

УДК 544.23  
DOI 10.26456/vtchem2020.2.8

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ СВЕРХСШИТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

А.В. Быков, Г.Н. Демиденко

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»*

В работе методами сопряженной с масс-спектрометрией термогравиметрии, физической адсорбции азота, инфракрасной спектроскопии диффузного отражения и рентгенофотоэлектронной спектроскопии проведено исследование изменений пористости и состава функциональных групп полимера MN270 в температурном диапазоне от 30 до 600 °С. В ходе исследования показано, что при разогреве ненаполненного металлами полимера его микропористая структура рушится при температурах ниже 300 °С, в то время как разрушение, связанное с деструкцией и деполимеризацией самой полимерной матрицы, происходит при температурах выше 350 °С.

**Ключевые слова:** сверхсшитые ароматические сетки, термическая стабильность, микропористость.

Сшитые ароматические полимеры привлекают внимание как сорбенты, хроматографические фазы, среды для безопасного хранения газов и как носители каталитических систем на основе металлов и их оксидов [1-7], однако пределы термической стабильности микропористой структуры таких сеток изучены достаточно плохо.

Настоящая работа направлена на определение границ термической стабильности микропористой и макропористой структур сшитых ароматических полимеров на примере коммерческой сверхсшитой ароматической сетки MN270.

### Материал и методы исследования

Гранулы полимера MN270 (Purolite Inc.) измельчались и просеивались. Для дальнейшей работы отбиралась фракция менее 65 мкм. Полученный порошок полимера подготавливался последовательной промывкой ацетоном и водой, после чего сушился под вакуумом.

### Методика определения удельной поверхности

Определение удельной поверхности образцов полимера осуществлялось методом низкотемпературной адсорбции азота. Для чего использовался анализатор площади поверхности и распределения пор по размерам: Весман coulter SA 3100, (Coulter corporation, Miami,

Florida) и прибор подготовки образцов: Весман coulter Sa-Prep (Coulter corporation, Miami, Florida). Для проведения анализа образец помещался в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливалась в прибор подготовки образца SA-PREP. Параметры пробоподготовки: температура 120 °С, продувочный газ – азот, время пробоподготовки - 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждалась до комнатной температуры и взвешивалась, после чего переносилась в аналитический порт прибора. Производилось измерение количества адсорбированного на поверхности образца азота. Для анализа изотермы адсорбции использовались модели Брунауэра, Эммета и Теллера и t-график.

#### **Методика инфракрасной спектроскопии диффузного отражения**

Порошок полимера помещался в стальную кювету приставки диффузного отражения DRS-8000 инфракрасного спектрометра с Фурье преобразованием IR-Prestige-21. Регистрация спектров проводилась в диапазоне 4000 – 240 см<sup>-1</sup>. В качестве фонового образца использовался материал зеркала оптической системы приставки DRS-8000. Число сканов спектра - 100 с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

#### **Методика термогравиметрического анализа и совмещенного с масс-спектрометрией термогравиметрического анализа**

Термогравиметрический анализ (ТГ-анализ) полимера выполнялся на термовесах TG 209 F1 YRIS. Аргон использовали в качестве среды и защитного газа. Анализ выполнялся по следующей программе: 40 °С (5 мин) → 10 °С /мин (300 °С) → 300 °С (10 мин). Активный поток аргона через печь термовесов составлял 20 мл в минуту, скорость защитного потока на протяжении анализа – 20 мл в минуту.

В случае сопряженного с масс-спектрометрией термогравиметрического анализа (ТГ-МС) часть отходящего от ТГ-весов парогазового потока непрерывно подавалась по обогреваемому кварцевому капилляру в ионизационную камеру масс-спектрометра. Масс-спектр в диапазоне 1 - 300 m/z регистрировался циклически на всем протяжении эксперимента.

