

کاربرد کروماتوگرافی گازی وارون در تحلیل ترمودینامیکی سطوح رنگدانه‌ها و پلیمرها

نرگس طهماسبی^{۱*}، شاهین حافظی بختیاری^۲

۱- استاریار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران، کدپستی: ۶۳۵۱۹

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران، کدپستی: ۶۳۵۱۹

تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۳۰

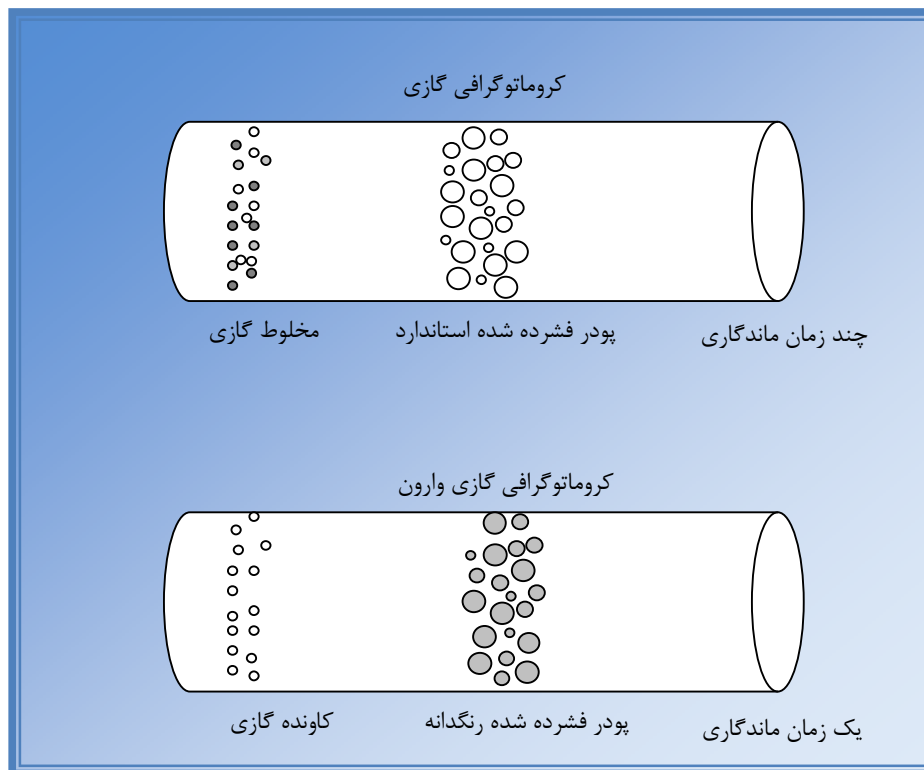
تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۱۴

چکیده

تحلیل سطح رنگدانه‌ها و پلیمرها با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی وارون امکان پذیر است. لذا می‌توان با استفاده از آن، برهم کنش و چسبندگی میان رنگدانه‌ها و پلیمرها را اندازه‌گیری و مورد بررسی قرار داد. این روش بر اساس تعیین زمان ماندگاری حلال‌های آلی قطبی و غیرقطبی از طریق یک ستون پرشده از رنگدانه و یا پلیمر طراحی شده است. در این مقاله، ضمن معرفی نیروهای متقابل میان رنگدانه‌ها و پلیمرها، روش عملی و معادلات لازم برای محاسبه انرژی سطحی رنگدانه‌ها و پلیمرها، انرژی آزاد، آنتروپی و آنتالپی جذب پلیمرها بر روی سطح رنگدانه‌ها و میزان چسبندگی و برهم کنش میان آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین به مشکلات اجرایی و کاربردهای عملی کروماتوگرافی گازی وارون اشاره می‌شود.

واژه‌های کلیدی

کروماتوگرافی گازی وارون، برهم کنش، چسبندگی، انرژی آزاد جذب، رنگدانه و پلیمر.



*Corresponding author: n.tahmassebi@mahshahriau.ac.ir

۱- مقدمه

روش‌های دیگر، استفاده از روش پیشنهادی آنها را با تردید همراه نموده است [۴]. به هر حال اندازه‌گیری کشش سطحی جامدات پودری مانند ذرات رنگدانه با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی وارون^۴ به آسانی امکان پذیر است [۵، ۶].

