

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. А. А. Тагер, | М. В. Цилипоткина |, Л. К. Колмакова,  
Э. В. Морозов, В. М. Балакин, Т. С. Выдрина, Е. В. Медведева

## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ МОЛЕКУЛЫ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА И ЕГО ПРИРОДЫ НА ВЕЛИЧИНУ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

Определены истинные и кажущиеся плотности, радиусы пор, дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам, суммарный объем пор и удельная поверхность сополимеров метилакрилата с дивиниловыми эфирами гликолов и азотфосфорсодержащих ионитов на их основе, синтезированных в водной среде. Показано, что с увеличением длины молекулы шивающего агента суммарный объем пор сополимеров и ионитов в негидратированном состоянии уменьшается. Химическая модификация сополимеров приводит к уменьшению суммарного объема пор сорбентов, что объяснено изменением их термодинамического сродства к воде и, как следствие этого, изменением эластичности образующихся гелей.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, показывающий влияние различных факторов на пористую структуру сополимеров и ионитов, полученных на их основе [1, 2]. Известно, что развитая пористость сополимеров может быть достигнута только при их синтезе в среде индифферентного растворителя, и параметры пористой структуры зависят от количества и термодинамического качества растворителя, а также от количества шивающего агента (СА). Для получения высокой пористости необходимо, чтобы гели, образующиеся в процессе синтеза, проводимого в растворе, были более жесткими (менее эластичными). В этом случае при испарении растворителя усадочные деформации малы, и созданные в процессе синтеза поры не «захлопываются».

Большое значение имеет природа и длина молекулы СА. Сополимеры и иониты, полученные при использовании длинноцепочных СА, названные Самсоновым «макросетчатыми» [2], в отличие от «макропористых» в негидратированном состоянии обладают небольшой пористостью. Однако в гидратированном состоянии они характеризуются высокой проницаемостью.

В работах [3, 4] показано, что сополимеры метилакрилата (МА) с дивиниловым эфиром этиленгликоля (ДЭЭ), являющимся СА, в негидратированном состоянии обладают большей величиной суммарного объема пор по сравнению с сополимерами МА с ДВБ, полученными в одинаковых условиях.

Представляет интерес выяснить, как оказывается дальнейшее увеличение длины дивиниловых эфиров гликолов на пористость сополимеров и ионитов в негидратированном состоянии.

Для исследования были использованы сополимеры МА с дивиниловыми эфирами диэтиленгликоля (ДЭД) и триэтиленгликоля (ДЭТ), полученные радикальной полимеризацией в присутствии 30% (от массы мономеров) индифферентного растворителя — изооктана, краткая характеристика которых приведена в табл. 1.

Амфолиты получали реакциями аминолиза и фосфорилирования, которые проводили в водной среде. Аминирующим агентом служил этилендиамин. Подробно методики получения и исследования амфолитов описаны в работах [3, 4]. Полученные сорбенты высушивали до постоянного веса на воздухе, перед исследованием пористой структуры их подвергали инклюдированию, обрабатывая последовательно абсолютированным изопропанолом и пентаном, удаляя последний при 293 К и оста-

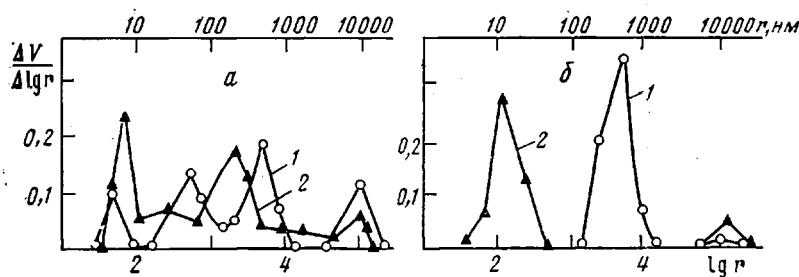


Рис. 1. ДКР объема пор по радиусам сополимеров МА с 7% СА (а) и амфолитов на их основе (б): 1 — с ДЭД, 2 — с ДЭТ

точном давлении  $10^{-1}$  Па. Пористую структуру образцов определяли в негидратированном состоянии.

Дифференциальные кривые распределения (ДКР) объема пор по радиусам образцов получали с помощью метода ртутной порометрии, используя порометры высокой и низкой плотности. По полученным порограммам определяли размеры радиусов пор и удельные поверхности  $S_{уд}$  [5].

Суммарный объем пор  $W_0$  рассчитывали по уравнению

$$W_0 = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_i},$$

где  $\rho_k$  и  $\rho_i$  — кажущаяся и истинная плотности соответственно.

$\rho_k$ , т. е. плотность образца вместе с порами, определяли дилатометрическим методом [6], несмачивающей жидкостью служила ртуть.  $\rho_i$  — плотность образца за вычетом пор определяли пикнометрически, пикнометрической жидкостью служил *n*-пентан.

