

УДК 541.64:543.544

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ  
СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ**

Распопова Е. Н., Иржак В. И.

Показано, что анализ формы пика в обращенной газовой хроматографии позволяет существенно расширить возможности метода при исследовании поверхностных слоев полимеров.

Метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) широко применяют для исследования термодинамических свойств полимеров [1, 2]. При этом чаще всего анализируют температурную зависимость времени удерживания (удерживаемого объема) сорбата, поскольку теория ГЖХ связывает именно эту величину с термодинамическими параметрами взаимодействия сорбата и сорбента. Вместе с тем при исследовании поверхностных свойств твердых тел используют метод анализа формы хроматографического пика, что позволяет непосредственно получить изотерму адсорбции [3, 4]. В настоящей работе сделана попытка применить именно такой подход к анализу поверхностных слоев полимеров.

В качестве сорбента использовали арамидное волокно, на которое из толуольного раствора наносили полимерный слой. Растворитель удаляли высушиванием, количество нанесенного полимера определяли путем взвешивания. Волокно с нанесенным слоем полимера многократно складывали, продерживали через стальную колонку диаметром 3 мм и длиной 1 м. Хроматограммы получали на хроматографе «Цвет» (модель 1-64) с детектором по теплопроводности. Газом-носителем служил гелий, скорость газа 14 см<sup>3</sup>/мин. Пробы сорбата вводили микрошприцем, объем пробы составлял 0,07–3,5 мкл. В качестве сорбатов использовали толуол, этанол, эпихлоргидрин. Несорбирующимся газом служил аргон, который вводили медицинским шприцем.

Типичные хроматограммы приведены на рис. 1. Видно, что форма пика меняется в зависимости от количества вводимой пробы: при малых пробах пики характеризуются типичным задним фронтом десорбции, который соответствует сорбционной кривой первого типа по классификации Брунауэра (кривая Лэнгмюра), при больших пробах — передним фронтом, что соответствует сорбционной кривой третьего типа, который, как известно, весьма редко встречается на практике [5].

Вместе с тем совершенно очевидно, что изменение концентрации сорбированного вещества не может кардинально менять кривую сорбции: должен наблюдаться постепенный переход от одного вида кривой к другому, например, так, как это присуще сорбционной кривой БЭТ, относящейся к весьма распространенному второму типу сорбционных кривых [5].

Рассмотрим на примере сорбционной кривой этого типа, как должен выглядеть сорбционный фронт или, что то же, какова форма хроматографического пика в этом случае.

Если кривая сорбции определяется уравнением БЭТ

$$a = a_m \frac{C p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (C - 1) p / p_s]} \quad (1)$$

( $a$  — количество сорбированного вещества;  $a_m$  — поверхность сорбента, выраженная в единицах количества сорбированного вещества;  $C$  — константа равновесия сорбции сорбата поверхностью сорбента;  $p$  и  $p_s$  — давление

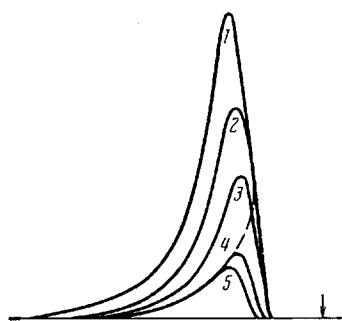


Рис. 1

Рис. 1. Хроматограммы толуола на арамидном волокне с 5% нанесенной эпоксидной смолы ЭХД. Величина пробы, мкг: 1 - 3,10; 2 - 1,86; 3 - 0,93; 4 - 0,31; 5 - 0,16. 349 К

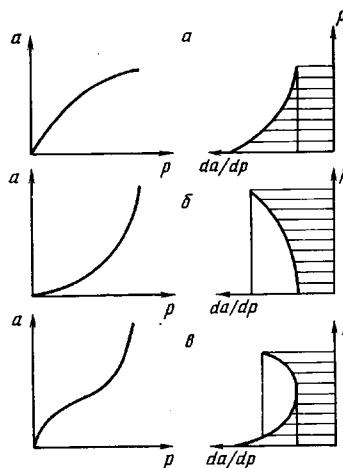


Рис. 2

Рис. 2. Типичные сорбционные кривые и соответствующие им хроматографические пики. Тип по Брунауэрю: а - 1, б - 3, в - 2. Заштрихована площадь интегрирования

при данных условиях и давление насыщенного пара сорбата соответственно), то уравнение, описывающее форму хроматографического пика, будет определяться выражением

$$\frac{da}{dp} = \frac{a_m C}{p_s} \cdot \frac{1 + (C-1)(p/p_s)^2}{(1-p/p_s)^2 [1 - (C-1)p/p_s]^2}, \quad (2)$$

графически изображенном на рис. 2, в. Видно, что нижняя ветвь кривой соответствует заднему фронту десорбции для малых проб (рис. 2, а), верхняя ветвь — переднему фронту для больших проб (рис. 2, б). Таким образом, полную кривую сорбции можно получить, если анализировать совместно несколько хроматографических пиков, относящихся к пробам сорбата разной величины.

