

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СЕТОК В СРЕДЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

© 1995 г. М. П. Цюрупа, Ю. В. Ослонович, А. Н. Нистратов,
Л. Г. Радченко, В. А. Даванков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 24.08.94 г.

Сверхсшитые сетки получены сшиванием линейного ПС или сополимера стирола с ДВБ с помощью монохлордиметилового эфира в среде циклогексана или смеси ДХ и октана в присутствии хлорного олова. Сшивание сопровождается распадом системы на фазы: в случае раствора линейного ПС наблюдается как макро-, так и микросинерезис, в случае сополимера стирола с ДВБ – только макросинерезис. Характер фазового распада, а также пористость и набухание конечных сетчатых полимеров определяются концентрацией катализатора и степенью разбавления исходного раствора ПС.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхсшитые ПС-сетки, резко отличающиеся от классических трехмерных полимеров [1], получают путем сшивания ПС-цепей большим числом жестких мостиков в среде термодинамически хороших растворителей (ДХ, тетрахлорэтана или нитробензола) в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса. В противоположность традиционным сетчатым структурам они способны набухать в любых жидких средах (независимо от термодинамического сродства последних к ПС) и имеют низкую плотность, т.е. большой свободный объем. Полученный в ДХ полимер как в набухом, так и в сухом состоянии прозрачен и проявляет свойства однородного гомогенного материала. Пустоты в таких сверхсшитых сетках имеют размеры порядка 1 нм. Однако если сетка формируется в среде термодинамически худшего растворителя – циклогексана, материал оказывается непрозрачным, так как в нем появляются и более крупные поры, диаметром 3 - 6 нм [2]. Кроме того, сетки, полученные в циклогексане, поглощают различные органические растворители в большем количестве, чем сетки, сформированные в ДХ. Чтобы понять причины этих отличий, необходимо выявить влияние условий синтеза на структуру и свойства сетчатых полимеров.

В настоящей работе обсуждается зависимость степени набухания, пористости и сорбционной активности сеток, синтезированных в циклогексане, от концентрации сшиваемых ПС-цепей и количества катализатора. В качестве сшивателя использовали монохлордиметилэфир (МХДЭ), который вводили в расчете на 100%-ную степень сшивания конечного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Атактический ПС с $M = 300000$ и широким ММР использовали без дополнительной очистки.

МХДЭ перегоняли при атмосферном давлении, отбирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 58 - 61^\circ\text{C}$.

ДХ, циклогексан и октан осушали кипячением над P_2O_5 и перегоняли.

Синтез сеток на основе линейного ПС проводили так. 10.4 г (0.1 моля) ПС растворяли в 70.7 мл сухого циклогексана при 60°C . Раствор охлаждали до 50°C и при перемешивании добавляли 3.65 мл (0.05 моля) МХДЭ и 5.62 мл (0.05 моля) хлорного олова. Смесь тщательно перемешивали (в течение 5 мин), нагревали до 60°C и проводили реакцию при данной температуре в течение 10 ч. При этом раствор полимера превращался в интенсивно окрашенный гель, объем которого был меньше объема исходного раствора полимера, так как свободный растворитель частично выделялся из уплотняющегося непрозрачного геля (макросинерезис). В первые часы реакции наблюдалось интенсивное выделение хлористого водорода. После окончания реакции набухший блок полимера дробили, катализатор удаляли промыванием частиц полимера последовательно ацетоном, 0.5 N HCl и водой до исчезновения ионов хлора в промывных водах. Полимер высушивали в вакууме при 60°C . Аналогичным образом проводили синтез в присутствии различных количеств катализатора при разном разбавлении реакционной смеси и в смешанном растворителе.

Синтез сверхсшитых сеток на основе сополимеров стирола с 0.7% ДВБ проводили следующим образом. К раствору 3.65 мл (0.05 моля) МХДЭ в 56 мл сухого циклогексана (или смеси ДХ и октана)

Таблица 1. Влияние количества катализатора на свойства сверхсшитых сеток

Образец	[K]*	Степень набухания, мл/г				S, м ² /г	W ₀ , см ³ /г	Cl**, %
		толуол	метанол	гептан	вода			
1	2	4.40	4.04	4.19	2.46	483	0.5	1.78
2	1	3.03	2.46	2.82	1.60	338	0.3	2.65
3	0.5	2.94	1.54	2.34	1.38	247	0.1	2.76
4	0.25	9.0	0.15	0.04	0.17	0	–	4.86
5***	2	5.42	4.97	5.67	3.36	642	1.5	0.75

* Количество катализатора, моль на моль сшивающего агента.
 ** Содержание непрореагировавшего хлора в конечном полимере.
 *** Образец получен в смеси ДХ : октан-1 : 1.6 по объему. Концентрация ПС в растворе 11 об. %.

