

УДК 541.64:547.82

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВИНИЛПИРИДИНА И СПИВАЮЩЕГО
АГЕНТА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ МАКРОПОРИСТЫХ
АНИОНТОВ ВИНИЛПИРИДИНОВОГО ТИПА**

*Т. К. Бруцкус, Н. Б. Галицкая, М. А. Федцова,
И. Г. Стебенева*

Показано, что по склонности давать макропористые аниониты с развитой пористостью винил- и алкилвинилпиридины можно расположить в ряд: 4-винилпиридин > 2-винилпиридин > 4-метил-2-винилпиридин > 6-метил-2-винилпиридин > 5-этил-2-винилпиридин. Этот ряд совпадает с направлением, в котором убывает сродство винил- и алкилвинилпиридинов и анионитов на их основе к использованному модифицирующему растворителю (*n*-октан). Обнаружено, что при прочих равных условиях суммарный объем пор анионитов на основе различных винилпиридинов зависит от природы спивающего агента и возрастает в ряду: технический дивинилбензол < *n*-дивинилбензол < 2,5-диметилпиридин.

При сравнении пористой структуры макропористых сополимеров 2-метил-5-винилпиридина (2,5-МВП) [1, 2] или стирола с дивинилбензолом (ДВБ) [2, 3] было выявлено, что величина удельной поверхности и суммарный объем пор макропористых сополимеров определяются не только содержанием в сополимере спивающего агента и количеством растворителя, использованного для его модифицирования, но существенным образом зависят от природы полимера, например от его лиофильности [1]. В связи с этим интересно было исследовать зависимость характера пористости макропористых анионитов винилпиридинового типа от природы винилпиридина и спивающих агентов, использованных для их синтеза.

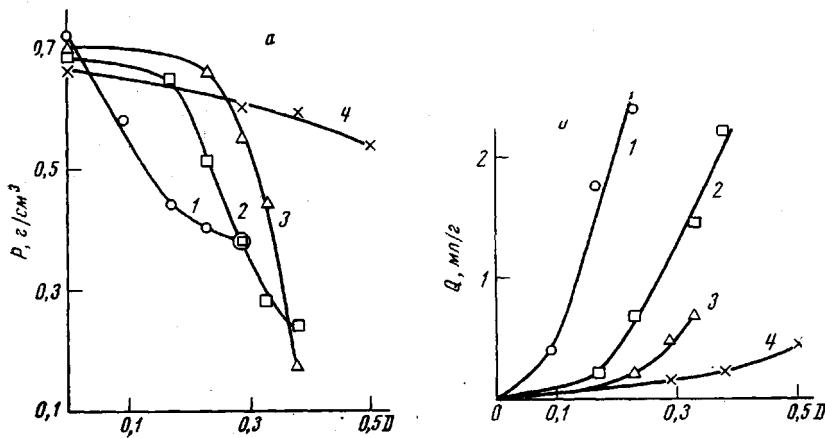
Образцы с макропористой структурой синтезировали суспензионной сополимеризацией соответствующего винилпиридина и спивающего агента в присутствии модифицирующего растворителя (*n*-октана), в котором синтезируемый сополимер не наблюдал [4].

В работе исследовали гранульные образцы макропористых анионитов, синтезированные на основе 2-винил-(2-ВП) (АН-231), 4-винил-(4-ВП) (АН-401), 4-метил-2-винил-(4,2-МВП) (АН-421), 6-метил-2-винил-(6,2-МВП) (АН-271) и 5-этил-2-винил(5,2-ЭВП)-пиридинов (АН-411). В качестве спивающих агентов использовали технический или *n*-ДВБ или 2,5-дивинилпиридин (ДВП), содержание спивающего агента в образцах изменяли от 10 до 30% от веса смеси мономеров (винилпиридин + спивающий агент). Концентрацию модифицирующего растворителя варьировали от *D*=0 до 0,55 ($D = \frac{\text{мл растворителя}}{\text{мл растворителя} + \text{мл мономеров}}$).