На рис. 3 приведена сорбционная кривая, полученная интегрированием фронта сорбции, который в свою очередь получен из данных рис. 1 (штриховая кривая). Спрямление кривой сорбции в координатах уравнения БЭТ приводит к вполне удовлетворительным результатам (рис. 3, б, кривая 1). Интервал давлений, в котором наблюдается спрямление, существенно расширяется (рис. 3, б, кривая 2), если использовать координаты уравнения БЭТ, модифицированного по Андерсону [5]:

$$a = a_m \frac{Ckp/p_s}{(1-p/p_s)[1 + (C-1)kp/p_s]}, \quad (3)$$

где  $k=1,735$ .

Таким образом, приведенные выше результаты показывают возможность применения метода анализа формы хроматографического пика для получения характеристик взаимодействия сорбата с сорбентом в том случае, если в качестве сорбента выступает полимер. Помимо константы равновесия и соответствующих термодинамических параметров, которые обычно получают из анализа времени удерживания, при таком подходе получается еще одна величина — поверхность сорбента  $a_m$ .

По определению, время удерживания есть

$$t_{\text{уд}} = \left( \frac{da}{dp} \right)_{p=0}$$

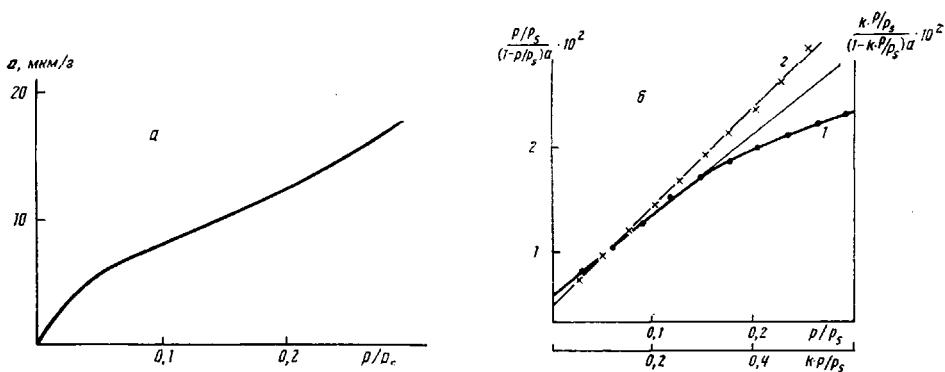


Рис. 3

Время, мин

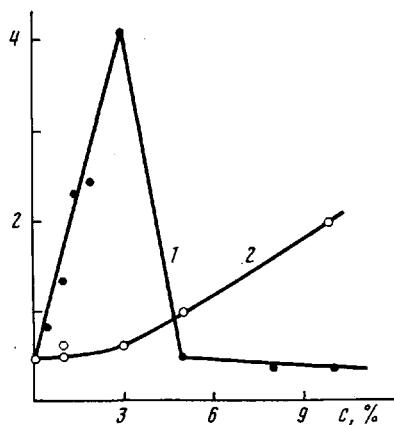


Рис. 4

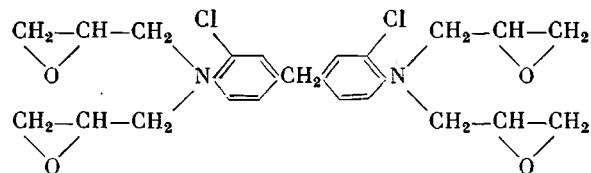
Сравнение с уравнением (2) дает

$$t_{уд} = \left( \frac{Ca_m}{p_s} \right)_{p=0}$$

Таким образом, величина времени удерживания зависит как от константы равновесия  $C$ , так и от величины поверхности сорбента, выражаемой в молях сорбируемого вещества. Оба этих параметра могут зависеть от температуры. Раздельное получение этих факторов возможно только в том случае, если анализируется вся сорбционная кривая, а не только время удерживания.

На рис. 4 представлена зависимость времени удерживания толуола от количества нанесенного на волокно сорбента. Видно, что в том случае, когда сорбентом служит каучук, эта зависимость весьма немонотонна (кривая 1).

