ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 8, с. 1415–1418

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА, ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНА И ПОЛИВИНИЛИЗОБУТИЛОВОГО ЭФИРА С БЕНЗОЛОМ

© 2000 г. Ю. М. Королев, А. А. Левченко, В. М. Поликарпов, Л. Е. Ледина, В. Н. Перченко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 18.05.1999 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Рентгенографически изучен характер взаимодействия поливинилтриметилсилана, политриметилсилилпропина и поливинилизобутилового эфира с бензолом. Показано, что в поливинилтриметилсилане основным процессом является растворение бензола в мезоморфной фазе, а в политриметилсилилпропине и поливинилизобутиловом эфире – поверхностная сорбция и капиллярная конденсация бензола.

ВВЕДЕНИЕ

Знание характера взаимодействия полимеров с низкомолекулярными веществами имеет большое значение в практике применения их в качестве разделительных мембран, ионообменных смол, а также химической модификации [1–3]. В настоящее время ведутся исследования, в которых полимеры используют как чувствительные покрытия – химические сенсоры. В этом случае полимеры являются сорбентами, а низкомолекулярные вещества – сорбатами. Известно [4], что пары низкомолекулярных сорбентов могут растворяться в полимерном материале или образовывать с ним химические соединения. Взаимодействие паров активных сорбентов приводит к набуханию полимеров, при этом изменяются объем и структура полимера.

Используемые в качестве чувствительных слоев в химических сенсорах полимеры должны быть селективны по отношению к сорбату, и сорбция должна быть обратимой при сохранении свойств полимера. Полимерный слой должен интенсивно реагировать с анализируемым веществом и быстро восстанавливать свои первоначальные свойства.

В настоящей работе в качестве сорбентов изучены поливинилтриметилсилан (**ПВТМС**), политриметилсилилпропин (**ПТМСП**) и поливинилизобутиловый эфир (**ПВБЭ**), а в качестве сорбата – бензол. Для решения вопроса о характере сорбции на этих полимерах был использован метод рентгенографического анализа как один из прямых методов изучения структурных изменений и фазового состава.

Цель работы – исследование характера взаимодействия бензола с ПВТМС, ПТМС и ПВБЭ, а также изменений структуры этих полимеров в результате взаимодействия с помощью метода РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемку дифракционных спектров исследуемых объектов на отражение осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр), снабженном электронно-вычислительным устройством ПР-14М с модифицированной коллимацией [5, 6], позволяющей очистить спектр, особенно в малоугловой области, от паразитного излучения.

Методика эксперимента заключалась в насыщении полимеров в эксикаторе парами бензола до постоянной массы (привес составил 32.1% у ПВТМС, 72.5% у ПТМСП, 17.2% у ПВБЭ) и последующем анализе дифрактограмм насыщенных бензолом полимеров.

Были получены серии дифрактограмм препаратов насыщенных бензолом: съемку производили через каждые 20 мин, пока спектр образца не оказывался идентичным спектру исходного полимера. Дезинтеграцию сложных дифракционных спектров осуществляли с помощью итерационного метода [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифракционные спектры исходных полимеров приведены на рис. 1.

На дифрактограмме исходного ПВТМС (в соответствии с данными работы [5, 8]) наблюдаются рефлексы двух фазовых компонент, мезоморфной и аморфной (рис. 1а). Мезофаза характеризуется двумя интенсивными рефлексами диффузного характера, угловые положения которых соответствуют величинам периодичности d_1 = 10.0 и d_2 = 5.3 Å, а их полуширина составляет D_1 = 1.3° и D_2 = 2.5°. Относительно небольшая величина полуширины обоих максимумов (типичные значения для истинно аморфных полимеров – 7–8 град) является признаком более высокой организации макромолекул полимера в системе по сравнению с ближним порядком обычных жидкостей [5].

Аморфной компоненте ПВТМС соответствуют два широких гало с полуширинами, как и следовало, ожидать, ~7–8 град и с межплоскостными расстояниями 5.0 и 2.3 Å соответственно. Соотношение интенсивностей последних ~3 : 1.

