

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СЕТЧАТОСТИ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ
«СШИТЫХ» СОПОЛИМЕРОВ**

*A. A. Тагер, M. B. Цилипомоткина, Э. Б. Маковская,
A. B. Пашков, E. И. Люстгартен, M. A. Печенинина*

Пространственные полимеры за последние годы приобретают все больший практический интерес. Их эксплуатационные свойства определяются степенью сетчатости и пористой структурой их каркаса. Ранее полагали, что эти элементы структуры твердых пространственных полимеров взаимосвязаны и что с увеличением степени сетчатости уменьшается пористость [1, 2]. Однако результаты исследования пористой структуры сополимеров стирола с дивинилбензолом, синтезированных в среде индифферентного разбавителя, свидетельствуют о возрастании пористости при увеличении количества спивающего агента в реакционной смеси. Эти данные были получены при исследовании сополимеров, являющихся скелетами нового типа так называемых макропористых ионитов [3—5], но, очевидно, они имеют принципиальное значение для понимания структурных особенностей пространственных полимеров вообще. Поэтому нам представлялось интересным провести детальное исследование влияния количества спивающего агента и индифферентного разбавителя на пористую структуру сополимеров.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты образцы сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ), синтезированные в присутствии различных количеств *n*-гептана и в отсутствие разбавителя. Образцы отличались процентным содержанием ДВБ по отношению к мономерной смеси стирол — ДВБ и количеством разбавителя, выраженным в процентах по отношению к весу мономерной смеси.

Синтез сополимеров. Все взятые для синтеза вещества подвергали тщательной очистке. Технический стирол отмывали от гидрохинона 5%-ным водным раствором NaOH дистilledированной водой и сушили над прокаленным CaCl₂. Сухой стирол перегоняли под вакуумом и отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 46\text{--}47^\circ$, $d\ 0,906\text{ g/cm}^3$, $n_D^{20}\ 1,5464$. Содержание мономера составляло 99,98%.

Чистый *n*-ДВБ был выделен из технического продукта по несколько видоизмененной методике [6]. Его физико-химические константы сравнительно с литературными данными (в скобках) следующие: $T_{\text{пл}}\ 31\ (31)$; плотность 0,912 (0,913); показатель преломления 1,5818 (1,5820 [7]).

По данным хроматографического анализа концентрация *n*-ДВП была 99,6—99,8%. Перекись бензоила, служившую инициатором, очищали двукратным пересаждением из хлороформа метанолом. Активность — 99,6%. Гранульную сополимеризацию стирола с *n*-ДВБ в присутствии инициатора и разбавителя проводили в 1%-ном водном растворе крахмала в течение 18 час. при постепенном повышении температуры от 40 до 80°. Сополимеры, отделенные от маточного раствора, обрабатывали острым паром для удаления разбавителя и непрореагировавших мономеров и сушили на воздухе. Для вытеснения остатков влаги из пор сополимеры дважды в течение 50—80 час. экстрагировали более летучей инертной по отношению к сополимеру жидкостью (метиловым спиртом) с последующим его удалением в вакууме ($10^{-5}\text{--}10^{-6}\text{ mm}$) при 25°. Сушку образцов производили в течение ~ 20 суток до постоянного веса.

Методика сорбции. Пористость сополимеров была изучена методом сорбции паров инертных веществ с помощью весов Мак-Бена (чувствительность спиралей 0,2–0,5 мкм/м²) при остаточном давлении 10^{-5} – 10^{-6} мм и $25 \pm 0,5^\circ$ [8]. В качестве инертного сорбата был взят абсолютированный метиловый спирт, применявшийся для этих целей и ранее [3, 4]. В специально проведенных нами опытах было показано, что все изученные сополимеры практически в нем не набухали.

Экспериментальные результаты

На рис. 1, 2 представлены изотермы сорбции и десорбции паров CH_3OH на образцах сополимеров, отличающихся количеством *n*-гептана и ДВБ (*a* — равновесное количество сорбированного вещества в миллимолях на 1 г сорбента; p/p_s — относительное давление пара).

