

УДК 541.64:620.183

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ, В СРЕДЕ КОТОРОГО ПРОИСХОДИТ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ «СШИТЫХ»
СОПОЛИМЕРОВ

*A. A. Tager, M. V. Чилипогтина, Э. Б. Маковская,
E. И. Люстгартен, А. Б. Пашков, М. А. Лагунова*

Ранее нами был детально рассмотрен вопрос о влиянии степени сетчатости на пористую структуру «сшитых» сополимеров [1].

Задача данной работы — изучение пористой структуры сополимеров, синтезированных в среде растворителей, обладающих различным термодинамическим сродством по отношению к сополимеру.

Экспериментальная часть *

Сополимеры стирола с *n*-дивинилбензолом (ДВБ) были синтезированы по методике [2] в среде индифферентного растворителя, содержание которого составляло 93,5 об. % от мономерной смеси. Количество ДВБ варьировали от 4 до 100 %.

Таблица 1

Характеристика термодинамического сродства растворителей по отношению к ПС

Растворитель	Линейный ПС		Константа Хаггинса χ сшитого ПС [14]
	второй вириальный коэффициент A_2 [8]	разность химических потенциалов $\Delta\mu_1$ [9]	
Толуол	$5,0 \cdot 10^{-4}$	411	0,470
Циклогексан	$-0,2 \cdot 10^{-4}$	100	0,590
Растворитель	Количество осадителя, пошедшего на титрование 10 мл раствора ПС в бензоле (мл)		Константа Хаггинса χ сшитого ПС [14]
	5%-ный раствор	1%-ный раствор	
<i>n</i> -Пентан	11,0	—	—
<i>n</i> -Гексан	12,5	—	—
<i>n</i> -Гептан	—	—	1,380
<i>n</i> -Октан	11,5	12,0	1,444
Изооктан	—	10,6	—
<i>n</i> -Декан	10,0	—	—
Метиловый спирт	2,0	2,6	—
Этиловый спирт	2,4	3,4	—
<i>n</i> -Пропиловый спирт	4,9	5,8	—
<i>n</i> -Бутиловый спирт	5,3	6,3	1,820
<i>n</i> -Гексиловый спирт	—	—	2,530
<i>n</i> -Гептиловый спирт	5,2	6,2	—
<i>n</i> -Нониловый спирт	4,9	5,6	—

* В экспериментальной части принимали участие О. В. Нечаева, Л. Быкова, М. А. Печеникина.

Перечень растворителей, в среде которых производили полимеризацию, приведен в табл. 1.

Полученные сополимеры сушили с помощью метода инклюидирования [3], для чего обрабатывали их метанолом с последующим удалением последнего или применяли вакуумную сушку (25° и остаточное давление 10^{-5} — 10^{-6} мм). Специальными опытами контролировали полноту удаления остатков растворителя [4].

Для определения пористости использовали метод сорбции паров веществ, степень набухания сополимеров в которых не превышала 0,1% [5]. В качестве таких «инертных» сорбатов, в процессе сорбции которых сорбенты остаются жесткими, были взяты метанол и вода. Количество сорбированного вещества определяли весовым методом с помощью спиральных весов Мак-Бена [6] с чувствительностью спиралей 0,2—0,5 мг/мг при $25^\circ \pm 0,5$ и остаточном давлении 10^{-5} — 10^{-6} мм. Для некоторых образцов были определены плотности флотационным методом [7].

Термодинамическое средство растворителей к сополимерам. Поскольку сополимеры стирола с ДВБ имеют тот же химический состав, что и полистирол (ПС), мы считали возможным для оценки термодинамического средства растворителей воспользоваться значениями вириальных коэффициентов A_2 и величинами разностей химических потенциалов растворителя $\Delta\mu_1$, приведенными в литературе для системы ПС — растворитель [8, 9]. Эти данные представлены в табл. 1.

О средстве спиртов и углеводородов судили по их осадительной способности по отношению к линейному ПС. С этой целью к одно- и пятипроцентным растворам ПС в бензole при 25° и постоянном перемешивании добавляли спирты или углеводороды до появления устойчивого помутнения. При этом полагали, что добавленное вещество является тем худшим растворителем, чем меньше необходимо добавить его до появления опалесценции.

