

УДК 541.64:547.538.141

**СОРБЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ МАКРОСЕТЧАТЫМИ ИЗОПОРИСТЫМИ
ПОЛИМЕРАМИ СТИРОЛА И СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ
НА ИХ ОСНОВЕ**

*Марцинкевич Р. В., Цюрупа М. Н., Даванков В. А.,
Солдатов В. С.*

Обнаружено, что набухание макросетчатых изопористых полимеров стирола с высокой степенью сшивки практически не зависит от природы растворителя (за исключением воды). Часть поглощаемого растворителя заполняет пустоты в структуре полимера, вторая часть входит в плотные участки полимера, вызывая увеличение его объема. После сульфирования напряженность структуры исходного полимера, вызывающая его необычную способность набухать в слабо сольватирующих ПС растворителях, в значительной степени сохраняется. Сульфированные полимеры сильно набухают в неполярных растворителях, что создает хорошие предпосылки для их использования в неводных средах.

В работе [1] была описана необычайная способность макросетчатых изопористых полимеров стирола набухать (увеличивать свой объем) в любых растворителях — воде, полярных и неполярных органических жидкостях. Структурированные полимеры получали сшиванием ПС в растворе бис-хлорметильными производными бензола или дифенила по реакции Фриделя — Крафтса [2]. В процессе удаления растворителя из образовавшегося геля пространственная сетка полимера сжимается, что сопровождается возникновением в ней значительных напряжений. При наличии большого числа поперечных мостикии возрастающие напряжения сетки препятствуют достижению полимером состояния плотнейшей упаковки, так что между цепями полимера сохраняются пустоты. Напряженностью сетки высущенных полимеров объясняли [2, 3] и тот факт, что даже слабого взаимодействия с плохо сольватирующими ПС растворителями, такими, как вода, спирты, оказывается достаточно, чтобы объем полимера при контакте с ними увеличивался, и полимеры набухали в этих растворителях.

В настоящей работе изложены результаты дальнейшего изучения сорбционных свойств структурированных полимеров стирола, спицых *n*-ксилилендихлоридом (КДХ), и сульфокационитов на их основе (СКДХ).

Трехмерные полимеры стирола, спицые КДХ, и СКДХ получены в виде частиц неправильной формы по методике, описанной в работах [2, 4].

Объемное набухание полимеров определяли в градуированном цилиндре как отношение объема, занимаемого набухшим гелем, к объему исходного сухого продукта. Весовое набухание определяли методом центрифугирования (6000 об/мин в течение 20 мин).

Плотность полимеров оценивали в ртутном денситометре с погрешностью $\pm 0,05 \text{ г}/\text{см}^3$.

В табл. 1 приведены данные по набуханию гелей КДХ в различных растворителях. Набухание некоторых образцов этой серии (так же как и плотность полимеров) оказалось несколько отличным от величин, приведенных в работах [1, 5], что может быть вызвано различием в свойст-

вах этих партий гелей, а также различиями в методиках исследования гелей.

Набухание полимеров в сольватирующих растворителях — дихлорэтане, бензоле, толуоле — уменьшается с ростом степени сшивки; особенно резкое понижение наблюдается при малых значениях степени сшивки. Набухание во всех несольватирующих растворителях — воде, спиртах, гептане — возрастает с ростом сшивки, проходя во всех случаях через небольшой максимум при степени сшивки ~60%.

Интересен тот факт, что в изученном ряду объем растворителя (за исключением воды), поглощенного полимерами, практически не зависит

Таблица 1

Весовая набухаемость полимеров стирола, спищих КДХ

Растворитель	Весовая набухаемость (мл/г) при степени сшивки полимеров, %				
	11	25	43	66	100
Вода	0,05	0,10	0,30	0,80	0,84
Метанол	0,15	0,32	1,13	1,71	1,67
Этанол	0,10	0,29	1,15	1,86	1,77
Пропанол	0,11	0,26	1,43	1,99	1,78
Изоопропанол	0,07	0,15	1,23	1,83	1,76
Бутанол	0,08	0,22	1,52	2,00	1,79
Изобутанол	0,08	0,11	1,25	1,88	1,72
Гептан	0,16	0,58	1,70	2,00	1,81
Толуол	3,69	2,46	2,19	2,19	1,92
Дихлорэтан	3,33	2,32	2,22	2,19	1,92
Бензол	4,00	2,65	2,23	2,21	1,96

от его природы (при достаточно высоких степенях спищости полимеров) и составляет $1,99 \pm 0,22$ и $1,81 \pm 0,15$ мл/г для гелей со степенью сшивки 66 и 100% соответственно. Если по отдельности рассматривать группы сольватирующих ПС растворителей и несольватирующих, можно отметить, что внутри этих групп набухаемость колеблется в очень узких пределах. Для группы сольватирующих растворителей имеем значения $1,94 \pm 0,02$; $2,20 \pm 0,01$ и $2,21 \pm 0,02$ мл/г для гелей со степенью сшивки 100, 66 и 43%; для группы несольватирующих растворителей (за исключением воды) — $1,76 \pm 0,03$ и $1,90 \pm 0,09$ мл/г для сшивки 100 и 66% соответственно.

