

УДК 543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ФТОРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

Т.М. Рощина, Н.К. Шония, С.В. Глазкова, А.Д. Хрычева

(кафедра физической химии; e-mail: rosh@phys.chem.msu.ru)

В работе методом газовой хроматографии в сочетании с адсорбцией в статических условиях исследованы свойства поверхности фторуглерода, а также их изменение в различных условиях. Определены удерживаемые объемы, относительные удерживаемые объемы, индексы удерживания Ковача, величины теплоты и энтропии адсорбции для широкого набора органических соединений. Установлено, что фторуглерод обладает достаточной хемо- и термостойкостью, а также высокогидрофобной, химически однородной и неполярной поверхностью.

Последние десятилетия активно развивается научно-техническое направление, связанное с синтезом разнообразных фторсодержащих материалов, включая фторполимеры и фторированные углероды, обладающие рядом уникальных технических характеристик (высокие термостойкость и гидрофобность, химическая и биологическая инертность), что позволяет использовать их в разных областях высоких технологий [1, 2].

Одним из важнейших свойств, обуславливающих эффективное применение фторуглеродных материалов в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей, является их адсорбционная способность по отношению к разным веществам. Поэтому исследование адсорбционных свойств фторированных поверхностей чрезвычайно важно. Можно отметить несколько работ, подтверждающих возможность применения фторированного углерода в качестве сорбента для разделения кислородсодержащих соединений в газовой хроматографии, контейнеров неорганических и органических летучих веществ, для выделения белков, при концентрировании примесей из воздушной и водной сред [3–6]. Однако сведения об адсорбционных характеристиках фторуглеродных материалов весьма ограничены и нередко противоречивы, а литературные данные о стабильности свойств их поверхности отсутствуют.

Цель настоящей работы состояла в исследовании методом газовой хроматографии (ГХ) в сочетании с адсорбцией в статических условиях свойств поверхности фторированного углерода, а также их изменений в разных условиях.

Экспериментальная часть

Исследованы образец фторуглерода I состава $(CF_x)_n$, где $x \approx 1$ (НИИ электроугольных изделий, г. Электроугли) и образец II, в течение нескольких лет

используемый в ГХ-анализе полярных и реакционноспособных соединений, включая водные растворы жирных кислот и перфторированные альдегиды [6]. Фракция частиц образцов составляла 0,16–0,25 мм.

Удельная поверхность $S_{уд}$ образца I определена из изотермы адсорбции N_2 по методу БЭТ, а образца II – методом тепловой десорбции N_2 при 77 К [7]. Величины предельной адсорбции бензола и воды измерены эксикаторным методом при давлении, равном давлению насыщенных паров адсорбатов [8]. Исследования выполнены на хроматографах “Хром-5” (Чехия) и “Цвет-100” (Россия) с применением пламенно-ионизационного детектора и гелия в качестве газа-носителя, а также стеклянных колонок длиной 25–60 см и внутренним диаметром 2,5–3,0 мм. Время кондиционирования образцов в токе гелия при 453 К составило 20 ч. Все адсорбаты вводили в виде разведенной паро-воздушной смеси.

Определены величины удерживаемых объемов (V_a , $см^3/м^2$), равные константам Генри адсорбционного равновесия, относительных удерживаемых объемов ($V_{отн}$, к гексану), логарифмические индексы удерживания Ковача (I), величины теплоты (q) и стандартной энтропии адсорбции (ΔS°) для органических соединений разных классов [7]. Погрешность определения q и ΔS° не превышала 3%.

Результаты и обсуждение

Для уточнения представлений об особенностях поверхностных свойств фторуглерода и его места в ряду неполярных адсорбентов проводили сопоставление полученных для него экспериментальных данных с аналогичными для некоторых адсорбентов сравнения (Карбопак СНТ, аналог графитированной термической сажи, и сополимер стирола с дивинилбензолом Хромсорба 101 [9, 10]). Известно [11], что эти адсорбенты обладают гидрофобной поверхностью,

причем основную роль в процессе адсорбции независимо от химического строения молекулы играет дисперсионное взаимодействие. Как видно из табл. 1, где приведены индексы удерживания (I) для традиционных тестовых соединений, способных к электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиям, а также к образованию водородной связи, образец фторуглерода I занимает промежуточное положение между Карбопаком и Хромосорбом 101. Причем согласно общепринятой в ГХ-оценке полярности неподвижных фаз по индексам удерживания, фторуглерод по свойствам ближе к Карбопаку. Интересно, что величины I на фторуглероде, как и на Карбопаке, меньше, чем на сквалане, который используется в газовой хроматографии в качестве эталонной неполярной неподвижной фазы для оценки полярности сорбентов [10]. Например, для сквалана при 373 К значения I бензола, метилэтилкетона и нитрометана составляют 649, 531 и 457 соответственно. Необходимо подчеркнуть, что хроматографические пики всех исследованных соединений на образце I были симметричны, что говорит о химической однородности поверхности фторуглерода.