Поскольку процессы модификации проводили в водной среде, изучали термодинамическое сродство воды к сополимеру и соответствующим ионитам, оценивая его величиной энергии Гиббса смешения  $\Delta g^m$ , которую рассчитывали на основании изотерм сорбции паров воды на образцах сорбентов. Использовали весовой вариант метода статической изотермической последовательной сорбции. Опыты проводили при 298 К и остаточном давлении  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  Па. Чувствительность спиральных кварцевых весов составляла  $3 \cdot 10^2$  м/кг.

На рис. 1, а приведена типичная порограмма сополимеров. Для всех изученных образцов они имели аналогичный вид полимодальных кривых с большим числом пиков, что свидетельствует о наличии в них пор с различными радиусами. Из рисунков видно, что введение более длинного СА приводит к изменению высоты пиков и их положения, т. е. к перераспределению пор по радиусам и объемам. Аналогичное перераспределение наблюдается при переходе от сополимеров к полученным на их основе амфолитам (рис. 1, б), что согласуется с данными работы [4].

В табл. 2 приведены наиболее типичные значения радиусов пор вместе со значениями удельной поверхности и суммарного объема пор всех изученных образцов. Анализ этих данных позволяет выявить ряд закономерностей.

1. У всех сополимеров и амфолитов имеются тонкие поры с радиусами от 7 до 10 нм; у большинства из них имеются поры с радиусами, раз-

Таблица 1

Характеристика сополимеров МА с дивиниловыми эфирами гликоляй

Тип сополимера	[СА], %	Насыпная масса $m \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	Содержание, %		Относительная набухаемость в воде, %
			С	Н	
МА+ДЭД	7	0,43	56,9	7,3	12,9
	10	0,39	55,8	7,4	4,3
	20	0,38	56,7	7,6	3,4
МА+ДЭТ	7	0,44	55,6	6,8	13,3
	10	0,41	55,8	7,3	5,3
	20	0,42	55,4	7,2	4,0

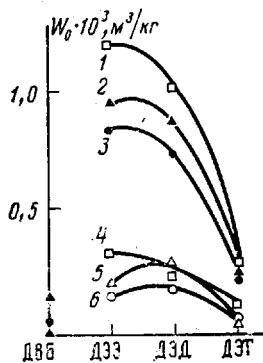


Рис. 2

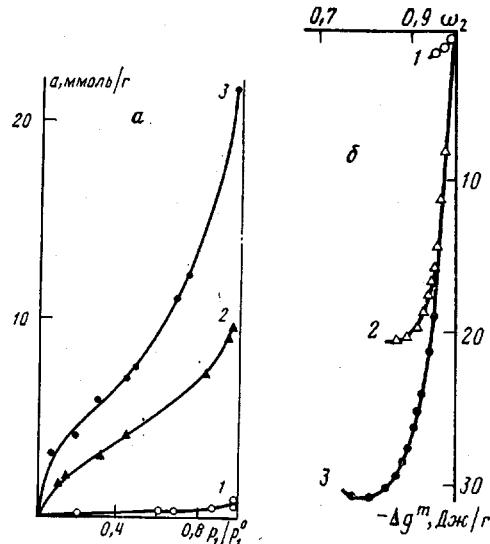


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $W_0$  сополимеров МА с СА (1–3) и амфолитов на их основе (4–6) от структуры СА, взятого в количестве 7 (3, 6), 10% (2, 5) и 20% (1, 4)

Рис. 3. Изотерма сорбции паров воды (а) и концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения воды (б) для сополимера МА и 10% ДЭД (1), амфолита на его основе (2) и анионита (3)

меры которых лежат в пределах 100–1000 нм. Самые крупные поры с радиусами  $\sim 10^5$  нм имеются только у сополимеров МА с ДЭД.

2. При одном и том же количестве СА значение  $W_0$  у амфолитов меньше, чем у сополимеров, из которых они получены.

3. С увеличением количества сшивющего агента  $W_0$  сополимеров и амфолитов возрастает, что объясняется увеличением жесткости сетки, приводящей к уменьшению усадочных деформаций при испарении воды.

Значения  $S_{уд}$  всех сорбентов лежат в пределах 18–25  $\text{м}^2/\text{кг}$ , т. е. сравнительно невелики. Они практически не зависят от размера молекулы СА, который сказывается на значении  $W_0$ .

Таблица 2

Параметры пористой структуры сополимеров МА и амфолитов, полученных на их основе

СА	[СА], %	$ρ \cdot 10^{-3}, \text{кг}/\text{м}^3$		$W_0 \cdot 10^{-3}, \text{м}^3/\text{кг}$	Радиусы пор, соответствующие пикам на ДКР, нм	Содержание фосфоновых групп $\text{с} \cdot 10^{-3}, \text{кп-экв}/\text{кг}$
		$ρ_K$	$ρ_H$			
Сополимеры						
ДЭД	7	0,65		1,19	0,71	6, 850, 10000
	10	0,59		1,20	0,85	8, 355, 890, 8900
	20	0,56		1,18	0,96	8, 90, 9000
ДЭТ	7	0,93		1,20	0,24	9, 350
	10	0,91		1,18	0,25	9, 450
	20	0,88		1,17	0,28	10, 1100
Амфолиты						
ДЭД	7	1,08		1,54	0,28	830
	10	1,04		1,50	0,30	1660
ДЭТ	20	1,11		1,47	0,22	100
	7	1,44		1,55	0,05	22
	10	1,41		1,51	0,05	10, 200
	20	1,24		1,43	0,11	11, 500

