

УДК 543.51,543.54

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ТЕФЛОНА В СМЕСИ С МЕТАЛЛАМИ

© 2019 г. А. В. Ульянов¹, О. Г. Татаурова¹, Д. А. Попов¹, Ю. П. Топоров¹,
А. И. Малкин¹, А. К. Буряк^{1, *}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

*E-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2017 г.

После доработки 29.06.2018 г.

Принята к публикации 02.11.2018 г.

Масс-спектрометрическим и хроматографическим методами исследованы продукты разложения смесей тефлона марки “Флуралит-4” с магнием, вольфрамом и титаном, активированными механохимически. Определены температурные и энергетические параметры выделения воды и углекислого газа, обнаружены и идентифицированы летучие продукты деполимеризации тефлона: тетрафторэтилен, трифторметилтрифторэтилен. Показано, что введение в состав смесей металлов существенно влияет на процессы разложения тефлона.

Ключевые слова: термодесорбция, масс-спектрометрия, газовая хроматография, механохимическая активация, тефлон “Флуралит-4”.

DOI: 10.1134/S0044450219050098

Порошковые смеси металлов и перфторированных полимеров находят широкое применение в качестве высокоэнергетических материалов [1]. Одним из путей улучшения их эксплуатационно-технологических свойств является механохимическая активация компонентов [2]. Этот способ представляет собой высокоэнергетическое воздействие на материалы, приводящее к образованию многочисленных продуктов, которые не всегда возможно предсказать. В связи с этим использование высокоинформативных хроматографических и масс-спектрометрических методов идентификации представляется актуальным [3].

Ранее нами исследовано газовыделение при механохимической активации термодесорбционным масс-спектрометрическим (ТДМС) методом [4] и подтверждена информативность и надежность этого метода. Он также эффективен при исследовании сложных смесей высокомолекулярных органических соединений [5]. Процессы десорбции с поверхности металлов отличаются от процессов десорбции с поверхности традиционно используемых для изучения десорбции сорбентов.

Цель настоящей работы – изучение влияния механохимической активации на качественный и количественный состав порошковых смесей поли-

тетрафторэтилена (ПТФЭ) марки “Флуралит-4” с металлами (Mg, Ti, W) методами ТДМС и хромато-масс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Специфические особенности проведения экспериментов описаны в работе [6].

Используемые образцы: порошок вольфрамовый (ПВЧ ТУ 48-19-57-91, Завод тугоплавких металлов, Унега), порошок титановый (ПТМ ТУ 84-22-57-92, ЗАО “Тулачермет”, Тула), порошок магниевый (МПФ-1 ГОСТ 6001-79, Соликамский опытно-металлургический завод) и политетрафторэтилен Ф-4 марки “Флуралит” (Фл) (ТУ 2213-001-42515356-2005, ООО “Флуралит-синтез”). Объектами исследования являлись смеси порошков металлов и ПТФЭ в следующих соотношениях: Mg/Фл – 32.7/67.3, Ti/Фл – 32.4/67.6, W/Фл – 55.1/44.9. Изучено 2 типа образцов: исходные механохимические смеси порошков и смеси, подвергнутые механохимической активации. Во всех случаях в одном эксперименте исследовали оба типа образцов. Навески подбирали одинаковыми для каждой пары образцов, они обычно составляли 1–2 мг.

Механохимическую активацию компонентов порошковых смесей осуществляли на планетарной мельнице-активаторе типа “Активатор-4М” (ООО Машиностроительный завод “Активатор”, Новосибирск) с шаровой загрузкой 1 кг на каждый барабан. Масса активируемой смеси 300 г/барабан, размоляющая среда — гексан (ос. ч., ООО “ТК Спектр-хим”). Конструкция активатора обеспечивает постоянное охлаждение барабанов проточной водой, позволяющее устранить объемный нагрев порошка, а также плавный управляемый разгон и торможение платформы. Время активации в стационарном режиме составляло 3–15 мин. В крышке барабана предусмотрен герметичный клапан для пробоотборника.

Для сравнительного анализа в вибромельнице без шаровой нагрузки получали механические смеси исходных порошков. Время перемешивания составляло 15 мин.

Методика термодесорбционного эксперимента. В работе использовали хромато-масс-спектрометр JMS-D300 с хроматографом HP 5890. Термодесорбционные исследования проводили путем прямого ввода образца в интервале температур от 30 до 400°C, скорость нагрева варьировали от 2 до 50 град/мин. Продолжительность записи спектров в диапазоне массовых чисел m/z от 10 до 300 или от 40 до 450 варьировалась от 2 до 10 с. Образец помещали в кварцевый капилляр (пиролизер), присоединяемый непосредственно к ионному источнику масс-спектрометра.

