

МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.В. Опанасенко

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
Национальной академии наук Украины
проспект Науки, 31, 03028 Киев-28*

Проведено исследование темплатной полимеризации фенолформальдегидного олигомера в растворах ПАВ, а также экзотемплатного синтеза дивинилбензола в кремнеземном мезопористом молекулярном сите типа SBA-15. Установлено влияние типа темплата, степени заполнения мезопор экзотемплата исходным мономером, среды, температуры и времени полимеризации, а также способа удаления матрицы на пространственную организацию и пористую структуру полимерных материалов. Показано, что предпочтительны избыточное заполнение мезопор, полимеризация в вакууме и щелочной способ удаления экзотемплата.

Введение

Пространственно упорядоченные мезопористые материалы благодаря определенному размеру пор, развитой поверхности и возможности ее функционализации представляют значительный интерес как адсорбенты и носители катализаторов. Основное внимание исследователей уделено синтезу неорганических мезопористых материалов (различные оксиды, фосфаты, углерод) [1]. Только несколько работ посвящены синтезу полимерных мезопористых композитов на основе дивинилбензола, метилметакрилата, винилацетата, акрилонитрила и других органических мономеров [2 – 6]. Учитывая возможность простого и эффективного химического модифицирования и функционализации их поверхности, такие материалы перспективны в качестве специфических адсорбентов (для сорбции водорода, органических соединений [3], выделения тяжелых металлов [3]) и катализаторов реакций в органических средах [4, 5]. Существует большое количество методов получения пористых полимеров, однако большинство из них достаточно специфичны и могут использоваться только для определенного типа мономеров. Наиболее доступным, универсальным и перспективным методом является матричный способ получения пористых полимерных материалов. Если рассматривать понятие матрицы в широком смысле этого слова, то можно считать матрицей внутренний или внешний каркас, который упорядочивает структуру конечного материала в процессе полимеризации. В связи с этим матричный синтез можно разделить на темплатный и экзотемплатный соответственно. При темплатном способе получения полимерных материалов в качестве структуронаправляющего вещества выступают мицеллярные структуры поверхностно-активного вещества [7]. В экзотемплатном синтезе предварительно подготовленный образец мезопористого молекулярного сита (ММС) насыщается смесью мономера и инициатора, происходит процесс полимеризации в порах и затем из полученного композита удаляется кремнеземный каркас [8, 9]. Несомненным и очевидным преимуществом матричного метода является возможность варьировать конечную структуру полимера, изменяя пористую структуру исходной матрицы, а также его функциональные свойства, исходя из состава мономерной смеси.

Целью настоящей работы было получение пористых полимерных материалов на основе полифенолформальдегида и полидивинилбензола с использованием методов матричной полимеризации (темплатного и экзотемплатного), а также изучение факторов, влияющих на их структурно-адсорбционные характеристики.

Экспериментальная часть

Фазовый состав синтезированных образцов, в том числе промежуточных композитов, кремнеземной и полимерных составляющих, анализировали, используя рентгеновские дифрактометры ДРОН-3М и Bruker D8 Advance с монохроматизированным CuK_α -излучением. Адсорбционно-структурные характеристики образцов рассчитывали по изотермам ад(де)сорбции паров метилового спирта (стандартная установка с кварцевыми пружинными весами). Удельную поверхность оценивали по уравнению БЕТ, размер мезопор – по уравнению Кельвина. ИК–спектроскопические исследования проводили на спектрометре Spectrum-One (Perkin-Elmer) с Фурье преобразователем.

В качестве прекурсора для полимеризации в темплатном способе получения полимерных материалов использовали фенолформальдегидный олигомер (резол), который предварительно получали олигомеризацией расплава фенола (50 ммоль) и формальдегида (150 ммоль) в присутствии NaOH (50 ммоль) при 73 °С в течение 1 ч. Затем полученный прекурсор вводили в водный раствор, содержащий мицеллы ПАВ (этиленоксидпропиленоксидные триблоксополимеры Pluronic P123 и F127). После чего, используя для полимеризации метод самоорганизации, индуцированной испарением (EISA), с последующей детемплатацией промыванием водно-спиртовым раствором HCl получали полифенолформальдегид.

