

УДК 541.64:536.7:542.61

**ТЕПЛОТА СМАЧИВАНИЯ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА
СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

*Григорьева В. А., Бокина О. Г., Царик Л. Я.,
Батурина С. М.*

Измерены теплоты смачивания различными растворителями пористых сополимеров моновинилового мономера с дивиниловым. Показано, что теплоты смачивания могут служить характеристикой качества растворителя как порообразователя при синтезе сетчатых пористых полимеров.

Известно [1–3], что сополимеры с развитой пористой структурой получают радикальной сополимеризацией моновинилового мономера с дивиниловым в присутствии плохих растворителей или смеси плохого растворителя с хорошим по отношению к данной системе. Поэтому одним из важных вопросов при синтезе пористых сополимеров является выбор растворителя, ответственного за образование пористой структуры. В большом числе работ [1, 3, 4], посвященных изучению влияния средства растворителя к образующемуся сополимеру на его пористость, не приводится единого критерия порообразующей способности растворителя. Исследователи при выборе порообразователей используют ряд характеристик растворителей: константу Хагганса [1, 3, 5], разность химических потенциалов [1, 3], второй вириальный коэффициент [1, 3], осадительную способность растворителей, под которой понимают способность высаживать полимер из раствора [3]. Эти методы определения характеристик термодинамического средства растворителя к сетчатому полимеру чрезвычайно трудоемки.

В настоящей работе для оценки термодинамического средства растворителей по отношению к пористым сополимерам сделана попытка использовать значения теплот смачивания сополимеров растворителями. Известно [6], что теплота смачивания, выделяющаяся в результате изменения термодинамического состояния полимера при контакте с растворителем, для рассматриваемой системы, включающей только конденсированные фазы, непосредственно соответствует изменению свободной энергии, так как вклад изменения энтропийной составляющей в этом случае невелик. Следовательно, по величинам теплот смачивания можно судить о взаимодействии растворителя с полимером, т. е. использовать теплоты смачивания как меру качества растворителя по отношению к полимеру.

Объектами исследования служили пористые сополимеры, полученные радикальной сусpenзионной сополимеризацией дивиниловых эфиров гидрохинона (ДВЭГ) и диэтиленгликоля (ДВЭД) с акрилонитрилом (АН), стиролом и метилметакрилатом (ММА) в присутствии ДМФ, дихлорэтана (ДХЭ), изоамилового спирта (ИАС), ионана в качестве растворителей. Синтез сополимеров описан в работе [7]. Для сополимеров были определены значения удельной поверхности S_{ud} методом тепловой десорбции аргона [8], общий объем пор V_0 и эффективный радиус их r методом ртутной порометрии [9]. Теплоты смачивания измеряли для тех растворителей, которые использовали для синтеза сополимеров. Очистку и осушку растворителей проводили по обычным методикам [10].

Теплоты смачивания пористых полимеров растворителями измеряли микрокалориметром типа Кальве [11] при 299 К. Объем реакционного сосуда составлял 15 см³. На рис. 1 представлен общий вид реакционного сосуда в сборе. В стеклянную ампулу помещали навеску полимера, измеряли свободный объем ампулы на вакуумной установке, снабженной ртутным манометром и емкостью известного объема, обезгаживали полимер и ампулу отпаивали; растворитель заливали в незапаянную часть ампулы над тонкой перегородкой. Подготовленную таким образом ампулу помещали в реакционный сосуд с разобщающим устройством [12] и всю конструкцию

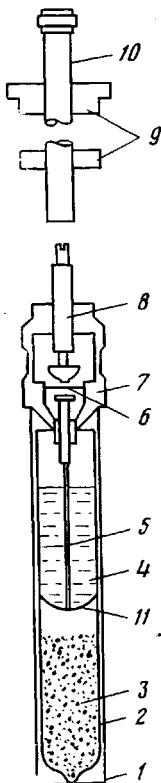


Рис. 1

Рис. 1. Общий вид реакционного сосуда в сборе:
1 – металлическая ампула,
2 – стеклянная ампула с
легко разбиваемой перегородкой 11,
3 – пористый со-
полимер, 4 – растворитель,
5 – боек, 6 – эластичная
мембрана, 7 – корпус, 8 –
шток, 9 – теплоизоляцион-
ные муфты, 10 – стержень

Рис. 2. Зависимости q от
 pV для различных раство-
рителей: 1 – ДМФ, 2 – ИАС,
3 – нонан, 4 – ДХЭ

