

УДК 541.64:547.26

СОРБЦИЯ ПАРОВ МЕТАНОЛА, ЭТАНОЛА И ПРОПАНОЛА В ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНЕ И НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРА

© 2002 г. А. В. Волков, Е. В. Федоров, А. О. Малахов, В. В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 26.09.2001 г.
Принята в печать 24.01.2002 г.

Впервые изучена сорбция спиртов в политриметилсиллилпропине с одновременным измерением набухания полимера. Показано, что для всех изученных сорбатов имеется характерная пороговая активность, с которой начинается набухание. При переходе от метанола к пропанолу пороговая активность смещается в сторону меньших величин. Анализ изотерм сорбции и набухания показал, что S-образный участок изотермы сорбции завершается по достижении пороговой активности набухания и может быть связан с заполнением микропустот полимера. Это позволило оценить из сорбционных данных величины неотрелаксированного свободного объема и эффективной плотности полимера.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к процессам адсорбции и транспорта молекул в цеолитах и других нанопористых твердых телах, в частности, применительно к задачам мембранныго разделения [1, 2]. Политриметилсиллилпропин (ПТМСП), являющийся самым высокопроницаемым стеклообразным полимером [3, 4], также можно отнести к нанопористым материалам [5–7]. Действительно, доля свободного объема в ПТМСП столь велика, что микропустоты образуют непрерывную сетку каналов [5, 6]. Согласно методу аннигиляции позитронов, микропустоты распределены бимодально с максимумами при 5 и 10 Å [8], 9 и 15 Å [9]. Дальнейшие исследования Consolati и других [10] свидетельствуют в пользу непрерывного распределения по размерам микропустот, причем максимум распределения (при 300 К) отвечает диаметру сферических дырок ~13.5 Å.

Сорбционные методы занимают важное место в исследовании нанопористых материалов и дают простой и удобный путь для тестирования поверхности таких материалов, вычисления объема пор и их распределения по размеру. Для характеристики полимерных стекол этими методами наиболее эффективны низкомолекулярные вещества, имеющие слабое сродство к полимеру и

обеспечивающие минимальное возмущение исходной упаковки цепей [11]. В случае гидрофобного ПТМСП такими веществами могут служить спирты, которые являются плохими растворителями для этого полимера и, кроме того, способны ассоциироваться в наноканалах полимера за счет образования водородных связей. Ранее сорбция в ПТМСП изучалась для MeOH, EtOH и 2-PrOH [12–15]. Были получены S-образные изотермы сорбции, редко наблюдавшиеся при сорбции в стеклообразных полимерах. Однако одних сорбционных данных явно недостаточно для того, чтобы выяснить (даже качественно) механизм заполнения наноканалов и убедиться в том, что надмолекулярная структура полимера не претерпевает в процессе сорбции заметной перестройки. Простое, но существенное дополнение к сорбционным данным – измерение набухания (изменения размеров) полимерного образца.

В настоящей работе мы представляем результаты совместного изучения сорбции и набухания для системы спирт–ПТМСП. В качестве сорбатов выбраны первые члены гомологического ряда нормальных спиртов MeOH, EtOH и PrOH. Полученные данные интерпретируются с помощью недавно предложенной модели кооперативной полимолекулярной сорбции [16], которая позволила дать физически ясное объяснение литературным данным [12, 13].

E-mail: Malakhov@ips.ac.ru (Малахов Александр Олегович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПТМСП синтезировали в лаборатории синтеза селективно проницаемых полимеров ИНХС РАН с помощью катализатора NbCl_5 . Полимеризацию проводили в растворе толуола при концентрации мономера 1 моль/л и концентрации катализатора 20×10^{-3} моль/л. Температура реакции 298 К, время реакции 24 ч, выход полимера 98 мас. %. Средние молекулярные массы полученного полимера (ГПХ, "Waters", толуол, 323 К) составляли $M_w = 197300$, $M_n = 147400$, а характеристическая вязкость 0.47 дL/g. Пленки ПТМСП толщиной 20 мкм получали поливом раствора полимера в хлорбутане на целлофан, сушили при комнатной температуре на воздухе (около 100 ч) и далее при 323 К в вакуумном шкафу. Для достижения стабильности сорбционных характеристик во времени пленки выдерживали 48 ч в BuOH , затем помещали в EtOH и далее последовательно отмывали в его водных растворах с концентрацией 70, 50, 35 и 10 мас. %. Следует отметить, что степень набухания ПТМСП снижается до нуля в этом ряду растворов [17]. Каждую плотность пленок определяли гидростатическим взвешиванием в воде, она составила $0.74 \pm 0.01 \text{ г/см}^3$. В работе использовали спирты хроматографически чистые, без дополнительной очистки.