Из данных табл. 1 следует, что в ряду растворителей толуол — циклогексан — углеводороды — спирты значения A_2 и $\Delta\mu_1$ постепенно уменьшаются, а константы Хаггинса возрастают, что свидетельствует об уменьшении термодинамического средства растворителей к сополимеру.

В гомологическом ряду n -углеводородов и n -спиртов наблюдается единичная закономерность: по мере увеличения числа групп CH_2 в их молекулах количество осадителя, необходимое для опалесценции, сначала возрастает, а затем падает. Следовательно, зависимость термодинамического средства этих растворителей от длины их молекулы носит экстремальный характер.

На термодинамическое средство оказывает влияние и изомерия молекулы. Так, n -октан обладает большим средством к ПС (осадительная способность меньше), чем изооктан.

Изотермы сорбции. Сополимеры, синтезированные в среде толуола и циклогексана. Образцы этих сополимеров были

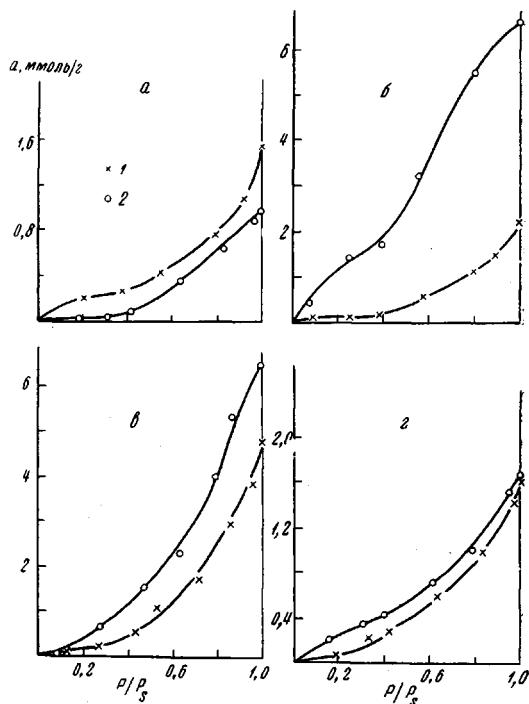


Рис. 1. Изотермы сорбции паров H_2O на сополимерах стирола с ДВБ, синтезированных в толуоле (1) и циклогексане (2): а — 4, б — 20, в — 60 и г — 100% ДВБ

Изотермы сорбции. Сополимеры, синтезированные в среде толуола и циклогексана. Образцы этих сополимеров были приготовлены при содержании дивинилбензола в реакционной смеси 4, 20, 60 и 100%. Сорбатом служила дважды перегнанная вода. Изотермы сорбции приведены на рис. 1.

Влияние природы растворителя, в среде которого синтезируется сополимер, проявляется по-разному в зависимости от концентрации «сшивющего» агента. Так, при содержании 4% ДВБ сорбционная способность сополимера, синтезированного в толуоле, больше, чем у образца, полученного в циклогексане, в то время как при 20 и 60% ДВБ наблюдается