#### **Методика анализа поверхности методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии**

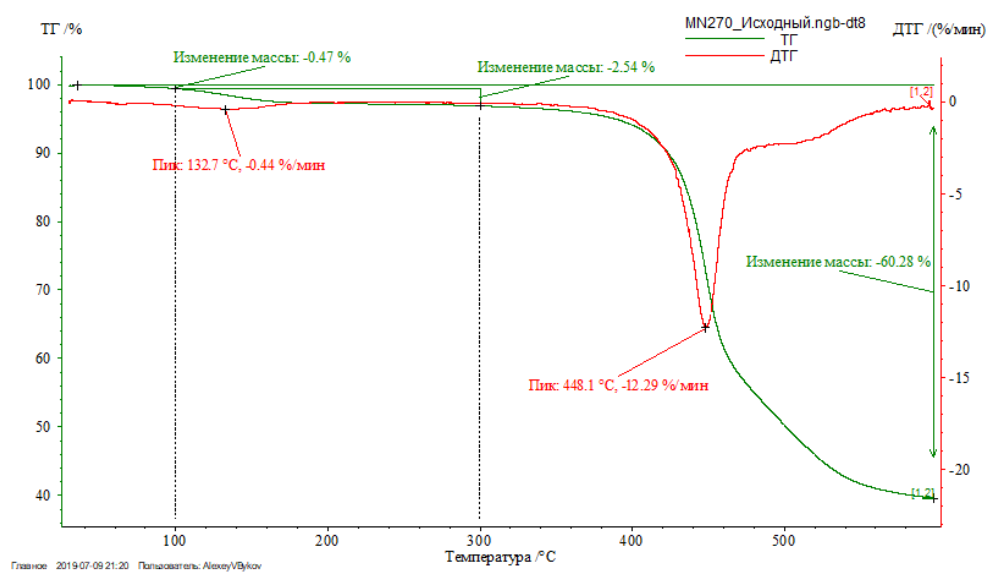
Фотоэлектронные спектры были получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD (производство Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником MgK $\alpha$ /AlK $\alpha$  XR-50 (производство Specs GmbH, Германия). Для получения спектров

применялось характеристическое излучение MgK $\alpha$  мощностью 250 Вт. Обзорные спектры регистрировались в диапазоне 1000-0 эВ с шагом энергии 0,5 эВ и выдержкой в точке 0,4 с; энергия пропускания анализатора соответствовала 40 эВ. Спектры высокого разрешения были получены с шагом энергии 0,05 эВ; энергия пропускания анализатора соответствовала 7 эВ. Сбор данных проводился в программном комплексе SpecsLab2. Для анализа спектров был использован программный пакет CasaXPS.

## Результаты и обсуждение

### Термическая стабильность.

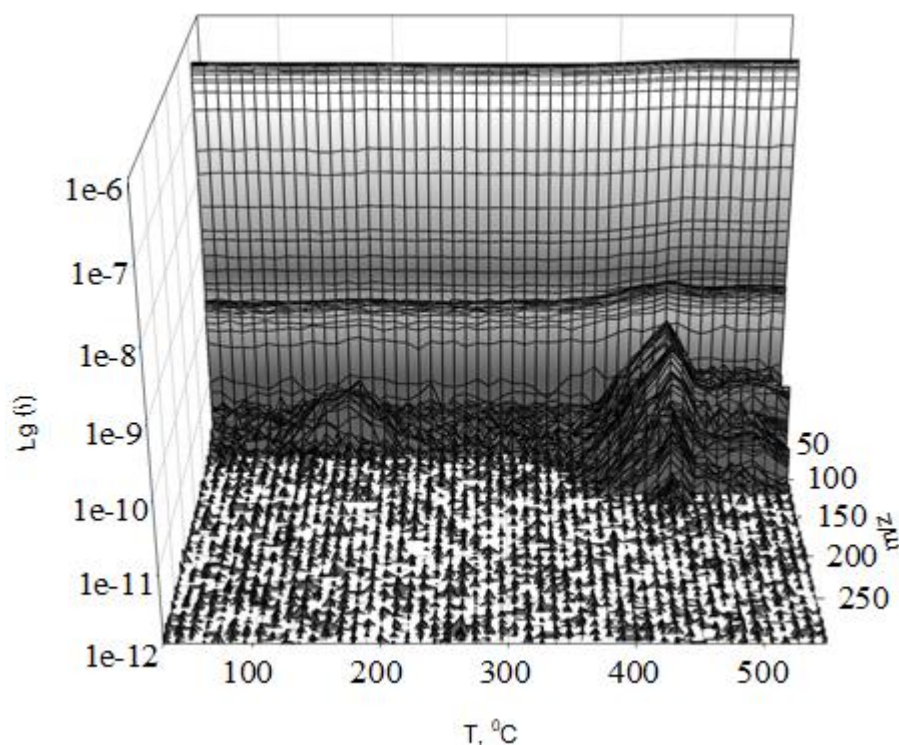
Для установления границ температурной стабильности и выявления причин деструкции полимерного сорбента MN270 были проведены термогравиметрические исследования его порошка, измельченного до размера гранул менее 65 мкм. Полученная ТГ-кривая представлена на рисунке 1. Из полученных данных следует, что в температурном диапазоне от 30 до 100 °С полимер теряет 0.47% массы, в температурном диапазоне 100 – 300 °С - 2.54% массы, а при температурах выше 400 °С активно разрушается. Общая потеря массы полимером при разогреве от 30 до 600 °С составляет 60.28%. При этом максимальная скорость потери массы приходится на 448 °С.