Равновесную сорбцию спиртов в ПТМСП измеряли стандартным весовым методом (весы Мак-Бэна) при 298 К. Максимальная погрешность измерения величины сорбции не превышала 0.04 моля спирта на 1 моль звеньев полимера. Одновременно с помощью катетометра контролировали геометрию образцов по одному из направлений – по длине (абсолютная погрешность – не более 0.1%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены значения сорбции и удлинения для образцов ПТМСП в зависимости от относительного давления (или активности) p/p_0 паров спиртов. Видно, что изотермы сорбции имеют S-образный вид с двумя точками перегиба. Отметим, что полученные сорбционные данные хорошо согласуются с имеющимися литературными данными для MeOH и EtOH [10–13].

Изотермы удлинения (рис. 1) ПТМСП в парах спиртов имеют "индукционный период", где удлинение полимерной пленки отсутствует. Значение активности пара, при котором начинается удлинение образца, соответствует завершению S-образного участка на изотерме сорбции. Это поро-

говое значение активности уменьшается в ряду $\text{MeOH}-\text{PrOH}$.

Для интерпретации полученных данных мы использовали модель кооперативной полимолекулярной сорбции [16], которая объединяет в себе элементы хорошо известных моделей Изинга и БЭТ. В рамках этой модели кооперативное заполнение наноканалов полимера (монослоя), сочетается с "прорастанием" ассоциатов сорбированных молекул в объем полимера (заполнение второго и последующих сорбционных слоев). Согласно модели, концентрация сорбированных молекул с выражается как

$$c = c_m \frac{K_0 a l^2}{K_0 a l + W^2}, \quad (1)$$

где $W = \frac{1}{2} \left[1 - \sigma K_0 a l + \sqrt{(1 - \sigma K_0 a l)^2 + 4 K_0 a l} \right]$, $l = (1 - K_{as} a)^{-1}$.

Здесь c_m – максимальная концентрация молекул в наноканалах, a – активность сорбата, равная p/p_0 в предположении идеального пара. Константа равновесия K_0 отвечает заполнению "дырок" наноканалов и является мерой средства сорбата к полимеру; константа равновесия K_{as} отвечает формированию "боковых" ассоциатов. Параметр кооперативности σ отражает взаимодействие соседних по наноканалу сорбированных молекул.

С помощью уравнения (1) были обработаны экспериментальные изотермы сорбции. Результаты аппроксимации представлены линиями на рис. 1, а значения полученных параметров приведены в таблице.

Средство спирта к гидрофобному ПТМСП растет с увеличением длины углеводородного радикала спирта, тогда как взаимодействие спирт–спирт при этом убывает. Соответственно константа K_0 возрастает, а параметр кооперативности σ уменьшается в ряду $\text{MeOH}-\text{EtOH}-\text{PrOH}$ (таблица). Параметр сорбционной емкости наноканалов c_m должен быть наибольшим для самых "маленьких" молекул MeOH , что и отражено в таблице.

Зная величину c_m , можно оценить значение неотрелаксированного ("замороженного") свободного объема в ПТМСП как $f = c_m v_s / v_0$, где c_m выражено в молях спирта на моль полимерных звеньев, v_s – собственный объем сорбата, v_0 – мольный объем звена ПТМСП. В качестве меры собственного объема сорбата мы использовали величину мольного объема чистой жидкости (40.3, 58.7 и

