

CHROM. 7727

## NEUE ERGEBNISSE ÜBER DIE POROSITÄT VON STYROL-DIVINYLBENZOL-COPOLYMERISATEN UND IONENAUSTAUSCHERHARZEN

KLAUS HÄUPKE und VOLKER PIENKA

*VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Forschungsbereich Ionenaustauscher, Bitterfeld (D.D.R.)*

### SUMMARY

*New results on the porosity of styrene-divinylbenzene copolymers and ion-exchange resins*

The porous structure of styrene-divinylbenzene copolymers formed in the presence of an aliphatic hydrocarbon consists of a permanent and an instable part. Together these two parts constitute maximum porosity, which is found to be in a better relationship to the properties of ion exchangers made from the polymers than the stable part alone.

### EINLEITUNG

Makroporöse Polymerisate auf Styrolbasis finden heute eine breite Anwendung, z.B. zur Herstellung von Ionenaustauscherharzen. Zu ihrer Herstellung werden meist Styrol und Divinylbenzol in Gegenwart einer inerten Flüssigkeit, die sich mit den Monomeren mischt, das Polymere aber nicht quillt, copolymerisiert. Bei bestimmten Verhältnissen zwischen Styrol, Divinylbenzol und der inerten Flüssigkeit resultieren dabei Polymere mit messbarer Porosität und innerer Oberfläche. Aus ihnen können dann Austauscherharze mit ähnlicher Porenstruktur hergestellt werden.

Ebenso wie andere Autoren (z.B. Lit. 1-5) haben auch wir solche Polymerisate hergestellt und ihre Porositäten gemessen. Dabei hatten wir aber immer die inerte Flüssigkeit mit einem quellenden Lösungsmittel extrahiert oder unter Anwendung hoher Temperaturen entfernt<sup>6,7</sup>.

Wenn wir nun versuchen, die inerte Flüssigkeit, in unserem Falle ein Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe, mit einem nichtquellenden Lösungsmittel (z.B. Methanol) zu extrahieren und das Polymerisat anschliessend bei Raumtemperatur zu trocknen, finden wir bei gegebenen Verhältnissen zwischen Styrol, Divinylbenzol und der inerten Flüssigkeit vielfach höhere Porositäten (und auch höhere spezifische Oberflächen), als bei unseren früheren Messungen. Dieser Porositätsanstieg ist jedoch nicht stabil. Durch Erwärmen der Polymerisate über 80° oder durch Quellen in einem guten Quellmittel und anschliessendes Trocknen verschwindet er und es verbleiben nur die bekannten Werte.

Wir müssen also eine nur durch spezielle Behandlung realisierbare Maximal-

porosität und deren stabilen Anteil, der aus älteren Untersuchungen bekannt ist, unterscheiden.

#### EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Zuerst arbeiteten wir einen besseren Weg, als den oben angedeuteten, aus, um die Maximalporosität zu realisieren: In üblicher Weise hergestellte poröse Polymerisate, die also nur den stabilen Anteil der Porosität aufwiesen, wurden in Toluol gequollen und das Toluol mit Methanol ausgewaschen. Die Polymerisate wurden dann bei Raumtemperatur in strömender Luft getrocknet. Diese Behandlung wollen wir im Folgenden kurz "Porenöffnen" und die so behandelten Polymerisate "maximal porös" nennen. Wir behandelten eine Anzahl von Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten (vernetzt mit 5–50 Gew. % Divinylbenzol, bezogen auf das Monomergewicht), die durch Suspensionspolymerisation in Gegenwart von unterschiedlichen Mengen (10–60 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse der organischen Phase) eines Gemisches aliphatischer Kohlenwasserstoffe hergestellt worden waren, in dieser Weise. Tabelle I zeigt die Porositäten (ml Porenvolumen/g Polymerisat) der Polymerisate vor und nach

TABELLE I

POROSITÄTEN (ml/g) VON POLYMERISATEN IM ZUSTAND DER STABILEN (OBERE WERTE) UND DER MAXIMALEN (UNTERE WERTE) POROSITÄT

% DVB = Vernetzungsgrad in Gew. % Divinylbenzol der Monomerenmasse; % I.L. = Gehalt an inerter Flüssigkeit in Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse Monomere + inerte Flüssigkeit.