Естественным является предположение о том, что кривая интенсивности рассеяния от двухфазной системы бензол–полимер должна быть суммой интенсивностей рассеяния от каждой компоненты.

Установлено, что при насыщении ПВТМС бензолом на спектре появляется ряд новых отражений. Сравнительный анализ рентгенограмм исходного ПВТМС и ПВТМС насыщенного бензолом (рис. 1а, 1г) свидетельствует о понижении интенсивности первого рефлекса мезофазы и о возникновении на кривой рассеяния "нового" аморфного гало с максимумом d_3 = 3 Å и с полушириной 15 град, а также рефлекса слабой интенсивности с d = 4.7 Å. Последний совпадает со значением d интенсивного рефлекса бензола (рис. 1ж), исчезающий через 20 мин. Его появление можно объяснить присутствием в полимере "свободного" бензола. В свою очередь широкий максимум с d = 3 Å соответствует образованию в системе истинного раствора бензола в ПВТМС. Это положение подтверждается результатами наших исследований, выполненными для ПВТМС, насыщенного хлорметанами (CCl_4, $CHCl_3$ и CH_2Cl_2) [8].

Это обстоятельство позволяет считать, что при контакте молекулы низкомолекулярного вещества, проникая в межмолекулярное пространство полимера, внедряются в области когерентного рассеяния и разрушают их. При этом образуется неупорядоченная система, состоящая из разных молекул. Она дает только слабый рефлекс с d = 2.5–3 Å. Полагаем, что образование истинных растворов в ПВТМС происходит в основном за счет растворения мезоморфной составляющей, что следует из динамики изменения интенсивностей рефлексов мезоморфной и аморфной фаз полимера [8].

На дифрактограмме ПТМСП (рис. 1б) в согласии с работой [9] наблюдаются два максимума диффузного характера, отвечающих периодичности 10 и 3.3 Å. Их полуширины составляют соответственно 2 и 5 град. Первый наиболее интенсивный рефлекс относится к мезоморфной компоненте, а второй – к аморфной составляющей. В ряде образцов присутствует рефлекс слабой интенсивности с полушириной d = 4 Å и полушириной 2–2.5 град.

На дифрактограмме ПТМСП, насыщенного бензолом (рис. 1д), наряду с основными рефлексами полимера отмечается появление сильного рефлекса с d = 4.7 Å, соответствующего свободному бензолу. В отличие от ПВТМС, где образуется заметное количество истинного раствора, ПТМСП взаимодействует с парами бензола как пористое вещество [10]. Аналогично ПВТМС на дифракционном спектре ПТМСП отмечено ослабление основного рефлекса с d = 10 Å, что связано с проникновением бензола между молекулами ПТМСП. На фоне этого происходит относительное усиление гало аморфной компоненты с d = 3.3 Å.

Присутствие значительного количества "свободного" бензола в ПТМСП можно отнести за счет поверхностной сорбции и возможной капиллярной конденсации.

Следующий полимер – ПВБЭ также представляет двухфазную систему (рис 1в): мезоморфную, с сильными рефлексами d_1 = 10.2 и d_2 = 4.8 Å и полушириной 2 град и аморфную с d_1 = 5 Å, d_2 = 2 Å, полуширина которых составляет ~9 град. На дифракционном спектре препарата, насыщенного бензолом (рис. 1е), произошло заметное усиление рефлекса с d = 4.8 Å, что обусловлено суперпозицией основных рефлексов мезофазы полимера и бензола (4.7 Å). Основываясь на соотношении интенсивностей основных рефлексов мезоморфной

