

Определенная с помощью описанного ранее [5] моста переменного тока эквивалентная электропроводность $3,2 \cdot 10^{-3}$ мольного бензольного раствора I, равная $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, остается без изменений при добавлении в раствор $3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л D₇ или D₈, но возрастает до $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ при добавлении такого же количества ТГФ.

Неэффективность D₇ и D₈ в качестве промотирующей добавки при анионной полимеризации Ф₃ и данные кондуктометрии, очевидно, свидетельствуют об отсутствии «краун-эффекта» силоксановых циклов D₇ и D₈ по отношению к катиону натрия. Вероятно, это объясняется понижением электронной плотности на кислородных атомах в циклосилоксанах по сравнению с органическими эфирами [6] из-за наличия в силоксановой связи $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения, а также непланарностью силоксанового цикла с числом силоксановых звеньев более трех [7].

Не исключено, что катионы щелочных металлов слабо сольватируются D₇ (или D₈), приблизительно в такой же мере, как кислородами растущей силоксановой цепи. Однако такого типа сольватация не может быть причиной более высокой скорости полимеризации этих циклосилоксанов по сравнению с D₃.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
7 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., 4, 1739, 1962.
2. К. Д. Педерсен, Х. К. Френсдорф, Успехи химии, 42, 492, 1973.
3. В. В. Пчелинцев, Ю. А. Южелевский, Пром-сть СК, 1975, № 10, 8.
4. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. Н. Федосеева, Высокомолек. соед., A12, 1585, 1970.
5. В. В. Пчелинцев, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Ж. прикл. химии, 46, 1842, 1973.
6. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Успехи химии, 1977 (в печати).
7. М. Г. Воронков, Ю. А. Южелевский, В. П. Милешкевич, Успехи химии, 44, 715, 1974.

УДК 541.(64+183.12)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАКРОСЕТЧАТЫХ ИЗОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

*М. В. Цилипомкина, А. А. Тагер, В. А. Даванков,
М. П. Цюрупа, Б. И. Лирова, Г. М. Колчина,
О. А. Жигунова*

В последние годы наметились пути синтеза так называемых макросетчатых изопористых полимерных структур, перспективных для использования в качестве высокопроницаемых носителей и сорбентов в разнообразных хроматографических процессах. Их синтез осуществляется путем спшивания растворенного ПС бифункциональными соединениями, образующими длинные вытянутые мостичные связи, равномерно распределенные по всему объему конечного геля [1]. Важным свойством полимеров является их высокая пористость, проявляющаяся, однако, в случае ненабухших продуктов лишь при достаточно высоком содержании поперечных мостиков [2].

В настоящей работе изучены параметры пористой структуры продуктов спшивания растворенного ПС (со средневязкостной молекулярной мас-

сой $M_v=3 \cdot 10^5$) *n*-ксилилендихлоридом (КДХ) иmonoхлордиметиловым эфиром (МХДЭ).

Реакцию спшивания проводили в среде дихлорэтана при 80° в присутствии SnCl_4 в течение 10 час. Степень спшивки полимеров варьировали в пределах 25–100%.

Для изучения параметров пористости использовали метод ртутной порометрии и метод плотностей [3, 4]. Ртутно-порометрические измерения проводили на поро- мерах высокого давления ПА-ЗМ [5] и низкого давления, сконструированных по си- стеме Сарахова [6]. На основании экспериментальных данных рассчитывали суммар-

