



УДК 543.05

Поверхностно-слойные блочно-порозные сорбционные системы на основе полиметилсилоксана

© 2021 Платонов И.А., Новикова Е.А., Карсункина А.С.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

Поступила в редакцию 25.06.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3768

Необходимость создавать блочно-порозные сорбционные системы, где в качестве поверхностного слоя выступает полимерный материал, обусловлена повышением требований к проведению качественных и количественных анализов атмосферного воздуха на наличие летучих органических соединений (ЛОС) вблизи промышленных предприятий. Объемно-пористые сорбенты обладают низкой скоростью процесса массообмена, что ограничивает их применение в аналитической практике. Целью работы являлось создание поверхностно-слойных блочно-порозных сорбционных систем на основе полимерного материала полиметилсилоксана и исследование их свойств.

Основой для описанных в работе сорбционных систем является блочно-порозный материал, на поверхность которого нанесена тонкая пленка полимерного материала – полиметилсилоксана. На начальном этапе работы проводилось создание образцов сорбционных систем, включающее формирование блока основы заданной геометрии, подготовка поверхности путем травления и оксидирования, нанесение пленки полимерного материала. Отмечено, что наибольшая толщина пленки наблюдается у необработанного образца, что связано с большей адгезией к более гладкой поверхности, по сравнению с другими образцами. Для проведения сорбции через полученные образцы пропускали газовую смесь «гексан в воздухе». Показано, что при выбранных условиях сорбции (концентрация компонента в исходной газовой смеси 0.3 мг/дм³, объем газовой смеси – 20 см³) на блочно-порозных сорбционных системах сорбируется в среднем 94% компонента, при использовании порошкообразного сорбционного материала – практически 100%.

Извлечение компонента из сорбционных систем проводили путем статической термодесорбции при температуре 120°C в течение 30 минут. Наибольшая степень извлечения при десорбции наблюдается у образцов сорбционных систем, для которых толщина пленки ПМС была наименьшей и порозность после нанесения пленки наибольшей. Стоит отметить, что наименьшее значение степени извлечения при десорбции получено при использовании хроматона N-AW, модифицированного ПМС. Как видно из представленных данных, наличие порозности, т.е. свободного пространства внутри сорбционной системы, приводит к увеличению эффективности массообменных процессов и, как следствие, увеличению эффективности десорбции. Показана возможность многократного использования полученных образцов, что подтверждается стабильными значениями степеней извлечения при сорбции (ОСКО не превышает 4%).

Ключевые слова: поверхностно-слойные сорбенты, сорбционные системы, полимерные материалы, летучие органические соединения, модифицирование поверхности, концентрирование, термодесорбция.

Введение

Определение летучих органических соединений (ЛОС) в воздушных средах обусловлено необходимостью проведения эколого-аналитического контроля

промышленных предприятий для обеспечения охраны окружающей среды. Так как в большинстве случаев ЛОС в воздушных средах находятся в микроконцентрациях, для проведения точного и достаточно чувствительного анализа

необходимо проводить стадию концентрирования, в том числе с использованием различных по химической природе сорбентов [1, 2]. С развитием технологий, связанных с применением сорбционных материалов, возникает необходимость в усовершенствовании уже имеющихся свойств сорбента, а именно его механической прочности, химической стойкости и устойчивости свойств [3]. Для достижения вышеуказанных свойств проводят модификацию сорбента органическими, неорганическими или металлокомплексными соединениями. Широкое распространение в последнее время получило модифицирование сорбентов наночастицами или нанопленками, что приводит к изменению сорбционных или селективных свойств при сохранении достоинств материала-основы.

Актуальным является вопросы замены объемно-пористых сорбентов, характеризующимися низкой скоростью массообменных процессов, сорбентами, в которых активное вещество нанесено на поверхность крупнодисперсного материала, то есть все сорбционные процессы протекают только в поверхностном слое [4]. В качестве материала-основы могут быть использованы пористые и непористые материалы.

Одним из материалов, который можно применять в качестве основы для создания поверхностно-слоистых сорбционных систем, является блочно-порозный материал. Он выполнен из определенным образом уложенной металлической проволоки спиральной. Материал был создан в Куйбышевском авиационном институте (сейчас – Самарском университете) и известен как «металлорезина». Первоначально материал использовался для виброизоляции и демпфирования, а также как носитель для микро- и нанодисперсных катализаторов [5-7].