Полученные в результате эксперимента термограммы представлены в виде кривых полного ионного тока (ПИТ) и в виде масс-хроматограмм по отдельным ионам, характерным для исследуемых молекул. Энергии активации процессов десорбции и деструкции рассчитывали по известным формулам, основанным на уравнении Арренюса [7].

Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводили с использованием набивной микроколонки (50 см × 1 мм) заполненной сорбентом Порapak Q зернением 0.2–0.25 мм (Хромлаб) и кварцевой капиллярной колонки 30 м × 0.5 мм со слабополярной неподвижной жидкой фазой ZB-5, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Исследовали газовую фазу, образующуюся в процессе механохимической активации. Аликвоту газовой пробы отбирали шприцем емк. 1 мл или 250 мкл и вводили в дозатор хроматографа.

Полученные в результате эксперимента хроматограммы представлены в виде кривых ПИТ и в виде масс-хроматограмм по отдельным ионам, характерным для обнаруженных молекул. Соединения идентифицировали с помощью программы библиотечного поиска NIST98 [8] и на основании закономерностей фрагментации органических соединений при электронной ионизации [9].

Количественные расчеты проводили методом внутренней нормализации по площадям обнаруженных соединений на хроматограммах и термограммах по ПИТ. На основании ранее полученных результатов, поправочные коэффициенты приняты равными 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование. На рис. 1 представлены ТДМС-кривые, записанные по ПИТ для образцов Mg/Фл после механохимической активации в течение 15 мин и без активации. Как видно, кривые различаются формой и интенсивностью пиков.

При сравнении масс-хроматограмм для наиболее интенсивных пиков ионов, наблюдаемых в термодесорбционных масс-спектрах для образца Mg/Фл после механохимической активации в течение 15 мин и без активации (рис. 2) видно, что десорбция воды и углекислого газа происходит только в случае активированного образца. Термодесорбционные кривые для ионов с m/z 69, 131, 169, характерных для деструкции фторорганических полимеров, также различны для активированного и исходного образцов: для активированного образца наблюдается несколько термодесорбционных пиков, тогда как для исходного образца — один широкий пик. Однако различий в выделяющихся продуктах деструкции практически нет: единственное незначительное различие состоит в количестве и диапазоне выделения фтороводорода, которого больше для активированного образца.

Известно, что при производстве ПТФЭ марки “Флуралит-4” используют углекислый газ для создания инертной атмосферы. Можно предположить, что механохимическая активация способствует десорбции остатков CO₂ из материала. Для подтверждения причины появления углекислого газа рассчитана энергия активации десорбции для исходного десорбционного пика, наблюдаемого для активированного образца, и для этого же образца, но откаченного в форвакуум (10⁻² мм рт. ст.) в течение 20 мин. На рис. 3 и 4 приведены термодесорбционные пики исходного и откаченного образцов соответственно, а в табл. 1 — энергетические характеристики процессов десорбции углекислого газа. Из рис. 3, 4 видно, что после откачки термодесорбционный пик становится более симметричным за счет удаления малоинтенсивных высокотемпературных пиков, а в случае образца с титаном вообще исчезает. Приведенные в табл. 1 величины указывают на то, что выделение углекислого газа — процесс десорбции, а не деструкции более сложного органического соединения, что согласуется с предположением о попадании