Р и с . 1. ТГ-кривая и ее первая производная для порошка MN270 в интервале температур 30-600 °С

Для выявления причин потери массы полимером в интервалах температур 30-100 °С, 100-300 °С и выше 300 °С было проведено

исследование сопряженной с масс-спектрометрией термогравиметрии (ТГ-МС). Масс-спектрометрическому анализу подвергались газы, отходящие по обогреваемому кварцевому капилляру из печи термовесов. Масс-спектры регистрировались последовательной циклической записью в диапазоне от 1 до 300  $m/z$ . Общий вид распределения ионного тока в зависимости от температуры в температурном диапазоне 30-600 С приведен на рис. 2. Типичные масс-спектры парогазового потока, зарегистрированные при различных температурах печи термовесов, представлены на рисунках 3 и 4.



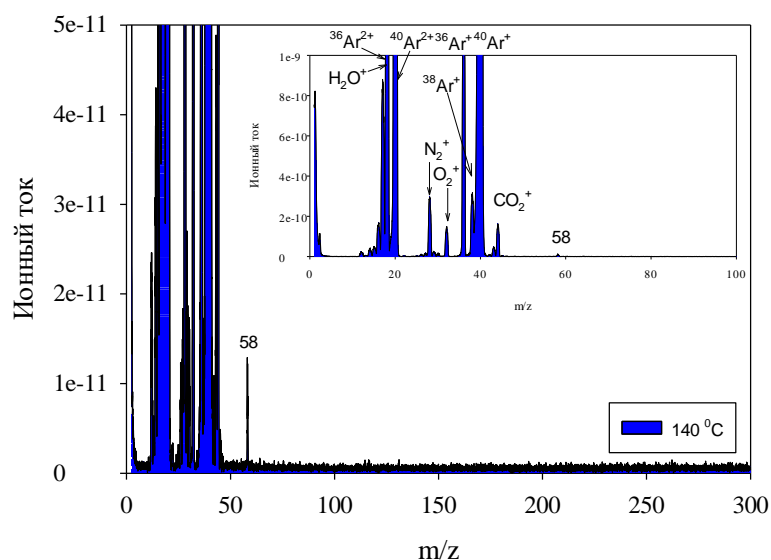
Р и с . 2. Распределение ионного тока от температуры для полимера MN270

В масс-спектрах хорошо различимы ионы с  $m/z$  16, 20, 36, 38, 40, базовые интенсивности которых постоянны во времени и обусловлены аргоном — газом-носителем, движущимся через печь термовесов, а также потоком следовых количеств примесей в инертном газе, которыми обусловлены интенсивности сигналов  $m/z$  17 ( $\text{OH}^+$ ) и 18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$  и  $^{36}\text{Ar}^{2+}$ ), 28 ( $^{14}\text{N}_2^+$ ), 32 ( $^{32}\text{O}_2^+$ ) и 44 ( $\text{CO}_2^+$ ).

