

УДК 541.64:536.7:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИКУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов

Для исследования термодинамики взаимодействия полимер — растворитель ряда наполненных систем применен метод газовой хроматографии. Показано, что введение наполнителя в полимерную пленку приводит к ее разрыхлению, обусловленному образованием адсорбционного слоя на границе раздела полимер — наполнитель. Установлено, что влияние наполнителя распространяется на значительную глубину полимерной пленки.

Известно, что введение наполнителя в полимер приводит к образованию граничного слоя, свойства которого отличны от свойств полимера в массе. В ряде работ было показано, что введение наполнителя приводит к повышению температуры стеклования аморфных полимеров, уменьшению степени кристалличности кристаллизующихся полимеров и т. д. [1, 2]. Эти факты связываются с ограничением подвижности на границе раздела полимер — наполнитель, что приводит к уменьшению набора конформаций макромолекул в граничном слое и, следовательно, к изменению их упаковки. Ранее нами было показано, что образование адсорбционного слоя на твердой подложке, приводящее к разрыхлению граничного слоя, оказывает существенное влияние и на термодинамические параметры взаимодействия полимер — растворитель и их зависимость от толщины нанесенной на твердую подложку пленки [3]. Введение наполнителя и увеличение его концентрации эквивалентно уменьшению толщины пленки. Поэтому применение газовой хроматографии к таким наполненным системам может дать некоторые сведения о свойствах граничных слоев и их влиянии на свойства полимера в целом. С этой целью нами был исследован ряд наполненных полимерных пленок, нанесенных на твердую подложку, в частности определены избыточные термодинамические функции смешения полимер — растворитель для этих наполненных систем в широком диапазоне концентраций наполнителя.

В качестве объектов исследования использовали полистирол (ПС) с $M=192\,000$, полиизобутенгликольадипинат (ПЭГА) с $M=2000$ и полиэтиленгликоль (ПЭГ) с $M=6000$, наполненные кварцевой мукою. Образцы приготавливали следующим образом. В раствор полимера в метиленхлориде добавляли определенное количество кварцевой муки. В полученную таким образом взвесь полимера с наполнителем при непрерывном перемешивании добавляли взвешенное количество стеклянных шариков диаметром 0,3–0,5 мм. Испаряя растворитель, получали наполненные пленки, нанесенные на стеклянные шарики, которыми загружали хроматографическую колонку диаметром 6 мм и высотой 850 мм. Измерение удерживаемого объема V_g проводили на хроматографе «Хром-2» с воздушным термостатом и ионизационно-пламенным детектором. Газ-носитель — азот, сорбаты — гептан, толуол и метанол. Все измерения выполняли с экстраполяцией на нулевое разбавление сорбата.

Как видно из рис. 1, а, температуры стеклования исходной и наполненной пленок ПС практически одинаковы, если пленка приготовлена из

раствора и высушена при комнатной температуре. При этом плотность наполненных пленок меньше во всей области температур (V_g для наполненной пленки выше, чем для ненаполненной). Аналогичное поведение характерно и для пленок ПЭГА (рис. 1, б). В случае пленок из ПЭГ введение даже 30% наполнителя не приводит к изменению плотности пленки