Определение термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) n -алканов, способных практически только к дисперсионному взаимодействию с поверхностью любой химической природы, показало, что V_a на фторуглероде существенно ниже, чем на Карбопаке или Хромосорбе 101 [9], что соответствует известным представлениям о низкой поверхностной энергии фторсодержащих материалов [1]. В то же время значения теплот адсорбции линейных алканов на фторуглероде приближаются к таковым для полимерного адсорбента и много выше, чем на Карбопаке, что можно объяснить, если учесть наличие сравнительно развитой системы микропор в исследованном образце [12]. Для примера в табл. 1 приведены ТХА гептана на исследованном образце и эталонных адсорбентах.

Влияние химического строения молекулы на характеристики адсорбционного процесса на поверхности образца I рассмотрено на примере $V_{отн}$ для широкого набора органических веществ разных классов. Как правило, в работе использовали адсорбаты, входящие в стандартный набор тестовых соединений, обычно применяемый для решения вопроса о возможности специфических взаимодействий на поверхности твердого тела [11, 13]. Согласно данным, представленным в табл. 2, появление в молекуле гексена двойной связи приводит к снижению величин удерживания по сравнению с гексаном, а бензол и гексан удерживаются одинаково, т.е. уменьшение числа атомов водорода в углеводородах оказывает преобладаю-

Таблица 1

Индексы удерживания I при 423 и 463 К (*), удерживаемые объемы V_a (см³/м²) при 423 К и теплоты адсорбции q (кДж/моль) на фторуглероде (образец I), Карбопаке и Хромосорбе 101 [9, 10]

Адсорбат	Образец I	Карбопак	Хромосорб 101
Бензол	606	572	695
Толуол	736	701	794
Диэтиловый эфир	472	461	508
Этилацетат	532	500	641
Пропанол-2	400	381	555*
2-Метилпропанол-2	454	428	565*
Бутанол-1	521	502	697
Ацетон	424	381	544
Метилэтилкетон	515	470	638
Нитрометан	411	356	602
Ацетонитрил	364	341	580
Гептан, V_a	0,53	2,36	1,59
q	58	47	56

щее влияние по сравнению с усилением взаимодействий с поверхностью фторуглерода за счет появления π -связи в молекулах. Простые эфиры адсорбируются слабее алканов с близкой молярной массой, например, значения $V_{отн}$ диэтилового эфира и тетрагидрофурана меньше $V_{отн}$ пентана (табл. 2). Обычно такого рода особенности адсорбции простых эфиров на неспецифических адсорбентах объясняют на основании уменьшения поляризуемости атома кислорода по сравнению с CH_2 -группой [11]. Наличие двух атомов кислорода в составе молекулы диоксана не приводит к увеличению адсорбции в сравнении с его углеводородным аналогом, циклогексаном. При рассмотрении параметров удерживания галоген- и азотсодержащих соединений выяснилось, что в ряду CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 наблюдается увеличение $V_{отн}$. Это соответствует закономерностям, полученным на неполярных адсорбентах [10, 11], и не соответствует изменению дипольного момента молекул хлорпроизводных метана, а также способности CHCl_3 к образованию водородных связей. Несмотря на высокую полярность молекул нитрометана и ацетонитрила, дипольный момент которых составляет 3,50 и 3,91 Д соответственно, эти соединения удерживаются на колонке с фторуглеродом слабее пентана и бутана. Аналогичная картина наблюдается и при адсорбции ацетонитрила на поверхности Карбопака.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие π -связей или активных функциональных групп в молекулах, способных к сильному специфическому взаимодействию, не вносит заметного вклада

в величины адсорбции на образце фторуглерода. Это приводит к выводу о доминирующей роли дисперсионных взаимодействий при адсорбции на фторуглеродной поверхности и об отсутствии на ней адсорбционных центров, способных к электростатическим или донорно-акцепторным взаимодействиям. Подобные данные были получены ранее при исследовании газохроматографических характеристик фторированного графита [5].