На основании этих результатов можно предположить, что набухание высокосетчатых полимеров стирола данного типа определяется в основном свойствами полимера, а не свойствами поглощаемого им растворителя. При набухании объем полимерной матрицы стремится к достижению какой-то оптимальной и вполне определенной для каждого образца величины.

Естественно, что для набухания энергия взаимодействия сегментов полимера с молекулами растворителя должна быть достаточно высока для преодоления сил межцепного взаимодействия в геле и межмолекулярных взаимодействий в жидкости. Факт набухания полимеров в средах, плохо сольватирующих цепи ПС, отражает низкую энергию межцепных взаимодействий в макросетчатых изопористых полимерах данного типа, обусловленную напряженностью их пространственной решетки (снимаемой при набухании). Пониженная величина набухаемости полимеров в воде по сравнению с другими несольватирующими растворителями является следствием сильного взаимодействия молекул воды между собой в жидкой фазе.

Взаимодействие полистирольных гелей с водой имеет некоторые особенности. При контакте с водой сухие частицы геля не смачиваются и плавают на ее поверхности. Центрифугированием и последующим высыпыванием определяли количество воды, поглощенной гелями в условиях

такого контакта с водой в течение 1, 3 и 5 суток. Оказалось, что даже пористыми образцами поглощается всего 0,01 г воды, причем эта величина лишь крайне медленно увеличивается со временем. Величины набухания в воде, приведенные в табл. 1, получены в условиях, когда полимер сначала погружали в этанол, а затем этанол вытесняли водой. Отдельными опытами на полимерах, спищих *n*-ксилиленхлоридом, 4,4'-бис-хлорметилдифенилом или монохлордиметиловым эфиром, было установлено, что в качестве растворителя-предшественника можно использовать метанол, ацетон, диоксан или любой другой смешивающийся с водой растворитель. Несмотря на то что набухаемость полимеров в этих средах может быть существенно различной, конечное количество удерживаемой полимером воды всегда остается постоянным. В силу этого мы рассматриваем данное количество поглощенной воды как величину равновесной набухаемости полимеров.

Проведенные исследования показали, что макросетчатые изопористые полимеры стирола нельзя рассматривать как мелкопористые адсорбенты жесткой структуры. Величины удельного объема пор и удельной поверхности, рассчитанные с помощью теории Брунауэра — Эмметта — Теллера, оказались зависимыми от типа адсорбата и температуры, что свидетельствует о сильном изменении свойств сорбента под влиянием адсорбата. В связи с этим представляло интерес определить объем полостей в структуре геля, не пользуясь данными по сорбции. На рисунке представлена зависимость определенной в ртутном денситометре плотности гелей от их сетчатости. Видно, что структурирование вначале несколько увеличивает плотность полимеров по сравнению с линейным ПС ($d=1,04 \text{ г}/\text{см}^3$), а затем способствует резкому уменьшению плотности. Предполагая, что гель построен из участков, имеющих плотность ПС $1,04 \text{ г}/\text{см}^3$, и пустот, был найден удельный объем последних w_0^* (табл. 2). Значения w_0 рассчитаны из предположения, что плотность участков, занятых полимером, равна максимальному значению на кривой ($1,12 \text{ г}/\text{см}^3$).

Принимая, что поглощение растворителей пористым полимером заключается в заполнении полостей, происходящем без изменения объема,



Зависимость кажущейся плотности полимеров, спищих КДХ, от степени сшивки

Таблица 2
Свойства полимеров, спищих КДХ

Степень сшивки, %	Насыпной вес, г/мл	$d_{\text{каж}}, \text{г}/\text{см}^3$	w_0	w_0^*
			см ³ /г	см ³ /г
11	0,51	1,07	0	—
25	0,57	1,12	0,05	—
43	0,54	0,87	0,27	0,17
66	0,48	0,84	0,31	0,22
100	0,46	0,77	0,42	0,33

и в увеличении объема за счет раздвижения полимерных цепей в плотных участках гелей, можно рассчитать объемное набухание образцов из весового (при этом предполагается, что плотность растворителя в полимере не отличается от плотности жидкости).

Таблица 3

Значения объемной набухаемости полимеров, сшитых КДХ

Растворитель	Значения объемной набухаемости при степени сшивки, % *														
	11			25			43			66			100		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Вода	—	1,01	—	1,20	1,05	—	1,20	1,03	1,10	1,35	1,41	1,48	1,30	1,32	1,39
Метанол	1,10	1,16	—	1,20	1,29	—	1,75	1,75	1,84	2,15	2,17	2,25	1,85	1,96	2,00
Этанол	1,10	1,11	—	1,20	1,26	—	1,80	1,77	1,86	2,20	2,30	2,37	1,90	2,03	2,10
Толуол	4,80	5,14	—	3,45	3,59	—	3,35	2,68	2,77	3,10	2,58	2,65	2,45	2,15	2,22
Гептан	1,10	1,18	—	1,50	1,56	—	2,30	2,25	2,34	2,60	2,42	2,50	2,25	2,07	2,13

* 1 — экспериментальные значения g_V ; 2—3 — рассчитанные значения g_V для объема пустот w_0 и w_0^* соответственно.

