ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 1, с. 119–124

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИ-[1-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-1-ПРОПИНА] И СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2019 г. В. Е. Ширяева[a], Т. П. Попова[a], А. А. Королев[a], А. Ю. Канатьева[a], А. А. Курганов[a,*]

[a] *Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, 119991 Москва, Россия*

**e-mail: kurganov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

Термическая стабильность поли-[1-(триметилсилил)-1-пропина] исследована путем прогрева капиллярной колонки, содержащей полимер в качестве стационарной фазы, и систематическим разделением на колонке тестовой смеси легких углеводородов. Показано, что прогрев колонки до 130°C не вызывает изменения ее эффективности и времени удерживания сорбатов. Дальнейшее повышение температуры вызывает уменьшение как эффективности колонки, так и времени удерживания сорбатов. Однако, если ослабление удерживания сорбатов полимером протекает симбатно для всех исследованных углеводородов, то снижение эффективности колонки у метана и этана практически не наблюдается до начала химического разложения полимера, но выражено достаточно резко у C_3–C_4 углеводородов. Особенно большое снижение эффективности отмечено у изобутана, для которого зависимость эффективности колонки от температуры прогрева имеет двухступенчатый характер. Рассчитаны коэффициенты диффузии сорбатов в полимерной фазе и показано резкое их уменьшение при прогреве колонки. В то же время уменьшение коэффициентов диффузии для метана и этана при прогреве колонки не коррелирует с сохранением эффективности колонки по этим сорбатам.

Ключевые слова: термическая стабильность, полимеры, эффективность колонки, время удерживания сорбатов, коэффициенты диффузии сорбатов

DOI: 10.1134/S004445371812035X

Поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП) – жесткоцепной стеклообразный полимер, принадлежащий к классу полиацетиленов [1–4]. Этот полимер, на сегодняшний день, демонстрирует самую высокую проницаемость среди всех мембранных полимеров [1, 3], которая, однако, снижается со временем. Высокую проницаемость ПТМСП связывают с высоким свободным объемом этого полимера (0.29 по данным работы [5]), который, как полагают, является следствием разупорядоченной упаковки жестких полимерных цепей [6]. Снижение проницаемости во времени типично для многих стеклообразных полимеров. Этот процесс называют физическим старением, и он является следствием постепенного уменьшения неравновесного свободного объема за счет релаксации полимерных цепей [7–14]. С практической точки зрения физическое старение – нежелательный процесс и были предприняты многочисленные исследования, имевшие целью стабилизировать структуру ПТМСП [15].

Березкин и др. [15] предложили использовать ПТМСП в качестве стационарной фазы в капиллярной газовой хроматографии (ГХ). Полимерные стационарные фазы широко распространены в ГХ, но в основном это представители всего двух классов полимеров: непористые стеклообразные и кристаллические полимеры с низкой температурой стеклования (или температурой плавления), например, полисилоксаны и полиэтиленгликоли, или сильно сшитые, жесткие макро- и мезопористые полимеры, например, Порапаки и т.д. Стеклообразные полимеры с высокими температурами стеклования не находили применения в ГХ поскольку приводили к колонкам с плохими динамическими и сорбционными свойствами. Использование ПТМСП впервые позволило показать, что и микропористые полимеры могут служить эффективными стационарными фазами в ГХ [15, 16]. В дальнейшем были найдены и другие представители подобных полимеров – они относятся к классу мембранных полимеров, которые могут успешно применяться в ГХ [17]. Одновременно, эти исследования позволили эффективно дифференцировать исследуемые мембранные полимеры, хотя по своим мембранным характеристикам они и были очень близки.

