



УДК 541.64 : 541.543

Изучение химии «поверхности» сверхсшитого полистирола газохроматографическим и масс-спектрометрическим методами

Платонова Н.П., Буряк А.К., Ульянов А.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва

Блинникова З.К., Даванков В.А., Цюрупа М.П.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва

Поступила в редакцию 21.02.2012 г.

Аннотация

Методами газовой хроматографии и термодесорбционной масс-спектрометрии исследован сверхсшитый полистирольный сорбент, полученный сшиванием сополимера стирола с 0.5% дивинилбензола монохлордиметилэфиром до 500% степени сшивания. Показано, что полимер не содержит полярных групп и является неспецифическим сорбентом. Термическая стабильность образца позволяет проводить газохроматографические исследования в диапазоне температур 270-520К.

Ключевые слова: газовая хроматография, масс-спектрометрия, сверхсшитый полистирольный сорбент

The hypercrosslinked polystyrene sorbent prepared by post-crosslinking styrene-0.5% divinylbenzene copolymer with monochlorodimethyl ether to 500% crosslinking degree, was studied by the methods of gas chromatography and thermodesorbition mass-spectrometry. It was found that the polymer does not contain polar groups and therefore is a non-specific sorbent. Its thermal stability allows conducting chromatographic experiments in the temperature range of 270 to 520 K.

Keywords: gas chromatography, mass-spectrometry, hypercrosslinked polystyrene sorbent

Введение

Интерес к сверхсшитым полистирольным сорбентам вызван особенностями их структуры, сорбционных и хроматографических процессов, протекающих в них и многообразием областей их практического применения [1]. Эффективное использование сорбентов в разделительных процессах возможно тогда, когда известна не только их пористая структура, но и химия «поверхности». Одним из важных методов исследования химии поверхности является газо-адсорбционная хроматография, которая на основе термодинамических характеристик адсорбции позволяет установить зависимость сорбционных свойств сорбента от наличия на его поверхности тех или иных функциональных групп. Кроме того, для эффективного использования полимерных сорбентов необходимо иметь надежную информацию о

термической стабильности материала, примесях и микропримесях выделяющихся при нагревании материала. Одним из наиболее надежных и информативных методов изучения термодеструкции является термодесорбционная масс-спектрометрия, позволяющая идентифицировать продукты деструкции и оценивать энергетические параметры протекающих процессов десорбции и деструкции [2].

В данной работе газохроматографическим и масс-спектрометрическим методами изучены свойства сверхсшитого полистирольного сорбента с максимально возможной степенью сшивания 500% (HP-500, от английского «hypercrosslinked polystyrene»). Столь высокая степень сшивания означает, что в полимерной сетке теоретически каждое бензольное кольцо является шестизамещенным.

Эксперимент

Газохроматографическое исследование проводилось на хроматографе Цвет-500 с пламенно-ионизационным детектором на микронабивных колонках диаметром 3 мм и длиной 30 см в интервале температур 120-200⁰С. Колонка была заполнена сферическими гранулами HP-500 диаметром 0,16-0,25мм. Скорость газа-носителя азота составляла 30 см³/мин. Каждый сорбат вводили в колонку несколько раз, воспроизводимость времен удерживания составляла ± 5-10. %.

Спектрометрическое исследование проводили на масс-спектрометре JMS-D300 с приставкой для термодесорбционного анализа. Образец помещали в кварцевый капилляр и нагревали его со скоростью 20⁰С в минуту в интервале от 30 до 450⁰С. В качестве метода ионизации использовалась ионизация электронами с энергией 70 эВ, температура ионизационной камеры составляла 130⁰С. Масс-спектры записывали в режиме регистрации полного ионного тока (ПИТ), диапазон регистрируемых масс 40 – 450 m/z, скорость сканирования составляла 1 секунду на весь диапазон масс. Расчет энергий активации проводили, как описано в [2, 3].

Сверхсшитый полистирольный сорбент HP-500 был получен сшиванием набухшего в дихлорэтано сополимера стирола с 0,5% дивинилбензола 2.5 молями монохлордиметилового эфира по методике, подробно описанной в [4]. Кажущаяся внутренняя удельная поверхность образца, рассчитанная из сорбции азота при низкой температуре составляла 970 м²/г, а объем пор – 0.28 см³/г. Полимер содержит 2,6% непрореагировавшего хлора.