В качестве экзотемплата использовали синтезированный по стандартной методике образец кремнеземного ММС типа SBA-15 с двухмерной системой мезопор диаметром ~6,8 нм, объемом 0,95 см³/г и соединяющими их микропорами (~0,04 см³/г). В качестве мономера использовали дивинилбензол. На первой стадии экзотемплатного синтеза предварительно высушенный в вакууме при 90 °С и таблетированный (прессованием под давлением 300 кг/м²) образец SBA-15 насыщали пропиткой смесью мономера и инициатора. Полимеризацию проводили при 80 °С в течение 1,5 ч на воздухе или в вакууме. В обоих случаях в качестве инициатора радикальной полимеризации использовали азоциклогексанкарбонитрил (VAZO 88). При проведении полимеризации на воздухе образцы SBA-15, наполненные мономером и высушенные при 50 °С в течение 10 ч, нагревали в открытых ампулах до завершения реакции. Окончание процесса контролировали по исчезновению характеристичных полос поглощения (п.п.) C=C - связей винильной группы в ИК-спектре. При вакуумном методе полимеризации смесь мономера, инициатора и SBA-15 предварительно подвергали дегазации. Для этого закрытую систему, содержащую исходные вещества, охлаждали до –196 °С, после чего вакуумировали до остаточного давления 1 мм рт. ст., герметизировали и повышали температуру реактора до комнатной. Цикл проводили 2 – 3 раза для полного удаления газообразных веществ, растворенных в исходном мономере, в частности кислорода. Затем реактор, содержащий дегазированную реакционную смесь, нагревали на водяной бане до температуры проведения полимеризации. Удаление кремнеземного каркаса проводили с использованием растворов HF и NaOH/EtOH/H₂O различных концентраций.

Результаты и обсуждение

Для полимеризации в присутствии мицеллярного темплата был выбран прекурсор (резол), который способен конденсироваться в описанных условиях и легкодоступен. В процессе его получения происходит взаимодействие фенола и формальдегида с образованием олигомера с $M_r \sim 500$ г/моль [7]. Использование щелочной среды при олигомери-

зации приводит к получению разветвленных молекул, способных к трехмерной сшивке в процессе полимеризации, которая инициируется термическим методом и протекает в присутствии темплата. Структура мицелл ПАВ в растворе, которая зависит от концентрации, температуры и pH среды, определяет пространственную структуру конечного материала. Рентгенофазовый анализ (рис. 1) подтверждает образование пространственно упорядоченных структур после полимеризации, которые частично сохраняются после удаления темплата. Исходя из структуры кремнеземных аналогов, полученных темплатным синтезом (SBA-15 [10] и SBA-16 [11]), можно предположить наличие гексагональной и кубической симметрии в соответствующих полимерных материалах.

Соотнесение и анализ характеристичных полос поглощения в ИК-спектре полученного полифенолформальдегида (рис. 2) свидетельствует о том, что полимеризация завершена успешно.

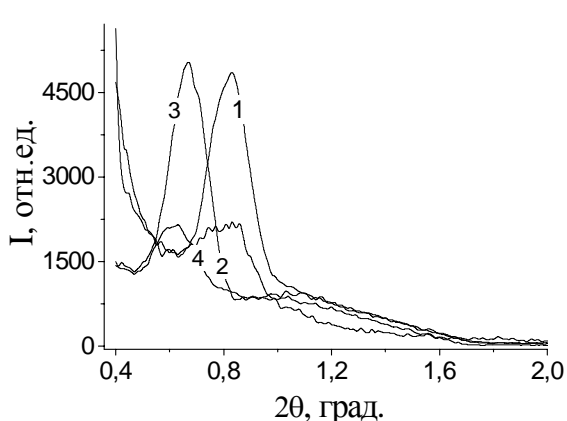


Рис. 1. РФА гексагонального (1, 2) и кубического (3, 4) полифенолформальдегида; (1, 3 – темплатсодержащие, 2, 4 – детемплатные).

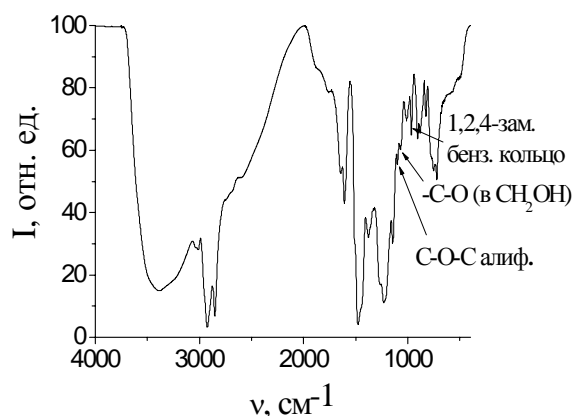


Рис. 2. ИК-спектр полифенолформальдегида, полученного прямым темплатным способом.