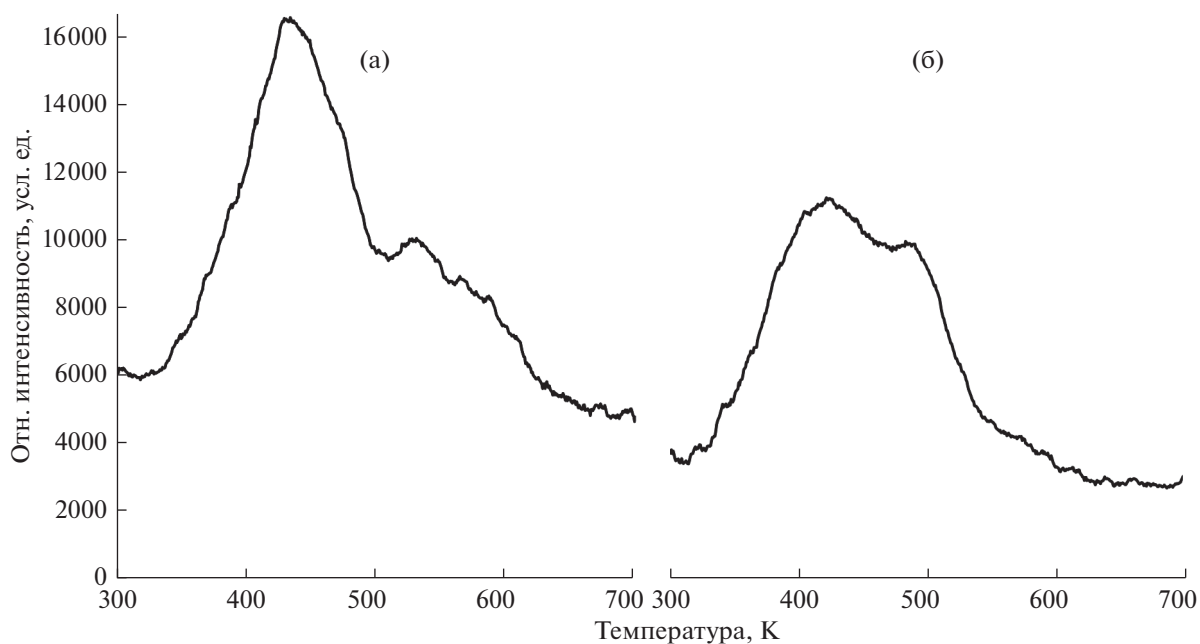


Рис. 1. Термодесорбционные кривые по ПИТ при скорости нагрева 20 град/мин для образца Mg/Фл после механохимической активации в течение 15 мин (а) и без активации (б).

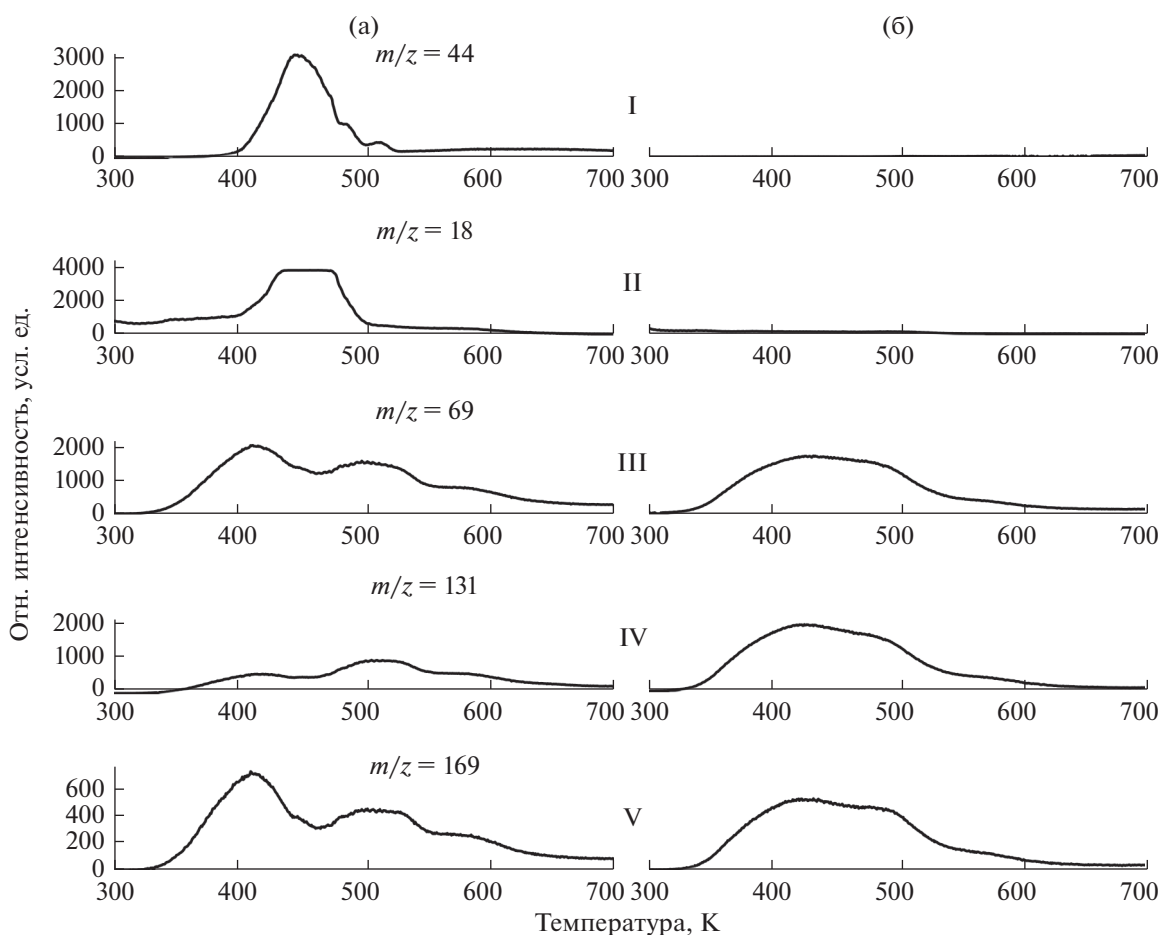


Рис. 2. Масс-хроматограммы для наиболее интенсивных пиков ионов в термодесорбционных масс-спектрах образца Mg/Фл после механохимической активации в течение 15 мин (а) и без активации (б) при скорости нагрева 20 град/мин: I – CO₂, II – H₂O, III–V – характеристические ионы фторсодержащих углеводов.

