

УДК 541.64:539.2

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПО АНИОННОМУ МЕХАНИЗМУ ИЗ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТА

Липатова Т. З., Шевчук Е. С., Кузьменко Л. С.

Изучена сорбция *n*-гексана на взаимопроникающих полимерных сетках, полученных на основе олигоэфиракрилата и сополимера стирола с дивинилбензолом по анионному механизму полимеризации. Определены удельная внутренняя поверхность и суммарный объем пор синтезированных сеток. Показано, что характеристики пористости определяются способом получения и обработки матричной сетки, а также особенностями формирования проникающей сетки, обусловленными кулоновскими взаимодействиями заряженных фрагментов обеих сеток.

Пористая структура полимерной сетки, образующаяся при ее формировании, позволяет судить о молекулярном механизме образования самого полимера. Ранее [1] показано, что в зависимости от способа обработки полимерной сетки, сформированной по механизму «живой» анионной полимеризации, ее пористость можно менять в достаточно больших пределах. После дезактивации активных центров равновесной «живой» анионной сетки она имеет остаточную ненасыщенность, которая затем почти исчезает при дополимеризации на воздухе. Условия, в которых происходит этот процесс, определяют величину пористости конечного продукта. Такой механизм формирования сеток приводит к высокому уровню микрогетерогенности в системах, что было показано исследованиями малоуглового рассеяния рентгеновых лучей [2].

Взаимопроникающие сетки, полученные по анионному механизму на основе олигоэфиракрилатных матриц и стирола с дивинилбензолом (проникающая сетка), также характеризуются высокой микрогетерогенностью, которая, как следует из данных [3], связана с особенностями распределения компонентов полимеризационной системы: распределение проникающей сетки в олигоэфиракрилатной осуществляется в виде включений размером сотни-тысячи ангстрем и более. Естественно, что формирование пористой структуры взаимопроникающей полимерной сетки (ВПС) зависит от структуры матричной сетки и происходит под влиянием структуры проникающей сетки.

В настоящей работе мы попытались проследить зависимость пористой структуры ВПС от способа синтеза и обработки олигоэфиракрилатной матричной сетки и условий введения проникающей сетки, а также оценить количественно величину суммарного объема пор в полученных сетках и их удельную внутреннюю поверхность.

В качестве объектов исследования были использованы сетки, полученные из α, ω -диметакрил-бис-(диэтиленгликоль)фталата (ОЭА), сополимеры стирола с дивинилбензолом и ВПС, синтезированные на основе двух упомянутых выше сеток.

Получение индивидуальных пространственных сеток и ВПС осуществляли по анионному механизму полимеризации в многосекционном сосуде при остаточном давлении 0,13 Па в соответствии с методикой [4]. В качестве катализатора полимеризации использовали нафталиннат натрия, приготовленный на натриевой проволоке в ТГФ по методике [5]. Концентрация катализатора во всех опытах составляла 0,1 моль/л.

На основе полимерных сеток, полученных из ОЭА, синтезировали ВПС, в которых проникающей сеткой служил сополимер стирола с дивинилбензолом с соотно-

шением мономеров по объему 10:1. Синтез ВПС осуществляли различными способами.

Способ А. В качестве матрицы использовали сетку, полученную из ОЭА при объемном соотношении олигомер: растворитель = 1:1, обработанную инклюидированием и высушеннную в вакууме до постоянного веса. Сухую сетку подвергали набуханию в течение 2 сут в смеси стирола с дивинилбензолом, после чего избыток мономеров удаляли. Набухшую олигофенилакрилатную сетку помещали в полимеризационный сосуд, присоединенный к вакуумной установке, и проникшую в матрицу смесь мономеров полимеризовали по анионному механизму.

Способ Б. Полученную по способу А матричную сетку в виде геля, взятого непосредственно после полимеризации, вносили в смесь стирола с дивинилбензолом. Смесь мономеров в течение 1 сут меняли трижды, заменяя таким образом растворитель в геле на эту смесь. Остальные операции аналогичны проводимым в случае синтеза способом А.