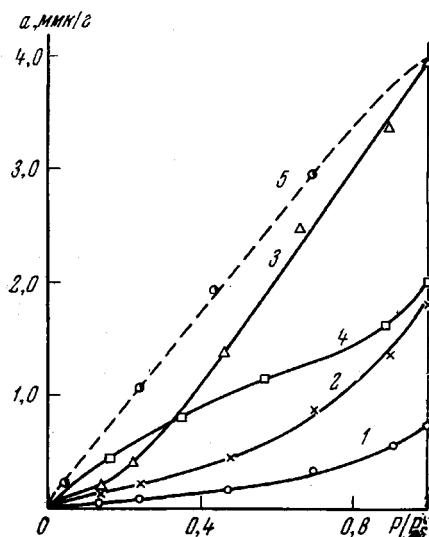


Рис. 1. Изотермы сорбции паров CH_3OH сополимерами стирола с *n*-ДВБ (без разбавителя):

1 — 4; 2 — 20; 3 — 60; 4 — 100%; 5 — десорбция (наблюдается для всех сополимеров)

до $S_{уд} = 284 \text{ м}^2/\text{г}$ и $W_0 = 0,030$ – $0,050 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. может достигать значений параметров, характеризующих пористость очень пористых активных углей [12, 13].

Из рис. 3 видно, что с увеличением количества сивающего агента (ДВБ) удельная поверхность возрастает в тем большей степени, чем больше содержание индифферентного разбавителя в реакционной смеси. При одном и том же количестве сивающего агента удельная поверхность тем больше, чем больше содержание *n*-гептана. Значений удельной поверхности порядка 10 – $100 \text{ м}^2/\text{г}$ можно достичь, варьируя соотношение дивинилбензола и *n*-гептана. Наглядно это представлено в виде номограммы, приведенной на рис. 4, полученной на основании рис. 3. Пользуясь номограммой, можно рассчитать состав смеси для получения сополимеров с определенной $S_{уд}$. Так, например, для получения сополимера, обладающего $S_{уд}$, равной $40 \text{ м}^2/\text{г}$ (кривая 4), при 20% ДВБ следует взять 45% *n*-гептана, а при 50% ДВБ требуется только 8% разбавителя и т. д.

Очень развитую удельную поверхность можно получить только при одновременном присутствии больших количеств индифферентного разбавителя и сивающего агента.

Увеличение удельной поверхности сопровождается уменьшением плотности образцов (рис. 5). Все это указывает на возрастание пористости

видно, что изотермы имеют типичный *S*-образный вид с сорбционным гистерезисом, что свидетельствует о наличии в сорбентах крупных пор, в которых происходит капиллярная конденсация [9]. На основании изотерм сорбции по уравнению Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) были рассчитаны удельные поверхности сорбентов [10]. Суммарный объем пор рассчитывали по уравнению:

$$W_0 = a \cdot v, \quad (1)$$

где v — объем одного миллимоля сорбата, a — равновесное количество сорбированного вещества при $p/p_s = 1$. (Уравнение Дубинина — Радушкевича [11] неприменимо для *S*-образных изотерм.) Для некоторых сополимеров флотационным методом были определены их плотности.

Все полученные результаты графически представлены на рис. 3–6, из которых следует, что пористость сополимеров стирола с ДВБ в зависимости от условий их получения колеблется в очень широких пределах от $S_{уд} = 3$ до $0,500 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. может достигать значений параметров, характеризующих пористость очень пористых активных углей [12, 13].

Из рис. 3 видно, что с увеличением количества сивающего агента (ДВБ) удельная поверхность возрастает в тем большей степени, чем больше содержание индифферентного разбавителя в реакционной смеси. При одном и том же количестве сивающего агента удельная поверхность тем больше, чем больше содержание *n*-гептана. Значений удельной поверхности порядка 10 – $100 \text{ м}^2/\text{г}$ можно достичь, варьируя соотношение дивинилбензола и *n*-гептана. Наглядно это представлено в виде номограммы, приведенной на рис. 4, полученной на основании рис. 3. Пользуясь номограммой, можно рассчитать состав смеси для получения сополимеров с определенной $S_{уд}$. Так, например, для получения сополимера, обладающего $S_{уд}$, равной $40 \text{ м}^2/\text{г}$ (кривая 4), при 20% ДВБ следует взять 45% *n*-гептана, а при 50% ДВБ требуется только 8% разбавителя и т. д.