Значения удерживаемых объемов бутанола и пентанола всего на 30% превышают соответствующие величины для пентана и гексана. Важно отметить, что на гидрофобных полимерных адсорбентах и, в частности, на Хромосорбе 101 спирты адсорбируются почти в 5 раз сильнее соответствующих алканов [9], а на сквалане индекс удерживания бутанола приближается к таковому для гексана (590 ед. при 393 К) [10], т.е. существенно выше, чем на фторуглеродном адсорбенте. Эти данные находятся в согласии с известным свойством фторированных поверхностей – чрезвычайно высокой степенью гидрофобности [1, 14]. Действительно, при давлении, равном

давлению насыщенных паров воды, величина адсорбции воды на образце I едва достигает значения 0,3 мкмоль/м², что в десятки раз меньше условной емкости плотного моно слоя воды (15 мкмоль/м²) [15]. Таким образом, из приведенных данных следует, что образец фторуглерода I характеризуется неполярной, высокогидрофобной и химически однородной поверхностью, что представляет собой редкие и необходимые для решения многих задач адсорбционной и хроматографической практики свойства.

В нашей работе показано, что хранение фторуглерода при обычных условиях (комнатная температура, воздух) в течение 10 лет, также как и применение образца для исследования паро-воздушных смесей в течение 4 мес., не оказывает какого-либо влияния на величины адсорбции всех изученных соединений. Фторуглерод выдерживает нагревание при 523 К в течение 30 ч без изменения хроматографических свойств и разрушения частиц. Отсутствие разрушения частиц определяли с помощью просеивания образца через сита размером 0,16–0,25 мм. Выяснилось, что при работе с образцом не наблюдается образования пыли и размер частиц сохраняется. Следовательно, по этим характеристикам фторуглерод не уступает известным коммерческим полимерным адсорбентам.

Исследование влияния продолжительной эксплуатации фторуглерода при ГХ-анализе полярных и реакционноспособных соединений [6] на свойства поверхности образца привело к следующим результатам. Величина $S_{уд}$ поверхности снизилась примерно на 20% (190 и 150 м²/г для образцов I и II соответственно). В то же время суммарный объем мезопор и микропор, определенный по адсорбции паров бензола, не изменился (0,11 см³/г).

При сопоставлении ТХА для исследованных образцов наблюдается тенденция к снижению значений V_a *n*-алканов при переходе от образца I к образцу II (рис. 1). Однако нам не удалось выяснить, какой из факторов (энергетический или энтропийный) оказывает доминирующее влияние на величины адсорбции, поскольку значения теплоты и энтропии адсорбции пентана и гексана в пределах погрешности эксперимента сохраняются (табл. 3). Учитывая данные для параметров пористой структуры, можно предположить, что объем и доля микропор в образцах I и II практически одинаковы, чем можно объяснить близкие значения теплот адсорбции *n*-алканов, а уменьшение $S_{уд}$ для образца II связано, вероятно, с некоторым увеличением размера мезопор.

В сравнении с образцом I на образце II величины параметров удерживания ($V_{отн}$, I) повышаются для всех соединений, способных к специфическим взаи-

Т а б л и ц а 2

Значения $V_{отн}$ (к гексану) на образцах фторуглерода I и II при 403 К

Адсорбат	Образец I	Образец II
Бутан	0,11	0,14
Пентан	0,33	0,36
Гексан	1	1
Гептан	3,05	2,77
Гексен-1	0,78	0,85
Бензол	1,01	1,49
Циклогексан	0,51	0,56
Диоксан	0,52	0,91
Тетрагидрофуран	0,31	0,51
Диэтиловый эфир	0,25	0,32
Дипропиловый эфир	1,56	1,78
Бутанол-1	0,42	0,91
Пентанол-1	1,27	2,24
Ацетон	0,16	0,33
Метилэтилкетон	0,44	0,83
Дихлорметан	0,11	0,17
Трихлорметан	0,29	0,45
Тетрахлорметан	0,54	0,64
1,2-Дибромэтан	0,97	1,72
Нитрометан	0,14	0,30
Ацетонитрил	0,09	0,27

