

PACSnumbers: 61.41.+e, 78.30.Jw, 81.05.Rm, 81.07.Nb, 81.16.Fg, 81.20.Fw, 82.35.Np

Особенности матричного синтеза пористого полидивинилбензола в ММС типа КИТ-6 и SBA-15

М. В. Опанасенко, А. В. Швець, В. Г. Ильин

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
просп. Науки, 31,
03028 Киев, Украина*

Проведено сравнительное исследование матричной полимеризации дивинилбензола в кремнеземных мезопористых молекулярных ситах типа SBA-15 и КИТ-6. Установлено влияние пространственной структуры исходной матрицы, степени заполнения мезопор матрицы исходным мономером, среды, температуры и времени полимеризации, а также способа удаления экзотемплата на пространственную организацию и пористую структуру полимерных материалов. Показано, что предпочтительны избыточное заполнение мезопор мономером (1–1,5), полимеризация в вакууме и щелочной способ удаления матрицы. Метод ИК-спектроскопии позволяет по относительному изменению интенсивности колебаний винильной группы оценить степень превращения исходного мономера.

Виконано порівняльне дослідження матричної полімеризації дивінілбензолу в кремнеземних мезопористих молекулярних ситах типу SBA-15 та КИТ-6. Встановлено вплив просторової структури вихідної матриці, ступеня заповнення мезопор матриці вихідним мономером, середовища, температури і часу полімеризації, а також способу видалення екзотемплату на просторову організацію і пористу структуру полімерних матеріалів. Показано, що кращі результати досягаються при надлишковому заповненні мономером мезопор (1–1,5), полімеризації у вакуумі та лужному способі видалення матриці. Метода ІЧ-спектроскопії дозволяє за відотною зміною інтенсивності коливань вінільної групи оцінити ступінь перетворення вихідного мономера.

Comparative investigation of matrix polymerization of divinylbenzene in silica mesoporous molecular sieves of SBA-15 and KIT-6 types is carried out. Influence of spatial structure of initial matrix, pore filling degree by an initial monomer, medium, temperature and time of polymerization as well as method of silica removal on the structure and porous properties of polymeric materials is investigated. As demonstrated, the surplus mesopore filling by monomer (1–1.5), polymerization in vacuum and alkaline method of matrix

removal are preferable. Method of IR-spectroscopy allows estimating of initial monomer conversion degree by the relative change in intensity of vinyl-group vibrations.

Ключевые слова: матричная полимеризация, органический мономер, полимерные пористые материалы, полимерная реплика, экзотемплат.

(Получено 12 ноября 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений использования мезопористых молекулярных сит (ММС) является матричный синтез пористых веществ на их основе, в частности пористых полимерных материалов и композитов. Благодаря особенностям пространственной организации, химического строения, развитой поверхности, химической природы поверхности, в частности гидрофобности, возможностям функционализации, небольшой плотности такие полимерные материалы могут быть эффективными сорбентами, в частности водорода и метана. Наиболее любопытным и перспективным представляется создание полимерных реплик, которые определенным образом воспроизводят структуру исходного экзотемплата.

В литературе описано большое количество композитов на основе полимеров и кремнеземных ММС. Основное внимание среди композитов полимер-ММС уделено материалам на основе SBA-15, благодаря легкости получения и большому размеру пор матрицы. Были получены материалы для метанольных топливных элементов [1]. Получены [2] композиты SBA-15/полиэтиленгликольметакрилат и SBA-15/полиэтиленгликольдиметакрилат с последующей пришивкой сульфогрупп. В процессах полимеризации и постсинтетической модификации размер пор изменялся в незначительной степени (в пределах 3,8–4,1 нм). Некоторые из полученных продуктов являются катализаторами восстановительных процессов, а также эффективными в реакциях кислотно-основного катализа. Синтезированы [3] композиты типа SBA-15/фенолформальдегидная смола путем смешивания аэрозолей, предварительно подготовленных органического (резол и плюроник F127) и неорганического (TEOS + HCl + EtOH + H₂O) прекурсоров при нагревании в потоке азота. Средний диаметр пор находился в пределах 7,0–10,0 нм ($S_{\text{общ}} = 465\text{--}526 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{общ}} = 0,61\text{--}0,69 \text{ см}^3/\text{г}$). Осуществлена [4] свободнорадикальная полимеризация стирола, хлорметилстирола, метакриловой кислоты, 2-гидроксиэтилметакрилата в матрице SBA-15 в присутствии 20% сшивающего агента, которым выступал дивинилбензол или этиленгликольдиметакрилат. Некоторые из полученных полимер-кремнеземных материалов были модифицированы дополнительными специфическими органическими группами для при-