Целью работы являлось создание поверхностно-слоистых блочно-порозных сорбционных систем на основе полимерного материала полиметилсилоксана и исследование их свойств.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являются блочно-порозные сорбционные системы, представляющие собой блочный материал варьируемой порозности с различной конфигурацией, на поверхность которого наносится полимерная пленка полиметилсилоксана (ПМС) в качестве сорбционно-активного компонента.

Изготовление экспериментальных образцов сорбционных систем проводили в несколько этапов согласно методике [8]. На первом этапе формировали блоки основы из металлической проволоки (материал – сталь марки X18H10T) с порозностью $\Pi=0.7$, высотой $h_{бл}=5$ мм, диаметром $d_{бл}=8$ мм. Поверхность полученных образцов обрабатывали соответствующим образцом (таблица 1).

Для изготовления образца взвешивали навеску металлической проволоки, масса которой m (г) рассчитывалась исходя из заданных геометрических параметров блока $h_{бл}$ и $d_{бл}$ и порозности Π с использованием следующей формулы:

$$\Pi = 1 - \frac{V_{пр}}{V_{бл}} = 1 - \frac{m}{\rho \times V_{бл}},$$

где $V_{пр}$ – объем металлической проволоки, см^3 ; m – масса навески металлической проволоки, г; ρ – плотность материала, $\text{г}/\text{см}^3$; $V_{бл}$ – объем блока, см^3 .

Объем блока $V_{бл}(\text{см}^3)$ рассчитывался по следующей формуле:

$$V_{бл} = \frac{\pi \times h_{бл} \times d_{бл}^2}{4},$$

где $h_{бл}$ – высота блока, мм; $d_{бл}$ – диаметр блока, мм.

Одним из ключевых параметров для экспериментальных образцов была площадь поверхности $S_{пов.}$ (мм^2), которая определялась по формуле:

$$S_{пов.} = l_{пров} \times l_{окр},$$

где $l_{пров}$ – длина используемой для формирования образца проволоки, мм; $l_{окр}$ – длина окружности проволоки, мм.

Длина используемой для формирования образца проволоки $l_{пров}$ (мм)

Таблица 1. Способ обработки поверхности образцов
Table 1. Sample surface treatment method

Способ подготовки поверхности	Обозначение образца
Без обработки поверхности	СС-н/о
Травление путем погружения образца в 15%-ый раствор соляной кислоты при температуре 60°C в течение 2-х минут	СС-НCl
Травление путем погружения образца в 15%-ый раствор соляной кислоты при температуре 60°C в течение 2-х минут с последующим оксидированием при 350°C в течение 3-х часов	СС-НCl+350°C
Травление путем погружения образца в 15%-ый раствор соляной кислоты при температуре 60°C в течение 2-х минут с последующим оксидированием при 500°C в течение 3-х часов	СС-НCl+500°C
Травление путем погружения образца в 15%-ый раствор соляной кислоты при температуре 60°C в течение 2-х минут с последующим оксидированием при 750°C в течение 3-х часов	СС-НCl+700°C

определялась по формуле:

$$l_{\text{пров}} = \frac{V_{\text{пров}}}{S_{\text{сеч.пров}}},$$

где $V_{\text{пров}}$ – объем проволоки, мм³; $S_{\text{сеч.пров.}}$ – площадь сечения проволоки, мм².

Площадь поверхности изготовленных образцов составила 2400 мм².

Затем на полученные образцы наносили ПМС путем пропускания через образец 15%-ого раствора ПМС в хлороформе с последующим удалением растворителя путем термостатирования при температуре 80°C. Для проведения сравнительной оценки блочно-порозных и порошкообразных сорбционных систем на твердый носитель хроматон N-AW в аналогичных условиях наносили ПМС.

Толщина полимерной пленки ПМС $h_{\text{пл}}$ (мкм) рассчитывалась по формуле:

$$h_{\text{пл}} = \frac{m_{\text{пл}}}{\rho_{\text{пл}} \times S_{\text{пов}}},$$

где $m_{\text{пл}}$ – масса полимерного материала, г; $\rho_{\text{пл}}$ – плотность полимера, г/см³ (для ПМС $\rho_{\text{пл}}=0.97$ г/см³); $S_{\text{пов}}$ – площадь поверхности блочно-порозного образца, мм².

Порозность после травления и оксидирования поверхности Π' рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Pi' = 1 - \frac{m'}{\rho \times V_{\text{бл}}},$$

где m' – масса блока после травления и оксидирования, г.

