

УДК 541.64:543.544

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ  
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, МЕНЬШИХ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ  
ОДНОГО ИЗ ГОМОПОЛИМЕРОВ, В МЕТОДЕ ОБРАЩЕННОЙ  
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Возняковский А. П., Генкин А. Н.

Проведен анализ особенностей расчета из удельных удерживаемых объемов  $V_g^0$  термодинамических характеристик сорбции молекулярных проб блок-сополимерами при температурах, меньших  $T_c$  одного из гомополимеров. На примере полиарилат-полидиметилсилоксана показано, что для таких систем зависимость  $\lg V_g^0 - 1/T$  нелинейна, вследствие того что измеряемая величина  $V_g^0$  представляет собой сумму вкладов двух процессов — растворения в «жидкой» части блок-сополимера и адсорбции растворенных молекул на поверхности твердых доменов «жесткого» блока. Рассчитаны парциальные мольные энталпии адсорбции и растворения нормальных алканов  $C_5-C_8$  при их взаимодействии с изученными блок-сополимерами.

Расчет основных термодинамических характеристик взаимодействия сорбатов с полимерными неподвижными фазами, а также обнаружение и изучение фазовых переходов полимеров с помощью метода обращенной газовой хроматографии (ОГХ) осуществляют на основе анализа зависимостей  $\lg V_g^0$  от  $1/T$  ( $V_g^0$  — удельный удерживаемый объем, приведенный к 273,16 К;  $T$  — температура опыта, К) [1—3]. В случае единственного механизма сорбции зависимость  $\lg V_g^0 - 1/T$  прямолинейна, причем ее наклон непосредственно связан с величиной теплового эффекта взаимодействия молекул летучего сорбата с полимерной пленкой, нанесенной на поверхность твердого носителя.

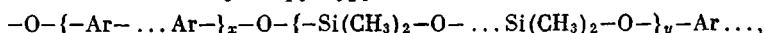
В настоящей работе были получены и проанализированы температурные зависимости величин  $V_g^0$  нормальных углеводородов  $C_5-C_8$  для полиарилат-полидиметилсилоксановых блок-сополимеров (ПАС) в интервале температур 40—150°.

Таблица 1

## Характеристики исследованных образцов ПАС

Образец	Состав		$M \cdot 10^{-3}$	Среднее число пар блоков	ПА, вес. доля
	$x$	$y$			
I	10	215	90	3,5	0,22
II	10	100	51	3,6	0,33
III	10	45	39	4,5	0,54

Образцы ПАС<sup>1</sup> были получены гетерофункциональной необратимой поликонденсацией в растворе эквимольных количеств соответствующих олигомеров: полиарилата (ПА) с гидроксильными концевыми группами (~10 звеньев) и ПДМС, содержащего диметиламиновые концевые группы (от 45 до 250 звеньев) [4]. Изученные образцы ПАС имели полиблочную структуру



<sup>1</sup> Образцы ПАС были синтезированы и любезно предоставлены для изучения С. Б. Долгоплоск, Е. Г. Каганом, Е. Ю. Пачогиной.

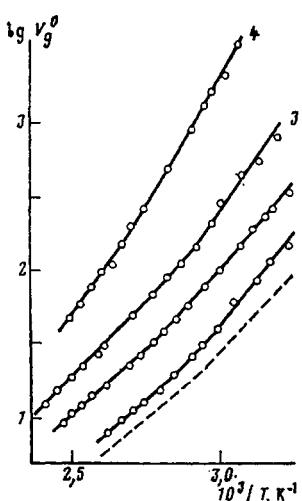


Рис. 1

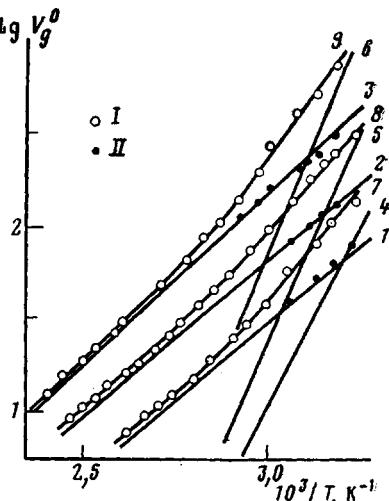


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости  $\lg V_g^0$  нормальных алканов  $C_5$  (1),  $C_6$  (2),  $C_7$  (3) и  $C_8$  (4) ПАС; 1–3 – образец I, 4 – образец III. Штриховая линия – модельная кривая, описываемая уравнением (4)