дания им функциональных свойств, например, каталитических (реакция этерификации). Получены [5] полимер-кремнеземные композиты на основе МСМ-41. Мономерами выступали виниловые эфиры, стирол, дигидрофуран, 2-метоксипропен. Полимеризация протекает при инициации протонами, размер пор композита практически не отличается от исходного ММС (радиус пор: 1,75–1,8 и 1,8 нм соответственно). Спектральные свойства полимера, находящегося в порах силикатной структуры и в свободном состоянии идентичны. Получены также композиты на основе полидивинилбензола и МСМ-48 [6]. Получены и исследованы образцы пористого полидивинилбензола с использованием в качестве матриц кремнеземных сит типа SBA-15, МСМ-48 и др., показано влияние пористой структуры исходной матрицы на адсорбционные свойства получаемых материалов [7].

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фазовый состав синтезированных образцов, в том числе промежуточных композитов, углеводородной и кремнеземной составляющих, анализировали, используя рентгеновские дифрактометры ДРОН-ЗМ и Bruker D8 Advance с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -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.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

В качестве экзотемплата использовали синтезированные по стандартной методике образцы ММС типа SBA-15 (с двухмерной гексагональной системой мезопор диаметром $\sim 6,8$ нм, объемом $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ и соединяющими их микропорами ($\sim 0,04 \text{ см}^3/\text{г}$)) и KIT-6 (с трехмерной кубической системой мезопор диаметром ~ 8 нм и объемом $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$), структура которых позволяет использовать эти матрицы для получения трехмерно сшитого полимерного материала. В качестве мономера использовали дивинилбензол.

На первой стадии матричного синтеза предварительно подготовленный (высушенный в вакууме при 90°C и таблетированный (пресованием под давлением $300 \text{ кг}/\text{см}^2$) образец ММС насыщали пропиткой смесью мономера и инициатора. Полимеризацию проводили на воздухе и в вакууме. В обоих случаях в качестве инициатора радикальной полимеризации использовали азоциклогексанкарбо-

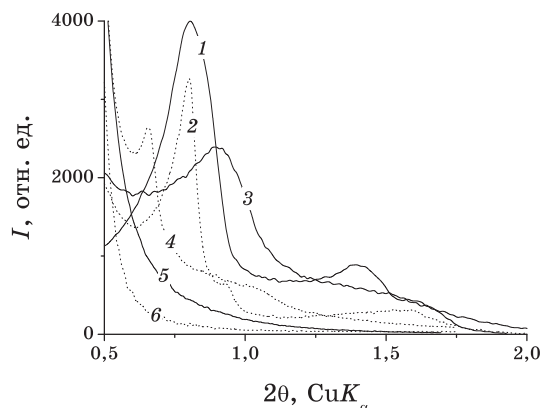


Рис. 1. Дифрактограммы SBA-15 (1), KIT-6 (2), образцов полидивинилбензола, полученных матричной полимеризацией в вакууме: из SBA-15 (3), KIT-6 (4), и полидивинилбензола, полученного на воздухе: из SBA-15 (5), KIT-6 (6). 50% избыток мономера для всех образцов.

нитрил (VAZO 88). На основании анализа результатов, полученных в ходе предварительных экспериментов, а также литературных данных, процесс проводили при температуре 80°C в течение 1 ч. При проведении полимеризации на воздухе образцы ММС, наполненные дивинилбензолом и высушенные при 50°C в течение 10 ч, нагревали в открытых ампулах до завершения реакции. Окончание процесса контролировали по исчезновению характеристичных полос поглощения (п.п.) $\text{C}=\text{C}$ -связей винильной группы в ИК-спектре. При вакуумном методе полимеризации смесь мономера, инициатора и молекулярного сита предварительно подвергали дегазации. Для этого закрытую систему, содержащую исходные вещества, охлаждали до -196°C , 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.

При заполнении матрицы мономером варьировали соотношение объемов исходного дивинилбензола и свободного пространства пор ММС в процессе синтеза полидивинилбензола в матрицах SBA-15 и KIT-6 в вакууме ($V_{\text{пор}}/V_{\text{дивинилбензола}} = \chi = 1:0,5, 1:0,75, 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:3$). Введение небольших количеств мономера осложнялось неравномерным заполнением экзотемплата из-за малого объема дивинилбензола в сравнении с объемом матрицы. Поэтому мономер вводили в смеси с различными растворителями (ацетон, хлористый метилен, ацетонитрил).

В изученных условиях тип растворителя, который использовался для введения дивинилбензола, 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 ММС по сравнению с растворителем, и изменение среды не оказывает существенного влияния на количество сорбированного мономера. Кроме того, размер пор матрицы на порядок превышает размер молекул растворителя, которые более летучи, чем молекулы дивинилбензола, поэтому при высушивании образцов на воздухе или в вакууме в первую очередь испаряется растворитель.