модействиям (табл. 2, рис. 2). Тем не менее на образце II сохраняется порядок выхода гексена-1 и гексана, диэтилового эфира и пентана, дипропилового эфира и гептана, нитрометана и пентана, а также хлорзамещенных метана, что говорит о небольшом росте полярности образца в отношении этих соединений. Переход от образца I к образцу II сопровождается сравнительно малым повышением индексов удерживания (I) простых эфиров (~ на 10 ед.) при постоянстве значений V_a , теплоты и энтропии адсорбции диэтилового эфира (табл. 3, рис. 2, 3), хотя молекулы, в состав которых входит кислород, достаточно чувствительны к химической неоднородности поверхности адсорбентов и наличию на ней кислородных комплексов [11, 13]. В то же время адсорбция бензола по сравнению с гексаном выросла в 1,5 раза, но сами значения V_a , теплоты и энтропии адсорбции бензола мало изменились (табл. 2, 3, рис. 3). Таким образом, относительные параметры удерживания ($V_{отн}$ и I) значительно более чувствительны к небольшим изменениям свойств поверхности, чем энергия адсорбции.

В отличие от пиков других специфически адсорбирующихся соединений хроматографические пики спиртов на образце II становятся немного более асимметричными. Например, коэффициент асимметрии пика, рассчитанный по [16], для бутанола-1 на образцах I и II при 403 К составляет 1,0 и 1,3 соответственно. Значения $V_{отн}$ спиртов увеличиваются почти в 2 раза, а значения I вырастают на 60 и более ед. независимо от температуры эксперимента (табл. 2, рис. 2). Вероятно, это связано с частичным разрушением связей C-F и появлением на поверхности отдельных гидрофильных центров, прежде всего карбоксильных и фенольных групп [15, 17]. Сравнительно сильное взаимодействие с подобными центрами и нашло отражение в наблюдаемых изменениях

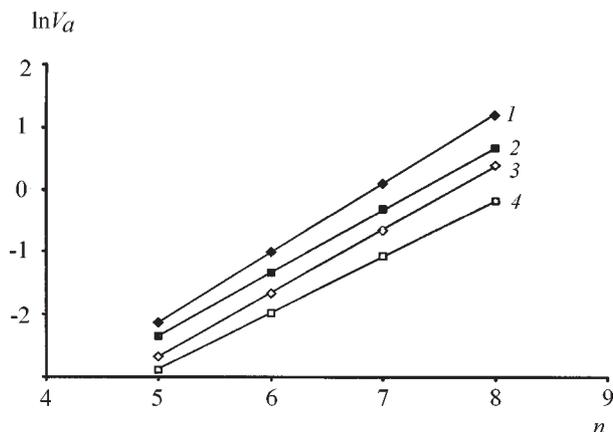


Рис. 1. Зависимость $\ln V_a$ при 403 К (1, 2) и 423 К (3, 4) от числа атомов углерода n в молекулах n -алканов на образцах фторуглерода I (1, 3) и II (2, 4)

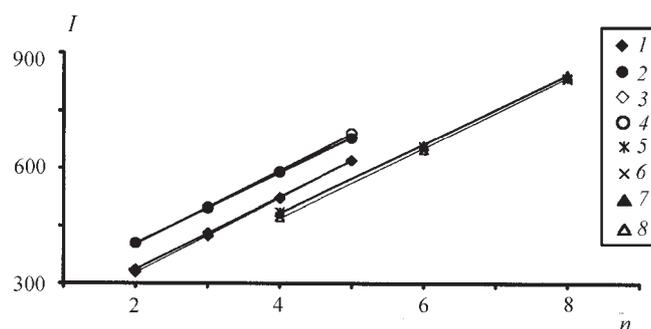


Рис. 2. Зависимость I от числа атомов углерода n в молекулах n -спиртов (кружки и ромбы) и простых эфиров (кресты и треугольники) на образцах фторуглерода I и II при 403 К (темные значки) и 423 К (светлые значки)

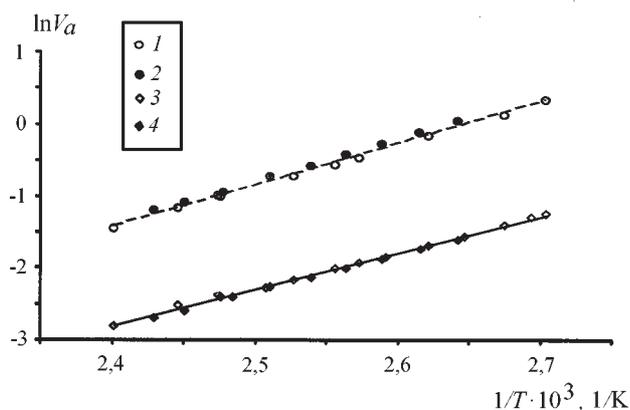


Рис. 3. Температурные зависимости $\ln V_a$ для бензола (кружки) и диэтилового эфира (ромбы) на образцах фторуглерода I (светлые значки) и II (темные значки)