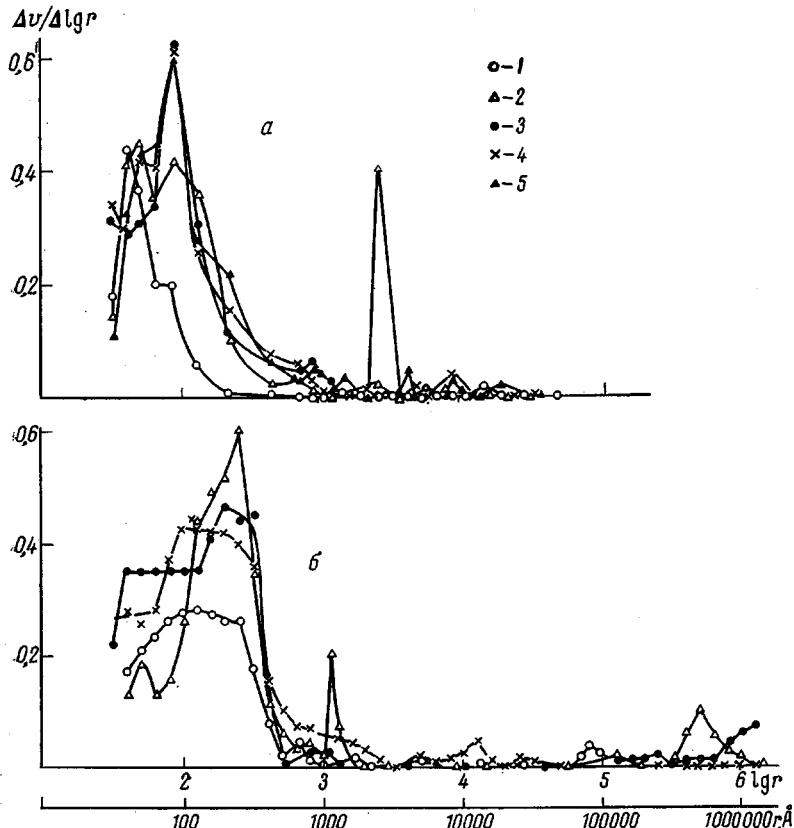


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для образцов полимера на основе МХДЭ (а) и КДХ (б). Здесь и на рис. 2 степень спшивки 25 (1), 43 (2), 66 (3), 80 (4) и 100% (5)

ный объем пор (W_0^{Hg}) и строили интегральные кривые распределения объема пор по радиусам. Путем графического дифференцирования последних получали диффе- ренциальные кривые распределения.

Метод плотностей был использован для определения максимального объема пор $W_0^{\text{макс}}$, теоретически доступного молекулам малых размеров [7]. С этой целью опре- деляли «кажущиеся» плотности ρ_k по ртути, используя дилатометрический способ, предложенный Плаченовым с сотр. [8]. Величину $W_0^{\text{макс}}$ рассчитывали по уравне- нию [7]

$$W_0^{\text{макс}} = 1/\rho_k - 1/\rho_{\text{ид. кр}}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{ид. кр}}=1,12$ – плотность идеального кристалла ПС, взятая из работы [9].

Ртутно-порометрические измерения и измерение плотностей проводили много- кратно, при этом наблюдали хорошую воспроизводимость результатов.

Плотность образцов макросетчатых изопористых структур меньше плотности блочного ПС ($1,05 \text{ г}/\text{см}^3$) и составляет $0,7$ – $0,9 \text{ г}/\text{см}^3$. С увеличе- нием степени спшивки полимеров от 25 до 100% плотность уменьшается,

а суммарный объем пор возрастает от 0,2 до 0,5 см³/г, что соответствует суммарному объему пор высокопористых активных углей [10]. Аналогичные закономерности наблюдали ранее для макропористых сополимеров стирола с дивинилбензолом [11]. Пористость обусловлена проведением синтеза пространственно-сплитых полимеров в среде индифферентных растворителей, после удаления которых в полимере остаются поры, причем

объем их при прочих равных условиях тем больше, чем жестче трехмерный каркас. Увеличение количества сшивющего агента уменьшает усадку трехмерной решетки в процессе испарения растворителя и, следовательно, приводит к продуктам большей пористости [12].

Из данных таблицы видно, что величина объема пор, определенная методом ртутной порометрии, несколько ниже максимального объема пустот в полимерах, что, очевидно, связано с наличием в них некоторого количества мелких пор, не доступных для ртути (с радиусами $r < 20-30 \text{ \AA}$).

Из кривых распределения, приведенных на рис. 1, следует, что в изученных полимерах независимо от типа кросс-агента и его количества основную долю составляют поры с $r = 30-300 \text{ \AA}$ и практически отсутствуют поры с $r > 1000 \text{ \AA}$. На основании этих данных можно сказать, что изученные полимеры относятся к классу сорбентов смешанного типа. Этот вывод следует также из результатов сорбционных исследований.