Выделение полимерной реплики из композитного материала проводили двумя способами: растворением 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, составляет 1 моль/л NaOH/(EtOH:H₂O = 1:1). При этом для полного десилицирования процесс выделения полимера проводили при температуре кипения раствора NaOH (90–95°C). Удаление экзотемплатного кремнезема контролировали методом ИК-спектроскопии (отсутствие п.п., соответствующих валентным колебаниям связей Si–O при 1100 и 810 см⁻¹).

Образцы полимерных материалов, полученные матричной полимеризацией на воздухе, в большинстве случаев не обладают упорядоченной структурой. В то же время, полимеры, на дифрактограммах которых все же проявляются малоугловые рефлексы ($2\theta = 0,4-3^\circ$), оказываются менее упорядоченными, чем те, которые были синтезированы в аналогичных условиях вакуумным методом (рис. 1). Такие результаты, наблюдаемые как для ММС типа SBA-15, так и для KIT-6, 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 [8]. Такие участки неустойчивы при удалении кремнеземной матрицы и разрушаются, разрывая полимерную цепь на отдельные составляющие, что приводит к разупорядочению полимера в целом.

На рисунках 2, 3 представлены результаты РФА для полимерных реплик, полученных при различных соотношениях исходных реагентов (χ). Их анализ позволяет проследить зависимость пространственной структуры полидивинилбензола от степени заполнения мономером пор исходного экзотемплат. Выбрав для сопоставления в качестве критерия структурной упорядоченности интенсивность и

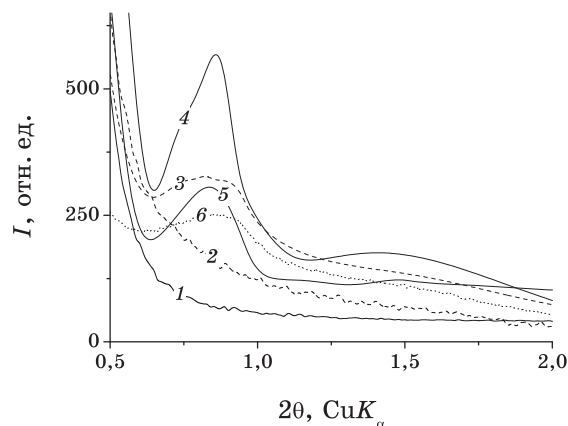


Рис. 2. Дифрактограммы образцов полидивинилбензола, полученных в вакууме при различных соотношениях объемов дивинилбензола и пространства пор SBA-15 ($\chi = V_{\text{пор}}/V_{\text{дивинилбензола}}$): 1:0,5 (1), 1:0,75 (2), 1:1 (3), 1:1,5 (4), 1:2 (5), 1:3 (6).

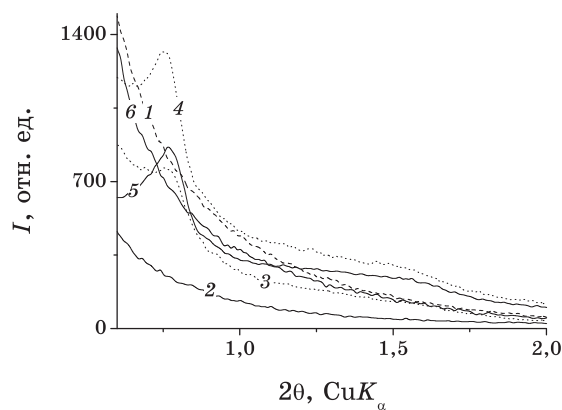


Рис. 3. Дифрактограммы образцов полидивинилбензола, полученных в вакууме при различных соотношениях объемов дивинилбензола и пространства пор КИТ-6 ($\chi = V_{\text{пор}}/V_{\text{дивинилбензола}}$): 1:0,5 (1), 1:0,75 (2), 1:1 (3), 1:1,5 (4), 1:2 (5), 1:3 (6).

ширину основного рефлекса на полувысоте, можно судить о том, что в случае $\chi = 1:1,5$ образуется наиболее совершенная структура. Это можно объяснить тем, что часть дивинилбензола сорбируется на поверхности частиц ММС, дополнительно связывая полимерные цепи, находящиеся в мезопорах, и меньшего количества мономера ($\chi = 1:1$) впоследствии недостаточно для образования устойчивых плотных стенок полимера, в связи с чем наблюдается эффект частичного коллапсирования структуры.