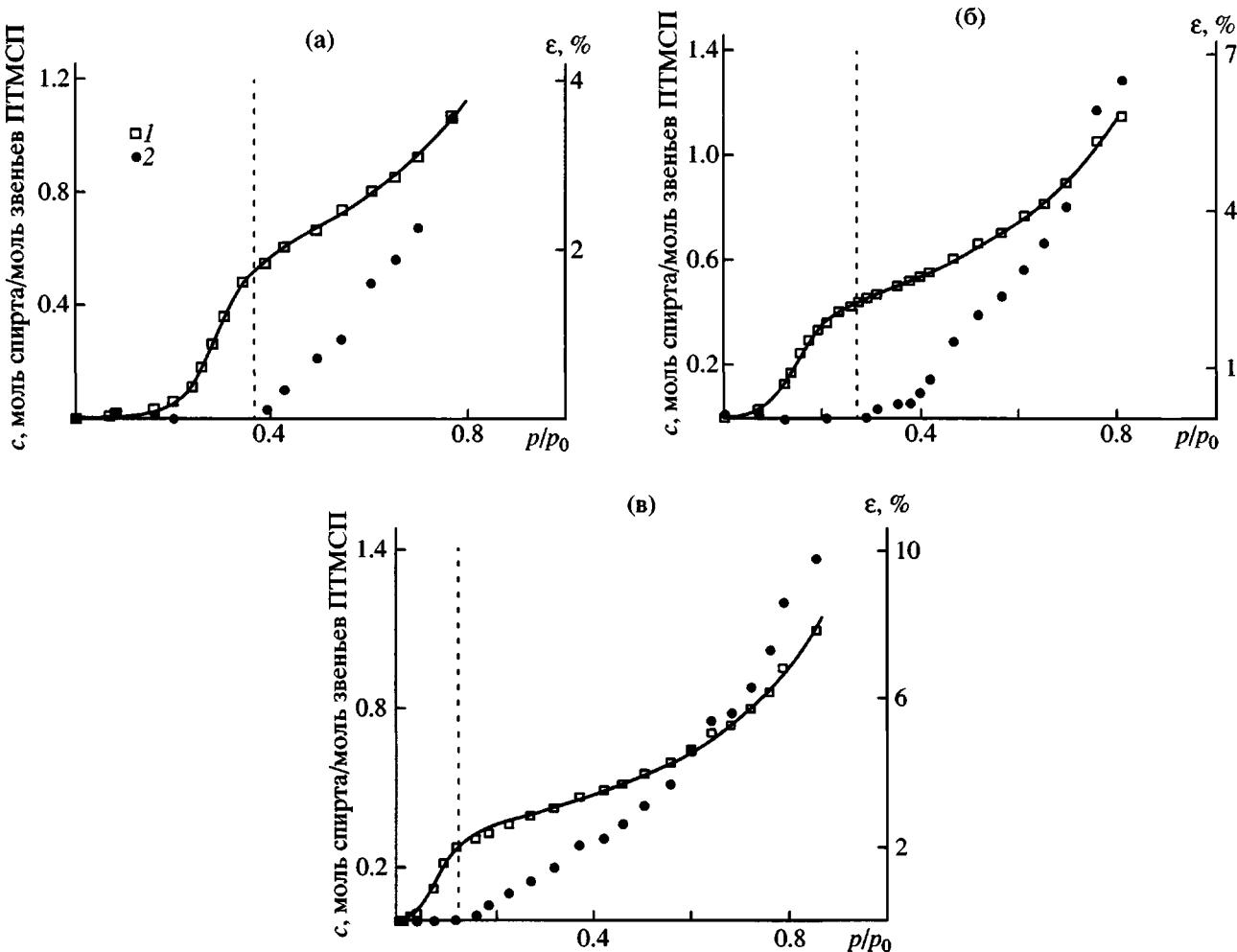


Рис. 1. Изотермы сорбции c (1) и удлинения полимера ϵ (2) для систем MeOH–ПТМСП (а), EtOH–ПТМСП (б) и PrOH–ПТМСП (в). Вертикальная линия показывает величину пороговой активности спирта.

74.8 см³/моль для MeOH, EtOH и PrOH соответственно).

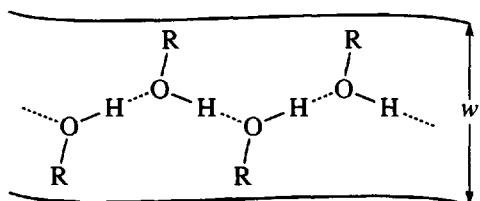
Величину неотрелаксированного свободного объема можно определить также по эмпирическому критерию, используя данные по изотермам удлинения. А именно, в качестве концентрации c_m , фигурирующей в выражении для f , разумно выбрать концентрацию c_{th} , отвечающую пороговому значению активности, т.е. максимальной величине активности, при которой набухание полимера еще отсутствует. Эта пороговая концентрация была получена следующим образом. В предположении изотропности изменения объема полимера в ходе сорбции, набухание есть $\Delta V/V_0 \equiv (V - V_0)/V_0 = (1 + \epsilon)^3 - 1$, где V_0 – объем исходного (сухого) полимера, V – объем системы сорбат–полимер, ϵ – относительное удлинение образца. Из зависимости набухания от концентрации определялось зна-

чение c_{th} . Эти значения и рассчитанные на их основе величины неотрелаксированного свободного объема f_{th} также приведены в таблице. Для сравнения с моделью в таблице указаны величины f , вычисленные из параметра c_m .