Рис. 2. Расчетные температурные зависимости вкладов растворения (1–3), адсорбции (4–6) и  $\lg(S+A)$  (7–9) для ПАС I; 1, 4, 7 – сорбция  $C_5$ ; 2, 5, 8 – сорбция  $C_6$ ; 3, 6, 9 – сорбция  $C_7$ . I – экспериментальные значения  $V_g^0$ , II – экспериментальные значения вклада  $S$ , найденных по методу [6]

где  $x$  и  $y$  – число мономерных звеньев в арилатном и силоксановых блоках соответственно. Некоторые характеристики исследованных образцов представлены в табл. 1.

Среднечисленная ММ блок-сополимеров определена осмотическим методом; растворитель – толуол. Параметры ММР ряда образцов ПАС были изучены в работе [5].

Насадку хроматографических колонок, содержащих 5–8% полимера от веса твердого носителя, готовили путем нанесения ПАС из раствора в хлороформе при комнатной температуре на поверхность силанизированного Инертона N (0,315–0,400) мм. В работе использовали несколько усовершенствованный хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, позволяющий измерять давление газа-носителя (гелия) на входе и выходе из колонки при помощи ртутного манометра с точностью  $\pm 0,5$  мм. рт. ст. и поддерживать расход газа-носителя с точностью  $\pm 0,5\%$ . Для получения постоянных во времени значений  $V_g^0$  колонки с ПАС предварительно тренировали при  $150^\circ$  в течение 3 ч.  $V_g^0$  рассчитывали по общепринятой методике из величин времен удерживания (по максимумам хроматографических пиков), экстраполированных на нулевую величину пробы. Экстраполяцию проводили на графиках  $V_g^0 - h$ , где  $h$  – высота максимума пика. Ошибка определения  $V_g^0$  не превышала, как правило, 1–1,5%. В качестве молекулярных проб сорбатов использовали нормальные алканы  $C_5$ – $C_8$ .

Ранее в работе [6] было установлено, что при изменении количества ПАС в колонке от 5 до 10% от веса твердого носителя, а скорости газа-носителя от 40 до 80 см<sup>3</sup>/мин величины  $V_g^0$ , отвечающие максимумам пиков, остаются постоянными, т. е. в выбранных условиях величины  $V_g^0$  соответствуют равновесию газовая фаза – полимерная фаза, причем вкладами адсорбции на поверхностях твердого носителя и полимерной пленки можно пренебречь.

Опыты по ДСК проведены на установке фирмы «Дюпон» при чувствительности  $0,1 \cdot 10^{-3}$  Вт.

Как следует из данных, представленных на рис. 1, для каждого сорбата зависимость  $\lg V_g^0 - 1/T$  для исследованных образцов ПАС оказалась нелинейной. В ОГХ отклонение от линейности на графиках в указанных координатах связывают, как правило, с фазовыми или структурными переходами полимеров, причем на практике температура перехода очень часто отвечает точке излома, возникающей при аппроксимации зависимости  $\lg V_g^0 - 1/T$  двумя пересекающимися прямыми. Так, например, в работе [7] все многочисленные изломы на графике  $\lg V_g^0 - 1/T$  для уретановых сополимеров интерпретируются как температурные переходы. Необходимо отметить, что некоторые из этих изломов по своему виду аналогичны изломам, возникающим при аппроксимации

полученных нами зависимостей двумя пересекающимися прямыми (рис. 1).

Однако в случае ПАС методом ДСК не удается обнаружить в изучаемом температурном интервале каких-либо признаков тепловых эффектов, вызванных фазовыми или структурными переходами.

