

УДК 541(64+183)

ПЕРЕОСМЫСЛЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ НА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2023 г. В. А. Даванков^а, З. К. Блиникова^а, А. Ю. Попов^а, Ю. А. Давидович^а,
М. П. Цюрупа^{а,*}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: mts@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

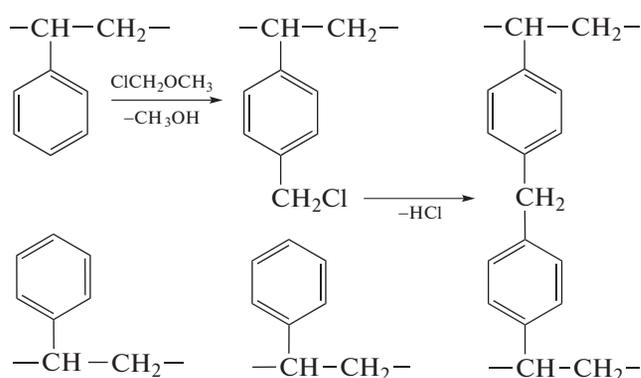
Принята к публикации 10.01.2023 г.

Обсуждаются изотермы сорбции/десорбции азота при 77 К и паров бензола при 293 К на различных сверхсшитых полистирольных смолах. Форма изотерм N_2 для всех образцов идентична и характеризуется крутым подъемом адсорбционной ветви при низком относительном давлении p/p_0 , а также последующим менее крутым наклоном ветви при увеличении относительного давления. Изотерма адсорбции бензола имеет слабовыраженный выпуклый начальный участок со значительным увеличением емкости сорбента при повышении относительного давления. Высказано предположение, что подъем изотермы в обоих случаях отражает релаксацию внутреннего напряжения с одновременным увеличением объема сетки. Различие между двумя типами изотерм обусловлено тем фактом, что в сетке, охлажденной до 77 К, напряжение больше и начальный объем образца сильнее сжат. Адсорбция азота и бензола при относительном давлении 0.95, — это величины одного порядка, что указывает на сходную степень набухания сверхсшитого полистирола в обоих сорбатах. Адсорбционное поведение сверхсшитых полимеров типа PIM (Polymers of Intrinsic Microporosity) управляется теми же эффектами.

DOI: 10.31857/S2308112023700347, EDN: UZIJYG

ВВЕДЕНИЕ

Семейство сверхсшитых полимеров появилось вслед за многочисленными публикациями, касающимися необычной структуры, поразительных свойств и полезного практического применения сверхсшитого полистирола. Несмотря на то что впервые этот полимер был получен давно [1], интерес к нему постоянно растет. Основной принцип получения сверхсшитого ПС заключается в сшивании полистирольных цепей в растворе или в набухом состоянии большим числом длинных жестких “мостиков-распорок”. Например, сшиванием набухшего сополимера стирола с дивинилбензолом монохлордиметилловым эфиром по реакции Фриделя–Крафтса оказалось возможным соединить каждое фенильное кольцо одной или даже несколькими метиленовыми группами с соседними фенилами:



Сшивание набухших полистирольных цепей многими мостиками-распорками приводит к получению жестких, ажурных однофазных сверхсшитых полистирольных сеток, которые обладают двумя основными свойствами: высокой пористостью в сухом состоянии и способностью набухать в любых жидких и газообразных средах. Эти поразительные свойства сверхсшитых поли-

стирольных сеток являются логичным следствием самого принципа их получения.