На рис. 2 приведена зависимость  $W_0$  от размера молекулы СА, построенная по результатам данной работы и работы [4]. Видно, что при применении в качестве ссылающего агента ДЭЭ – значения  $W_0$  сополимеров и ионитов больше, чем у сополимеров и ионитов, синтезированных в присутствии ДВБ. Однако дальнейшее увеличение длины молекулы СА приводит к закономерному снижению величины  $W_0$ . Уменьшение  $W_0$ , очевидно, происходит вследствие увеличения в молекуле СА числа гибких связей  $-\text{C}-\text{C}-$  и  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , образования более эластичной сетки и увеличения усадочных деформаций при испарении воды. Именно поэтому пористость макросетчатых сополимеров и ионитов в негидратированном состоянии невелика [2].

Большое число эфирных связей и гибкость СА способствует набуханию этих сеток в воде, поэтому в гидратированном состоянии такие макросетчатые сорбенты обладают большой проницаемостью.

Уменьшение пористости сополимеров при введении в них ионогенных групп может быть связано с рядом причин [6], одной из которых является уменьшение объема пор за счет объема входящих в них ионогенных группировок, но большое значение, очевидно, имеет увеличение гидрофильности [7]. Для детального выяснения этого вопроса нами было определено термодинамическое средство воды к сополимерам МА с ДЭЭ и к ионитам, полученным их модификацией. Для этого изучали сорбцию патров воды на этих образцах. На рис. 3, а представлены изотермы сорбции. Видно, что сам сополимер воду сорбирует в ничтожных количествах, несмотря на имеющуюся большую пористость. Образец, полученный аминированием, сорбирует значительно большее количество воды, а после его фосфорилирования сорбционная способность уменьшается.

На основании этих данных по известным термодинамическим соотношениям [8] были рассчитаны химические потенциалы воды и сорбента, а также энергия Гиббса их смешения  $\Delta g^m$ , концентрационная зависимость которой приведена на рис. 3, б. Видно, что для системы сополимер –  $\text{H}_2\text{O}$  величина  $\Delta g^m$  очень мала, т. е. термодинамическое средство самого сополимера к воде ничтожно. С введением аминогрупп средство воды к сополимеру резко возрастает, а при фосфорилировании вновь уменьшается. Приведенные данные коррелируют со степенью набухания в воде изученных образцов; для сополимера она составляет 4%, для анионита – 59%, для амфолита – 47%.

Хорошо известно, что соединения с аминогруппами всегда имеют очень большое средство к воде. Замена части аминогрупп на фосфорсодержащие группы приводит к уменьшению средства. Тем не менее оно значительно больше по сравнению с немодифицированным сополимером (величина  $\Delta g^m$  более отрицательна).

Большое средство анионита и амфолита к воде (большая гидрофильность) является причиной пластифицирующего действия воды, повышения эластичности гелей и больших усадочных деформаций при испарении воды. Полученные результаты хорошо объясняют закономерности изменения  $W_0$  сополимеров после их модификации, выявленные в данной и в предыдущих работах [3, 4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А., Цилипогтина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 27. № 1. С. 152.
2. Самсонов Г. В., Меленевский А. Т. Сорбционные хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л., 1986. 229 с.
3. Балакин В. М., Цилипогтина М. В., Теслер А. Г., Георгиевская М. И., Выдрина Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1035.
4. Цилипогтина М. В., Балакин В. М., Колмакова Л. К., Выдрина Т. С., Захарова Е. Л., Медведева Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 36.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В. М., 1973. 226 с.
6. Плаченов Т. Г., Черниговский И. Н., Кейер Б. Г. // Завод. лаб. 1970. Т. 36. № 1. С. 117.

7. Бруцкус Т. К., Салдаадзе К. М., Федцова М. А., Галицкая М. Б., Стебнева И. Г. //  
Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 4. С. 643.  
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Уральский лесотехнический институт  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
19.12.88

A. A. Tager, [M. V. Tsilipotkina], L. K. Kolmakova, E. V. Morozov,  
V. M. Balakin, T. S. Vydrina, Ye. V. Medvedeva

EFFECT OF THE LENGTH OF THE CROSSLINKING AGENT  
MOLECULE AND OF ITS NATURE ON THE VALUE  
OF PARAMETERS OF POROUS STRUCTURE  
OF POLYMER SORBENTS

S u m m a r y

The true and apparent densities, pores radii, differential curves of radii distribution of pores volume, total pores volume and specific surface of copolymers of methyl acrylate with divinyl ethers of glycols and nitrogen-phosphorus-containing ion-exchangers on their basis synthesized in aqueous medium have been determined. An increase of the length of the crosslinking agent molecule is shown to be accompanied by the decrease of the total pores volume for copolymers and ion-exchangers in the nonhydrated state. Chemical modification of copolymers results in decrease of the total volume of sorbents pores because of the change of their thermodynamic affinity to water and related change of elasticity of formed gels.