

УДК 543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ДИВИНИЛБЕНЗОЛ—СТИРОЛ**© 2010 О.А. Николаева¹, Ю.В. Патрушев^{1,2*}, В.Н. Сидельников¹¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 15 апреля 2010 г.

Разработан способ приготовления пористого слоя сополимера дивинилбензол—стирол на внутренней стенке кварцевого капилляра. Методом капиллярной газовой хроматографии исследована сорбционная способность пленки сополимера по отношению к веществам различных классов.

Ключевые слова: сополимер дивинилбензол—стирол, капиллярная газовая хроматография, дивинилбензол, капиллярная колонка, адсорбция.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы на основе дивинилбензола (ДВБ) широко известны и применяются в качестве сорбентов для газовой хроматографии [1], мембран [2, 3], химических сенсоров [4], а также покрытий различного назначения [5].

Сравнительно недавно появились технологии, позволяющие синтезировать материалы на основе сополимера ДВБ—стирол с заданными параметрами пористой структуры. Как правило, такие материалы синтезируют в виде порошков, однако в некоторых случаях возникает необходимость получать тонкие неразрывные пленки на основе сополимеров ДВБ.

Существующие методы исследования пористых пленок включают в себя изучение распределения пор по радиусам и определение удельной площади поверхности [6]. Однако процедуры, связанные с определением селективной сорбции веществ на пленках, в настоящее время не являются разработанными. Поскольку методика приготовления пленок на основе ДВБ позволяет наносить их на любую поверхность, то появляется возможность создания пленок сополимеров на стенке кварцевого капилляра. Как известно, капилляр, на внутренней поверхности которого локализован слой материала, обладающего сорбционными свойствами, является капиллярной хроматографической колонкой [7] и может быть использован для разделения веществ методом газоадсорбционной хроматографии.

В данной работе описан способ приготовления пленки пористого слоя на основе сополимера ДВБ—стирол в капилляре, что делает возможным приготовление капиллярной колонки. Рассмотрены характеристики колонок, позволяющие получить данные о взаимодействии материала пленки с веществами, исследование которых возможно методом газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки на основе сорбента ДВБ—стирол были приготовлены согласно методике, описанной в [8]. Мономеры дивинилбензол и стирол растворяли в смеси растворителей *трет*-бутанол и 2-этилбутанол. В качестве инициатора реакции полимеризации использовали перекись бензоила. Реагенты смеси были взяты в следующих пропорциях ДВБ:стирол:2-этилбута-

* E-mail: patrush@catalysis.ru

нол: *трет*-бутанол:5 % раствор перекиси бензоила в бензоле в соотношении 3:1:20:13:1 по объему. Все реактивы производства Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany. Полученным раствором заполняли капилляр. Для приготовления капиллярных колонок использовали кварцевые капилляры, покрытые защитным слоем алюминия с внутренним диаметром 0,32 мм и длиной 15 м.

После заполнения капилляр с обоих концов герметично закрывали и помещали в воздушный термостат хроматографа Цвет-800, нагретый до температуры $75 \pm 0,3$ °С на 4 ч. За это время происходит образование трехмерной структуры полимера, который становится нерастворимым в реакционной среде и оседает на стенке капилляра в виде пленки. После синтеза растворитель с мономерами, не вступившими в реакцию, удаляли путем продувки колонки аргоном или азотом при комнатной температуре в течение 1 ч. В полученной колонке роль сорбента выполняла пленка на основе сополимера дивинилбензол—стирол. После кондиционирования колонки в потоке газа-носителя (азот) при температуре 220 °С в течение 2 ч колонка готова к дальнейшим исследованиям.

Все работы по исследованию колонок (сорбционных свойств пленок) были проведены на хроматографе СоЛО-3620, производства ОАО "Современное лабораторное оборудование" (Новосибирск) с пламенно-ионизационным детектором. Во всех случаях газом-носителем являлся азот. Использованные газообразные и жидкие смеси были получены путем смешивания индивидуальных компонентов.

Структурные характеристики материала определяли объемным методом измерения изотерм адсорбции. Измерения изотерм адсорбции азота проводили при 77 К на приборе Autosorb-6В (Quantachrome, США). Перед измерением образцы тренировали в вакууме при 200 °С в течение 20 ч. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ, распределение пор по размерам — методом Баррета—Джойнера—Халенды (ВЖН) по десорбционной ветви.

Определение толщины синтезированной пленки в капилляре проведено с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-6460LV (JEOL, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Принцип формирования пористой пленки ДВБ—стирол основан на подборе системы растворителей, в среде которых мономеры растворимы, а сформированный полимер в этой же среде нерастворим. То есть на начальной стадии процесса система представляет собой однофазную среду. По мере протекания радикальной полимеризации происходит укрупнение полимерных цепочек, в результате чего их растворимость в среде растворителей уменьшается. В определенный момент происходит разделение фаз на твердую, состоящую из сформированного полимера, и жидкую, содержащую смесь растворителей с непрореагировавшими мономерами. Одновременно растворители являются порообразователями, которые формируют систему пор, заполняя пространство между молекулами полимера. После удаления растворителей и остатков мономера пористая жесткая структура сохраняется. Более детально механизм формирования пленок на основе ДВБ описан в [8].

