

**ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.

Методом газовой хроматографии определены температуры стеклования и термодинамические параметры (теплота смешения и параметр термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса χ) для полистирола и полиметилметакрилата на подложках с разной поверхностной энергией (стекло и тefлон) и в зависимости от толщины нанесенной пленки. Показано, что при применении газовой хроматографии для исследования полимеров необходимо учитывать как природу самой подложки, так и толщину нанесенной пленки. Установлено, что свойства пленок, нанесенных на твердую подложку, зависят от природы подложки и изменяются немонотонно с изменением толщины пленки.

В [1] было впервые указано на возможность изучения как фазовых переходов, так и оценки кристалличности полимеров хроматографическим методом, т. е. реализовано предсказанное Мартином [2] неаналитическое применение газовой хроматографии. Дальнейшее развитие метод газовой хроматографии для исследования полимеров получил в работах Гиллета с сотр. [3]. Было показано, что этим методом можно определить T_c и T_{pl} , степень кристалличности, а также изучать термодинамические параметры, такие, как параметр термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса χ и теплоту смешения.

В ряде наших предыдущих работ было установлено влияние границы раздела полимера с твердым телом на ряд свойств граничных слоев, в том числе термодинамических (температуру переходов, теплоемкостей и др.). В развитие этих исследований в настоящей работе впервые применен метод газовой хроматографии для изучения влияния толщины слоя неподвижной фазы и природы подложки на температурные переходы в аморфных полимерах, а также на некоторые термодинамические параметры, определяемые этим методом.

Экспериментальная часть

Для исследования полимеров методом газовой хроматографии применяли обычную хроматографическую аппаратуру. Хроматографическую колонку набивали твердым носителем, на который из раствора или расплава наносили тонкий слой исследуемого полимера. Удерживание молекул сорбата зависит от распределения их между стационарной и подвижной фазой. Это распределение зависит только от давления насыщенного пара сорбата при температуре колонки и от способности стационарной фазы сорбировать малые молекулы. В случае полимерной неподвижной фазы можно принять два механизма сорбции малых молекул: абсорбция в полимерную фазу и адсорбция на поверхности полимера. В первом случае удерживаемый объем V_R прямо пропорционален количеству полимера на подложке, а во втором – площади поверхности. В случае преимущественной абсорбции малых молекул теория газожидкостной хроматографии может быть применена для расчета термодинамических параметров.

Поскольку вопросы применения газовой хроматографии для исследования полимеров в отечественной литературе освещены мало [4], остановимся на них более подробно.

Теория ГЖХ связывает коэффициент активности при бесконечном разбавлении сорбата γ_1^∞ с абсолютным удельным удерживаемым объемом V_g^0

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273 \cdot R}{V_g^0 p_1^0 M_2} - \frac{p_1^0}{RT} (B_2 - V_1^0); \quad V_g^0 = \frac{273 \cdot V_R}{g \cdot T}, \quad (1)$$

где M_2 – молекулярный вес неподвижной фазы, p_1^0 – давление насыщенного пара и V_1^0 – мольный объем сорбата при T , $^{\circ}\text{K}$ колонки, B_2 – второй вириальный коэффициент сорбата, g – вес стационарной фазы. По величине $\ln \gamma_1^\infty$ в принципе можно определить такие термодинамические величины, как избыточная парциальная мольная свободная энергия смешения

$$\Delta G_m = RT \ln \gamma_1^\infty, \quad (2)$$

избыточная мольная энталпия смешения

$$\overline{\Delta H_m} = R \frac{\partial}{\partial (1/T)} \ln \gamma_1^\infty \quad (3)$$

и избыточная мольная энтропия смешения

$$\overline{\Delta S_m} = \frac{\overline{\Delta H_m} - \overline{\Delta G_m}}{T} \quad (4)$$

