 何炳林,史作清,大孔树脂孔结构的测定方法,第一届离子交换与吸附科学技术讨论会论文预印集,1985, p1

- 6 钱庭宝编著·离子交换剂应用技术·天津:天津科学技术出版社,1984
- 7 夏 笃编译·离子交换树脂·北京:化学工业出版社,1983
- 8 钱庭宝,刘维琳编·离子交换树脂手册·天津:南开大学出版社,1989
- 9 Martinla F, et al· Ion Exchange and Membrane, 1975, 12:111
- 10 Hilgen H, et al· J Appl Polymer Sci, 1975, 19:2467
- 11 史作清,郭贤权,赵书燕,何炳林,石油化工,1983,12:7
- 12 Albright R· Reactive Polym, 1986,4:155
- 13 谈启民等·容量法 BET 表面积测定仪的改进和简化·1977
- 14 郭贤权,张耕宜,宋福云,何炳林,离子交换与吸附,1989,5(1):1~7
- 15 裴文,史作清,郭贤权,何炳林,高分子学报,1988,1:50

The Measuring Method of Pore Structure Parameter of Macroporous Resin

Xu Jiayi, Guo Xianquan

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Summary In this paper, the characterization method of pore structure parameters including specific surface area, pore volume, average pore diameter and the distribution of pore size for macroporous resins have been introduced. The different characterized method for these parameters have been analyzed and compared. The characterized method of macroporous resins and the problems need to be pay attention during the course of characterization have been discussed. The advantages and disadvantages of the different characterized method have been summarized.

Key words Macroporous resins, Pore structure parameters, Specific surface area, Pore volume, Average pore diameter, Distribution of pore size, Characterization methods

·99 高分子物理暑期国际高级研讨班

受教育部委托,复旦大学高分子科学系拟于 1999 年 8 月 2 日至 13 日举办高分子物理高级研讨班。钱人元、刘 偕等院士和海外专家程正迪、王振刚等教授将特邀授课。

联系人:邵正中博士

E-mail:zzshao@fudan.edu.cn

(邵正中)