

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2006, том 48, № 8, с. 1502–1504

УДК 541.64

### ВЛИЯНИЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА НА ГЕТЕРОФАЗНУЮ ТРЕХМЕРНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА, СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

© 2006 г. О. Н. Новиков, Л. Я. Царик

Иркутский государственный университет  
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 12.07.2005 г.

Принята в печать 27.03.2006 г.

Полимерный порообразователь способствует формированию развитой пористой структуры сетчатых сополимеров малеинового ангидрида со стиролом и *n*-дивинилбензолом, синтезированных в условиях трехмерной радикальной чередующейся сополимеризации в присутствии сольватирующего растворителя (диоксана).

Особенность матриц, синтезируемых в присутствии плохо сольватирующего растворителя, – открытость пор на поверхность материала [1]. Этим определяется их применение в качестве сорбентов и ионитов. На морфологию материала влияет количество и энергия когезии растворителя [1]. Для получения материала с заданной пористой структурой нужен управляемый синтез, воспроизводящий заданную комбинацию величины объема, удельной поверхности и размера пор. Термодинамическое качество разбавителя является одним из важных факторов, которым определяется величина удельной поверхности. Для термодинамически “плохого” разбавителя изменяется механизм формирования пор, начинается процесс макросинерезиса и уменьшается объем пор. Данный процесс происходит, если разница в энергии когезии разбавителя и полимера превышает верхний предел или количество разбавителя становится больше предельно допустимого. Если эти величины ниже нижнего предела, то пористость также не формируется. Развитая поверхность с открытыми порами и объемом пор, равном объему растворителя, образуется только в узком диапазоне между нижним и верхним пре-

делом указанных параметров и при определенном сочетании факторов. Для управляемости синтеза по трем характеристикам пористости нужен параметр, не меняющий термодинамическое качество растворителя и влияющий на удельную поверхность [1]. Таким параметром может быть концентрация линейного сополимера с энергией когезии, близкой к энергии когезии растворителя для  $\chi$ -синерезиса или близкой к энергии когезии сетчатого сополимера для  $\mu$ -синерезиса.

Известно, что при трехмерной полимеризации мономеров в растворе полимера, после вымывания полимера можно получить сополимеры с большой удельной поверхностью, но с незначительным объемом пор [1]. Установлено, что совместное присутствие полимерного и низкомолекулярного порообразователя в условиях  $\chi$ -синерезиса при трехмерной сополимеризации оказывается сложным образом на пористость [2]. В присутствии как растворителя, так и полимерного порообразователя в условиях  $\mu$ -синерезиса процесс трехмерной сополимеризации должен иметь иной механизм порообразования, связанный с изменением локальной вязкости.

Цель настоящей работы – изучение влияния добавки полимера, растворимого в мономерной смеси, на формирование пористости сетчатых со-

E-mail: ecology\_group@irk.ru@ (Новиков Олег Николаевич).

полимеров малеинового ангидрида (МА), стирола и дивинилбензола (ДВБ) в среде диоксана как термодинамически "хорошего" разбавителя в условиях  $\mu$ -синерезиса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры и растворители очищали по методике [3]. Чистоту мономеров проверяли методом ВЭЖХ по температурам кипения или плавления. Линейный и сетчатые сополимеры синтезировали как в работе [3].

Сополимеризацию малеинового ангидрида, стирола и дивинилбензола проводили в ампулах, в среде аргона. Изотермы сорбции азота исследовали на приборе ASAP-2010N фирмы "Micromeritics".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали реакцию образования тройных сополимеров ДВБ–МА–стирол пористой структуры (табл. 1). Эту систему мономеров постоянно изучают как пример классической чередующейся сополимеризации [3]. Диоксан является сольватирующим агентом набухания для сополимеров МА и в качестве порообразователя должен функционировать по механизму  $\mu$ -синерезиса. Выбор состава мономерной смеси обусловлен проведенными ранее исследованиями [3]. Эквимольное соотношение сомономеров и содержание сшивющего мономера (ДВБ) 10 мол. % предполагает достаточную плотность сшивания для формирования устойчивой пористой структуры и высокое содержание звеньев МА в сополимере. Диоксан как разбавитель хорошо растворяет МА и другие компоненты мономерной смеси. Его количество (200 мас. % от мономерной смеси) достаточно для растворения всех исходных компонентов. Линейный сополимер стирол–МА получен с целью его применения в качестве полимерного порообразователя. Вводимый порообразователь, увеличивает вязкость реакционной смеси и соответственно способен приводить к уменьшению константы скорости обрыва цепи, создавать зародыши микрогелей и центры формирования пористой структуры. После осуществления сополимеризации в присутствии нарастающего количества порообразователя получены образцы сополимера с возрастающей матовостью. Сополимер с наибольшей концентрацией порообразователя непрозрачен, белого опаловидного цвета. Полученные сополимеры нерастворимы.

**Таблица 1.** Синтез сополимеров МА–ДВБ–стирол сополимеризацией в среде диоксана (200 мас. %) в присутствии ДАК (2 мас. %) и порообразователя (сополимер МА–стирол)

Сополимер, №	Содержание порообразователя, %	Выход сополимера, %	Содержание гель-фракции в сополимере, %
1	0	88	83
2	0.75	91	84
3	3.75	84	87
4	7.50	94	92

Примечание. Состав мономерной смеси ДВБ : стирол : МА = 10 : 35 : 55 мол. %. Температура 333 К, продолжительность реакции 4 ч.