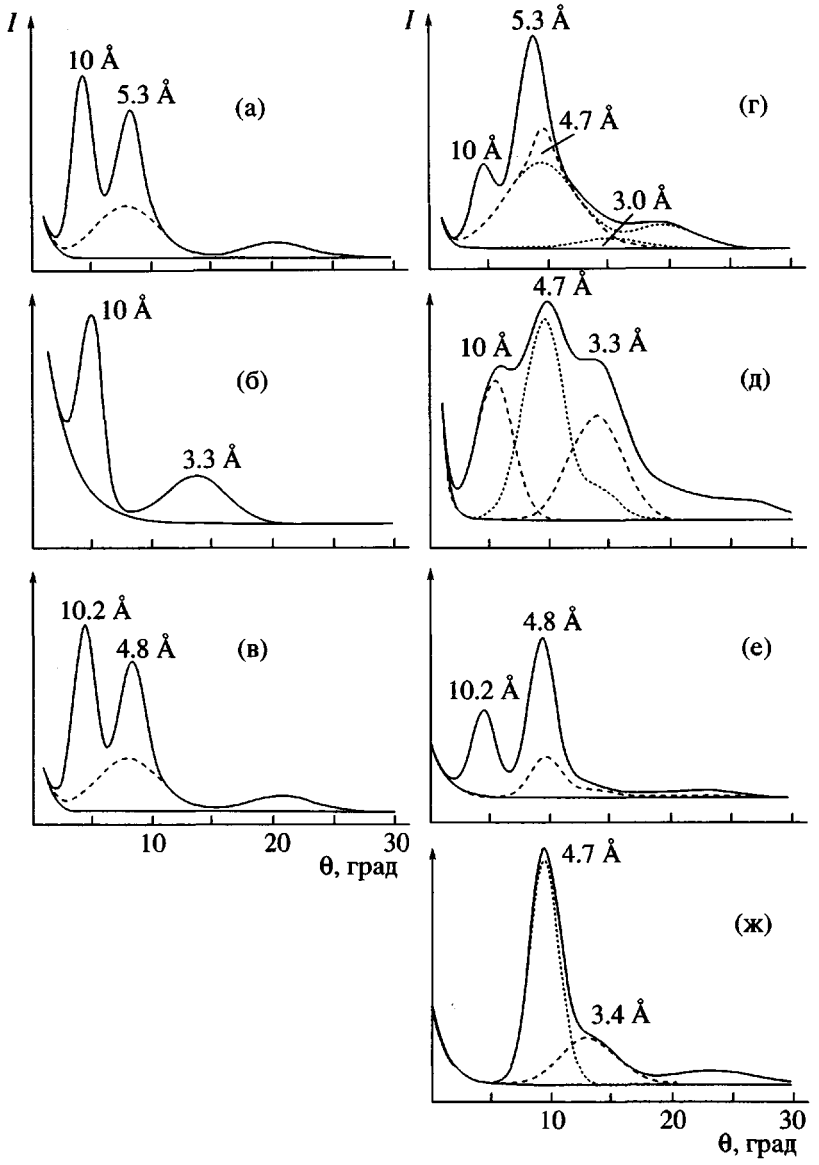

Рис. 1. Дифрактограммы ПВТМС (а, г), ПТМСП (б, д), ПВБЭ (в, е) в исходном состоянии (а–в) и насыщенных бензолом (г–е); ж – бензол.

составляющей с $d = 10.2$ и $d = 4.8$ Å, дезинтеграция спектра по методу [6, 7] подтвердила это обстоятельство.

Присутствие бензола в свободном состоянии удостоверяется также вторым отражением бензола с $d = 3.4$ Å, обусловленным внутримолекулярным рассеянием (рис. 1ж).

За основу количественной оценки рентгенофазовых изменений системы ПВБЭ–бензол взято отношение интенсивностей главных рефлексов мезофазы $I_{4.8}$, I_{10} и аморфного гало I_a: $I_{4.8}/I_{10}$, $I_{4.8}/I_a$ и I_{10}/I_a. Поскольку в процессе десорбции полуширина всех рефлексов оставалась постоянной, за интенсивность рефлексов принималась их высота, замеры которой обеспечивали высокую точность. Графический характер изменений соотношений во времени представлен на рис. 2.