На первой стадии экзотемплатного синтеза при заполнении матрицы мономером варьировали соотношение объемов исходного углеводорода и свободного пространства пор в процессе синтеза полидивинилбензола в вакууме (50, 75, 100, 150, 200, 300 % объема мономера по отношению к общему объему пор SBA-15). Введение небольших количеств мономера осложнялось неравномерным заполнением экзотемплата из-за малого объема органического прекурсора в сравнении с объемом матрицы. Поэтому мономер вводили в смеси с различными растворителями (ацетон, хлористый метилен, ацетонитрил).

Тип растворителя, который использовался для введения мономеров, в изученных условиях не оказывает заметного влияния на структурно-сорбционные характеристики полученных материалов. Это можно объяснить тем, что в каналах матрицы преимущественно сорбируются молекулы мономера в связи с большей теплотой их адсорбции в порах SBA-15 по сравнению с растворителем и изменение среды не оказывает существенного влияния на количество сорбированного мономера. Кроме того, размер пор SBA-15 на порядок превышает размер молекул растворителя, поэтому при внедрении сольватных комплексов мономеров в каналы ММС, а также при удалении растворителя высушиванием на воздухе или в вакууме не возникает значительных стерических затруднений.

Для выделения полимерной реплики из композитного материала были использованы два способа: растворение кремнезема в водных растворах HF и водно-спиртовых

NaOH. При удалении матрицы с использованием растворов плавиковой кислоты во всех случаях получены непористые образцы. Для водно-спиртовых растворов щелочи оптимальная концентрация, при которой выделяемый полимерный материал был наиболее пространственно упорядочен по данным РФА, находится в пределах 1 – 2 моль/л NaOH/EtOH/H₂O. При этом для полного десицирования процесс выделения полимера проводили при температуре кипения раствора NaOH (90 – 95 °С). Удаление экзотемплатного кремнезема контролировали методом ИК-спектроскопии (отсутствие п.п. при 1100 и 810 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям связей Si–O).

Образцы полимерных материалов, полученные матричной полимеризацией на воздухе, в большинстве случаев не обладают упорядоченной структурой. В то же время, полимеры, на дифрактограммах которых проявляются малоугловые рефлексy (2θ = 0,4...3°), оказываются менее упорядоченными, чем те, которые были синтезированы в аналогичных условиях вакуумным методом (рис. 3). Такие результаты можно объяснить тем, что при проведении полимеризации в вакууме на стадии, предшествующей образованию композита, существует возможность удаления растворенного в мономере кислорода, который при радикальной полимеризации участвует в реакции обрыва или продолжения цепи, встраиваясь в формирующуюся полимерную цепочку с образованием пероксидных мостиков [12]. Такие участки неустойчивы при удалении кремнеземной матрицы и, разрушаясь, разрывают полимерную цепь на отдельные составляющие, что приводит к разупорядочению полимера в целом.

Зависимость пространственной структуры полидивинилбензола от степени заполнения мономером пор исходного экзотемплата представлена на рис. 4. Выбрав для сопоставления в качестве критерия структурной упорядоченности интенсивность и ширину рефлекса (100) на полувысоте, можно судить о том, что в случае 50 %-ного избытка мономера образуется наиболее совершенная структура. Это можно объяснить тем, что часть дивинилбензола сорбируется на поверхности частиц SBA-15, дополнительно связывая полимерные цепи, находящиеся в мезопорах, и меньшего количества мономера (100 % заполнения) впоследствии недостаточно для образования устойчивых плотных стенок полимера, в связи с чем наблюдается эффект частичного коллапсирования структуры. При большем количестве мономера (200 % и выше) образуется избыточное количество полимера на внешней поверхности, поглощение которого подавляет рефлексы, соответствующие пористому полимеру. Вероятно, при небольшом избытке мономера (до 50 % по отношению к общему объему пор матрицы) достигается соотношение масс внутренней/внешний полимер, оптимальное для образования устойчивой структуры.

