

УДК 543.544.45

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА "СТАРЕНИЯ"
ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2010 В.Ю. Белоцерковская*, Е.Ю. Яковлева

*Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

В работе показаны возможности метода газовой хроматографии для определения физико-химических свойств поверхности. Исследовано изменение свойств поверхности поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП) с течением времени. Установлено, что по прошествии некоторого времени процессы сорбции-десорбции начинают протекать в основном в мезопорах в результате уменьшения объема микропор в полимере. Образование более химически однородной поверхности приводит к значительному повышению симметрии хроматографических пиков и эффективности колонки.

Ключевые слова: газовая хроматография, ПТМСП, старение полимеров, исследование поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больше расширяется неаналитическое применение газовой хроматографии, связанное с исследованием физико-химических характеристик хроматографируемого вещества и сорбента. Связь между параметрами хроматографических зон и физико-химическими свойствами сорбатов и неподвижных фаз является основой изучения характеристик сорбционного равновесия, диффузионных характеристик, изучения химических реакций и структуры соединений.

В нашей работе мы использовали метод газовой хроматографии для исследования пористой структуры стеклообразного полимера поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП) и ее изменений в процессе эксплуатации ПТМСП. ПТМСП является новым перспективным хроматографическим материалом, используемым в газовой хроматографии, и обладает наибольшими среди известных полимеров коэффициентами проницаемости, диффузии и растворимости [1]. Высокая газопроницаемость ПТМСП в основном объясняется хорошей растворимостью газов в полимере за счет большого избытка свободного объема в напряженных (лэнгмюровских) полостях [2].

Однако объемная структура ПТМСП неустойчива во времени и претерпевает эффект старения, который проявляется в уменьшении свободного объема и, как следствие, в уменьшении проницаемости [1, 3, 4].

Цель нашей работы состояла в исследовании методом газовой хроматографии процесса старения ПТМСП и влияния этого процесса на хроматографические свойства сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали образцы ПТМСП, синтезированные в присутствии катализатора $NbCl_5$. Полученные полимеры были охарактеризованы методами элементного и термического анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. Для изучения процесса старения был выбран обра-

* E-mail: belotserkovskaya.vera@gmail.com

зец ПТМСР с молекулярной массой 3×10^5 , температурой деструкции 205°C и растворимостью в толуоле 10 мас.% [5]. Навеску полимера, достаточную для приготовления сорбента с соответствующим массовым процентом неподвижной фазы на твердом носителе, растворяли в толуоле и наносили на диатомитовый носитель Хромосорб Р NAW зернением 80—100 меш, используя стандартную методику [6].

Исследование процесса старения ПТМСР проводили на колонке I, заполненной свежеприготовленным сорбентом (I) Хромосорб Р NAW + 10 мас.% ПТМСР, и на колонке II, заполненной тем же сорбентом (II), которую в течение 1,5 лет эксплуатировали в условиях газохроматографического анализа в температурном интервале $50\text{—}180^\circ\text{C}$.

Изучение хроматографических характеристик проводили на хроматографе Цвет 500 с пламенно-ионизационным детектором. Температура детектора и испарителя — 210°C , скорость потока газа-носителя (гелий) — 30 мл/мин, водорода — 30 мл/мин, воздуха — 300 мл/мин. Объем вводимой пробы составлял 0,1—0,2 мкл.

Адсорбционные исследования проводили по изотермам адсорбции азота при 77 К, которые измеряли на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США) после тренировки образцов в вакууме при 150°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В начале работы была определена полярность ПТМСР для оценки химической активности поверхности сорбента. Рассчитанные константы Мак-Рейнольдса и Роршнайдера имеют отрицательные значения (табл. 1). Это свидетельствует о том, что ПТМСР является менее полярной фазой, чем сквалан, который используется для оценки полярности сорбентов в газовой хроматографии в качестве эталонной неполярной неподвижной фазы. В работе [7] при сравнении полярности некоторых пористых полимерных сорбентов с жидкими неподвижными фазами было показано, что пористые полимеры Хромосорб 106 и Порапак Q также характеризуются отрицательными значениями констант Мак-Рейнольдса. То, что ПТМСР является сильно неполярной фазой, говорит об отсутствии каких-либо функциональных групп и активных центров на поверхности полимера и о способности ПТМСР только к неспецифическим взаимодействиям с молекулами сорбатов.