Анализ масс-спектрометрических данных показывает, что потеря массы 2,54% в интервале температур 100-200 °С обусловлена выделением вещества с молекулярным ионом 58  $m/z$  (рисунки 3 и 5),

что соответствует молекулярному иону ацетона, который использовался во время подготовки полимера и удержанному полимерной матрицей.

Потеря полимером массы при температурах выше 350 °С обусловлена группой веществ с серией ионов с  $m/z$  51, 58, 63, 56, 77, 91, 105 и др. (Рисунок 4). Ион с  $m/z$  77 относится к структуре  $C_6H_5^+$  и свидетельствует об отрыве из полистирольной структуры монозамещённого бензольного кольца. Ион с  $m/z$  91 соответствует структуре  $C_7H_7^+$  и представляет собой тропилиевый катион, возникающий вследствие перегруппировки из фрагмента  $[C_6P_5-CH_2]^+$ , что также отвечает фрагменту полистирольной цепи. Весь наблюдаемый ряд ионов при температурах выше 350 °С укладывается в гомологический ряд серии ионов 50-52, 63-65, 75-78, 91, 105, 119, характерный для распада соединений класса алкилбензолы [8]. Таким образом, сопоставляя данные ТГ и ТГ-МС можно утверждать, что при температурах выше 350 °С, для которых на ТГ-кривой наблюдается потеря 60% массы, происходит деполимеризация и деструкция полимерной матрицы MN270 с высвобождением в паровую фазу аренов и алкиларенов.

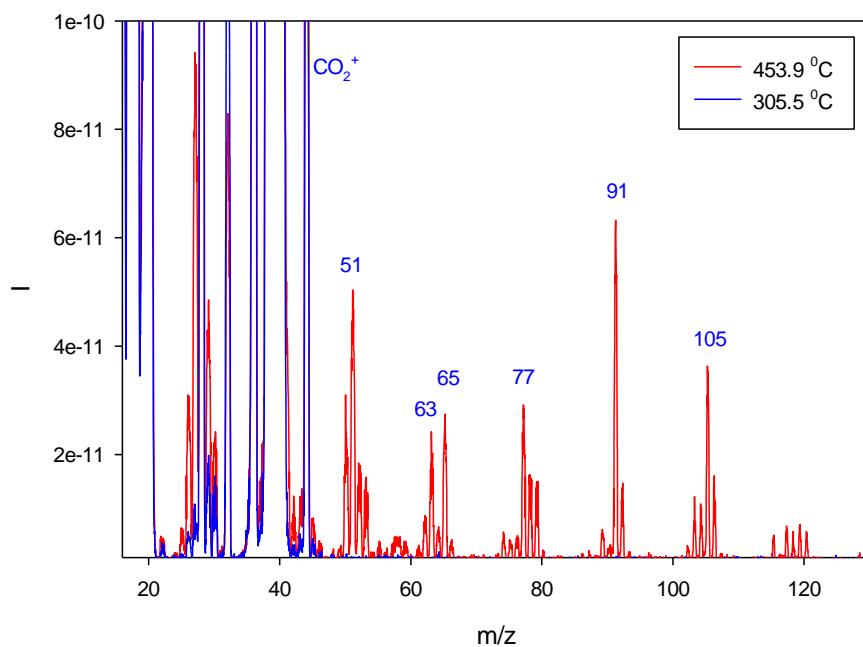


Р и с . 3. Масс-спектр паро-газового потока, полученный при температуре печи термовесов 93,6 °С