Анализ кривых показывает, что в начале десорбции бензола происходит быстрый спад кривых $I_{4.8}/I_{10}$ и $I_{4.8}/I_a$, что обусловлено интенсивной потерей бензола. Через 60 мин градиент кривых меняется и через 120 мин становится параллельным оси абсцисс, т.е. соотношение интенсивностей достигает значений, характерных для исходного полимера. В свою очередь, отношение I_{10}/I_a в начале также быстро увеличивается, но через 60 мин принимает значение, адекватное исходному полимеру. Характер изменений свидетельствует о

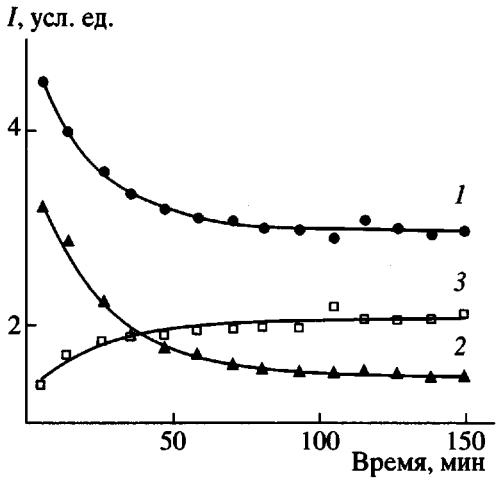

Рис. 2. Характер изменения соотношений интенсивностей рефлексов мезоморфного и аморфного компонентов в ПВБЭ при десорбции бензола: $1 - I_{4.8}/I_a$, $2 - I_{4.8}/I_{10}$, $3 - I_{10}/I_a$.

частичном переходе в истинный раствор определенного количества мезофазы с восстановлением своей концентрации, близкой к исходной.

По истечении 120 мин система приходит в состояние, близкое к первоначальному, что подтверждается соотношением интенсивностей рефлексов основных компонентов полимера, которые становятся близкими по значению исходному образцу ПВБЭ.

Важным обстоятельством является положение, что интенсивность аморфной фазы остается практически неизменной в процессе насыщения полимера бензолом. Это подтверждает ранее установленный факт [8], что аморфная компонента либо не подвержена растворению, либо растворяется в незначительных количествах, выходящих за пределы чувствительности рентгеновского фазового анализа.

Таким образом, при контакте полимеров с бензолом в газовой фазе воздействию подвергается мезоморфная компонента, либо образуется фаза истинного раствора полимера в бензоле (ПВТМС), либо происходит сорбция бензола полимером в основном за счет поверхностной и капиллярной конденсации (ПТМСП, ПВБЭ). Концентрация аморфной составляющей в полимерах остается практически неизменной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лурье А.А.* Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972.
2. *Чеголя А.С.* // ЖВХО им. Менделеева. 1987. Т. 22. № 6. С. 603.
3. *Каргин В.А.* Синтез и химические превращения полимеров. Избр. труды. М.: Наука, 1981.
4. *Тагер А.А., Цилипоткина М.В.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 167.
5. *Антипов Е.М., Поликарпов В.М., Семенов О.Б., Хотимский В.С., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2404.
6. *Королев Ю.М.* // Химия твердого топлива. 1995. № 5. С. 99.
7. *Королев Ю.М., Веретяхина Т.Г., Чупов В.В., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1160.
8. *Королев Ю.М., Левченко А.А., Перченко В.Н., Лединa Л.Е., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 758.
9. *Yampolskii Yu.P., Shishatskii S.M., Shantorovich V.P., Antipov E.M., Kuzmin N.N., Rykov S.V., Khodjaeva V.L., Plate N.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. P. 1935.
10. *Volkov V.V.* // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 457.

X-ray Diffraction Study of The Character of Interaction of Poly(vinyl trimethylsilane), Poly(trimethylsilylpropine), and Poly(vinylisobutyl ether) with Benzene

Yu. M. Korolev, A. A. Levchenko, V. M. Polikarpov, L. E. Lidina, and V. N. Perchenko

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—The character of interaction of poly(vinyl trimethylsilane) (PVTMS), poly(trimethylsilylpropine) (PTMSP), and poly(vinylisobutyl ether) (PVIBE) with benzene was studied by X-ray diffraction techniques. The main interaction stages are the dissolution of benzene in PVTMS and the surface sorption and capillary condensation of benzene on PTMSP and PVIBE.