добавляли 10.4 г (0.1 моля) сополимера с размером частиц 0.09 - 0.1 мм, смесь выдерживали 30 мин при 50°C для набухания полимера. Затем температуру повышали до 60°C и добавляли 5.62 мл (0.05 моля) хлорного олова. Реакционную массу перемешивали в течение 10 ч при 60°C. По окончании синтеза гранулы продукта отфильтровывали и обрабатывали как указано выше.

Степень набухания сеток в органических растворителях определяли весовым методом, удаляя избыток растворителя центрифугированием при 4000 об/мин в течение 15 мин и затем высушивая набухший образец до постоянной массы при 100°C. Степень набухания рассчитывали как количество растворителя, поглощаемого 1 г полимера.

Удельную поверхность S (м²/г) находили методом низкотемпературной сорбции аргона и рассчитывали, используя формулу Темкина [3].

Суммарный объем пор W₀ (см³/г) определяли из насыпного веса гранульных образцов по следующей методике. В градуированный цилиндр с ценой деления 0.1 мл помещали 0.8 г пористого полимера с размером частиц 0.2 - 0.4 мм, слой тщательно уплотняли и измеряли его объем W_п. Аналогичным образом находили объем 0.8 г непористого ПС – предшественника W_н. Объем пор рассчитывали как разность W_п – W_н, отнесенную к навеске полимера.

Морфологию (поверхности сколов) образцов исследовали с помощью растрового микроскопа "Hitachi S-405". Разрушение образцов проводили при охлаждении в жидком азоте. На поверхность скола напыляли тонкий слой золота.

Изотермы сорбции динатриевой соли дисульфоталлоцианина кобальта снимали следующим образом. Навески по 0.3 г набухшего в воде полимера заливали 25 мл водного раствора красителя с концентрацией от 0.02 до 0.5 г/л. Смесь встряхивали при комнатной температуре в течение 16 ч. Затем полимер отфильтровывали, и концентрацию красителя в растворе определяли спектрофотометрически на приборе "Specol 21" при 614 нм.

Количество адсорбированного вещества рассчитывали по формуле $a = V(C_0 - C_p)/m_c$, где C₀ и C_p – соответственно начальная и равновесная концентрация красителя, V – объем раствора, m_c – масса сухого сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что свойства гомогенных сверхсшитых сеток, полученных в среде ДХ, зависят от условий их синтеза. Так, с увеличением концентрации сшиваемых цепей степень набухания полимеров уменьшается, кажущаяся внутренняя удельная поверхность возрастает, а суммарный объем пор снижается [4]. Сильное влияние оказывает также скорость химической реакции между сшивателем и полимером: с увеличением концентрации катализатора возрастают как степень набухания сеток в органических растворителях, так и их пористость [1]. Для выявления влияния этих же факторов на свойства гетерогенных сеток, формирующихся в среде циклогексана, проводили синтез в присутствии разных количеств катализатора, а также при различных концентрациях сшиваемого ПС.

В табл. 1 приведены значения степени набухания (в ряде органических растворителей и воде), удельной поверхности и объема пор сетчатых полимеров, синтезированных при участии различного количества катализатора. Концентрация полимера в смеси жидких компонентов реакции (циклогексан, МХДЭ и SnCl₄) во всех случаях составляла 11 об. %. Как видно, с уменьшением концентрации катализатора степень набухания сеток в толуоле уменьшается. Одновременно уменьшается способность полимеров набухать в плохих растворителях линейного ПС. Следует отметить, что при использовании очень большого количества хлорного олова (2 моля на 1 моль сшивателя) степень набухания сверхсшитых полимеров в хороших и плохих растворителях одинакова, тогда как при снижении концентрации катализатора полимеры набухают в толуоле в большей степени,

Таблица 2. Влияние разбавления на свойства сверхсшитых сеток

Образец	C*, %	Степень набухания, мл/г				S, м ² /г	W ₀ , см ³ /г	Cl**, %
		толуол	метанол	гептан	вода			
6	14	3.10	2.52	2.87	1.71	592	0.3	1.50
1	11	4.40	4.04	4.19	2.46	483	0.5	1.78
7	9	5.16	4.61	4.22	3.11	438	0.9	1.85
8	7.7	5.60	5.27	4.92	3.50	350	1.2	2.20

* Концентрация ПС в реакционной смеси.