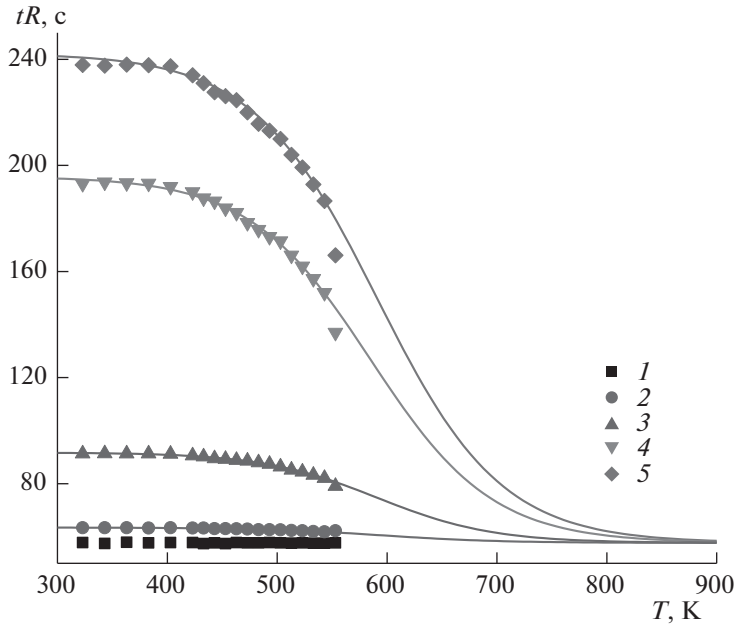

Рис. 1. Зависимости времени удерживания легких углеводородов на капиллярной колонке со стационарной фазой на основе ПТМСП от температуры прогрева; *1* – метан, *2* – этан, *3* – пропан, *4* – изобутан, *5* – *н*-бутан.

Хроматографические методы уже достаточно давно применяются при исследовании полимеров [18] и применение ПТМСП в ГХ позволило обнаружить определенные фазовые изменения этой стационарной фазы в ходе ее эксплуатации [19]. Эти изменения обычно связывают с известным из мембранной химии физическим старением ПТМСП [20] и для стабилизации стационарной фазы были предложены те же методы [19], которые известны в химии мембран [21]. В то же время исследование самого процесса старения с использованием хроматографических методов до сих пор проведено не было, и данная статья имеет своей целью восполнить этот пробел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические измерения выполняли на хроматографе Шимадзу модель GC-17A с газом-носителем гелием и пламенно-ионизационным детектором. Величина газообразной пробы составляла 5–10 мкл при концентрации компонентов от 2 до 3 об. %. Деление потока 1 : 50. Сбор данных и их первичную обработку проводили с помощью программного обеспечения GC Solution фирмы Шимадзу (Япония). Аппроксимацию экспериментальных точек теоретической моделью проводили с помощью программы Origin 2015 фирмы OriginLab (Великобритания).

Капиллярные колонки готовили методом динамического нанесения, как это описано нами ранее [17]. Все колонки получены на основе кварцевого капилляра с внутренним диаметром d_c = 0.165 мм и длиной L = 15 м. Для расчета параметров колонок использовали значения вязкости гелия при 60°C $\eta^{60} = 2.14 \times 10^{-10}$ атм с. Проницаемость колонок K_V рассчитывали по соотношению $K_V = d_c^2/32 = 8.51 \times 10^{-10}$ м^2 [22].

Синтез ПТМСП проводили по методике, описанной ранее [23], с использованием ниобиевого катализатора. Молекулярная масса ПТМСП составила 200 000 Да при полидисперсности 1.2.

Для определения термостабильности стационарной фазы на основе ПТМСП, колонку нагревали при заданной температуре в течение 1 ч, затем охлаждали и проводили на ней разделение модельной смеси пяти легких углеводородов в стандартных условиях (50° и 100 кПа). После операцию по прогреву колонки повторяли, подняв температуру прогрева на 10–20°C. Таким образом температурная стабильность колонки была исследована в интервале температур 50–260°C. Для каждого аналита определяли время выхода t_R и эффективность колонки N (число теоретических тарелок). По найденным значениям t_R и N строили график зависимости от температуры прогрева (рис. 1 и 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные данные, получаемые в аналитическом хроматографическом эксперименте, – это время удерживания аналита и ширина профиля его элюирования (пика элюирования). Из последней величины рассчитывают число теорети-

