

УДК 541.64:536.7

**МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ
В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ И СОРБЦИЯ ИМИ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

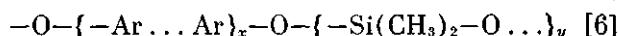
Возниковский А. П., Генкин А. Н.

Особенности хроматографического поведения блок-сополимеров в области температур ниже температуры стеклования одного из компонентов объяснены с точки зрения конкурентной адсорбции легколетучих сорбатов и сегментов гибкого блока на поверхности доменов жесткого блока. Количественно оценена концентрация сегментов гибкого блока в межфазном слое.

Основные свойства микрогетерогенной доменной структуры, присущей большинству блок-сополимеров [1], определяются межфазным взаимодействием компонентов блок-сополимеров [2]. Для блок-сополимеров, состоящих из жесткого и гибкого несовместимых блоков, существенной составляющей межфазного взаимодействия является адсорбция гибких блоков полимерных цепей на границе раздела контактирующих полимерных фаз, т. е. на поверхности твердых доменов [2, 3].

Несмотря на интенсивное изучение межфазных взаимодействий в блок-сополимерах [3], по настоящее время практически отсутствуют количественные данные, характеризующие указанный процесс адсорбции. Некоторые такие данные можно получить путем изучения сорбционных свойств блок-сополимеров в отношении низкомолекулярных сорбатов методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [4, 5], поскольку адсорбция легколетучих сорбатов на поверхности доменов жесткого блока должна в рассматриваемых блок-сополимерах происходить в условиях конкуренции со стороны сегментов гибкого блока.

В настоящей работе с этой точки зрения были проанализированы некоторые особенности хроматографического поведения блок-сополимеров полиарилатдиметилсилооксана (ПАС), синтезированных методом гетерофункциональной поликонденсации и имеющих полиблочную структуру



Для изученных образцов x в среднем равнялось 10, а величина y изменялась от 45 до 200. Среднее число пар блоков было равно четырем.

Высокая полиблочность таких блок-сополимеров при небольшой длине жесткого блока и широком ММР обоих блоков [7] затрудняют организацию доменов жесткого блока, обладающих свойствами твердого тела. В таких системах следует ожидать наличия значительного межфазного переходного слоя. Физическая модель структуры ПАС, вытекающая из современных представлений о структуре блок-сополимеров [8], приведена на рис. 1.

Основная особенность ПАС как хроматографических неподвижных фаз заключается в том, что хроматографические пики веществ различной природы, в том числе и насыщенных углеводородов, в интервале рабочих концентраций сорбатов ($5 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ моль/см 3) оказываются резко асимметричными с крутym передним фронтом и пологим хвостом.

Все измерения проводили на ранее описанной хроматографической установке [9]. Использовали детектор по теплопроводности (чувствительность по пентану при газе-носителе гелии $K=1,1 \cdot 10^{-10}$ моль/мм \cdot см 3).

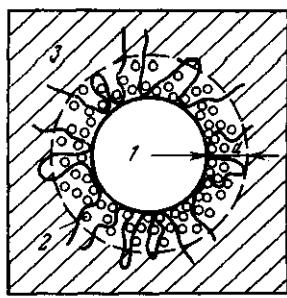


Рис. 1

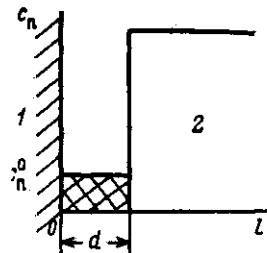


Рис. 2

Рис. 1. Модель структуры домена твердого блока для полиблочного блок-сополимера на основе ПДМС (секущая плоскость перпендикулярна оси домена); 1 – «твёрдое» ядро домена, 2 – межфазный слой (d – толщина межфазного слоя), 3 – фаза гибкого блока

Рис. 2. Распределение концентрации сегментов гибкого блока в межфазном слое блок-сополимера: 1 – домен жесткого блока, 2 – междоменная среда. d – толщина межфазного слоя

Следует отметить, что в том же интервале концентраций сорбатов на гомополимерных неподвижных фазах (например, полидиметилсилоксане, полистироле) пики оказываются симметричными, а время их выхода не зависит от величины пробы, т. е. изотерма сорбции линейна в рабочем интервале концентраций. Ранее было показано [9], что асимметричность пики для рассматриваемой в данной работе системы не может быть объяснена адсорбцией на границах раздела полимер – газ, полимер – твердый носитель, а также неравновесностью хроматографического процесса, так как величины удельных удерживаемых объемов V_{ud} сорбатов не зависят от скорости потока газа-носителя, количества полимера в колонке и природы твердого носителя.

В настоящей работе асимметричность пики в случае ПАС объясняется тем, что адсорбция жесткого блока низкомолекулярного сорбата, пропускаемого через хроматографическую колонку на поверхности твердых доменов, сопровождается вытеснением адсорбированных на этой поверхности сегментов гибкого блока. Действительно, в случае близости по размеру сегмента гибкого блока и молекул сорбата, пропускаемого через колонку, процесс обмена или конкурентной адсорбции может быть записан в виде квазихимического уравнения



где M – сегмент блока, \bar{D} – адсорбционный центр домена, A – низкомолекулярный сорбат.

Константа равновесия этого процесса равна

$$K_p = \frac{c_n[\bar{A}\bar{D}]}{[A][M\bar{D}]} = \frac{(c_n^0 + X)X}{[N_0 - X][A]} \quad (2)$$

Здесь c_n^0 – концентрация сегментов гибкого блока в переходном слое (моль/см³), X – концентрация сорбированных молекул A (моль/см³), N_0 – поверхностная концентрация адсорбированных сегментов гибкого блока (моль/см²).