تفاوت عمده کروماتوگرافی گازی وارون با کروماتوگرافی گازی در تحلیل خواص فاز ساکن است. در کروماتوگرافی گازی، خواص فاز متحرک و تعیین مشخصات آن اهمیت دارد، در حالی که در کروماتوگرافی گازی وارون خواص فاز ساکن یا همان رنگدانه و پلیمر مهم است. در کروماتوگرافی گازی وارون، رنگدانه‌ها و پلیمرها در ستون کروماتوگراف پر و فشرده شده و فاز ساکن را تشکیل می‌دهند. سپس فاز ساکن توسط تزریق حلال‌های آلی قطبی و غیرقطبی با مشخصات معلوم موسوم به کاونده^۵ و با ثبت زمان ماندگاری^۶ (t_r) آنها در دماهای مختلف مورد تحلیل قرار می‌گیرد. کاونده‌ها شامل انواع آلکان‌های خطی هم‌رده و حلال‌های قطبی دارای خاصیت اسیدی و بازی هستند. رنگدانه‌ها مستقیماً بصورت پودر و پلیمرها با روکش دادن بر جدار داخلی ستون و یا سطح ذرات جامد موسوم به حامی^۷، مورد استفاده قرار می‌گیرند. یادآوری می‌شود که آلکان‌های خطی تنها قادر به ایجاد برهم‌کنش‌های غیرقطبی با فاز ساکن هستند، درحالی که کاونده‌های اسیدی و بازی می‌توانند دارای برهم‌کنش‌های قطبی نیز باشند.

۲- تعیین چسبندگی میان رنگدانه و پلیمر

۲-۱- چسبندگی پراکنشی

با استفاده از زمان نهایی ماندگاری آلکان‌های خطی هم‌رده (t_n)، حجم نهایی ماندگاری (V_n) آنها از رابطه‌های ۴ و ۵ محاسبه می‌گردد

$$V_n = J.F.(t_r - t_0) = J.F.t_n \quad (۴)$$

$$J = \frac{3 \left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1 \right]}{2 \left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1 \right]} \quad (۵)$$

که در این رابطه‌ها F نرخ جریان گاز حامل، t_r و t₀ به ترتیب زمان عبور کاونده و هوا از ستون، J ضریب تصحیح افت فشار ناشی از قابلیت تراکم‌پذیری گاز حامل و در نهایت P₀ و P_i به ترتیب فشار مدخل ورودی ستون و فشار محیط است [۵، ۶]. در صورتی که میزان کاونده تزریق شده به ستون کروماتوگراف بسیار کم و ماندگاری آن صرفاً ناشی از جذب شدن بر فاز ساکن باشد، انرژی آزاد جذب هر مول کاونده (ΔG) از رابطه ۶ قابل محاسبه است. رابطه ۷ نیز میان انرژی آزاد جذب هر مول کاونده و کار

برهم‌کنش میان رنگدانه‌ها و زنجیرهای پلیمری پیونده^۱ تاثیر به‌سزایی بر خواص شیمی فیزیکی، رئولوژیکی و مکانیکی پوشش‌نگها و پوشش‌های سطح دارد. این برهم‌کنش‌ها ناشی از خواص سطحی و نیروهای فیزیکی بین مولکولی آنها است که شامل نیروهای پراکنشی^۲، یونی، پیوند هیدروژنی، قطبی و دوقطبی است که براساس قرارداد، به کلیه نیروهای غیرپراکنشی، برهم‌کنش اسید/ باز اطلاق می‌شود. در رابطه ۱ میزان این برهم‌کنش‌ها بصورت چسبندگی میان رنگدانه و زنجیرهای پلیمری پیونده (W_A) نشان داده شده است [۱، ۲].

$$W_A = W_A^d + W_A^{ab} \quad (۱)$$

که در این رابطه W_A^d و W_A^{ab} به ترتیب چسبندگی پراکنشی و اسید/ باز است. چسبندگی پراکنشی بر پایه جزء پراکنشی کشش سطحی پیونده γ_B^d و رنگدانه γ_P^d و با استفاده از رابطه ۲ قابل محاسبه است. این در حالی است که چسبندگی اسید/ باز با استفاده از برهم‌کنش اسید/ باز (I_{BP}) تخمین زده می‌شود (رابطه ۳).