Хроматографические свойства (порядок элюирования углеводородов и ароматических соединений (табл. 2), коэффициенты селективности (K_S) и величины разделения (R_S) (табл. 3), отрицательные константы Мак-Рейнольдса и Роршнайдера поли(1-триметилсилил-1-пропина) подобны свойствам известного пористого полимерного сорбента Порапака Q (QS) (Q — сополимер стирола и дивенилбензола, QS — силанизированный Порапак Q), который является неоднородно-пористым [8]. Известно, что ПТМСР характеризуется бимодальным распределением пор, в нем преобладают микропоры (10—15 Å) и субмикропоры (3—5 Å) [9, 10]. Неоднородность пор по размерам хорошо объясняет несимметричность пиков *n*-алканов $\text{C}_3\text{—}\text{C}_{10}$ (см. табл. 2).

Механизм разделения соединений на сильно неполярных жидких фазах, к которым относится ПТМСР, исключает специфическое взаимодействие молекул сорбата с поверхностью сорбента и определяет порядок элюирования компонентов согласно возрастанию их молекулярных масс или температур кипения. Однако на сорбенте с ПТМСР кислородсодержащие соединения элюируют согласно другому принципу (табл. 4). Присутствие неоднородных по размерам пор в ПТМСР подразумевает наличие возможности еще одного механизма разделе-

Т а б л и ц а 1

Константы Роршнайдера и Мак-Рейнольдса

Константы Роршнайдера					Константы Мак-Рейнольдса			
<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s</i>	Σ_4	1	2	5	Σ_3
-1,39	-0,91	-1,05	-2,58	-5,93	-139	-110	-258	-507

Т а б л и ц а 2

Константы удерживания ($k_{уд}$) органических соединений и факторы асимметрии пиков ($F_{ас}$)

Соединение	ММ	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$k_{уд}$		$F_{ас}$		Соединение	ММ	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$k_{уд}$		$F_{ас}$	
			I	II	I	II				I	II		
Метан	16,04	-161,6	0,12	0,08	0,86	0,78	Гексан	86,2	68,7	1,52	2,08	0,66	0,90
Ацетилен	26,4	-83,8*	0,57	0,63	—	—	Гептан	100,2	98,4	3,34	4,15	0,59	0,87
Этилен	28,05	-103,7	0,69	0,63	—	—	Бензол	78,11	80,1	1,83	2,29	0,33	0,75
Этан	30,07	-88,6	1,12	1,08	0,89	0,79	Толуол	92,14	110,6	3,83	4,87	0,26	0,73
Пропилен	42,08	-47,8	4,14	5,72	0,69	0,83	Этилбензол	106,17	136,2	6,67	7,48	0,21	0,83
Пропан	44,10	-42,1	4,89	6,47	0,63	0,80							

* Возгонка.

Т а б л и ц а 3

Характеристики разделения органических и неорганических соединений

		$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
Порапак QS	K_S	0,13	0,54	0,55	0,59
	R_S	1,00	1,12	0,90	1,27
ПТМСП	K_S	0,14	0,46	0,52	0,57
	R_S	1,21	1,03	1,41	1,42

Примечание. K_S — коэффициент селективности, R_S — величина разделения.