Действительно, при сшивании мостики-распорки фиксируют в пространстве разреженную структуру сольватированных полистирольных цепей, в результате чего образуется набухший гель. Когда растворитель удаляется из геля, цепи стремятся достичь более плотной упаковки. Несомненно, сохранение нанопористой разреженной структуры с нарушенными связями между близко расположенными сегментами цепей было бы чрезвычайно невыгодным с термодинамической точки зрения. В сущности, распорки препятствуют процессу сжатия сетки при удалении растворителя. В результате баланса сил притяжения и сопротивления в сетке возникают внутренние напряжения, проявляющиеся в виде искаженных валентных углов и длины связей. В какой-то момент эти напряжения останавливают сжатие сетки. Таким образом, в однофазной сверхсшитой сетке остается большой свободный объем (0.20–0.23 см³/г в сетках на основе сополимеров стирола с ДВБ), который можно рассматривать как реальную нанопористость нового типа. Здесь уместно прояснить термин “пористость нового типа”. Во-первых, в однофазной сверхсшитой сетке нет границы раздела двух фаз в виде поверхности [2]. Во-вторых, в такой сетке нет пор, которые можно было бы вообразить в виде полых цилиндров, сферических пустот или щелей со сплошными стенками. В однофазном сверхсшитом полимере “пора” представляет собой пространство между сегментами цепей и мостиками. Благодаря напряженной разреженной структуре и отсутствию стеклообразного состояния, полимер отвечает на температуру, механическую нагрузку и взаимодействие с любыми инородными молекулами подстройкой своего объема.

Отметим, что весь внутренний объем сверхсшитых полистирольных сеток доступен молекулам сорбата, и поэтому сетки обладают высоким адсорбционным потенциалом. Сорбируя пары, сухая сжатая и напряженная сетка сверхсшитого ПС стремится вернуться к тому объему, в котором завершился процесс ее формирования и который характеризуется наименьшими отклонениями от равновесных конформаций полистирольных цепей. Поскольку в рыхлой сетке взаимодействия полимер–полимер ослаблены, даже слабые взаимодействия полимера с парами (включая пары нерастворителей, такие как метанол, гексан, азот и другие) облегчают релаксацию внутренних напряжений за счет увеличения объема сетки, т.е. ее набухания.

Структура и свойства сверхсшитого ПС, а также сверхсшитых полимеров типа MOF, COF, PIM и других подробно описаны в основополагающей книге [3].

В настоящей работе рассмотрены изотермы адсорбции/десорбции газа на нескольких типах сверхсшитых полистирольных сеток, полученных в лаборатории, а также некоторые опубликованные изотермы для разных типов сетчатых PIM. Предложен новый взгляд на возможность использования метода адсорбции для характеристики пористости сверхсшитых полимеров, объяснение их изотерм и происхождение петли гистерезиса без каких-либо теоретических вычислений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали несколько типов сверхсшитых полистирольных сеток. Пять микросферических полимеров (MS) со степенью сшивки 100, 200, 300, 400 и 500% получали сшиванием сополимера стирола с 1% ДВБ монохлордиметиловым эфиром по реакции Фриделя–Крафтса с применением SnCl₄ в качестве катализатора (схема) при соотношении эфир : полистирол = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 и 2.5 моль/осново-моль соответственно. Исходный сополимер синтезировали осадительной полимеризацией, диаметр монодисперсных гранул составлял 3.3 мкм [4].

Образец сверхсшитого полистирола HP-3 × 200 (HP от англ. Hypercrosslinked Polystyrene) получали сшиванием гелевого сополимера стирола с 3% ДВБ с помощью монохлордиметилового эфира в присутствии FeCl₃ [5]. Гранулы исходного сополимера диаметром 60–80 мкм синтезировали свободнорадикальной сополимеризацией мономеров традиционным суспензионным методом.

Использовали образец MN-202 (от англ. Macropore Net Hupersol), представляющий собой промышленный сверхсшитый бипористый полистирольный сорбент, производства “Purolite Co” (США, Великобритания).

Изотермы адсорбции азота при 77 К снимали с помощью прибора “QuantaChrome”. Изотермы сорбции паров бензола измеряли при 293 К весовым методом на высоковакуумной установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью ~20 мкг при нагрузке до 0.2 г.

Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, N₂ рассчитывали по теории Брунауэра–Эммета–Теллера. Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, Ar определяли термической десорбцией аргона с применением однотоочечного метода БЭТ; адсорбцию аргона измеряли при 77 К [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция инертных газов, главным образом азота, при низкой температуре представляет собой популярный метод характеристики структуры пористых материалов. Общепринято, что для

адсорбентов с постоянной пористостью (активированные угли, пористые стекла, силикагели и другие) изотермы адсорбции дают полезную информацию о типе структуры адсорбента (сорбент является микропористым, мезопористым или содержит оба типа пор), позволяют рассчитать поверхность пор, размер и их распределение по размеру [7]. Для определения данных параметров были развиты различные подходы. Только все они основаны на допущениях и не дают однозначных результатов, поэтому невозможно оценить, какой из них истинный. Особая структура сверхсшитых сеток надежно установлена [2], в связи с чем было решено рассмотреть изотермы адсорбции азота при 77 К на различных представителях сверхсшитых материалов, не прибегая к каким-либо вычислениям.

