

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА МАКРОСЕТЧАТЫХ ИЗОПОРИСТЫХ  
ПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА**

*Цюрупа М. П., Панкратов Е. А., Даванков В. А.*

В предыдущих сообщениях [1, 2] были описаны физико-химические свойства макросетчатых изопористых полистирольных сеток, полученных введением метиленовых мостиков между фенильными группами полистирольных цепей в среде дихлорэтана (ДХЭ), который является для исходного полистирола термодинамически хорошим растворителем. В настоящем сообщении обсуждаются свойства полимеров, структурированных в растворе циклогексана (ЦГ). В качестве сшивывающего агента в обоих случаях был использован монохлордиметиловый эфир, а в качестве катализатора реакции Фриделя — Крафтса — хлорное олово.

Как известно, циклогексан при 35° является тета-растворителем полистирола. Представляло интерес получить трехмерные сетки в тета-условиях, разграничитывающих области существования истинного раствора и двухфазной системы. К сожалению, при 35° реакция монохлордиметилового эфира с полистиролом протекает крайне медленно и не завершается в приемлемое время. С повышением температуры до 60° скорость реакции увеличивается, однако, возрастает и сродство ЦГ к полистиролу [3]. Все же при 60° ЦГ является для полистирола худшим растворителем, чем ДХЭ при 80° (температуре синтеза гелей). Об этом свидетельствуют величины характеристической вязкости растворов исходного полистирола ( $\bar{M}_n = 300\,000$ ), которые составляют 0,5 дл/г для раствора в ЦГ при 60° и 0,69 дл/г для раствора в ДХЭ при 80°.

Нагревание раствора компонентов реакции в ЦГ при 60° в течение 11 час приводит к получению трехмерных продуктов, которые при степенях сшивания 40—100% содержат до 2% непрореагированного хлора. В отличие от структур, полученных в ДХЭ, полимеры, синтезированные в ЦГ, сильно окрашены и непрозрачны.

В таблице приведены параметры пористой структуры полимеров, полученных в обоих растворителях (все образцы получены при одинаковой

**Параметры пористой структуры макросетчатых изопористых полимеров**

Степень сшивания, %	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$		$W, \text{см}^3/\text{г}$		$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	
	ЦГ	ДХЭ	ЦГ	ДХЭ [2]	ЦГ	ДХЭ [2]
11	0	0	—	—	—	—
18	120	0	0,37	—	0,79	—
25	330	240	0,51	0,21	0,71	0,91
43	480	640	0,51	0,36	0,71	0,80
66	670	1000	0,62	0,44	0,66	0,75
100	990	990	0,69	0,51	0,63	0,71

концентрации полистирола в исходном растворе реагентов, равной 11 об. %). Внутренняя удельная поверхность  $S_{уд}$  полимеров была определена низкотемпературной сорбцией аргона из его смеси с гелием, кажущаяся плотность  $\rho$  измерена при помощи ртутного денситометра, суммарный объем пор  $W$  рассчитан из плотности по методике работы [2].

С увеличением числа поперечных мостиков суммарный объем пор и внутренняя поверхность макросетчатых изопористых полимеров возрастают. Обращает на себя внимание тот факт, что полимеры, синтезирован-

ные в ЦГ, более пористые:  $S_{yd}$  проявляется при меньшей степени сшивания, а значения  $W$  существенно выше, чем у образцов, полученных в ДХЭ. В этом отношении наблюдается аналогия с получаемыми методом полимеризации макропористыми полистирольными структурами, которые легче образуются при повышенном содержании сшивателя и в присутствии осадителей полистирола [4–6]. (Эта аналогия не является очевидной, так как между макропористыми структурами и рассматриваемыми в настоящей статье макросетчатыми изопористыми структурами имеются

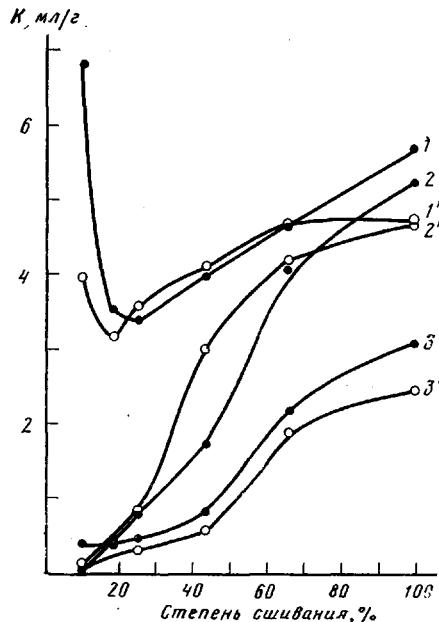


Рис. 1. Зависимость определенной весом методом степени набухания  $K$  полимеров, полученных в ЦГ (1–3) и ДХЭ (1'–3') от степени их сшивания. 1, 1' – толуол, 2, 2' – метанол, 3, 3' – вода

