

УДК 541.64:539.2:547.538.141

**ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАКРОПОРИСТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ
ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

*Т. К. Бруцкус, К. М. Салдадзе, М. А. Федцова,
Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, М. И. Иткина,
Л. Д. Слабкая*

Изучена зависимость параметров пористой структуры (удельной поверхности, суммарного объема пор, среднего эффективного радиуса пор) модифицированных растворителем сополимеров стирола и дивинилбензола от природы ионогенных групп, введенных в эти сополимеры. Показано, что под влиянием полимераналогичных превращений существенно уменьшается удельная поверхность и несколько снижается суммарный объем пор, а средний эффективный радиус пор возрастает. Снижение удельной поверхности тем значительнее, чем выше основность или кислотность ионогенных групп, введенных в полимер.

Сополимеры стирола и дивинилбензола (ДВБ), модифицированные такими растворителями, как алифатические углеводороды или спирты, представляют собой гетерогенные пространственные конденсационные структуры [1], обладающие высокой дисперсностью. Эти сополимеры широко применяются в качестве полимерной основы при синтезе различных марок так называемых макропористых ионообменных смол. Для получения ионитов сополимеры подвергают полимераналогичным превращениям (сульфирование, фосфорилирование, хлорметилирование с последующим аминированием и т. д.), в результате которых в полимерный каркас вводят ионогенные группы различной природы и полярности и получают иониты различной степени кислотности или основности.

В последние годы пористая структура модифицированных сополимеров стирола и ДВБ неоднократно являлась предметом достаточно подробных исследований [2–7]. В то же время, несмотря на большое число опубликованных работ [5, 6, 8–10], закономерности, определяющие характер пористой структуры ионитов, полностью не выяснены. Неясно также, каким образом изменяется пористая структура исходных стиролдивинилбензольных сополимеров под влиянием различных полимераналогичных превращений. Имеющиеся отдельные данные указывают лишь на то, что при введении ионогенных групп пористая структура сополимеров изменяется [9, 10].

В данной работе исследовано изменение пористой структуры модифицированных растворителем сополимеров стирола и ДВБ при введении различных ионогенных групп.

Макропористые сополимеры синтезировали сусpenзионной сополимеризацией стирола и ДВБ в присутствии модифицирующего растворителя, в котором сополимер не набухает [7]. Для синтеза сополимеров использовали *n*-ДВБ и технический ДВБ [11]. В качестве модифицирующего растворителя применяли *n*-гептан марки ч.д.а. Степень разбавления исходной смеси мономеров модифицирующим растворителем характеризовали показателем *D*

$$D = \frac{\text{растворитель, мл}}{\text{смесь стирол и ДВБ, мл} + \text{растворитель, мл}}$$

Таблица

Характеристика пористой структуры макропористых сополимеров и ионитов на их основе

Наименование материала	Ионогенная группа	$s, m^2/g$		$\Sigma P, cm^3/cm^3$	$\Sigma W, cm^3/g$		$r, \text{\AA}$
		ионита	сополимера		ионита	сополимера	
20% Д В Б ($D=0,57$)							
Исходный сополимер	—	—	87	0,51	—	0,98	225
KУ-23	$-\text{SO}_3\text{H}$	49	65	0,48	0,72	0,96	295
KФ-11	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	51	85	0,44	0,58	0,97	555
4% Д В Б ($D=0,57$)							
Исходный сополимер	—	—	34	0,35	—	0,50	303
AB-171	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	19	33	0,41	0,59	1,05	622
AB-271	$-\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \end{matrix}$	23	44	0,45	0,66	1,26	573
AH-181	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	31	40	0,52	0,90	1,17	587
15% Д В Б ($D=0,57$)							
Исходный сополимер	—	—	84	0,67	—	1,86	443
AB-171	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	40	50	0,61	1,35	1,71	675
AB-271	$-\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \end{matrix}$	45	59	0,59	1,27	1,67	570
AH-181	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	59	67	0,62	1,49	1,70	505
20% Д В Б ($D=0,48$)							
Исходный сополимер	—	—	120	0,37	—	0,69	92
AB-171	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	50	63	0,35	0,47	0,59	188
AB-271	$-\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \end{matrix}$	62	76	0,41	0,59	0,72	190
AH-181	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	85	97	0,37	0,55	0,63	129
20% <i>n</i> -Д В Б ($D=0,48$)							
Исходный сополимер	—	—	82	0,51	—	0,96	233
AB-171	$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	28	36	0,42	0,57	0,74	407
AB-271	$-\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \end{matrix}$	45	57	0,43	0,63	0,79	280
AH-181	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	50	54	0,46	0,79	0,86	320

Введение ионогенных групп осуществляли по общизвестным методикам [12].