Однако в уравнение (1) входит M_2 и в случае полимерной неподвижной фазы это вызывает некоторую неопределенность, так как не очевидно, что $\ln \gamma_1^\infty$, характеризующий взаимодействие полимер – растворитель, должен зависеть от молекулярного веса (так как при $M_2 \rightarrow \infty$, $\ln \gamma_1^\infty \rightarrow -\infty$). Кроме того, $\gamma_1 = a_1/x_1$ (a_1 – активность сорбата, x_1 – его мольная доля) и при $M_2 \rightarrow \infty$ x_1 становится неудобной переменной. Поэтому в термодинамике растворов полимеров используют либо объемные ϕ , либо весовые w доли. Авторы работы [5] использовали весовую долю сорбата w_1 и получили

$$\ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty = \ln \frac{273 \cdot R}{V_g^0 \cdot p_1^0 \cdot M_1} - \frac{p_1^0}{RT} (B - V_1^0), \quad (5)$$

где M_1 – молекулярный вес сорбата. Тогда влияние молекулярного веса (и полидисперсности), если оно есть, будет определяться через измеряемый V_g^0 .

В статистических теориях термодинамики растворов полимеров активность записывается в виде

$$\ln a_1 = (\ln a_1)_k + (\ln a_1)_n = \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \phi_2 \right) \right] + \chi \phi_2^2, \quad (6)$$

где $(\ln a_1)_k$ – вклад комбинаторной (или конфигурационной) энтропии, $(\ln a_1)_n$ – вклад некомбинаторной (или термической) свободной энергии смешения, $\phi_1 = w_1 v_1 / (w_1 v_1 + w_2 v_2)$, v_1 и v_2 – удельные объемы сорбата и полимера соответственно, w_1 и w_2 – их весовые доли, $r = \frac{(V_2^0)_n}{V_1^0} = \frac{(\bar{M}_2) v_2}{V_1^0}$. Так как соотношение между ϕ_1 и ϕ_2

меняется с температурой из-за разной величины коэффициентов термического расширения сорбата и полимера, в выражении $(\ln a_1)_k$ оба члена должны зависеть от температуры. χ является параметром свободной энергии и, как показывают современные теории растворов полимеров, зависит от температуры и концентрации полимера, а также от оценки $(\ln a_1)_k$.

Для случая $\phi_2 \rightarrow 1$

$$\ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty = \ln v_1/v_2 + \left(1 - \frac{V_1^0}{\bar{M}_2 v_2} \right) + \chi \quad (7)$$

и

$$\chi = \ln \frac{273 \cdot R \cdot v_2}{V_g^0 \cdot p_1^0 \cdot V_1^0} - \left(1 - \frac{V_1^0}{\bar{M}_2 v_2} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B - V_1^0) \quad (8)$$

Используя предположение Флори с сотр. [6] о том, что лучшие приближения для оценки χ получаются при замене объемных долей «сегментными» долями

$$\phi_1^* = \frac{w_1 v_1^*}{w_1 v_1^* + w_2 v_2^*},$$

получают следующее выражение для χ :

$$\chi^* = \ln \frac{273 R \cdot v_2^*}{V_g^0 \cdot p_1^0 \cdot V_1^*} - \left(1 - \frac{V_1^*}{\bar{M}_2 v_2^*} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B - V_1^*) \quad (9)$$

Здесь v^* представляют собой так называемые «ядерные» объемы и соответствуют удельным объемам гипотетической жидкости при 0°K . При такой замене комбинаторная энтропия не будет зависеть от температуры. В настоящее время теории пока не позволяют решить какое из уравнений, использующих две оценки комбинаторной энтропии, дает более верное значение χ . Кроме того, необходимо и больше экспериментальных данных, полученных разными методами.

Из уравнения (5) определяется парциальная мольная теплота смешения

$$\Delta h_1^\infty = h_1^\infty - h_1^0 = R \frac{\partial}{\partial (1/T)} \left[-\ln V_g^0 \cdot p_1^0 - \frac{p_1^0}{RT} (B - V_1^0) \right] \quad (10)$$

Определение T_c или $T_{\text{пл}}$ полимера основано на том, что при этих температурах происходит излом прямой зависимости $\lg V_g^0 = f(1/T)$. Для наглядности рассмотрим обобщенную кривую зависимости $\lg V_g^0 = f(1/T)$ для полукристаллического полимера (рис. 1).