Результаты и их обсуждение

В табл.1 для образца HP-500 приведены поляризуемость молекул сорбатов и измеренные газохроматографическим методом при 190⁰С удерживаемые объемы (Vs) и относительные к н-гексану (V/V_{C6}) удерживаемые объемы органических веществ разных классов. Как видно, для пар н-гексан/н-гептан, этанол/пропанол, бензол/толуол увеличение размера молекулы на одну метиленовую группу приводит к пятикратному увеличению удерживаемого объема, что свидетельствует о большом вкладе дисперсионных взаимодействий при сорбции на сверхсшитом полистироле. Кроме того, полярные ацетон, этанол и н-пропанол удерживаются слабее алифатических и ароматических углеводородов. Эти факты свидетельствуют о незначительности специфических взаимодействий молекул с поверхностью образца. Примечательно также, что бензол и н-гексан одинаково удерживаются на HP-500.

Это говорит о том, что, возможно, структура сверхсшитого полимера одинаково доступна для обоих углеводов.

Таблица 1. Удерживание при 190°C некоторых органических веществ на исследованном полимере НР-500

сорбат	β , A^{-3}	НР-500	
		V_s , мл/м^2	V/V_{C6}
н-гексан	11.85	0.04	1
н-гептан	13.7	0.2	5
этанол	5.09	0.005	0.1
пропанол	6.95	0.02	0.5
ацетон	6.35	0.01	0.2
бензол	10.38	0.04	1
толуол	12.32	0.2	5

На рис.1 приведена зависимость теплоты сорбции молекул сорбатов от их поляризуемости. Как видно, точки для полярных и неполярных молекул ложатся на одну прямую. Такая зависимость наблюдается при сорбции на неполярной графитированной термической саже, при адсорбции на которой имеют место лишь дисперсионные взаимодействия [5]. Полученный результат еще раз подтверждает тот факт, что, при сорбции на полимере НР-500 неполярные и полярные молекулы удерживаются, главным образом, за счет дисперсионных взаимодействий. В таком случае, НР-500 можно характеризовать как неспецифический сорбент, не содержащий полярных групп.

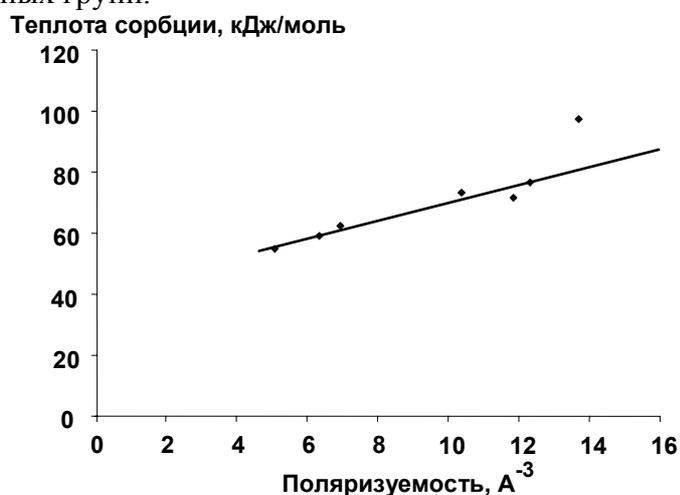


Рис. 1. Зависимость теплоты сорбции веществ от их поляризуемости на образце СТ-500

Результаты исследования термостабильности образца НР-500. приведены на рис. 2, где представлена кривая полного ионного тока для процесса термического разложения полимерного сорбента НР-500.

Видно, что до 500 К не происходит выделения летучих продуктов. В диапазоне температур 500-540 К выделяются физически адсорбированные примеси, а начиная с 540-560К начинается процесс пиролиза. Масс-спектры продуктов пиролиза приведены на рис. 3 - 5.