Способ В. В отличие от двух первых способов, в которых для синтеза ВПС использовали заранее сформированную матричную сетку, в данном случае ВПС получали методом последовательного отверждения составляющих в одном опыте. Для этого в разные секции реакционного сосуда помещали раствор олигомера, смесь стирола с дивинилбензолом и катализатор; соотношение олигомера и смеси мономеров было равно единице. После тщательной дегазации всех растворов к олигомеру приливали весь катализатор, а через несколько часов — смесь мономеров. Спустя 4 сут в сосуде происходило образование геля, имеющего красно-бурую окраску. Проводя синтез ВПС описанным образом, исходили из известного положения [6] об отсутствии при анионном механизме инициирования сополимеризации акриловых и виниловых мономеров и из данных работы [7], в которой указывается, что при формировании ВПС сополимеризации стирола с ОЭА не наблюдается.

Способ Г. Матричную сетку получали при объемном содержании растворителя, в 6 раз большем, чем при синтезе способом В. При этом происходило мгновенное образование сильно набухшей творогообразной массы. Затем к ней приливали в одних опытах стирол и через 10 мин дивинилбензол, а в других — смесь стирола с дивинилбензолом с дополнительной порцией катализатора. Для сравнения в идентичных условиях получали полистирольные сетки.

Все полученные сетки подвергали инклюидированию, вакуумной сушке, а затем изучали их пористую структуру.

Пористость сеток исследовали сорбционным методом при 303 К и остаточном давлении 0,01 Па в установке, аналогичной описанной в работе [8]. В качестве сорбата использовали *n*-тексан, в котором исследуемые образцы не набухают. Количества сорбированного полимера растворителя оценивали по увеличению веса полимера на весах Мак-Бена с пружинами из вольфрамовой проволоки диаметром 0,2 мм. Пружины предварительно калибровали и проверяли на отсутствие гистерезисных явлений. Их чувствительность находилась в пределах 0,13–0,30 мм/мг.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции индивидуальной матричной сетки (кривая 1), проникающей сетки (кривая 2), а также ВПС, полученных по способам А и Б (кривые 3 и 4 соответственно). Из рисунка видно, что сетка, полученная из ОЭА, имеет кривую сорбции, характерную для лепористых стеклообразных сорбентов. Данные по дифракции рентгеновых лучей под малыми углами для аналогичных образцов, полученные ранее [2], свидетельствуют о наличии в них микрогетерогенных областей (пор) со средним радиусом 40 Å. Однако несмотря на наличие пор, исследуемые образцы практически во всем интервале относительных давлений не сорбируют инертный растворитель. Мы объясняем такое несоответствие в данных, полученных двумя независимыми методами, влиянием на структуру сетки усадочных явлений.

В работах [9, 10] было установлено, что полимерные сетки из ОЭА, полученные по механизму «живой» анионной полимеризации, имеют высокую остаточную ненасыщенность (до 30%) и расстояния между узлами сшивки, в 2–3 раза превышающие величину олигомерного блока. Указанные особенности ОЭА-сеток обусловлены наличием в них большого количества отрицательных зарядов, делающих сетку жесткой и препятствующих взаимодействию некоторой части двойных связей олигомера. Однако в ходе послеполимеризационной обработки «живого» полимера из ОЭА происходит гибель активных центров и снимаются отрицательные заряды с фталатных групп, также имеющих сродство к электрону. В результате этого к олигомерным блокам возвращается свойственная им гибкость [11] и способность к изменению конформации цепей, особенно при удалении растворителя. Это приводит, по-видимому, к дальнейшему взаимодействию непрореагировавших ранее связей C=C и к уменьшению вследствие этого остаточной ненасыщенности сеток, а также к «стягиванию» структурного