Другая возможная причина нелинейности графиков  $\lg V_g^0 - 1/T$  – сложный характер механизма сорбции, когда в колонке одновременно протекают несколько различных по своей природе процессов взаимодействия сорбатов с неподвижной фазой. При исследовании методом ОГХ блок-сополимеров мы встречаемся как раз с такими системами. Действительно, морфология блок-сополимеров характеризуется более или менее выраженной микрогетерогенной доменной структурой, обусловленной термодинамической несовместимостью блоков [8]. Такая структура приводит к тому, что в условиях ОГХ молекулы летучих сорбатов взаимодействуют одновременно с различными фазами, сосуществующими в блок-сополимерах: фазами каждого блока, а также переходной фазой, возникающей на границе раздела основных фаз.

В случае изучаемых в настоящей работе образцов ПАС гибкий силоксановый блок с низкой температурой стеклования ( $-110^\circ$ ) в рассматриваемой температурной области ( $30-150^\circ$ ) составляет дисперсную среду, в то время как «жесткий»<sup>2</sup> ПА-блок с высокой температурой плавления ( $\sim 300^\circ$ ) образует дисперсную фазу в виде доменов [9].

По современным представлениям [10] в полиблочных блок-сополимерах существует целый спектр стабильности доменов. Некоторые домены обладают высокой степенью упорядоченности, их структура и свойства совпадают с таковыми для чистого жесткого блока, т. е. в случае ПАС блока ПА. Отсюда следует, что часть доменов ПА в структуре ПАС обладает свойствами твердого тела в изучаемой температурной области и молекулы сорбата не могут проникнуть в их объем, а лишь способны адсорбироваться на поверхности доменов. Однако существуют и диффузные (рыхлые) домены, проникаемые для молекул сорбатов. Следовательно, при взаимодействии сорбатов с блок-сополимерами типа ПАС происходит растворение сорбатов в сплошной силоксановой фазе, а также в плохо организованных доменах ПА. Одновременно происходит адсорбция на поверхности твердых доменов. Хроматографические колонки, содержащие ПАС, можно рассматривать как колонки со смешанной неподвижной фазой (смесь твердых доменов) и сложной, проникаемой для сорбатов фазой, состоящей из ПДМС, плохо организованных доменов ПА и отдельных блоков ПА, не вошедших в состав доменов. Последнюю фазу в дальнейшем будем для краткости называть «жидкой». Как известно, для колонок со смешанной неподвижной фазой выполняется правило аддитивности в отношении величин  $V_g^0$  [11], и, следовательно, для случая ПАС можно написать

$$V_g^0 = (V_g^0)_s q_s + K_a Q = S + A, \quad (1)$$

где  $S = (V_g^0)_s q_s$ ;  $(V_g^0)_s$  – удельный удерживаемый объем, обусловленный растворением сорбата в жидкой фазе;  $q_s$  – весовая доля жидкой фазы;  $A = K_a Q$ ;  $K_a$  – константа адсорбционного взаимодействия сорбата с поверхностью твердых доменов;  $Q$  – площадь поверхности твердых доменов в 1 г ПАС.

Величины  $S$  и  $A$  могут быть записаны как функции температуры

$$S = B \exp(-\Delta \bar{H}_s^\circ / RT) q_s \quad (2)$$

$$A = C \exp(-\Delta \bar{H}_a^\circ / RT) Q, \quad (3)$$

где  $\Delta \bar{H}_s^\circ$  и  $\Delta \bar{H}_a^\circ$  – парциальные мольные энталпии растворения сорбата в жидкой фазе и его адсорбции на поверхности доменов соответственно.

Отсюда

$$\lg V_g^0 = \lg(S + A) = \lg[B q_s \exp(-\Delta \bar{H}_s^\circ / RT) + C Q \exp(-\Delta \bar{H}_a^\circ / RT)] \quad (4)$$

<sup>2</sup> Имеется в виду равновесная гибкость – жесткость.

В общем случае  $\Delta\bar{H}_a^\circ \neq \Delta\bar{H}_s^\circ$ , поэтому в достаточно широком температурном интервале график  $\lg V_g^\circ - 1/T$  должен быть нелинейным.