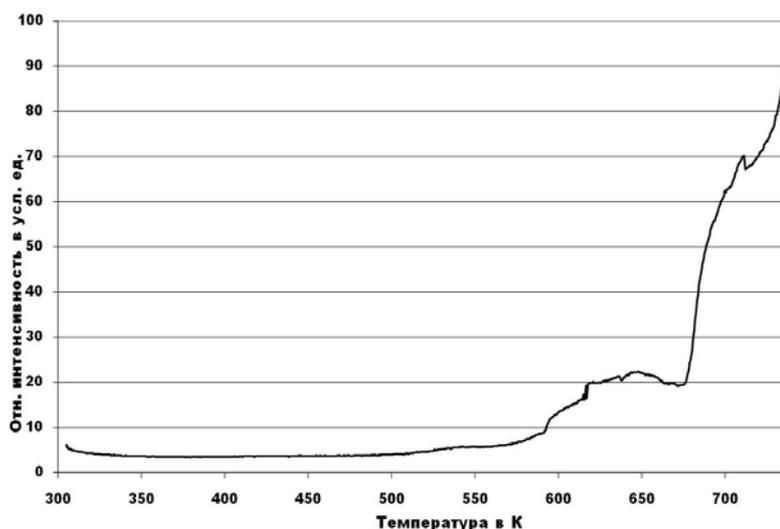


Рис. 2. Кривая полного ионного тока для процесса термического разложения полимерного сорбента НР– 500

Рассмотрение масс-спектров позволяет утверждать, что основные выделяющиеся продукты это толуол, ксилол, и полиметилзамещенные бензолы. При более высоких температурах, выше 650К появляются более высокомолекулярные продукты деструкции с $m/z = 165, 181, 195, 210$, содержащие и дифенильный фрагмент. Присутствие ионов с $m/z = 28$ и 32 обусловлено остаточным воздухом в масс-спектрометре, иона с $m/z = 18$, остаточной водой в сорбенте, а ионов с $m/z = 36, 38$ выделяющимся хлористым водородом. Этот продукт образуется при разложении остаточных хлорметильных групп.

Интенсивность усл.ед.

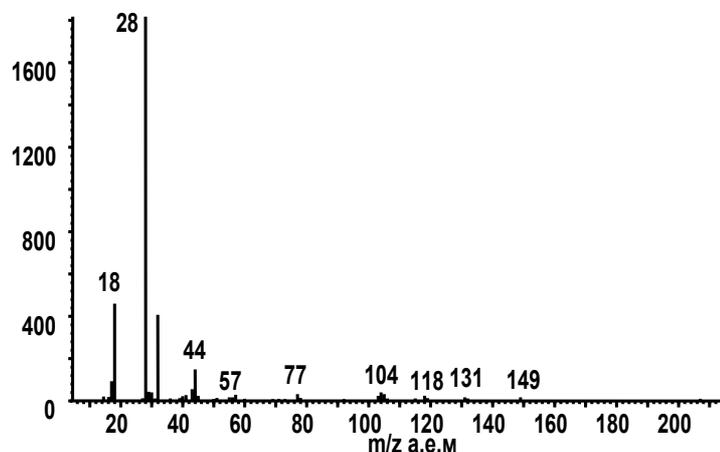


Рис. 3. Масс-спектры продуктов пиролиза при 470К

На рис. 6 представлены масс-термограммы по характеристическим ионам выделяющихся соединений. Из рис. 6 видно, что для ионов с $m/z=77, 104$ наблюдается небольшие пики при температурах 630–640К. Однако выделение этих продуктов пиролиза не заканчивается даже при достижении температуры выше 720К. Для более тяжелых ионов ($m/z = 181$, рис. 6) низкотемпературный максимум отсутствует. Для этих продуктов процесс пиролиза только начинается при температурах 670–720К.