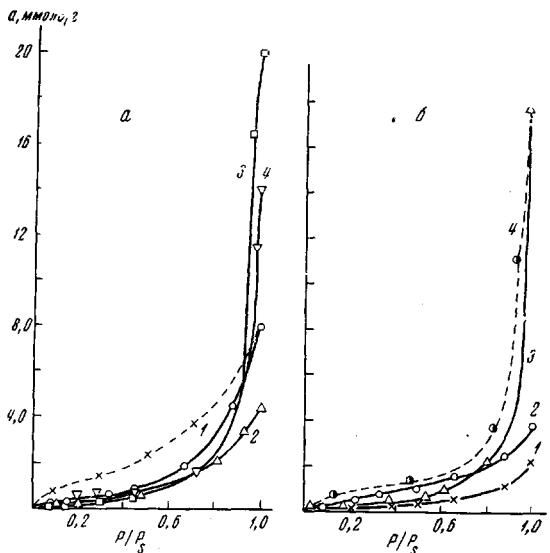


Рис. 2

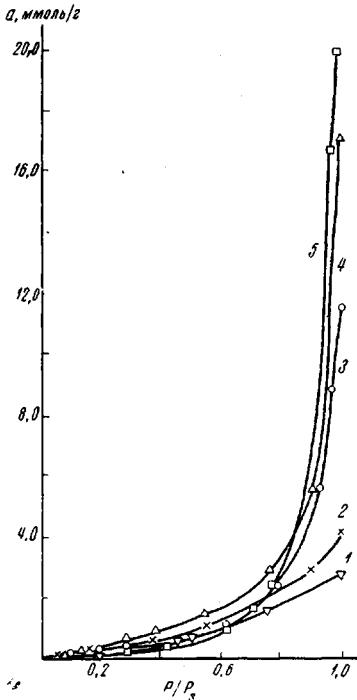


Рис. 3

Рис. 2. Изотермы сорбции (сплошные линии) и десорбции (штриховые линии) паров CH_3OH на сополимерах стирола с 20% ДВБ, синтезированных в присутствии углеводородов (а) и н-спиртов (б)

а: 1 — н-гентан; 2 — н-октан; 3 — н-декан; 4 — изооктан; б: 1 — бутиловый, 2 — гептиловый, 3 — нониловый. Сорбционный гистерезис наблюдается во всех случаях

Рис. 3. Изотермы сорбции паров CH_3OH на сополимерах стирола с 20% ДВБ, синтезированных в среде н-декана и толуола и их смесях:

1 — толуол; 2 — толуол — декан 75 : 25%; 3 — толуол — н-декан 50 : 50%; 4 — толуол — н-декан 25 : 75%; 5 — н-декан. Во всех случаях имеет место сорбционный гистерезис

обратная картина: сорбционная способность сополимера, синтезированного в циклогексане, значительно больше, чем в толуоле. Полимеры ДВБ (100%), полученные в присутствии как того, так и другого растворителя, сорбируют практически одинаковое количество инертного сорбата.

Сополимеры, синтезированные в среде углеводородов и н-спиртов. Эти сополимеры были синтезированы только в присутствии 20% ДВБ. Сорбатом служили пары метанола, изотермы сорбции которого представлены на рис. 2. Они имеют вид S-образных кривых с сорбционным гистерезисом.

На рис. 2, а видно, что в области P/P_s до $\sim 0,5$ изотермы сорбции всех исследованных образцов очень близки, и наибольшее различие в сорбционной способности наблюдается при $P/P_s > 0,9$. При этом образцы, синтезированные в среде н-октана, обладают меньшей сорбционной способностью по сравнению с образцами, полученными в н-гентане, и наибольшей сорбционной способностью обладают образцы, синтезированные в присутствии н-декана.

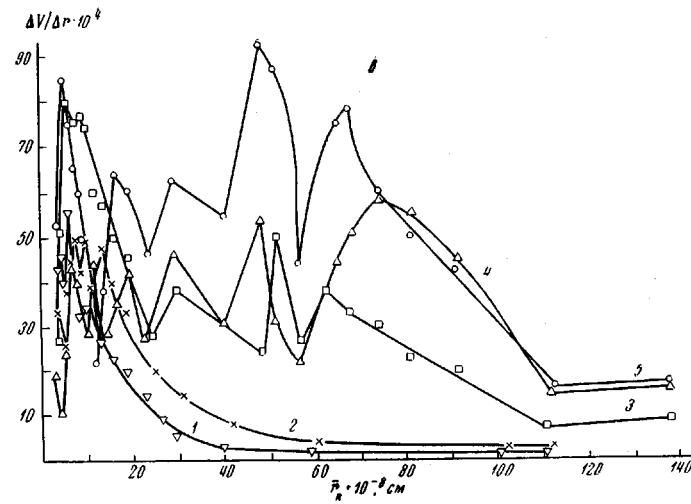
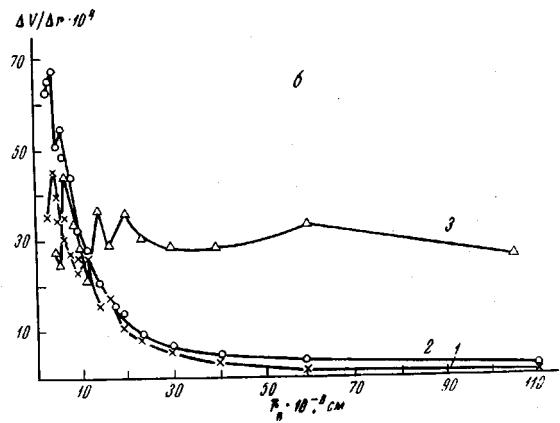
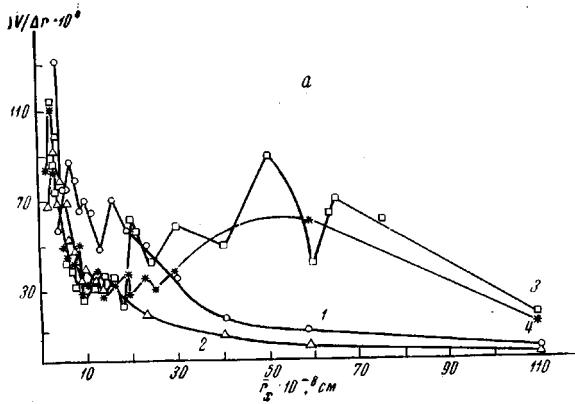