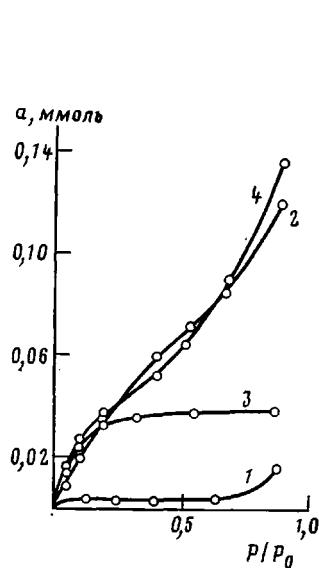


Рис. 1

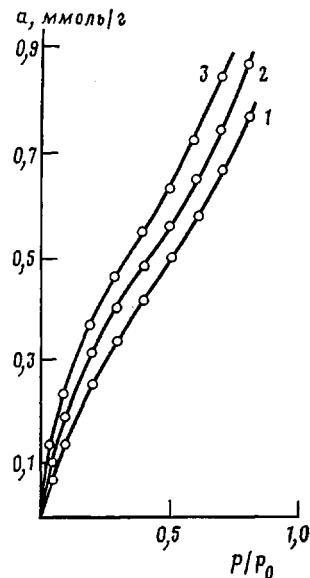


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции *n*-гексана на полимерных сетках: 1 — матричная сетка, полученная из ОЭА; 2 — сополимер стирола с дивинилбензolem; 3 — ВПС, полученная по способу А, 4 — по способу Б

Рис. 2. Изотермы сорбции *n*-гексана на ВПС, полученных по способу Б при введении катализатора в один прием (1), по способу Г при введении катализатора в один прием (2), и по способу Г при введении катализатора в два приема (3)

каркаса сеток, сближению стенок пор или даже к их полному закрытию, в результате чего поры становятся недоступными для молекул *n*-гексана при сорбционных исследованиях. Сказанное подтверждается данными работы [2] по дифракции рентгеновых лучей под малыми углами на сетках из ОЭА, свидетельствующими об уменьшении уровня микрогетерогенности сеток при переходе от набухших образцов к высушеным.

Подобное явление усадки полимерной сетки из ОЭА наблюдали авторы работы [12] при полимеризации олигоэфиракрилатов по радикальному механизму.

Если обратиться к сорбционным данным для полистирольной сетки, то, как видно из рис. 1 (кривая 2), пористость ее существенно выше пористости сетки из ОЭА. Изотерма сорбции полистирольной сетки имеет S-образный вид, характерный для сорбентов с мезопорами, и математически описывается уравнением Брунауэра — Эмметта — Теллера [13]. Рассчитанные по этому уравнению характеристики пористости полистирольной сетки приведены в таблице и свидетельствуют об относительно большом количестве пор в образце, что, по-видимому, связано с жесткостью цепей, формирующих полистирольную сетку.

ВПС, полученная по способу А, характеризуется изотермой (рис. 1, кривая 3), имеющей вид кривой с насыщением, свойственной для однородно тонкопористых или микропористых образцов. Поскольку микропоры недоступны для проникновения в них большого количества растворителя, при сорбции на такого рода сорбентах очень быстро наступает насыщение. Для микропористых сорбентов можно оценить количественно только величину суммарного объема пор по уравнению Дубинина — Радушкевича [14]. Рассчитанное по этому уравнению значение W_0 для исследуемой ВПС составляет тысячные доли см³ на 1 г полимера и свидетельствует о том, что она представляет сорбент с неразвитой пористостью.

