

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИМЕРА С ВНУТРЕННЕЙ ПОРИСТОСТЬЮ PIM-1

© 2019 г. В. Е. Ширяева<sup>а</sup>, Т. П. Попова<sup>а</sup>, А. Ю. Канатьева<sup>а</sup>, А. А. Королев<sup>а</sup>, А. А. Курганов<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, 119991 Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.07.2018 г.

После доработки 09.07.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Полиимид PIM-1, образующий пористый полимерный слой на стенках капиллярной колонки, обладает высокой термостабильностью и был исследован в качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии. Колонка со стационарной фазой PIM-1 показала резкое различие в эффективности в зависимости от размера молекулы аналита: 2500–3000 теор. тарелок на метр для метана и этана и менее 1000 тарелок для более крупных молекул. Подобное поведение колонки объяснено плохой доступностью сорбционных центров, что подтверждается высокой потерей энтропии при сорбции легких углеводородов и низкими значениями коэффициентов диффузии для этих сорбатов. Влияние физического старения PIM-1 на разделяющие свойства колонки изучено в режиме ускоренного термостарения на примере разделения модельной смеси C1–C4-углеводородов. Показано, что при прогреве неподвижной фазы до 200°C удерживание сорбатов и эффективность колонки монотонно уменьшаются. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 300°C наблюдается неожиданный рост удерживания аналитов, хотя эффективность колонки продолжает снижаться по всем сорбатам, кроме *изо*-бутана, для которого наблюдается рост эффективности. Причины столь неожиданных эффектов пока остаются невыясненными.

**Ключевые слова:** полиимид PIM-1, капиллярная колонка, газовая хроматография, эффективность колонки

**DOI:** 10.1134/S0044453719050261

Современная газовая хроматография (ГХ) широко использует высокомолекулярные соединения в качестве неподвижных фаз. Полимеры обладают значительно меньшей летучестью, чем традиционные жидкие фазы, и позволяют работать в более широком интервале температур, анализируя более широкий круг аналитов. Несмотря на большое разнообразие полимеров, предлагаемых современной полимерной химией, практически только два типа полимеров находят применение в качестве неподвижных фаз в ГХ. Различие между этими группами полимеров с точки зрения ГХ заключается, прежде всего, в их пористости. Полимеры первой группы, охарактеризованные традиционными методами порометрии, такими как низкотемпературная сорбция азота или ртутная порометрия, не показывают никакой пористости. В полимерной химии это стеклообразные или кристаллические полимеры, используемые при температурах выше температуры стеклования/кристаллизации, т.е. в вязко-эластичном состоянии. Вторая группа полимеров — это жесткие сильно сшитые, не набухающие в органических растворителях полимерные матрицы

типа Порапак, Хромосорб и т.п. Эти матрицы имеют пористую структуру и сохраняют ее в процессе эксплуатации благодаря жесткой пространственной организации.

Между двумя группами стационарных фаз нет непреодолимой границы, и в полимерной химии предпринимались и предпринимаются попытки синтеза полимеров, которые по своим свойствам находятся между двумя предельными группами. Причем работы ведутся как со стороны сшитых полимерных материалов, так и со стороны гелевых, стеклообразных полимеров. Для сшитых матриц задача состояла в том, чтобы уменьшить размер пор и увеличить доступную для сорбции внутреннюю поверхность. Наибольшего успеха в этом направлении добилась группа исследователей под руководством проф. Даванкова В.А., предложившая так называемые сверхсшитые полимерные матрицы [1]. Сверхсшитые полимеры имеют размер пор в области 2–3 нм и внутреннюю поверхность до 1000 и более м<sup>2</sup>/г. Их исследование в качестве стационарных фаз в ГХ представлено в публикациях [2, 3]. Однако нанесение сверхсшитых полимеров на стенки капиллярных

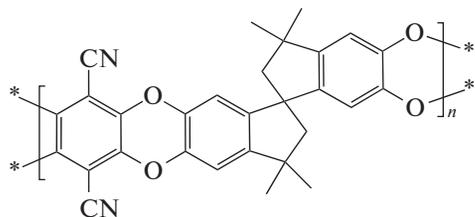


Рис. 1. Строение мономерного звена полимера PIM-1.