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для сополимеров стирола с 20% ДВБ, синтезированных в углеводородах (а), *n*-спиртах (б) и в смешанных растворителях (в):

а: 1 — *n*-гептан, 2 — *n*-октан, 3 — *n*-декан, 4 — изооктан; б: 1 — бутиловый, 2 — гептиловый, 3 — nonиловый; в: 1 — толуол, 2 — толуол — *n*-декан 75 : 25%, 3 — толуол — *n*-декан 50 : 50%, 4 — толуол — *n*-декан 25 : 75%, 5 — *n*-декан

Сорбционная способность образца, синтезированного в среде изооктана, значительно выше, чем у образца, полученного в среде *n*-октана.

Пересечение изотерм наблюдается для образцов, синтезированных в среде *n*-спиртов (рис. 2, б): в области $P/P_s < 0,7$ наименьшей сорбционной способностью обладает образец, полученный в среде *n*-бутилового спирта. При $P/P_s > 0,7$ с увеличением длины алкильного радикала в молекуле спирта сорбционная способность сополимеров возрастает.

Сополимеры, синтезированные в смеси толуола и *n*-декана. На рис. 3 представлены изотермы сорбции паров метанола на образцах сополимеров, синтезированных в среде двух растворителей, один из которых (толуол) является хорошим, а другой (декан) — плохим. Для сравнения приведены изотермы сорбции CH_3OH на образцах сополимеров, синтезированных в среде индивидуальных растворителей — толуола и *n*-декана. Из рисунка отчетливо видно, что по мере ухудшения растворителя, т. е. уменьшения термодинамического сродства к сополимеру, сорбционная способность возрастает (это особенно четко наблюдается для больших значений P/P_s).

Параметры пористой структуры сополимеров. В табл. 2 приведены значения параметров пористой структуры исследованных сополимеров, рассчитанных методами, описанными ранее [1], а на рис. 4 — дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам, рассчитанным по изотермам десорбции по уравнению Томсона — Кельвина [1].

Таблица 2
Параметры пористости сополимеров, синтезированных в среде различных растворителей