Все изотермы, представленные на рис. 1 и 2, идентичны по форме. Крутой подъем адсорбционной ветви при очень низком относительном давлении указывает на то, что протестированные сверхсшитые полистирольные смолы выступают микропористыми материалами. Однако целиком изотермы не типичны для микропористых сорбентов с постоянной пористостью. В случае последних количество сорбированного газа быстро выходит на плато уже при низком относительном давлении. Напротив, для образцов сверхсшитого ПС количество сорбированного азота непрерывно и линейно растет с увеличением p/p_0 примерно от 0.20–0.30 до 0.94–0.96 (без каких-либо признаков капиллярной конденсации). Последующий рост величины сорбции (вплоть до $p/p_0 = 1$) вызван конденсацией азота в межгранульных пустотах; эта часть изотермы обратима из-за образования межчастичных “пор”, которые открыты с одного конца.

При анализе адсорбционных кривых микросферических образцов обращает на себя внимание необычный факт: довольно высокое поглощение N_2 при очень низком относительном давлении $p/p_0 = 0.005$ (табл. 1). Максимальные емкости микросферических образцов со степенью сшивки от 100 до 400% являются величинами приблизительно одного порядка – 0.54–0.40 мл/г при относительном давлении 0.95. Только образец MS-500 поглощает заметно меньшее количество азота. Из табл. 1 видно, что образцы HP-3 × 200 и MN-202 также демонстрируют подобное соотношение величин адсорбции при низком и высоком относительном давлении: $p/p_0 = 0.26$ и 0.49 мл/г для MN-202, $p/p_0 = 0.19$ и 0.44 мл/г для HP-3 × 200.

Ценную информацию можно получить, сравнивая изотермы сорбции азота при 77 К (рис. 1) с изотермами поглощения паров бензола при 293 К (рис. 3). Важно, что максимальное количество бензола, поглощенное MS-300, MS-400 и MS-500

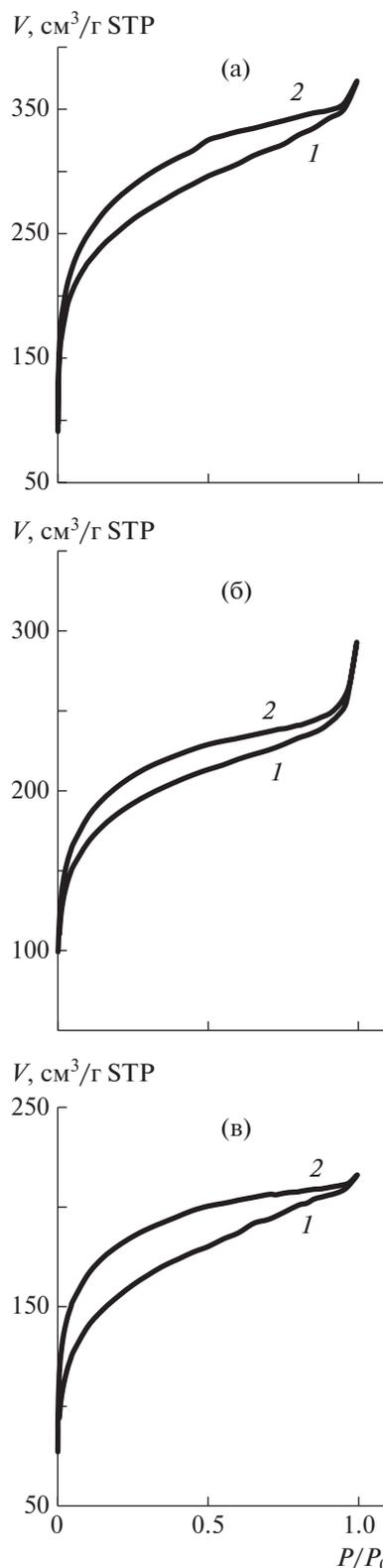


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1), десорбции азота (2) при 77 К на образцах MS-200 (а), MS-300 (б) и MS-500 (в). Здесь и на рис. 2–6 V – объем азота, приведенный к стандартным условиям.