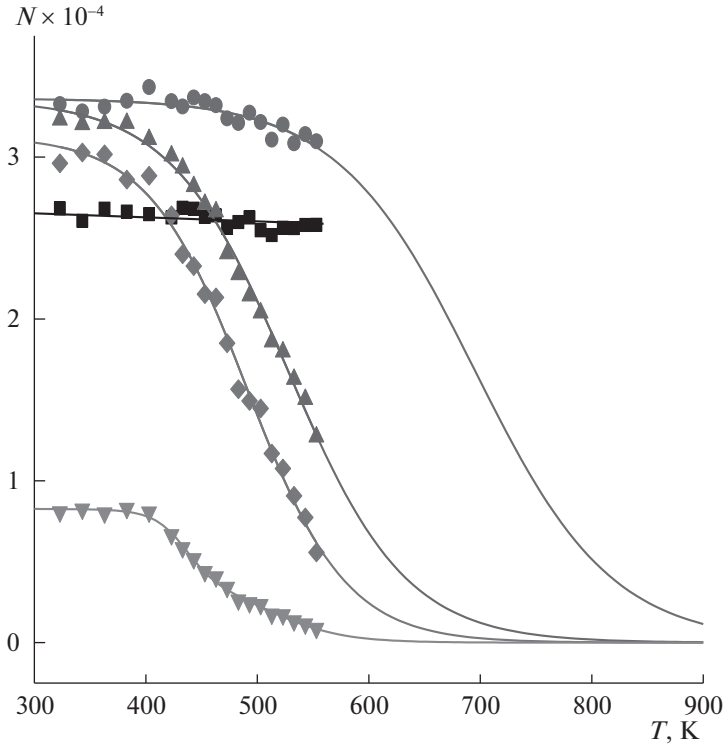

Рис. 2. Зависимость и эффективности капиллярной колонки со стационарной фазой на основе ПТМСП от температуры прогрева. Обозначение сорбатов см. рис. 1.

ческих тарелок, характеризующее эффективность колонки при разделении аналитов. Как правило, и эффективность колонки, и время удерживания аналита должны оставаться постоянными при постоянных условиях анализа. Изменение этих параметров при постоянстве других условий обычно свидетельствует об изменениях, происходящих в стационарной фазе колонки, например, фазовых переходах в полимерах. На рис. 1 и 2 показано изменение времени удерживания и эффективности разделения тестовой смеси легких углеводородов при прогреве капиллярной колонки со стационарной фазой на основе ПТМСП, как это описано выше.

Из рис. 1 видно, что прогрев колонки в течении часа при температурах до 400 K не вызывает заметного изменения времен удерживания сорбатов. Следовательно, с хроматографической точки зрения, ПТМСП при температурах до ~400 K не претерпевает каких-либо преобразований в своей структуре, которые могли бы вызвать изменение сорбционных характеристик. Более того, рис. 2 показывает, что до температуры ~ 400 K в стационарной фазе не происходят какие-либо изменения, которые могли бы осложнить и кинетику сорбции, поскольку эффективность колонки по всем сорбатам остается на том же уровне, как она наблюдалась для не прогретой колонки.

Изменения в структуре стационарной фазы начинают проявляться лишь при превышении температуры в 400 K и сказываются они по-разному на удерживании сорбатов и на эффективности колонки. Время удерживания сорбатов при превышении температуры в 400 K начинает монотонно снижаться и это снижение можно описать S-образной функцией Больцмана [24]:

$$t_R = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{(T - T_o)}{dT}}}, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – максимальное и минимальное значения t_R в исследуемом интервале температуры, T_o – значение в средней точке S-образной зависимости и dT – угол наклона касательной в средней точке S-образной зависимости, т.е. скорость изменения t_R в этой точке A_2 принималась равной времени удерживания метана, поскольку его время удерживания оставалось постоянным в исследованном интервале температур. Параметры A_1, T_o и dT находили аппроксимацией экспериментальных точек уравнением (1) и найденные величины представлены в таблице 1. Значение температуры в средней точке T_o и скорость изменения t_R в этой точке оказываются близкими у всех сорбатов (T_o = 590 K, dT = 53 теор.т./K) несмотря на их различные размеры (диаметр молекулы метана составляет 3.8 Å, а молекулы изобутана 5.6 Å). Это

Таблица 1. Параметры уравнения Больцмана для зависимости времени удерживания, фактора удерживания или эффективности колонки от температуры прогрева

Аналит	T_o	dT	T_o	dT	$D_S \times 10^{12}$, м^2/с	
	по t_R		по N		до прогрева	после прогрева при 260°С
Этан	594 ± 4	54 ± 4	696 ± 54	61 ± 23	6.0 ± 0.3	(5.0 ± 0.2) × 10^{-3}
Пропан	591 ± 2	52 ± 2	528 ± 2	53 ± 2	14.0 ± 0.7	(5.4 ± 0.3) × 10^{-3}
Изо-бутан	585 ± 2	55 ± 2	437 ± 4* 510 ± 40	14 ± 5* 33 ± 16	2.3 ± 0.1	(4.5 ± 0.2) × 10^{-4}
н-Бутан	591 ± 2	56 ± 2	491 ± 2	44 ± 2	10.0 ± 0.5	(2.9 ± 0.1) × 10^{-3}

* См. текст.