Предварительную подготовку образцов к определению и сами определения проводили так же, как и ранее [2].

У макропористых анионитов, синтезированных на основе различных винил- и алкилвинилпиридинов, общий характер зависимости удельной поверхности от концентрации спивающего агента и растворителя в исходной смеси мономеров такой же, как у сополимеров стирола или 2,5-МВП с ДВБ

(табл. 1). Действительно, у образцов, модифицированных одним и тем же количеством растворителя, величина удельной поверхности возрастает с повышением степени спшивки. При одинаковой степени спшивки зависимость величины удельной поверхности от концентрации модифицирующего растворителя в исходной смеси мономеров проходит через максимум. Как было показано ранее [1, 2], степень спшивки сополимера и концентрация



Влияние степени разбавления D исходной смеси мономеров модифицирующим растворителем на насыпную массу P анионитов винилпиридинового типа (а) и на их способность поглощать циклогексан Q (б) при содержании технического ДВБ в образцах 10 вес.-%:

1 — АН-401, 2 — АН-231, 3 — АН-421, 4 — АН-411

модифицирующего растворителя в исходной смеси мономеров влияют, по-видимому, на пересыщения, при которых возникает сополимер, и таким образом определяют удельную поверхность этого сополимера.

Из сопоставления данных табл. 1 следует, что винил- и алкилвинилпиридины по их склонности давать с техническим ДВБ макропористые аниониты с развитой удельной поверхностью можно расположить в ряд:

Таблица 1

Удельная поверхность анионитов на основе винил- и алкилвинилпиридинов, модифицированных различным количеством $\text{н}-\text{октана}$

Анионит	D	Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) при содержании технического ДВБ, вес.-%			
		10	15	20	30
АН-401	0,09	8,0	—	—	—
	0,23	4,2	—	—	—
	0,29	4,6	5,1	30	—
АН-231	0,17	0	—	—	—
	0,23	7,5	—	—	—
	0,29	14	27	—	—
	0,33	1,0	—	39	—
	0,38	1,0	—	3,0	21
АН-421	0,23	0	—	3,0	—
	0,29	0	—	45	—
	0,33	0	—	51	—
	0,38	3,0	—	8,2	—
АН-411	0,38	0	—	0	—
	0,44	0	—	1,4	—
	0,50	0	—	—	95
	0,55	0	—	—	112

4-ВП>2-ВП>4,2-МВП>5,2-ЭВП. Этот ряд совпадает с направлением, в котором убывает лиофобность винил- и алкилвинилипирдинов и анионитов на их основе [5].

Средство пиридинового основания к среде определяется, с одной стороны, атомом азота, обуславливающим лиофобность основания, с другой — углеводородной частью молекулы, ответственной за лиофильность основания. В результате наблюдаемое средство пиридинового основания к среде — это результат суммарного действия обоих факторов. В работах по растворимости низкомолекулярных пиридиновых оснований [5] было показано, что введение алкильной группы повышает основность пиридиновых соединений и этим увеличивает их лиофобность. Этот эффект оказался сильнее при введении заместителя в положение 4, чем при введении его в положение 2. Каждый следующий алкильный заместитель вносит аддитивный вклад в повышение основности и, следовательно, лиофобности пиридинового основания. Однако одновременно каждый такой заместитель увеличивает углеводородный характер молекулы пиридинового основания и, следовательно, должен способствовать повышению ее лиофильности. Для низкомолекулярных пиридиновых оснований было установлено [5], что по растворимости в воде, а следовательно, по уменьшению лиофобности их можно расположить в ряд: 4-метилпиридин $>$ 2-метилпиридин $>$ 2,5-диметилпиридин \approx 2,6-диметилпиридин. Поскольку углеводородную полимерную цепь, возникающую при полимеризации винилпиридинов, можно рассматривать как алкильный заместитель большого размера, то по аналогии с низкомолекулярными пиридиновыми основаниями можно полагать, что в результате совместного влияния полимерной цепи и алкильных групп лиофобность анионитов, синтезируемых на основе винил- и алкилвинилипирдинов, должна убывать в следующем порядке: АН-401 $>$ АН-231 $>$ АН-421 $>$ АН-271 $>$ АН-411.