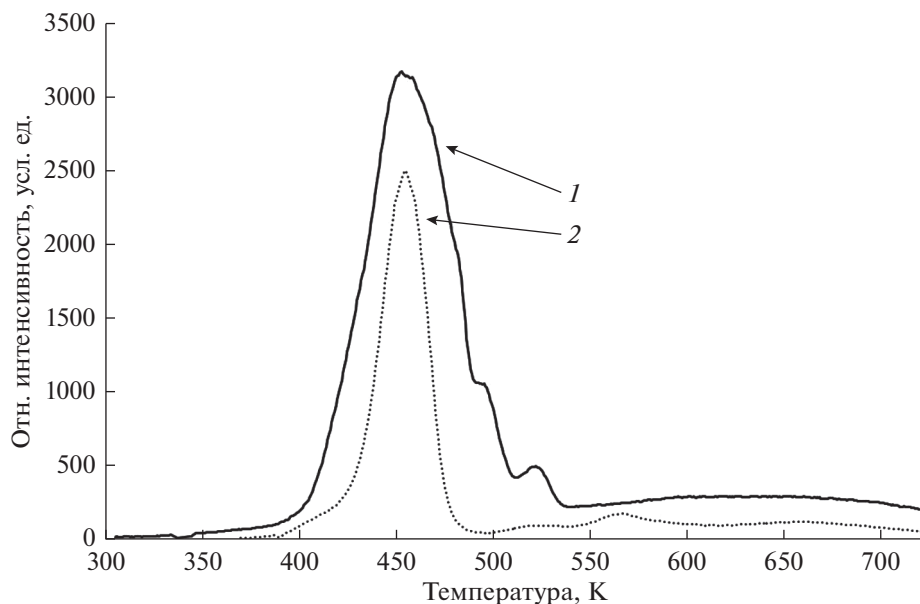


Рис. 3. Термодесорбционные пики углекислого газа исходного (1) и откаченного в вакуум (2) образца Mg/Фл после механохимической активации в течение 15 мин при скорости нагрева 20 град/мин.

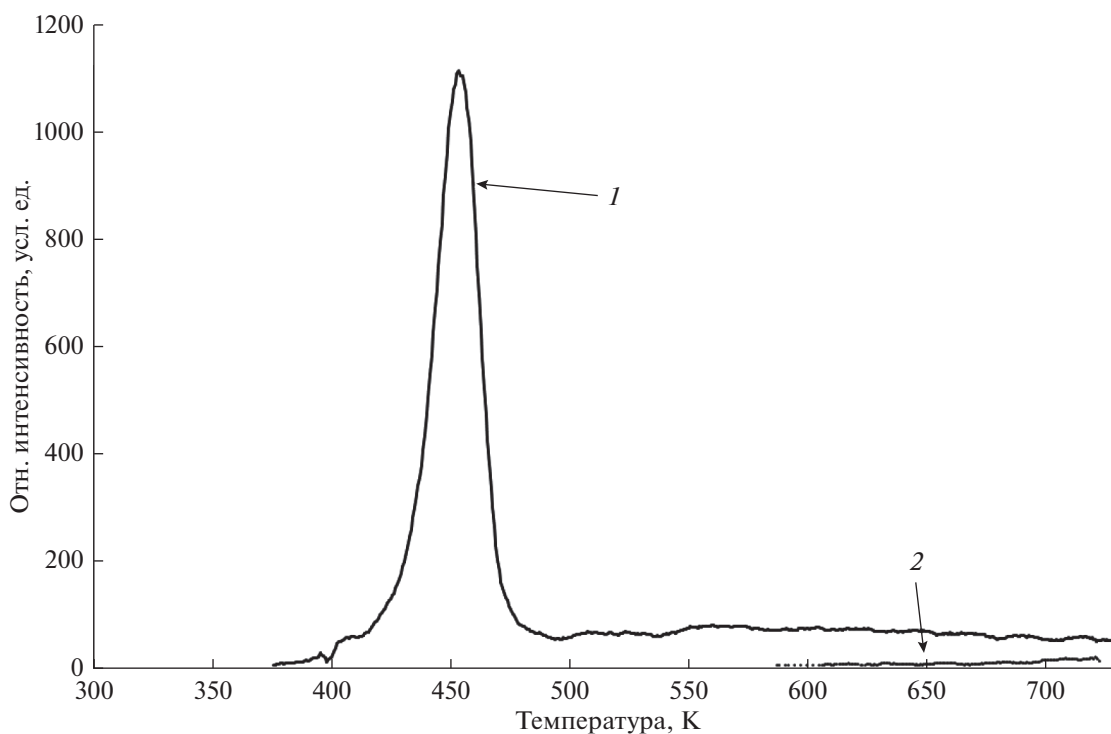


Рис. 4. Термодесорбционные пики углекислого газа для исходного (1) и откаченного в вакуум (2) образца Ti/Фл после механохимической активации в течение 15 мин при скорости нагрева 20 град/мин.