$$W_A^d = 2(\gamma_B^d \cdot \gamma_P^d)^{1/2} \quad (۲)$$

$$I_{BP} = (K_a)_B (K_b)_P + (K_a)_P (K_b)_B - (K_a)_B (K_a)_P - (K_b)_B (K_b)_P \quad (۳)$$

که در این رابطه K_a و K_b با زیرنویس‌های P و B به ترتیب عامل برهم‌کنش اسید و باز لوئیس رنگدانه و پلیمر است. مقدار I_{BP} مثبت نشان دهنده وجود برهم‌کنش قوی میان رنگدانه و پلیمر است [۳].

بر اساس روابط فوق دانستن جزء پراکنشی کشش سطحی و عامل برهم‌کنش اسید و باز لوئیس رنگدانه‌ها و پلیمرها برای محاسبه میزان چسبندگی و برهم‌کنش میان آنها الزامی است. کشش سطحی مایعات در مقایسه با مواد جامد به آسانی و با استفاده از روش‌های مختلفی مانند لوله مویینه، جدایش حلقه و وزن قطره قابل اندازه‌گیری است. البته برای جامدات نیز روش‌هایی از جمله تعیین زاویه تماس مایعات مختلف بر روی آنها وجود دارد. اما استفاده از این روش‌ها برای جامدات پودری به دلیل اندازه کوچک، مساحت سطحی و انحناء زیاد غیرممکن است. اگرچه برخی از پژوهشگران مانند توماس و همکارانش سعی نموده‌اند با اندازه‌گیری زاویه تماس برخی از مایعات بر سطح قرص فشرده شده‌ای از ذرات پودر، مقادیر کشش سطحی آنها را با استفاده از روابط اصلاح شده یانگ و اونز وندت^۳ محاسبه نمایند، اما وجود اصلاحات زیاد، عدم محاسبه خطای تصحیحات انجام شده و نیز عدم مقایسه مقادیر کشش سطحی اندازه‌گیری شده با

⁴ Inverse Gas Chromatography

⁵ Probe

⁶ Retention time

⁷ Support

¹ Binder

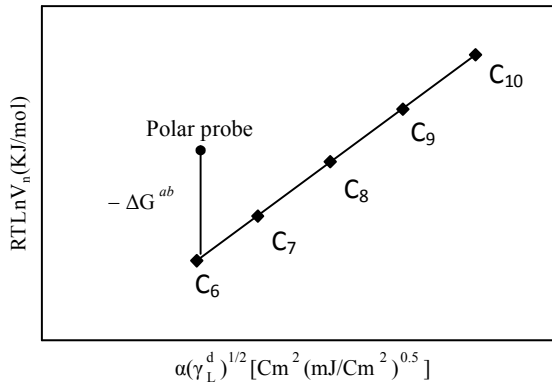
² Dispersion forces

³ Owens Wendt

چسبندگی برقرار است.

۲-۲- برهم کنش اسید/ باز

برای تعیین برهم کنش اسید/ باز میان رنگدانه و پیونده، استفاده از کاونده‌های قطبی الزامی است. در صورت وجود برهم کنش اسید/ باز میان کاونده‌های قطبی و فاز ساکن، حجم نهایی ماندگاری در مقایسه با کاونده‌های آلکانی هم‌رده، مقدار بیشتری خواهد داشت. بر این اساس رابطه ۹ ارتباط میان حجم ماندگاری کاونده‌های قطبی و غیرقطبی دارای مقدار $\alpha(\gamma_L^d)^{1/2}$ یکسان را برقرار می‌سازد.



شکل ۲- روش محاسبه جزء اسید/ باز انرژی آزاد جذب کاونده قطبی بر روی رنگدانه یا پلیمر.

$$RTLn \frac{V_n}{V_{n}^{ref}} = -\Delta G^{ab} \quad (9)$$

در این رابطه V_n و V_n^{ref} به ترتیب حجم نهایی ماندگاری آلکان خطی و کاونده قطبی و ΔG^{ab} جزء اسید/ باز انرژی آزاد جذب کاونده قطبی بر روی رنگدانه یا پلیمر است. روش عملی بدست آوردن ΔG^{ab} در شکل ۲ نشان داده شده است.

