

ЭЛАСТИЧНОСТЬ СТУДНЕЙ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Л. В. Адамова,
В. А. Потанов*

Одним из распространенных методов синтеза каркасов так называемых макропористых ионитов является метод трехмерной сополимеризации в среде растворителя [1, 2]. В процессе синтеза образуется студень, из которого затем удаляют растворитель, и за счет этого в сополимере остаются крупные поры.

Как уже было показано [3], суммарный объем образующихся пор зависит от эластичности студня и той усадки, которую он дает в процессе испарения растворителя. В работе проведены детальные исследования по изучению усадочных явлений в студнях сетчатых сополимеров и выяснению взаимосвязи между степенью их усадки и параметрами пористости сополимеров.

Экспериментальная часть *

Объектами исследования служили сополимеры стирола с техническим дивинилбензолом (ДВБ), синтезированные блочным способом. Синтез проводили в среде растворителей в присутствии перекиси бензоила при 80° в течение 20 час.

В качестве растворителей использовали как индивидуальные жидкости, так и бинарные смеси хороших и плохих растворителей. Данные по определению термодинамического сродства растворителей к сополимеру представлены в [3]. Перечень растворителей приведен в таблице, в которой растворители расположены в порядке возрастания их термодинамического сродства к сополимеру. Количество растворителя во всех случаях составляло 93,5 об. % по отношению к мономерной смеси. Содержание ДВБ в мономерной смеси варьировали от 4 до 80%.

Значения α *, α' и W_0 сополимеров стирола с 20% ДВБ, синтезированных в среде различных растворителей

Растворитель	α , %	W_0 , см ³ /г (рассчитанный по α)	V_1 , см ³	V_2 , см ³	V_3 , см ³	α' , %	W_0 , см ³ /г (рассчитанный по α')
<i>n</i> -Декан	11,4	0,76	—	—	—	—	—
Толуол : <i>n</i> -декан (1 : 3)	19,5	0,59	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Гептан	21,0	0,54	3,3	2,6	3,3	27	0,54
Изооктан	27,6	0,41	2,9	2,1	2,9	35	0,41
Циклогексан	31,1	0,33	3,3	2,3	3,2	39	0,34
<i>n</i> -Октан	31,2	0,32	3,2	2,2	3,2	45	0,33
Толуол : <i>n</i> -декан (1 : 1)	33,0	0,31	3,0	2,0	3,0	50	0,31
Толуол : <i>n</i> -декан (3 : 1)	37,6	0,20	—	—	—	—	—
Толуол	43,5	0,09	—	—	—	—	—

* α в *n*-ионилвом и *n*-бутиловом спиртах равны 4,6 и 12,7 соответственно.

В результате синтеза получали блок сополимера, из которого удаляли растворитель путем сушки при остаточном давлении 10^{-2} – 10^{-5} тор до постоянного веса.

Экспериментальная задача сводилась к определению объемов блоков до V_1 и после V_2 удаления растворителя. Объемы определяли либо методом вытеснения жидкости, либо по плотности, оцененной гидростатическим способом [4]. Зная V_1 и V_2 , рассчитывали степень усадки студня

$$\alpha = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \quad (1)$$

* В экспериментальной части принимали участие А. Никольский и М. Валутков.

Результаты и их обсуждение

Как следует из таблицы и рис. 1, по мере увеличения термодинамического сродства растворителя к сополимеру α возрастает. Это связано с пластифицирующим действием хорошего растворителя, приводящим к большей эластичности студня. В плохом растворителе студень жесткий, поэтому степень усадки его мала.

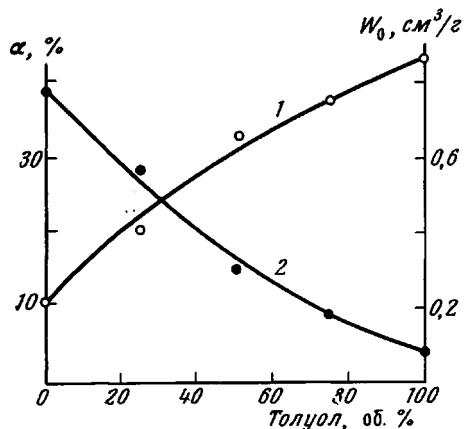


Рис. 1. Зависимость α (1) и W_0 (2) от содержания толуола в бинарной смеси толуол - *n*-декан