углекислого газа в объем материала при производстве.

Термодесорбционные пики для образцов Ti/Фл до и после механохимической активации приведены на рис. 5. Аналогичные результаты получены для образцов W/Фл и Mg/Фл. Из рис. 6

видно, что в процессе механохимической активации тефлона в присутствии металлов происходит частичная деполимеризация материала. На это указывает повышение в масс-спектрах относительной интенсивности иона с $m/z = 131$, интенсивность которого становится практически рав-

ной интенсивности основного иона. Из рис. 6 также видно, что в присутствии вольфрама частичная деполимеризация материала происходит до более низкомолекулярных фрагментов. На это указывает снижение в масс-спектрах относительной интенсивности пиков ионов с высокими значениями m/z (219, 269).

Вода, вероятно, попадает в образец при хранении и может быть удалена при вакуумировании. Выделение воды можно объяснить ее десорбцией с поверхностей ПТФЭ и исследуемых материалов, сорбция на которых происходит при хранении образцов.

В работе [7] приведены данные по термодеструкции различных образцов тефлона. При этом наиболее характерная реакция – деполимеризация с образованием тетрафторэтилена. Вместе с тем, имеются данные и об образовании олигомерных продуктов с широким распределением массовых чисел. В целом наблюдаемые спектры близки к спектрам перфторуглеводородов с массовыми числами 500–3000 Да. Их образование в данном случае обусловлено относительно низкой температурой эксперимента и воздействием механохимических процессов. Различие в форме

Таблица 1. Сравнение энергетических характеристик процессов десорбции углекислого газа из исследованных образцов

Образец	$T_{\text{макс}}, \text{K}$	$E_{\text{акт. дес.}}, \text{кДж/моль}$	Порядок реакции
Mg/Фл (исходный)	455	105	2
Mg/Фл (откаченный)	454	120	1
Ti/Фл (исходный)	451	60	0.5
Ti/Фл (откаченный)	–	–	–

термодесорбционных пиков выделения фторированных углеводородов, возможно, объясняется влиянием состава материала. Так, из трех рассмотренных материалов наибольшее влияние оказывает содержание магния. На это указывает большее количество выделяющихся из материала при термодесорбции соединений (рис. 2, 5). Из масс-спектров, соответствующих термодесорбционным пикам, сложно определить структуры и молекулярные массы выделяющихся соединений, поскольку их образование может происходить непосредственно в процессе нагрева. Кроме того, при нагреве таких сложных материалов про-