Вид зависимости типа (4), представленной на рис. 1 и полученной при следующих значениях параметров:  $B=4,98 \cdot 10^{-3}$ ,  $-\Delta\bar{H}_a^\circ/R=1,73$ ,  $C=8,26 \cdot 10^3$  и  $-\Delta\bar{H}_s^\circ/R=3,55$ , подобен экспериментальным температурным зависимостям  $\lg V_g^\circ$  углеводородов  $C_5-C_8$  на образцах ПАС. Таким образом, можно заключить, что наблюдаемое отклонение от линейности зависимостей  $\lg V_g^\circ - 1/T$  для ПАС, действительно, вызвано одновременно происходящими процессами растворения и адсорбции. Для определения термодинамических характеристик каждого из указанных двух процессов необходимо найти в отдельности составляющие экспериментальных величин удельных удерживаемых объемов, т. е.  $S$  и  $A$ .

Из наклонов зависимостей  $\lg V_g^\circ - 1/T$  следует, что теплоты сорбции ( $-\Delta H = R[d \lg V_g^\circ / d(1/T)]$ ) углеводородов  $C_5-C_7$  в области высоких температур ( $>70^\circ$ ) в 2–2,5 раза меньше, чем в области низких температур и приближаются к теплотам растворения в чистом ПДМС (рис. 2). Отсюда можно заключить, что при высоких температурах основной вклад в величину  $V_g^\circ$  вносит процесс растворения в фазе, содержащей силоксановые блоки.

Исходя из этого предположения, воспользуемся методом последовательных приближений для нахождения в отдельности величин  $S$  и  $A$  как функций температуры. В первом приближении примем, что в области высоких температур  $d \lg V_g^\circ / d(1/T)$  равно  $dS/d(1/T)$ . Тогда, экстраполируя эту зависимость в область низких температур, рассчитываем величину  $A$  для нескольких температур

$$A = V_g^\circ - S, \quad (5)$$

а затем строим зависимость  $\lg A - 1/T$  и экстраполируем ее в область высоких температур для того, чтобы рассчитать новые значения  $S$  ( $S = V_g^\circ - A$ ), которые используются для расчета адсорбционной составляющей  $A$  в области низких температур. Оказалось, что достаточно двух итераций, чтобы найти зависимости  $\lg S$  от  $1/T$  и  $\lg A$  от  $1/T$ , которые после подстановки в уравнение (4) с точностью 1–1,5% описывали бы экспериментальную зависимость  $\lg V_g^\circ$  от  $1/T$  (рис. 2, 3).

Подтверждает правильности оценки составляющих  $S$  и  $A$  удовлетворительное совпадение при низких температурах величин  $S$ , найденных указанным способом, и способом, примененным ранее в работе [6] (рис. 2). Последний основан на том, что в области низких температур пики углеводородов и других сорбатов оказываются резко асимметричными (крутой передний фронт и размытый задний) вследствие нелинейности изотермы адсорбции сорбатов на поверхности твердых доменов, образованных блоками ПА. При этом наблюдается представленная на рис. 4 зависимость удерживаемых объемов асимметричных пиков от их высот. В работе [6]

Таблица 2

Парциальные мольные энталпии адсорбции  $-\Delta\bar{H}_a^\circ$  и растворения  $-\Delta\bar{H}_s^\circ$ , (кДж/моль) нормальных алканов  $C_5-C_8$  в зависимости от состава ПАС

Сорбат	$-\Delta\bar{H}_a^\circ$	$-\Delta\bar{H}_s^\circ$	$-\Delta\bar{H}_a^\circ$	$-\Delta\bar{H}_s^\circ$	$-\Delta\bar{H}_a^\circ$	$-\Delta\bar{H}_s^\circ$
	образец I		образец II		образец III	
Пентан	77,1	30,4 (27,4) *	79,0	34,7	81,0	42,4
Гексан	88,7	34,7 (29,9)	86,7	38,6	88,7	50,2
Гептан	96,4	38,6 (33,0)	—	—	96,4	54,0
Октан	—	(37,2)	—	—	107,9	54,0

\* В скобках приведены значения для ПДМС.