В таблице приведены результаты анализа сорбционного взаимодействия толуола с полимерными сорбентами, основанного на использовании формы хроматографического пика. Как, видно, теплота сорбции зависит от типа сорбента (чистое волокно, каучук или эпоксидная смола



(ЭХД), но не зависит от количества нанесенного полимера (если его не слишком мало). Вместе с тем, величина поверхности в случае каучука

Рис. 3. Сорбционная кривая (а), полученная по данным рис. 1 и ее аноморфозы (б) в координатах уравнения БЭТ (1) и Андерсона (2)

Рис. 4. Зависимость времени удерживания толуола (0,4 мкл) от количества нанесенного на волокно каучука СКД (1) и эпоксидной смолы ЭХД (2).  $c$  — концентрация раствора полимера

меняется немонотонно, в случае же эпоксидной смолы меняется слабо при изменении количества нанесенного на волокно полимера. Характер изменения величины поверхности совпадает с изменением времени удерживания (рис. 4). Таким образом, становится ясно, что именно величина поверхности сорбента определяет значение времени удерживания. Другими словами, зависимость времени удерживания от количества нанесенного полимера, используемая обычно для изучения свойств тонких слоев полимера, отражает изменение не этих свойств, а величины поверхности сорбента.

Можно предположить, что немонотонное изменение величины поверхности каучуковой подложки обусловлено тем, что каучук плохо смачивает волокно и поэтому покрывает его не сплошным слоем, а каплями. Именно поэтому при относительно малом нанесении (0,5%) энергетика взаимодействия подложки с толуолом та же, что и с чистым волокном. При больших степенях нанесения каучука, когда последний образует сплошной слой, величина поверхности сорбента падает (5% и более). В случае хорошо смачивающей волокно эпоксидной смолы ЭХД такого явления не наблюдается: величина поверхности практически не зависит от степени нанесения.

Таким образом, приведенные данные показывают, что, во-первых, такой параметр, как время удерживания, не может однозначно характеризовать взаимодействие сорбата и полимерного или олигомерного сорбента, а тем самым и свойства последнего. Поэтому при использовании метода ОГХ следует анализировать полный фронт сорбции или, другими словами, полную сорбционную кривую. Во-вторых, для сорбционного взаимодействия сорбатов с полимерными и олигомерными сорбентами может быть характерной кривая сорбции второго типа по классификации Брунауэра.

Возможно, что физический смысл сорбции такого типа отличен от того, что заложено в уравнение БЭТ: взаимодействие не ограничивается чисто поверхностной адсорбцией, но протекает в некоторой степени и объемная сорбция. Однако в условиях динамического эксперимента, т. е. при протекании сорбции не в равновесном, а в стационарном режиме, формальный результат будет аналогичен тому, что выражает уравнение БЭТ. Смысл же величины  $a_m$ , определяющей в случае чисто поверхностной адсорбции величину поверхности адсорбента, будет другой. Возможно, что свой вклад внесет объем приповерхностного слоя сорбента, куда проникает сорбат.

Величина поверхности арамидного волокна составляет  $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Если принять, что площадь молекулы толуола  $20-30 \text{ \AA}^2$ , то для площади поверхности  $a_m$  (таблица) получим величину выше  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это значит, что предельное (в данных условиях) заполнение сорбента не сводится к чисто поверхностному, но существенная часть молекул сорбата проникает в приповерхностную область объема сорбента.

Согласие с уравнением БЭТ можно в этом случае получить, если предположить, что количество сорбированного объемом сорбата  $a_v$  пропорци-

**Параметры сорбции толуола  $\Delta H$ ,  $a_m$  на арамидном волокне, обработанном каучуком СКД и эпоксидной смолой ЭХД в зависимости от концентрации полимера**

Полимер, вес. %	$-\Delta H$ , кДж/моль		$a_m$ , мкмоль/г волокна ( $60^\circ$ )	
	СКД	ЭХД	СКД	ЭХД
0	-8	-8	11(5) *	11
0,5	-8	-	15(5)	-
1,0	3	0	27(13)	18
3,0	3	0	100(63)	11
5,0	3	0	6(5)	9
8,0	2,5	-	-	-
10,0	-	-	8(9)	-

\* В скобках значения при  $80^\circ$ .

пально количеству адсорбированного вещества  $a_s$ . Тогда  $a=a_v+a_s=(1+\gamma)a_s$ , где  $\gamma=a_v/a_s$ . Величина  $a_m$  в уравнении БЭТ в этом случае должна быть умножена на  $(1+\gamma)$ , т. е. приобретает смысл количества сорбата, сорбируемого как поверхностью (в виде мономолекулярного слоя), так и приповерхностным объемом сорбента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1976. С. 128.
2. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 298.
3. Яновский М. И., Берлин А. Д., Рогинский С. З. Основы применения хроматографии в катализе. М., 1972. С. 376.
4. Вайдерграуз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978. С. 248.
5. Джейкоб М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М., 1984. С. 269.

Отделение Института  
химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30.IV.1986

#### ON APPLICATION OF THE REVERSED GAS CHROMATOGRAPHY METHOD TO STUDY THE SURFACE LAYERS OF POLYMERS

Raspopova Ye. N., Irzhak V. I.

#### Summary

The analysis of the shape of a peak in reversed gas chromatography is shown to allow to extend essentially the possibility of this method to study the surface layers of polymers.