در صورت انجام آزمایش در بازه دمایی مناسب، رابطه ۱۰ میان انرژی، آنتالپی و آنتروپی جذب ناشی از برهم کنش‌های اسید/ باز برقرار است. لذا با ترسیم $\Delta G^{ab}/T$ در برابر $1/T$ میزان آنتالپی و آنتروپی برهم کنش اسید/ باز از شیب و عرض از مبدا خط حاصل بدست می‌آید.

$$\Delta G^{ab} = \Delta H^{ab} - T\Delta S^{ab} \quad (10)$$

در صورت مشخص بودن مقادیر اصلاح شده عدد اسیدی AN^* و بازی DN کاونده‌های قطبی تزریق شده به ستون کروماتوگراف، عوامل برهم کنش اسید و باز لوئیس رنگدانه یا پلیمر از ترسیم $\frac{\Delta H^{ab}}{AN^*}$ در برابر $\frac{DN}{AN^*}$ و با استفاده از معادله ۱۱ بدست می‌آیند. در جدول ۲ انواع کاونده‌های قطبی متداول به همراه مشخصات آنها ارائه شده است.

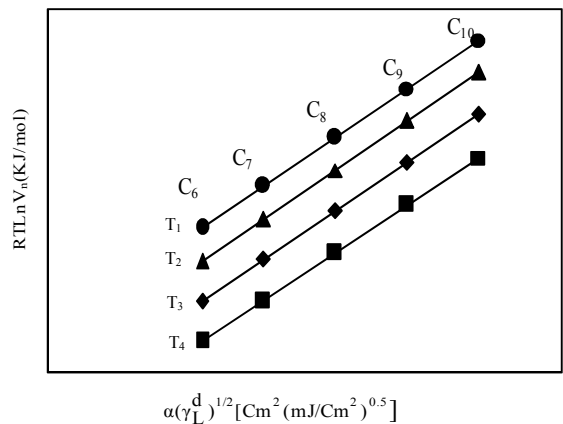
$$\Delta G = -RTLnV_n + C \quad (6)$$

$$-\Delta G = \alpha.N.W_A \quad (7)$$

که در این رابطه R ثابت گازها، T دمای مطلق ستون، N عدد آوگادرو، α سطح مقطع مولکول کاونده و C مقداری ثابت است. با استفاده از حجم نهایی ماندگاری (V_n) و انرژی سطحی پراکنشی آلکان‌های خطی هم‌رده، جزء پراکنشی کشش سطحی فاز ساکن (γ_p^d) شامل رنگدانه یا پلیمر، از رابطه ۸ قابل محاسبه است.

$$RTLnV_n = 2\alpha N(\gamma_L^d)^{1/2}(\gamma_p^d)^{1/2} + C \quad (8)$$

در این رابطه γ_L^d جزء پراکنشی انرژی سطحی آلکان‌های خطی هم‌رده در حالت مایع است. بر اساس شکل ۱، با ترسیم تغییرات $RTLnV_n$ در برابر $\alpha(\gamma_L^d)^{1/2}$ ، جزء پراکنشی کشش سطحی رنگدانه یا پلیمر از شیب خط حاصل، یعنی $2N(\gamma_p^d)^{1/2}$ محاسبه می‌شود.



شکل ۱- روش محاسبه جزء پراکنشی کشش سطحی رنگدانه‌ها و پلیمرها در دماهای مختلف.

در جدول ۱ انواع کاونده‌های غیرقطبی متداول همراه با مشخصات آنها جهت تعیین جزء پراکنشی کشش سطحی رنگدانه‌ها و پلیمرها ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات انواع کاونده‌های غیرقطبی.