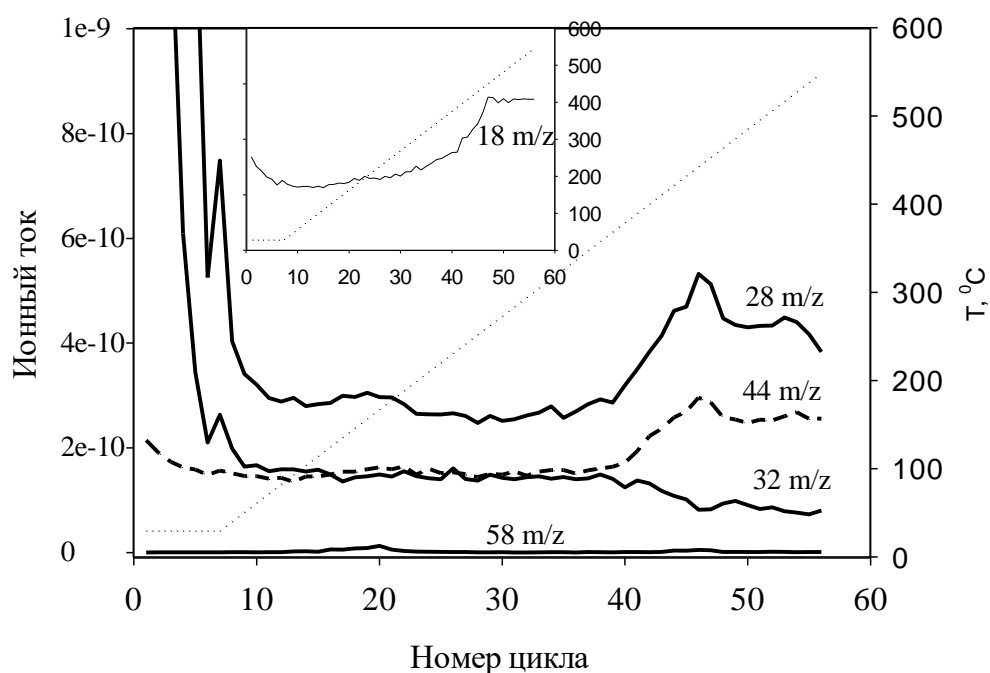
Как следует из анализа распределения интенсивности ионов с  $m/z$  18, 28, 32, 44 (отвечающим потоку молекулярных ионов воды, азота, кислорода и углекислого газа), при температурах выше 100 °С начинается выделение полимером воды, которое значительно

ускоряется при температурах выше  $350^{\circ}\text{C}$ , при этом одновременно ускоряется выделение веществ с молекулярными ионами  $m/z$  28 и 44, что вместе с падением интенсивности иона с  $m/z$  32, говорит о выделении моно- и диоксида углерода.

Таким образом, разрушение ароматической структуры MN270 происходит при температурах выше  $350^{\circ}\text{C}$ .



Р и с . 4. Масс-спектры паро-газового потока, полученные при температурах  $305,5^{\circ}\text{C}$  и  $453,9^{\circ}\text{C}$



Р и с . 5. Распределение интенсивности потока ионов с  $m/z$  18, 28, 32, 44

Однако, анализ удельной площади (Таблица 1) показывает, что достижение полимером температуры  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  по данным БЭТ приводит к снижению удельной поверхности полимера с  $1578$  до  $32\text{ м}^2/\text{г}$ , а общая площадь микропор, по данным расчета  $t$ -график, показывает, снижение их содержания с  $1212$  до  $0\text{ м}^2/\text{г}$ . Поэтому можно предположить, что такое изменение пористости связано не с деполимеризацией и деструкцией MN270, которая наблюдается по данным ТГ-МС выше  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а с разрывом метиленовых мостиков сшивок ароматической структуры.