Порозность после нанесения полимерной пленки Π'' рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Pi'' = 1 - \frac{V_{\text{пр}}''}{V_{\text{бл}}},$$

где $V_{\text{пр}}''$ – объем проволоки с учётом нанесенной полимерной пленки, мм³

$$V_{\text{пр}}'' = \frac{\pi \times l_{\text{пр}} \times (d_{\text{пр}} + 2 \times h_{\text{пл}} \times 10^{-3})^2}{4},$$

где $d_{\text{пр}}$ – диаметр проволоки после травления и оксидирования, рассчитанный по потере массы образца после травления и оксидирования, мм.

Изучение сорбционных свойств полученных систем проводили следующим образом. На первом этапе через образец пропускали стандартную газовую смесь «гексан в воздухе» с объемной скоростью 1 см³/мин (линейной скоростью 0.06 см/с), выходящую из сорбционной системы газовую среду анализировали для определения количества оставшегося после сорбции компонента. Стандартную газовую смесь готовили статическим гравиметрическим способом в тедларовом пакете, концентрации составили 0.1, 0.3 и 0.6 мг/дм³. На втором этапе проводили извлечение гексана из сорбционных систем путем термодесорбции при температуре 120°C в течение 30 минут в статических условиях. Перед следующим использованием каждый из образцов подвергали кондиционированию в проточ



Рис. 1. Вид блочно-порозного материала с нанесенным ПМС

Fig. 1. Block-porous material with a PMS film

ной системе в течение 5 часов для удаления остаточных летучих примесей (скорость пропускаемого газа составляла $10 \text{ см}^3/\text{мин}$, температура термостатирования – 150°C).

Количественный анализ полученных в ходе работы газовых смесей проводили газохроматографическим методом на хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой HP-FFAP ($50 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.52 \text{ мкм}$).

Оценку сорбционных свойств проводили с использованием следующих величин:

– степень извлечения компонента при сорбции из газовой смеси $R_{\text{сорб}}$ (%), определенная по формуле:

$$R_{\text{сорб}} = \frac{m_{\text{сорб(пр)}}}{m_{\text{сорб(теор)}}} \times 100,$$

– степень извлечения компонента при десорбции из сорбционной системы $R_{\text{дес}}$ (%), определенная по формуле:

$$R_{\text{дес}} = \frac{m_{\text{дес}}}{m_{\text{сорб}}} \times 100,$$

где $m_{\text{сорб(теор)}}$ – масса сорбированного компонента, рассчитанная при условии 100%-ого извлечения компонента из газовой смеси при сорбции, мкг; $m_{\text{сорб(пр)}} = m_{\text{сорб(теор)}} - m_{\text{ост}}$ – масса сорбированного компонента, определенная экспериментально, мкг; $m_{\text{ост}}$ – масса компонента в газовой смеси после проведения десорбции, мкг; $m_{\text{дес}}$ – масса компонента, десорбированного из сорбционной системы, мкг.

Обсуждение результатов

В ходе экспериментальной работы были получены несколько образцов поверхностно-слойных блочно-порозных сорбционных систем (рис. 1).

На рисунке 1 видно, что после проведения стадий травления и оксидирования происходит изменение цвета образцов: при большей температуре оксидирования образцы становятся тёмно-оранжевыми и тёмно-серыми. Модифицирование поверхности образца также влияет на их цвет – он становится более темным. При нанесении ПМС на необработанный образец его поверхность становится более блестящей, в то время как у остальных образцов поверхность матовая, что может быть связано с впитыванием раствора полимера в поры блочного материала.

Стадии травления и оксидирования оказывают влияние на изменение порозности полученных образцов сорбционных систем (таблица 2), так как происходит утончение проволоки за счет удаления поверхностного слоя металла, причем оксидирование при более высокой температуре приводит к большему изменению порозности.

В ходе эксперимента для дальнейшей работы отобраны образцы, для которых ОСКО относительных изменений масс при травлении, оксидировании и нанесении полимерного материала не превышало 5%.