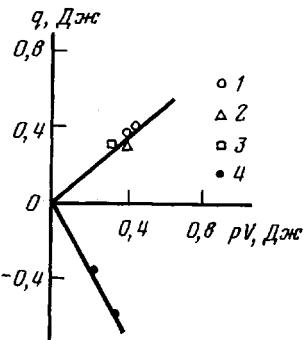


Рис. 2

в сборе помещали в калориметр. После терmostатирования разбивали тонкую перегородку, за счет перепада давления в ампуле происходило мгновенное смачивание полимера растворителем. Выделившуюся теплоту фиксировали на самописце. При измерении теплот смачивания необходимо учитывать теплоту, выделившуюся при разрушении тонкой перегородки в стеклянной ампуле и при истечении растворителя в нижнюю половину ампулы. Как было показано в работе [13], эта теплота q может быть рассчитана как $q = \alpha pV$, где α – коэффициент пропорциональности, p – атмосферное давление, V – свободный объем ампулы. На рис. 2 приведены зависимости q от pV для растворителей, использовавшихся для измерения теплот смачивания полимеров. Наблюданная теплота $q_{\text{эксп}}$ складывается, таким образом, из двух величин – собственно теплоты смачивания $q_{\text{см}}$ и теплоты q , зависящей от объема ампулы, атмосферного давления и растворителя: $q_{\text{эксп}} = q_{\text{см}} + q$.

Результаты измерения теплот смачивания изученных сополимеров приведены в табл. 1. Из полученных данных видно, что растворители можно расположить согласно уменьшению их сольватирующей способности по отношению ко всем изученным сополимерам в следующий ряд: ДМФ > ДХЭ > ИАС > нонан. Сопоставляя полученные результаты, можно предположить, что ИАС и нонан будут лучшими порообразователями для данных полимерных систем, чем ДХЭ и ДМФ.

Влияние природы растворителя на пористую структуру сополимеров было подробно изучено на системе ДВЭГ – АН. В табл. 2 приведены условия синтеза и свойства пористых сополимеров ДВЭГ – АН, полученных в разных растворителях. Действительно, в присутствии ИАС и нонана получаются сополимеры с высокой пористостью. Сополимеры ДВЭГ – АН, полученные в ИАС, характеризуются большой удельной поверхностью (до $50 \text{ м}^2/\text{г}$) и довольно однородным распределением пор по размерам (рис. 3, кривая 1). Основной вклад в структуру этого сополимера вносят переходные поры размером от 1,5 до 200 нм. Сополимеры, полученные в присутствии нонана, имеют меньшую удельную поверхность и очень большой объем пор ($1,5\text{--}3 \text{ см}^3/\text{г}$). Для этих сополимеров свойственно широкое

Таблица 1

Теплоты смачивания пористых сополимеров растворителями

Раство- ритель	Навеска раство- рителя, г	Объем ампулы, см ³	Навеска полимера, г	$q_{\text{эксп}}$	q	$q_{\text{см}}$	$Q_{\text{см}},$ Дж/г	$Q_{\text{см}},$ Дж/м ²	
				Дж					
Сополимер ДВЭГ – АН, $S_{\text{уд}} = 53 \text{ м}^2/\text{г}$									
ДМФ	2,8748	3,5	0,1771	14,04	0,34	13,70	77,4	1,4	
	2,3191	4,2	0,0865	6,92	0,41	6,51	75,2	1,4	
ДХЭ	3,5818	3,8	0,0967	5,52	0,62	4,90	50,7	0,9	
	3,7540	3,1	0,0750	4,44	0,50	3,94	52,5	1,0	
ИАС	3,2015	3,4	0,1652	1,78	0,29	1,49	9,0	0,2	
	1,9042	3,3	0,1280	1,10	0,34	0,76	5,9	0,1	
Сополимер ДВЭГ – АН – стирол, $S_{\text{уд}} = 3,7 \text{ м}^2/\text{г}$									
ДМФ	2,8896	3,9	0,7182	31,55	0,38	31,17	43,4	11,7	
	2,4528	3,1	0,1010	4,45	0,37	4,08	40,3	10,9	
ИАС	1,7803	3,7	0,5104	1,34	0,36	0,98	1,9	0,5	
	2,0461	3,4	0,5588	0,51	0,35	0,16	0,3	0,1	
Сополимер ДВЭД – АН – стирол, $S_{\text{уд}} = 0,2 \text{ м}^2/\text{г}$									
ДМФ	2,4528	3,1	0,5773	20,09	0,31	19,78	34,3	171,5	
	2,5823	2,8	0,7756	0,77	0,23	0,54	0,7	3,5	
Нонан	2,0937	2,5	0,7071	0,31	0,26	0,06	0,1	0,5	
Сополимер ДВЭГ – ММА, $S_{\text{уд}} = 0,2 \text{ м}^2/\text{г}$									
ДМФ	2,4439	3,3	0,5713	10,05	0,33	9,72	17,0	85,0	
	2,8585	3,9	0,4257	0,38	0,33	0,06	0,1	0,5	
Нонан	2,1237	3,5	0,4653	0,41	0,36	0,05	0,1	0,5	
Сополимер ДВЭД – ММА, $S_{\text{уд}} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$									
ДМФ	2,6739	4,1	0,3230	7,63	0,40	7,23	22,4	55,9	
	2,4616	4,4	0,3694	0,40	0,37	0,03	0,1	0,2	
Нонан	2,2865	3,7	0,4711	0,38	0,38	0	0	0	

