

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ «ПОВЕРХНОСТИ» СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

© 2012 Н. П. Платонова¹, А. К. Буряк¹, А. В. Ульянов¹, В. М. Шарапов¹, З. К. Блиникова²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т. 31, 119071 Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова 28, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16.02.2012 г.

Аннотация. Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследована термостабильность сверхсшитых полистирольных сорбентов со степенями сшивания 200—400 %. Показано, что при столь высоких степенях поперечной связанности структура полимеров стабильна при нагревании до 600 К. Основными продуктами деструкции полимеров при более высоких температурах являются хлористый водород, бензол, толуол, ксилол и полизамещенные бензолы. Продукты, содержащие кислород, не обнаружены. На вышеупомянутых сорбентах хроматографическим методом определены теплоты адсорбции сорбатов разных классов. Метод газовой хроматографии также подтвердил отсутствие в структуре полимеров функциональных групп, способных к образованию водородных связей с сорбатами.

Ключевые слова: сверхсшитые полистирольные сорбенты, термостабильность, газовая хроматография, термодесорбционная масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхсшитые стирольные полимеры являются перспективными сорбентами для газовой хроматографии [1—3], поэтому вопросы их термостабильности являются весьма актуальными.

Ранее в [4] изучены термодесорбционные и хроматографические свойства сверхсшитого полимера с максимально возможной степенью сшивания 500 %, когда теоретически каждое фенильное кольцо полистирольных цепей связано пятью метиленовыми группами с пространственными соседями. Показано, что сорбент НР-500 является неспецифическим сорбентом, не содержащим полярных групп, способных к образованию водородных связей. Термическая стабильность сорбента позволяет проводить газо-хроматографические исследования в диапазоне температур 270—520 К.

Цель работы — исследование влияния степени сшивки и количества остаточных хлорметильных групп на хроматографические и масс-спектрометрические характеристики сверхсшитых полимеров со степенями сшивки от 200 до 400 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед масс-спектрометрическими измерениями образцы НР-200, НР-300 и НР-400 (табл. 1) кондиционировались в токе азота при 500 К в течение 3 часов. Спектрометрическое исследование проводили на масс-спектрометре JMS D-300 с приставкой для термодесорбционного анализа. Образец помещали в кварцевый капилляр и нагревали со скоростью 20 град/мин в интервале от 300 до 750 К. В качестве метода ионизации использовалась ионизация электронами с энергией 70 эВ, температура ионизационной камеры составляла 400 К. Масс-спектры записывали в режиме регистрации полного ионного тока (ПИТ), диапазон регистрируемых масс 40—450 m/z, скорость сканирования составляла 1 секунду во всем диапазоне масс. Расчет энергий активации проводили, как описано в [5, 6].

Сверхсшитые полимеры были получены сшиванием набухшего в дихлорэтано сополимера стирола с 0,5 % дивинилбензола 1,0—2.5 молями монохлордиметилового эфира (МХДЭ) в присутствии хлорного олова. Подробную методику син-

Таблица 1. Характеристики исследованных сверхсшитых полимеров [7]

Шифр	МХДЭ, моль/моль ПС	Степень сшивания, %	Число CH ₂ групп на фенильное кольцо	Остаточный хлор, %	$S_{уд}$, м ² /г	W_o , см ³ /г
НР-200	1,0	200	2	0,8	1325	0,42
НР-300	1,5	300	3	0,8	1480	0,63
НР-400	2,0	400	4	2,3	1500	0,43
НР-500	2,5	500	5	2,6	970	0,28

теза можно найти в [7]. В табл. 1 приведены кажущаяся удельная поверхность образцов ($S_{уд}$), рассчитанная из сорбции азота при низкой температуре, объем пор (W_o), рассчитанный из насыпного веса и содержание непрореагировавшего хлора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