Определение параметров пористой структуры методом сорбции паров органических веществ для макросетчатых изопористых полимеров оказалось практически невозможным,

Рис. 2. Изотермы сорбции паров азота образцами на основе МХДЭ

так как они набухают во всех органических веществах. Даже в воде такие неполярные полимеры увеличивают свой объем почти в 2 раза [13]. Это лишило нас возможности использовать пары воды, метанола или гексана, которые обычно используют в качестве сорбатов для оценки структуры ПС [14]. Поэтому была сделана попытка применения низкотемпературной

Объем пор макросетчатых изопористых структур ПС

Сшивющий агент	Степень сшивки, %	$W_0^{\text{макс}}$	W_0^{Hg}	$W_0^{\text{N}_2}$
		см ³ /г		
КДХ	25	0,30	0,28	0,30
	43	0,41	0,42	—
	66	0,46	0,43	—
	80	0,48	0,44	—
МХДЭ	25	0,21	0,18	0,09
	43	0,36	0,25	0,46
	66	0,44	0,39	0,54
	80	0,51	0,41	0,64
	100	0,51	0,48	0,68

сорбции паров азота. Исследования проводили на установке, описанной ранее [15]. Из рис. 2 видно, что по виду изотерм сорбции изученные макросетчатые изопористые полимеры могут быть отнесены к сорбентам четвертого типа по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера [16].

На основании полученных изотерм были рассчитаны величины суммарного объема пор по уравнению

$$W_0^{N_2} = a_{\max} v, \quad (2)$$

где a_{\max} — максимальное количество миллимолов сорбированного вещества при $p/p_s=1$; v — объем одного миллимоля сорбата.

Из таблицы следует очень интересный факт, что суммарный объем пор, определенный по сорбции паров азота, больше максимального объема пор W_0^{\max} , а это, согласно [7], может быть только в том случае, когда сорбент набухает в парах сорбата.

Способность макросетчатых изопористых полимеров на основе ПС набухать даже в парах азота при очень низких температурах еще раз подчеркивает важную особенность их структуры — напряженность пространственной решетки, определяющую (совместно с поверхностной энергией системы) степень усадки геля при удалении из него растворителя, а также объем геля при заполнении его пор сорбатом [17]. Очевидно также, что расчет величин внутренней удельной поверхности таких полимеров методом Брунауэра — Эммета и Теллера [2, 13] приводит к завышенным результатам. Их можно, однако, интерпретировать таким образом, что макросетчатые изопористые полимеры при сорбции газов ведут себя так, как если бы они обладали внутренней поверхностью порядка $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа, Высокомолек. соед., **B15**, 463, 1973.
2. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа, Е. А. Панкратов, Ж. физ. химии, **48**, 2964, 1974.
3. А. В. Киселев, Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд-во МГУ, 1973.
4. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхимтехиздат, 1932.
5. Т. Г. Плаченов, Ж. прикл. химии, **28**, 245, 1955.
6. М. М. Дубинин, А. И. Сарахов, Г. А. Рябиков, Ж. физ. химии, **32**, 1404, 1958.
7. А. А. Тагер, А. А. Аскадский, М. В. Цилипоткина, Высокомолек. соед., **A17**, 1346, 1975.
8. Т. Г. Плаченов, Б. Р. Кейер, И. Н. Черниговский, Заводск. лаб., **36**, 117, 1970.
9. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
10. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Д. М. Романова, М. М. Дубинин, Докл. АН СССР, **144**, 602, 1962.
11. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, Е. И. Люстгарден, М. А. Печеникина, Высокомолек. соед., **A10**, 1065, 1968; **A13**, 2370, 1971.
12. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Л. В. Адамова, В. Потапов, Высокомолек. соед., **B16**, 187, 1974.
13. V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, M. P. Tsyrupa, J. Polymer Sci., C 47, 95, 1974.
14. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, **120**, 570, 1958; М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., **A12**, 1082, 1970.
15. М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Г. Пустобаева, Б. С. Петров, Высокомолек. соед., **4**, 1844, 1962.
16. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970.
17. V. A. Davankov, M. P. Tsyrupa, S. V. Rogozhin, Angew. Makromolek. Chem., **53**, 293, 1976.