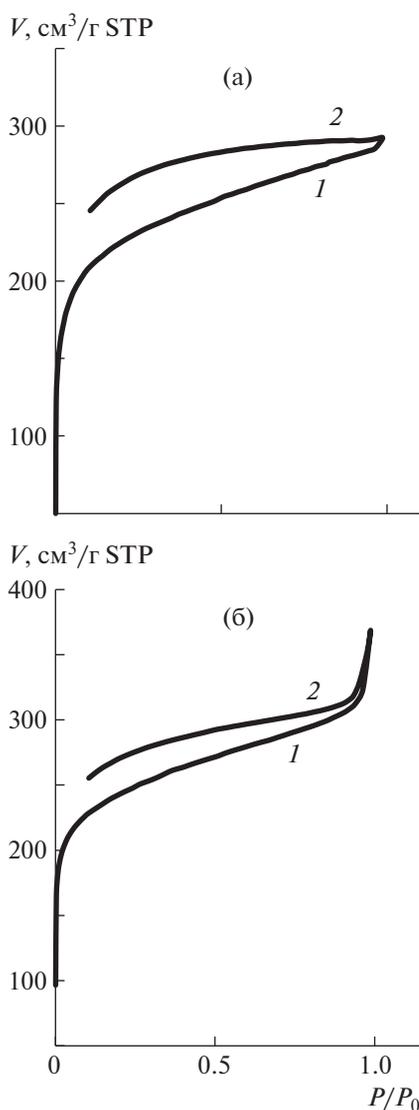


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1), десорбции азота (2) при 77 К на образцах НР-3 × 200 (а) и MN-202 (б).

при 293 К, достигает 0.60 мл/г, а количество адсорбированного жидкого азота лишь немного меньше (табл. 1). Здесь необходимо учесть, что дисперсионные взаимодействия N_2 и C_6H_6 со сверхсшитым ПС различны, так как термодинамически хороший растворитель бензол способен максимально расширять сетку. Кроме того, подвижность структурных элементов сверхсшитого ПС при 293 К намного выше, чем при 77 К. Обе причины могут быть ответственны за несколько меньшую величину адсорбции азота микросферическими сетками. Тем не менее количество поглощенного азота и бензола MS образцами при $p/p_0 = 0.95$ — это величины одного порядка, прямо указывающие на заметное набухание сверхсшитых полистирольных сеток даже в жидком азоте при 77 К. Важно, что форма изотерм адсорбции

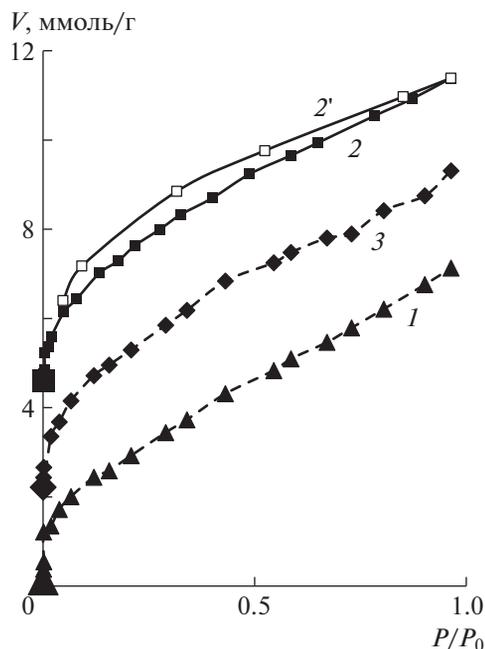


Рис. 3. Изотермы сорбции паров бензола при 293 К на образцах MS-300 (1), MS-400 (2 — адсорбции, 2' — десорбции) и MS-500 (3).