Оценку толщины пленки ПМС проводили гравиметрическим способом (таблица 2). Установлено, что для образцов с

Таблица 2. Результаты оценки параметров полученных сорбционных систем
Table 2. Results of evaluating the parameters of the obtained sorption systems

Образец	Порозность, рассчитанная после травления и оксидирования поверхности	Масса ПМС, мг	Средняя толщина полимерной пленки, мкм	Порозность, рассчитанная после нанесения полимерной пленки
СС-н/о	-	16.2	6.9	0.62
СС-НСI	0.68	6.6	3.1	0.66
СС-НСI+350°C	0.68	7.0	3.4	0.66
СС-НСI+500°C	0.67	9.9	4.2	0.65
СС-НСI+700°C	0.66	11.0	4.1	0.64

обработанной поверхностью рассчитанная толщина пленки ПМС отличается незначительно и составляет 3.7 ± 0.9 мкм. При этом у образца с необработанной поверхностью данная величина практически в 2 раза больше, чем у остальных образцов, что может быть связано с лучшей адгезией ПМС к более гладкой поверхности необработанного образца. Нанесение ПМС приводит к уменьшению

порозности, в большей степени это проявляется у образца с необработанной поверхностью.

Результаты исследования сорбционных свойств полученных образцов представлены в таблице 3.

Полученные результаты показывают отсутствие явно выраженной зависимости степени извлечения при сорбции от типа сорбционного материала: при вы-

Таблица 3. Результаты исследования сорбционных свойств полученных сорбционных систем
Table 3. Results of the study of the sorption properties of the obtained sorption systems

Образец	Концентрация гексана в исходной газовой смеси $C_{исх}$, мг/дм ³	Степень извлечения при сорбции $R_{сорб}$, %	Относительное СКО, % ($n=5$)	Степень извлечения при десорбции $R_{дес}$, %	Относительное СКО, % ($n=5$)
СС-н/о	0.1	92	4	21	6
	0.3	89	2	17	7
	0.6	91	3	8	6
СС-НСI	0.1	93	5	36	10
	0.3	96	3	27	10
	0.6	94	4	11	8
СС-НСI+350°C	0.1	98	4	34	5
	0.3	95	2	31	8
	0.6	97	2	13	7
СС-НСI+500°C	0.1	94	3	35	6
	0.3	93	4	30	8
	0.6	92	5	15	9
СС-НСI+700°C	0.1	93	5	33	7
	0.3	95	3	28	9
	0.6	95	2	12	6
Хроматон N-AW, модифицированный ПМС	0.1	98	4	5	8
	0.3	99	2	5	7
	0.6	98	4	4	9

бранных условиях сорбции (концентрация компонента в исходной газовой смеси 0.1, 0.3 и 0.6 мг/дм³, объем газовой смеси – 20 мл) на блочно-порозных сорбционных системах сорбируется в среднем 94% компонента, при использовании порошкообразного сорбционного материала – практически 100%.

Наибольшая степень извлечения при десорбции наблюдается у образцов сорбционных систем, для которых толщина пленки ПМС была наименьшей и порозность после нанесения пленки наибольшей. При увеличении количества сорбированного гексана происходит уменьшение степени извлечения при десорбции. Стоит отметить, что наименьшее значение степени извлечения при десорбции получено при использовании хроматона N-AW, модифицированного ПМС. Как видно из представленных данных, наличие порозности, т.е. свободного пространства внутри сорбционной системы, приводит к увеличению эффективности массообменных процессов и, как следствие, увеличению эффективности десорбции.

Показана возможность многократного использования полученных образцов, что подтверждается стабильными значениями степеней извлечения при сорбции (ОСКО не превышает 4%). Установлено, что ОСКО степеней извлечения при десорбции примерно в 2 раза выше, чем при сорбции, что может быть объяснено до-

полнительными источниками погрешностей при проведении статической термодесорбции.

Заключение

Таким образом, в работе показана возможность создания блочно-порозных сорбционных систем, где в качестве сорбционно-активного компонента, нанесенного на поверхность образца, используется полиметилсилоксан. Отмечено, что способ предподготовки поверхности блочно-порозного материала не оказывает влияния на количество нанесенного полимера, но изменяет порозность образца. Проведено исследование сорбционных свойств полученных образцов на примере концентрирования гексана. Отмечено, что наибольшей эффективностью при десорбции обладает образец с наименьшей толщиной полимерной пленки. Показано, что наличие порозности, т.е. свободного пространства внутри сорбционной системы, приводит к увеличению эффективности массообменных процессов и, как следствие, увеличению эффективности десорбции. Увеличение эффективности десорбции может быть достигнуто путем проведения десорбции в динамическом режиме и нанесением более тонкой пленки полимерного материала. Полученные результаты можно использовать для создания новых сорбционных систем с низким газодинамическим сопротивлением.