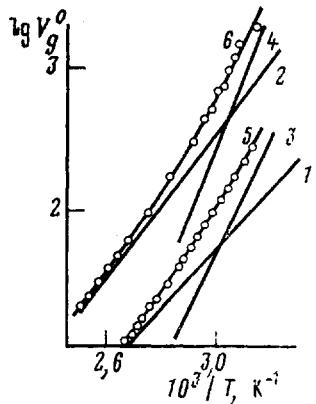


Рис. 3

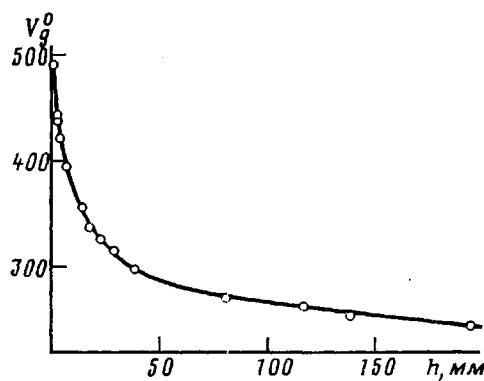


Рис. 4

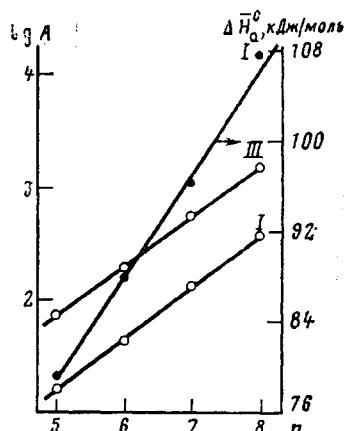


Рис. 5

Рис. 3. Расчетные температурные зависимости вкладов растворения (1, 2), сорбции (3, 4) и  $\lg(S+A)$  (5, 6) для ПАС III; 1, 3, 5 — сорбция  $C_5$ ; 2, 4, 6 — сорбция  $C_7$ ; точки — экспериментальные значения  $V_g^0$

Рис. 4. Зависимость  $V_g^0$  от высоты  $h$  максимума пика при сорбции  $C_7$  ПАС I при  $46,6^\circ$

Рис. 5. Зависимость величин  $\lg A$  и  $-\Delta\bar{H}_a^\circ$  от числа атомов углерода  $n$  нормального алкана при  $54,7^\circ$  для образцов ПАС I и III

было показано, что с увеличением величины пробы удерживаемые объемы, определяемые по максимумам хроматографических пиков, уменьшаются и стремятся к некоторому пределу, определяемому процессом растворения молекул сорбата в той части объема ПАС, которая доступна их проникновению.

В табл. 2 представлены рассчитанные из наклонов прямых  $\lg S - 1/T$  и  $\lg A - 1/T$  величины  $-\Delta\bar{H}_s^\circ$  и  $-\Delta\bar{H}_a^\circ$  для изученных сорбатов на трех образцах ПАС различного состава. Обнаружено, что в то время как величины  $-\Delta\bar{H}_s^\circ$  для каждого сорбата несколько увеличиваются с увеличением содержания ПА в образце ПАС, величины  $-\Delta\bar{H}_a^\circ$  не зависят от состава ПАС. Это наблюдение свидетельствует о том, что адсорбция молекул сорбатов, действительно, происходит на поверхности твердых доменов ПА. Однако увеличение общего содержания ПА в ПАС приводит к обогащению ПА блоками жидкой части блок-сополимеров, в которой происходит растворение сорбата. Отсюда и увеличение  $-\Delta\bar{H}_a^\circ$  при переходе от образца I

Таблица 3

Значения величин  $A$  для сорбатов  $C_5-C_8$  при  $54,7^\circ$  в зависимости от состава ПАС

Образец ПАС	Величина $A$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) для сорбата				Образец ПАС	Величина $A$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) для сорбата			
	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$		$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$
I	16	43	135	360 *	III	74	190	562	1500
II	33	105	—	—					

\* Значение получено экстраполяцией зависимостей  $\lg A$  от числа углеродных атомов (рис. 5).