паров бензола на образцах MS при 293 К (рис. 3) принципиально отличается от формы изотерм адсорбции азота при 77 К, хотя тестируемые образцы взяты из одной партии.

Десорбционная ветвь всех изотерм не совпадает с адсорбционной ветвью во всем интервале относительного давления от $p/p_0 = 0.95$ до начала координат. Такой сорбционный гистерезис не типичен для микропористых материалов с постоянной пористостью. Изотермы адсорбции последних обычно полностью обратимы. Только иногда можно наблюдать расхождение между сорбционной и десорбционной ветвями при очень низком относительном давлении. Данное явление исследователи объясняют так называемым “активированным проскоком” [6].

Необходимо также обратить внимание на значительную разницу кажущихся внутренних поверхностей, измеренных по сорбции N_2 и Ar при 77 К (табл. 1). По всей вероятности, такое различие связано с меньшим молярным объемом конденсированного аргона (28.5 мл/моль) по сравнению с молярным объемом жидкого азота (34.7 мл/моль). Возможно, более мелкие атомы аргона могут проникать в очень узкие пространства между цепями и мостиками (“поры”), которые недоступны для молекул азота. Только для образца с чрезвычайно высокой степенью сшивки (500%) значительная доля узких пор становится недоступной как для азота, так и для аргона, и

Таблица 1. Кажущаяся внутренняя удельная поверхность и адсорбционная емкость по азоту при 77 К сверхсшитых полимеров

Образец	Поверхность, м ² /г		Адсорбция N ₂ , мл/г		Адсорбция C ₆ H ₆ , мл/г	
	S _{ВЕТ} , N ₂	S _{ВЕТ} , Ag	p/p ₀ = 0.005	p/p ₀ = 0.95	p/p ₀ = 0.01	p/p ₀ = 0.95
MS-100	765	1050	0.207	0.51	—	—
MS-200	830	1500	0.230	0.54	—	—
MS-300	600	1140	0.170	0.40	0.101	0.60
MS-400	750	1180	0.220	0.46	0.122	0.61
MS-500	500	680	0.150	0.32	0.11	0.61
HP-3 × 200	770	1200	0.190*	0.44	—	—
MN-202	1000	1400	0.260*	0.49	—	—

*При p/p₀ = 0.002.

поэтому S_{ВЕТ}, N₂ и S_{ВЕТ}, Ag уменьшаются и стремятся к выравниванию.

Таким образом, четыре важных вопроса требуют ответа. Во-первых, можно ли объяснить крутой подъем адсорбционной емкости при очень низком относительном давлении ограничиваясь рамками теории объемного заполнения микропор? Во-вторых, какова причина линейного увеличения адсорбционной емкости с ростом относительного давления от 0.2 до 0.95? В-третьих, в чем причина возникновения петли гистерезиса, простирающейся во всем интервале относительного давления? Наконец, чем объясняется различие типов изотерм адсорбции азота при 77 К и паров бензола при 293 К на одних и тех же образцах MS?

Конечно, нельзя полностью исключить вклад объемного заполнения микропор в резкий подъем изотерм адсорбции азота, однако, по нашему мнению, это не главный фактор, определяющий форму изотерм. Как отмечено во введении, сверхсшитый полистирол является жестким материалом, но понятие “жесткий” относительно. Охлажденная до 77 К сухая, рыхлая уже напряженная сверхсшитая сетка дополнительно сжимается по сравнению с ее объемом при комнатной температуре, так как она имеет определенную степень свободы для уменьшения объема. Однако это дополнительное сжатие сетки неизбежно сопровождается ростом дополнительных внутренних напряжений. Такая перенапряженная сетка будет стремиться уменьшить внутренние напряжения (хотя бы частично) за счет набухания и увеличения своего объема. Действительно, как показывают экспериментальные данные, все образцы MS поглощают большое количество азота уже при p/p₀ = 0.005 (и даже меньшем). Следует принять

во внимание тот факт, что подвижность структурных элементов сетки понижена при 77 К. Тем не менее после быстрого устранения значительной части напряжений, релаксация внутренних напряжений, т.е. набухание сетки, еще продолжается (хотя и с меньшим наклоном кривой адсорбции), адсорбционная емкость непрерывно возрастает с повышением относительного давления до 0.95.

