

УДК 543.544.3

ВЛИЯНИЕ СШИВКИ ПОЛИ(3-(ТРИБУТОКСИСИЛИЛ)ТРИЦИКЛОНОНЕНА-7) НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРА — ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2025 г. А. Ю. Канатьева*, А. А. Курганов, А. А. Королев,
Е. Н. Викторова, А. Э. Коул

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

**E-mail: kanatieva@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 28.07.2025 г.

После доработки 13.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

Исследованы хроматографические свойства полимерной неподвижной фазы на основе сшитого поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) с использованием органических соединений различных классов (алканы, арены, спирты). Показано, что в отличие от исходной неподвижной фазы, которая демонстрирует свойства, аналогичные жидким хроматографическим неподвижным фазам, процедура сшивания приводит к образованию микропористой структуры, что подтверждается изменением характера удерживания аналитов разных классов. Изменения в структуре неподвижной фазы (НФ) отражаются и на величине хроматографической полярности сорбента, которую оценивают с помощью констант Роршнайдера: донорно-акцепторное- и π -комплексобразование становятся более выраженными для сорбента, полученного после сшивки в течение 24 ч. Эти изменения демонстрируют, что процедура приготовления сшитых НФ может существенно изменить разделительные свойства и может рассматриваться как отдельный метод регулирования свойств. Рассчитанные значения температуры компенсации также позволяют предположить различия в механизме сорбции для алканов, спиртов и аренов.

Ключевые слова: обращенная газовая хроматография, энтальпия сорбции, легкие газы, свойства полимеров

DOI: 10.7868/S3034562625060102

Обращенная газовая хроматография (ОГХ) — уникальный инструмент, позволяющий исследовать свойства полимерных пленок, имеющих толщину менее 1 мкм, при различных температурах и в потоке различных газов. Использование различных соединений — сорбатов позволяет также рассчитывать термодинамические функции, характеризующие поведение полимера по отношению к соединениям различных классов, оценивать качество поверхности, а также проводить сравнительный анализ структурных особенностей полимера при различных эксплуатационных формах. При этом долгое время стеклообразные полимеры и полимеры при тем-

пературах, близких к температуре стеклования, рассматривались как объекты неравновесной сорбции и считались непригодными для исследования методом ОГХ, поэтому объем данных, накопленный о сорбционных свойствах таких полимеров и их смесей, недостаточен. В ходе работы будут получены данные о сорбционных свойствах микропористого полимера, полученного *in situ*, методом ОГХ.

В современной аналитической химии метод ОГХ рутинно применяют для оценки свойств различных твердых поверхностей [1–3]. При этом широко используют корреляции удержи-

вания анализата с различными хроматографическими параметрами, что оказывается полезным не только для получения данных о площади поверхности материала, но и для идентификации неизвестных соединений, прогнозирования времени удерживания анализата, расчета оптимальных хроматографических и термодинамических параметров [4–6]. Одна из давно используемых корреляций — линейная корреляция приведенного времени удерживания линейных алканов на исследуемой неподвижной фазе с числом метиленовых фрагментов в их структуре, которое в литературе принято называть углеродным числом [4–7]. Эту эмпирическую линейную зависимость используют для оценки как непосредственно хроматографических параметров, таких как время выхода неудерживаемого компонента, приведенное время удерживания анализата или индексы удерживания и т.д. [4, 7], так и для последующего расчета других величин. Недостатком соотношения является то, что время выхода несорбируемого компонента скрыто в общем времени удерживания анализата и не может быть напрямую оценено из графических соотношений, в связи с чем в литературе были предложены различные линейные [8–11] и нелинейные [12–14] корреляции, которые позволили находить требуемые параметры расчетным путем. Линейные корреляции широко используются в ОГХ, что позволяет оценивать термодинамические параметры сорбции или растворения в паре сорбат–сорбент из хроматографических экспериментальных данных [15, 16]. Наиболее известной корреляцией в ОГХ является корреляция логарифма фактора удерживания анализата $\ln k$ с обратной температурой колонки $1/T_c$, основанная на известном термодинамическом соотношении [7], связывающем параметры удерживания со значениями усредненных свободной энергии, энтальпии и энтропии сорбции/растворения в системе сорбат–полимер в диапазоне рабочих температур, использованных в эксперименте:

$$\Delta G = -R \cdot T_c \cdot \ln K = -R \cdot T_c \cdot \ln k\beta = \Delta H - T_c \Delta S, \quad (1)$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса сорбции, R — универсальная газовая постоянная, T_c — температура колонки, K — константа Генри для системы полимер–аналит, k — фактор удерживания анализата, β — фазовое отношение для исследуемой колонки, представляющее собой отношение объема подвижной фазы к объему неподвижной фазы в колонке, ΔH — изменение энтальпии сорбции, ΔS — изменение энтропии сорбции.