% I.L.	% DVB							
	5	10	15	20	25	35	42.5	50
60		4.00*		2.66*		3.25*		2.48
		2.38		2.94		3.33		2.48
55			2.74*		2.32		2.28	
			2.61		2.38		2.38	
50	0.19	1.79		1.75		1.72		1.62
	1.63	1.86		1.80		1.83		1.70
45					1.34			
					1.35			
40	0.03	0.53						
	0.54	1.00						
35	0	0.04	0.83	0.67	0.88	0.46	0.79	0.73
	0	0.80	0.88	0.72	0.93	0.85	0.93	0.85
30	0	0						
	0	0.33						
25		0	0.12	0.31	0.45			
		0.06	0.30	0.36	0.58			
20	0	0	0			0		0.27
	0	0	0.07			0.25		0.34
15					0	0	0.08	
					0.09	0.13	0.10	0.25
10			0			0		0.04
			0			0		0.07

\* Polymerisate mangelhafter Stabilität (vgl. Fig. 2, Bereich V).

der Behandlung, d.h., der maximal porösen und der stabil porösen Polymerisate.

In allen Fällen, in denen für die Ionenaustauschersynthese brauchbare Zwischenprodukte erhalten worden waren, zeigt das Polymerisat mit geöffneten Poren zumindest die gleiche, meist aber eine höhere Porosität, als das normale Polymerisat.

Wir beobachteten also eine Erweiterung des Feldes der "echten Makroporosität" (vgl. Lit. 6 und 7) und eine Porositäts-erhöhung bei vielen nach älterer Auffassung "echt makroporösen" Polymerisaten durch das Porenöffnen. In Fig. 1 sind die Bereiche der "stabilen" und der "maximalen" Porosität in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad und vom Gehalt an inerter Flüssigkeit dargestellt.

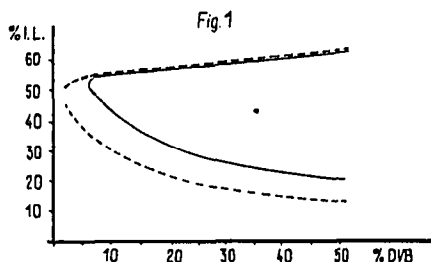


Fig. 1. Bereiche der stabilen (—) und der maximalen (---) Porosität in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad und vom Gehalt an inerter Flüssigkeit (angegeben wie bei Tabelle I).

Hieraus ergibt sich auch die Möglichkeit einer korrekteren Definition der "Halbporosität"<sup>6,7</sup> als des Bereiches, in dem keine stabile Porosität vorliegt, durch das Porenöffnen aber messbare Porosität erzeugt werden kann.

Mit steigendem Vernetzungsgrad sinkt der Effekt des Porenöffnens. Die hochvernetzten Polymerisate sind in ihrer Porosität also stabiler.

Für die Diskussion dieser Ergebnisse ist es notwendig, noch eine andere Beobachtung darzulegen: Wir fanden, dass solche "nichtquellenden" Lösungsmittel wie unser Kohlenwasserstoffgemisch bei Temperaturen über 80° durchaus Quellmittel für poröse Polymerisate sind. Das Ergebnis dieser Quellung bei hoher Temperatur ist ein Zustand, der dem des noch heißen Polymerisates bei beendeter Polymerisation entspricht. 80° muss eine kritische Temperatur für das Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat sein, bei der eine Strukturveränderung, die das Eindringen von "Nichtquellmitteln" erlaubt, vor sich geht. Es ist sicher kein Zufall, dass die niedrigsten Werte für den Schmelzpunkt von linearem Polystyrol, die in der Literatur angegeben werden<sup>8</sup>, bei der gleichen Temperatur liegen.

Wenn also z.B. Toluol schon bei Raumtemperatur die intermicellaren Räume in unseren Polymerisaten füllen und ausserdem intramicellar die Polystyrolketten solvatisieren kann, so können aliphatische Kohlenwasserstoffe oberhalb 80° die Intermicellarräume füllen und das Polymerisat auf diese Weise quellen lassen.

## DISKUSSION

Wir erklären die beobachteten Erscheinungen durch das Zusammenwirken verschiedener Mechanismen der Entmischung während der Polymerisation:

Die hohe Temperatur bei der Polymerisation bewirkt eine gewisse Quellung des

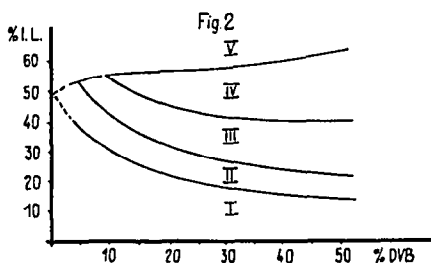


Fig. 2. Bereiche der verschiedenen Entmischungsmechanismen, dargestellt analog Fig. 1.

Polymeren durch den inerten Hilfsstoff, deren maximaler Grad von der Vernetzung abhängt und der Grenze zwischen den Gebieten I und II in Fig. 2 entspricht.

Im Gebiet I entsteht also keine Porosität. Die inerte Flüssigkeit diffundiert spätestens bei ihrer Entfernung aus dem Polymerisat heraus und hinterlässt es in einem "modifiziert gelartigen" Zustand. Die Toluolquellung ist erhöht, oberhalb 80° ist eine Quellung in Aliphaten möglich.