Растворитель	Удельная поверхность			Суммарный объем пор		Плотность, g/cm^3
	ДВБ, %	$S, \text{m}^2/\text{g}$ по H_2O	$S, \text{m}^2/\text{g}$ по CH_3OH	$W_0, \text{cm}^3/\text{g}$ по H_2O	$W_0, \text{cm}^3/\text{g}$ по CH_3OH	
Толуол	4	—	—	0,026	—	—
Циклогексан	4	—	—	0,019	—	—
Толуол	20	—	—	0,039	—	1,0455
Циклогексан	20	70,5	—	0,119	—	1,0315
Толуол	60	11,6	—	0,076	—	—
Циклогексан	60	3,7	—	0,114	—	—
Толуол	100	4,8	—	0,029	—	—
Циклогексан	100	7,2	—	0,029	—	—
<i>n</i> -Гептан	20	—	55,0	—	0,320	—
<i>n</i> -Октан	20	—	38,2	—	0,179	0,9705
Изооктан	20	—	38,2	—	0,600	0,9595
<i>n</i> -Декан	20	—	43,6	—	0,800	0,9400
<i>n</i> -Бутиловый спирт	20	—	11,6	—	0,082	—
<i>n</i> -Гентиловый спирт	20	—	76,7	—	0,152	—
<i>n</i> -Нониловый спирт	20	—	14,6	—	0,712	—
Толуол	20	—	11,3	—	0,074	1,0460
Толуол — <i>n</i> -декан 75 : 25%	20	—	36,7	—	0,169	—
Толуол — <i>n</i> -декан 50 : 50%	20	—	15,0	—	0,460	0,9560
Толуол — <i>n</i> -декан 25 : 75%	20	—	105,0	—	0,686	0,9450

Из рисунка видно, что образцы, синтезированные в среде различных растворителей, характеризуются различным распределением пор. Так, наибольшая доля крупных пор наблюдается у образцов, полученных в среде *n*-декана (рис. 4, а) и в среде *n*-нонилового спирта (рис. 4, б). Эти сополимеры обладают наибольшими значениями суммарного объема пор (табл. 2), а их удельная поверхность при этом невелика. Образец, синтезированный

в среде *n*-гептана, имеет наибольшую долю тонких пор, суммарный объем которых меньше, а удельная поверхность больше, чем у описанных выше образцов.

Такое различие в распределении объема пор является причиной отсутствия корреляции между величинами удельных поверхностей и суммарного объема пор, которое часто наблюдается для полимерных [4] и минеральных сорбентов [6].

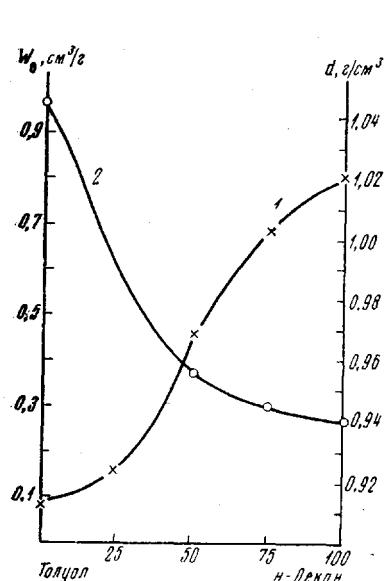


Рис. 5

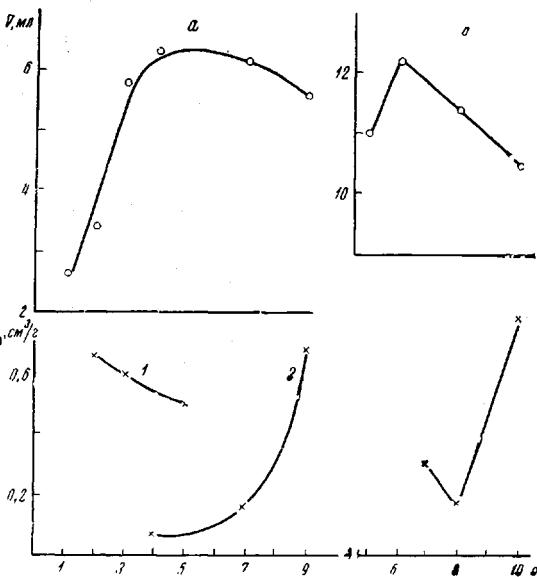


Рис. 6.

Рис. 6. Зависимость W_0 сополимеров и количества миллилитров осадителя, пошедшего на титрование бензольных растворов ПС, от числа атомов углерода в молекуле: *n*-спиртов (а) и *n*-углеводородов (б):

1 — данные, взятые из работы [12]; 2 — данные из табл. 2; n — число атомов С

Большие значения суммарного объема пор наблюдаются у сорбентов, преимущественно обладающих крупными порами, а большие значения удельной поверхности для образцов, у которых наибольшая доля мелких пор. С увеличением доли крупных пор W_0 закономерно увеличивается. Это наглядно следует из сопоставления рис. 4, в и табл. 2 для образцов, синтезированных в среде толуола и *n*-декана.