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии показало, что пористый слой, локализованный на стенке капилляра, имеет толщину примерно 1—2 мк. Пленка сорбента распределена равномерно по внутренней стенке капилляра, но в некоторых случаях поверх пленки наблюдаются сферические образования диаметром 1—3 мк.

Для измерения удельной поверхности сорбента данный материал был синтезирован вне колонки. Поскольку синтез в запаянной колонке сопровождается повышением давления в ней, получение сорбента для измерения поверхности проводили в запаянной стеклянной трубке при тех же условиях, что и синтез в капилляре. Полученный материал подвергали тем же процедурам, что пористый слой в колонке.

На рис. 1 приведена изотерма адсорбции азота при 77 К. Форма изотермы свидетельствует о том, что материал является преимущественно микропористым. Распределение пор по радиусам для сорбента находится в широком диапазоне от минимально регистрируемого значения

Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при 77 К на сорбенте ДВБ-СТ.

На вставке — распределение пор по диаметрам для этого же материала

2 нм до ~50 нм. Максимальный объем приходится на поры размером менее 2 нм (микропоры). Удельная поверхность синтезированного материала составила $570 \text{ м}^2/\text{г}$.

Оценку сорбционной способности пленки проводили методом капиллярной газовой хроматографии. Для этого в хроматографическую колонку вводили смеси разных классов химических соединений. В силу различного сорбционного взаимодействия между пленкой, локализованной на поверхности капилляра, и введенными веществами происходит разделение смеси на индивидуальные компоненты.

Типичный пример разделения углеводородов C_1 — C_4 при программировании температуры хроматографирования от 60 — 140 °С представлен на рис. 2.

Помимо разделения легких углеводородов колонка позволяет разделять и кислородсодержащие соединения, как это видно на рис. 3. Эффективность колонки по последнему пику (бензолу) составляет ~1200 теор. тарелок/м.

Непосредственно измеряемой величиной в газохроматографических исследованиях является **время удерживания** компонента $t_{\text{уд}}$, которое определяют с момента ввода пробы в колонку до появления максимума пика вещества на хроматограмме. Время удерживания пропорционально **удерживаемому объему** компонента, т.е. объему газа-носителя, прошедшего через колонку за время $t_{\text{уд}}$, необходимое для элюирования этого компонента. На данных об объеме удерживания основано изучение таких термодинамических свойств системы как коэффициент распределения вещества между подвижной (газ-носитель) и неподвижной (пленкой ДВБ) фазами [9].

Помимо данных о термодинамическом равновесии, наличие пленки внутри капилляра позволяет исследовать диффузионные процессы в порах. Знание о кинетике процессов, происхо-

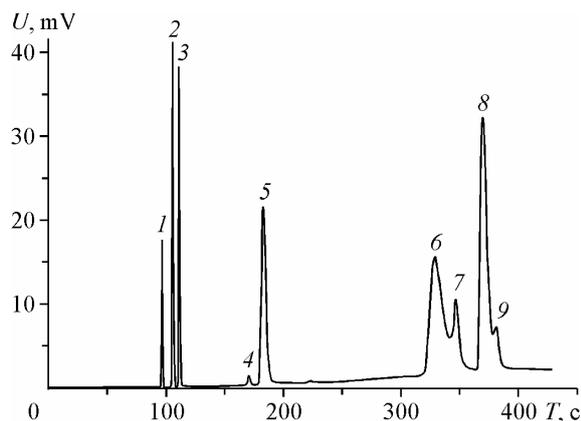
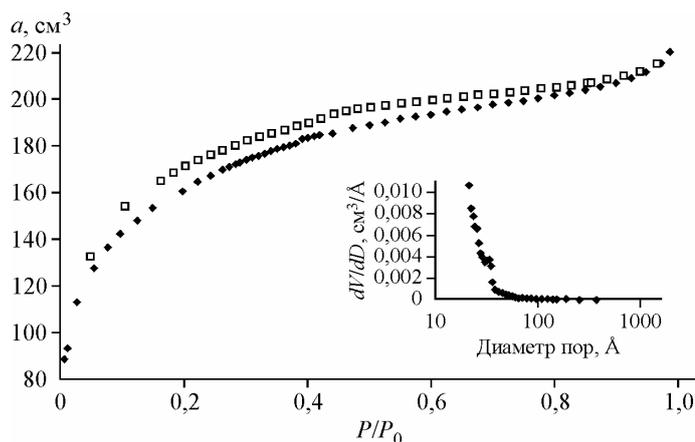