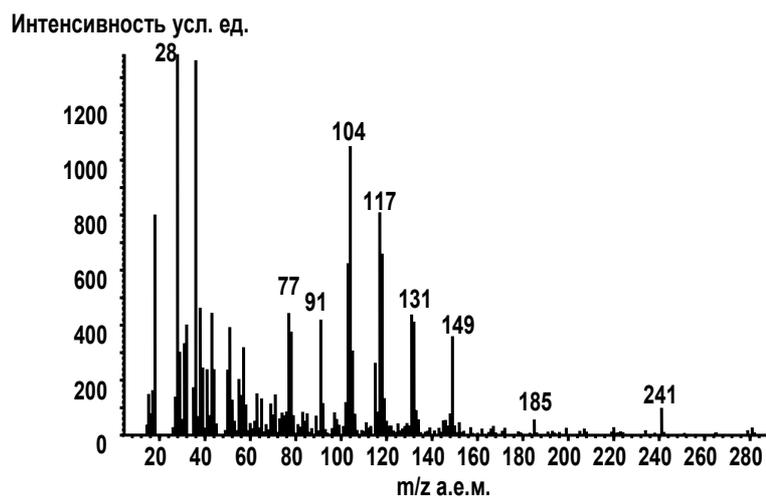


Рис. 4. Масс-спектры продуктов пиролиза при 620К

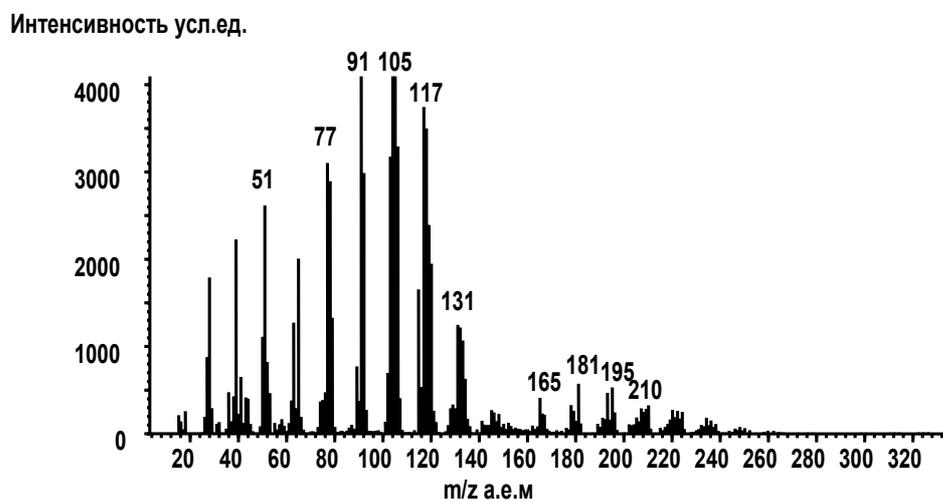
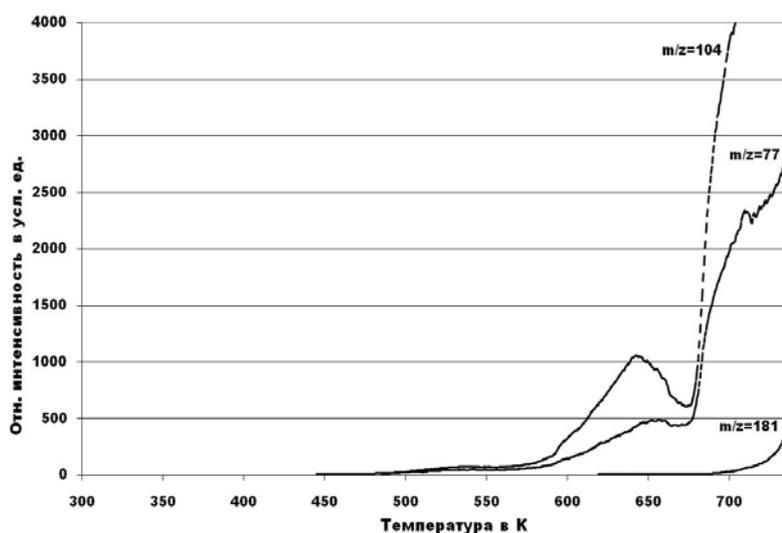


Рис. 5. Масс-спектры продуктов пиролиза при 720К

Рис. 6. Масс-термограммы для процесса термического разложения полимерного сорбента НР=500 по ионам с $m/z = 77, 104, 181$