Таблица 4

Весовая набухаемость ионитов СКДХ

Растворитель	Весовая набухаемость ионитов СКДХ при степени сшивки и обменной емкости				
	11%, 5,07 мг-экв/г	25%, 4,98 мг-экв/г	43%, 4,86 мг-экв/г	66%, 4,56 мг-экв/г	100%, 4,32 мг-экв/г
Вода	7,20	3,30	2,23	1,85	1,56
Этанол	5,58	3,04	2,12	1,85	1,47
Бензол	0,45	0,49	0,69	0,85	1,14
Гептан	0,67	0,73	0,94	1,11	1,32
Дихлорэтан	0,40	0,45	0,72	0,88	1,28

Объемное набухание g_V рассчитывали из веса сорбированного растворителя по формуле

$$g_V = \frac{V_0 + \frac{P}{d} - w_0}{V_0},$$

где V_0 — объем 1 г ненабухшего геля, P — вес поглощенного растворителя, d — его плотность, w_0 — удельный объем пустот.

Величины g_V были рассчитаны для двух вариантов объемов пустот w_0 и w_0^* . Они сопоставлены с экспериментальными величинами объемной набухаемости в табл. 3, откуда следует удовлетворительное совпадение результатов расчета с экспериментом. Лишь в случае толуола эксперимент дает завышенные результаты, так как набухшие в толуоле частицы полимера плохо упаковываются в мерном цилиндре.

В табл. 4 представлены данные по сорбции растворителей сульфокатионитами на основе макросетчатых изопористых полимеров стирола. Из них видно, что иониты сохраняют свойство исходных гелей поглощать несольватирующие растворители, однако имеются и существенные отличия. Прежде всего набухание катионитов оказывается разным для различных растворителей. Наибольшие величины наблюдаются для воды; значения для этанола практически совпадают с ними, кроме ионитов низкой степени сетчатости. Величины набухания в неполярных растворителях значительно ниже. Среди них наибольшие величины наблюдаются для гептана, что, вероятно, обусловлено наименьшей энергией взаимодействия его молекул между собой.

Для трех исследованных слабо сольватирующих растворителей средние величины набухания катионитов составляют $1,25 \pm 0,07$ и $0,95 \pm$

$\pm 0,11 \text{ ml/g}$ для образцов со степенью сшивки 100 и 66% соответственно. Если с учетом количества введенных сульфогрупп пересчитать эти величины на 1 г полистирольной матрицы, то получаются величины того же порядка, что и набухаемость исходных полистирольных гелей в плохо сольватирующих полистирол растворителях. Приведенные данные показывают, что и после сульфирования в полимерах остается значительное количество полостей, способных заполняться несольватирующими растворителями, а трехмерная сетка плотных участков полимеров продолжает оставаться напряженной, склонной к увеличению своего объема в присутствии жидкой фазы. Эти свойства ионитов на основе макросетчатых изопористых полимеров стирола открывают хорошие перспективы для их использования в неводных средах, так как поглощение растворителя плотными участками структуры делает доступным для ионного обмена все количество активных центров полимера.

Институт общей и неорганической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1977

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа, Е. А. Панкратов, Ж. физ. химии, 48, 2964, 1974.
2. V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, M. P. Tsyurupa, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 47, 95, 1974.
3. V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, S. V. Rogozhin, Angew. Makromolek. Chem. 53, 19, 1976.
4. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа, Бельг. пат. 756082, 1970; Chem. Abstrs, 75, 6841, 1971.
5. М. В. Чилипогкина, А. А. Тагер, В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, Б. И. Лирова, Г. М. Колчина, О. А. Жигунова, Высокомолек. соед., Б19, 874, 1976.

SORPTION OF SOLVENTS BY MACRORETICULAR ISOPOROUS STYRENE POLYMERS AND SULFOCATIONITES ON THEIR BASIS

Martstinkovich R. V., Tsyurupa M. P., Davankov V. A., Soldatov V. S.

Summary

It has been found that the swelling of macroreticular isoporous styrene polymers with a high degree of cross-linking is practically independent of the solvent nature (except water). Part of adsorbed solvent fills the voids in the polymer structure, another part penetrates into dense portions of polymer, increasing its volume. After sulfonation the stressed state of the starting polymer structure, responsible for its unusual swelling capacity in solvents which solvate polystyrene slightly, is retained to a considerable degree. Sulfonated polymers swell strongly in nonpolar solvents, which makes them suitable for use in nonaqueous media.