Список литературы

1. Егорова О.С., Тунакова Ю.А. // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 11. № 9. С. 210-217.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. М. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. 755 с.
3. Платонов И.А., Другов Ю.С., Родин А.А. Практическая аналитическая химия. Самара. Порто-Принт. 2015. 550 с.
4. Родинков О.В., Москвин Л.Н. // *Журнал аналитической химии*. 2012. Т. 67. № 10. С. 814-822.
5. Сафин А.И., Иголкин А.А., Шахматов Е.В. // *Вектор науки ТГУ*. 2013. № 2. С. 200-202.
6. Пономарев Ю.К., Уланов А.М. // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2009. Т. 11. № 3. С. 214-218.
7. Чегодаев Д.Е., Муратов А.Г. Патент РФ. № 2038118. 1995.
8. Тупикова Е.Н. Дисс. канд. хим. наук. Самара. 2003. 153 с.

Polydimethylsiloxane-based surface-layer block-porous sorption systems

© 2021 Platonov I.A., Novikova E.A., Karsunkina A.S.

Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara

The need to design block-porous sorption systems with polymeric material as the surface layer is due to the increased requirements for the qualitative and quantitative analyses of atmospheric air for volatile organic compounds (VOCs) near industrial enterprises. Bulk porous sorbents have a low rate of mass transfer, which limits their use for analytical purposes. The aim of this work was to develop surface-layer block-porous sorption systems based on polymethylsiloxane (PMS), a polymer material, and study their properties.

The sorption systems described in this article are based on block-porous material with a thin film of polymethylsiloxane deposited on its surface. Initially, we developed some sorption system samples. The preparation process included the formation of a base block with certain geometric features, surface pretreatment by etching and oxidation, and the deposition of a film of polymer material. We noted that the untreated sample had the thickest film, as the adhesion to the smoother surface was greater, compared to the other samples.

To carry out the sorption, a hexane in air gas mixture was passed through the obtained samples. We observed that under the selected sorption conditions (the component concentration in the initial gas mixture was 0.3 mg/l, the gas mixture volume was 20 ml), on average, 94% of the component was sorbed by the block porous sorption systems. When we used powdered sorption material, almost 100% of the material was sorbed.

The component was extracted from the sorption systems by static thermal desorption at 120°C for 30 minutes. Samples of sorption systems with the smallest PMS film thickness and the highest porosity after film deposition showed the highest degree of extraction. It should be noted that the N-AW chromatone modified with PMS demonstrated the lowest degree of extraction during desorption. As can be seen from the research data, the porosity, i.e. the free space within the sorption system, increases the efficiency of mass exchange processes and, consequently, the desorption efficiency. The study showed the reusability of the samples, as evidenced by the stable values of the extraction rates during sorption (the relative standard deviation does not exceed 4%).

Keywords: surface-layer sorbents, sorption systems, polymer materials, volatile organic compounds, surface modification, concentration, thermal desorption.

References

1. Egorova O.S., Tunakova Yu.A., *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, Vol. 11, No 9, pp. 210-217.
2. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Probopodgotovka v ekologicheskom analize, M., BINOM, Knowledge laboratory, 2013, 755 p.
3. Platonov I.A., Drugov Yu.S., Rodin A.A. Prakticheskaya analiticheskaya khimiya, Samara, "Porto-Print", 2015, 550 p.
4. Rodinkov O.V., Moskvina L.N., *Journal analiticheskoy khimii*, 2012, Vol. 67, No 10, pp. 814-822.
5. Safin A.I., Igolkin A.A., Shakhmatov E.V., *Vector nauki TSU*, 2013, No 2, pp. 200-202.
6. Ponomarev Yu.K., Ulanov A.M., *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN*, 2009, Vol. 11, No 3, pp. 214-218.
7. Chegodaev D.E., Muratov A.G. Patent RF, no. 2038118, 1995
8. Tupikova E.N. Diss. cand. chem. nauk. Samara, 2003, 153 p.

Платонов Игорь Артемьевич – заведующий кафедрой химии, профессор, д.т.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

Новикова Екатерина Анатольевна – доцент кафедры химии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

Карсункина Аlesia Сергеевна – аспирант кафедры химии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

Platonov Igor A. – Head of the Department of Chemistry, Professor, Doctor of Technical Sciences, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, e-mail: pia@ssau.ru

Novikova Ekaterina A. – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University Samara National Research University, Samara, e-mail: ekanno85@mail.ru

Karsunkina Alesya S. – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, e-mail: karsunkina.alesya@mail.ru