

УДК 541.64:543.544

**О ВЛИЯНИИ СОРБАТОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ
ПАРАМЕТРОВ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Блинов В. С., Тагер А. А., Ярунина В. Н.

Рассмотрено влияние природы сорбата на величину параметра взаимодействия χ_{23}' ПММА с сополимером метилметакрилата и 10 вес.% бутилметакрилата, определенного методом обращенной газовой хроматографии. В качестве сорбатов применяли низкомолекулярные жидкости, различавшиеся по своему термодинамическому сродству к изученным полимерам, которое оценивали параметром χ_1 . При использовании различных сорбатов $\chi_{23}' < 0$, что свидетельствует о совместимости полимеров в изученной композиции. Абсолютные значения χ_{23}' зависят от природы сорбата. Высказано предположение о том, что для получения правильных значений χ_{23}' следует выбирать сорбаты, которые по термодинамическому качеству близки к идеальным растворителям обоих полимеров.

Для оценки термодинамической совместимости полимеров все большее применение находит метод обращенной газовой хроматографии. Он позволяет на основании определения удерживаемых объемов каких-либо летучих веществ (сорбатов) на смешанных неподвижных фазах рассчитывать взаимодействие между их составляющими компонентами. Для полимерных смешанных неподвижных фаз рассчитывают параметр взаимодействия Флори – Хаггинаса χ_{23}' двух полимеров. Однако многие авторы обращают внимание на то, что конечные величины, а также знаки параметров взаимодействия полимеров χ_{23}' , рассчитанные на основании экспериментальных данных по удерживаемым объемам, зависят от природы взятого сорбата [1–3]. Причины этого не выяснены, неясно также какой сорбат следует брать для получения правильных результатов.

В данной работе сделана попытка решения этого вопроса, в связи с чем былоделено внимание изучению термодинамического сродства различных сорбатов к компонентам полимерной смеси.

Объектами исследования служили ПММА, статистический сополимер метилметакрилата (ММА) с 10 вес.% бутилметакрилата (БМА) и их смеси, ранее изученные методом статической сорбции [4]. Синтез полимеров и их характеристики описаны в работе [4]. Изучали совместимую смесь ПММА : сополимер = 3 : 1.

В качестве сорбатов использовали органические жидкости различного химического строения квалификации х.ч. для хроматографии или очищенные по общепринятым методикам.

Исследования выполняли на газовом хроматографе «Хром-42» с детектором по теплопроводности. Газом-носителем служил гелий. В качестве твердого носителя применяли силанизированный носитель «Chromaton N-AW-DMCS» с диаметром частиц 0,20–0,25 мм.

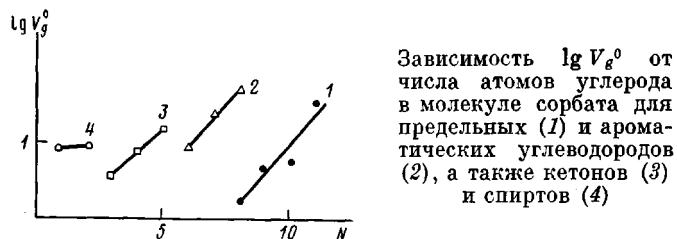
Насадку готовили методом испарения. Растворителем служил хлороформ. Процентное содержание неподвижной фазы в насадке определяли методом прокаливания при 1100 К с учетом потерь чистого носителя. Соотношение полимерных компонент в насадке со смесью полимеров, согласно данным работы [1], принимали равным их соотношению в растворе. Использовали колонки длиной 2,5 м, которые заполняли насадками с содержанием полимеров 10–18%. Характеристики колонок приведены в табл. 1.

Опыты проводили при 423 К, что более чем на 50° выше температуры стеклования ПММА и сополимера MMA с БМА. Пары сорбатов в смеси с воздухом вводили в колонку микрошипцем объемом 10 мкл. Времена удерживания сорбатов и воздуха регистрировали интегратором. По их разности находили приведенное время удерживания t_R' . В каждом опыте измеряли 6–10 величин t_R' и брали их среднее значение.

ние. Удельные удерживаемые объемы сорбатов V_g^T рассчитывали по формуле

$$V_g^T = \frac{t_R' TV_{\alpha(p)}}{T_p g} \cdot \frac{p_0 - p_{H_2O}}{p_0} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_1/p_0)^2 - 1}{(p_1/p_0)^3 - 1}, \quad (1)$$

где $V_{\alpha(p)}$ — объемная скорость газа-носителя, измеренная мыльно-пленочным расходомером; T и T_p — температура колонки и расходомера, соответственно; g — масса полимера в колонке; p_1 — давление газа на входе в колонку; p_0 — давление газа на выходе из колонки, принимаемое равным атмосферному; p_{H_2O} — давление насыщенных паров воды при температуре расходомера.