Очень развитую удельную поверхность можно получить только при одновременном присутствии больших количеств индифферентного разбавителя и сивающего агента.

Увеличение удельной поверхности сопровождается уменьшением плотности образцов (рис. 5). Все это указывает на возрастание пористости

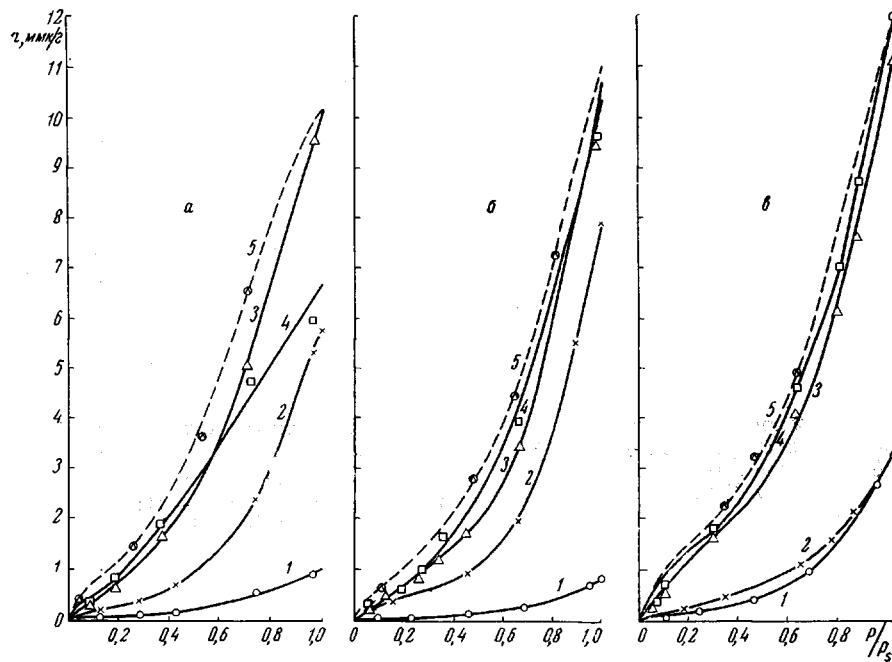


Рис. 2. Изотермы сорбции паров CH_3OH сополимерами стирола с n -ДВБ, полученными в среде с 30 (а); 70 (б) и 100% (в) n -гептана

Обозначения кривых см. рис. 1

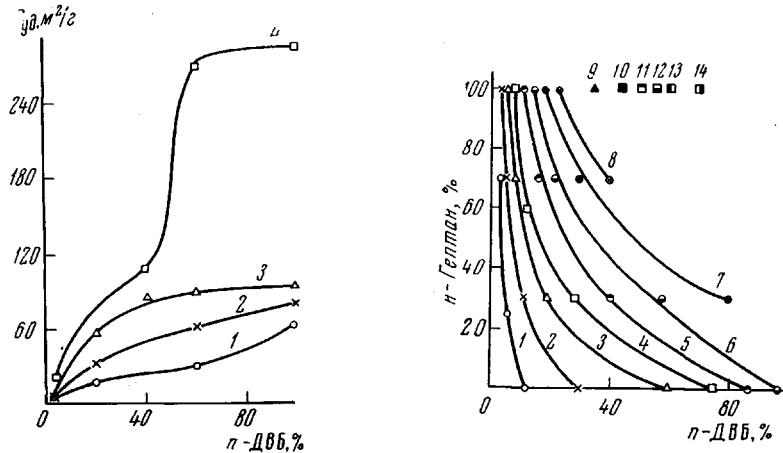


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности сополимеров стирола с n -ДВБ от содержания n -ДВБ:

1 — без разбавителя; 2 — 30;
3 — 70; 4 — 100% n -гептана

Рис. 4. Зависимость удельной поверхности сополимеров стирола с n -ДВБ от содержания n -ДВБ и n -гептана:

1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 —
50; 6 — 60; 7 — 70; 8 — 80; 9 — 100;
10 — 120; 11 — 200; 12 — 250; 13 —
270; 14 — 280 m^2/g