Удельную поверхность образцов $s (m^2/g)$ измеряли методом низкотемпературной сорбции азота [13] в приборе Соминского – Ходакова [14] и выражали в m^2/g ионита, или на грамм сополимера в ионите. Суммарную пористость $P (cm^3/cm^3)$ и суммарный объем пор $W (cm^3/g)$ рассчитывали [15] по результатам измерения кажущейся плотности $\rho_a (g/cm^3)$ в ртутном денситметре [16] и истинной плотности $\rho_i (g/cm^3)$ в пикнометре [2] $P=1-\rho_a/\rho_i$; $W=1/\rho_a-1/\rho_i$. Суммарный объем пор также пересчитывали на грамм сополимера в ионите. Средний эффективный радиус пор $r (\text{\AA})$ вычисляли из соотношения $r=(2W/s)10^4$, предполагая, что все поры в ионите имеют цилиндрическую форму.

Исследование подвергали катиониты в Н-форме и аниониты в форме свободного основания. Перевод ионитов в соответствующую форму и определение их полной обменной емкости проводили общепринятыми способами [12].

Перед измерением удельной поверхности и суммарного объема пор образцы длительно (30 час.) экстрагировали безводным ацетоном в аппарате Сокслета и сушили до постоянного веса при 60° [17].

Из табл. 1 видно, что s макропористых ионитов значительно ниже исходных сополимеров стирола и ДВБ. Снижение s при переходе от сополимера к иониту тем значительнее, чем выше кислотность или основность ионогенной группы, введенной в полимерный каркас ионита. Так, например, в случае образцов, спитых 20% ДВБ ($D=0,57$), удельные поверхности исходного сополимера, фосфорно- и сульфокислотного катионитов оказались равными 87, 51 и 49 m^2/g соответственно; у анионитов наименьшую s обнаружили АВ-171, а наибольшую — АН-181.

Известно, что фосфорнокислые катиониты уступают по своей кислотности ($pK_i \approx 3,5$) сульфокатионитам ($pK \leq 1-2$ [18]). С другой стороны, исследованные аниониты по основности можно расположить в ряд $AB-171 > AB-271 > AH-181$ [12, 18–20].

Поскольку исследованные иониты различались по полной обменной емкости и содержали в себе ионогенные группы различной массы, для выяснения влияния полимераналогичных превращений более правильно сравнивать значения s в пересчете на грамм сополимера в ионите. Как следует из табл. 1, в достаточно сильно спитых образцах (ДВБ~15–20%) значения s , пересчитанные таким образом, также снижаются с повышением кислотности или основности ионогенной группы, введенной в ионит. Однако в образцах с невысоким содержанием спивающего агента (4%) удельная поверхность анионитов, рассчитанная на 1 г сополимера, оказалась не ниже (АВ-171) и даже выше (АВ-271, АН-181), чем у исходного сополимера.

Высокомолекулярные конденсационные структуры в отличие от кристаллизационных структур, образованных низкомолекулярными веществами, достаточно эластичны и поэтому подвержены различным воздействиям уже после того, как они сформировались [1]. Так, введение ионогенных групп в высокодисперсную конденсационную структуру сополимеров стирола и ДВБ приводит к повышению полярности этой структуры (к ее гидрофилизации) и снижению ее устойчивости к действию сил капиллярной контракции в процессе удаления растворителя [21].

Чем выше кислотность или основность ионита, т. е. чем выше его полярность, тем больше, по-видимому, ионит подвержен капиллярной контракции и тем меньше величина его удельной поверхности в сухом состоянии по сравнению с исходным сополимером.

В процессе синтеза анионитов при хлорметилировании [22] и даже при аминировании [20] может происходить дополнительное спивание полимерного каркаса. Было показано [23], что у анионитов на основе сополимеров с невысоким содержанием спивающего агента такое дополнительное спивание гораздо вероятнее и существенное отражается на свойствах анионита, чем в случае более спитых и, следовательно, более жестких анионитов. С другой стороны, ранее в работах [4, 6, 10] было обнаружено, что значения s сополимеров стирола и ДВБ и ионитов на их основе возрастают с увеличением степени поперечной спивки. Возможно, что дополнительная спивка в процессе получения анионита и является причиной повышения s при переходе от слабо спитого сополимера к аниониту.

Таблица 2

Изменение s при переходе от макропористого сополимера на основе стирола и технического ДВБ к аниониту АН-221

ДВБ, вес. %	D	$s, m^2/g$	
		исходный сополимер	АН-221
10	0,44	91	117
15	0,57	103	123

При синтезе анионита АН-221 в качестве аминирующего агента используется этилендиамин. Структура этого амина облегчает образование дополнительных мостиков между полимерными цепями. Как показали исследования (табл. 2), удельная поверхность анионита АН-221 (даже без пересчета на 1 г сополимера) практически всегда выше, чем у исходного сополимера.

Как видно из табл. 1, суммарный объем пор ионитов с содержанием ДВБ~15–20%, как правило, ниже, чем у исходного сополимера. Однако это снижение пористости при переходе от сополимера к иониту незначительно, и величины суммарного объема пор, полученные для анионитов с различной полярностью ионогенных групп, довольно близки и не дают такой четкой (как в случае удельной поверхности) зависимости суммарного объема пор от полярности ионита.

