

$$W(x) = \begin{cases} \beta/\alpha & 0 \leq x \leq \frac{\alpha}{\beta} \\ 0 & x > \frac{\alpha}{\beta} \end{cases} \quad (9a)$$

Функция (9а) соответствует равновероятному распределению размеров кристаллитов.

При равновероятном распределении средний размер кристаллита и дисперсия перестают быть независимыми величинами. Следовательно, это распределение может быть описано при помощи одного параметра, например $\langle x \rangle$.

$$W(x) = \begin{cases} \frac{1}{2\langle x \rangle} & 0 < x < 2\langle x \rangle \\ 0 & x > 2\langle x \rangle \end{cases}$$

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
10 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физикохимии полимеров, «Химия», 1967, стр. 331.
2. Г. П. Андрианова, Физикохимия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 238.
3. И. И. Перепечко, Введение в физику полимеров, «Химия», 1978, стр. 310.
4. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Надмолекулярная структура полимеров, «Химия», 1977, стр. 230.
5. А. Гилье, Рентгенография кристаллов, Госуд. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
6. М. Б. Константинопольская, М. Б. Чижмаков, А. Е. Чалых, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев, Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума «Методы подготовки сложных объектов и анализа электронно-микроскопических изображений», Петрозаводск, 1976, стр. 147.

УДК 541.64:547.538.141

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАКРОСЕТЧАТЫХ ИЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

Даванков В. А., Волынская А. В., Цюрупа М. П.

Сшивание линейных цепей ПС бифункциональными соединениями в среде органического растворителя приводит к образованию гидрофобных трехмерных структур, которые обладают высокой пористостью и способностью набухать в любых средах, включая воду [1]. В данной работе исследована сорбция иода и органических красителей различного молекулярного веса из водных и неводных растворов макросетчатыми изопористыми полимерами стирола. Полимеры были получены введением $-CH_2$ -мостиков между фенильными радикалами растворенного в дихлорэтане ПС при помощиmonoхлордиметилового эфира в присутствии хлорного олова [2].

Степень сшивания полимеров, рассчитанную из соотношения исходных реагентов согласно работе [3], варьировали от 5 до 100%. Сорбцию указанных соединений изучали колориметрическим методом при комнатной температуре как при непосредственном контакте сухого полимера с раствором адсорбата, так и на полимерах, предварительно переведенных в набухшее в воде состояние. В последнем случае по-

лимеры подвергали набуханию в метаноле или диоксане, которые затем тщательно отмывали водой.

Макросетчатые изопористые полимеры со степенью сшивания ниже 25% не проявляют заметной сорбционной активности, так как они не обладают истинной пористостью и крайне незначительно набухают в воде. С увеличением степени сшивания от 25 до 100% пористость полимеров возрастает, одновременно увеличивается сорбция иода и родамина С ($M=783$) из воды сухими полимерами, достигая величин 0,27 и 0,45 г/г соответственно (рис. 1). Другой краситель, метиленовый синий ($M=284$),

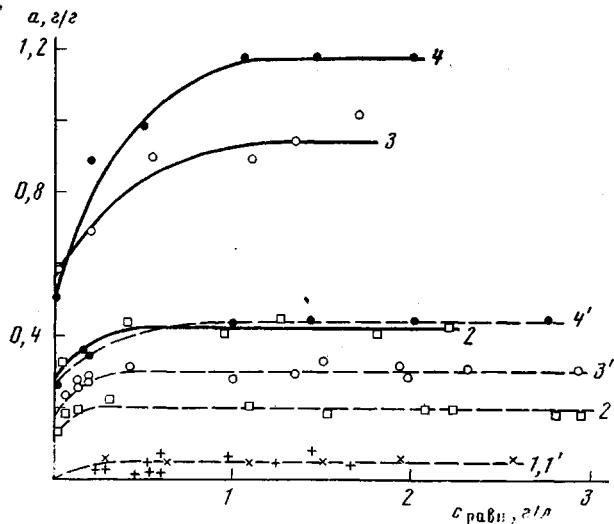


Рис. 1. Изотермы сорбции родамина С ненабухшими (1'-4') и набухшими (1-4) макросетчатыми изопористыми полимерами со степенью сшивания 25 (1, 1'), 43 (2, 2'), 66 (3, 3') и 100% (4, 4')

