

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ,
ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ,
ОТ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОБ**

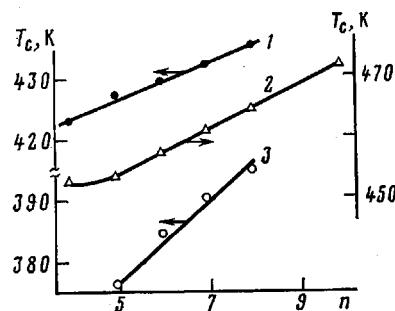
Белоусов В. Г., Коцев Б. Х., Микитаев А. К.

Исследовали зависимость температуры стеклования полимеров, определяемой методом обращенной газовой хроматографии, от размеров молекул n -алканов, использованных в качестве проб. Для трех изученных полимеров (полиметилметакрилата, поликарбоната и полисульфона) обнаружено, что, начиная с определенной длины молекул n -алканов, добавление каждой метиленовой группы линейно повышает температуру стеклования, определяемую методом обращенной газовой хроматографии. Конкретное значение прироста температуры стеклования зависит от типа полимера. Полученные результаты трактуются в рамках теории свободного объема.

В работах [1, 2] показано, что метод обращенной газовой хроматографии может быть успешно применен для определения температуры стеклования T_c полимеров. Имеются сведения о том, что определяемая этим методом T_c зависит от ряда факторов: характера носителя, на котором формируется пленка исследуемого полимера, толщины этой пленки и др. Однако систематические данные о зависимости T_c от молекулярных параметров проб отсутствуют.

Нами изучена зависимость T_c трех полимеров — ПММА, поликарбоната (ПК) на основе бисфенола А и полисульфона на основе бисфенола А и дихлордифенилсульфона от длины молекул n -алканов, использованных в качестве проб. ММ полимеров составляла $(30-32) \cdot 10^3$ для ПК, $(1-5) \cdot 10^5$ для ПММА и $(35-40) \cdot 10^3$ для полисульфона. Образцы готовили по обычной методике [2] путем растворения полимеров в хлороформе с последующим нанесением на Хроматоп N-AW (35–40 меш). Процентное содержание полимера в насадке составляло 15–20 вес. %. Исправленные параметры удерживания определяли на хроматографе «Хром-42» с пламенно-ионизационным детектором, используя азот в качестве газа-носителя и метан в качестве метки. Значения T_c определяли по минимуму на кривой зависимости логарифма удерживаемого объема V_{ud} от обратной температуры, либо по первому отклонению от линейности на этой зависимости в том случае, когда оно имело место.

Зависимости температуры стеклования T_c ПК (1), полисульфона (2) и ПММА (3) от числа метиленовых групп n в молекулах углеводородов, используемых в качестве молекулярных проб



Полученные результаты по зависимости T_c от длины молекул n -алканов приведены на рисунке, из которого видно, что, начиная с определенной длины молекул, добавление каждой метиленовой группы во всех случаях линейно повышает определяемую методом обращенной газовой хроматографии T_c на величину ΔT , равную 4 К для полисульфона, 3 К для ПК и 6 К для ПММА. Для молекул малых размеров (таких как бензол, хлороформ, метилитилен) T_c минимальна и совпадает со значением, полученным термомеханическим методом.

По нашему мнению, полученные результаты можно объяснить следующим образом. Согласно теории обращенной газовой хроматографии [1], отклонение от линейности (либо минимум) на зависимости $\ln V_{ud}$ от T^{-1} , трактуемое как T_c , появляется в тот момент, когда молекулы проб приобретают возможность диффундировать в матрицу полимера. Используя представления теории свободного объема [3], можно предположить, что диффузия молекул проб в матрицу полимера начинается при условии, что средний размер дырок, за счет которых реализуется суммарный свободный объем, совпадает с размером молекул проб. При условии линейной температурной зависимости размера дырок значение температуры начала диффузии молекул проб в полимер (а следовательно, и T_c , определяемая методом обращенной газовой хроматографии) должно линейно возрастать с увеличением размера молекул проб, что и наблюдали в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, с. 20.
2. Guillet J. E., Galin M. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 4, p. 233.
3. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980, с. 114.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
11.VII.1983

DEPENDENCE OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF POLYMERS DETERMINED BY REVERSED-PHASE GAS CHROMATOGRAPHY ON PARAMETERS OF MOLECULAR PROBES

Belousov V. N., Kotsev B. Kh., Mikitaev A. K.

Summary

The dependence of glass transition temperature of polymers determined by reversed-phase gas chromatography method on dimensions of molecules of *n*-alkanes used as probes has been studied. For three studied polymers (polymethyl methacrylate, polycarbonate and polysulfone) addition of each methylene group after definite length of *n*-alkane molecule is shown to increase T_g linearly. The particular value of increase depends on the type of a polymer. The results obtained are discussed from the viewpoint of the theory of free volume.