Важное применение ОГХ — характеристика дисперсионных свойств поверхностей. В качестве тестовых сорбатов в этом случае принято использовать серии гомологов линейных алканов, которые применяют для построения линейной корреляции энергетических параметров с числом атомов углерода в молекуле алкана [17], что затем может быть использовано для оценки поверхностных свойств многочисленных твердых материалов [17, 18]. Именно поэтому наиболее распространенным применением метода ОГХ является исследование полимеров [19–20]. Изучение свойств полимерных неподвижных фаз в ГХ было начато еще в середине XX в. в работах Смедсрэда и Гийе [21] по поли(N-изопропилакриламиду). Авторы рассмотрели традиционную корреляцию логарифма удерживания анализата с обратной температурой колонки $1/T_c$ и отметили сильное влияние природы сорбата на форму корреляционной диаграммы. Наблюдаемые особенности корреляций авторы объясняют фазовыми переходами полимерной неподвижной фазы [21]. Для полимеров с большим свободным объемом и большой удельной поверхностью при этом линейные диаграммы не имеют каких-либо особенностей [22, 23]. Выбор этой группы полимеров связан с тем, что в химическом отношении она важна для химии мембранных материалов; в то же время эти полимеры могут рассматриваться и как перспективные микропористые адсорбенты для газовой хроматографии [24, 25], успешно применяемые для обеспечения аналитической части нефтехимических исследований, в частности, для анализа легких газов. Поскольку легкие углеводородные газы — алканы и олефины C_1 – C_5 , образующиеся, например, в процессах неполного окисления керосина или отходящих газов процесса Фишера–Тропша, являются высоко востребованным сырьем, используемым, в частности, для получения синтез-газа [26], поиск новых сорбентов для газовой хроматографии и контроля состава легких газов остается актуальной задачей аналитической химии и нефтехимии.

Цель настоящей работы — оценка сорбционных характеристик неподвижной фазы для газовой хроматографии (ГХ) на основе сшитого поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) и возможности применения этой неподвижной фазы для разделения легких углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие материалы и реагенты: бензол ($\geq 99\%$), толуол ($\geq 99\%$), *м*-ксилол ($\geq 98\%$), *п*-ксилол ($\geq 98\%$), *н*-гексан ($\geq 99\%$), *н*-гептан ($\geq 99\%$), *н*-октан ($\geq 99\%$), бутанон ($\geq 98\%$), нитрометан ($\geq 95\%$), пиридин ($\geq 99\%$), метиленхлорид ($\geq 99\%$), тетрагидрофуран (ТГФ, $\geq 99\%$), этанол ($\geq 95\%$), *н*-бутанол ($\geq 95\%$), аммиак (25% водный раствор) (Реахим, Россия). Поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) (ПТБСН, структура V, рис. 1) был получен по методике, описанной в [27, схема 4; 28], и использовался без дополнительной очистки. Подготовку капиллярной колонки с полимерным покрытием проводили по методике, описанной в [29]. Процедура предварительной обработки включала в себя последовательную промывку кварцевого капилляра с внутренним диаметром 0,165 мм (ООО «ТОСС», Саратов, Россия) и алюминиевым внешним покрытием 1%-ным раствором HF, деионизированной водой, 25%-ным раствором аммиака, деионизированной водой и метанолом. После промывки подготовленный капилляр сушили в токе гелия при температуре 150°C в течение часа, после чего обработанный

капилляр заполняли 0,5–0,9 мас.% раствором ПТБСН в хлористом метиле и протягивали через нагревательный элемент с температурой 130°C со скоростью 5 мм/мин, после чего помещали в термостат с температурой 90°C и продували гелием в течение 10 мин. Толщину полимерной пленки d_f , мкм, рассчитывали по эмпирической формуле [29]:

$$d_f = 2,5 \times \omega_{\text{полимер}} \times d_{\text{кап.}}, \quad (2)$$

где $\omega_{\text{полимер}}$ — концентрация полимера, %; $d_{\text{кап.}}$ — диаметр капилляра, мм. Как было отмечено ранее [29], ПТБСН (структура I, рис. 1) характеризуется низкой температурой стеклования, равной -32°C , поэтому хроматографическое поведение неподвижной фазы на его основе было подобно поведению жидких неподвижных фаз. Однако мы ожидали увеличения жесткости полимера после сшивания неподвижной фазы, поэтому подготовленную капиллярную колонку обрабатывали *in situ* для получения сшитой неподвижной фазы. Для этого колонку заполняли 10%-ным раствором аммиака в тетрагидрофуране и оставляли на 12 ч, после чего продували