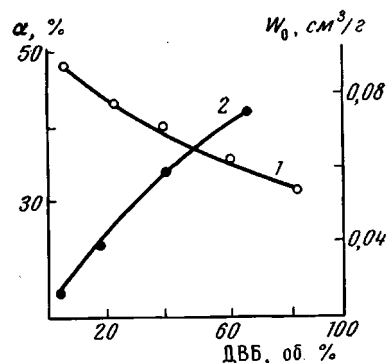


Рис. 2. Зависимость α (1) и W_0 (2) [3] от содержания ДВБ

Приведенные значения α были подставлены в ранее выведенное уравнение, связывающее суммарный объем пор с α [3]

$$W_0 = \frac{V_p/V_\pi - \alpha(1 + V_p/V_\pi)}{\rho}, \quad (2)$$

V_p/V_π — доля растворителя, введенная в реакцию смесь, где V_p и V_π — объем растворителя и сополимера соответственно, ρ — плотность сополимера.

Расчитанные по уравнению (2) величины W_0 приведены в таблице и на рис. 1, из которых видно, что с увеличением степени усадки W_0 уменьшается.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал наглядно демонстрирует роль эластичности студня в формировании пористости сополимеров.

Эластичность студня зависит не только от «качества» растворителя, в среде которого ведется синтез, но и от количества «спивающего» агента, введенного в реакцию смесь. При одном и том же растворителе и одинаковом его количестве с увеличением процентного содержания ДВБ каркас студня становится более жестким, менее эластичным, что приводит к уменьшению α (рис. 2). Отсюда становится понятным парадоксальное, на первый взгляд, явление увеличения пористости сополимеров с возрастанием их степени сетчатости [5] (рис. 2, кривая 2).

Следует отметить, что изменения объема студня в процессе усадки являются обратимыми. Это проявляется в том, что если полностью высушенному студню дать набухнуть в том же растворителе, в котором он синтезирован, то его объем полностью восстанавливается, что отчетливо следует из таблицы.

Зная объем сухого студня V_2 и набухшего сополимера V_3 , можно рассчитать степени набухания α'

$$\alpha' = \frac{V_3 - V_2}{V_2}, \quad (3)$$

значения которых приведены в таблице, из которой следует, что чем больше степень усадки студня, тем больше степень набухания сополимера. Исходя из сказанного выше, можно вывести уравнение, связывающее обе эти величины.

Под степенью усадки α мы понимаем отношение изменения объема студня, обязанного усадке, к общему объему всей системы (объем полимера + объем растворителя)

$$\alpha = \frac{\Delta V'}{V_n + V_p} \quad (4)$$

Степень набухания α' представляет собой отношение изменения объема высохшего студня при набухании к исходному объему сополимера

$$\alpha' = \frac{\Delta V''}{V_n} \quad (5)$$

Принимая во внимание, что

$$\Delta V' = \Delta V'' \quad (6)$$

и комбинируя уравнения (4) — (6), получаем

$$\alpha = \frac{\alpha'}{1 + \alpha'} \quad (7)$$

Следовательно, вместо α можно в уравнение (2) подставить его выражение через α' и получить уравнение, позволяющее рассчитывать W_0 , зная степень набухания сополимера

$$W_0 = \frac{V_p/V_n - \frac{\alpha'}{1 + \alpha'}(1 + V_p/V_n)}{\rho} \quad (8)$$

Как следует из таблицы, значения W_0 , рассчитанные на основании степени усадки, хорошо совпадают со значениями W_0 , рассчитанными по степени набухания. Это обстоятельство имеет практическое значение. Степень набухания является одним из основных физико-химических показателей сетчатых сополимеров и ионитов, приготовленных на их основе, которую в отличие от степени усадки можно довольно простыми методами измерить для продуктов, полученных промышленным суспензионным способом в виде мелких гранул. Используя уравнение (8), можно быстро рассчитать W_0 , не прибегая к сложным и длительным сорбционным и ртутно-порометрическим измерениям, которые обычно применяют для этих целей.

Уральский государственный университет

Поступила в редакцию
10 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Сайдл, Я. Малинский, Пласт. массы, 1963, № 12, 7.
2. Е. И. Люстгарген, В. П. Ли, А. Б. Пашков, Н. В. Скакальская, Т. И. Давыдова, М. А. Жуков, Пласт. массы, 1964, № 5, 7.
3. А. А. Тагер, М. В. Цилипогкина, Э. Б. Маковская, Е. И. Люстгарген, А. Б. Пашков, М. А. Лагунова, Высокомолек. соед., А13, 2370, 1971.
4. О. Г. Епанчинцев, Ю. Д. Чистяков, Заводск. лаб., 33, 569, 1967.
5. А. А. Тагер, М. В. Цилипогкина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгарген, М. А. Печенкина, Высокомолек. соед., А10, 1065, 1968.