Таблица 1

Значение удельной поверхности и общий объем пор для различных температурных воздействиях

Температура обработки	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г, (коэффициент корреляции)	
	Модель БЭТ	t-график
Нет	1578	1) 359
		2) 1212
		3) 1571
200 °С	1315	1) 317
		2) 1027
		3) 1344
300 °С	32	1) 89
		2) 0
		3) 89

1) внешняя удельная площадь поверхности, 2) удельная площадь поверхности микропор по модели t-график, 3) суммарная площадь поверхности по модели t-график

Для подтверждения причины уменьшения удельной площади поверхности был проведен анализ образцов методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения. Сопоставление ИК-спектров исходного полимера и полимеров, прогретых в токе аргона при температурах 200, 300 и 400 °С, нормализованных по полосе 3017 см<sup>-1</sup> (Рисунок 6) показывает, что разогрев полимера до 200 °С приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения между 3650 и 3100 см<sup>-1</sup>, что, однако, не связано с уменьшением интенсивности поглощения в области 1750-1650 см<sup>-1</sup>, и свидетельствует об элиминировании воды и ОН-групп из структуры полимера. Разогрев полимера в токе аргона до 300 °С практически не меняет интенсивность поглощения полос в областях 3650-3100 см<sup>-1</sup> и 1750-1650 см<sup>-1</sup>, что соответствует данным ТГ-МС по интенсивности потока ионов с m/z 18, 28, 44, кроме того, с ростом температуры обработки уменьшается интенсивность полос поглощения в области 2370-2300 см<sup>-1</sup>, что отвечает медленной десорбции углекислого газа из объема полимерной матрицы. Однако, дальнейший разогрев до 400 °С приводит к резкому уменьшению интенсивности полос в областях 3650-3100 см<sup>-1</sup> и 1800-1650 см<sup>-1</sup>, и ниже 1400 см<sup>-1</sup>, а также к росту интенсивности поглощения в области 2370-2300 см<sup>-1</sup>. Происходящие в ИК-спектрах изменения хорошо согласуются с данными ТГ-МС об изменении потоков ионов с m/z 18, 28 и 44 – вода, моно- и диоксид углерода - при росте



температуры выше 350 °С: наблюдаемые изменения объясняются процессами декарбонилирования и декарбоксилирования.

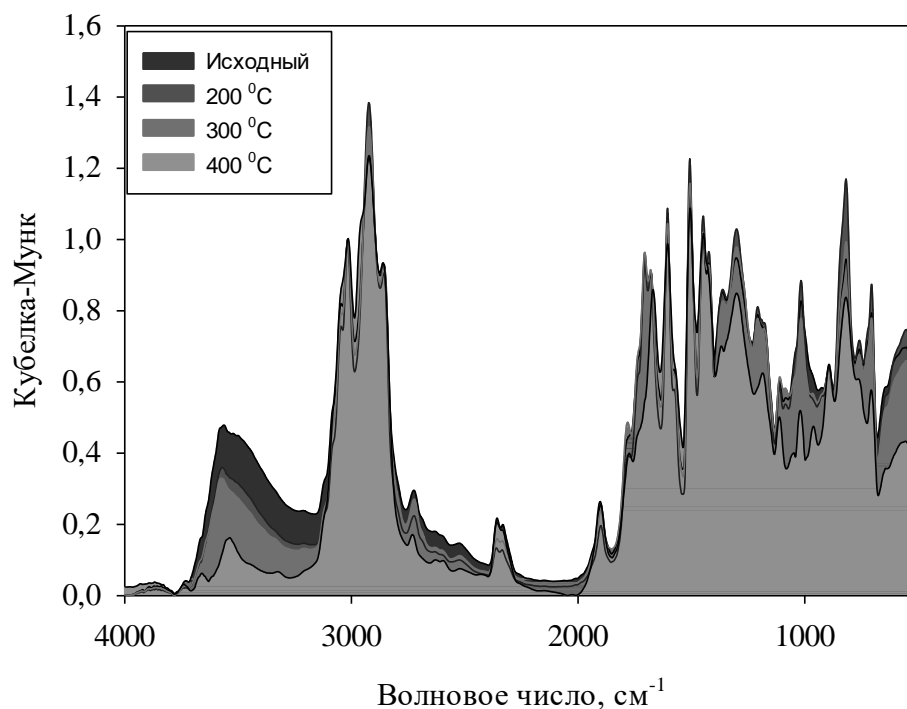


Рис. 6. ИК-спектры диффузного отражения порошка MN270 исходного и прогретого до 200, 300 и 400 °С в токе аргона

Данные ИК-спектроскопии диффузного отражения и ТГ-МС находятся в хорошем согласовании с данными, полученными методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), о составах поверхности исходного и прогретых в токе аргона полимеров, (Таблица 2).