Как показали РФА и ИК-спектроскопическое исследование, температура полимеризации не оказывает существенного влияния на свойства получаемых полимерных материалов. Незначительное воздействие на структурные и спектральные характеристики образцов, синтезированных при различных температурах, оказывает фактор зависимости давления насыщенного пара мономера от температуры – $p_s(T)$. При повышении температуры увеличивается летучесть дивинилбензола ($p_s = 4,8$ при 70 °С, 10,1 при 85 °С, 20,0 мм рт. ст. при 100 °С), и, соответственно, в процессе синтеза уменьшается соотношение масс мономер/SBA-15, т.е. степень заполнения мезопор. Действие этого фактора нивелируется тем обстоятельством, что при повышении температуры сокращается длительность процесса полимеризации. Более коротким, соответственно, становится и период испарения органического мономера. Так, при 85 °С реакция протекает в течение 30 мин, для полимеризации при 70 °С требуется уже 24 ч. Наименьшие потери органического компонента наблюдаются при температуре 80 °С и времени синтеза в течение 1 – 1,5 ч.

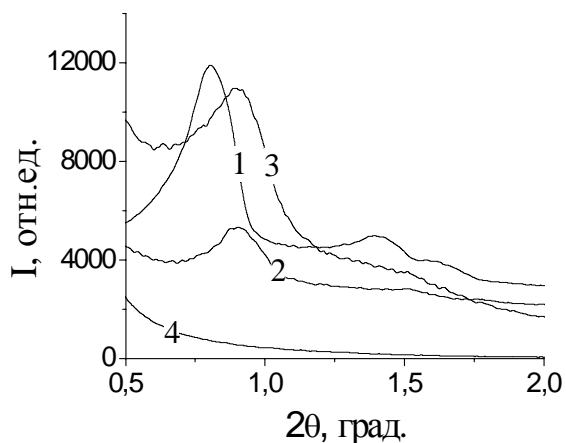


Рис. 3. Дифрактограммы SBA-15 (1), композита полиДВБ/SBA-15 (2), полиДВБ, полученного в вакууме (3), полиДВБ, полученного на воздухе (4).

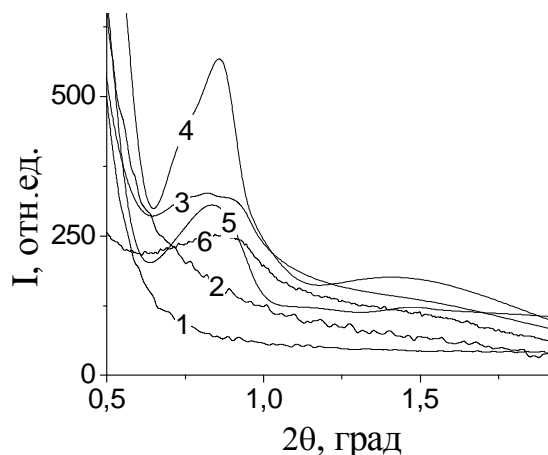


Рис. 4. Дифрактограммы образцов полиДВБ, полученных в вакууме при различном избытке ДВБ: 1 – 50, 2 – 75, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 300 % .

Как следует из анализа дифрактограмм (рис.3), при полимеризации мономеров в порах SBA-15 происходят существенные изменения в структуре матрицы – наблюдается смещение соответствующего рефлекса (100) в сторону больших углов (параметр элементарной ячейки уменьшается на 12 Å) и снижение их относительной интенсивности, что можно объяснить значительным сжатием решетки в процессе полимеризации и заполнением пор матрицы полимером, соответственно. Сжатие решетки может происходить во время элементарных актов роста полимерной цепи в порах SBA-15 вследствие, в частности, значительной энергии, выделяющейся при полимеризации, и локального разогрева (активации) кремнеземного каркаса. Изменения в структуре экзотемплата при матричной полимеризации практически аналогичны тем, которые SBA-15 претерпевает при нагревании.