کاونده غیرقطبی	γ_L^d (mJ/m ²)	α (Å ²)
پنتان نرمال	۱۶/۰	۴۶/۱
هگزان نرمال	۱۸/۴	۵۱/۵
هپتان نرمال	۲۰/۳	۵۷/۰
اکتان نرمال	۲۱/۳	۶۲/۸

استحکام کششی پوشش‌های اکریلیک / ملامین حاوی غلظت‌های حجمی مختلف از رنگدانه‌های آلی و معدنی با آمایش‌های سطحی^۲ متفاوت از داده‌های کروماتوگرافی گازی وارون استفاده نمودند. آنها دریافتند که میزان برهم‌کنش و چسبندگی میان ذرات و زنجیره‌های پلیمری پیونده، عامل کنترل کننده عملکرد پوشش‌ها تحت تنش مکانیکی است و در صورت وجود برهم‌کنش مناسب، بخشی از تنش به ذرات رنگدانه منتقل و تلف می‌شود که افزایش استحکام کششی پوشش را در پی دارد. در حالت برهم‌کنش ضعیف، حجم پر شده توسط ذرات رنگدانه مانند فضای خالی عمل کرده و موجب کاهش سطح مقطع تحمل کننده نیرو^۳ و در نتیجه کاهش استحکام کششی پوشش می‌شود [۱].

۵- نتیجه‌گیری

برهم‌کنش میان رنگدانه و زنجیره‌های پلیمری پیونده نقش مهم و تعیین‌کننده‌ای در خواص پوشش‌نگ‌ها و پوشش‌های سطح دارد. این برهم‌کنش‌ها ناشی از نیروهای بین مولکولی میان آنها است. کروماتوگرافی گازی وارون یک روش عملی مناسب برای ارزیابی و تخمین برهم‌کنش میان رنگدانه و زنجیره‌های پیونده است. این روش بر پایه تعیین زمان ماندگاری مولکول‌های کونده عبوری از ستون پر شده از رنگدانه یا پلیمر بنا نهاده شده است و توسط آن می‌توان انرژی سطحی، انرژی آزاد، آنتالپی و آنتروپی جذب زنجیره‌های پلیمر بر سطح رنگدانه‌ها و نیز کار چسبندگی میان آنها را تخمین زد. همچنین کروماتوگرافی گازی وارون روش معمول و توانمند برای ارزیابی برهم‌کنش اسید/ باز است که با استفاده از آن می‌توان انرژی و توزیع مکان‌های پرنرژی سطح رنگدانه‌ها و پلیمرها و نیز برهم‌کنش ترمودینامیکی میان آنها را ارزیابی نمود. دانستن این داده‌ها می‌تواند بطور گسترده در تحلیل و ارزیابی نتایج آزمایش‌های پایداری پراکنه‌ها، رفتار رئولوژیکی پوشش‌نگ‌ها و خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌ها مورد استفاده قرار گیرد. به‌علاوه داده‌های حاصل از کروماتوگرافی وارون می‌تواند در اصلاح و بهینه‌سازی روش‌های آمایش سطحی رنگدانه‌ها به‌کار گرفته شود.

۶- مراجع

1. D. Hosseinpour, J. T. Guthrie, J. Berg, "Effect of the pigment-polymer interfacial interactions on the mechanical performance of automotive topcoat layers", J. Appl. Polym. Sci., 101, 2261-2268, 2006.
2. U. Panzert, H. P. Schreiber, "On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography", Macromol., 25, 3633-3637, 1992.
3. A. Ziani, R. Xu, H. P. Schreiber, T. Kobayashi, "Inverse gas chromatography surface properties and interactions among components of paint formulations", J. Coat. Tech., 71(893), 53-60, 1999.
4. B. C. Lim, N. L. Thomas, I. Sutherland, "Surface energy measurements of coated titanium dioxide pigment", Prog. Org. Coat., 62, 123-128, 2008.
5. C. R. Hegedus, I. L. Kamel, "A review of inverse gas

$$\frac{\Delta H^{ab}}{AN^*} = K_a \left(\frac{DN}{AN^*} \right) + K_b \quad (11)$$

جدول ۲- مشخصات انواع کونده‌های قطبی.