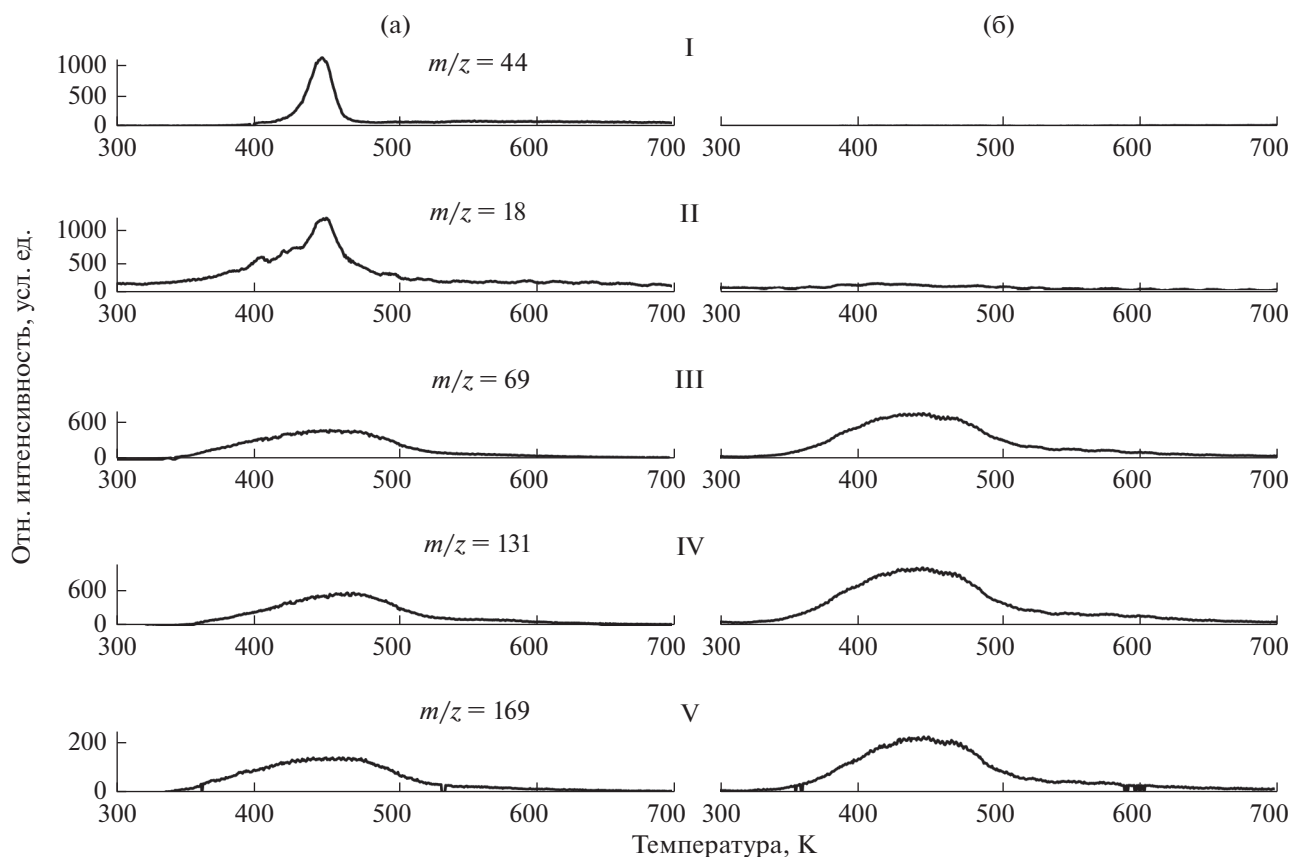


Рис. 5. Масс-хроматограммы для наиболее интенсивных пиков ионов в термодесорбционных масс-спектрах образца Ti/Фл после механохимической активации в течение 15 мин (а) и без активации (б) при скорости нагрева 20 град/мин.

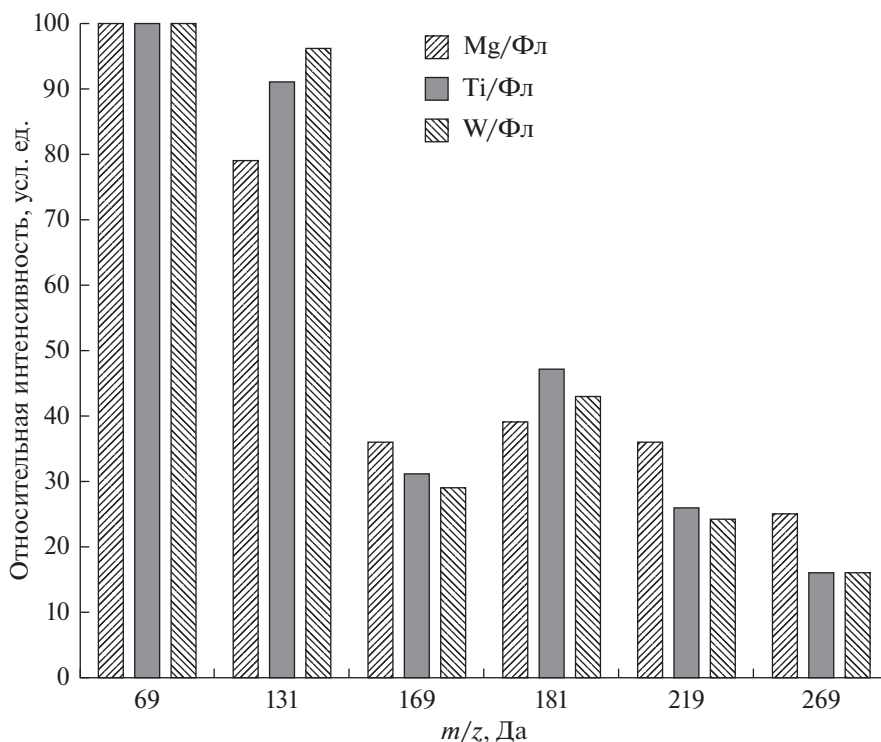


Рис. 6. Интенсивности основных линий в масс-спектрах соединений, выделяющихся при термодесорбции из исследованных образцов.

исходит выделение не одного вещества, а достаточно большого набора гомологов и изомеров, масс-спектры которых могут перекрываться. Состав образовавшейся газовой фазы можно определить газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование.

Считается, что благодаря высокой эффективности разделения капиллярные колонки целесообразно использовать во всех случаях при определении органических и неорганических соединений [4]. Однако для ряда задач, например, при определении компонентов разной химической природы и соответственно сорбционной способности, набивные колонки со специальными сорбентами могут оказаться более подходящими. Кроме того, химически привитые неподвижные жидкие фазы капил-

лярных колонок разрушаются под действием воды. В данном случае необходимо анализировать образцы, содержащие избыток растворителя (гексана), высокие концентрации сильно сорбирующихся соединений, воды, углекислого газа, и легколетучие соединения – фторированные углеводороды. В связи с этим для разделения компонентов смеси использовали набивную микроколонку, заполненную сорбентом Порапак-Q.