Для образцов полидивинилбензола, полученных матричной полимеризацией на воздухе, общий объем пор $V_{\text{общ}}$ (по метанолу) достигает 1,3 см³/г, удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ (по BET) – до 320 м²/г; для образцов, синтезированных в вакууме, $V_{\text{общ}}$ – до 0,73 см³/г, $S_{\text{уд}}$ – до 360 м²/г. Как показывает анализ изотерм адсорбции образцами паров метанола, пористая система включает каналы двух типов – среднего радиуса 1,2 – 1,3 нм и 2,0 – 2,2 нм для всех полимеров, выделенных из матрицы SBA-15. Размер пор меньшего диаметра соответствует толщине стенок SBA-15 (2,4 нм), укрупненные поры образуются, вероятно, в результате разрушения лабильных полимерных стенок при удалении матрицы. По соотношению объемов, приходящихся на каналы обоих типов, можно судить об устойчивости синтезированных полимеров (чем меньше укрупненных пор, тем устойчивей стенки, структура в целом), а также о том, в какой степени полученная реплика соответствует структуре исходной кремнеземной матрицы. Так, практически полное отсутствие пор с радиусом 2,1 нм в полидивинилбензоле, полученном полимеризацией в вакууме, предполагает большую перспективность именно такого способа синтеза по сравнению с полимеризацией на воздухе.

Выводы

Таким образом, проведен матричный синтез пористых полимерных материалов с использованием темплатного (каркасообразователь – полифенолформальдегид, темплат–

мицеллы ПАВ) и экзотемплатного (каркасообразователь – полидивинилбензол, экзотемплат – ММС типа SBA-15) методов. Показано, что при прямом темплатном синтезе основное влияние на структуру образующегося полимера оказывает природа мицеллообразователя. Исследование экзотемплатной полимеризации дивинилбензола в каналах SBA-15 позволило выявить влияние условий синтеза, в частности соотношения мономер/кремнезем, среды, температуры и времени полимеризации, а также способа удаления экзотемплата на пространственную организацию, пористую структуру и адсорбционные свойства полимерных материалов. Установлено, что для матричной полимеризации выбранных мономеров в порах SBA-15 необходимо использование избытка органического прекурсора, при этом лучшие результаты достигаются при проведении процесса в вакууме – в отсутствие кислорода и других примесных веществ, способных образовывать лабильные полимерные звенья или способствовать их разрыву.

Литература

1. Yang H., Zhao D. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 1217 – 1231.
2. Sorption and desorption of organic compounds by synthetic polymeric sorbents / J. Hradil, F. Svec, V.V. Podlesnyuk, R.M. Marutovskii, L.E. Fridman, N.A. Klimenko // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1991. – V. 30. – P. 1926 – 1931.
3. Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious-metal extraction in hydrometallurgical processes / J.L. Cortina, E. Meinhardt, O. Roijals, V. Marti // *React. Funct. Polym.* – 1998. – V. 36. – P. 149 – 165.
4. Arshady R. Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization // *Adv. Mater.* – 1991. – V. 4. – P. 182 – 186.
5. Biffis A., Archivio A.A., Jerabek K. Polymer-based metal nanosized catalysts // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 1909 – 1915.
6. A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly / Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao // *Chem.Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 4447 – 4464.
7. Ryoo R., Joo S.H., Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 7743 – 7746.
8. Kim J.Y., Yoon S.B. Synthesis of highly ordered mesoporous polymer networks // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 2912 – 2914.
9. Control of the structural properties of mesoporous polymers synthesized using porous silica materials as templates / A.B. Fuertes, M. Sevilla, S. Alvarezet, T. Valdes-Solís // *Micropor. and Mesopor. Mater.* – 2008. – V. 112. – P. 319 – 326.
10. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores / D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, Galen D. Stucky // *Science.* – 1998. – V. 279. – P. 548.
11. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures / D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 6024.
12. Полимеризационные пленкообразователи / Под ред. Елисейевой В.И. // М.: Химия, 1971. – 214 с.

MATRIX SYNTHESIS, STRUCTURAL AND ADSORPTION PROPERTIES OF POROUS POLYMERIC MATERIALS

M.V. Opanasenko

*Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
Nauky Prospect. 31, Kyiv 03028*

A research has been carried out on template polymerization of phenolformaldehyde oligomer in of surfactant solutions, as well as on exotemplate synthesis of divinylbenzene in mesoporous SBA-15 type molecular sieve. Influence of template type, mesoporous matrix pore filling degree with an initial monomer, medium, temperature, and time of polymerization, as well as method of silica removal on the structural and sorption properties of porous polymeric materials were investigated. Surplus mesopore filling with monomer, polymerization in vacuum, and alkaline method of exotemplate removal have been demonstrated to be preferable.