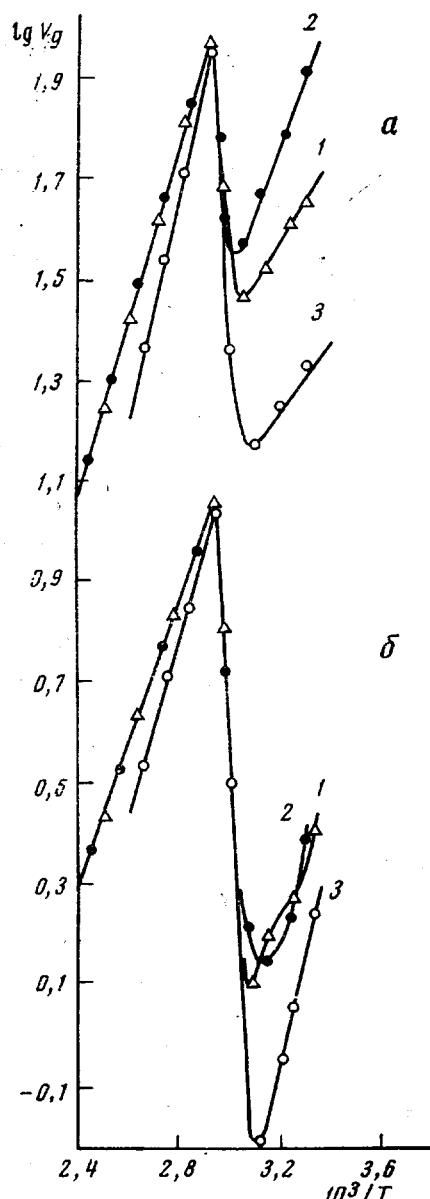
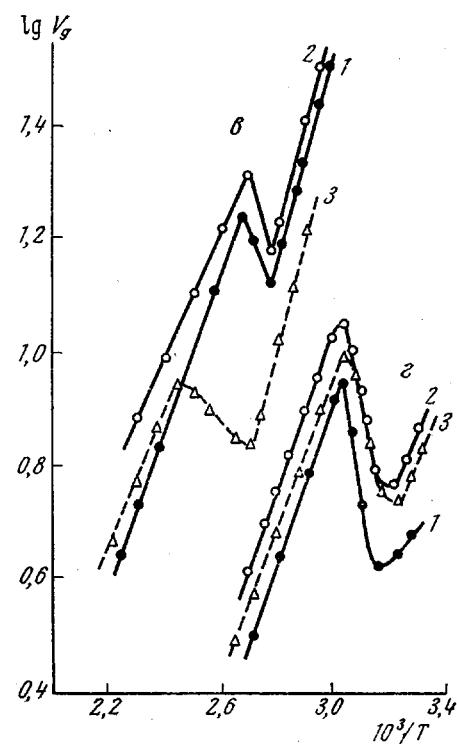


Рис. 1. Зависимость $\lg V_g$ от $1/T$ для ненаполненных (1), наполненных неотожженных (2) и наполненных отожженных пленок (3) ПС (а); ПЭГА (б) и ПЭГ (в, г). Сорбаты: толуол (а), гептан (б, г) и метанол (в)



при температурах выше температуры плавления ПЭГ (рис. 1, в, г). Однако ниже температуры плавления ПЭГ V_g метанола, специфически взаимодействующего с концевыми группами этого олигомера, больше для наполненных пленок. Этот факт кажется на первый взгляд несколько необычным, так как V_g гептана, специфически не взаимодействующего с концевыми группами, изменяется очень мало (рис. 1, в, г). Если представить данную неподвижную фазу как смесь двух гипотетических соединений, одно из которых эквивалентно концевой полярной группе, а вто-

рое — срединному звену цепи [4], то увеличение V_g метанола при введении наполнителя как будто свидетельствует об увеличении концентрации концевых полярных групп, что мало вероятно. Однако если учесть, что данный олигомер имеет высокую степень кристалличности, а диффузия молекул сорбата ниже температуры плавления идет в основном в аморфную фазу, доля которой мала, не исключена адсорбция метанола поверхностью наполнителя, что и вносит вклад в величину V_g .

Используя уравнения теории газожидкостной хроматографии, связывающие коэффициент активности сорбата с удерживаемым объемом

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273R}{V_g p_1 M_2} - \frac{p_1}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (1)$$

где γ_1^∞ — коэффициент активности сорбата, p_1 и V_1 — давление насыщенного пара и мольный объем сорбата, B_{11} — его второй вириальный коэффициент, V_g — удельный удерживаемый объем, M_2 — молекулярный вес неподвижной фазы, мы рассчитали величины избыточной мольной парциальной свободной энергии смешения для данных систем по уравнению

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

Как видно из рис. 2, величина

ΔG_m уменьшается с увеличением концентрации наполнителя на пленке. Исключение составляет ПЭГ, где даже при 30% наполнителя ΔG_m не меняется. Эти данные свидетельствуют о разрыхлении полимерных пленок при введении наполнителя, что и увеличивает смешиваемость полимера с растворителем. В этом случае наблюдается аналогия в поведении полимерных пленок на твердой подложке в зависимости от их толщины (см., например, [3]). Отметим, что в данном случае мы пренебрегаем вкладом адсорбции на границе полимер — наполнитель для неполярных сорбатов. Результаты измерений показали, что добавки таких малых количеств наполнителя (максимум 3,5% в общий вес насадки) практически не вносят вклада в величину удерживаемого объема и этим вкладом можно пренебречь. Несколько непонятным кажется возрастание ΔG_m для ПЭГА при малых добавках наполнителя (до 10%). Возможно, что увеличение ΔG_m обусловлено общим влиянием твердой поверхности на структуру всей пленки, как это наблюдалось для ПС, нанесенного на стекло и тefлон [3].