колонок встречает те же трудности, которые хорошо известны для других гранулированных сорбентов — закрепленные на стенках колонки частицы могут отрываться от подложки, приводя к появлению ложных пиков.

Напротив, стеклообразные полимеры легко формируют прочные пленки на стенках капилляра, которые дополнительно могут быть сшиты тем или иным способом, что придает этим неподвижным фазам устойчивость к органическим растворителям. В стремлении улучшить диффузионные свойства этих полимеров, были предприняты многочисленные попытки получения стерически затрудненных полимеров [4], которые в твердом состоянии обладают более рыхлой структурой, чем обычные стеклообразные полимеры. Наиболее известный представитель этого класса полимеров — 1-триметилсилил(пропин-1) (ПТМСП), был исследован не только как материал для мембран в процессах газоразделения, но и как неподвижная фаза в капиллярной ГХ [5, 6]. Новая фаза могла быть легко нанесена на стенки капиллярной колонки традиционными методами, обладала уникальной селективностью и умеренной термостабильностью. Основным недостатком новой фазы связан с эффектом так называемого физического старения: из-за стерических ограничений полимерные цепи не могут плотно упаковаться в твердой полимерной матрице, формируя пустоты, которые облегчают диффузию сорбатов/пенетрантов в полимерную матрицу. Однако такая система является термодинамически неравновесной, и матрица постепенно перестраивается, уменьшая долю неравновесного свободного объема. Процесс этот медленный, но заметно ускоряется при повышении температуры. Поскольку в ГХ разделения обычно проводятся при повышенных температурах, то ускоренное старение стационарной фазы приводит к постепенному уменьшению времен удерживания аналитов. Для ПТМСП для получения воспроизводимых результатов было предложено ограничить рабочую температуру колонки 150°C [7]. Это достаточно узкий интервал для современной ГХ, и поиск более устойчивых стационарных фаз на основе полимеров с внутренней пористостью является актуальной задачей. В этой публикации

представлены результаты исследования другого представителя класса микропористых полимеров, известного под названием PIM-1 (Polymer of Intrinsic Microporosity) [8], в качестве неподвижной фазы в капиллярной ГХ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

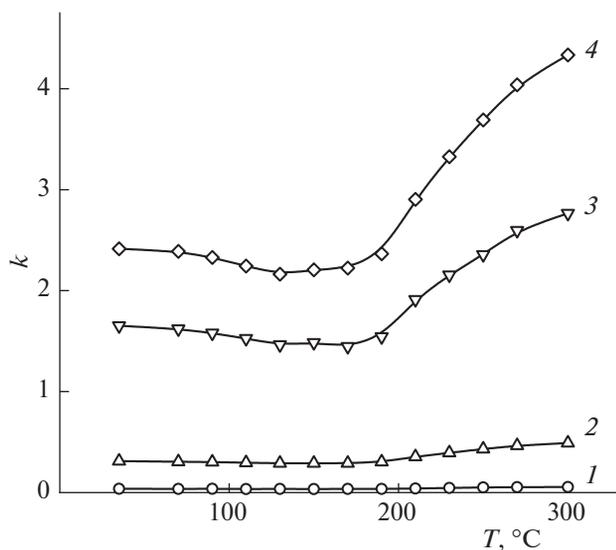
Образец PIM-1 был любезно предоставлен проф. Ямпольским Ю.П. (ИНХС РАН). Строение полимерной цепи приведено на рис. 1. Полимер имел молекулярную массу 45 кДа и полидисперсность 2.0, удельную поверхность ~700 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0.47 см<sup>3</sup>/г.

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 2018 фирмы OriginLab (США).