Ранее уже упоминалось, что ОЭА-матрица перед получением ВПС была инклюдирована в смеси растворитель — осадитель. Инклюдирование равновесной «живой» полимерной сетки приводит к вымыванию из нее растворителя, незаполимеризованного олигомера и растворимого полимера

**Характеристики пористости ВПС, полученных на основе ОЭА
и сополимера стирола с дивинилбензолом**

Образец	Номер изотермы на рисунке	Способ получения ВПС	Содержание в ВПС проникающей сетки, %	$S_{уд}$, м ² /г	W_e , см ³ /г
ВПС	2 (рис. 1)	—	—	9,30	0,0155
	3 (рис. 1)	А	1,56	—	0,0052
	4 (рис. 1)	Б	2,60	8,70	0,0182
	1 (рис. 2)	В	25	59,70	0,1120
ВПС-1	2 (рис. 2)	Г	25	70,80	0,1327
	3 (рис. 2)	(катализатор введен в один прием) Г	20	75,65	0,1517
ВПС-2	3 (рис. 2)	(катализатор введен в два приема)			

и к появлению областей микрогетерогенности со средней протяженностью ~ 100 Å [1]. По-видимому, при вымывании растворимых фрагментов образуется незначительное число открытых пор, в которые проникает в процессе набухания небольшое количество стирола с дивинилбензолом. Неразвитая пористость матрицы, а также небольшая концентрация второй сетки определяют структуру ВПС, полученной по способу А.

Значительно большая развита пористость в ВПС, синтез которой осуществляли по способу Б. Характеризующая ее изотерма (рис. 1, кривая 4) имеет S-образный вид и может быть рассчитана по методу Брунауэра — Эммета — Теллера. Результаты расчета, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что объем пор в ВПС, полученной на гелеобразной матрице, возрастает в ~ 4 раза по сравнению с ВПС той же природы, но полученной на сухой матрице.

Очевидно, в том случае, когда матричная сетка вводится при синтезе в виде геля с растворителем, структурный каркас ее, заданный условиями получения по анионному механизму, сохраняется и, вероятно, мало меняется при последовательном вытеснении растворителя смесью стирол — дивинилбензол. В местах, заполненных мономерами, формирующими вторую сетку, происходит их сополимеризация с образованием жесткой полистирольной сетки, которая препятствует в дальнейшем конформационным изменениям сетки-матрицы.

В результате этого характеристики пористости ВПС, полученной по способу Б, приближаются к таковым для чистой полистирольной сетки.

Еще более развитую пористость имеют ВПС, полученные по методу В и Г. Как видно из рис. 2, изотермы сорбции таких сеток — размытые S-образные кривые, характеризующие ВПС как сорбенты с порами, размеры которых находятся в интервале от десятков до нескольких тысяч ангстрем. Рассчитанные по методу Брунауэра — Эммета — Теллера количественные характеристики пористости таких ВПС свидетельствуют о том, что удельная внутренняя поверхность и суммарный объем пор в них в ~ 6 –10 раз превышают те же показатели для ВПС, полученных по методу Б (таблица).

Значительное увеличение пористости образцов, синтезированных по способам В и Г, обусловлено возможностью при этих способах синтеза вводить в ВПС большое количество жесткой проникающей сетки, характеризующейся высокой пористостью. В образцах, изотермы сорбции которых представлены на рис. 2, количество второй сетки в десятки раз больше, чем в ВПС, полученных по методам А и Б (таблица). Поскольку формирование сетки из ОЭА происходит в присутствии мономеров, образующих проникающую сетку, то более гибкая ОЭА-сетка «приспосабливается» к жесткой полистирольной сетке, в результате чего микрогетерогенность матричной сетки, которую теперь лишь условно можно назвать матричной, растет наряду с ростом пористости всей системы.

Наиболее развитую пористость имеют ВПС, полученные по способу Г (рис. 2, кривые 2 и 3). Характерной особенностью их синтеза является то, что сетка-матрица получена в присутствии растворителя, содержание которого было в 6 раз выше, чем при других перечисленных способах. Это способствовало тому, что образующаяся матрица имела уровень микрогетерогенности, на два порядка превышающий последний для сеток-матриц, используемых в способах А, Б, В [1]. По-видимому, этим и обусловлено увеличение пористости ВПС, синтезированной на такой матрице, по сравнению с пористостью ВПС, полученной по способу В.

Кроме того, как видно из данных таблицы, на величину пористости ВПС оказывает влияние также последовательность введения в реакцию реагентов.