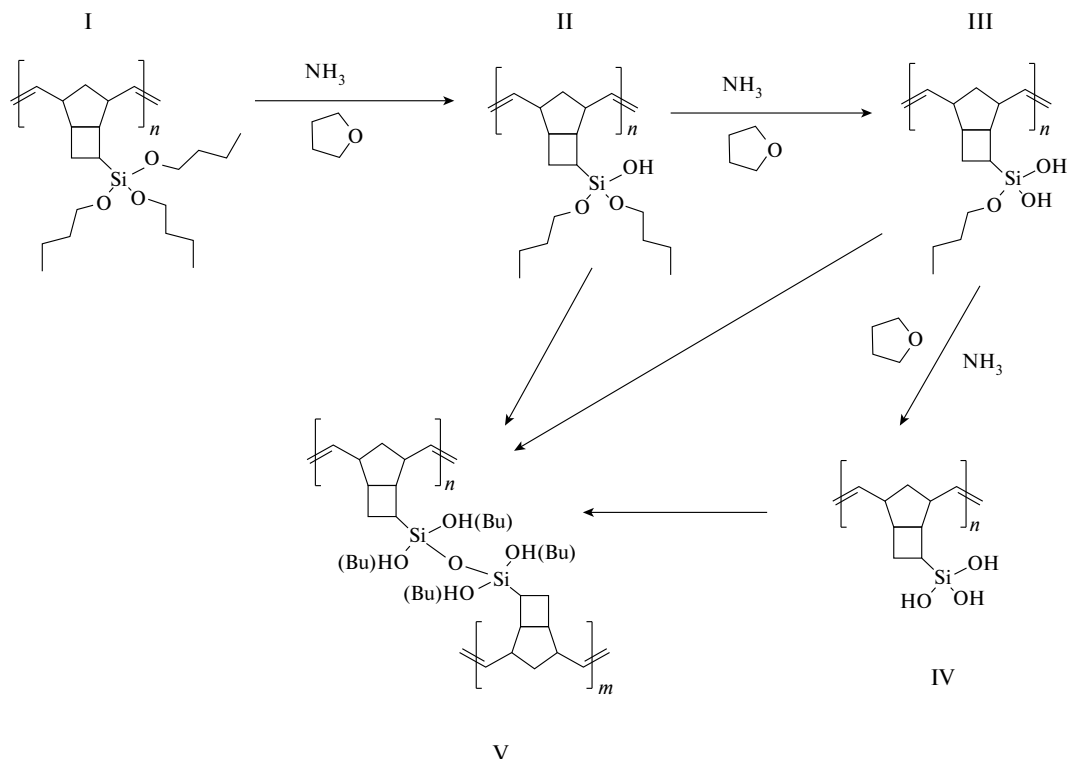


Рис. 1. Структуры исследованных неподвижных фаз и схематическое изображение гидролиза и сшивания исходного поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) (структура I) с последующим образованием сшитого полимера (структура V) *in situ*.

гелием при комнатной температуре в течение 12 ч. После оценки свойств колонки процедуру сшивки повторяли также в течение 12 ч. Исходя из химической природы неподвижной фазы, процесс сшивания должен быть результатом гидролиза бутоксильных групп полимерной цепи и сшивания цепей посредством межцепочечной дегидратации силанольных групп. Схематическое изображение процесса показано на рис. 1. Точное количество бутоксигрупп в конечной структуре полимера остается неизвестным, однако оценка глубины протекания процесса может быть проведена на основе свойств неподвижной фазы. Более того, в данном случае отсутствуют другие доступные методы, кроме обращенной ГХ, поскольку неподвижная фаза (структура V, рис. 1) была приготовлена *in situ* и не может быть извлечена из капилляра для исследования.

Все хроматографические эксперименты проводили с использованием газового хроматографа GC-2010 (Shimadzu, Япония) с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя применяли гелий класса А. Термодинамические параметры сорбции рассчитывали для анализов различных классов по следующим формулам:

$$\text{Фактор удерживания } k \quad k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (3)$$

$$\text{Уравнение Вант-Гоффа } \ln k = \frac{-\Delta H}{TR} + \frac{\Delta S}{R} - \ln \beta \quad (4)$$

$$\text{Фазовое отношение } \beta \quad \beta = \frac{V_M}{V_S} \quad (5)$$

Здесь ΔH — изменение энтальпии сорбции, Дж/моль, T — температура, К, ΔS — изменение энтропии сорбции, Дж/моль К, $K_H = k \cdot \beta$ — константа распределения (Генри), V_M и V_S — объемы подвижной и неподвижной фазы в колонке, $R = 8,314$ Дж/моль·К — универсальная газовая постоянная. Фазовое отношение для рассматриваемой колонки составляло 319. Пример полученной зависимости Вант-Гоффа для бензола представлен на рис. 2.

Потенциальную эффективность колонки оценивали с помощью кривых Ван-Деемтера [29]:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u, \quad (6)$$

где константы A , B и C — коэффициенты, характеризующие вихревую диффузию в подвижной фазе, связанную с неидеальной упаковкой

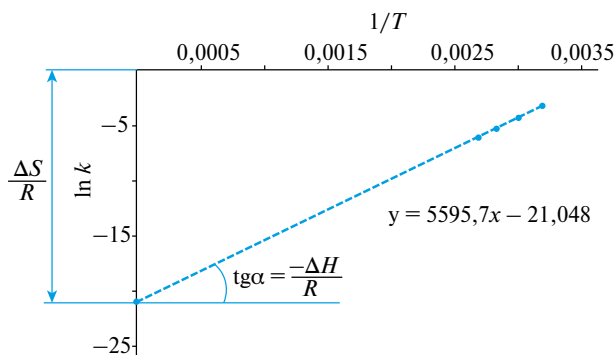


Рис. 2. Зависимость Вант-Гоффа для бензола на сшитой неподвижной фазе ПТБСН. Газ-носитель: He, 70 кПа, температуры: 40°C, 60°C, 80°C и 100°C.

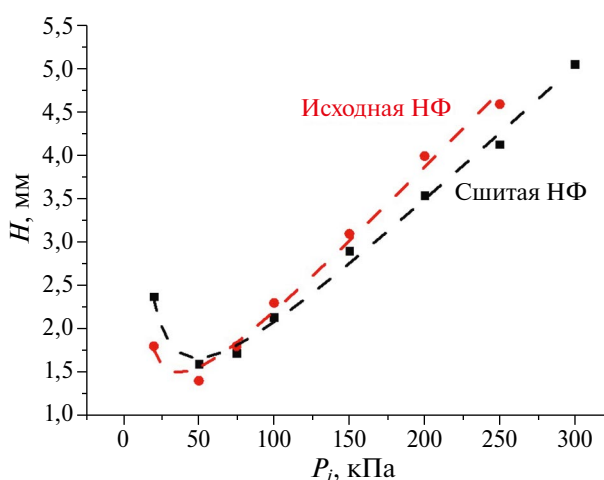


Рис. 3. Кривые Ван-Деемтера для неподвижной фазы ПТБСН до и после сшивки для *n*-гексана при 40°C. Давление на выходе — атмосферное.