Капиллярные колонки готовили методом динамического нанесения, как это описано ранее [9]. 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<sup>2</sup> [10]. Для определения термостабильности неподвижной фазы на основе PIM-1, колонку нагревали при заданной температуре в течение 1 ч, затем охлаждали и проводили на ней разделение модельной смеси пяти углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в стандартных условиях (50°C и 100 кПа). Операцию по прогреву колонки затем повторяли, поднимая температуру прогрева на 10–20°C. Таким образом температурная стабильность колонки была исследована в интервале температур от 50 до 300°C. Для каждого аналита определяли время выхода  $t_R$  и эффективность колонки  $N$  (число теоретических тарелок). По найденным значениям  $t_R$  и  $N$  строили графики их зависимости от температуры прогрева (рис. 1 и 2).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

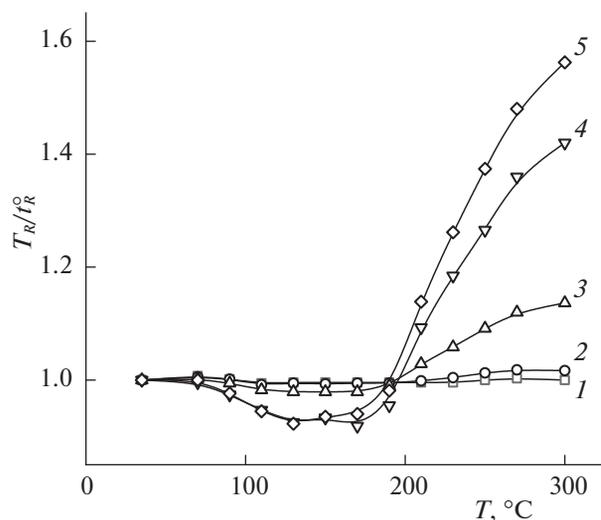
Характеристики пористости PIM-1, приведенные в экспериментальной части, позволяют отнести его к микропористым сорбентам. Размер пор PIM-1 примерно в два раза меньше, чем для ПТМСП, при сравнимой величине удельной поверхности. Интересно отметить, что согласно [11]



**Рис. 2.** Зависимости фактора удерживания легких углеводородов  $k$  на колонке со стационарной фазой на основе PIM-1 от температуры прогрева колонки. Сорбаты: 1 – этан, 2 – пропан, 3 – *изо*-бутан, 4 – *н*-бутан.

удельную поверхность у PIM-1 удается измерить только при сорбции  $\text{CO}_2$ , тогда как при сорбции азота PIM-1 ведет себя как полностью непористый материал. Различие в характеристиках пористости отражает различие в поровой структуре двух микропористых материалов. PIM-1 было предложено рассматривать как материал, имеющий промежуточные свойства между микропористыми и стеклообразными полимерами [4].

Исследуя влияние процесса старения ПТМСП на удерживание сорбатов, мы наблюдали ожидаемую картину уменьшения удерживания сорбата с ростом степени старения полимера [12], поскольку физическое старение полимера приводит к уменьшению его свободного объема и внутренней поверхности [13]. Аналогичную картину ожидалось увидеть и для PIM-1. Действительно, пока температура прогрева колонки не превышает 170–190 °C, для аналитов наблюдается плавное уменьшение фактора удерживания (рис. 2). Однако при дальнейшем повышении температуры прогрева колонок фактор удерживания сорбатов неожиданно возрастает (рис. 2). Эти изменения отчетливо видны при рассмотрении изменения относительного удерживания сорбатов (т.е. отношения времени выхода сорбата на прогретой колонке ко времени его выхода на непрогретой колонке) (рис. 3). Из графика видно, что наиболее сильные изменения в ходе прогрева колонки претерпевают самые крупные из исследованных аналитов – бутаны, тогда как метан и этан практически индифферентны к прогреву колонки.



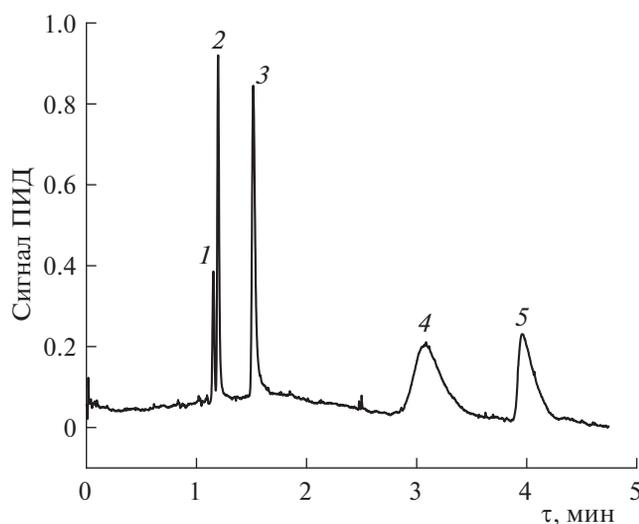
**Рис. 3.** Изменение относительного удерживания легких углеводородов при прогреве колонки со стационарной фазой на основе PIM-1. Сорбаты: 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – *изо*-бутан, 5 – *н*-бутан.