Рис. 2. Разделение углеводородов C_1 — C_4 на колонке длиной 15 м, температура разделения 60 — 140 °С, 10 град./мин, газ-носитель — азот, $P = 0,5$ атм., детектор — ПИД:

1 — метан, 2 — этилен, 3 — этан, 4 — пропилен, 5 — пропан, 6 — изобутан, 7 — 1-бутен, 8 — бутан, 9 — бутадиев

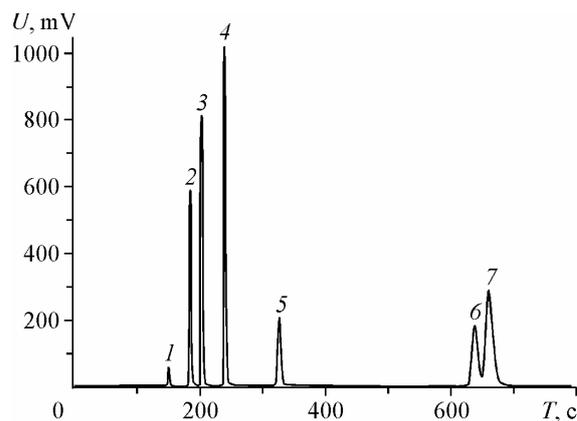


Рис. 3. Разделение кислородсодержащих соединений на колонке длиной 15 м. Температура разделения 160 °С, детектор — ПИД:

1 — метанол, 2 — ацетонитрил, 3 — этанол, 4 — ацетон, 5 — пентан, 6 — гексан, 7 — бензол

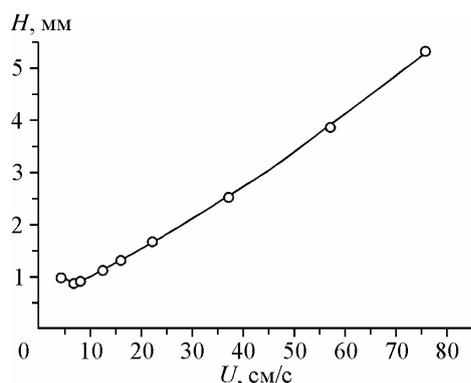


Рис. 4. Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя для колонки с сорбентом на основе ДВБ—стирол по этилацетату.

$T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, газ-носитель — азот

дующих внутри пленки фазы можно получить из анализа уравнения Ван—Деемтера [10], описывающего зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от скорости подвижной фазы.

На рис. 4 приведена зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа носителя для колонки со слоем ДВБ. Видно, что колонка обладает максимумом эффективности при скоростях потока газа-носителя 5—10 см/с. Помимо определения области оптимальных скоростей данная зависимость может быть использована для определения коэффициентов диффузии веществ внутри пористой структуры пленки [11]. Известно, что рост ВЭТТ правой ветви зависимости характеризует процессы диффузионного массообмена в пленке неподвижной фазы.

В настоящей работе мы не приводим результаты, связанные с получением данных по равновесиям, и значения коэффициентов диффузии в порах пленки ДВБ, а описываем методику приготовления колонки и показываем ее разделительные возможности.

Использование пленок материала в качестве сорбентов для капиллярных газоадсорбционных колонок, приготовленных согласно описанной выше методике, позволяет получать высокоэффективные колонки с хорошими разделительными свойствами. Такие колонки дают возможность решать широкий спектр задач от разделения углеводов до разделения растворов органических спиртов и кислот. Помимо задачи аналитического разделения, с помощью данных колонок имеется возможность изучения термодинамических характеристик сорбции разделяемых компонентов и определения их диффузионных характеристик в пористом слое неподвижной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ji Z., Majors R.E., Guthrie E.J. // J. Chromatogr. A. — 1999. — **842**. — P. 115.
2. Li J.Y., Ichizuri S., Asano S. et al. // J. Appl. Polymer Sci. — 2006. — **101**, N 6. — P. 3587.
3. Savari S., Sachdeva S., Kumar A. // J. Membrane Sci. — 2008. — **310**. — P. 246.
4. Matsuguchi M., Kadowaki Y., Noda K. et al. // Sensors and actuators b-chemical. — 2007. — **120**, N 2. — P. 462.
5. Molina R., Vilchez A., Canal C. et al. // Surf. Interface Anal. — 2009. — **41**, N 5. — P. 371.
6. Erol Erbay, Oguz Okay // J. Appl. Polymer Sci. — 1999. — **71**. — P. 1055.
7. Гольберт К.А., Вудберггауз М.С. Введение в газовую хроматографию. — М.: Химия, 1990.
8. Sherrington D.C. // Chem. Commun. — 1998. — P. 2275.
9. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. — М.: Мир, 1991. — Ч. 1.
10. Вяхурев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высш. шк., 1987.
11. De Nijs R.C.M., De Zeeuw J. // J. Chromatogr. — 1983. — **279**. — P. 41.