Обсуждение результатов

Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что по виду изотерм сорбции и параметрам пористой структуры (W_0 и $S_{уд}$) все исследованные образцы сополимеров могут быть отнесены, в согласии с классификацией Дубинина [10], к сорбентам с переходной пористостью (радиусы пор от 16 до 2000 Å).

Нам представляется, что для полимерных сорбентов суммарный объем пор является лучшей характеристикой их пористости, чем удельная поверхность и находится в хорошей корреляции с величиной их плотности. Это отчетливо видно из рис. 5: по мере возрастания W_0 плотность уменьшается. При этом величина W_0 может варьировать в зависимости от природы растворителя от 0,026 до 0,800 cm^3/g , т. е. более чем в 30 раз.

Внимательное рассмотрение приведенных в табл. 2 данных показывает, что минимальное значение W_0 наблюдается у образцов, синтезированных в среде хорошего растворителя (толуол), и максимальное — у сополимеров, полученных в присутствии плохих растворителей (n -декан, n -иониловый спирт). Добавление «плохого» растворителя — n -декана — к хорошему растворителю — толуолу приводит к закономерному возрастанию W_0 (рис. 5), что хорошо согласуется с данными Мура [11].

Вывод о влиянии качества растворителя на пористую структуру сополимера подтверждается также данными рис. 6. Из рисунка видно, что количество миллилитров n -углеводородов или n -спиртов, необходимых для появления помутнения бензольных растворов ПС, изменяется с числом метиленовых групп в осадителе по кривой с максимумом. Это означает, что растворяющая способность этих веществ по отношению к ПС, а следовательно, и к сополимерам стирола с ДВБ с увеличением числа групп CH_2 в их молекулах возрастает, а затем падает. В соответствии с этим объем пор сополимеров, синтезированных в среде этих веществ в зависимости от длины их молекулы, изменяется по кривым с минимумом. Наименьшая величина W_0 наблюдается у сополимера, синтезированного в среде спирта или углеводорода, обладающего большим средством по отношению к сополимеру. Сополимеры, синтезированные в присутствии n -декана, изооктана, n -ионилового спирта, т. е. жидкостей, обладающих плохим средством к полистиролу, имеют огромные значения суммарного объема пор.

Таким образом, при одинаковом объемном соотношении растворителя и мономера в реакционной смеси и одинаковом количестве «сшивающего» агента пористость сополимеров возрастает с ухудшением качества растворителя. Это объясняется влиянием природы растворителя на конформации цепей полимера и на структурообразование в процессе полимеризации и может быть понято из следующих рассуждений.

В результате трехмерной полимеризации, происходящей в среде растворителя, образуется студень, т. е. бинарная система, состоящая из пространственной сетки с заключенным в ней растворителем. При этом, как показали проведенные нами специальные опыты по блочной полимеризации стирола с ДВБ, макрорасслоения системы не наблюдается. Следовательно, в студне находится все заданное количество растворителя, при испарении которого занятый им объем освобождается.

Если образовавшаяся трехмерная сетка сополимера является предельно жесткой и при испарении сохраняется, то объем пор должен быть равен объему присутствовавшего растворителя. В действительности, однако, жесткость пространственной сетки зависит от растворителя, в присутствии которого идет синтез. При значительном термодинамическом средстве растворителя к полимеру, т. е. когда растворитель хороший, он пластифицирует систему, и студень становится эластичным. Когда растворитель плохой, то студни получаются неэластичными, жесткими. Это сказывается на величинах усадок, происходящих при испарении растворителя. Эластичные студни должны давать большие усадки по сравнению с неэластичными.

Проведенные нами опыты показали, что усадка образца, содержащего 20% ДВБ и 93,5 об. % толуола, составляет $\sim 44\%$, а для образцов, полученных в аналогичных условиях в присутствии n -декана, она равна всего 9%. Это означает, что при удалении растворителя из эластичного студня объем оставшихся пустот значительно меньше, чем в неэластичном студне.