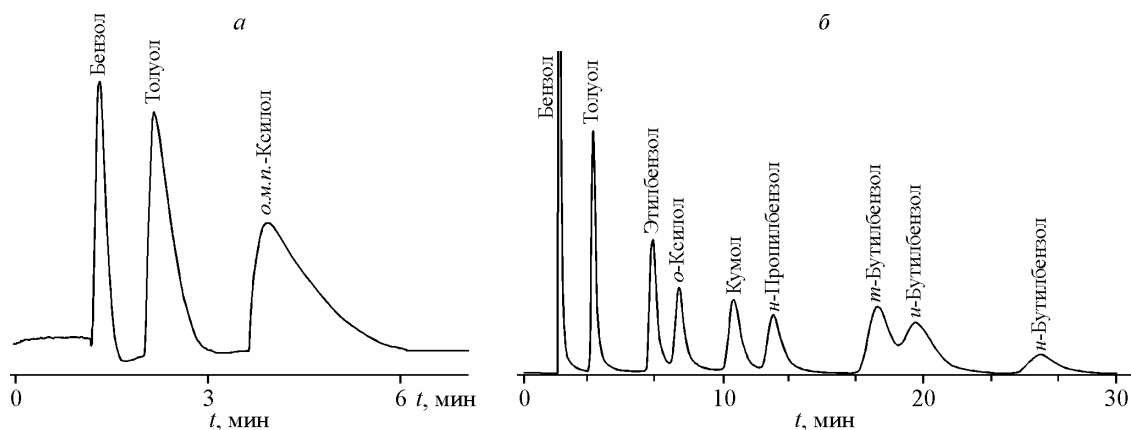
Т а б л и ц а 4

Времена (t_R) и константы ($k_{уд}$) удерживания компонентов, измеренные на колонках I и II

Компонент	ММ	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$k_{уд}$		Компонент	ММ	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$k_{уд}$	
			I	II				I	II
Метанол	32,04	64,7	1,16	2,79	Пропанол	60,10	97,2	3,95	5,15
Этанол	46,07	78,37	1,93	2,94	Изобутанол	74,12	108	5,90	6,65
Ацетон	58,08	56,24	2,39	2,71	Вода	18,01	100	8,60	6,40
Изопропанол	60,10	82,2	2,47	3,77					

ния — в зависимости от соотношения размеров молекул сорбатов и величины пор сорбента (так называемый молекулярно-ситовой эффект). Видимо, именно этот механизм разделения реализуется для свежеприготовленного сорбента. Тогда легко объясняется большее удерживание молекул воды по сравнению с молекулами спиртов. Молекула воды достаточно мала по размеру, чтобы диффундировать в микропоры, а размер остальных молекул слишком велик, и акты адсорбции-десорбции происходят в мезопорах. Время пребывания молекул воды в микропорах значительно больше, чем остальных молекул в мезопорах, поэтому наблюдаем сильное удерживание воды. Таким образом, можно примерно оценить размер микропор: он находится в интервале между размерами молекулы воды и молекулы метанола, т.е. составляет порядка нескольких ангстрем, что хорошо согласуется с литературными данными [8, 9].

После 1,5 лет эксплуатации на колонке II константы удерживания углеводородов C_5 — C_{10} , ароматических и кислородсодержащих соединений возросли, а легких углеводородов C_1 — C_2 , наоборот, уменьшились (см. табл. 2, 4). Изменился порядок выхода кислородсодержащих соединений: на колонке I ацетон элюирует после этанола, а вода выходит после *изо*-бутанола, в то



Хроматограммы ароматических углеводородов, полученные на колонках I (а) и II (б)

время как на колонке II данные соединения элюируют в порядке возрастания их температуры кипения (см. табл. 4). Ацетилен и этилен на колонке II выходят одним пиком, а на колонке I практически полностью разделяются. Изменение порядка выхода компонентов свидетельствует об изменении механизма разделения. Вероятно, молекулярно-ситовой эффект перестает иметь место и начинает работать механизм разделения, характерный для сильно неполярных пористых полимеров (согласно молекулярным массам или температурам кипения соединений). Из полученных результатов можно сделать вывод, что мелкие поры в ПТМСП сужаются или совсем исчезают.

По сравнению с колонкой I на колонке II наблюдается резкое возрастание симметрии хроматографических пиков всех анализируемых компонентов (см. рисунок, табл. 2), что можно объяснить образованием более химически однородной поверхности сорбента II в процессе старения. Так, при неравномерном распределении пор по размерам молекулы одного и того вещества проводят разное время в порах разных размеров, и хроматографическая зона компонента размывается. Когда же поры однородны, молекулы проводят примерно одинаковое время в них и на выходе получается симметричный пик.