Таким образом, от АН-401 к АН-411 повышается средство анионита к углеводороду, используемому для модифицирования таких анионитов, и при прочих равных условиях (одинаковой степени спшивки, одинаковом количестве использованного растворителя) уменьшаются пересыщения, при которых происходит формирование макропористой структуры анионита.

Как видно из рисунка и табл. 1, в таком же порядке можно расположить исследованные аниониты, если сравнивать их суммарный объем пор. Величина суммарного объема пор пористых полимерных структур в сухом состоянии определяется, с одной стороны, количеством введенного модифицирующего растворителя (возрастая с увеличением этого количества), а с другой,— жесткостью самой полимерной структуры, ее способностью противостоять действию сил капиллярной контракции [6]. Чем выше лиофобность полимера, образующего конденсационную структуру, тем большей жесткостью обладает возникающая из него структура [7], тем лучше противостоит она стягивающему действию капиллярных менисков и тем большим суммарным объемом пор обладает структура этого полимера в сухом состоянии.

Таблица 2

Насыщенная масса P и способность поглощать циклогексан Q анионитов на основе винил- и алкилвинилипирдинов, спищих техническим или n -ДВБ или ДВП (20 вес. % спищающего агента, $D = 0,29$)

Анионит	Технический ДВБ		n -ДВБ		ДВП	
	P , г/см ³	Q , мл/г	P , г/см ³	Q , мл/г	P , г/см ³	Q , мл/г
АН-401	0,20	3,02	0,18	3,31	0,17	3,28
АН-231	0,50	0,85	0,49	1,22	0,43	1,45
АН-421	0,52	0,69	0,48	0,83	0,42	1,21
АН-271	0,53	0,74	0,51	0,66	0,50	0,94
АН-411	0,66	0,40	0,64	0,44	0,59	0,62

Ранее при исследовании сополимеров полистирольного типа было показано [8], что при использовании в качестве спивающего агента *n*-ДВБ получаются более жесткие конденсационные полимерные структуры, сохраняющие в сухом состоянии больший по сравнению с соответствующими сополимерами на техническом ДВБ суммарный объем пор. Как видно из табл. 2, и у анионитов винилпиридинового типа, спитых *n*-ДВБ, суммарный объем пор выше, чем у аналогичных образцов на техническом ДВБ. Еще выше суммарный объем пор оказался (табл. 2) у образцов, спитых ДВП. Это, по-видимому, обусловлено тем, что наряду с повышением жесткости, аналогичным тому, какое обеспечивает *n*-ДВБ, ДВП способствует повышению жесткости полимерной структуры еще и за счет своей полярности и связанной с ней лиофобности.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
16 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. К. Бруцкус, К. М. Салладзе, М. А. Федцова, Н. Б. Галицкая, И. Г. Стебенева, Колloidн. ж., 36, 643, 1974.
2. Т. К. Бруцкус, К. М. Салладзе, Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, Колloidн. ж., 34, 509, 672, 1972.
3. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, Пласт. массы, 1966, № 3, 23; 1967, № 5, 15; Высокомолек. соед., A10, 1065, 1968; A13, 2370, 1971.
4. А. Б. Пашков, Н. Б. Галицкая, Е. И. Люстгартен, Ю. А. Копалкин, М. А. Жуков, Сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», 1969, стр. 34.
5. R. J. L. Andon, J. D. Cox, E. F. G. Herington, Disc. Faraday Soc., 15, 168, 1953; J. D. Cox, J. Chem. Soc., 1955, 3183.
6. П. А. Ребиндер, И. Н. Владавец, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1987, стр. 5.
7. М. С. Остриков, Т. П. Духнина, И. Н. Владавец, Г. М. Синицына, Колloidн. ж., 26, 600, 1964.
8. Э. А. Уварова, Т. К. Бруцкус, К. М. Салладзе, Сб. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, НИИПМ, 1972, вып. 7, стр. 41.