колонки (A), продольную диффузию в подвижной фазе, приводящую к уширению пика и дисперсии хроматографической зоны анализа (B), и кинетику массопереноса на границе раздела подвижной и неподвижной фаз и в объеме неподвижной фазы, т.е. внутри полимерного слоя (C); H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ). Пример полученных кривых Ван-Деемтера для *n*-гексана представлен на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что сам полимер ПТБСН обладает более высокой термической стабильностью, чем его аналоги. При этом неподвижная фаза на основе ПТБСН продемонстрировала низкую селективность по отношению к неполярным соединениям, в результате чего разделение

Таблица 1. Термодинамические параметры сорбции углеводов и спиртов в ПТБСН в исходном состоянии и после процедуры сшивки. Цифры в скобках показывают отклонение значений от теплот конденсации соответствующих углеводов

Сорбат	ΔH , кДж/моль			ΔS , Дж/моль К	
	Сорбция		Конденсация (углеводороды)		
	исходный полимер	сшитый полимер		исходный полимер	сшитый полимер
Бензол	–29,0 (6%)	–46,5 (51%)	–30,8	–41	–127
Толуол	–32,5 (13%)	–54,0 (50%)	–37,2	–43,0	–139
Этилбензол	–	–59,2 (44%)	–41,0	–	–146
Пропан	–	–53,9 (180%)	–18,8	–	–193
<i>n</i> -Пентан	–	–38,3 (45%)	–26,4	–	–123
<i>n</i> -Гексан	–28 (8%)	–40,9 (34%)	–30,6	–45	–119
<i>n</i> -Октан	–	–37,4 (2%)	–38,0	–	–102
Метанол	–	–48,0	–	–	–136
Этанол	–21,4	–51,3	–	–33,3	–141
Пропанол-1	–	–61,0	–	–	–157

легких углеводов вплоть до гексана занимало менее 2 мин, но характеризовалось низким разрешением. Хроматографические свойства новой сшитой неподвижной фазы были оценены аналогично в соответствии с ранее описанной методикой [29]. В табл. 1 приведено сравнение рассчитанных значений термодинамических функций сорбции органических соединений разных классов для капиллярной колонки с неподвижной фазой ПТБСН до и после процедуры сшивки. Рассчитанные значения энтальпии сорбции углеводов разных классов в исходном полимере варьировались в диапазоне от –28 до –32 кДж/моль, изменяясь от –40 до –50 кДж/моль для сшитой неподвижной фазы. Аналогичное увеличение экзотермичности процесса обнаружено и для спиртов. Известно, что физическая сорбция характеризуется уменьшением величины сорбции с ростом температуры, т.е. процесс носит экзотермический характер. Также известно, что тепловой эффект абсорбции, аналогичный процессу разбавления, для углеводов обычно ближе к значению теплоты ожигения, чем таковые процесса адсорбции, поэтому значения энтальпии сорбции могут указывать на механизм сорбции. Для этой цели в табл. 1 приведены значения энтальпий конденсации некоторых соединений [30, 31]. Как видно из приведенных данных, тепловые эффекты сорбции углеводов для полимера в исход-

ном состоянии значительно ближе к энтальпиям конденсации, чем для сшитого полимера. Этот факт является косвенным подтверждением реализации механизма абсорбции/разбавления для исходного полимера. Также этот факт позволяет предположить изменение механизма сорбции после процедуры сшивки на адсорбционный в результате формирования микропористого полимера. Экзотермичность сорбции спиртов также увеличилась почти вдвое (см. табл. 1).

Значения потери энтропии ΔS как для углеводов, так и для спиртов также значительно увеличились. Наибольшее изменение значения среди рассмотренных сорбатов было обнаружено для этанола от –33 до –141 Дж/(моль·К) (см. табл. 1). Этот эффект может быть связан с образованием полярных групп в структуре полимера: частичное удаление бутокси групп может привести к появлению свободных гидроксильных групп на поверхности полимера, что приводит к снижению потери энтропии полярных соединений. Кроме того, адсорбция является более локализованным процессом по сравнению с абсорбцией/разбавлением, которые были основными процессами до формирования пористого слоя, что и обуславливает изменение значений потери энтропии для всех исследованных сорбатов. Данные табл. 1 также демонстрируют значительные различия в удерживании углеводов

и спиртов, что логично, и в первую очередь связано с различными механизмами сорбции этих соединений. Сходство механизмов сорбции для различных классов соединений можно оценить с помощью компенсационных кривых [28–29]:

$$\Delta H = \beta \Delta S + \alpha, \quad (7)$$

где β — температура компенсации (К), α — постоянный член, Дж/моль.

Компенсационные прямые для гомологических рядов алканов и аренов на ПТБСН после процедуры сшивания представлены на рис. 4, а значения параметров компенсационного уравнения для алканов, аренов и спиртов — в табл. 2. Интересно отметить, что процедура сшивания приводит к более существенному изменению механизмов сорбции для *n*-алканов, чем для других обсуждаемых классов. Более того, согласно полученным данным, механизмы удерживания

аренов и спиртов могут быть схожи в сшитой неподвижной фазе. Изменения в компенсационном эффекте алканов по сравнению с аренами и спиртами можно объяснить более высокой подвижностью молекул алканов и их неспособностью к полярным взаимодействиям по сравнению со спиртами и аренами. Это приводит к увеличению энтропийного вклада при относительном постоянстве энтальпии, что приводит к существенному изменению наклона компенсационной прямой.