Мы видим, что c_{th} убывает от MeOH к PrOH. Это интуитивно понятно, исходя из изменения объемов молекул в указанном ряду. Зная величину неотрелаксированного свободного объема, можно рассчитать эффективную плотность полимера ρ , т.е. плотность плотно упакованных областей полимерного стекла: $\rho = m_0/V_0(1 - f_{th}) = \rho_0(1 - f_{th})$, где m_0 и V_0 – масса и объем исходного полимера, ρ_0 – его кажущаяся плотность. Эффективная плотность оказалась равной 0.86, 0.89 и 0.85 г/см³ при ее определении по MeOH, EtOH и PrOH соответственно.

Сопоставление “емкости наноканалов” c_m и пороговой концентрации c_{th} (таблица), позволяет сделать некоторые важные замечания. Соотношение $c_{th} > c_m$, имеющее место в случае MeOH и EtOH, означает, что набухание полимера еще не началось, несмотря на то, что его наноканалы заполнены полностью. Это может быть связано с тем, что средняя ширина наноканала превышает поперечный размер линейных ассоциатов MeOH и EtOH, так что остается “место” для размещения дополнительных молекул спирта. С другой стороны, если $c_{th} < c_m$, как в случае PrOH, то набухание полимера начинается еще до завершения образования монослоя. Иначе говоря, сечение ассоциатов PrOH, по-видимому, порядка или больше ширины наноканалов.

Эти соображения подтверждаются следующей полуколичественной оценкой. Расположение ассоциатов молекул спирта в наноканале ПТМСП шириной w можно представить следующей схемой:



Толщина ассоциата $d \sim 2l_R$, где l_R – длина углеводородного радикала. Тогда $d(\text{MeOH}) \sim 6 \text{ \AA}$, $d(\text{EtOH}) \sim 8 \text{ \AA}$, $d(\text{PrOH}) \sim 11 \text{ \AA}$ [18]. Ширина межцепных наноканалов w в ПТМСП оценивается от 8.8 до 10.0 \AA методом широкоуглового рентгеновского рассеяния [19]. Сравнивая эти значения с величинами толщины ассоциатов, мы видим, что $d < w$ для MeOH и EtOH и, наоборот, $d \geq w$, начиная с PrOH.

Интересно представить данные по сорбции и набуханию в одних координатах. Для этого концентрации c были выражены в cm^3 (жидкость)/ cm^3 (полимер). Рисунок 2 демонстрирует полученные таким образом изотермы сорбции и набухания для системы PrOH–ПТМСП. Вертикальная линия показывает пороговое значение активности. Также на рис. 2 представлены вклады в изотерму, согласно модели кооперативной полимолекулярной сорбции: вклад, обусловленный заполнением основного сорбционного слоя или наноканала (кривая 1), и вклад, отвечающий сорбции во второй и последующие слои (кривая 2). При малых p/p_0 преобладающим является первый вклад, а при высоких – второй. Вклад в полную изотерму, связанный с формированием второго и последующих сорбционных слоев, по своему смыслу дол-

Параметры уравнения (1), значения неотрелаксированного свободного объема и пороговой концентрации

Спирт	K_0	σ	K_{as}	c_m^*	f	c_{th}^* (± 0.02)	f_{th} (± 0.01)
MeOH	0.075	36.13	0.778	0.43	0.11	0.51	0.14
EtOH	0.458	13.06	0.844	0.38	0.15	0.44	0.17
PrOH	1.326	8.20	0.821	0.33	0.16	0.27	0.13

* Моли сорбата/моль звеньев полимера.

жен коррелировать с эффектом набухания. Из рис. 2 мы видим, что это действительно так.

Ранее в литературе производились оценки неотрелаксированного свободного объема в ПТМСП из данных по сорбции газов [6]. Однако газы (в частности, CO_2 и CH_4) вызывают набухание полимера с самого начала сорбции [20]. Поэтому приводимые в литературе [6, 21] значения f (20–26%) представляются завышенными.