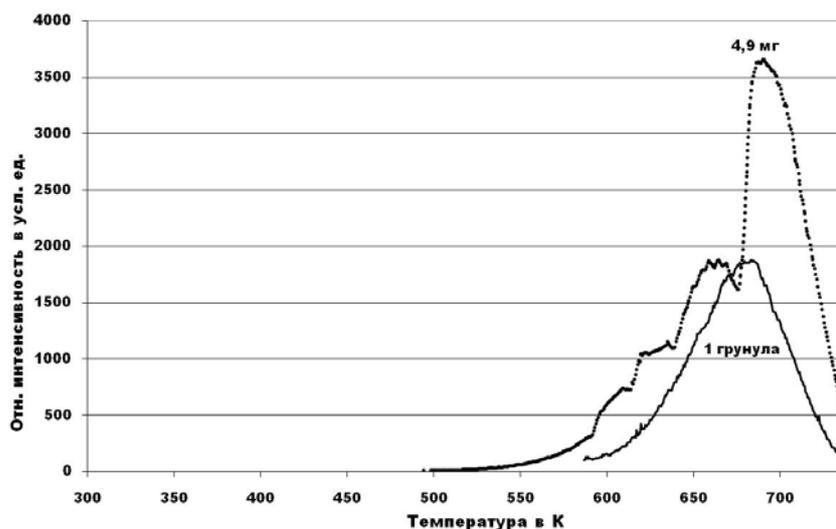


Рис. 7. Масс-термограммы выделения HCl при термическом разложении полимерного сорбента NP=500 по иону с $m/z=36$

На рис. 7 представлены масс-термограммы выделения хлористого водорода при термическом разложении полимерного сорбента NP=500 по иону с $m/z=36$ для одной гранулы сорбента и для навески 4,9 мг. Из рис.7 видно, что выделение хлористого водорода при термическом разложении сорбента NP=500 наблюдается при температурах 500 – 750 К. Максимум выделения соответствует температуре 675 К. Энергия активации процесса выделения хлористого водорода 200 кДж/моль.

Известно [2, 6], что при анализе больших количеств сорбентов в режиме программирования температуры может наблюдаться повторное выделение продуктов низкотемпературной деструкции («ложные пики»). Для исключения этого явления уменьшают навеску исследуемого образца. На рис. 8 представлена термограмма по ПИТ для термического разложения одной гранулы сорбента. Из рис. 8 видно, что термическое разложение одной гранулы начинается при температурах около 670К. Снижение ПИТ при температурах до 370К объясняется скачиванием остаточных количеств воды и воздуха в высокий вакуум масс-спектрометра. На рис. 9 представлены масс-термограммы по характеристическим ионам выделяющихся соединений. Из сравнения рис. 2 и 8, а также рис. 6 и 9 видно, что наблюдаемые при температурах ниже 720К пики для низкотемпературных продуктов разложения смещаются в высокотемпературную область. Высокомолекулярные продукты разложения только начинают выделяться и присутствуют в следовых количествах. Такое явление может быть объяснено уменьшением чувствительности прибора при уменьшении навески образца.

В табл. 2 приведены температуры максимумов для наблюдаемых пиков и энергии активации процессов термического разложения, рассчитанные по характеристическим ионам. Для ионов, у которых отсутствуют выраженные пики при температурах до 620К энергии активации рассчитывались по началу выделения иона [5, 7]. Из таблицы 2 видно, что энергии активации составляют сотни кДж/моль, чем выше масса иона (продукта разложения), тем выше и энергия активации.

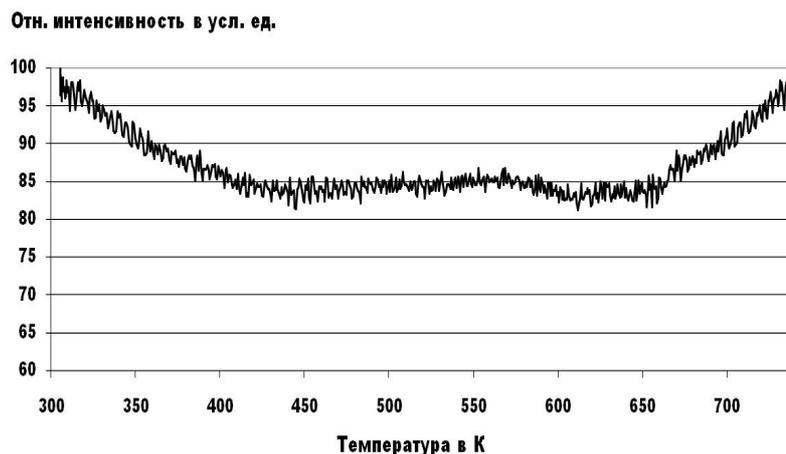


Рис. 8. Кривая полного ионного тока для процесса термического разложения одной гранулы полимерного сорбента НР- 500