Такое качественное рассмотрение может быть подкреплено расчетами, в основу которых положено представление о том, что пористость создается только за счет объема, занятого растворителем. Тогда объем пор $V_{\text{пор}}$ должен быть равен объему растворителя V_p за вычетом изменения объема ΔV образца, обязанного усадке

$$V_{\text{пор}} = V_p - \Delta V \quad (1)$$

Под усадкой α будем понимать отношение изменения объема студня к его общему объему, равному сумме объемов полимера V_n и растворителя V_p (для простоты будем считать, что весь мономер нацело заполимеризован и что объем полимера равен объему мономера)

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_n + V_p} \quad (2)$$

Комбинируя уравнения (1) и (2), получаем

$$V_{\text{пор}} = V_p - \alpha(V_n + V_p) \quad (3)$$

Отсюда суммарный объем пор, приходящийся на единицу веса полимера,

$$W_0 = \frac{V_{\text{пор}}}{V_n \cdot d} = \frac{V_p/V_n - \alpha(1 + V_p/V_n)}{d}, \quad (4)$$

где d — плотность сополимера.

Уравнение (4) показывает, что суммарный объем пор сополимеров должен зависеть от количества взятого растворителя и величины усадки, которая, в свою очередь, обусловлена термодинамическим средством растворителя к сополимеру (его «качеством») и степенью сетчатости последнего.

Так, если подставить в уравнение (4) значения найденных усадок 0,44 и 0,09, то при $V_p/V_n = 0,93$ для образцов, синтезированных в присутствии толуола и *n*-декана, величины суммарного объема пор равны соответственно 0,07 и 0,81 $\text{cm}^3/\text{г}$, что согласуется с экспериментальными данными, приведенными в табл. 2. Следовательно, из уравнения (4) вытекает, что при одинаковых соотношениях полимера и растворителя пористость всегда должна быть тем больше, чем хуже растворитель.

На основании этого же уравнения можно показать, что и в присутствии хорошего растворителя можно получать высокоразвитую пористость, беря его в значительно больших количествах. Для этого напишем уравнение (3) для двух растворителей, в присутствии которых образуются студни, отличающиеся усадкой α' и α''

$$\begin{aligned} V_{\text{пор}} &= V_p' - \alpha'(V_n + V_p') \\ V_{\text{пор}} &= V_p'' - \alpha''(V_n + V_p'') \end{aligned}$$

Если пористость образцов одинаковая, то

$$V_p' - \alpha'(V_n + V_p') = V_p'' - \alpha''(V_n + V_p'') \quad (5)$$

Преобразуя уравнение (5), получаем

$$V_p' = \frac{V_p''(1 - \alpha'') - V_n(\alpha'' - \alpha')}{1 - \alpha'} \quad (6)$$

или

$$\frac{V_p'}{V_p''} = \frac{(1 - \alpha'') - \frac{V_n}{V_p''}(\alpha'' - \alpha')}{1 - \alpha'} \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (7) значения $\alpha' = 0,44$ и $\alpha'' = 0,09$, получаем отношение объемов толуола и *n*-декана

$$\frac{V_p'}{V_p''} = 2,3 \quad (8)$$

Таким образом, для обеспечения одинакового суммарного объема пор порядка 0,820 $\text{cm}^3/\text{г}$ при наличии в смеси 20% ДВБ хорошего растворителя толуола следует брать примерно в 2,3 раза больше, чем *n*-декана. Это хорошо согласуется с данными Миллара [7], получившего сополимеры с

чрезвычайно малой величиной плотности в присутствии толуола, взятого в количестве 200—300% по отношению к мономеру.

На основании уравнения (4) можно также показать влияние количества растворителя на величину суммарного объема пор при одинаковой степени сетчатости, т. е. одинаковой усадке. Для этого перепишем уравнение (4) в форме

$$W_0 = \frac{\frac{V_p}{V}(1-a)-a}{d} \quad (9)$$

Из уравнения (9) отчетливо видно, что по мере увеличения количества растворителя V_p в реакционной смеси при прочих равных условиях суммарный объем пор сополимера должен возрастать, что также согласуется с экспериментом [1, 13].