Таким образом, спирты представляют собой удобные молекулярные зонды для изучения структуры неотрелаксированного свободного объема в ПТМСП. Сорбция в микропустоты не сопровождается набуханием полимера (влиянием контракции полимера в ходе сорбции можно пре-небречь ввиду его весьма жесткой структуры).

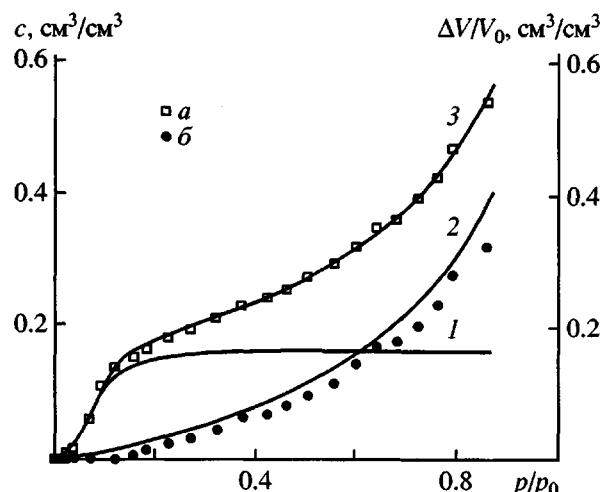


Рис. 2. Данные по сорбции (a) и набуханию (b) для системы PrOH–ПТМСП. Линии – аппроксимация по уравнению (1): 1 – вклад в сорбцию, обусловленный заполнением наноканала ПТМСП; 2 – вклад, обусловленный растворением сорбата в плотной полимерной матрице; 3 – полная изотерма сорбции.

Это дает возможность оценить величину неотреклаксированного свободного объема и эффективную плотность полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saravanan C., Auerbach S.M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 22. P. 11000.
2. Nelson P.H., Tsapatsis M., Auerbach S.M. // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. P. 245.
3. Takada K., Matsuya M., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 1605.
4. Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. P. 13.
5. Pinna I., Toy L. G. // J. Membr. Sci. 1996. V. 109. P. 125.
6. Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 67.
7. Volkov V.V. // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 457.
8. Shantorovich V.P., Azamatova Z.K., Novikov Yu.A., Yampol'skii Yu.P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3963.
9. Consolati G., Genco I., Pegoraro M., Zanderighi L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 2. P. 357.
10. Consolati G., Ruralli R., Stefanetti M. // Chem. Phys. 1998. V. 237. P. 493.
11. Tager A.A., Цилипомкина М.В., Суворова А.И. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 3. С. 570.
12. Nakanishi K., Odani H., Kurata M., Masuda T., Higashimura T. // Polym. J. 1987. V. 19. № 2. P. 293.
13. Doghieri F., Biavati D., Sarti G.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 7. P. 2420.
14. Doghieri F., Sarti G. C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 14. P. 2245.
15. Doghieri F., Giacinti M., Nicolini L., Sarti G.C. // Polymer Membranes for Gas and Vapor Separations / Ed. by Freeman B.D., Pinna I. Washington: Am. Chem. Soc. 1999. P. 38.
16. Малахов А.О., Волков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1721.
17. Волков В.В., Хотимский В.С., Гокжаев М.Б., Литвинова Е.Г., Фадеев А.Г., Келли С. С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1556.
18. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977. С. 25.
19. Fried J.R., Goyal D.K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 3. P.519.
20. Pope D.S., Koros W.J., Hopfenberg H.B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 20. P. 5839.
21. Morisato A., Freeman B.D., Pinna I., Casillas C.G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 11. P. 1925.

Vapor Sorption and Dilatation of Poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne] and in Methanol, Ethanol, and Propanol

A. V. Volkov, E. V. Fedorov, A. O. Malakhov, and V. V. Volkov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The sorption of alcohols in poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne] was first measured concurrently with the dilatation of this polymer. It was shown for all the studied sorbates that there exists a characteristic threshold activity with which dilatation begins. On passing from methanol to propanol, the threshold activity shifts to lower values. The examination of sorption and dilatation isotherms demonstrated that the S-shaped portion of the sorption isotherm is completed when the threshold activity of dilatation is achieved. It was suggested that this portion is attributed to the filling of polymer nanovoids. This finding offered a means of estimating the unrelaxed free volume and the effective polymer density from the sorption data.