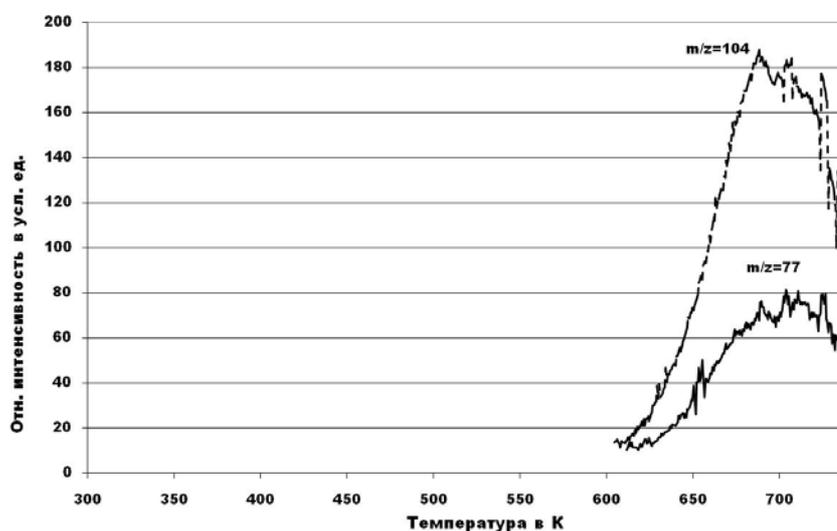


Рис. 9. Масс-термограммы для процесса термического разложения одной гранулы полимерного сорбента НР – 500 по ионам с $m/z=77, 104$

Таблица 2. Энергии активации процессов термического разложения полимерного сорбента НР – 500, рассчитанные по разным характеристическим ионам

Ион	Исходный сорбент. 4.9 мг.			Исходный сорбент. Одна гранула.		
	Е, кДж/моль	Порядок	Т К	Е кДж/моль	Порядок	Т К
36				200	2	675
77	100 *	-		150 *	-	
91	110 *	-		160 *	-	
104	200	2	645	170	2	720
				176	-	
117	210	2	640	165	2	720
				170 *	-	
131	230	2	640	165	2	710
181	254 *	-				
195	330 *	-				

Заключение

Проведенное исследование позволяет заключить, что исследованный образец НР-500 является неспецифическим сорбентом, не содержащим полярных групп, способных к образованию водородных связей. В материале присутствуют остаточные хлорметильные группы. Термическая стабильность сорбента позволяет проводить газо-хроматографические исследования в диапазоне температур 270-520К.

Список литературы

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials, *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 56, Elsevier, 2011, 640 p.
2. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1980. 280 С.
3. Белоусова З.П., Осянин В.А., Пурьгин П.П., Варфоломеева В.В., Ульянов А.В., Буряк А.К. Термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование изомерных производных N-азолилметилбензойных кислот. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 3. С. 300-308.
4. M.P.Tsyurupa, Z.K.Blinnikova, V.A.Davankov. Hypercrosslinked polystyrene networks with ultimate degrees of crosslinking and their sorbtion activity. // *Russion Journal of Physical Chemistry* 2010, v.84, №10,p.1767-1771
5. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М. Наука, 1967. – с.60
6. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. Пер. с англ. М.: Мир. 1987, 456 С.
7. Буряк А.К., Сердюк Т.М., Ульянов А.В. Физико-химические основы применения термодесорбционной масс-спектрометрии для исследования ингибиторов и продуктов коррозии // *Коррозия: материалы, защита*. 2008. № 2. С. 38-47.

Платонова Наталия Петровна – к.х.н., ст. науч. сотрудник, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Буряк Алексей Константинович – д.х.н., зав. лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Ульянов Алексей Владимирович – к.х.н., вед. науч. сотрудник, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Блинникова Зинаида Константиновна – к.х.н., науч. сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва

Даванков Вадим Александрович – д.х.н., зав. лабораторией Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва

Цюрупа Мария Петровна – д.х., вед. науч. сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва

Platonova Natalia P. – PhD, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

Buryak Aleksey K. – PhD, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

Ulyanov Aleksey V. – PhD, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

Blinnikova Zinaida K. – PhD, Nesmeyanov-Institute of Organ-Element Compounds RAS, Moscow

Davankov Vadim A. – PhD, Nesmeyanov-Institute of Organ-Element Compounds RAS, Moscow

Tsyurupa Maria P. – PhD, Nesmeyanov-Institute of Organ-Element Compounds RAS, Moscow