к образцу III. Найденные величины  $-\Delta \bar{H}_a^\circ$  линейно зависят от числа углеродных атомов в молекуле сорбата. Аналогичная линейная зависимость наблюдается и для  $\lg A$  при фиксированной температуре (рис. 5). Такие зависимости типичны для гомологических рядов сорбатов при их адсорбции на твердых адсорбентах. В то же время для каждого сорбата величина  $A$ , вычисленная при фиксированной температуре, резко возрастает с увеличением содержания блоков ПА (табл. 3), что связано с увеличением площади общей поверхности  $Q$  твердых доменов в 1 г ПАС.

Следует отметить, что если принять величину  $A$  каждого сорбата для образца ПАС I при фиксированной температуре, например при  $54,7^\circ$  ( $1/T=3,05 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ ), за единицу, то при переходе к образцам II и III для каждого сорбата  $A$  увеличивается приблизительно одинаково, а именно как  $1:2,2:4,4$  т. е. растет приблизительно линейно с весовой или объемной долей ПА. Тогда из соотношения  $A=K_a Q$  следует, что  $Q$  также линейно растет с весовой (или объемной) долей ПА. Этот результат свидетельствует о том, что размеры доменов ПА по крайней мере в определенной области составов ПАС и постоянстве длины блока ПА ( $x=10$ ) не зависят от содержания жесткого блока. Постоянство размеров доменов связано прежде всего с поверхностным натяжением на границе домен — силоксановая фаза, последняя же величина при условии достаточного полного разделения фаз в блок-сополимере не зависит от их состава. Этот вывод подтверждается и данными работы [12], где показано, что для блок-сополимеров ПС — ПДМС при изменении содержания ПС от 22,4 до 45,8% размеры доменов ПС, определенные методом электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния, оказались практически постоянными ( $\sim 250 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, анализ зависимостей  $\lg V_g^\circ - 1/T$  для ПАС позволил установить, что нелинейный характер этих зависимостей вызван полифазностью блок-сополимеров, а также позволил количественно оценить парциальные мольные энталпии растворения углеводородных сорбатов в жидкой части блок-сополимеров и адсорбции их на поверхности твердых доменов. В связи с этим отметим, что обсуждаемые выше изломы зависимостей  $\lg V_g^\circ - 1/T$  в случае уретановых сополимеров [7], обладающих также доменной структурой, не могут без дополнительных доказательств однозначно свидетельствовать о температурных переходах в этих полимерах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Braun I. M., Guillet J. E. Advance Polymer Sci., 1976, № 21, p. 108.
2. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамики полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 126.
3. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наук. думка, 1975, с. 60.
4. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Коршак В. В., Долгоплоск С. Б., Валецкий П. М., Виноградова С. В. Докл. АН ССРР, 1975, т. 221, № 2, с. 361.
5. Пискарева Е. П., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 784.
6. Генин А. Н., Петрова Н. А., Евстигнеева Т. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 329.
7. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 93.
8. Ношей А., Мак-Грат Д. Ж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 478.
9. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Валецкий П. М., Нехаенко Е. А., Генин Я. В., Захарова Н. И., Левин Е. И., Долгоплоск С. Б., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 393.
10. Niznik G. E., Le Grand D. C. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 60, p. 97.
11. Hildenbrand G., Reilly C. N. Analyt. Chem., 1964, v. 36, № 1, p. 47.
12. Galin M., Rupprecht M. C. Macromolecules, 1979, v. 12, № 3, p. 506.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
10.VIII.1984

**BEHAVIOUR OF BLOCK COPOLYMERS AT TEMPERATURES BELOW  $T_g$   
OF ONE OF HOMOPOLYMERS IN REVERSED GAS CHROMATOGRAPHY**

Voznyakovskii A. P., Genkin A. N.

**S u m m a r y**

The features of calculation of thermodynamic characteristics of sorption of molecular probes by block copolymers based on specific retention volumes  $V_g^0$  at temperatures below  $T_g$  of one of homopolymers is analysed. The nonlinear dependence of  $\lg V_g^0$  on  $1/T$  is shown for polyarylate – polydimethyl siloxane system, as  $V_g^0$  is a sum of contributions of two processes – dissolution in «liquid» part of block copolymer and adsorption of dissolved molecules on the surface of solid domains of the «rigid» block. The partial molar enthalpies of adsorption and dissolution of C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> normal alkanes for their interaction with block copolymers under study are calculated.