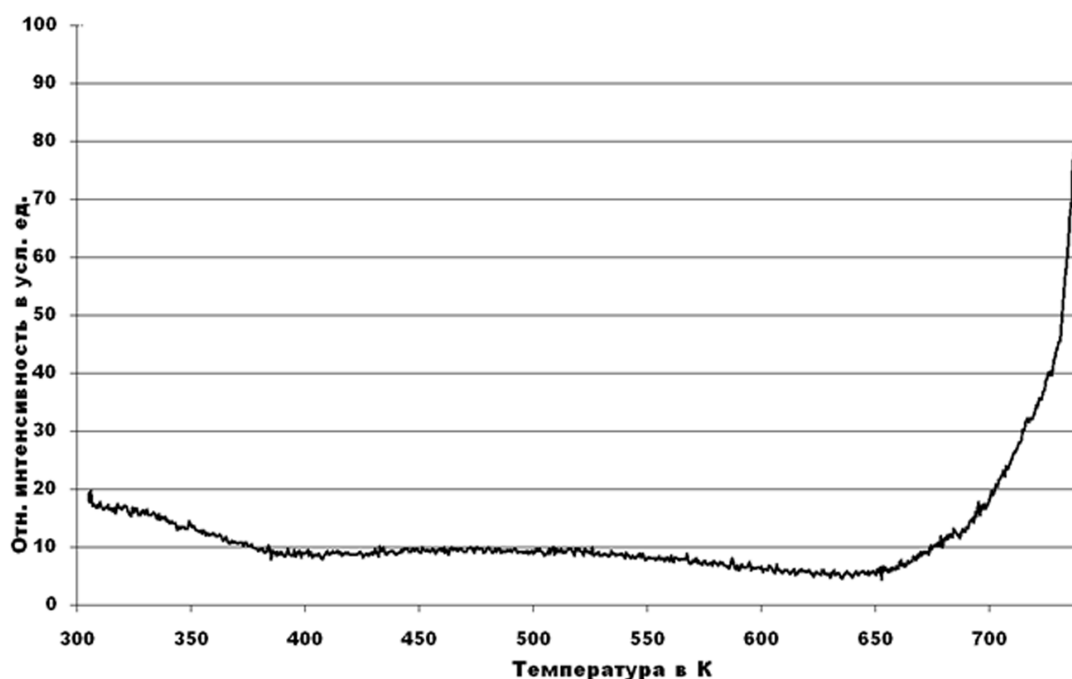
На рис. 1 приведена кривая полного ионного тока при нагревании образца НР-200. Видно, что до 400—420 К выделения летучих продуктов из образца НР-200 не происходит. В диапазоне температур 420—600 К выделяются только физически адсорбированные примеси, а с 650 К начинается процесс пиролиза. Аналогичные кривые получены и для образцов НР-300 и 400.

На рис. 2 приведен масс-спектр продуктов пиролиза образующихся при 700 К из образца НР-200. Рассмотрение этого масс-спектра позволяет

заключить, что основные выделяющиеся продукты это бензол, толуол, ксилол и полизамещенные бензолы. Наличие иона с $m/z = 18$ объясняется присутствием остаточной воды, а ионов с $m/z = 36$, 38 — выделением хлористого водорода. Аналогичные масс-спектры наблюдались и для образцов НР-300 и НР-400.

На рис. 3 представлены масс-термограммы выделения хлористого водорода при термическом разложении полимерного сорбента НР-200 по иону с $m/z = 36$ и продукта пиролиза с $m/z = 77$, а в табл. 2 приведены температуры максимумов для наблюдаемых пиков и энергии активации процессов термического разложения, рассчитанные по характеристическим ионам.

Видно, что температуры максимумов пиков выделения HCl и энергии активации процесса для полимеров с различной степенью сшивки доста-


Рис. 1. Кривая полного ионного тока для образца НР-200

точно высоки и имеют близкие значения, что позволяет предположить независимость процесса выделения HCl от степени сшивки полимера

Для всех образцов температуры максимумов пиков выделения тяжелых ионов с $m/z = 117$ и 131 одинаковы, а значения энергии активации незначительно уменьшаются с увеличением степени сшивки полимера. Можно предположить, что термостабильность сверхсшитых полимеров не зависит от степени их сшивания.