Возможной причиной роста фактора удерживания могло бы быть химическое разложение PIM-1 и изменение его химической структуры, но термогравиметрический анализ не показывает какой-либо деструкции полимера до температуры 350 °C, и базовая линия хроматографа также остается стабильной. Другая возможная причина роста фактора удерживания в адсорбционной хроматографии связана с увеличением внутренней поверхности стационарной фазы, доступной для сорбции аналита. В работе [13] отмечалось, что PIM-1 трудно отдает растворитель, из которого его выделяли, и неполное удаление растворителя может быть причиной ускоренного старения полимера. В то же время остаточный растворитель занимает сорбционные центры и снижает сорбцию аналита. Его удаление способствовало бы освобождению сорбционной поверхности для молекул аналита. Однако маловероятно, что из тонкой пленки полимера, сформированной на стенках кварцевого капилляра, растворитель может быть удален только дополнительным нагревом до 200 °C. Во-первых, выделение растворителя привело бы к сильному росту фонового сигнала детектора, а, во-вторых, удаление растворителя приводит к ускоренному старению полимера, т.е. к снижению, а не к увеличению сорбционной поверхности. Таким образом, увеличение фактора удерживания на неподвижной фазе PIM-1 при прогреве колонки остается трудно объяснимым и требует дальнейшего исследования.

**Таблица 1.** Термодинамические параметры сорбции легких углеводородов и их коэффициенты диффузии в полимере РИМ-1 (I – до прогрева, II – после прогрева)

Сорбат	$\Delta H$ , кДж/моль		$\Delta S$ , Дж/(моль К)		$D_m \times 10^{-12}$ , м <sup>2</sup> /с	
	I	II	I	II	I	II
Этан	40.3	33.4	105	99	3.6	1.1
Пропан	39.5	39.3	90	90	3.8	0.77
<i>изо</i> -Бутан	44.6	45.4	93	95	0.16	0.13
<i>н</i> -Бутан	48.1	47.2	98	98	0.25	0.30

С целью выяснения необычного поведения фазы РИМ-1 при прогреве колонки была определена термодинамика сорбции легких углеводородов на этой фазе. Измерения были выполнены для свежей и состаренной колонок, и полученные величины энтальпии и энтропии сорбции легких углеводородов приведены в таблице 1. Величины энтальпии сорбции углеводородов для РИМ-1 близки к таковым для ПТМСП и аналогичных стационарных фаз [5, 12]. В то же время, ускоренное физическое старение стационарной фазы путем ее нагрева до 250°C не приводит к существенным изменениям величины энтальпии сорбции, которые оказываются примерно одинаковыми для исходной и состаренной стационарных фаз (таблица 1).



**Рис. 4.** Хроматограмма изотермического разделения смеси легких углеводородов на капиллярной колонке со стационарной фазой на основе РИМ-1. Температура колонки 50°C, газ-носитель гелий, давление на входе в колонку 80 кПа. Сорбаты: 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – *изо*-бутан, 5 – *н*-бутан. Обозначение анализов см. подпись к рис. 3.