При этом может наблюдаться суперпозиция влияния количества растворителя и степени сетчатости образца, т. е. одинаковое значение W_0 можно получить, увеличивая V_p и a (уменьшая количество ДВБ). Действительно, одинаковую, но сравнительно небольшую пористость можно получить при малом количестве растворителя и большом количестве ДВБ или большом количестве растворителя и малом количестве ДВБ [1]. Но это справедливо только до $W_0 \sim 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$.

Высокоразвитую пористость, т. е. $W_0 > 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ можно получить только при одновременном резком увеличении V_p и уменьшении a , т. е. в присутствии больших количеств растворителя и больших количествах сшивющего агента [1, 13]. Образцы с очень малой степенью сетчатости (< 4% ДВБ), и в особенности линейные полимеры, обладают большими величинами усадок. Изменение объема раствора или очень разбавленного студня, сопровождающее испарение растворителя, в этом случае равно объему последнего $\Delta V = V_p$. В согласии с уравнением (1), суммарный объем пор, обусловленный испарением растворителя, практически равен нулю. Поэтому пористость линейных полимеров (пленок или нитей), сформованных путем испарения растворителей, имеет совершенно иную природу и зависит от упаковки самих макромолекул и надмолекулярных структур, что было нами рассмотрено ранее [4].

Авторы благодарят Д. Б. Добрушкина за участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Изучена сорбция паров метанола и воды на сополимерах стирола с дивинилбензолом, синтезированных в среде растворителей, отличающихся своим термодинамическим средством по отношению к сополимеру. На основании изотерм сорбции рассчитаны величины удельных поверхностей, суммарного объема пор и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам.

2. Экспериментально показано, что с уменьшением термодинамического средства растворителя к сополимеру пористость последнего возрастает.

3. Выведено уравнение, позволяющее рассчитать суммарный объем пор W_0 сополимеров, зная соотношение растворителя к мономерной смеси и величину усадки студня, образующегося при полимеризации. Уравнение предсказывает влияние на величину W_0 степени сетчатости (количества сшивющего агента), количества и качества растворителя, в среде которого происходит полимеризация.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
4 V 1970

Научно-исследовательский институт
пластических масс

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. А. Печенина, Высокомолек. соед., А10, 1065, 1968.
2. Е. И. Люстгартен, В. П. Ли, А. Б. Пашков, Н. Б. Скакальская, Т. И. Давыдова, М. А. Жуков, Пласт. массы, 1964, № 5, 7.
3. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
4. М. В. Цилипокина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., А12, 1082, 1970.
5. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.
6. С. Брунauer, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
7. J. Millar, D. G. Smith, W. E. Magg, K. Kressmann, J. Chem. Soc., 1963, 218.
8. Ч. Тэнфорд, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
9. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, М. В. Цилипокина, Л. В. Адамова и др., Высокомолек. соед., А12, 1320, 1970.
10. М. М. Дубинин, Сб. докладов I Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции, т. II, изд-во «Наука», 1967.
11. J. C. Moog, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.
12. J. Seidl, J. Malinsky, E. Krejcar, Chem. průmysl, 15, 414, 1965.
13. Э. Б. Маковская. Диссертация, 1969.
14. G. Rehage, Kunststoffe, 53, 605, 1963.

EFFECT OF THE SOLUTION-POLYMERIZATION MEDIUM ON THE POROUS STRUCTURE OF CROSS-LINKED COPOLYMERS

*A. A. Tager, M. V. Tsilipotkina, E. B. Makovskaya, E. I. Lyustgarten
A. B. Pashkov, M. Lagunova*

Summary

A study has been carried out of methanol and water vapors sorption on styrene-divinylbenzene copolymers synthesized in solvents with different thermodynamic affinity for the copolymer. From the sorption isotherms the values of the surface areas, total pore volume and the differential curves of the pore radii distribution have been determined. It has been shown experimentally that with decreasing thermodynamic affinity of the solvent for the copolymer, its porosity increases. An equation has been derived for calculation of the total pore volume W_0 of the copolymers with known solvent-monomer mixture ratio and the shrinkage of the gel formed during polymerization. The equation predicts the influence on W_0 of the network density (amount of the cross-linking agent), the amount and quality of the solvent in which polymerization is carried out.