کونده قطبی	DN	AN*	γ_L^d (mJ/m ²)	α (A°)
کلروفرم	۰/۰	۵/۴	۲۵	۴۴
استن	۱۷/۰	۲/۵	۱۶/۵	۴۲/۵
اتیل استات	۱۷/۱	۱/۵	۱۹/۶	۴۸/۰
تتراهیدروفوران	۲۰/۰	۰/۵	۲۲/۵	۴۵/۰
دی اتیل اتر	۱۹/۲	۱/۴	۱۵/۰	۴۷/۰

۳- مشکلات اجرایی کروماتوگرافی گازی وارون

با وجود سادگی روش کروماتوگرافی گازی وارون، برای بدست آوردن داده‌های تکرارپذیر و کاهش خطا، توجه به مواردی مانند نرخ گاز حامل، میزان افت فشار در طول ستون و وزن فاز ساکن الزامی است. همچنین چگونگی پرکردن و فشردگی فاز ساکن در ستون، دارای اهمیت ویژه‌ای است، بطوری که فشردگی زیاد و یا کم به ترتیب می‌تواند موجب افت فشار قابل ملاحظه در ستون و ناپایداری آن و یا ایجاد داده‌های غیرمنطقی گردد. به‌علاوه برای حفظ و ثابت نگه‌داشتن ویژگی‌های جذب، لازم است بازه دمایی انتخاب شده برای پلیمرها کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای آنها باشد [۵، ۶]. بهر حال مهم‌ترین مشکل اجرایی کروماتوگرافی گازی وارون، محاسبه سطح مقطع مولکول‌های کونده‌ها است. اگرچه محاسبه این مساحت ساده به نظر می‌رسد، اما تغییرات آن در اثر جذب شدن مولکول‌های کونده بر سطح فاز ساکن می‌تواند خطای قابل ملاحظه‌ای را وارد محاسبات نماید. این خطا در غلظت‌های اندک کونده که منجر به حداقل شدن فاصله سطح فاز ساکن و مولکول کونده می‌شود، مشهودتر است. به‌علاوه به دلیل انجام آزمایش کروماتوگرافی گازی وارون در دماهای متفاوت، احتمال تغییرات ابعاد مولکول کونده در اثر دما وجود دارد [۵، ۶].

۴- کاربردهای کروماتوگرافی گازی وارون

داده‌های حاصل از کروماتوگرافی گازی وارون توسط پژوهشگران بسیاری برای تحلیل و ارزیابی رفتار رئولوژیکی پوشش‌نگ‌ها و پایداری پراکنه‌های آنها و نیز خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. برای مثال برخی از پژوهشگران با استفاده از داده‌های کروماتوگرافی گازی وارون توانسته‌اند بازه مناسب برهم‌کنش میان رزین‌ها و رنگدانه را برای تامین پایداری طولانی مدت پراکنه‌های آنها و آسانی اعمال پوشش‌نگ‌های حاصل تعیین نمایند. آنها همچنین توانسته‌اند ضخامت و پیکربندی^۱ زنجیره‌های پلیمری جذب شده بر سطح رنگدانه‌ها را پیش بینی و به‌صورت تابع پیچیده‌ای از میزان برهم‌کنش اسید/ باز میان پلیمر و سطح رنگدانه بیان نمایند. به‌علاوه آنها نتیجه گرفته‌اند که میزان برهم‌کنش اسید/ باز می‌تواند برای ارزیابی پایداری پراکنه‌ها مورد استفاده قرار گیرد [۷-۹]. گاتری و همکارانش نیز برای بررسی و تفسیر رفتار تنش کرنش و میزان

² Surface treatment

³ Load Bearing cross-sectional area

¹ Configuration

- chromatography, theory used in the thermodynamic analysis of pigment and polymer surface", J. Coat. Tech., 65(820), 23-30, **1993**.
6. C. R. Hegedus, I. L. Kamel, "Thermodynamic analysis of pigment and polymer surfaces using inverse gas chromatography", Coat. Tech., 65(820), 31-43, **1993**.
 7. J. Lara, H. P. Schreiber, "Specific interactions and the rheology of pigmented polymer solutions", J. Polym. Sci.: Part B. Polym. Phys., 34, 1733-1740, **1996**.
 8. P. Mukhopadhyay, L. Desbaumes, H. P. Schreiber, A. M. Hor, G. Dipaola-Baranyi, "Component interactions and the stability of some pigment/polymer dispersions", J. Appl. Polym. Sci., 67, 245-253, **1998**.
 9. R. Xu, H. P. Schreiber, T. Kobayashi, "Aspects of interactions in complex polymer coating formulations", J. Appl. Polym. Sci., 77, 1378-1386, **2000**.