

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, Физика твердого тела, 4, 2681, 2689, 1962.
 2. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1966, 163.
 3. Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Физика твердого тела, 5, 3453, 1963.
 4. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1966, 435; 1967, 455.
 5. М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин, Высокомолек. соед., А12 513, 1970.
 6. С. Н. Журков, В. А. Сучков, И. И. Новак, Л. П. Зосин, Механика полимеров 1969, 612.
 7. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А10, 835, 1968.
 8. С. Л. Добрецов, В. А. Темниковский, А. И. Куриленко, Механика полимеров, 1966, 944.
 9. E. Gurnee, J. Appl. Phys., 25, 1232, 1954.
 10. Л. А. Лайус, Диссертация, 1965.
 11. G. S. J. Jeh, J. Macromolec. Sci., B6, 452, 1972.
 12. G. S. J. Jeh, J. Macromolec. Sci., B6, 465, 1972.
-

УДК 541.64 : 543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

A. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов

В последнее время получили распространение методы определения параметра растворимости высокомолекулярных соединений, основанные на изучении особенностей межмолекулярного взаимодействия полимера с несколькими растворителями.

Наиболее часто таким путем определяют параметры растворимости по характеристической вязкости, порогу осаждения и другим свойствам разбавленных растворов. Методы не требуют сложных математических расчетов, сравнительно просты, но достаточно трудоемки.

В настоящем сообщении изложен газохроматографический метод определения параметра растворимости полимеров, который принципиально схож с указанными выше, но менее трудоемок и позволяет работать с очень малыми количествами анализируемого вещества. Для работы выбран вариант так называемой «обращенной» газожидкостной хроматографии. Полимер в виде тонкой пленки на инертном носителе помещали в колонку хроматографа, затем через колонку потоком газа-носителя продували пары растворителя. В колонке многократно происходит процесс растворения молекул последнего в полимерной пленке и испарение из нее, в результате чего пары растворителя проходят через колонку медленнее, чем инертный газ. Время выхода растворителя из хроматографической колонки регистрировали детектором хроматографа. Теория ГЖХ связывает последнее с коэффициентом активности γ_{∞}^0 при бесконечном разбавлении [1]

$$\gamma_{\infty}^0 = \frac{RTN_1}{V_g p_1^0 \rho_1}, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, N_1 и ρ_1 — число молей полимера в колонке и его плотность, p_1^0 — парциальное давление паров растворителя при температуре эксперимента, V_g — удерживаемый объем — основная хроматографическая величина, применяемая в расчетах, связанная с временем прохождения растворителем хроматографической колонки t_1 (време-

нем удерживания) равенством

$$V_g = zaf(t_1 - t), \quad (2)$$

где z — скорость газа-носителя, f — поправочный коэффициент, учитывающий давление в колонке хроматографа, t — время прохождения колонки инертным газом. Обычно в хроматографических работах время t и t_1 регистрируют на диаграммной ленте регистрирующего самописца. Поэтому в формулу (2) вводится еще параметр a — скорость диаграммной ленты.

Объединяя уравнения (1) и (2), получим

$$\gamma_\infty^0 = \frac{RTN_1}{zaf(t_1 - t)p_1^0\rho_1} \quad (3)$$

Коэффициент активности связан с параметром растворимости полимера δ_2 и растворителя δ_1 равенством [2]

$$\ln \gamma_\infty^0 = \frac{V_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}, \quad (4)$$

где V_1 — мольный объем растворителя, δ_1 и δ_2 — параметры растворимости растворителя и полимера. Из уравнений (3) и (4) следует:

$$\ln \left[\frac{RTN_1}{zaf(t_1 - t)p_1^0\rho_1} \right] = \frac{V_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (5)$$

Зависимость $[\lg(t_1 p_1^0)]$ от параметра растворимости растворителей δ_1 на полизобутилене (1) и на полибутилметакрилате (2)

Для удобства сравнения времени удерживания полимером нескольких растворителей уравнение (5) преобразуем следующим образом:

$$K_1(\delta_1 - \delta_2)^2 = K_2 - \ln(t_1 p_1^0), \quad (6)$$

или

$$K_2 - K_1(\delta_1 - \delta_2)^2 = \lg(t_1 p_1^0) \quad (7)$$

Строя зависимость $\lg(t_1 p_1^0)$ от δ_1 , можно определить параметр растворимости полимера δ_2 по точке экстремума. Параметр растворимости поли-