В температурной области AB полимер находится ниже его T_c и проникновение малых молекул в твердую полимерную фазу практически исключается (обычно в качестве сорбата выбирают нерастворитель для полимера). В области BC молекулы сорбата уже начинают проникать в полимерную фазу, но степень их проникновения настолько мала, что они не проникают через всю полимерную пленку за время ввода пробы. В области CD имеет место равновесная абсорбция малых молекул в аморфную фазу полимера. В области DF полимер начинает плавиться. Так как ма-

льные молекулы не проникают в кристаллические области полимера, эта часть кривой может быть использована для получения информации о степени кристалличности в ходе плавления. Область FG соответствует полностью расплавленному полимеру. Экстраполируя прямолинейную часть этой кривой на низкие температуры, получаем прямую для полностью аморфного полимера во всей температурной области. Степень кристалличности W , например в точке D , рассчитывается по формуле

$$W = \left[1 - \frac{V_g^0(D)}{V_g^0(E)} \right] \cdot 100 \quad (11)$$

В качестве объектов исследования использовали ПС и ПММА, нанесенные на стеклянные шарики и тефлоновую крошку, из раствора в миленхлориде. Толщины пленок на стекле изменили от 340 до 2260 нм. В качестве сорбатов были взяты: для ПС – бензол, толуол, метанол и гептан; для ПММА – *m*-ксилол и циклогексанон. Газ-носитель – азот. Использовали две последовательно соединенные колонки из нержавеющей стали диаметром 6 и длиной 850 мм, каждая. Все измерения выполнены при бесконечном разбавлении сорбата. Использовали хроматограф типа «Хром-2» с воздушным терmostатом и пламенно-ионизационным детектором.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 2, зависимость $\lg V_g^0$ от $1/T$ имеет излом. Как было сказано выше, точка B прямой $\lg V_g^0 = f(1/T)$ соответствует T_c . В области AB имеет место преимущественно адсорбция малых молекул на поверхности полимера, находящегося в стеклообразном состоянии. Выше T_c по мере повышения температуры увеличивается число «доступных» мест для малых молекул, однако вплоть до точки C они все же не проникают через всю полимерную пленку за время ввода пробы. И лишь в области CD имеет место равновесная адсорбция малых молекул аморфным полимером. Из рис. 2 видно, что T_c , определенная таким образом, не зависит от толщины пленки в данном диапазоне толщин (340–2260 нм). В то же время T_c для пленок, нанесенных на стекло и тефлон, имеет разное значение. Эти данные несколько необычны. В самом деле, явно видно влияние подложки на T_c (80° для стекла и 82° для тефлона). Следовательно, метод чувствует влияние подложки T_c . Однако изменение толщины пленки не оказывается на T_c , определяемой этим методом. Имеется достаточное количество работ, в которых показано, что с уменьшением толщины пленки на подложке T_c увеличивается [7]. Это повышение связывается с ограничением подвижности макромолекул на подложке. Оцениваемая толщина такого связанного с подложкой слоя обычно принимается равной ~500 Å. Следует, однако, заметить, что это смещение T_c было обнаружено методами, которые основываются в основном на изменении подвижности макромолекул (например, калориметрия, максимум диэлектрических потерь и др.). В данном же случае оценка T_c основана на изменении сорбируемости малых молекул на полимерной пленке при расстекловывании полимера. Но так как при данных толщинах помимо адсорбционного (связанного с подложкой) слоя имеется и не связанный с подложкой верхний слой, а при T_c молекулы диффундируют за время ввода пробы на незначительную глубину, излом на кривой $\lg V_g^0 = f(1/T)$ будет в основном определяться структурой этого верхнего слоя. Возможно, если бы толщина пленки была примерно равна адсорбционному слою, излом приходился бы на более высокую температуру. Следует отметить, что образование адсорбционного слоя все же оказывает значительное влияние на структуру верхнего слоя. Действительно, на стекле T_c выше, чем на тефлоне, где возможность образования такого адсорбционного слоя значительно меньше.