Для уточнения механизма взаимодействия сорбата с полимером были рассчитаны константы Роршайндера для сшитой неподвижной фазы (табл. 3, рис. 5). Как видно из таблицы, наибольший вклад в удерживание в исходном полимере вносят ориентационные и донорно-акцепторные взаимодействия (модельные соединения — нитрометан и пиридин), а также образование водородных связей с электронодонорными

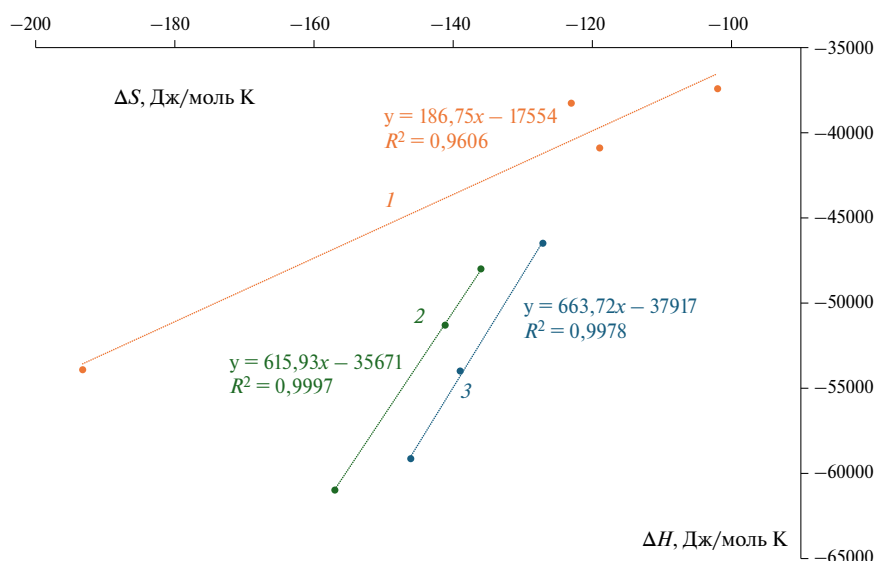


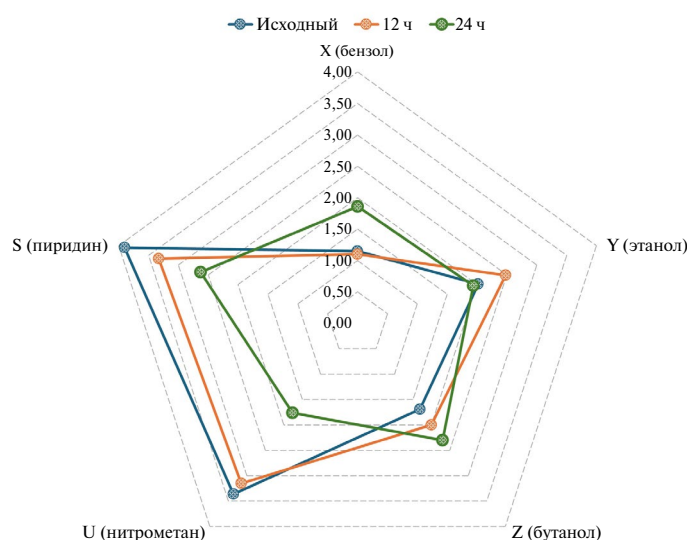
Рис. 4. Компенсационные прямые для сшитого поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) (ПТБСН) для рядов гомологов *n*-алканов (1), спиртов (2) и аренов (3).

Таблица 2. Параметры компенсационного уравнения для гомологических рядов *n*-алканов, аренов и спиртов для исходного и сшитого поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) (ПТБСН)

Гомологический ряд	Компенсационная температура β		Постоянный член α , Дж/моль	
	исходный полимер	сшитый полимер	исходный полимер	сшитый полимер
<i>n</i> -Алканы	1173	186	25	–17554
Арены	1057	663	13	37917
Спирты	596	616	15	35671

Таблица 3. Тестовые соединения для модели Роршайдера и их удерживание на ПТБСН

Тестовое соединение	Индекс удерживания на сквалане	Моделируемые группы соединений	Тип взаимодействия полимер–сорбат	Значения константы		
				исх.	12 ч	24 ч
Бензол	649	Ароматические и ненасыщенные углеводороды	π – π -Взаимодействия	1,15	1,1	1,86
Этанол	384	Спирты, первичные и вторичные амины, жирные кислоты	Водородные связи с электронодонорными группами полимера	2,02	2,48	1,94
Бутанол	531	Кетоны, альдегиды, эфиры, МЭЖК	Донорно-акцепторные взаимодействия	1,69	2	2,3
Нитрометан	457	Нитро- и нитрильные соединения, галогенпроизводные аренов	Ориентационные взаимодействия, донорно-акцепторные взаимодействия	3,36	3,15	1,76
Пиридин	695	Ароматические амины, пиридины, гетероциклические основания	Водородные связи с электронодонорными группами полимера, донорно-акцепторные взаимодействия	3,90	3,33	2,63

**Рис. 5.** Константы Роршайдера для неподвижной фазы ПТБСН в исходном состоянии и после сшивания в течение 12 ч и 24 ч.

группами неподвижной фазы. Двенадцать часов сшивки не привели к выраженным изменениям свойств колонки, однако обработка день–ночь позволила существенно варьировать параметры сорбента.