По данным РФЭС при разогреве полимера в инертной среде от 300 до 400 °С содержание кислорода на поверхности снижается с 4.03 до 1.48 атомных процента, что подтверждает элиминирование кислородсодержащих функциональных групп с одновременным полным удалением хлора с поверхности полимера.

Т а б л и ц а 2

Элементный состав поверхности исходного и прогретых в токе аргона при 200, 300 и 400 °С порошков MN270

Температура, °С	Содержание элемента на поверхности, %ат		
	C 1s	O 1s	Cl 2p
Исходный	95.13	4.75	0.12
200	95.32	4.54	0.14
300	95.88	4.03	0.09
400	98.52	1.48	0.00

### З а к л ю ч е н и е

Макропористая структура ароматической полимерной сетки начинает разрушаться при температурах, превышающих 350 °С, следовательно, полимер не должен подвергаться термическим воздействиям выше этой температуры, по причине деструкции полимерных цепей, однако микропористая структура ароматической сетки MN270 рушится при более низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-08-00334).

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Tsyurupa M. P., Blinnikova Z. K., Proskurina N. A., Pastukhov A. V., Pavlova L. A., Davankov V. A. // *Nanotechnologies in Russia*, 2009. 4 (9–10), 665–675. DOI: 10.1134/S1995078009090109
2. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. // *Journal of Chromatography A*, 2002. V. 965, P. 65–73 DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01583-7
3. Davankov V. A., Tsyurupa M. P., // *Pure & Appl. Chem.*, 1989. 61 (11), 1881–1888. DOI: 10.1351/pac198961111881
4. Ratvijitvech T., Barrow M., Cooper A. I., Adams D. J. // *Polym. Chem.*, 2015. 6, 7280–7285 DOI: 10.1039/c5py00668f
5. Huang J., Turner S. R. // *Polymer Reviews*, 2018. 58:1, 1–41, DOI: 10.1080/15583724.2017.1344703
6. Salnikova K. E., Matveeva V. G., Larichev Y. V., Bykov A. V., Demidenko G. N., Shkileva I. P., Sulman M. G. // *Catalysis Today*, 2019. 329, 142–148. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.12.036.
7. Nikoshvili L. Zh., Bakhvalova E. S., Nemygina N. A., Sulman E. M., Kiwi-Minsker L. // *Chemical Engineering Transactions*, 2019. 74, 511–516. DOI: 10.3303/CET1974086
8. Масс-спектрометрия в органической химии. Методы в химии. / Лебедев А.Т. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. Методы в химии. 493 с.

9. Определение строения органических соединений. Методы в химии. / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. Методы в химии. 438 с.
10. Спектроскопическая идентификация органических соединений. Методы в химии. / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. Методы в химии. 557 с.

*об авторах:*

БЫКОВ Алексей Владимирович – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», bykovav@yandex.ru

ДЕМИДЕНКО Галина Николаевна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», xt345@mail.ru

## **THERMAL STABILITY AND POROSITY OF HYPER-CROSSLINKED AROMATIC POLYMERS**

**A.V. Bykov, G.N. Demidenko**

Tver State Technical University

Thermogravimetry coupled with mass spectrometry, nitrogen physisorption, diffuse reflection infrared spectroscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy were used to study changes in the porosity and composition of functional groups of the MN270 polymer in the temperature range from 30 to 600 °C.

The study shows that when an unfilled with metals polymer is heated, its microporous structure collapses at temperatures below 300 °C, while the destruction associated with the destruction and depolymerization of the polymer matrix occurs at temperatures above 350 °C.

**Keywords:** super-cross-linked aromatic polymers, thermal stability, microporosity.