Так, при образовании ВПС-1 (рис. 2, изотерма 2), когда катализатор введен в ОЭА в один прием, инициирование полимеризации стирола и сшивание его дивинилбензолом осуществляются только в результате перехода электронов от заряженных групп матричной сетки к мономерам. Это приводит к уменьшению общего уровня кулоновских взаимодействий в системе и способствует тому, что проникающая сетка образуется либо в порах сетки-матрицы, либо в областях, непосредственно примыкающих к матричной сетке.

В отличие от ВПС-1 проникающая сетка в ВПС-2 формируется при наличии более интенсивных кулоновских взаимодействий, поскольку добавление новой порции катализатора способствует сохранению имеющихся на сетке-матрице зарядов и образованию новых. Это приводит к получению очень напряженных структур с крупными порами.

Таким образом, результаты сорбционных исследований полимерных взаимопроникающих сеток свидетельствуют о том, что степень пористости ВПС определяется способом синтеза и обработки матричной сетки, а также особенностями получения проникающей сетки.

Количественная оценка характеристик пористости исследуемых сеток показала, что анионные ВПС с развитой пористостью могут быть получены при условии проведения синтеза матричной сетки в присутствии большого количества мономеров, из которых затем будет сформирована проникающая сетка, либо при проведении синтеза в разбавленных растворах, способствующих образованию микропористых матричных сеток.

Существенный вклад в формирование пористых ВПС помимо микрогетерогенности составляющих сеток вносят также кулоновские взаимодействия заряженных фрагментов сетки-матрицы и проникающей сетки, уровень которых зависит от способа введения катализатора в полимеризующуюся систему.

В заключение авторы выражают благодарность Л. В. Карабановой за помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатова Т. Э., Кузьменко Л. С., Шилов В. В., Богданович В. А. Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1980, вып. 5, с. 26.
2. Липатова Т. Э., Кузьменко Л. С., Шилов В. В., Миненко Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2013.
3. Липатова Т. Э., Шевчук Е. С., Шилов В. В., Богданович В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 73.
4. Липатова Т. Э., Шаповал Г. С., Базилевская Н. П., Шевчук Е. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2610.
5. Липатова Т. Э., Шаповал Г. С., Базилевская Н. П., Шевчук Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2280.
6. Mita I., Watable Y., Kable H., Akatsu T. Polymer J., 1973, v. 4, № 3, p. 271.
7. Lipatova T. E., Shilov V. V., Basilevskaya N. P., Lipatov Yu. S. Brit. Polymer. J., 1977, v. 9, № 1, p. 159.
8. Tager A. A., Karzin B. A. Коллоид. журн., 1948, т. 10, № 6, с. 455.
9. Lipatova T. E., Shapoval G. S., Basilevskaya N. P., Shevchuk Yu. S. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1973, № 42, p. 1.
10. Шаповал Г. С., Шевчук Е. С., Липатова Т. Э. Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, вып. 17, с. 3.
11. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфирэфиролы. М.: Наука, 1967, с. 349.

12. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Филипповская Ю. М., Севергин Ю. М. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 3, с. 411.
13. Brunauer S., Emmet P., Teller E. J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 309.
14. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Радушкевич Л. В. Ж. физ. химии, 1947, т. 21, с. 1351.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию:
29.VI.1983

POROUS STRUCTURE OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS
OBTAINED FROM OLIGOESTERACRYLATE FOLLOWING
THE ANIONIC MECHANISM

Lipatova T. E., Shevchuk Ye. S., Kuz'menko L. S.

S u m m a r y

Sorption of *n*-hexane by interpenetrating polymer networks obtained from oligoesteracrylate and styrene – divinylbenzene copolymer by anionic polymerization has been studied. The specific internal surface and total volume of pores of synthesized networks were found. The characteristics of porosity were shown to depend on the way of preparation and treatment of matrix network and on the features of formation of penetrating network related with Coulomb's interactions of charged fragments of both networks.