Это явление может быть следствием гель-эффекта. Процесс сшивания представляет собой полимеризацию, а кинетика реакции полимеризации и свойства образующегося полимера зависят от различных факторов, таких как вязкость, которая увеличивается из-за образования

нерастворимого сшитого полимера, температура, примесь и т.д. Время жизни растущего полимерного фрагмента довольно невелико (порядка 10^{-6} – 10^{-9} с), однако с понижением температуры (все наши эксперименты проводились при комнатной температуре) и увеличением вязкости системы время жизни полимерных радикалов увеличивается из-за уменьшения подвижности макрорадикалов, а константа скорости стадии обрыва резко уменьшается. Хотя скорость роста цепи также уменьшается с увеличением вязкости системы, снижение скорости обрыва цепи про-

исходит в гораздо большей степени. В результате происходит резкое увеличение скорости полимеризации при достижении определенной степени превращения. Гель-эффект приводит к самоускорению реакции полимеризации и более выражен при высоких степенях превращения.

Вклад ориентационных взаимодействий (модельное соединение — нитрометан) после сшивки уменьшился вдвое, в то время как вклады π -комплексообразования и донорно-акцепторных взаимодействий стали более выраженными. Это означает, что процедура сшивки может снизить селективность колонки к полярным соединениям, однако приводит к увеличению удерживания менее полярных аналитов. Примеры таких разделений показаны на рис. 6, где легкие углеводороды (на примере этана и пропана) разделены до нулевой линии за 2 мин (рис. 6а), в то время как исходная неподвижная фаза не подходила для разделения углеводородов вплоть до гексана. На рис. 6б показано разделение углеводородов C_6 – C_{10} до нулевой линии по сравнению с удерживанием гексана на исходном полимере. На рис. 7а и б показано разделение аренов и спиртов, подтверждающее высказанное выше предположение о потере селективности по отношению к спиртам.

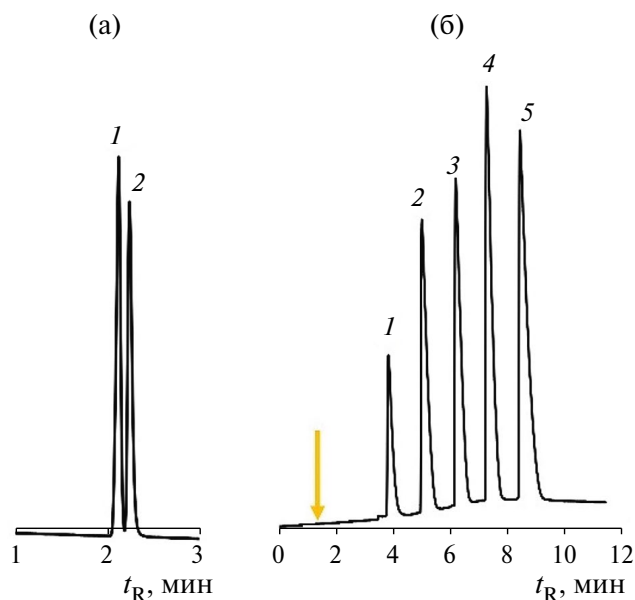


Рис. 6. Разделение модельных смесей углеводородов на колонке со сшитой неподвижной фазой после 24 ч обработки: (а) 1 — этан, 2 — пропан, газ-носитель-гелий, $P_i = 50$ кПа, $T_c = 40^\circ\text{C}$, изотерма; (б) 1 — *n*-гексан, 2 — *n*-гептан, 3 — *n*-октан, 4 — *n*-нонан, 5 — *n*-декан, газ-носитель-гелий, $P_i = 50$ кПа, $T_c = 40^\circ\text{C}$, далее $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 150°C . Стрелка со звездочкой указывает на положение пика *n*-гексана при тех же условиях на несшитой неподвижной фазе.