параметров удерживания спиртов. Сказанное согласуется с исследованиями адсорбции воды, показавшими, что после длительной эксплуатации наблюдается некоторое снижение степени гидрофобности поверхности фторуглерода. Так, количество воды, адсорбированной при насыщении, выросло на образце II до $0,6 \text{ мкмоль/м}^2$, хотя это значение на порядок ниже условной емкости монослоя.

Получены данные, подтверждающие, что фторуглерод соответствует основным требованиям, предъявляемым к адсорбентам для ГХ: обладает достаточно высокой хемо- и термостойкостью, механической прочностью и отсутствием шума. Сочетание этих характеристик с гидрофобной, химически однородной и неполярной поверхностью позволяет рекомендовать фторуглерод в качестве адсорбента для разделения и анализа высокополярных соединений.

Авторы благодарят А.Е. Колдышева и Е.А. Тверитинову за предоставление образцов.

Таблица 3

Теплоты q (кДж/моль) и стандартные энтропии ΔS° (Дж/моль·К) адсорбции на образцах фторуглерода I и II

Адсорбат	Образец I		Образец II	
	q	$-\Delta S^\circ$	q	$-\Delta S^\circ$
Пентан	41	128	42	131
Гексан	51	143	50	144
Диэтиловый эфир	42	132	42	134
Бензол	48	136	49	137

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новое в химии и технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исикава. М., 1984.
- Исикава Н., Кобояси Е. / Фтор. Химия и применение. М., 1982.
- Макопченко В.Г., Назаров А.С., Логвиненко В.А. // Тез. докл. 2-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, 15 октября 2003 г. С. 142.
- Колдышев Ф.У., Полякова Н.В., Орлова Н.И. и др. // Тез. докл. конф. «Сорбенты для хроматографии». М., 1992. С. 37.
- Роцина Т.М., Гончаров А.В., Полякова Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **33**. С. 335.
- Роцина Т.М., Казьмина А.А., Коханов О.В. и др. // Тез. докл. Всероссийской конф. «Химический анализ веществ и материалов». М., 2000. С. 218.
- Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М., 1990.
- Кельцев Н.В. / Основы адсорбционной техники. М., 1984.
- Gvozdevich T.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Chromatographia. 1978. **11**. N 3. P. 137.
- Супина В.Р. Насадочные колонки для газовой хроматографии. М., 1975.
- Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., 1986.
- Роцина Т.М., Шония Н.К., Глазкова С.В., Полякова Н.В. // Тез. докл. IX Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ». М.;Клязьма, 2004. С. 38.
- Mohamed N.B., Alessandro G. Interfacial phenomena in chromatography. Surfactant science series. N.Y.; Basel; Marcel, 1999. **80**. P. 41.
- Touhara H., Okino F. // Carbon. 2000. **38**. N 2. P. 241.
- Варпанетян Р.Ш., Волощук А.М. // Усп. хим. 1995. **64**. № 11. С. 1055.
- Яшин Я.И. / Физико-химические основы хроматографического разделения. М., 1976. С. 35.
- Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Теорет. и эксперим. химия. 2004. **40**. № 2. С. 120.

Поступила в редакцию 20.07.04

GAS CHROMATOGRAPHY STUDY OF PROPERTIES OF THE SURFACE OF FLUOROCARBON

T.M. Roshchina, N.K. Shonia, S.V. Glazkova, A.D. Khrycheva

(Division of Physical Chemistry)

The properties of the surface of fluorocarbon as well as their changing under different conditions were studied by means of Gas Chromatography and Static Adsorption methods. The retention volumes, relative retention volumes, Kováts indices, heats and entropies of adsorption for a wide series of test compounds including *n*-alkanes, oxygen-, halogen- and nitrogen-containing compounds were determined. It was revealed that fluorocarbon possesses sufficient chemo- and thermo-stability, highly hydrophobic, chemically homogeneous and non-polar surface.