можно интерпретировать как указание на то, что ослабление взаимодействия сорбатов с ПТМСП при прогреве колонки происходит не селективно и затрагивает и большие, и малые поры. В принципе, время удерживания в хроматографии, в виде фактора удерживания $k = (t_R - t_o)/t_o$ (t_o – время элюирования несорбируемого компонента), прямо связано с константой распределения сорбата между подвижной и неподвижными фазами и отражает термодинамику процесса сорбции. Определение термодинамических параметров сорбции и их изменения при прогреве колонки может дать дополнительную информацию об изменениях, происходящих в структуре ПТМСП.

Изменения в эффективности колонки при ее прогреве (и соответственно полимерной стационарной фазы) связаны с размером молекулы сорбата. Так, для метана изменения эффективности колонки на наблюдались во всем исследованном интервале температур прогрева (рис. 2) и поэтому аппроксимация экспериментальных точек уравнением Больцмана для него не проводилась. Для этана наблюдается лишь небольшое уменьшение эффективности колонки после прогрева при температурах до 533 К и параметры уравнения Больцмана могли быть определены только с большой ошибкой (таблица 1).

Теоретически, температуру прогрева колонки можно было бы поднять и выше 533 К, но этому препятствует появление сильного фонового сигнала (рис. 3), свидетельствующего о химическом разложении стационарной фазы. Термостабильность ПТМСП, особенно в окислительной среде, была исследована довольно широко [19, 25, 26] и температура деструкции ПТМСП, по данным различных авторов [19], находилась в пределах 272–304°С. Более низкая температура деструкции ПТМСП, находимая хроматографическими методами, связана с более высокой чувствительностью хроматографических детекторов к появлению продуктов распада полимерной стационарной фазы, чем это известно для гравиметрических приборов (например, термогравиметрия).

Изменение эффективности колонки при ее прогреве для сорбатов пропана и *н*-бутана происходит в широком интервале значений эффективности колонки (рис. 2) и позволяет надежно определить параметры модели Больцмана (таблица 1). В отличие от параметров уравнения Больцмана по времени удерживания сорбатов, которые оказались достаточно близкими для исследованных сорбатов, параметры уравнения Больцмана по изменению эффективности колонки отчетливо снижаются от этана к *н*-бутану, подчеркивая значение размера молекулы для эффективной сорбции на пористой стационарной фазе на основе ПТМСП. Эффект размера молекулы особенно отчетливо проявляется на примере изобутана – самого большого из исследованных нами сорбатов. Для этого сорбата снижение эффективности колонки при ее прогреве описывается двухступенчатой S-образной кривой (рис. 2), что потребовало для ее аппроксимации применения двойной функции Больцмана. Найденные параметры функции Больцмана представлены в таблице 1. Температура средней точки T_o и скорость потери эффективности колонки dT оказались ниже, чем у других сорбатов, что скорее всего связано с низким значением исходной эффективности колонки по этому сорбату. В то же время само появление двухступенчатой зависимости снижения эффективности колонки по этому сорбату указывает на многостадийность процесса изменения пористой структуры ПТМСП при повышении температуры.

Как известно, эффективность капиллярной хроматографической колонки отражает в первую очередь кинетику взаимодействия аналита со стационарной фазой. Изменение структуры стационарной фазы, особенно когда оно сопровождается изменением доступной для сорбции внутренней поверхности сорбента, должно находить свое отражение, как в термодинамике процесса сорбции, так и в кинетике сорбции, которую можно оценить, определив эффективный коэффициент диффузии исследуемых сорбатов в ПТМСП фазе