с увеличением количества введенного в синтез ДВБ. Однако этот вывод не всегда подтверждается данными зависимости суммарного объема пор от степени сетчатости. Из рис. 6 видно, что для образцов, синтезированных в присутствии 100% n -гептана, величина W_0 , так же как и $S_{уд}$, монотонно возрастает с увеличением степени сетчатости. Однако для всех остальных образцов зависимость W_0 от количества ДВБ выражается кривой с максимумом. Возрастание $S_{уд}$ с одновременным уменьшением W_0 наблю-

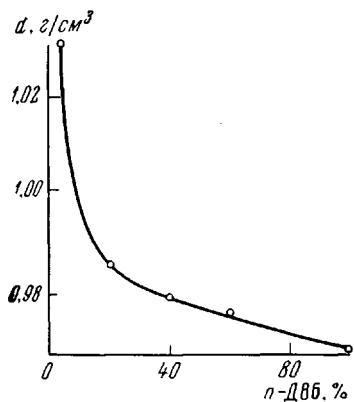


Рис. 5. Зависимость плотности сополимеров стирола с *n*-ДВБ (70% *n*-гептана) от содержания *n*-ДВБ

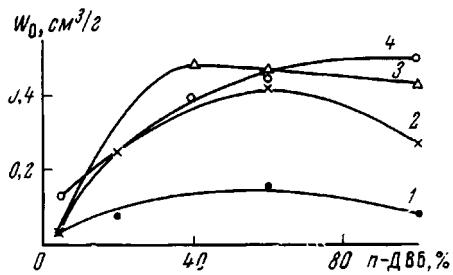


Рис. 6. Зависимость суммарного объема пор сополимеров стирола с *n*-ДВБ от содержания *n*-ДВБ:
1 — без растворителя; 2 — 30; 3 — 70; 4 — 100% *n*-гептана