** Содержание непрореагировавшего хлора в конечном полимере. Количество катализатора 2 моля на 1 моль МХДЭ.

чем в метаноле и гептане. При малых количествах катализатора (0.25 моля хлорного олова на 1 моль сшивающего агента) конверсия сшивателя низка, и в полимере остается большое количество непрореагировавших хлорметильных групп. Поэтому плотность сшивания не достигает необходимого уровня и сетка по своим свойствам не отличается от обычных умеренно-сшитых полимеров: она хорошо набухает в толуоле, но не способна набухать в осадителях.

Концентрация катализатора оказывает влияние и на пористость образующейся сетки. Чем меньше количество хлорного олова присутствует в реакционной смеси, тем ниже величины кажущейся удельной поверхности и суммарного объема пор (табл. 1). Величины W_0 данных сеток близки к значениям суммарного объема пор микропористых полимеров, полученных в среде термодинамически хорошего растворителя ДХ. Однако продукты, синтезированные в циклогексане, непрозрачны, что указывает на наличие в их структуре более крупных пор.

Подобно свойствам сеток, полученных в ДХ, свойства полимеров, синтезированных в циклогексане, зависят от концентрации ПС-цепей в момент формирования сетки (табл. 2). При уменьшении исходной концентрации ПС возрастает набухание полученных сетчатых полимеров в толуоле, метаноле, гептане и воде, уменьшается удельная поверхность, а суммарный объем пор значительно возрастает. По-видимому, с увеличением разбавления в структуре полимеров повышается доля крупных пор.

Значительные величины суммарного объема пор, непрозрачность образцов, а также полученные ранее сведения о бимодальном распределении пор по размерам в сетках, синтезированных в среде циклогексана, свидетельствуют о том, что процесс формирования сверхсшитых структур в данном растворителе сопровождается распадом на фазы. Известно, что причинами фазового распада могут быть выраженная неравномерность распределения сшивок по объему формирующейся сетки или уменьшение термодинамического сродства растворителя к сетке при введении

сшивок [5, 6]. Поскольку до начала химической реакции все компоненты статистически равномерно распределены по объему исходного раствора, в нашей системе трудно предполагать возникновение значительной неоднородности распределения сшивок в образующейся сетке. С другой стороны, в работах [7 - 9] было показано, что параметр взаимодействия полимер - растворитель не зависит от степени сшивания в среде термодинамически хорошего растворителя, но возрастает с увеличением числа поперечных мостиков в более плохом растворителе. Вполне вероятно, что в процессе сшивания ПС-цепей в среде циклогексана распад на фазы вызывается именно этим ухудшением качества растворителя. В таком случае подобные явления должны наблюдаться и при использовании иного растворителя, обладающего таким же низким сродством к ПС, что и циклогексан.

Смесь ДХ и октана в соотношении 1 : 1.6 по объему является θ -растворителем ПС при 40°C. Сверхсшитая сетка, синтезированная в этой смеси при 60°C, набухает в различных средах сильнее аналогичной структуры, полученной в циклогексане. Кроме того, величины S и W_0 для нее также существенно выше. Очевидно, сшивание ПС-цепей сопровождается фазовым расслоением не только в среде циклогексана, но и в смеси ДХ-октан. В последнем случае тенденция к фазовому распаду усиливается еще и вследствие нерастворимости хлорного олова в октане и низкой степени сольватации октаном промежуточного реакционного комплекса ПС-сшивающий агент-катализатор. Вероятно, в процессе разделения фаз одна из них обогащается октаном, а сверхсшитый полимер формируется в фазе, обогащенной ДХ. Скорость реакции МХДЭ с ПС в ДХ выше, чем в его смеси с октаном или в циклогексане (о чем косвенно свидетельствует время начала гелеобразования - 30 с при -20°C, 5 мин при 60°C и 15 мин при 60°C соответственно), а высокая скорость реакции влечет за собой, как было показано ранее [1], увеличение набухания и, по-видимому, удельной поверхности. Выделение октана может способствовать