Im Gebiet II wird bei einem gewissen Grad des Monomerenverbrauchs, und zwar nach dem Gelpunkt, die Gleichgewichtsquellung des Polymerisates in der inerten Flüssigkeit überschritten und es scheiden sich Mikrotropfen derselben aus. Bei der Entfernung dieses Hilfsstoffes diffundieren sie aus der kohärenten Matrix heraus, die dabei (wenn Quellmittel zugegen sind oder hohe Temperaturen angewendet werden) völlig kollabiert, so dass die Poren nur potentiell vorhanden bleiben, aber z.B. durch das Porenöffnen jederzeit wieder erzeugt werden können. Hier liegt also "Halbporosität" vor.

Im Gebiet IV erfolgt die Entmischung dagegen nach einem anderen Mechanismus: Noch vor dem Gelpunkt scheiden sich Polymerteilchen mit einem sehr geringen Gehalt an inerte Flüssigkeit ab, die dann später zu einer kohärenten Phase verwachsen. Diese ist von dem ebenfalls kohärenten Porensystem durchzogen, dessen Volumen dem Volumenbruch des inerten Hilfsstoffes nahezu entspricht. Es entsteht eine weitgehend stabile Struktur, die durch das Porenöffnen nicht mehr wesentlich verändert werden kann.

Im Gebiet III laufen die für II und IV beschriebenen Mechanismen nebeneinander ab, so dass ein stabiler (analog Gebiet IV) und ein instabiler (analog Gebiet II) Anteil der Porosität resultiert.

Bei sehr hohen Mengen an inerte Flüssigkeit (Gebiet V) ist schliesslich deren Anteil zu hoch, um ein ausreichend festes poröses Polymerisat entstehen zu lassen. Das Porenöffnen hat hier inverse Effekte, diese Zusammensetzungen sind aber uninteressant, weil die Polymerisate für die Ionenaustauschersynthese zu instabil sind.

## AUSBLICK

Abschliessend sollen einige Fakten angedeutet werden, die zeigen, dass die Kenntnis der Maximalporosität einen praktischen Nutzen haben kann:

Es ist bekannt, dass Anionenaustauscher, die aus "nicht porösen" Polymerisaten (d.h., solchen ohne stabile Porosität) hergestellt werden, echt makroporös sein können. Wir fanden, dass alle Anionenaustauscher, die wir hergestellt haben, eine

der Maximalporosität der Polymerisates qualitativ analoge Porosität hatten. Andererseits fanden wir bei stark sauren Kationenaustauschern eine Porosität, die recht genau 50% der Maximalporosität des entsprechenden Polymerisates betrug. Zwischen der stabilen Porosität des Polymerisates und der des Endproduktes hatten sich solche Zusammenhänge nicht ergeben<sup>7</sup>.

Wir können also aus der Kenntnis der Maximalporosität eines Polymerisates mehr Eigenschaften eines daraus hergestellten Austauscherharzes vorhersagen, als aus dem stabilen Porositätsanteil.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Porosität von Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten, die in Gegenwart eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes hergestellt wurden, setzt sich aus einem permanenten und einem instabilen Anteil zusammen. Beide zusammen bilden die Maximalporosität, von der gefunden wurde, dass sie in einem besseren Zusammenhang zu den Eigenschaften der aus den Polymerisaten hergestellten Ionenaustauscher steht, als der permanente Anteil allein.

#### LITERATUR

- 1 G. O. Roberts und J. R. Millar, *Ion Exchange in the Process Industry, Conf., London, 1969*, Society of Chemical Industry, London, 1970, S. 42-46.
- 2 R. Kunin, *Ion Exchange in the Process Industry, Conf., London, 1969*, Society of Chemical Industry, London, 1970, S. 10-15.
- 3 J. A. Mikes, *Ion Exchange in the Process Industry, Conf., London, 1969*, Society of Chemical Industry, London, 1970, S. 16-23.
- 4 J. Seidl, J. Malinský, K. Dušek und W. Heitz, *Advan. Polym. Sci.*, 5 (1967) 113.
- 5 F. Krska, *Dissertation*, Pardubice, 1970.
- 6 K. Häupke und H. Hoffmann, in H. Reuter (Herausgeber), *Ionenaustauscher in Einzeldarstellungen, Bd. 8, Symposiumsbericht, Leipzig, 1968*, Akademie-Verlag, Berlin, 1970, S. 158-165.
- 7 K. Häupke und H. Hoffman, in J. A. Mikes (Herausgeber), *Symp. Ion Exchange, 2, Budapest, 1969*, Vol. I, S. 155-162.
- 8 A. J. Staverman und F. Schwarzl, in H. A. Stuart (Herausgeber), *Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956, S. 18.