Под влиянием капиллярной контракции исчезают главным образом очень мелкие поры. По-видимому, это существенным образом отражается на величинах s и значительно меньше влияет на суммарный объем пор. Кроме того, исчезновение тонких капилляров может приводить к одновременному увеличению связанных с ними общей стенкой более крупных пор.

У слабо спищих анионитов (4% ДВБ) суммарный объем пор оказался выше, чем у исходных сополимеров, а в пересчете на грамм сополимера в 2 раза выше. Это, по-видимому, также результат дополнительного спиления при переходе от сополимера к аниониту. В работах [4, 6, 10] было обнаружено, что суммарный объем пор сополимеров стирола и ДВБ и ионитов на их основе возрастает с увеличением степени спишивки.

Табл. 1 показывает, что средний эффективный радиус пор ионитов выше, чем у исходных сополимеров. Это связано с тем, что при переходе от сополимера к иониту суммарный объем пор снижается незначительно, а удельная поверхность уменьшается заметно.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
18 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, В сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3; И. Н. Владавец, П. А. Ребиндер, Вестн. АН ССР, 1962, № 11, 80.
2. Y. Seidl, Y. Malinsky, Chem. průmysl, 13, 100, 1963.
3. И. Сайдл, Я. Малински, К. Душек, Пласт. массы, 1963, № 12, 7; K. A. Kun, R. Kipin, J. Polymer Sci., B2, 389, 587, 1964; 6, A-1, 2689, 1968; A. A. Tagor, M. B. Цилипогтина, 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; Y. Malinsky, Y. Seidl, Chém. průmysl, 17, 331, 1967.
4. E. Bortel, Przem. Chem., 44, 255, 1965; T. K. Бруцкус, К. М. Салладзе, Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, Коллоидн. ж., 34, 509, 672, 1972.
5. Y. R. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr, T. R. E. Kressman, J. Chem. Soc., 1963, 218; 1965, 304.
6. Y. Seidl, Y. Malinsky, E. Krejcar, Chem. průmysl, 15, 414, 1965.
7. Е. И. Люстгартен, В. П. Ли, А. Б. Пашков, Н. Б. Скакальская, Т. И. Давыдова, М. А. Жуков, Пласт. массы, 1964, № 5, 7.
8. K. A. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., B2, 839, 1964; C16, 1457, 1967; Y. Seidl, Y. Malinsky, J. Rahm, Chem. listy, 58, 651, 1964; Е. И. Люстгартен, А. Б. Пашков, Т. И. Давыдова, Н. Б. Скакальская, Сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», 1969, стр. 28; К. М. Салладзе, Т. К. Бруцкус, М. А. Федюкова, Ж. физ. химии, 43, 2679, 1969; 44, 2815, 1970; М. В. Цилипогтина, А. А. Тагор, О. В. Нечаева, В. А. Потапов, Сб. Ионный обмен и хроматография, ч. 2, Воронежск. гос. ун-т, 1971, стр. 28.
9. Б. Н. Ласкорин, Е. Д. Федоров, Е. А. Каневский, А. И. Зорина, П. Г. Иоанисиани, И. Д. Грачева, Пласт. массы, 1971, № 6, 55; R. Komers, D. Tomanova, Chem. průmysl, 27, 559, 1971.
10. Т. К. Бруцкус, К. М. Салладзе, Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, Коллоидн. ж., 47, 353, 1973; E. Bortel, Przem. Chem., 46, 723, 1968; 47, 557, 1969.
11. Т. К. Бруцкус, Н. Б. Галицкая, М. А. Федюкова, И. Г. Стебенева, Высокомолек. соед., A16, 2831, 1974.

12. *K. M. Салладзе, A. B. Пашков, B. C. Титов*, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
 13. *C. Брунауэр*, Адсорбция газов и паров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1948; *C. Грег, K. Синг*, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970.
 14. *Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков*, Научное сообщение № 29, ВНИИ новых проблем производства строительных материалов на базе тонкого измельчения, Промстройиздат, 1957.
 15. *Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун*, Окислительно-восстановительные полимеры, «Химия», 1967.
 16. *M. M. Дубинин*, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935, стр. 397.
 17. *K. M. Салладзе, T. K. Бруцкус, Э. А. Уварова, М. А. Федцова*, Пласт. массы, 1971, № 2, 29.
 18. *A. A. Лурье*, Сорбенты и хроматографические носители, «Химия», 1972.
 19. *R. M. Wheaton, W. S. Bauman*, Industr. and Engng Chem., 43, 1088, 1951.
 20. *R. L. Gustafson, H. F. Fillius, R. Kunin*, Industr. and Engng Chem. Fund., 9, 221, 1970.
 21. *П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец*, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, «Эннатне», 1967, стр. 5.
 22. *E. Б. Тростянская*, Сб. Ионный обмен и его применение, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 11.
 23. *R. E. Anderson*, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 3, 85, 1964.
-