Таблица 2

Характеристики пористых сополимеров ДВЭГ – АН *

Содержание ДВЭГ, мол. %		Порообразователь **	$S_{\text{уд}},$ м ² /г	W_0 , см ³ /г
в исходной смеси	в сополимере			
15	18,6	ИАС (30)	61	0,53
15	26,4	ИАС (60)	49	1,27
20	22,8	ИАС (30)	47	0,48
10	22,4	Нонан (100)	17,7	3,1
20	20,8	Нонан (60)	10	1,5
15	20,4	ДХЭ (60)	0,5	0,1
15	26,9	ДМФ (60)	0,2	0,1

* Условия синтеза: соотношение фаз мономеры : вода 1 : 2; 1 вес.% стабилизатора и инициатора перекиси бензоила; время реакции 9 ч; 333—353 К.

** Цифры в скобках — содержание порообразователя в вес.% от мономерной смеси.

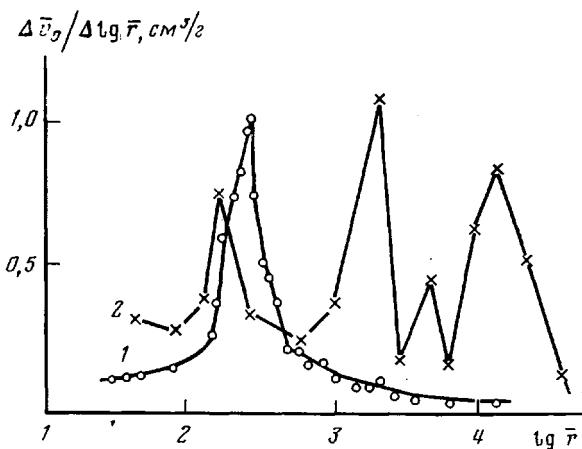


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам для сополимеров ДВЭГ - АН; 1 - 15 мол.% ДВЭГ и 30 вес.% ИАС; 2 - 20 мол.% ДВЭГ и 60 вес.% нонана

распределение пор по размерам и наличие макропор, больших 200 нм (рис. 3, кривая 2).

В присутствии ДХЭ (растворителя с промежуточными свойствами) и ДМФ (хорошего растворителя) сополимеры ДВЭГ - АН получаются с менее развитой структурой, чем в присутствии ИАС и нонана.

Таким образом, теплоты смачивания могут служить мерой термодинамического сродства растворителей, используемых при синтезе сетчатых пористых сополимеров. Кроме того, с помощью измерения теплот смачивания при наличии соответствующей калибровки можно определять величину удельной поверхности пористых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маковская Э. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: СГУ, 1969. 16 с.
2. Sedere W. S., de Yong G. J. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 9, p. 2835.
3. Тагер А. А., Цилипогтина М. В., Маковская Э. Б., Люстгардай Е. И., Пешков А. П., Лазунова М. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2370.
4. Fang F. T., Golownia R. F. J. Amer. Chem. Soc. Preprints, 1967, p. 374.
5. Seidl I., Malinsky I., Kreycar E. Chem. průmysl. 1965, W. 15/40, № 7, S. 414.
6. Melrose I. C. J. Colloid. Sci., 1965, v. 20, № 8, p. 801.
7. Царик Л. Я., Калабина А. В., Вокина О. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2395.
8. Бузанова Н. Е., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск: Наука, 1965. 60 с.
9. Плаченов Т. Г. Ртутнопорометрическая установка П-ЗМ. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1968. 24 с.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, 520 с.
11. Галюк О. С., Каракина И. А., Батурина С. М., Кукушкин В. И. Ж. физ. химии, 1975, т. 46, № 8, с. 1342.
12. Радугин В. С., Григорьева В. А., Галюк О. С., Эстрин Я. И., Батурина С. М. В кн.: Тез. докл. на 8-й Всес. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979, т. 2, с. 445.
13. Guderjahn C. A., Paynter D. A., Berghausen P. E., Good R. J. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 3, p. 520.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
5.VII.1984

HEATS OF WETTING AS A MEASURE OF POROGENE CAPACITY
OF SOLVENTS BEING USED FOR THE SYNTHESIS
OF POROUS NETWORK COPOLYMERS

Grigor'eva V. A., Vokina O. G., Tsarik L. Ya., Baturin S. M.

S u m m a r y

The heats of wetting of porous copolymers of monovinyl monomer with divinyl one by various solvents have been measured. It is shown that the heats of wetting can serve as characteristics of the quality of solvent as a porogene for the synthesis of network porous polymers.