

**ОБРАЩЕННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Королев А.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии
наук (ИНХС РАН)**119991, г. Москва, Ленинский пр., 29**kanatieva@ips.ac.ru*

Возможность изучения совместимости полимеров методом обращенной газовой хроматографии привлекает внимание исследователей как в области химии полимеров, так и в области газовой хроматографии. Смеси полимеров давно нашли применение в газовой хроматографии в качестве смешанных неподвижных фаз, и ожидалось, что при соответствующем выборе компонентов можно будет повысить селективность и улучшить разделение аналитов. Во многих случаях поиск оптимального состава НФ облегчался тем фактом, что удерживание аналитов линейно коррелировало с составом НФ, а оптимизацию можно было проводить с использованием относительно простых графических методов оптимизации. И хотя линейная корреляция была действительно обнаружена в десятках смесей полимеров, использование смешанных НФ для оптимизации разделений в ГХ постепенно утратило свою актуальность, и использование высокоэффективных капиллярных колонок с традиционными НФ оказалось предпочтительным способом повышения эффективности разделения. В то же время использование ГХ для физико-химической характеристики полимерных смесей получило дальнейшее развитие, и хроматографический подход применяется при исследовании фазовых переходов, оценки площади поверхности, определении коэффициентов диффузии и растворимости аналитов в полимере, при оценке совместимости полимеров. Так, исходными данными для оценки совместимости полимеров методом ГХ является форма зависимости логарифма коэффициента распределения аналита $\ln K$ от состава смеси, которая наносится в колонку в качестве НФ и рассматривается на основе теории полимерных растворов Флори-Хаггинса. Уравнение, связывающее константу распределения аналита K с объемной долей полимера в смеси, приведено во многих публикациях, из которых наиболее подробно рассматривается теория Флори в применении к бинарным смесям:

$$\ln \ln K_{2,3} = \varphi_2 \ln \ln K_2 + (1 - \varphi_2) \ln K_3 + \varphi_2(1 - \varphi_2) \chi_{2,3}$$

Согласно другой теории, необходимым условием для наблюдения линейной зависимости является образование истинного раствора между компонентами смеси. Отклонение от линейной зависимости при таком подходе обусловлено взаимодействием аналита с компонентами смеси полимеров, при этом процесс характеризуется энтальпийным контролем. На основе предложенной в литературе приближенной термодинамической модели можно сделать вывод, что аддитивная модель, представленная линейным уравнением, не является общей термодинамической зависимостью для смесей полимеров при исследовании их методом обращенной газовой хроматографии.

Таким образом, существуют две основные модели, описывающие зависимость константы Генри от состава смеси полимеров: модель микроскопического фазового разделения Пурнелла и модель, основанная на теории полимерных растворов. И хотя модели несовместимы друг с другом, обе предполагают, что линейная зависимость $K_{2,3}$ от доли компонента в смеси указывает на несовместимость полимеров и фазовое разделение. Экспериментальное наблюдение фазового разделения в хроматографической колонке, особенно капиллярной, затруднено, поэтому проверка возможности фазового

разделения проводится, как правило, вне колонки, в статических условиях. В работе описан хроматографический подход к оценке совместимости полимерных материалов на примере смесей трех полимеров в вязко-текучем и стеклообразном состоянии.

УДК 543.544

Посвящается памяти Леонида Николаевича Москвина

ОТКРЫТИЕ ЖИДКОСТНО-ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ХРОМАТОМЕМБРАННЫХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Родинков О.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26
o.rodinkov@spbu.ru*

Открытие метода жидкостно-газовой хроматографии (ЖГХ) [1] можно отнести к важнейшим достижениям российской хроматографии XX века [2]. Интересно, что практическая реализация этого метода опередила его теоретическое предсказание [3]. И хотя практическое применение ЖГХ ограничено отсутствием высоко чувствительных к растворенным газам детекторов, представление о новой хроматографической системе: жидкость (подвижная фаза) – газ в порах твердофазного носителя (стационарная фаза) позволило дать адекватное объяснение механизму удерживания летучих органических соединений (ЛОС) из водных растворов на гидрофобных адсорбентах. Благодаря наличию стационарной газовой фазы в порах не смачиваемых водой адсорбентов ЛОС переходят из подвижной водной фазы в газовую фазу, а из неё адсорбируются в микро- и мезопорах адсорбента. Представление о подобном жидкостно-газоадсорбционном механизме удерживания позволило предложить несколько новых методических подходов к повышению эффективности твердофазной экстракции ЛОС из водных растворов и оптимизации их разделения в рамках обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Не менее важным следствием открытия ЖГХ явилось создание в конце прошлого века Л.Н. Москвиным хроматомембранных методов непрерывного разделения веществ, реализуемых в системах жидкость – газ (газовая экстракция и жидкостная абсорбция) и жидкость – жидкость [4]. Так же как ЖГХ, хроматомембранный массообменный процесс основан на проявлении капиллярных эффектов в гидрофобных пористых телах. Помимо химико-аналитического применения как высокоэффективных и экспрессных методов концентрирования органических и неорганических аналитов при анализе водных и газовых сред хроматомембранные методы позволили решить некоторые важные технологические (глубокая очистка воды высокой чистоты от растворенного кислорода), медицинские (оксигенация крови) и метрологические задачи (генерирование стандартных газовых смесей ЛОС с заданной концентрацией на уровне *ppb*).

В докладе рассмотрены история возникновения, физико-химические закономерности и аналитические возможности жидкостно-газовой хроматографии и хроматомембранных методов разделения веществ, честь открытия которых принадлежит профессору ЛГУ-СПбГУ Леониду Николаевичу Москвину.

Литература

- [1] Москвин Л.Н., Горшков А.И., Гумеров М.Ф. Жидкостно-газовая распределительная хроматография // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 2. С. 378.
- [2] Яшин Я.И., Яшин Е.А., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: «ТрансЛит». 2009. С. 17.
- [3] Giddings J.C., Myers M.N. Liquid gas partition chromatography. Liquid chromatography