**Таблица 2.** Параметры пористой структуры сополимеров

Сополимер*, №	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем микро- и мезопор (0.85–150 нм), $\text{см}^3/\text{г}$	Средний радиус микро- и мезопор, нм
1	2	0.002	6.0
3	388	0.684	3.5

\* По табл. 1.

**Таблица 3.** Значения  $M_c$  сополимеров

Сополимер*, №	Значения $M_c$ , полученные из данных по набуханию в		
	ацетоне	бензоле	толуоле
1	782	53	65
2	1329	53	65
3	880	97	118
4	782	53	65

\* По табл. 1.

Изучение пористой структуры методом изотермы сорбции азота показало, что сополимеры, полученные в присутствии даже небольшого количества порообразователя (3.75 мас. %), обладают ярко выраженной пористостью, с объемом микро- и мезопор порядка  $0.684 \text{ см}^3/\text{г}$  в отличие от образца сополимера, синтезированного в тех же условиях, но в отсутствие порообразователя (табл. 2). Значение удельной поверхности (388  $\text{м}^2/\text{г}$ ) показывает не только значимые отличия образцов, полученных в присутствии порообразователя, от аналогов, синтезированных в тех же условиях без него, но и имеет практическую

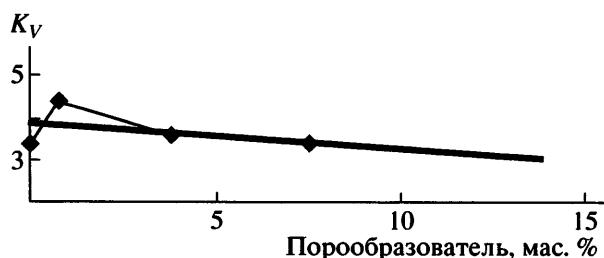


Рис. 1. Влияние порообразователя на коэффициент объемного набухания в ацетоне сшитых пористых сополимеров МА–стирол–ДВБ.

значимость для применения такого сополимера как пористой матрицы.

Исходя из изложенного выше, можно сделать предварительный вывод о том, что использование в гетерофазной трехмерной сополимеризации различного количества порообразователя является эффективным приемом регулирования удельной поверхности и объема микро-, мезопор в условиях  $\mu$ -синерезиса.

Из табл. 1 видно, что полученные в присутствии порообразователя сополимеры содержат до 92% гель-фракции. Уменьшение скорости обрыва цепи и увеличение скорости реакции наблюдаются по мере повышения концентрации порообразователя. Параллельно растет локальная вязкость системы. С увеличением количества порообразователя доля золь-фракции падает. Учитывая, что все прочие условия были одинаковы, можно полагать, что порообразователь способствует эффективному сшиванию. Сопоставив эту тенденцию с данными по набуханию, мы отмечаем, что и набухаемость имеет тенденцию к уменьшению по мере повышения количества порообразователя. Полимерный порообразователь выступил своеобразным “катализатором” сшивания. В табл. 3 приведены результаты расчетов значений  $M_c$ , полученные из данных по объемному набуханию. Энергия когезии сополимера определена по кривым набу-

хания в растворителях и составляет  $22.0 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$ . Константа Флори–Хаггинса рассчитана исходя из энергии когезии сополимера, энергии когезии агента набухания и известной энтропийной константы Флори–Хаггинса (0.3). Молекулярная масса между сшивками получена из уравнения Флори–Хаггинса (табл. 3).

Число звеньев между узлами сетки было рассчитано из ММ между сшивками, делением этой величины на среднюю ММ мономеров и равно восьми, для всех сополимеров, кроме образца 2, для которого оно составляет 14. Количество мономерных звеньев между сшивками из данных по набуханию в ацетоне адекватно отражает состав сополимера. В бензоле и толуоле сетка физических связей не позволяет проявиться истинной молекулярной сетчатой структуре: проявляется сетка дипольных взаимодействий, что представляется интересным для понимания свойств этих матриц.

На рис. 1 видно, что с увеличением содержания порообразователя коэффициент объемного набухания  $K_V$  уменьшается. Это можно объяснить тем, что порообразователь уменьшает скорость обрыва цепи с начала реакции. Скорость процесса сшивания увеличивается за счет того, что повышается вязкость и соответственно уменьшается скорость обрыва цепи, сшивание становится более эффективным. Возможна передача цепи на порообразователь и соответственно появление дополнительных сшивок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nevejans F., Verzele M. // J. Chromatogr. 1987. V. 406. P. 325.
2. Okay Oguz // Makromol. Chem. 1988. B. 198. № 9. S. 2201.
3. Tsarik L.Ya., Novikov O.N., Magdinets V.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 3. P. 371.

## Effect of a Linear Polymer on Crosslinking Heterophase Copolymerization of Maleic Anhydride, Styrene, and Divinylbenzene

O. N. Novikov and L. Ya. Tsarik

Irkutsk State University,  
ul. Karla Markska 1, Irkutsk, 664003 Russia

**Abstract**—A polymeric porogene has been shown to promote the formation of a developed porous structure in network maleic anhydride–styrene–divinylbenzene copolymers synthesized through crosslinking free-radical alternating copolymerization in the presence of a solvating solvent (dioxane).