Значения абсолютных удельных удерживаемых объемов находили из соотношения

$$V_g^0 = \frac{V_g^T \cdot 273,2}{T} \quad (2)$$

Относительная погрешность определения V_g^0 составляла 3%.

В случае необходимости равновесные значения V_g^T получали экстраполяцией на нулевую скорость потока газа. В специальных опытах было показано, что поверхностная адсорбция сорбатов на полимерах очень мала и ею можно пренебречь.

Взаимодействие ПММА с низкомолекулярными жидкостями. В табл. 2 перечислены 15 изученных сорбатов, являющихся представителями различных классов органических соединений, и приведены величины V_g^0 , а также значения параметров взаимодействия χ_{12} . Из рисунка следует, что, как обычно [5], $\lg V_g^0$ линейно возрастает с увеличением ММ гомолога.

Таблица 1
Характеристики колонок

Полимер	Масса насадки в колонке, г	Содержание полимера в на-садке, %	Масса полимера в колонке, г
ПММА	8,17	10,3	0,8448
Сополимер MMA с БМА	7,19	16,9	1,213
ПММА : сополимер = 3 : 1	7,67	17,3	1,324

Таблица 2
Значения абсолютных удельных удерживаемых объемов V_g^0 и параметров взаимодействия χ_{12} в системе ПММА — сорбат

Сорбат	$V_g^0 \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	χ_{12}	Сорбат	$V_g^0 \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	χ_{12}
н-Октаин	3,3	1,90	Этанол	9,2	0,24
н-Нонан	5,9	1,86	Бензол	8,9	0,40
н-Декан	6,8	2,25	Толуол	17	0,32
н-Додекан	21	2,20	Этилбензол	26	0,40
Ацетон	5,3	0,54	Хлористый метилен	6,3	-0,02
Метилэтилкетон	8,1	0,41	Хлороформ	11	-0,09
Метилпропилкетон	12	0,42	Четыреххлористый углерод	4,1	1,03
Метанол	9,0	0,48			

Расчет χ_{12} проводили по уравнению, предложенному в работе [6]

$$\chi_{1i} = \ln \frac{273,2 R v_i}{p_i^0 V_g^0 V_i} - \left(1 - \frac{V_i}{\bar{M}_i v_i} \right) - \frac{p_i^0}{RT} (B_{1i} - V_i), \quad (3)$$

где p_i^0 — давление насыщенного пара, V_i — мольный объем, B_{1i} — второй вириальный коэффициент сорбата при температуре опыта, v_i — удельный объем полимера, \bar{M}_i — его ММ.

Значения параметров p_i^0 , V_i , B_{1i} для низкомолекулярных жидкостей были заимствованы из работы [7] или вычислены с помощью соотношений, приведенных в монографии [8]. Плотность ПММА при рабочей температуре рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [9].

Абсолютная погрешность в определении χ_{1i} обусловлена погрешностью V_g^0 и равна $\pm 0,03$, что согласуется с данными работы [6].

Из табл. 2 видно, что для систем ПММА — алканы χ_{12} значительно больше 0,5, т. е. эти жидкости при 423 К являются очень плохими растворителями ПММА. Это обусловлено тем, что одного дисперсионного взаимодействия недостаточно для разрыва межцепных связей этого полимера.

Наложение на дисперсионное взаимодействие диполь-дипольного и деформационного взаимодействий (ПММА — кетоны) существенно улучшает растворяющую способность, и кетоны приближаются к идеальным растворителям ПММА. Интересно, что для систем ПММА — ацетон и ПММА — метилпропилкетон значения χ_{12} , полученные при 423 К для растворов, бесконечно разбавленных относительно сорбата, очень близки к значениям χ_{12} , определенным в разбавленных растворах относительно ПММА при 298—300 К. Так, для первой системы $\chi_{12}=0,479$, для второй — 0,475 [10]. Следовательно, в таких системах χ_{12} мало зависит от концентрации и температуры. Между ПММА и спиртами кроме ван-дер-ваальсовых взаимодействий возможно образование водородных связей, что также способствует уменьшению параметра χ_{12} , причем этанол оказывается более хорошим растворителем, чем метанол. Очевидно, это связано с одновременным взаимодействием молекул растворителя с полярной и неполярной частью макромолекул ПММА, и в присутствии этанола создается благоприятный баланс всех видов взаимодействия. Более хорошими растворителями ПММА по сравнению с кетонами являются ароматические углеводороды. Для них $\chi_{12}=0,40-0,32$, что ниже величин χ_{12} при комнатных температурах [10]. В этих системах кроме ван-дер-ваальсова взаимодействия возможно образование донорно-акцепторных химических связей между неподеленной парой электронов атома кислорода карбонильной группы полимера и ароматическим кольцом молекул растворителя, которое в данном случае выступает в роли акцептора электронов. На образование такого вида связи между молекулой фторбензола и группой $C=O$ поли- ε -капролактона указано в работе [1].