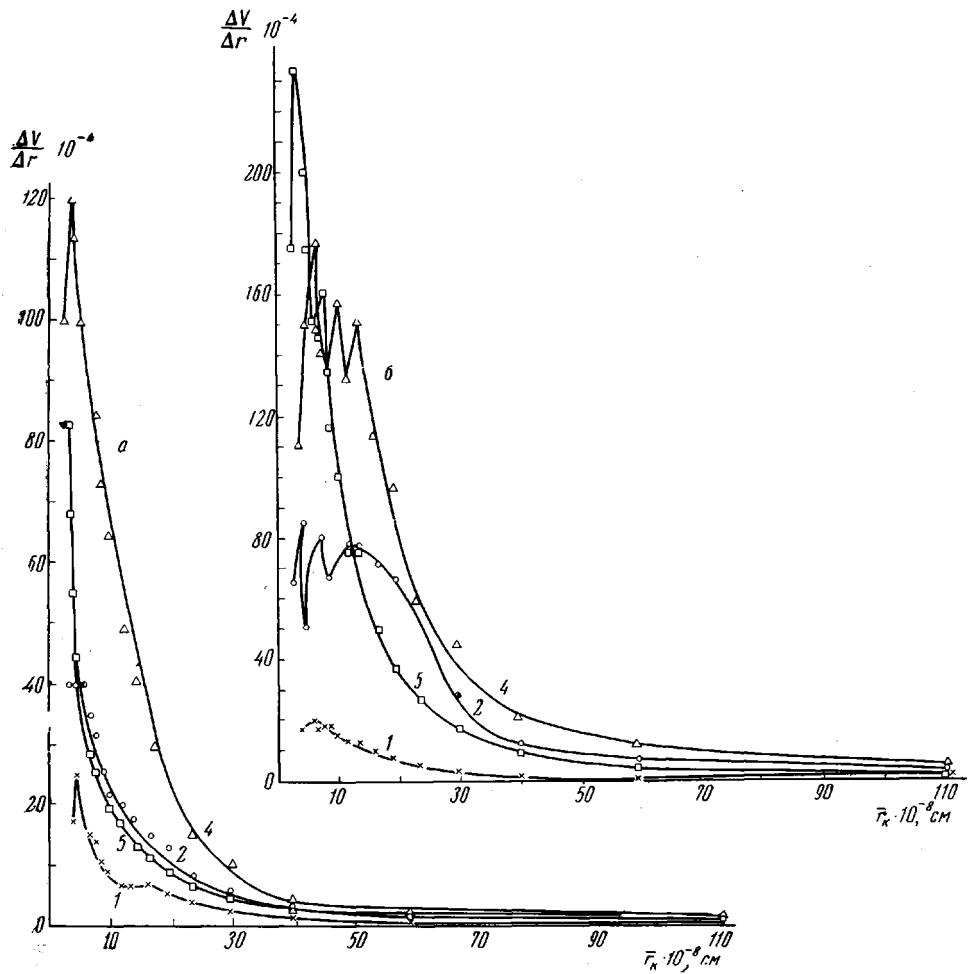


Рис. 7. Кривые распределения объемов пор по радиусам для сополимеров стирола с *n*-ДВБ:
а — без растворителя; б — 30% *n*-гептана;

далось и в работе [5]. Нередко аналогичная картина имеет место и для минеральных сорбентов [12].

Одной из возможных причин указанной закономерности может явиться различие в распределении объема пор по радиусам, наблюдающееся в разных образцах. В связи с этим нами были построены кривые распределения объема пор по их размерам. Для этого изотермы десорбции, начиная с $p/p_s = 1$ до p/p_s , отвечающего точке начала гистерезиса, делились на несколько интервалов, соответствующих разным этапам десорбции [14]. При этом для каждого этапа рассчитывали величину десорбции, выраженную в объеме охоженного пара (ΔV), изменение радиуса пор, отвечающее данному этапу десорбции (Δr), и средний радиус пор (\bar{r}), опорожняющихся в рассматриваемом этапе. Величину ΔV определяли по формуле:

$$\Delta V = \Delta a \cdot v, \quad (2)$$

где Δa — количество миллимолов вещества десорбированного на данном этапе, v — объем одного миллимоля сорбата. Радиусы пор были рассчитаны по уравнению Кельвина