Температура второго излома зависимости $\lg V_g^0 = f(1/T)$, соответствующего переходу к равновесной адсорбции, уменьшается с толщиной пленки, что и следовало ожидать, так как диффузия малых молекул через всю полимерную пленку за время ввода пробы (процесс изотермический) достигается раньше, чем меньше толщина пленки.

Несколько иная ситуация наблюдается при изменении удерживаемого объема с толщиной пленки при T_c . Как видно из рис. 3, зависимость V_g от толщины пленки при T_c проходит через максимум для стекла и практически не изменяется для тефлона. Некоторое падение V_g в области малых толщин, возможно, обусловлено неравномерным покрытием тефлоновой подложки из-за очень слабого взаимодействия

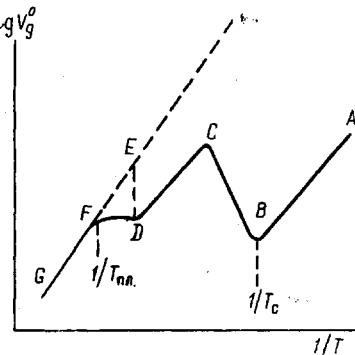


Рис. 1. Обобщенная кривая зависимости $\lg V_g^0$ от $1/T$ для полу-кристаллического полимера

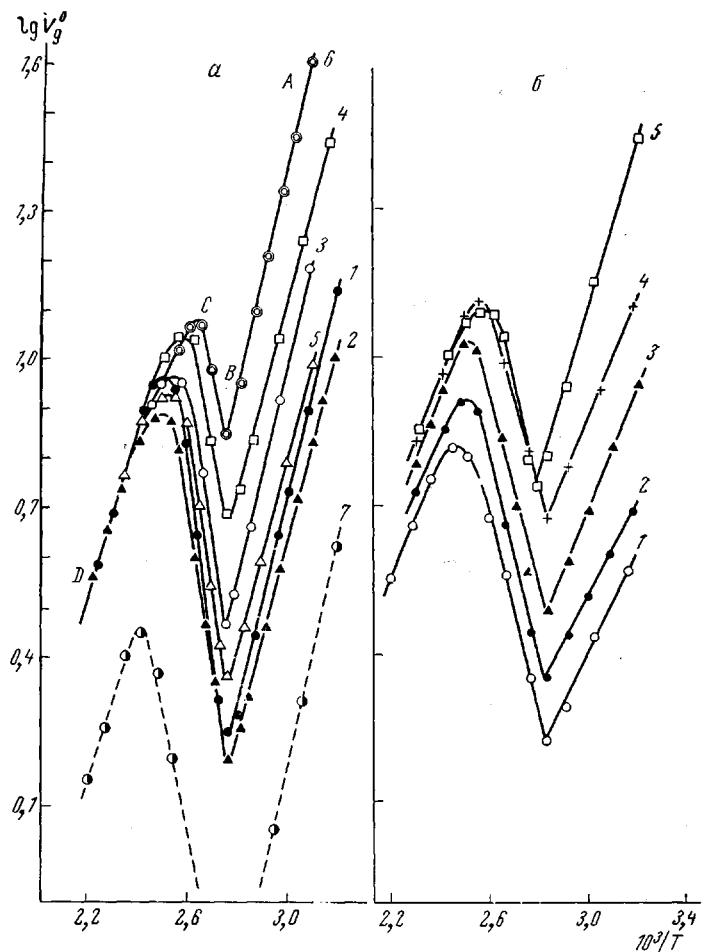


Рис. 2. Зависимость $\lg V_g^\circ$ от $1/T$ для ПС на стекле (а) и тefлоне (б) для разных толщин пленок, g/m^2 :
 а: 1 — 2,545; 2 — 2,06; 3 — 1,57; 4 — 0,98; 5 — 0,555; 6 — 0,38; 7 — 0,9;
 б: 1 — 2,03; 2 — 1,48; 3 — 1,05; 4 — 0,59; 5 — 0,398