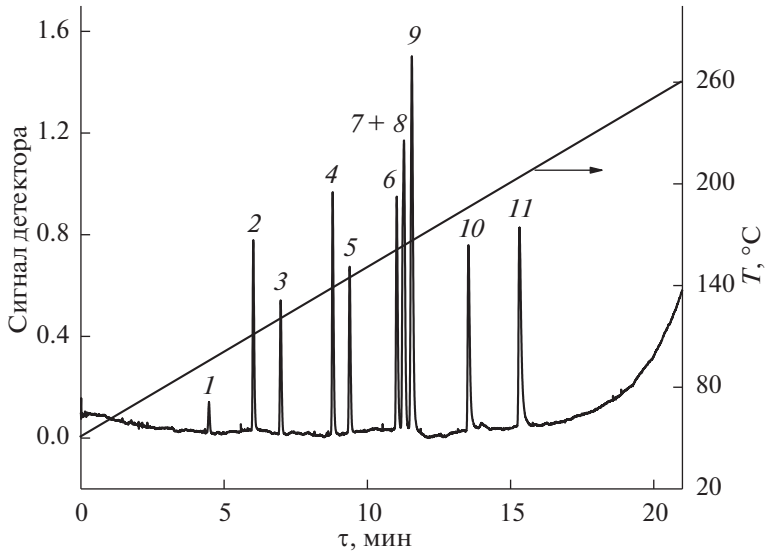

Рис. 3. Разделение 12-компонентной модельной смеси аналитов на капиллярной колонке со стационарной фазой на основе ПТМСП в режиме программирования температуры. Условия разделения: газ-носитель гелий, давление на входе в колонку 100 кПа, начальная температура колонки 50°С, затем линейное программирование температуры со скоростью 10 К/мин до 260°С. Аналиты: *1* – *н*-гексан, *2* – бензол, *3* – *н*-гептан, *4* – толуол, *5* – *н*-октан, *6* – этилбензол, *7* – *м* + *п*-ксилолы, *8* – *о*-ксилол, *9* – *н*-нонан, *10* – *н*-декан.

до и после прогрева колонки. С этой целью, для исследуемой колонки до и посте прогрева были измерены зависимости ван Деемтера, приведенные для *н*-бутана (рис. 3). Прогрев колонки при температурах выше 130°С приводит, как это отмечалось выше, к снижению эффективности колонки, но и, кроме того, как видно из рисунка, он вызывает смещение оптимального входного давления на колонке в сторону более низких значений, т.е. в сторону снижения скорости потока подвижной фазы. Это можно интерпретировать как указание на замедление кинетики взаимодействия сорбат/сорбент, но количественно этот эффект можно оценить, определив коэффициенты диффузии сорбатов в стационарной фазе до и после прогрева. Определение коэффициентов диффузии из хроматографических данных является рутинной операцией в ГХ и основывается на анализе коэффициентов уравнения ван Деемтера [17, 22]. Учитывая сжимаемость подвижной фазы, в ГХ используется расширенное уравнение ван Деемтера, которое в преобразованном виде показывает зависимость высоты теоретической тарелки от давления на входе p_i и выходе p_o колонки [27]:

$$H = A_1 \frac{(p_i^4 - p_o^4)(p_i^2 - p_o^2)}{(p_i^3 - p_o^3)^2} + B_1 \frac{(p_i^4 - p_o^4)}{(p_i^3 - p_o^3)^2} + C_{1M} \frac{(p_i^4 - p_o^4)(p_i^2 - p_o^2)^2}{(p_i^3 - p_o^3)^2} + C_{1S} \frac{(p_i^2 - p_o^2)^2}{(p_i^3 - p_o^3)}. \quad (2)$$

Коэффициент A_1 для полых капиллярных колонок равен 0, а коэффициенты B_1 и C_{1M} могут быть рассчитаны по известным соотношениям [17, 22, 27]. Таким образом, аппроксимация экспериментальных точек зависимости ван Деемтера (рис. 4) уравнением (2) приводит к определению коэффициента C_{1S}, который связан с коэффициентом диффузии сорбата в стационарной фазе D_S [27]:

$$D_S = \frac{kK_V d_f^2}{8C_{1S} L\eta(1+k)^2}. \quad (3)$$

Найденные значения коэффициентов диффузии легких углеводородов на непрогретой и прогретой колонках приведены в таблица 1. Как следует из полученных данных, термическая обработка стационарной фазы на основе ПТМСП приводит к резкому снижению коэффициентов диффузии всех сорбатов, но особенно сильно для изобутана. Коэффициент диффузии для этого сорбата почти на порядок ниже, чем у других исследованных углеводородов и это объясняет низкую эффективность колонки по этому сорбату. В то же время именно этот сорбат оказывается наиболее чувствительным к структурным перестройкам в ПТМСП, вызываемых прогревом колонки. Наблюдаемое по этому сорбату двухступенчатое изменение эффективности колонки не обнаруживается по другим углеводородам и предполагает более углубленное изучение процесса сорбции, в особенности его термодинамики.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№ 79) в рамках Госзадания.