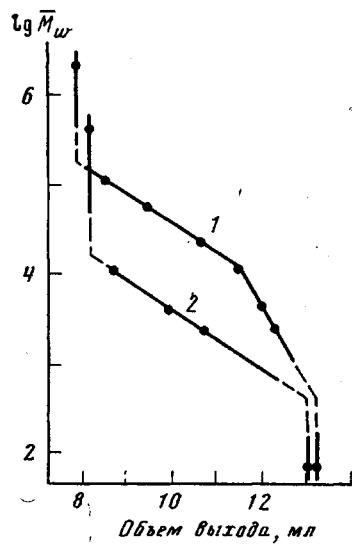


Рис. 2. Зависимость объема вытеснения хлороформом узких полистирольных фракций от их молекуларного веса на полимерах со 100%-ной степенью сшивания, полученных в ЦГ (1) и ДХЭ (2)

принципиальные различия в механизме формирования трехмерной сетки, в характере укладки полимерных цепей и в ряде важнейших свойств.)

Подобно макросетчатым изопористым полимерам, полученным в хорошем растворителе (и в противоположность макропористым полимерам), структуры, синтезированные в ЦГ, обладают способностью набухать в практически любых средах независимо от сродства полимера и растворителя. На рис. 1 приведены зависимости найденных весовым методом коэффициентов набухания макросетчатых полимеров в различных растворителях от степени их сшивания. Полимеры поглощают большое количество толуола, который хорошо сольватирует полистирольные цепи, причем с увеличением степени сшивания величины коэффициентов набухания проходят через отчетливо выраженный минимум.

Набухание макросетчатых изопористых полимеров в несольватирующих полистирол средах минимально у слабо спищих образцов, но с увеличением числа поперечных мостиков оно резко возрастает. Структуры со 100%-ной степенью сшивания поглощают метанол почти в той же степени, что и толуол. Степень набухания полимеров в воде ниже, чем в метаноле, но все же составляет значительную величину — 2,5–3 мл/г. Способность макросетчатых изопористых полимеров набухать в несольватирующих полистирол средах вызвана наличием в сетке сухих полимеров значительных внутренних напряжений, которые возникают при удалении

растворителя из набухшего сильно сшитого геля, образованного в присутствии большого количества растворителя [7].

Исследование пористой структуры макросетчатых полимеров при помощи ГПХ показало, что сильно сшитые продукты, полученные в ДХЭ, не имеют крупных пор. Как видно из рис. 2, полистирол, обладающий молекулярной массой 10 500 (и диаметром клубка в хлороформе 51 Å), уже практически не проникает в полимер, набухший в этом растворителе. В структуре полимера, полученного в ЦГ, кроме таких же пор малого размера имеются еще и более крупные поры, доступные полистиролу с молекулярной массой  $10^5$  (и размером макромолекулярного клубка вплоть до 250 Å). Таким образом, макросетчатые изопористые полимеры, полученные в ЦГ, характеризуются более высокой пористостью как в сухом, так и в набухшем состоянии, а четкий излом линейной зависимости объема удерживания полистирольных стандартов от логарифма их  $\bar{M}_w$  (рис. 2) указывает на бимодальное распределение пор по размерам.

В исследуемом нами процессе образования трехмерных сеток сшивающие мостики как бы закрепляют структуру исходного раствора полимера. Из литературных данных известно, что в концентрированных растворах полимеров могут сохраняться индивидуальные макромолекулярные клубки, объемы которых лишь частично перекрываются друг с другом [8].

В худшем растворителе (циклогексане) плотность макромолекулярных клубков выше, чем в хорошем растворителе (дихлорэтане). Следовательно, при равной объемной концентрации полимера степень перекрывания клубков в ЦГ должна быть ниже, чем в ДХЭ. А это может приводить к появлению в структуре конечного сшитого полимера полостей, по-видимому, соответствующих межмолекулярным пространствам, которые в условиях ГПХ доступны полистиролу достаточно высокой молекулярной массы, а в случае высушенных продуктов обусловливают их непрозрачность и раннее появление пористости.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 X 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. P. Tsuigura, A. I. Andreeva, V. A. Davankov, Angew. Makromolec. Chem., 70, 179, 1978.
2. М. В. Цилипогтина, А. А. Тагер, В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, Б. И. Лирова, Г. М. Колчина, О. А. Жигунова, Высокомолек. соед., B19, 874, 1976.
3. С. Р. Рафиков, В. П. Будгов, Ю. Б. Монаков, Введение в физикохимию растворов полимеров, «Наука», 1978, стр. 57.
4. K. A. Kun, R. Kilin, J. Polymer Sci., B2, 587, 1964.
5. J. A. Mikes, Ion exchange in the process industries, London, 1969, p. 16.
6. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978, стр. 492.
7. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа, Е. А. Панкратов, Ж. физ. химии, 48, 2964, 1974.
8. B. Vollmert, H. Stutz, Angew. Makromolec. Chem., 20, 71, 1971.