Наиболее хорошими растворителями ПММА, судя по данным табл. 2, являются хлороформ и метиленхлорид. Известно, что атомы галоидов активируют атом водорода: он становится способным к образованию водородных связей, которые между однородными молекулами реализуются слабо. Но эти жидкости образуют очень прочные водородные связи с молекулами других соединений, что делает их очень хорошими растворителями многих веществ. В данном случае водородные связи появляются между хлоро-

Таблица 3
Значения термодинамических параметров взаимодействия в системах
ПММА — сорбат (χ_{12}), сополимер — сорбат (χ_{13}) и ПММА — сополимер (χ_{23}')

Сорбат	χ_{12}	χ_{13}	χ_{23}'	Сорбат	χ_{12}	χ_{13}	χ_{23}'
Метилэтилкетон	0,41	0,40	-0,29	<i>n</i> -Нонан	1,86	1,94	-1,82
Бензол	0,40	0,37	-0,32	Этанол	0,24	0,79	-2,58
Хлороформ	-0,09	-0,14	-0,81				

формом, метиленхлоридом и атомами кислорода ПММА. Четыреххлористый углерод ведет себя подобно *n*-алканам.

Таким образом, мы располагали несколькими классами жидкостей, различающихся по своему термодинамическому сродству к ПММА, и для дальнейших исследований взяли по одному представителю от каждого класса.

Взаимодействие сополимера ММА и БМА с *n*-нонаном, бензолом, метилэтилкетоном, этанолом и хлороформом. Параметр χ_{13} определяли по уравнению (3), удельный объем сополимера рассчитывали по аддитивной схеме на основании данных по удельным объемам ПММА и ПБМА. Для вычисления удельного объема ПБМА использовали соотношение, предложенное в работе [11]. Найденные значения χ_{13} приведены в табл. 3 и сопоставлены со значениями χ_{12} . Видно, что при переходе от ПММА к сополимеру для четырех сорбатов значения χ_{13} практически не изменяются: хлороформ является очень хорошим растворителем обоих полимеров, *n*-нонан — очень плохим, метилэтилкетон и бензол близки к идеальным растворителям ПММА и сополимера. Исключение составляет этанол, который ведет себя как селективный растворитель: он хороший по отношению к ПММА и плохой по отношению к сополимеру ММА с БМА. Очевидно, это связано с нарушением благоприятного баланса взаимодействий при замене метильных радикалов на бутильные в молекуле полимера.

Взаимодействие полимеров друг с другом. Полученные значения параметров взаимодействия сорбата с индивидуальными компонентами χ_{12} , χ_{13} и значения абсолютного удерживаемого объема V_g^0 на смеси подставляли в уравнение для расчета параметра взаимодействия между полимерами χ_{23}' [12]

$$\begin{aligned} \chi_{23}' \Phi_2 \Phi_3 = & \chi_{12} \Phi_2 + \chi_{13} \Phi_3 - \ln \frac{273,2 R (\omega_2 v_2 + \omega_3 v_3)}{V_1 p_1^0 V_g^0} + \\ & + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \Phi_2 + \left(1 - \frac{V_1}{V_3}\right) \Phi_3 + \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \end{aligned} \quad (4)$$

Значения χ_{23}' представлены в табл. 3, из которой следует, что при использовании всех сорбатов $\chi_{23}' < 0$. Это свидетельствует о термодинамической совместности ПММА и сополимера при 423 К и соотношении полимеров в смеси 3 : 1 и согласуется с данными, полученными на основании статической сорбции [4]. Однако абсолютные значения χ_{23}' при использовании различных сорбатов очень сильно различаются, что подтверждает данные работ [1–3]. Мы полагаем, что это не является результатом экспериментальных погрешностей, как считают авторы работы [3]. Более правы, с нашей точки зрения, Паттерсон с сотр. [2], полагающие, что причина заключается в несовершенстве модели раствора теории Флори – Хаггинса, на основе которой выведено уравнение (4). Однако нам представляется, что причина влияния сорбата при такого рода исследованиях лежит глубже.