Возрастание симметрии пиков ароматических соединений позволило разделить на колонке II гомологи бензола и их изомеры вплоть до бутилбензола при аналогичных условиях, что не представлялось возможным на колонке I вследствие сильного размывания пика уже у ксилола (см. рисунок).

При анализе ароматических соединений также увеличилась селективность разделения и обозначилась тенденция к разделению *o*-, *m*- и *n*-ксилолов, чего не наблюдается на колонке I, что свидетельствует об образовании более однородной поверхности сорбента II.

Эффективность колонки после 1,5 лет эксплуатации значительно повысилась, что хорошо согласуется с повышением симметрии пиков. Так, в среднем высота эквивалентной теоретической тарелки на колонке II уменьшилась практически в 10 раз по сравнению с колонкой I и составляет от 1,10 до 3,73 мм для разных классов соединений.

Хроматографическое исследование сорбентов I и II позволяет сделать вывод, что в результате процесса старения ПТМСП происходит сужение или исчезновение микропор и начинают преобладать мезопоры, за счет чего поверхность становится намного более однородной.

Для подтверждения достоверности результатов хроматографического исследования структуры ПТМСП был проведен анализ поверхности сорбентов I и II методом низкотемпературной адсорбции азота с последующей термодесорбцией. Результаты анализа поверхности (табл. 5) говорят о том, что ПТМСП является пористым, причем присутствуют как микро-, так и мезопоры. В образце I объем микро- и мезопор практически одинаков, в то время как в образце II объем мезопор почти в 2,5 раза превышает объем микропор. Таким образом, можно заключить, что процесс старения полимера заключается в значительном уменьшении объема микропор, что полностью согласуется с выводами, полученными методом газовой хроматографии.

Результаты анализа поверхности образцов ПТМСП

Параметр	Сорбент I	Сорбент II	Параметр	Сорбент I	Сорбент II
$S_{\text{БЭТ}}$	57,8	39,5	V_{Σ}	0,0485	0,0400
S_{μ}	43,4	24,0	V_{μ}	0,0220	0,0115
S_M	14,5	15,5	V_M	0,0266	0,0288

Примечание. $S_{\text{БЭТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) — суммарная удельная поверхность, формально рассчитанная методом БЭТ; V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$) — суммарный объем пор; S_M ($\text{м}^2/\text{г}$) — удельная поверхность и V_M ($\text{см}^3/\text{г}$) — объем мезопор; S_{μ} — удельная поверхность и V_{μ} — объем микропор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Газовая хроматография является информативным физико-химическим методом анализа поверхности и ее взаимодействий с молекулами различных соединений, а также является удобным методом изучения изменения структуры сорбентов с течением времени.

Хроматографическое исследование сорбентов I и II показало, что свежеприготовленный сорбент с ПТМСП является пористым, в нем присутствуют микропоры и мезопоры. На поверхности сорбента отсутствуют активные центры, способные к специфическому взаимодействию. С течением времени происходит процесс старения полимера, который заключается в значительном уменьшении объема микропор, что приводит к образованию достаточно равномерной мезопористой поверхности.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными и подтверждают результаты анализа поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giacinti Baschetti M., Ghisellini M., Quinzi M. et al. // J. Mol. Struct. – 2005. – **739**. – P. 75.
2. Ichiraku Y., Stern S.A. // J. Membrane Sci. – 1987. – **34**, N 1. – P. 5.
3. Morliere N., Vallieres C., Perrin L., Roizard D. // J. Membrane Sci. – 2006. – **270**. – P. 123.
4. Starannikova L., Khodzhaeva V., Yampolskii Y. // J. Membrane Sci. – 2004. – **244**. – P. 183.
5. Яковлева Е.Ю., Белоцерковская В.Ю., Фадеева В.П. и др. // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 5. – С. 972.
6. Сутина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. – М.: Мир, 1977.
7. Castello G., D'amato G. // J. Chromatography. – 1986. – **366**. – P. 51.
8. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. – М.: Транслит, 2009.
9. Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е. // Изв. АН. Сер. химия. – 2001. – № 2. – С. 225.
10. Srinisan R., Auvil S.R., Burban P.M. // J. Membrane Sci. – 1994. – **86**. – P. 67.