$$r_K = -\frac{2\sigma \cdot v}{RT \ln p/p_s}, \quad (3)$$

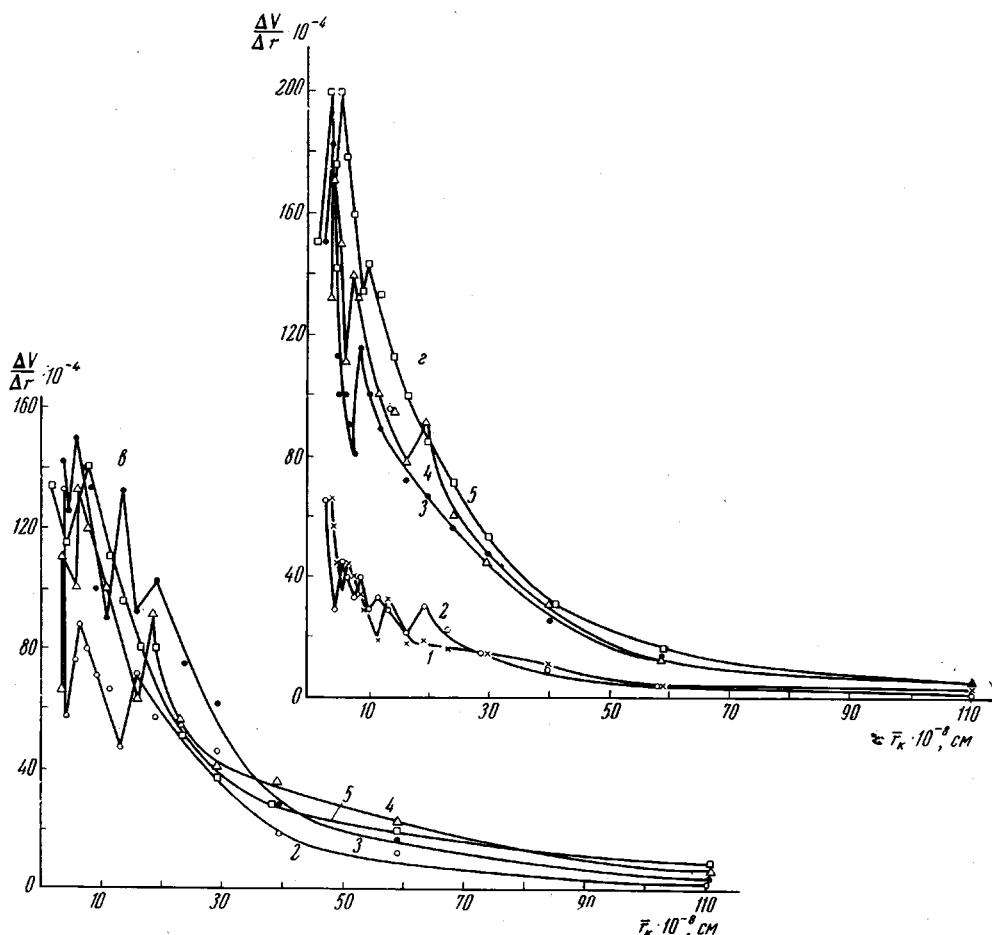


Рис. 7. Кривые распределения объемов пор по радиусам для сополимеров стирола с *n*-ДВБ:

ϵ — 70 и ϵ — 100% *n*-гептана; 1 — 4; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 60; 5 — 100% *n*-ДВБ

где σ — поверхностное натяжение сорбируемой жидкости; v — объем одного моля сорбата, R — газовая постоянная, T — температура, °К.

Величина Δr рассчитывалась как разность радиусов, соответствующих двум соседним значениям p / p_s ($\Delta r = r_1 - r_2$). Среднее значение радиуса подсчитывали по формуле:

$$\bar{r} = \frac{r_1 + r_2}{2}. \quad (4)$$

Величины, рассчитанные по уравнению (3), не являются истинными значениями радиусов пор, это по существу радиусы вогнутых менисков жидкости, сконденсированной между адсорбционными слоями на стенках пор. Поэтому для расчета истинного значения радиуса пор обычно вводят поправку на толщину адсорбционного слоя [15]. Нами такая поправка не вводилась, так как нас интересовало сравнительное распределение объемов пор по радиусам для сополимеров одного и того же химического строения.

На рис. 7 в координатах $\Delta V / \Delta r = f(\bar{r})$ представлены кривые распределения. Обращает на себя внимание, что образцы сополимеров, синтезированные в среде разбавителя, обладают более широким распределением объемов пор, что отмечают и другие исследователи. Для образцов, полученных в присутствии большого количества *n*-гептана (100%), с увеличением степени сетчатости (во всем диапазоне концентрации ДВБ) возрастает доля мелких и крупных пор. При меньшем содержании разбавителя и для образцов, полученных в отсутствие разбавителя, возрастание доли мелких пор с одновременным увеличением и доли крупных пор происходит только в области концентрации ДВБ от 4 до 60%. При содержании 100% ДВБ наблюдается увеличение доли мелких пор с одновременным уменьшением доли пор с большими размерами. Эти данные свидетельствуют о том, что возрастание $S_{уд}$ связано с увеличением количества мелких пор, а возрастание W_o определяется главным образом увеличением доли крупных пор.

Обсуждение результатов

Весь приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что пористость сополимеров стирола и ДВБ возрастает при увеличении процентного содержания в реакционной смеси как индифферентного разбавителя, так и спивающего агента — ДВБ. При этом увеличение количества последнего приводит к закономерному уменьшению степени набухания сополимеров в жидкостях, близких к ним по полярности, например в бензole, что наглядно показано на рис. 8. Следовательно, полученные результаты свидетельствуют о том, что пористость полимера отнюдь не является функцией его степени сетчатости и при увеличении последней пористость не уменьшается, а увеличивается.

Это заключение в известной степени противоречит общепринятой концепции, возникшей на основе исследования пространственных сополимеров, синтезированных в отсутствие разбавителя. Пористость таких сополимеров ничтожно мала (удельная поверхность порядка $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$) и при содержании спивающего агента меньше чем 24%, с увеличением последнего уменьшается [2]. Следует отметить, что результаты данного исследования (рис. 3) свидетельствуют о том, что даже и в этом случае при больших содержаниях ДВБ пористость незначительно возрастает. Отличные от предыдущей работы результаты связаны с чистотой взятого для синтеза ДВБ. В предыдущей работе объекты исследования были синтезированы на техническом ДВБ, содержащем до 30% *m*-дивинил-бензола, который, как известно, значительно менее реакционноспособен по сравнению с *n*-дивинилбензолом [16]. Поэтому фактическая степень сетчатости была меньше

заданной по концентрации ДВБ. Нами было показано, что чистота ДВБ оказывает существенное влияние на пористую структуру сополимеров [4].