Подложки: сплошная линия — бензоль, пунктир — гентан

с ней. Такое изменение V_R с толщиной пленки на стекле, возможно, обусловлено наличием связанного с подложкой граничного слоя и его влиянием на разрыхленный верхний слой. Для объяснения этих фактов рассмотрим следующую схему. Представим, что полимерная пленка на подложке состоит из трех слоев: первый, связанный с подложкой и более жесткий из-за уменьшения набора конформаций в результате взаимодействия с подложкой, второй — разрыхленный слой и обычная поверхностная пленка. При изменении толщины пленки будет изменяться соотношение между этими слоями, что и может оказать влияние на V_R . Кроме того, не исключено, что структура верхнего разрыхленного слоя будет изменяться по мере уменьшения толщины пленки [8]. При этом доля разрыхленного слоя увеличивается, диффузия малых молекул растет, что приводит к увеличению доли абсорбированных молекул и, следовательно, к увеличению V_R . Дальнейшее уменьшение толщины пленки приводит к уменьшению толщины этого разрыхленного слоя в общей толщине пленки, если принять, что толщина связанного с подложкой слоя остается постоянной. И так как вклад абсорбции малых молекул будет теперь обусловлен в основном разрыхленным слоем, наблюдается падение V_R . В случае же тefлоновой подложки образование такого адсорбционного слоя маловероятно, и поэтому вплоть до самых малых толщин, где уже, возможно, сказывается неравномерность покрытия, V_R не меняется с толщиной (рис. 3). Отметим, что при T_c мы пренебрегаем вкладом адсорбции на границе полимер — подложка, так как проникновение малых молекул через всю полимерную пленку в данном случае практически отсутствует (полимер аморфный и наличие отрицательного наклона на зависимости $\lg V_g^\circ = f(1/T)$ выше T_c , а не просто излом, является этому подтверждением). Это тем более справедливо, что даже при температурах, где имеет место равновесная абсорбция, этот вклад ничтожен. Подтверждением является то, что ве-

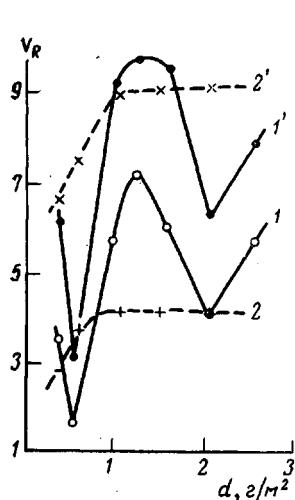


Рис. 3.

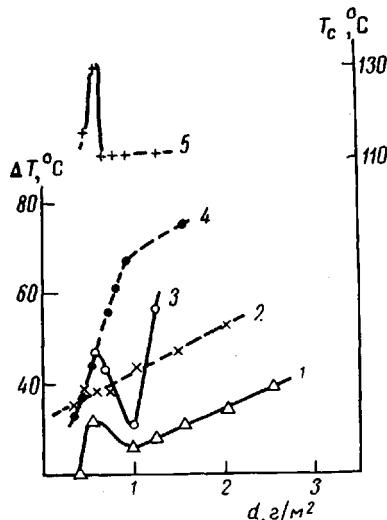


Рис. 4.

Рис. 3. Зависимость V_R от толщины пленки (d) для ПС на стекле (1, 1') и тефлоне (2, 2') для бензола (1, 2) и толуола (1', 2') при температуре стеклования

Рис. 4. Зависимость разности температур начала равновесной адсорбции и стеклования от толщины пленки для ПС (1, 2) и ПММА (3, 4) на стекле (1, 3) и тефлоне (2, 4) и температуры стеклования ПС на стекле (5)

личины V_g^o в этой области одинаковы для подложек с разной адсорбционной активностью (стекло и тефлон) [9].