Как отмечено выше, изотермы сорбции азота принципиально отличаются от изотерм сорбции бензола. Внутренние напряжения сетки должны быть намного сильнее в образцах, охлажденных до 77 К. Как следствие, увеличение объема сетки начинается при поглощении первой порции азота даже при очень низком относительном давлении. Набухание приводит к появлению нового свободного пространства, которое доступно для следующих порций азота и т.д. Это вызывает резкий подъем начальной части изотермы. Только после устранения самых сильных напряжений набухание сетки в азоте замедляется, хотя и продолжается до предельного относительного давления. Вообще, сорбция паров бензола протекает таким же образом, хотя начальная стадия менее выражена, потому что напряжения сухой сетки на воздухе при комнатной температуре меньше.

Десорбция поглощенного азота из набухших образцов сверхсшитого ПС фактически происходит из сеток, структура которых отличается от структуры сеток до измерения. По данной причине адсорбционные и десорбционные ветви изотерм сверхсшитых полимеров не совпадают во всем интервале относительного давления.

Важно отметить, что для всех сверхсшитых сеток других химических классов форма изотерм низкотемпературной адсорбции азота идентична

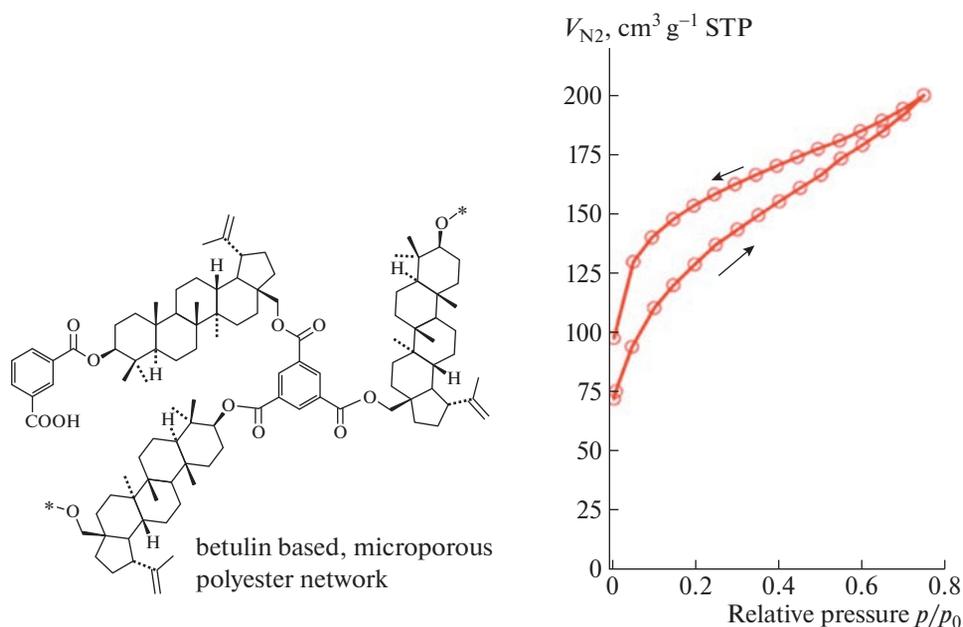


Рис. 4. Химическая структура сетки на основе битулина и изотермы сорбции/десорбции азота при 77 К на этой сетке [8].