Таким образом, если спивающим агентом является чистый ДВБ, то с увеличением его количества возрастает как степень сетчатости, так и пористость. Это явление можно было бы объяснить большими перенапряжениями, возникающими в сильно зашитой сетке, вызывающими деструкцию и образование микротрещин. По-видимому, это имеет место, но перенапряжения не могут вызывать очень большого увеличения пористости (кривая 1 рис. 3). Совершенно очевидно, что высокоразвитая пористость обязана одновременному присутствию больших количеств ДВБ и индифферентного разбавителя, что, несомненно, связано именно с методом синтеза, способствующего образованию надмолекулярных структур.

Реакция сополимеризации проводится в среде индифферентного разбавителя, т. е. органической жидкости, не принимающей участия в реакции, являющейся хорошим растворителем мономера и плохим растворителем полимера. Поэтому при реакции сополимеризации по мере образования полимерных цепей возникает стремление к их агрегации. В результате этого в реакционной смеси должны возникать надмолекулярные структуры, и поперечные химические связи образуются как внутри этих структур между цепями, так и между самими структурами. При этом молекулы плохого растворителя проникать внутрь структур, очевидно, не могут, следовательно, весь растворитель, взятый в качестве индифферентного разбавителя при синтезе, занимает межструктурные пространства. После его удаления (обычно это перегонка с водяным паром) в сополимере остаются пустоты или поры, радиус которых и суммарный объем больше, чем больше количество разбавителя.

В случае небольшого количества спивающего агента эластичность набухшей пространственной сетки достаточно большая, и в процессе удаления разбавителя поры могут уменьшаться. По мере увеличения количества спивающего агента возрастает жесткость пространственной сетки, и размер пор при удалении разбавителя не меняется. Поэтому при больших количествах ДВБ и разбавителя с последующим удалением последнего образуются очень жесткие слабо набухающие сополимеры с высоко развитой пористостью.

Образованием надмолекулярных структур можно объяснить и большую гетерогенность в распределении объема пор по их радиусам (рис. 7, б—г): тонкие поры (до $\sim 10 \text{ \AA}$) образуются за счет неплотной упаковки отрезков полистирольных цепей внутри структур, а более крупные поры — между структурами.

Пористая структура такого типа сополимеров недавно была обнаружена непосредственно с помощью электронного микроскопа [17, 18]. Электронно-микроскопические исследования вулканизированных каучуков свидетельствуют об образовании поперечных связей между надмолекулярными структурами [19, 20].

Нам представляется, что обнаружение высокоразвитой пористости у сильно спитых полимеров, полученных при условиях, явно способствующих образованию контактов полимер — полимер, является прямым доказательством наличия в них надмолекулярных структур.

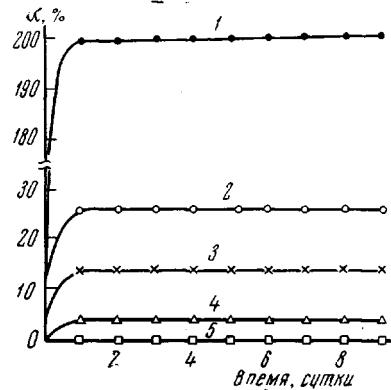


Рис. 8. Кинетика набухания сополимеров стирола с п-ДВБ (70% н-гептана) в бензоле:

1 — 4; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 60; 5 — 100% п-ДВБ

Выходы

1. Изучена пористость сополимеров стирола с дивинилбензолом, синтезированных в присутствии индифферентного разбавителя — *n*-гептана. Получены изотермы сорбции паров инертных веществ, определены плотности образцов различной степени сетчатости и степени их набухания в бензole. Рассчитаны величины удельных поверхностей и суммарного объема пор; изучено распределение объема пор по радиусам.