Следует отметить, что на свойства наполненных пленок значительное влияние оказывает отжиг. Как видно из рис. 1, а, температура стеклования пленок ПС, прогретых до 100°, не изменяется с введением наполнителя, однако уменьшается температура перехода в вязкотекучее состояние, что также подтверждает более рыхлую структуру пленки. Однако прогрев наполненных пленок ПС до 170° (выше температуры перехода в вязкотекучее состояние) приводит к увеличению температуры стеклования (89° для пленок, прогретых при 100°, и 98° для пленок, прогретых до 170°). Для ненаполненного ПС отжиг пленок не приводит к изменению температуры стеклования. Кроме того, для наполненных пленок увеличивается и температура перехода в вязкотекучее состояние от 101 до 131° (рис. 1). Следовательно, прогрев наполненных пленок приводит к увеличению их плотности (V_g при температуре стеклования значительно мень-

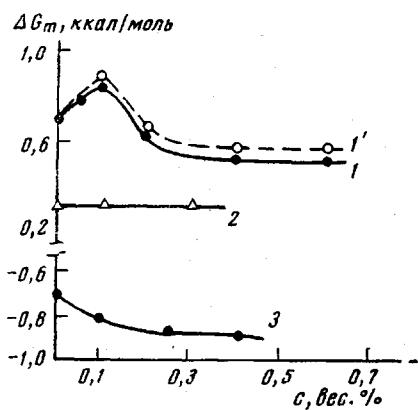


Рис. 2. Зависимость ΔG_m от концентрации наполнителя с для неотожженных (1) и отожженных пленок ПЭГА (1'), ПЭГ (2) и ПС (3) при 112 (1, 1', 2) и 143° (3). Сорбаты: гептан (1, 1', 2) и толуол (3)

ше, чем для неотожженной пленки). Все же ΔG_m для отожженной пленки ниже, чем для ненаполненной и неотожженной (рис. 1). Эти факты могут свидетельствовать о том, что отжиг приводит к резкому уплотнению поверхностного слоя наполненной пленки. Действительно, так как при температуре стеклования диффузия молекул сорбата идет лишь на незначительную глубину пленки, уменьшение V_g при этой температуре и увеличение самой температуры стеклования, определенной этим методом, свидетельствуют о резком уплотнении верхнего слоя, что было обнаружено в работе [5]. В то же время плотность нижних, граничных слоев все же меньше, чем для ненаполненной пленки, о чем свидетельствует величина ΔG_m , которая определяется в области равновесной абсорбции, т. е. в том случае, когда молекулы сорбата проникают через всю полимерную пленку и, следовательно, в граничный слой. Такое резкое уплотнение поверхности наполненной отожженной пленки свидетельствует, по-видимому, о том, что в данном случае влияние наполнителя (границы раздела) оказывается на значительную глубину полимерной пленки.

Влияние отжига приводит к уплотнению и пленок ПЭГА (ΔG_m увеличивается, как это видно из рис. 2), в то время как для ненаполненных пленок отжиг не оказывает влияния на термодинамику взаимодействия полимер — растворитель (см., например, [3]). В случае наполненных пленок ПЭГ отжиг приводит к более плотной упаковке пленки, чем в случае ненаполненной (рис. 2), что, по-видимому, связано с общим влиянием твердой подложки на всю полимерную пленку [3].

Таким образом, полученные данные показывают, что введение наполнителя в полимерную пленку, нанесенную на твердую подложку, приводит в основном к увеличению совместимости полимера с растворителем (характерному для ненаполненных пленок, нанесенных на твердую подложку) с уменьшением их толщины. Причиной этого является образование адсорбционного слоя на границе раздела полимер — наполнитель, приводящее к уменьшению набора конформаций в граничном слое, а следовательно, и к уменьшению плотности упаковки этого граничного слоя, что находится в хорошем согласии с представлениями о влиянии границы раздела полимера с твердым телом на свойства граничных слоев, подробное изложение которых приведено в [1, 6].

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
30 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ю. М. Малинский, И. Б. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 786, 1968.
3. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A15, 2601, 1973.
4. В. Г. Березкин, В. Р. Алишов, И. Б. Немировская, Газовая хроматография в химии полимеров, «Наука», 1972.
5. В. П. Соломко, В. И. Суровцев, Е. Ф. Вовкотруб, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 11, стр. 43.
6. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.