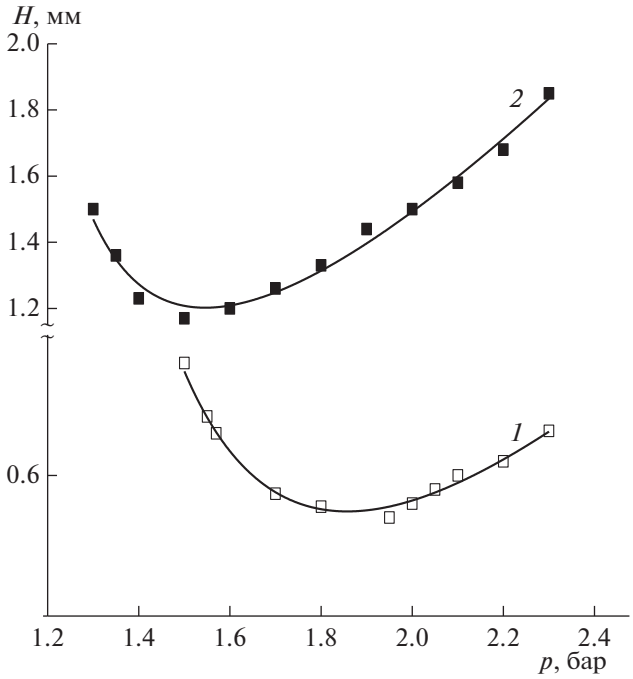

Рис. 4. Зависимости ван Деемтера для капиллярной колонки со стационарной фазой на основе ПТМСП до (*1*)) и после (*2*) прогрева при температуре 260°С. Сорбат – *н*-бутан, размеры колонки: длина 15 м, вн. диаметр 0.165 мм; газ-носитель гелий, температура колонки 60°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.
2. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 841.
3. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7473.
4. *Nakagawa T., Saito T., Asakawa S., Saito Y.* // Gas Sep. Purif. 1988. V. 2. P. 3.
5. *Merkel T.C., Gupta R.P., Turk B.S., Freeman B.D.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 191. P. 85.
6. *Fried J.R., Goyal D.K.* // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1998. V. 36. P. 519.
7. *Dorkenoo K.D., Pfromm P.H.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3747.
8. *Langsam M., Robeson L.M.* // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. P. 44.
9. *Nagai K., Freeman B.D., A. Hill A.J.* // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 1222.
10. *Nagai K., Nakagama T.* // J. Membr. Sci. 1994. V. 94. P. 261.
11. *Nakagava T., Fujisaki S., Nakano H., Higuchi A.* // J. Membr. Sci. 1994. V. 94. P. 183.
12. *Pinnau I., Casillas C.G., Morisato A., Freeman B.D.* // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 1483.
13. *Yampol'skii Y.P., Shishatskii S.M., Shntorovich V.P. et al.* // Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. P. 1935.
14. *Kelman S.D., Rowe B.W., Bielawski C.W. et al.* // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. P. 123.
15. *Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С.* // Докл. Акад. наук. 2000. Т. 370. С. 200–204.
16. *Nikolaeva O.A., Patrushev Y.V., Sidelnikov V.N.* // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1488. P. 126.
17. *Yakubenko E., Korolev A., Chapala P. et al.* // Analyt. Chim. Acta. 2017. V. 986. P. 153–160.
18. *Алишоев В.Р., Березкин В.Г.* // Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 545–555.
19. *Белоцерковская В.Ю.* Хроматографические и сорбционные свойства поли(1-триметилсилил)-1-пропина), влияние старения и стабилизация структуры полимера добавлением поли(1-фенил-1-пропина). Дисс. Новосибирск. 2011.
20. *Morlière N., Vallières C., Perrin L., Roizard D.* // J. Memb. Sci. 2006. V. 270. P. 123.
21. *Kelman S.D.* PHD. Thesis. The University of Texas at Austin. 2008.
22. *Ettre L.S., Hinshaw J.V.* Basic Relationships of Gas Chromatography. Advanstar. Cleveland. 1993.
23. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 960. P. 151.
24. Built-In functions in OriginPro 2016. OriginLab LLC. Northhamption. USA.
25. *Masuda T., Tang B.-Z., Higashimura T.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2369–2373.
26. *Ходжаева В.Л., Заикин В.Г., Хотимский В.С.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2003. № 6. С. 1261.
27. *Korolev A., Shyrjaeva V., Popova T., Kurganov A.* // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 3267.