Хроматограмма по ПИТ для образца ПТФЭ марки “Флуралит-4”, активированного без добавления металла, приведена на рис. 7. Видно, что механохимическая активация вызывает деградацию материала, сопровождающуюся выделением летучих продуктов деполимеризации и их взаимодействия. Обнаруженные продукты и их относительные количества приведены в табл. 2.

Таблица 2. Качественный и количественный состав газовой фазы над образцом ПТФЭ марки “Флуралит-4”, определенный хроматографически на разных колонках

Вещество	Мол. масса, Да	Характ. ион, m/z	Относительное количество, %	
			ZB-5	Порапак
Тetraфторэтилен	100	81	2.0	0.3
Трифторметилтрифторэтилен	150	131	0.5	0.05
Углекислый газ	44	44	11.1	2.3
Вода	18	18	86.4	97.3

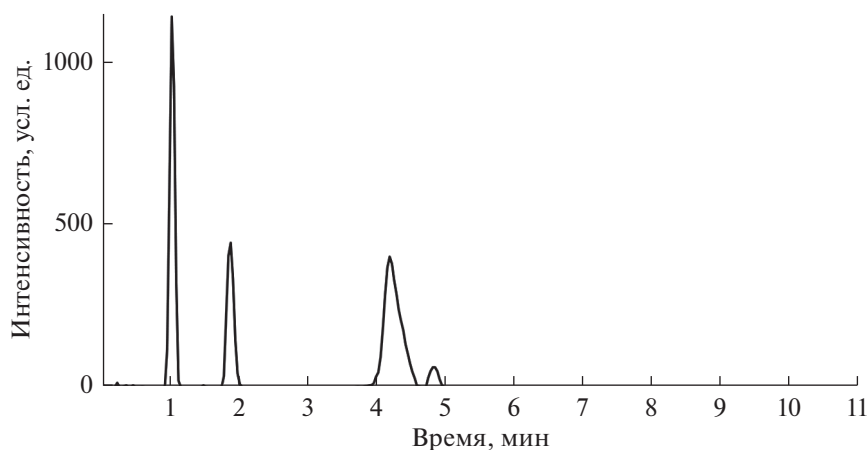


Рис. 7. Хроматограмма газовой фазы над образцом ПТФЭ марки "Флуралит-4" после механохимической активации, полученная на набивной микроколонке с сорбентом Порapak Q. Режим программирования температуры колонки: 30°C, подъем со скоростью 10 град/мин до 250°C, далее изотермический.

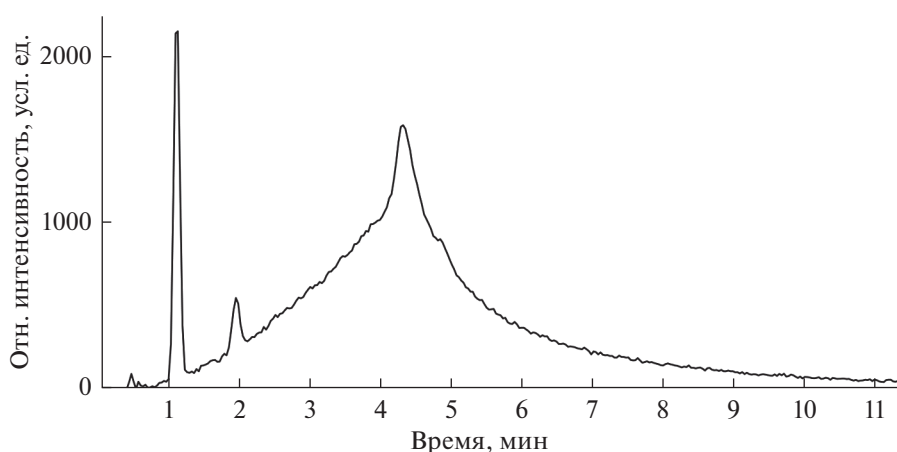


Рис. 8. Хроматограмма газовой фазы над образцом W/Фл после механохимической активации, полученная на набивной микроколонке с сорбентом Порapak Q. Режим программирования температуры колонки: 30°C, подъем со скоростью 10 град/мин до 250°C, далее изотермический.

Таким образом, набивная микроколонка позволила эффективно разделить и количественно определить в данной смеси соединения разных классов. Различия с результатами ТДМС-исследования обусловлены потерями легких фторированных углеводородов при проведении термодесорбционного эксперимента в условиях откачки в вакуум.

Аналогичным образом проанализированы образцы ПТФЭ марки "Флуралит-4" с добавлением магния, вольфрама и титана. На рис. 8, 9 в качестве примера представлены хроматограмма по ПИТ и масс-хроматограммы по характеристическим ионам фторорганических соединений для образца ПТФЭ с добавлением вольфрама. Для других исследованных образцов получены аналогичные хроматограммы. Различаются только количества обнаруженных соединений.