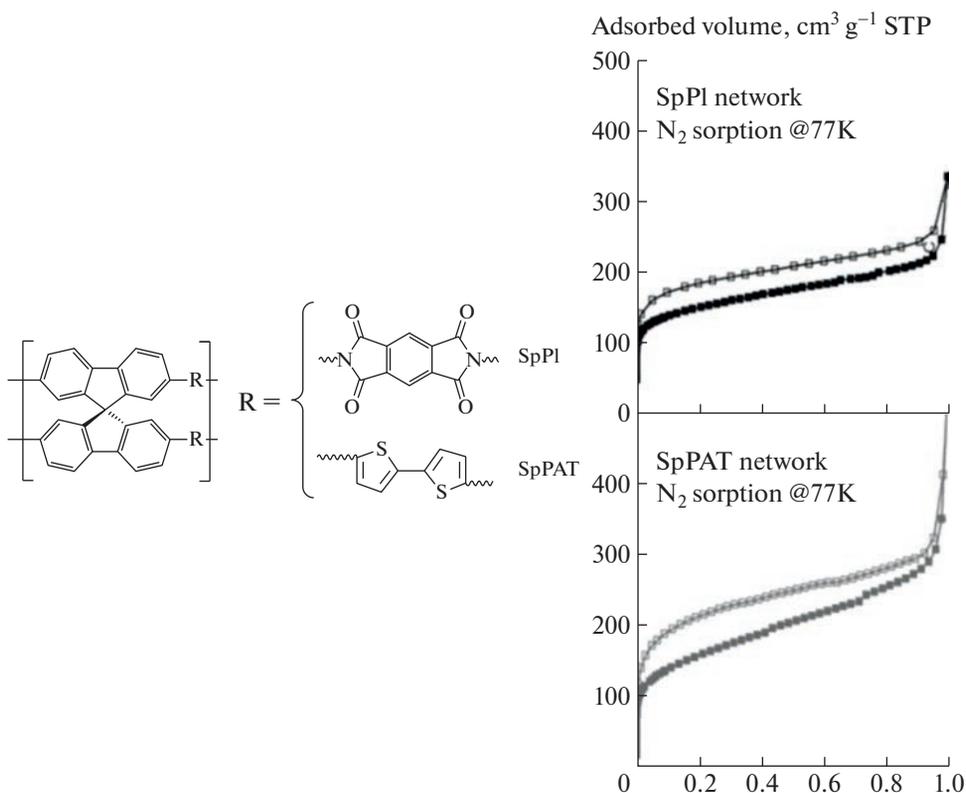


Рис. 5. Химическая структура сеток PI и SpPAT на основе спирибифлуорена и изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К на них [9].

таковой для сверхсшитого полистирола. На рис. 4 показаны изотермы адсорбции/десорбции азота на полиэфирной сетке на основе бетулина ВЕТ-1 [8], а на рис. 5 – изотермы на полиамидной сетке

на основе спирибифлуорена (SpPI) и полиарилениленовой сетке (SpPAT) [9]. В этом легко убедиться, сравнив все рисунки. Сверхсшитый полимер, полученный поликонденсацией