Газохроматографические характеристики удерживания ряда органических растворителей при 60° для полизобутилена и полибутилметакрилата

Растворитель	Параметр растворимости δ_1 , кал ^{1/2} .см ^{3/2}	Полизобутилен		Полибутилметакрилат	
		V_g , мл/г	$\lg(t_1 p_1^0)$	V_g , мл/г	$\lg(t_1 p_1^0)$
и-Гексан	7,29	36,4	4,3300	15,49	3,9600
и-Гептан	7,45	93,5	4,3519	42,63	4,0099
Циклогексан	8,20	74,3	4,4709	87,81	4,5434
CCl ₄	8,59	67,7	4,5008	100,7	4,6750
Этилацетат	8,76	67,3	4,4870	105,30	4,6823
Толуол	8,90	199,5	4,4800	152,72	4,9010
Бензол	9,15	68,7	4,4571	195,45	4,9109
Хлороформ	9,30	36,4	4,4320	100,6	4,8700
Хлорбензол	9,50	329	4,4308	905,7	4,8710
Метиленхлорид	9,71	16,1	4,3750	48,01	4,8514
Ацетон	9,81	26,1	4,3560	80,52	4,8459
Диоксан	10,00	98,0	4,3216	312,32	4,8250
Пиридин	10,70	77,5	4,0100	397,6	4,7200
Бутанол	10,70	131,8	4,2600	482,5	4,7720
Этанол	12,80	10,74	3,6813	—	—
Метанол	14,54	—	—	38,44	4,5047

мера, определенный методом ГЖХ, относится, вообще говоря, к температуре опыта. Однако, как видно из полученных результатов (рисунок), эти значения для полизобутилена и полибутилметакрилата коррелируют с параметрами растворимости, рассчитанными из плотностей энергии когезии, определенных при 25° [3]. По-видимому, это можно объяснить тем, что при построении зависимости $\lg(t_1 p_1^0) - \delta_1$ брали параметры δ_1 при 25°.

Для точного и быстрого определения параметра растворимости эксперименты проводили выше температуры стеклования полимера. Для анализа использовали смесь 5—7 растворителей и определяли относительные времена удерживания; за эталон выбран гептан [4]. Хроматографическая колонка длиной 3 м, содержание полимера 0,4 г, носитель целит-545; методика приготовления насадки описана в [5]. Построение зависимости $\lg(t_1 p_1^0) - \delta_1$ проводили для 16 растворителей (таблица). Время удерживания растворителя в хроматографической колонке измеряли в секундах, а парциальное давление паров растворителя в тор. Найденные данным способом параметры составили: $\delta_2 = 9,15 \pm 0,05$ и $8,5 \pm \pm 0,05 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$ для полибутилметакрилата и полизобутилена соответственно.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Мак-Нейр, Э. Боннели, Введение в газовую хроматографию, «Мир», 1970.
2. Г. Шай, Теоретические основы хроматографии газов, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
4. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газожидкостная хроматография, «Недра», 1966.
5. Э. Лейбнитц, Г. Г. Штруппе, Руководство по газовой хроматографии, «Мир», 1966.

УДК 541(64 + 24) : 547.572

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ — ПРОДУКТОВ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ КЕТАЛЕЙ МЕТИЛАРИЛКЕТОНОВ

С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак,
Д. М. Кацауридзе, М. М. Тепляков

Один из перспективных методов синтеза полифениленов — полициклоконденсация кеталей ди- иmonoацетильных соединений [1—3], позволяющий в мягких условиях получать растворимые полимеры с активными концевыми группами, способными при нагревании превращаться в пространственные полимеры, обладающие высокой термо- и теплостойкостью. В качестве исходных дикеталей для синтеза полифениленов использовали этиловые кетали *n*-диацетилбензола или 4,4'-диацетилдифенила, проводя их совместную полициклоконденсацию с кеталем ацетофенона. Однако полученная высокомолекулярная полифенилен в этом случае препятствует быстрое ухудшение растворимости с ростом молекулярной массы и, как результат, вынужденное прекращение процесса роста полимерной цепи при малых степенях превращения.

Для улучшения растворимости и возможного увеличения молекулярной массы в качестве мономера был выбран этиловый кеталь *m*-диацетилбензола, который позволил получить полифенилен с *мета*-замещенными бензоль-