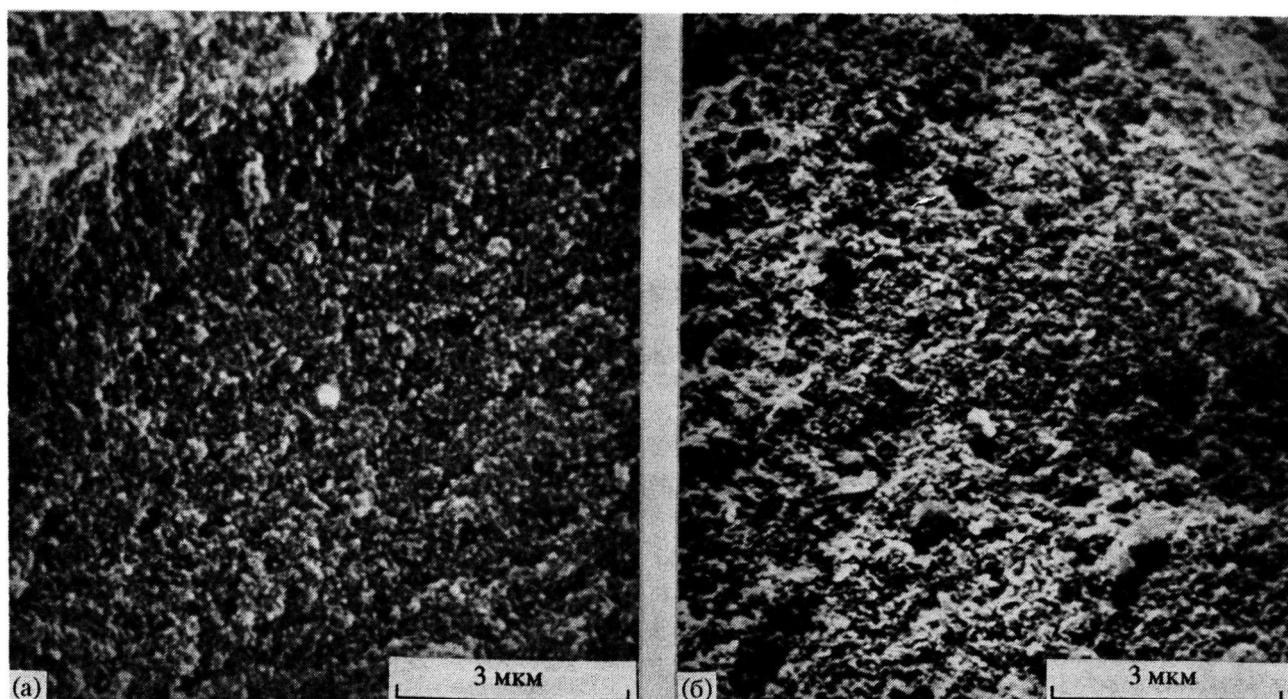


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхностей скола образцов 2 (а) и 5 (б).

формированию макропористой структуры с высоким значением суммарного объема пор.

Исследование структуры полимеров, полученных в циклогексане и в смеси двух растворителей, методом сканирующей электронной микроскопии показывает существенное различие их морфологии. Структура сеток, сформированных в циклогексане, образована однородными глобулярными частицами диаметром порядка 100 нм. Напротив, в смеси растворителей формируется более рыхлая структура, в которой глобулярные образования не обнаруживаются (рис. 1).

На рис. 2 приведены изотермы сорбции динатриевой соли дисульфоталочанина кобальта из воды. Рыхлая структура полимера, синтезированного в смеси ДХ и октана, в наибольшей степени доступна крупным молекулам красителя. Напротив, сетки, сформированные в циклогексане, в меньшей степени набухают в воде и менее проницаемы.

Интересно отметить, что структура сверхсшитых сеток изменяется, если в качестве исходного полимера использовать сополимер стирола с 0.7% ДВБ (табл. 3). Как в циклогексане, так и в смешанном растворителе, формируются сверхсшитые сетки, способные набухать в осадителях ПС в той же степени, что и в толуоле. Однако величины их удельной поверхности весьма незначительны, а объем пор, вероятно, столь мал, что не может быть определен из данных по насыпному весу. Важнейшей причиной, которая могла бы

объяснить резкое различие в структуре сеток на основе линейного ПС и сополимера стирола с ДВБ, является большое различие в объемах исходных структурируемых систем. Объем дополнительно сшиваемой гранулы сополимера диаметром 0.1 мм