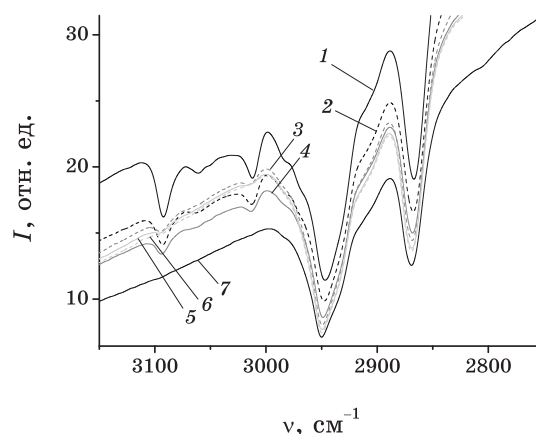


Рис. 4. ИК-спектры (*in situ*) дивинилбензола при 80°C на разных стадиях полимеризации на воздухе: 2 мин после начала инициирования (1), 10 мин. (2), 18 мин. (3), 26 мин (4), 34 мин. (5), 42 мин (6), 50 мин (7).

При большем количестве мономера ($\chi = 1:2$ и $\chi = 1:3$) 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°C, 10,1 при 85°C, 20,0 мм рт.ст. при 100°C), и, соответственно, в процессе синтеза уменьшается соотношение масс мономер/ММС, 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°C реакция протекает в течение 30 минут, для полимеризации при 70°C требуется уже 24 ч. Наименьшие потери органического компонента наблюдаются при температуре 80°C и времени синтеза в течение 1 ч.

Для того чтобы изучить промежуточные состояния композитной системы в ходе полимеризации, было проведено ИК-спектроскопическое исследование синтеза полидивинилбензола. Эксперимент про-

водили при температуре 80°C, спектры регистрировали *in situ* с интервалом 2 мин, общая длительность процесса составила 1 ч. В процессе полимеризации дивинилбензола происходит превращение его винильной группы в алкильную. Как видно из рис. 4, при этом в ИК-спектре уменьшается интенсивность п.п., соответствующих $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -группе (в области 3000–3115 cm^{-1}), и увеличиваются интегральные интенсивности (площади пиков) п.п., соответствующих колебаниям в $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и других алифатических звеньях полимерной цепи (в области 2850–3000 cm^{-1}).

Для образцов полидивинилбензола, полученных матричной полимеризацией в SBA-15 на воздухе, общий объем пор V_s (по метанолу) достигает 1,2 $\text{cm}^3/\text{г}$, удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ (по BET) — до 320 $\text{m}^2/\text{г}$; для образцов, синтезированных в вакууме; V_s — до 0,85 $\text{cm}^3/\text{г}$, $S_{\text{уд}}$ — до 360 $\text{m}^2/\text{г}$. Образцы полидивинилбензола, синтезированные в матрице KIT-6, имеют $V_s = 0,7 \text{ cm}^3/\text{г}$ и $0,95 \text{ cm}^3/\text{г}$, $S_{\text{уд}} = 300 \text{ m}^2/\text{г}$ и 410 $\text{m}^2/\text{г}$, для воздушного и вакуумного метода, соответственно. 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, 1,0–1,1 нм и 2,1–2,2 нм для KIT-6, соответственно. Размер пор меньшего диаметра соответствует толщине стенок (2,4 нм в SBA-15, 2,1 нм в KIT-6), 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 (SBA-15) и 2,2 нм (KIT-6) в полидивинилбензоле, полученном полимеризацией в вакууме, предполагает большую перспективность именно такого способа синтеза, по сравнению с полимеризацией на воздухе.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенное исследование матричной полимеризации дивинилбензола в каналах кремнеземных ММС типа SBA-15 и KIT-6 позволило выявить влияние условий синтеза, в частности, соотношения углеводородный прекурсор/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 в порах выбранных ММС необходимо использование избытка органического мономера, при этом лучшие результаты достигаются при проведении процесса в вакуу-

ме — в отсутствие кислорода и других примесных веществ, способных образовывать лабильные полимерные звенья или способствовать их разрыву.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Coutinho, Decio et al., *Preprints of Symposia—American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, **49**, No. 2: 524 (2004).
2. Ryoo et al. (US Patent 0049353A1 2005).
3. Q. Hu, R. Kou et al., *Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications*, **42**: 128 (2006).
4. M. Choi, F. Kleitz et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, No. 6: 1924 (2005).
5. S. Spange and A. Graser, *Chem. Mater.*, **13**: 3698 (2001).
6. J. Y. Kim, S. B. Yoon et al., *J. Mater. Chem.*, **11**: 2912 (2001).
7. A. B. Fuertes, M. Sevilla, S. Alvarez et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**: 319 (2008).
8. *Полимеризационные пленкообразователи* (Ред. В. И. Елисеева) (Москва: Химия: 1971).