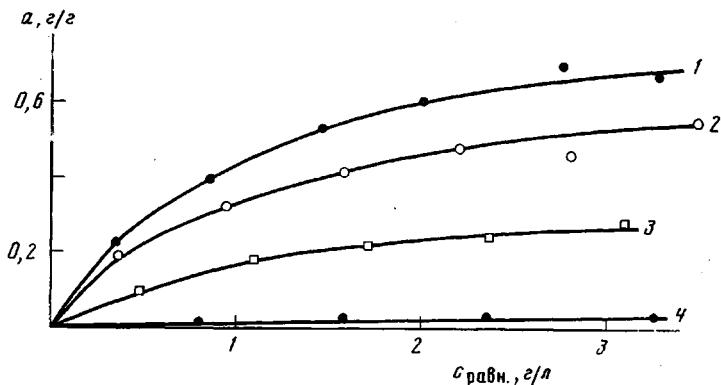


Рис. 2. Изотермы сорбции металлокомплексного коричневого набухшими (1-3) и ненабухшими (4) макросетчатыми изопористыми полимерами со степенью сшивания 100 (1, 4), 66 (2) и 43% (3)

хотя и обладает меньшими размерами молекулы, чем родамин С, поглощается в количестве 0,2 г/г лишь полимером, содержащим 100% поперечных мостиков. Как известно, молекулы метиленового синего в водных растворах могут быть ассоциированы [4]. По-видимому, только в сильно сплетом образце имеется некоторое количество достаточно крупных пор, доступных ассоциатам этого красителя. В этих порах возможна сорбция и

больших молекул металлокомплексного коричневого, молекулярная масса которого равна 1277 (рис. 2). Ненабухшие образцы с меньшим содержанием спивок не поглощают это вещество.

Следует отметить, что процесс сорбции красителей сухими полимерами характеризуется очень большим временем достижения равновесия (более 30 суток) и наличием индукционного периода, в течение которого сорбция либо отсутствует, либо ничтожно мала. Эти особенности процесса сорбции в общем случае могут быть объяснены как малыми размерами пор ненабухшего полимера по сравнению с размерами сорбата, так и плохой смачиваемостью поверхности полимера раствором сорбата. Характерно, что конечная величина содержания воды в полимере при такой постановке эксперимента остается меньше суммарного объема пор полимера и тем более величины равновесного водопоглощения.

Картина существенно меняется, если сорбцию красителей проводить на полимерах, предварительно переведенных в набухшее в воде состояние. В этом случае равновесие сорбции достигается уже за 8–10 час., а сорбционная активность полимеров резко возрастает, причем так же, как и на сухих образцах, она увеличивается с ростом степени спшивания полимеров. Наиболее набухающие в воде структуры со степенью спшивания 100% поглощают уже 0,7 г/г металлокомплексного коричневого (рис. 2), а сорбция родамина С увеличивается до 1,2 г/г (рис. 1).

В противоположность высокой сорбционной емкости по отношению к водным растворам красителей ни один из макросетчатых изопористых полимеров не поглощает родамин С из метанола или судан II из толуола. Сорбция иода из толуола и судана II из циклогексана ничтожно мала и не превышает 0,05–0,07 г сорбата на 1 г сорбента. Более того, органические растворители легко десорбируют красители, поглощенные из водных растворов. В то же время водой красители практически не вымываются.

Набухшие в воде сильно спитые макросетчатые изопористые полимеры обладают высокой сорбционной емкостью не только по отношению к низкомолекулярным соединениям, но и к полимерам. Как оказалось, при хроматографировании декстранов с $M=8 \cdot 10^4$ и полистиленгликолов с $M=4 \cdot 10^6$ объемы их удерживания в воде (и даже в 50%-ном этиловом спирте) на полимере со 100%-ной спивкой в несколько раз превышают объем колонки с сорбентом. Высокомолекулярный полиэтиленгликоль, естественно, не проникает в поры полимера, но удерживается, по-видимому, поверхностью частиц.

Таким образом, сорбция красителей, как и изученная ранее [5] сорбция масляной, валериановой, бензойной кислот и фенола, приводят к выводу о том, что макросетчатые изопористые полимеры стирола являются высокоемкими сорбентами для поглощения разнообразных органических соединений из водных растворов. В этом отношении они зачастую значительно превосходят такие известные сорбенты, как Амберлит ХАД-2, и могут найти применение в процессах обращенно-фазной хроматографии и для очистки сточных вод от органических примесей.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа, Е. А. Панкратов, Ж. физ. химии, 48, 2964, 1974.
2. V. A. Davankov, M. P. Tsyrupa, S. V. Rogozhin, Angew. Makromolek. Chem., 53, 19, 1976.
3. V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, M. P. Tsyrupa, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 47, 95, 1974.
4. И. М. Коган, Химия красителей, Госхимиздат, 1956, стр. 66.
5. И. Ф. Хирсанова, В. С. Солдатов, А. И. Покровская, М. П. Цюрупа, В. А. Даванков, Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по колloidной химии и физико-химической механике, секции А-Д, «Наука и техника», 1977, стр. 27.