В табл. 3 приведены теплоты сорбции органических соединений с разными функциональными группами, чувствительными к взаимодействию с поверхностными фрагментами полимера, определенные газохроматографическим методом на полимерах НР-200 и НР-500. Из таблицы видно, что на полимерах с различной степенью сшивки теплоты сорбции полярных соединений ниже, чем в случае алканов, т.е. степень сшивания полимера не оказывает влияния на специфичность его «по-

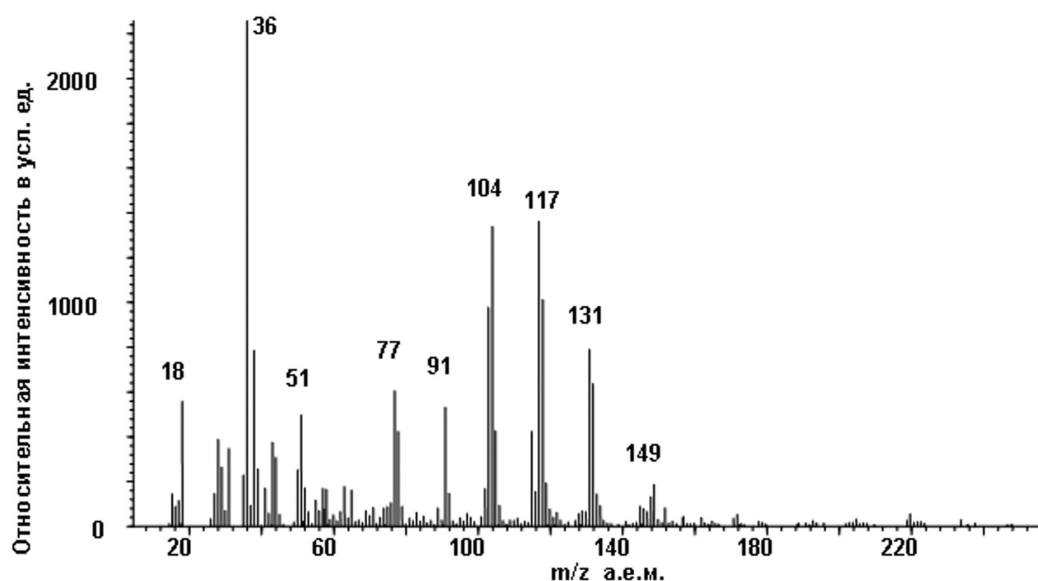


Рис. 2. Масс-спектр продуктов пиролиза образца НР-200 при 700 К

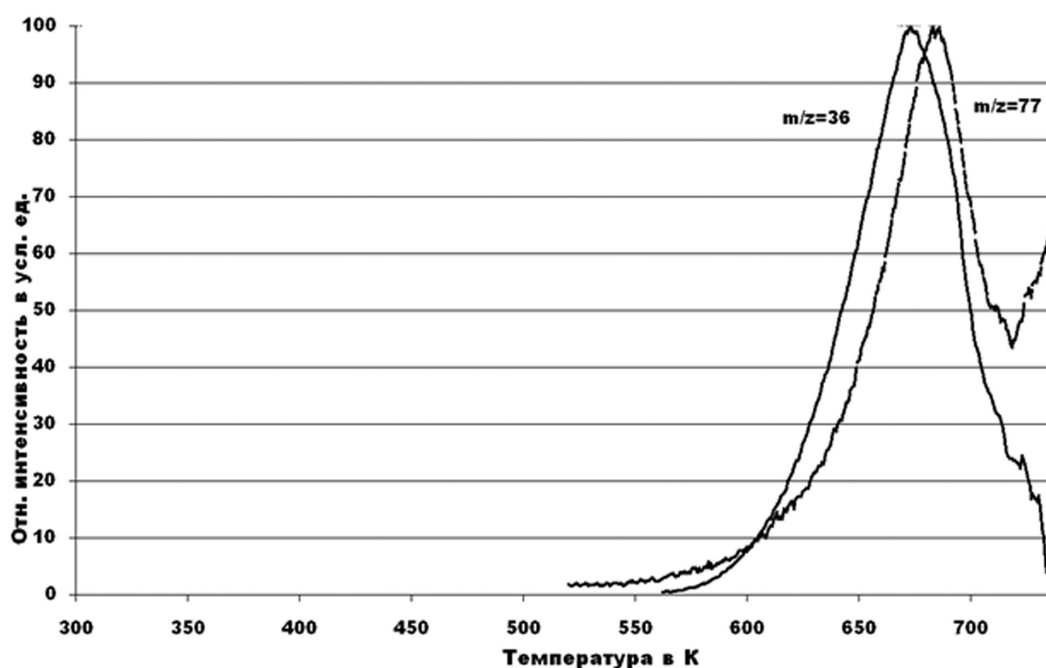


Рис. 3. Масс-термограммы выделения HCl при термическом разложении полимерных сорбентов НР-200 по иону с $m/z = 36$ и продукта пиролиза с $m/z = 77$

Таблица 2. Температуры максимумов для наблюдаемых пиков и энергии активации процессов термического разложения, рассчитанные по характеристическим ионам

m/z	HP-200		HP-300		HP-400	
	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	T_{max} , К	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	T_{max} , К	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	T_{max} , К
36	250	675	210	680	250	700
77	260	680	210	690	250	705
91	280	685	210	685	250	705
104	330	680	210	685	250	700
117	340	680	240	685	250	695
131	360	680	250	680	250	690

Таблица 3. Теплоты сорбции некоторых органических веществ на полистирольных образцах

Сорбат	HP-200, кДж/моль	HP-500, кДж/моль
Гексан	82	72
Гептан	70	97
Бензол	65	73
Толуол	84	77
Этанол	52	55
Пропанол	67	62
Ацетон	57	59

верхности». Этот факт может указывать на то, что при синтезе полистирольных полимеров со степенями сшивки 200—400% не образуется полярных групп.

ВЫВОДЫ

1. Сверхсшитые полимеры термостабильны до 600 К и могут быть использованы в газо- адсорб-

ционной хроматографии в широком температурном интервале.

2. Термостабильность исследованных полимеров не зависит от их степени сшивки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белякова Л. Д., Василевская О. В., Цюрупа М. П. и др. // Журн. физич. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 696—700.