Некоторые особенности наблюдаются и в характере изменения температуры перехода к равновесной адсорбции. Как видно из рис. 4, разность между температурой этого перехода и T_g для пленок на тефлоне линейно уменьшается, что вполне объяснимо. Действительно, так как измерения ведутся в изотермических условиях, то чем меньше толщина пленки, тем при меньших температурах достигается равновесная адсорбция за время ввода пробы. Для пленок же на стекле эта разность температур носит экстремальный характер. По-видимому, это связано с образованием адсорбционного слоя на подложке, который и оказывает влияние на адсорбцию в той области толщин, где его величина соизмерима с толщиной верхнего

Теплота смешения Δh_1^∞ и параметр χ для ПС

T, °C	Растворитель	χ рассчитанный по уравнениям		Δh_1^∞ , ккал/моль
		(8)	(9)	
143	Гептан	1,87	2,0	0,063
		1,81	2,0	
		1,78	2,0	
		1,01	1,11	
162	Бензол	1,015	1,14	-0,54
		1,02	1,17	
		1,11	1,20	
		1,10	1,215	
182	Толуол	1,09	1,23	-0,20
143				

разрежленного слоя. Действительно, максимум разности температур приходится на ту область толщин, где начинается падение V_R из-за увеличения доли связанныго с подложкой слоя. Дальнейшее падение разности температур обусловлено, вероятно, просто уменьшением толщины пленки.

Рассмотрение данных, полученных для ПММА на стекле и тефлоне, показывает практически то же поведение V_R от толщины пленки, что и для ПС (рис. 5). Однако здесь наблюдается экстремальная зависимость V_R от толщины пленки также и на тефлоне, объяснить которую трудно. Возможно, здесь имеется некоторое взаи-

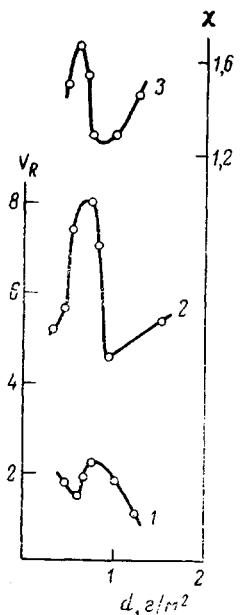


Рис. 5. Зависимость V_g от толщины пленки для ПММА при T_c на стекле (1) и тefлоне (2) и параметра χ при 182° на стекле (3) (сорбат-м-ксиол)

гой стороны, эти данные показывают, что метод газовой хроматографии может быть успешно применен для аналогичных исследований.

В заключение авторы пользуются случаем принести искреннюю благодарность проф. Гиллету из Торонтоского университета (Канада) за инициирование данной работы и полезные советы при ее постановке.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Алишоев, В. Г. Березкин, Ю. В. Мельникова, Ж. физ. химии, 39, 200, 1965.
2. A. J. P. Martin, Analyst, 81, 52, 1956.
3. O. Smidsrod, J. E. Guillet, Macromolecules, 2, 272, 1969; A. Lovoie, J. E. Guillet, Macromolecules, 2, 443, 1969; J. E. Guillet, A. N. Stein, Macromolecules, 3, 102, 1970.
4. В. Г. Березкин, В. Р. Алишоев, И. Б. Немировская, Применение газовой хроматографии в химии полимеров, «Наука», 1972.
5. D. D. Patterson, Y. B. Tewary, H. P. Schreiber, J. E. Guillet, Macromolecules, 4, 356, 1971.
6. B. E. Eichinger, R. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 64, 2035, 1968.
7. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 158.
8. Ю. С. Липатов, Т. М. Тодосийчук, Ф. Г. Фабуляк, Л. М. Сергеева, Докл. АН СССР, 205, 888, 1972.
9. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. «Наука», 1970, стр. 36.