Авторы работы [13], рассматривая, как это принято в мембранной химии, процесс прохождения пермиата сквозь мембрану состоящим из процессов диффузии (характеризуемой коэффициентом диффузии  $D_m$ ) и растворения анализата в полимере (характеризуется параметром растворимости  $S$ ), пришли к выводу, что физическое старение не оказывает влияния на растворение анализата в полимере, а уменьшение проницаемости мембраны связано с уменьшением скорости диффузии. Поскольку параметр растворения  $S$  в мембранной химии часто соотносят с константой Генри сорбции анализата на стационарной фазе [14], то результаты, представленные в данной работе, детализируют это утверждение: не изменяется при физическом старении РИМ-1 не только энтальпия сорбции/растворения, но и энтропия процесса (таблица 1). Следует отметить, что сама величина потери энтропии при сорбции/растворении легких углеводородов в РИМ-1 оказывается примерно в два раза выше, чем при сорбции/растворении тех же анализатов в полимере ПТМСП [12]. Это указывает на то, что сорбция легких углеводородов на полимере РИМ-1 протекает с большими затруднениями, чем на полимере ПТМСП, имеющем больший свободный объем и больший размер пор.

Отмеченная затрудненность процесса сорбции легких углеводородов на РИМ-1 стационарной фазе находит свое отражение в эффективности колонки (рис. 4). Только для самых малых по размерам молекул – метана и этана, можно наблюдать симметричные и эффективные пики, тогда как для остальных анализатов наблюдались пики с растянутым тылом и низкой эффективностью (рис. 4 и 5). Особенно сильное искажение формы пика и самая низкая эффективность наблюдались для *изо*-бутана, который к тому же повел себя отлочно от других анализатов при прогреве стационарной фазы. Прогрев стационарной фазы вызывает снижение эффективности колонки, которое особенно отчетливо видно на зависимости относительной эффективности (т.е. отношения эффективности прогретой колонки к эффективности исходной колонки) от температуры (рис. 6). Аналогичная картина наблюдалась и для *изо*-бутана, но только при температуре прогрева до 200°C. При прогреве колонки при более высоких температурах, вплоть до 300°C, эффективность колонки по *изо*-бутану неожиданно возрастает (рис. 6). Эффективность хроматографической колонки, как известно, связана со скоростью диффузии анализата в стационарной фазе, характеризуемой коэффициентом диффузии  $D_m$ , который можно определить, измерив зависимость ван-Демтера, т.е. зависимость высоты теоретической

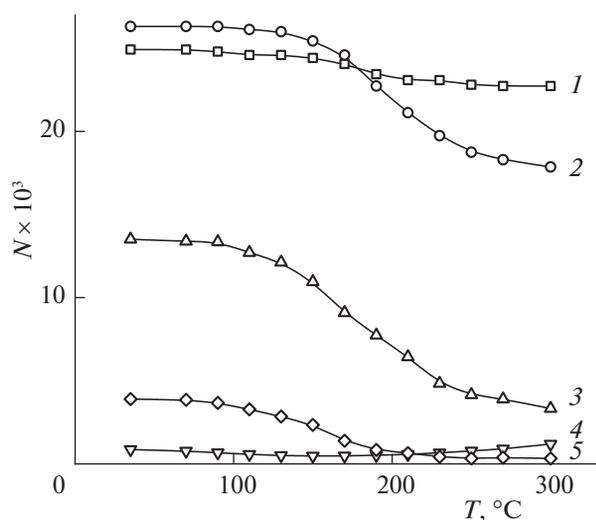


Рис. 5. Зависимости эффективности колонки со стационарной фазой на основе PIM-1 от температуры прогрева колонки. Обозначение аналитов см. подпись к рис. 3.

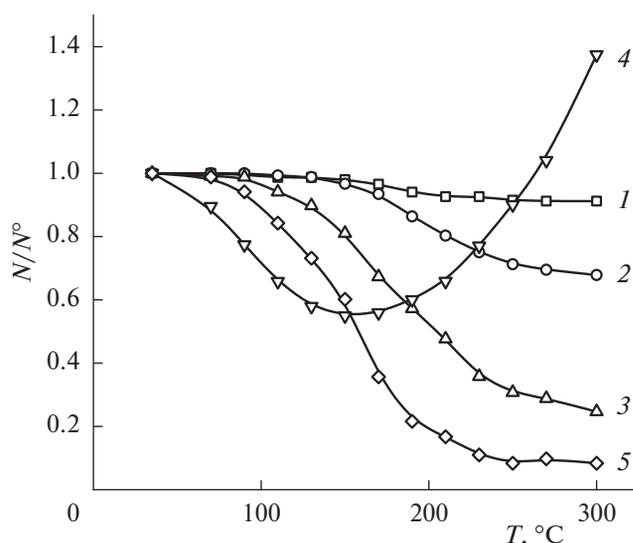


Рис. 6. Изменение относительной эффективности колонки со стационарной фазой на основе PIM-1 при ее прогреве. Обозначение аналитов см. подпись к рис. 3.