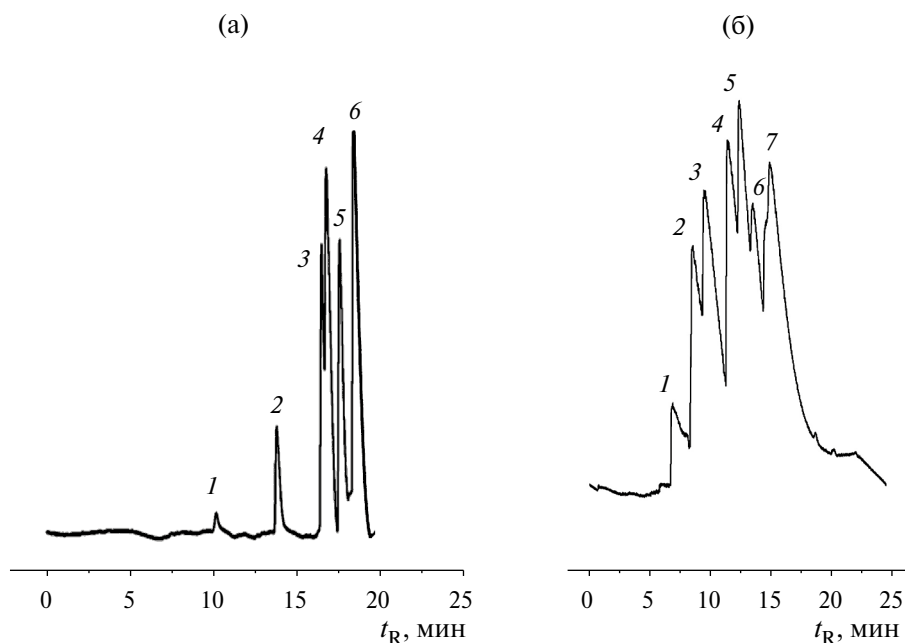


Рис. 7. Разделение модельных смесей аренов и спиртов после 24 ч сшивки: (а) 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — *m*-ксилол, 5 — *o*-ксилол, 6 — псевдокумол; (б) 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол-2, 4 — пропанол-1, 5 — 2-метилпропанол-1, 6 — бутанол-2, 7 — бутанол-1. Для обеих хроматограмм: газ-носитель He , $P_i = 50$ кПа, $T_c = 40^\circ\text{C}$, далее $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 150°C .

Как было показано ранее [29], неподвижная фаза на основе исходного ПТБСН характеризуется средней изомерной *мета*–*пара*-селективностью $\alpha = 1,09$ (значение получено на разделении *м*- и *п*-ксилолов). Это свойство было связано с более высокой вероятностью образования водородных связей аналитов с электронодонорными группами полимера, такими как неподеленные пары атома кислорода в бутоксильном радикале. Проблема разделения позиционных изомеров является одной из интересных аналитических задач, поскольку эти соединения имеют одинаковые масс-спектры и не могут быть обнаружены на хроматограммах методами масс-спектральной деконволюции, если они не разделены хроматографически. Поэтому сшитая неподвижная фаза также была исследована на изомерную селективность на примере разделения критических пар *м*- и *п*-ксилолов и *м*- и *п*-диэтилбензолов. Изомерная селективность составила $\alpha = 1,07$ для ксилолов и $\alpha = 1,12$ для диэтилбензолов, что подтверждает снижение числа доступных бутокси-групп в структуре неподвижной фазы. Однако полученная неподвижная фаза ведет себя подобно известным PLOT-сорбентам, и удержание диэтилбензолов довольно велико, особенно по сравнению с несшитой неподвижной фазой, что позволяет рассматривать полученный сорбент скорее как перспективный материал для разделения легких газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный способ приготовления микропористой полимерной неподвижной фазы для газовой хроматографии позволяет оценить различия в параметрах неподвижных фаз, демонстрирующих свойства жидкой и микропористой неподвижной фазы, имея при этом одинаковую химическую природу. Расчет термодинамических функций сорбции углеводов для исходного и сшитого полимеров показал, что тепловые эффекты сорбции углеводов для полимера в исходном состоянии значительно ближе к энтальпиям конденсации, чем для сшитого полимера. Этот факт является косвенным подтверждением реализации механизма абсорбции/разбавления для исходного полимера. Также этот факт позволяет предположить изменение механизма сорбции после процедуры сшивки на адсорбционный, т.е. формируется сплошная микропористость полимера. Полученные сорбенты являются перспективными материалами для хроматографического разделения легких газов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Канатьева Анастасия Юрьевна, в.н.с., к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1633-0197>,
SPIN-код: 3302-0980

Курганов Александр Александрович, г.н.с., д.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2263-8772>,
SPIN-код: 5185-0327

Королев Александр Александрович, с.н.с.,
ORCID: <http://orcid.org/0009-0001-3318-9458>

Викторова Елена Николаевна, с.н.с., к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0009-0003-7529-0364>

Коул Алиса-Александра Эндревна, ст. лаборант,
ORCID: <http://orcid.org/0009-0007-7394-8483>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voelkel A., Strzemieska B., Milczewska K., Adamska K. Inverse gas chromatography fruitful and credible tool for materials characterization // J. Chromatogr. Open. 2024. V. 6. ID 100177.
<https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2024.100177>
2. Kishway A.F., Abouomar R.M., Bakry M., Ebiad M.A., Khalil Kh.A. Investigation of thermodynamic and solubility properties of poly (4-methyl styrene — alt — maleic anhydride) and poly (4-methyl styrene — alt — *n*-propyl maleimide) copolymers by inverse gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2025. V. 1745. ID 465744.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2025.465744>
3. Hu D., Wang Q., Wang X., Wang W., Chen Y., Furqan Mu. Probing the thermodynamic properties of polyol deep eutectic solvents: Based on electrostatic potential polarization and inverse gas chromatography // J. Mol. Liq. 2025. V. 431. ID 127705.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127705>
4. Ambrose D., Keulemans A.I.M., Purnell J.H. Presentation of gas-liquid chromatographic retention data // Anal. Chem. 1958. V. 30. № 10. P. 1582–1586.
<https://doi.org/10.1021/ac60142a001>