Так, в работе [13] было показано, что даже для неполимерной смешанной неподвижной жидкой фазы избыточная энергия смешения Гиббса компонентов оказывается зависимой от взятого сорбата. Это, видимо, обусловлено влиянием сорбата на взаимную смешиваемость жидкостей в неподвижной фазе. Корректные результаты получаются при использовании сорбатов, которые минимально взаимодействуют с обеими жидкостями.

Рассмотрим полученные данные с точки зрения общеизвестных представлений о влиянии третьего компонента на взаимную смешиваемость первых двух. Если третий компонент (в данном случае сорбат) одинаково хорошо взаимодействует с обоими компонентами, то он должен улучшать их взаимную растворимость. Отсюда вытекает, что данные, полученные в присутствии хлороформа, можно считать завышенными. Следовательно, истинные абсолютные значения $|\chi_{23}'| < 0,8$.

Если третий компонент лучше взаимодействует с первым, чем со вторым компонентом, он должен ухудшать их взаимную растворимость. Можна было бы ожидать, что значения χ_{23}' , полученные в присутствии этанола, должны быть заниженными. Однако мы столкнулись с обратным явлением,

когда χ_{23}' значительно больше по абсолютной величине, что также наблюдается и для *n*-нанана, являющегося плохим растворителем обоих полимеров. Здесь конечно играют роль соображения, высказанные Паттерсоном.

Нам представляется, что при использовании метода обращенной газовой хроматографии для оценки термодинамической совместимости полимеров следует брать сорбаты, которые близки к идеальным растворителям обоих полимеров. В этом случае они в наименьшей степени возмущают поведение обоих компонентов и дают правильное представление об их взаимодействии в смеси в отсутствие растворителя. Поэтому мы считаем, что более правильные значения параметра взаимодействия ПММА с сополимером ММА и БМА получены при использовании в качестве сорбатов бензола и метилэтилкетона. Приблизительно такие же величины χ_{23}' (порядка 0,3–0,4) были определены для других совместимых систем [14, 15].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Olabisi O.* Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 346.
2. *Su C. S., Patterson D., Schreiber H. P.* J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 4, p. 1025.
3. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е.* Композиционные полимерные материалы, 1979, № 1, с. 5.
4. *Тагер А. А., Блинов В. С., Бессонов Ю. С., Хохлов В. Ю., Емельянов Д. Н., Мячев В. А.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 482.
5. *Гольберг К. А., Вигдергауз М. С.* Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974, с. 376.
6. *Patterson D., Tewari J. B., Schreiber H. P.* Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 356.
7. *Newman R. D., Prausnitz J. M.* J. Paint Technol., 1973, v. 45, № 585, p. 33.
8. *Руд Р., Шершук Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971, с. 704.
9. *McGowan J. C.* Polymer, 1969, v. 10, № 10, p. 841.
10. *Orwoll R. A.* Rubber Chem. and Technol., 1977, v. 50, № 3, p. 451.
11. *Wu S. J.* Chem. Phys., 1970, v. 74, № 3, p. 632.
12. *Deshpande D. D., Patterson D., Schreiber H. P., Su C. S.* Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 530.
13. *Вигдергауз М. С., Помазанов В. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 12, с. 2835.
14. *Kwei T. K., Nishi T., Roberts R. F.* Macromolecules, 1974, v. 7, № 5, p. 667.
15. *Aubin M., Prud'homme R. E.* Macromolecules, 1980, v. 13, № 2, p. 365.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
15.III.1982

ON THE INFLUENCE OF SORBATES ON THE RESULTS OF DETERMINATION OF POLYMER COMPATIBILITY PARAMETERS BY THE METHOD OF INVERSED GAS CHROMATOGRAPHY (IGC)

Blinov V. S., Tager A. A., Yarunina V. N.

Summary

The effect of the nature of sorbate on the value of interaction parameter χ_{23}' , having been determined by inverted gas chromatography technique, for PMMA with a copolymer of methyl methacrylate with 10 weight % butyl methacrylate was examined. Low-molecular liquids differing in thermodynamic affinity towards polymers under study, estimated by χ_1 parameter, were used as sorbates. For various sorbates χ_{23}' parameter was negative which indicated the compatibility of polymers in the composite considered. Absolute values of χ_{23}' were dependent on the nature of the sorbate. It was suggested that for the correct values of χ_{23}' to be obtained the sorbates should be chosen, whose thermodynamic quality was close to that of the solvents ideal for both of the polymers.