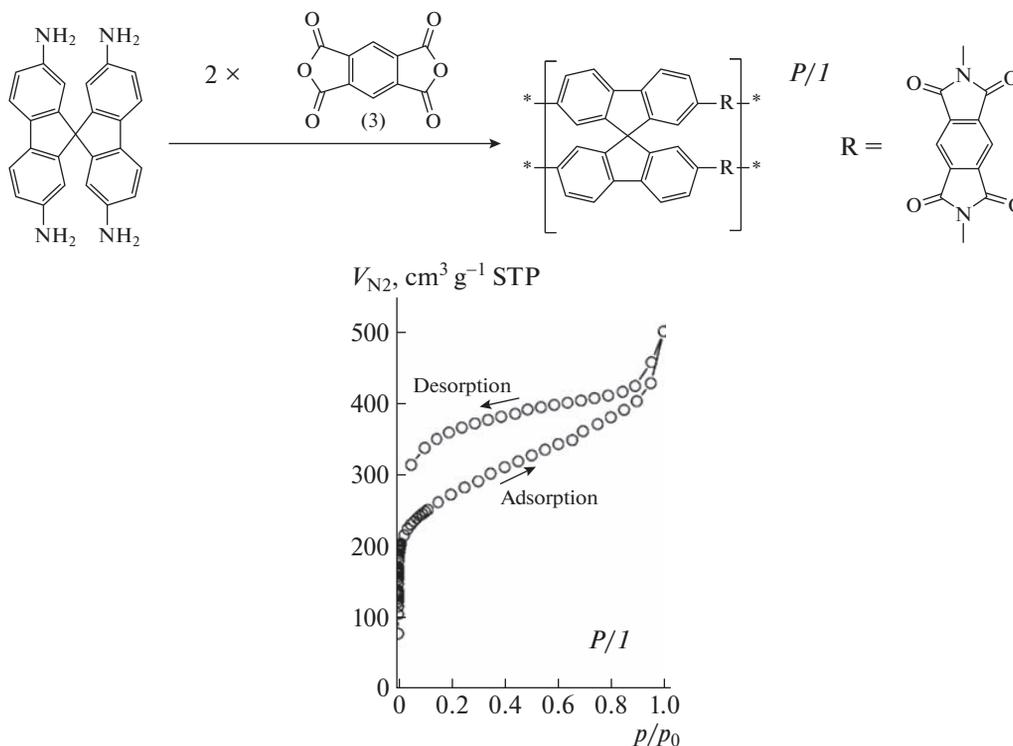


Рис. 6. Схема синтеза полиимидной сетки на основе тетрааминоспиробифлуорена и изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К на этой сетке [10].

2,2',7,7'-тетрааминоспиробифлуорена и диангида пиромеллитовой кислоты, также принадлежит к группе указанных материалов и дает идентичные изотермы азота [10] (рис. 6).

Таким образом, адсорбция азота на сверхсшитом полистироле и всех упомянутых выше микропористых полимерных сетках, скорее всего, определяется одним и тем же обстоятельством, а именно, быстрым набуханием в процессе сорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Качественный анализ адсорбции азота при 77 К на сверхсшитых полимерах различной химической природы позволил сделать несколько важных выводов. Прежде всего, можно утверждать, что адсорбционное поведение таких полимеров подчиняется одним и тем же законам. При адсорбции азота при 77 К оно характеризуется быстрым достижением высокой адсорбционной емкости в области низкого относительного давления и последующим замедлением адсорбции вплоть до предельных значений $p/p_0 = 0.95$. Изотермы адсорбции паров бензола на сверхсшитых полистирольных микросферических образцах выглядят иначе: крутой подъем начальной части изотерм отсутствует, имеется только непрерывное повышение адсорбции вплоть до максималь-

ных значений p/p_0 . Из сравнения двух указанных типов изотерм вытекают два важных следствия. Во-первых, близкие значения количества поглощенного жидкого азота и паров бензола доказывают способность сверхсшитого ПС набухать в жидком азоте. Во-вторых, различие между двумя рассматриваемыми изотермами предполагает, что глубокое охлаждение сильно повышает внутреннее напряжение и влияет на тип изотермы.

В итоге, если структура сетки меняется с каждой новой порцией адсорбированных молекул, не важно азот это или бензол, любые расчеты поверхности пор, размера и их распределения по размерам по современным теориям становятся бессмысленными. Однако мы продолжаем измерять поверхность, понимая, что полученные результаты отражают только факт получения пористого материала.

Примечательно, что переход сухого напряженного сверхсшитого ПС в состояние, совместимое с водой, частично снижает напряжение и расширяет структуру сетки. Любая последующая сорбция органических соединений из водных растворов также изменяет структуру смолы, так как сродство сорбатов к ПС, как правило, выше, чем сродство воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации с использованием оборудования Центра изучения строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

Авторы выражают благодарность Б. Сайфутдинову за измерение изотерм адсорбции азота и паров бензола на образцах микрогранульного сверхсшитого полистирола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogozhin S.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Pat. 3,729,457 USA. 1971.
2. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing Kenneth S.W. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Comprehensive Analytical Chemistry. New York: Elsevier, 2011. V. 56.
4. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Ilyin M.M., Davankov V.A., Parenago O.O., Pokrovskii O.I., Ysovich O.I. // J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 11. P. 1802.
5. Popov A.Yu., Blinnukova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 408.
6. Karnaykhov A.P. Adsorption. Texture of Dispersed Porous Materials. Novosibirsk: Nauka, 1999.
7. Gregg J., Sing K.S. Adsorption. Surface Area and Porosity. New York: Academ. Press, 1984.
8. Jeromenok J., Weber J. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 12982.
9. Weber J., Schmidt J., Thomas A., Bohlmann V. // Langmuir. 2010. V. 26. № 19. P. 15650.
10. Weber J., Antonietti M., Thomas A. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 2880.