5. *Poole C.F., Poole S.K.* Foundations of retention in partition chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. № 10. P. 1530–1550.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.092>
6. *Smith R.J., Haken J.K., Wainwright M.S.* Estimation of dead time and calculation of Kovats indices // *J. Chromatogr. A.* 1985. V. 334. P. 95–127.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)80268-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)80268-X)
7. *Ettre L.S., Hinshaw J.V.* Basic Relationships of Gas Chromatography. Cleveland, OH: Advanstar Communications Inc., 1993. 200 p.
8. *Ettre L.S.* Generalized equations to evaluate the gas hold-up time of chromatographic systems // *Chromatographia.* 1980. V. 13. P. 73–84.
<https://doi.org/10.1007/BF02263058>
9. *Gonzalez F.R.* Interpreting the gas chromatographic retention of *n*-alkanes // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 873. № 2. P. 209–219.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01306-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01306-0)
10. *Le Vent S.* Homologous series methods for determining hold-up parameters in isothermal gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1996. V. 752. № 1–2. P. 173–181.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00488-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00488-8)
11. *Lebron-Aguilar R., Quintanilla-Lopez J.E., Antonio Garcia-Dominguez J.* Hold-up time in gas chromatography. I. New approach to its estimation // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 760. № 2. P. 219–226.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00786-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00786-8)
12. *Castells R.C.* Determination of gas–liquid partition coefficients by gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1037. № 1–2. P. 223–231.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.12.019>
13. *Malý M., Kadlecová Z., Dubský P., Kalíková K.* Semi-empirical description of a retention of small organic probes on Atlantis™ Premier BEH C18 AX mixed-mode column under varying pH and organic modifier conditions // *Microchem. J.* 2023. V. 191. ID 108910.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108910>
14. *Gonzalez F.R.* Consistency of gas hold-up determinations // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 832. № 1–2. P. 165–172.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00991-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00991-1)
15. *Wu L., Chen M., Chen Y., Li Q.X.* Determination and evaluation of gas holdup time with the quadratic equation model and comparison with nonlinear models for isothermal gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1297. P. 196–203.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.078>
16. *Voelkel A., Strzemiescka B., Adamska K., Milczewska K.* Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. № 10. P. 1551–1566.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.096>
17. *Podmaniczky L., Szepeszy L., Lakszner K., Schomburg G.* Determination of thermodynamic characteristics from retention data in GC // *Chromatographia.* 1985. V. 20. P. 591–595.
<https://doi.org/10.1007/BF02263217>
18. *Dorris G.M., Gray D.G.* Adsorption of *n*-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 77. № 2. P. 353–362.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90304-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90304-5)
19. *Voelkel A.* Inverse gas chromatography: Characterization of polymers, fibers, modified silicas, and surfactants // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1991. V. 22. № 5. P. 411–439.
<https://doi.org/10.1080/10408349108051641>
20. *Yampolskii Y., Belov N.* Investigation of polymers by inverse gas chromatography // *Macromolecules.* 2015. V. 48. № 19. P. 6751–6767.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00895>
21. *Smidsrød O., Guillet J.E.* Study of polymer–solute interactions by gas chromatography // *Macromolecules.* 1969. V. 2. № 3. P. 272–277.
<https://doi.org/10.1021/ma60009a012>
22. *Braun J.M., Guillet J.E.* Study of polymers by inverse gas chromatography. In: *Mechanisms of Polyreactions–Polymer Characterization. Advances in Polymer Science.* Berlin, Heidelberg: Springer, 1976. V. 21. P. 107–145.
https://doi.org/10.1007/3-540-07727-8_5
23. *Yampolskii Yu.P., Durgarjan S.G., Kaliuzhnyi N.E.* Sorption of *n*-alkanes in poly(vinyltrimethylsilane) studied by inverse gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1984. V. 286. P. 97–105.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)99176-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)99176-9)
24. *Yampolskii Yu.P., Kaliuzhnyi N.E., Durgarjan S.G.* Thermodynamics of sorption in glassy poly(vinyltrimethylsilane) // *Macromolecules.* 1986. V. 19. № 3. P. 846–850.
<https://doi.org/10.1021/ma00157a062>
25. *Korolev A.A., Shiryaeva V.E., Popova T.P., Bermeshev M.V., Kanateva A. Yu., Kurganov A.A.* Extrathermodynamic parameters of sorption of light hydrocarbons on stationary phases prepared from tricyclononene polymers // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1533. P. 174–179.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.039>
26. *Подиков М.В., Тепляков В.В., Жмакин В.В., Федотов А.С., Бухтенко О.В., Жданова Т.Н., Хаджиев С.Н., Куркин В.И., Уваров В.И., Голубев К.Б., Николаев С.А., Моисеев И.И.* Способ переработки легких углеводородов в синтез-газ // Патент РФ № 2424974, МПК C01B3/38. Заявл. 13.10.2007; опубл. 27.07.2011. Бюл. № 21–15 с.

27. *Bermeshev M.V., Finkelshtein E. Sh.* Macromolecular design and synthesis of polymers from silicon-containing norbornenes for membrane gas separation // *INEOS OPEN*. 2018. V. 1. № 1. P. 39–54. <https://doi.org/10.32931/io1802r>
28. *Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh.* Synthesis of high molecular weight poly[3-{tris(trimethylsiloxy)silyl}tricyclononenes-7] and their gas permeation properties // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 17. P. 6637–6640. <https://dx.doi.org/10.1021/ma201486d>
29. *Kanateva A., Bermeshev M., Alentiev D., Korolev A., Kurganov A.* Chromatographic method for evaluation of polymeric GC stationary phases ageing using the novel non-cross-linked poly(3-(tributoxysilyl)tricyclononene-7) as the model stationary phase // *Polymers*. 2021. V. 13. № 11. ID 1899. <https://doi.org/10.3390/polym13111899>
30. *Бобылёв В.Н.* Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2003. 24 с.
31. *CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed D.R. Lide*, 85th ed., CRC Press, 2005, 2656 p.