2. Белякова Л. Д., Василевская О. В., Цюрупа М. П. и др. // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1476—1481.
3. Платонова Н. П., Цюрупа М. П., Пастухов А. В. и др. Газохроматографические свойства сверхсшитых полистирольных сорбентов «Стиросорб». // Сб. материалов XIII Международной конференции «Иониты-2011». Воронеж, 16—22 октября 2011 г. С. 499—500.
4. Платонова Н. П., Буряк А. К., Ульянов А. В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 4. С. 575—582.
5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. 1980. М.: Химия, 280 с.
6. Белоусова З. П., Осянин В. А., Пурыгин П. П. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 3. С. 300—308.
7. Цюрупа М. П., Блинникова З. К., Даванков В. А. // Журн. физич. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1767—1771.

Платонова Наталья Петровна — к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН; e-mail: sovet@phyche.ac.ru

Platonova Natalia P. — PhD (Chem.), senior scientific employee, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS; e-mail: sovet@phyche.ac.ru

Буряк Алексей Константинович — д.х.н., заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Ульянов Алексей Владимирович — к.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Шарапов Валерий Михайлович — д. ф.-мат. н., ведущий научный сотрудник, лаборатория поверхностных процессов при радиационных воздействиях, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Блинникова Зинаида Константиновна — к.х.н., научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Buryak Aleksey K. — grand PhD (Chem.), head of laboratory, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

Ulyanov Aleksey V. — PhD (Chem.), leading scientific employee, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

Sharapov Valeri M. — grand PhD (Phys.-Math.), leading scientific employee, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

Blinnikova Zinaida K. — PhD (Chem.), scientific employee, Nesmeyanov-Institute of Organ-Element Compounds RAS