В табл. 3 представлены результаты количественного определения соединений, обнаружен-

ных в газовой фазе над образцами ПТФЭ марки "Флуралит-4" с добавлением магния, вольфрама и титана. Видно, что присутствие различных металлов по-разному влияет на разложение ПТФЭ. Сравнение результатов, полученных разными методами для разных образцов, позволяет утверждать, что наиболее сильно на разложение ПТФЭ марки "Флуралит-4" влияет магний, тогда как влияние титана и вольфрама примерно одинаково.

* * *

Таким образом, метод ТДМС и хромато-масс-спектрометрия позволяют определять качественный и количественный состав образцов до и после механохимического воздействия и пригодны для контроля исходного сырья и процессов механохимической активации. Показана необходимость использования и капиллярной, и набивной

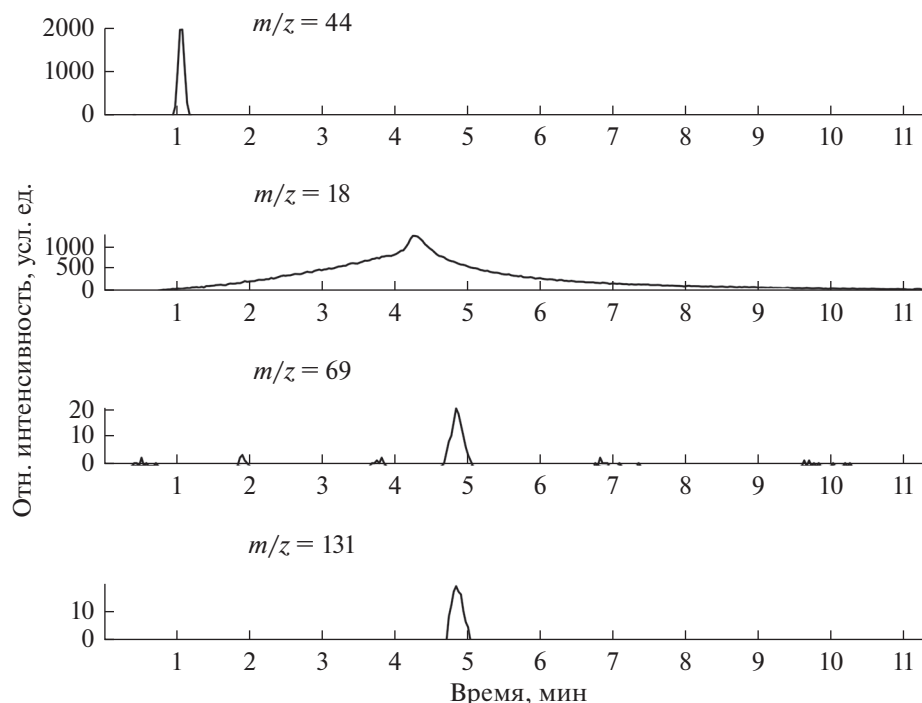


Рис. 9. Масс-хроматограммы по характеристическим ионам газовой фазы над образцом W/Фл после механохимической активации, полученная на набивной микроколонке с сорбентом Порапак Q. Режим программирования температуры колонки: 30°C, подъем со скоростью 10 град/мин до 250°C, далее изотермический.

Таблица 3. Качественный и количественный состав газовой фазы над образцами смеси ПТФЭ марки “Флура-лит-4” с Mg, W и Ti, активированными механохимически, определенный хроматографически на разных колонках

Вещество	Мол. масса, Да	Характ. ионы, m/z	Относительное количество, %		
			Mg	W	Ti
Тетрафторэтилен	100	81	0.9	0.6	0.5
Трифторметилтрифторэтилен	150	69, 131	0.4	0.2	0.2
Углекислый газ	44	44	10.7	11.1	11.2
Вода	18	18	88.0	88.1	88.1

микроколонок для количественного определения продуктов механохимической обработки тефлона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников В.Э. Современная пиротехника. М.: 2014. С. 232.
2. Болдырев В.В. / Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Авакумова Е.Г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. С. 342.
3. Belyakova L.D., Buryak A.K., Larionov O.G. Chromatography: Method of investigation of surface chemistry and interface processes // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. № 6. P. 605.
4. Иванова Т.С., Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Буряк А.К., Глазунов М.П., Губин В.В. Механохимический синтез аммиака при диспергировании титана // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 237.
5. Kolesnikova T.P., Buryak A.K., Polunina I.A., Ulyanov A.V. Adsorption modification of dispersed aluminum: thermal desorption mass spectrometry of modifying layers // Coll. J. 2002. V. 64. № 3. P. 328.
6. 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.
7. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. 280 с.
8. Библиотека масс-спектров NIST98.
9. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.