тарелки  $H$  от давления на входе в колонку  $p_i$ . Построив соответствующую зависимость и аппроксимировав экспериментальные точки уравнением ван-Деемтера [15]:

$$H = B_1 \frac{(p_i^4 - p_0^4)}{(p_i^3 - p_0^3)^2} + C_{1m} \frac{(p_i^4 - p_0^4)(p_i^2 - p_0^2)^2}{(p_i^3 - p_0^3)^2} + C_{1s} \frac{(p_i^2 - p_0^2)^2}{(p_i^3 - p_0^3)} \quad (1)$$

были найдены значения коэффициента ван-Деемтера  $C_{1s}$ , которые позволили рассчитать коэффициенты диффузии легких углеводородов в стационарной фазе PIM-1:

$$D_s = \frac{K_V d_f^2}{8L\eta C_{1s}} \frac{k}{(1+k)^2} \quad (2)$$

приведенные в таблице 1. Коэффициенты диффузии легких углеводородов в стационарной фазе на основе PIM-1 оказались в 2–3 раза ниже, чем коэффициенты диффузии тех же сорбатов в стационарной фазе на основе ПТМСП [7]. Термическая обработка стационарной фазы вызывает уменьшение коэффициентов диффузии этана и пропана, но почти не сказывается на коэффициентах диффузии *n*-бутана и *изо*-бутана. Вероятно, это связано с тем, что коэффициенты диффузии бутанов, которые и на непрогретой стационарной фазе PIM-1 примерно на порядок ниже, чем у

этана и пропана (таблица 1), не сильно меняются при дальнейшей термической перестройке структуры PIM-1, отражая затрудненную диффузию этих сорбатов в стационарной фазе. В целом, найденные коэффициенты диффузии легких углеводородов правильно отражают затрудненность сорбции аналитов на фазе PIM-1 по сравнению с их сорбцией на ПТМСП фазе, но они никак не объясняют возрастание эффективности колонки по *изо*-бутану при ее прогреве. Это обстоятельство, а также возрастание удерживания сорбатов при прогреве стационарной фазы требуют дальнейших исследований для своего объяснения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials, Synthesis, Structure, Properties and Application*. Elsevier. Amsterdam. 2010, ISBN: 978-0-444-53700-3, ISSN: 0166-526X, 648 pages.
2. Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 696.
3. Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Там же. 1996. Т. 70. С. 1476.
4. Yampolskii Yu., Starannikova L., Belov N. et al. // J. Membr. Sci. 2014. V. 453. P. 532.
5. Belotserkovskaya V., Yakovleva E. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1298. P 109.

6. *Patrushev Y.V., Yakovleva E.Y., Shundrina I.K. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 1406. P. 291.
7. *Shiryayeva V.E., Popova T.P., Korolev A.A. et al.* // *J. Sep. Sci.* In Press.
8. *Budd P.M., Elabas E.S., Ghanem B.S. et al.* // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 456.
9. *Yakubenko E., Korolev A., Chapala P. et al.* // *Analyt. Chim. Acta.* 2017. V. 986. P.153.
10. *Ettre L.S., Hinshaw J.V.* Basic Relationships of Gas Chromatography. Advanstar. Cleveland. 1993.
11. *Weber J., Du N., Guiver M.D.* // *Macromol.* 2011. V. 44. P. 1763.
12. *Ширяева В.Е., Королев А.А., Попова Т.П. и др.* // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2018. № 8. С. 1307.
13. *Bernardo P., Bazzarelli F., Tasselli F. et al.* // *Polymer.* 2017. V. 113. P. 283.
14. *Yampolskii Y., Belov N.* // *Macromol.* 2015. V. 48. P. 6751.
15. *Korolev A., Shyrjaeva V., Popova T., Kurganov A.* // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 3267.