2. Показано, что с увеличением процентного содержания спивающего агента удельная поверхность возрастает, а суммарный объем пор изменяется по кривой с максимумом; возрастание удельной поверхности с увеличением количества дивинилбензола в сополимере сопровождается уменьшением плотности образцов и уменьшением степени их набухания.

3. Показано, что значения удельной поверхности в пределах от 10 до 100 м²/г можно достичь, варьируя соотношение дивинилбензола и разбавителя. Очень развитую удельную поверхность (выше 100 м²/г) можно получить только при одновременном присутствии больших количеств индифферентного разбавителя и спивающего агента.

4. Установлено, что образцы, синтезированные в среде индифферентного разбавителя, обладают очень широким распределением объема пор по радиусам.

5. Наличие высокоразвитой пористости у сильно спищих полимеров, полученных при условиях, явно способствующих образованию контактов полимер — полимер, является прямым доказательством наличия в них надмолекулярных структур.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Всесоюзный институт пластических масс

Поступила в редакцию
6 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Seidl, J. Malinský, Chem. průmysl, 13, 100, 1963.
2. А. А. Тагер, А. Б. Пашков, М. В. Цилипогтина, Н. И. Быкова, Высокомолек. соед., 2, 997, 1960.
3. А. А. Тагер, М. В. Цилипогтина, А. Б. Пашков, Э. Б. Маковская, Е. И. Люстгартен, М. И. Иткина, Пласт. массы, 1966, № 3, 23.
4. М. В. Цилипогтина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, Т. В. Палехова, Л. И. Рябкова, Пласт. массы, 1967, № 5, 15.
5. J. Seidl, J. Malinský, E. Krejčák, Chem. průmysl, 15, 414, 1965.
6. В. Д. Енальев, Пласт. массы, 1965, № 8, 5.
7. Краткая химическая энциклопедия, т. I, изд-во «Советская энциклопедия», 1961, стр. 1104.
8. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, I, Изд-во иностр. лит., 1948.
9. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 23, 452, 1949.
10. S. Brunaer, R. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
11. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 21, 1351, 1947.
12. М. М. Дубинин, Исследования в области сорбции газов и паров углеродистыми сорбентами, Изд-во АН СССР, 1956.
13. А. А. Тагер, М. В. Цилипогтина, Д. М. Романова, М. М. Дубинин, Докл. АН СССР, 144, 602, 1962.
14. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 30, 1652, 1956.
15. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 30, 1840, 1956.
16. R. H. Wiley, J. K. Allen, S. P. Chang, и др., J. Phys. Chem., 68, 1776, 1964; R. H. Wiley, E. Sale, J. Polymer Sci., 42, 491, 1960.
17. K. A. Kip, R. Kunin, J. Polymer Sci., B2, 587, 1964; R. Kunin, E. F. Meitzner, J. A. Oline, S. O. Fisher, N. Frish, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 1, 140, 1962.
18. З. Пельцбауэр, В. Форшт, Collect. Czechosl. Chem. Communic., 31, 2338, 1966.
19. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Каляшникова, Успехи химии, 36, 203, 1967.
20. Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Е. Н. Белавцева, Высокомолек. соед., 8, 1312, 1966.

EFFECT OF NETWORK DENSITY[ON POROUS STRUCTURE
OF CROSSLINKED COPOLYMERS

*A. A. Tager, M. V. Tsiltipotkina, E. B. Makovskaya, A. B. Pashkov,
E. I. Lustgarten, M. A. Pechenkina*

S u m m a r y

Porosity of styrene-divinylbenzene copolymers obtained in presence of diluent (heptane) has been studied by sorbtion of inert samples, density and swelling in benzene. Specific surfaces, total volume of pores and their distribution on radii have been determined. With higher content of crosslinking agent specific surface grows, total pores volume passes through maximum, density and degree of swelling decrease. Specific surfaces from 10 to 100 m²/g are attained by variation of divinylbenzene — diluent ratio. The highest value (above 100 m²/g) is attainable only at high contents of simultaneously diluent and divinylbenzene. The samples obtained in presence of diluent are characterized with wide pores-size distribution. High porosity of deeply crosslinked polymers obtained under conditions favouring polymer — polymer contacts directly proves presence of supermolecular structures.