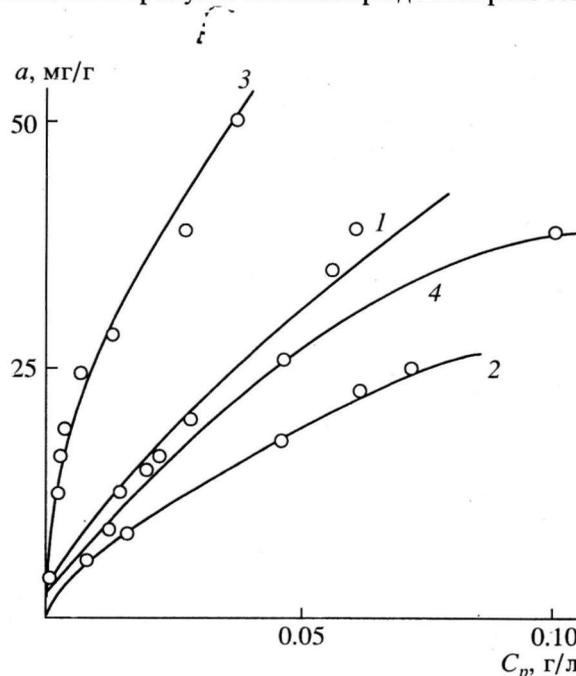


Рис. 2. Изотермы сорбции динатриевой соли дисульфоталочанина кобальта из воды при 20°C образцами 1 (1), 3 (2), 5 (3) и полимером, полученным в ДХ аналогично образцу 2 (4).

Таблица 3. Свойства сверхсшитых сеток на основе сополимера стирола с 0.7% ДВБ

Образец	Растворитель	Степень набухания, мл/г				S , м ² /г	W_0 , см ³ /г
		толуол	метанол	гептан	вода		
9	ДХ+октан	0.98	0.87	0.87	0.67	300	0
10	Циклогексан	0.89	0.79	0.74	0.52	66	0

Примечание. Количество катализатора во всех случаях составляло 2 моля на 1 моль МХДЭ.

на 6 - 8 порядков меньше объема (не менее 10 мл) подвергаемого сшиванию раствора линейного ПС. Ухудшение сродства растворителя к сетке, теряющей свою подвижность в процессе синтеза, происходит быстро, и растворитель должен либо выйти из объема геля во внешнюю среду (макросинерезис), либо вызвать микрофазовое расслоение (микросинерезис). По-видимому, в случае маленьких гранул сополимера реализуется первый вариант и образуются сетки с малой пористостью и невысоким набуханием в органических растворителях. В случае же раствора линейного ПС путь, по которому должна осуществляться диффузия растворителя из уплотняющегося блока геля, и соответствующее время оказываются слишком большими, и растворитель образует собственную микрофазу, приводя к возникновению макропор в конечном полимере.

Таким образом, синтез сверхсшитого ПС в средах, худших по термодинамическому сродству к ПС, чем ДХ, приводит к существенному изменению структуры и свойств конечных продуктов. В процессе синтеза происходит ухудшение термо-

динамического качества среды, что может сопровождаться микро- и макросинерезисом растворителя. Увеличение концентрации катализатора, т.е. скорости реакции сшивания, способствует более высокой конверсии сшивателя (табл. 1), увеличивает вероятность микросинерезиса и приводит к большим значениям S , степени набухания и проницаемости сеток. Разбавление исходного раствора полимера снижает степень взаимного переплетения цепей, облегчает микрофазовое разделение и способствует образованию макропористой структуры с большим объемом пор. Напротив, из-за малого размера гранул сополимера стирола с ДВБ микрофазового расслоения в процессе их дополнительного сшивания, по-видимому, не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // *React. Polymers*. 1990. V. 13. № 1. P. 27.
2. Цюрупа М.П., Панкратов Е.А., Даванков В.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1980. Т. 22. № 10. С. 755.
3. Бухнова Н.Е., Карнаухов А.П. // *Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона*. Новосибирск: Наука, 1965.
4. Цюрупа М.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова АН СССР, 1985.
5. Dusek K. // *Polymer Networks. Structure and Mechanical Properties*. New York: Plenum Press, 1971. P. 245.
6. Millar J.R., Smith D.G., Marr W.E., Krassman T.R.E. // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 218.
7. Hasa J., Van der Hoff B.M.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1973. V. 11. № 3. P. 297.
8. Dudek T.J., Bueche F. // *J. Polym. Sci. A*. 1964. V. 2. № 2. P. 811.
9. Holly E.D. // *J. Polym. Sci. A*. 1964. V. 2. № 11. P. 5267.

Phase Separation in the Synthesis of Hypercross-Linked Polystyrene Networks in Cyclohexane

M. P. Tsyurupa, Yu. V. Oslovich, A. N. Nistratov, L. G. Radchenko, and V. A. Davankov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – Hypercross-linked networks were prepared by cross-linking linear polystyrene, or styrene-divinylbenzene copolymers, with monochlorodimethyl ether in cyclohexane, or in a mixture of dichloroethane with octane, in the presence of SnCl₄ as a catalyst. In these media, cross-linking is accompanied by phase separation of the system. In solution of linear polystyrene, both macro- and microsineresis are observed, whereas in the case of styrene-DVB beads, it is only macrosineresis that is detected. Phase separation, porosity, and swelling of the final cross-linked polymers are controlled by the concentrations of the catalyst and the initial polymer system.