Фактически уравнение (2) предполагает распределение концентрации сегментов гибкого блока в межфазном слое как показано на рис. 2.

Легко показать [10], что в этом случае

$$V_{yd} = K_L V_L + K_L \left[-\left(K_p/2 \right) + \left(K_p/2 \right) \frac{1 + N_0/(c_n^0 + K_p K' h)}{\left(1 + \frac{4K_p K' h N_0}{(c_n^0 + K_p K' h)^2} \right)^{1/2}} \right] S, \quad (3)$$

где первое слагаемое – вклад процесса растворения сорбата в междоменной среде в общее удерживание; второе слагаемое – вклад в удерживание

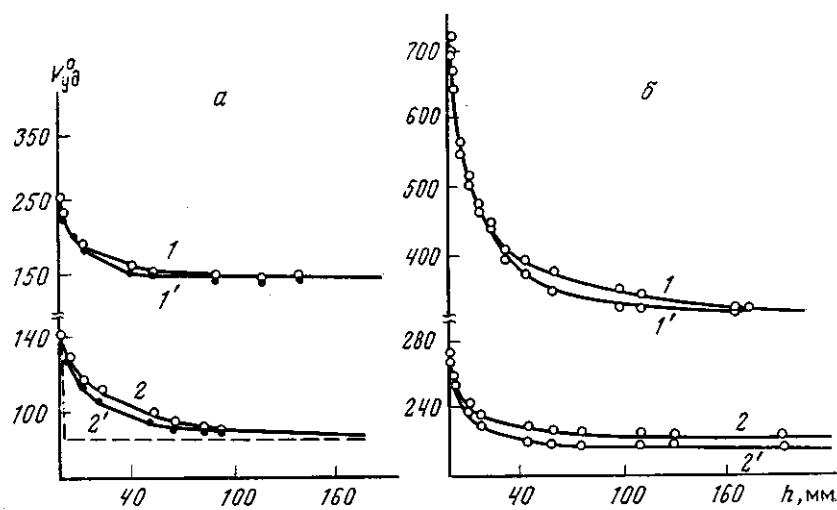


Рис. 3. Зависимость $V_{уд}^0$ от высоты пика h для ПАС состава $x=10, y=200$ при 40° . а: 1 – n -пентан, 2 – ГМДС; б: 1 – n -гексан, 2 – n -пентан. 1', 2' – расчетные значения $V_{уд}$. Штриховой линией показана гипотетическая зависимость при $c_n^0=5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³

процесса, отвечающего уравнению (1); V_L – удельный объем междомен-ной среды; K_L – коэффициент распределения сорбата, характеризующий процесс растворения; h – высота хроматографического пика.

Из уравнения (3) следует, что $V_{уд}$ является функцией высоты пика h , причем хроматографические пики должны быть с крутым фронтом и размытым хвостом, как это и наблюдается в эксперименте.

Для количественной оценки параметров, входящих в уравнение (3), воспользуемся зависимостью $V_{уд}=f(h)$ для случая сорбата, являющегося соединением, близким по структуре к сегменту гибкого блока (полидиметилсилоксан), и для которого в первом приближении можно считать $K_p=1$. В качестве такого соединения был принят гексаметилдисилоксан (ГМДС). Из экспериментальной зависимости $V_{уд}=f(h)$ для ГМДС на ПАС (рис. 3, а) можно оценить предельное значение $V_{уд}$ при $h \rightarrow 0$

$$\lim_{h \rightarrow 0} V_{уд} = K_L V_L + K_L K_p (N_0 / c_n^0) S \quad (4)$$

и при $h \rightarrow \infty$

$$\lim_{h \rightarrow \infty} V_{уд} = K_L V_L, \quad (5)$$

где S – поверхность. Отсюда находим, что $N_0 S / c_n^0 = 0,28$. Зависимость $V_{уд}$ от h должна наблюдаться при величине c_n^0 соизмеримой с членом $K_p K' h$, т. е. с $K' h$ (так как $K_p=1$). Тогда с учетом чувствительности катарометра, следует, что $c_n^0 \approx 10^{-9}$ моль/см³ и $N_0 S = 2,8 \cdot 10^{-10}$ моль/г. С учетом этой приближенной оценки на вычислительном комплексе СПИ-003 по программе, которая обеспечивала подбор оптимальных параметров для описания экспериментальных зависимостей $V_{уд}=f(h)$, были получены следующие значения: $N_0 S = 1,08 \cdot 10^{-9}$ моль/г, $c_n^0 = 5 \cdot 10^{-9}$ моль/см³.

На рис. 3 представлены расчетные и экспериментальные кривые $V_{уд} = f(h)$ для ГМДС на ПАС ($x=10, y=100$) при 40° . Отклонение расчетных точек от экспериментальных не превышало 5%.

Приняв, что концентрация силоксановых сегментов в межфазном слое c_n^0 равна $5 \cdot 10^{-9}$ моль/см³, с помощью вычислительного комплекса подобрали оптимальные значения констант обмена K_p и величину $N_0 S$ для систем n -алканы (C_5-C_7) – ПАС (таблица).

Отклонение расчетных величин $V_{уд}$ от экспериментальных не превышало 10% (рис. 3, а, б). Как следует из данных таблицы, величины ($N_0 S$) растут с увеличением содержания поляриллатного блока в составе ПАС, что обусловлено, по-видимому, симбатным увеличением площади

Величины параметров N_0S и K_p при $c_n^0 = 5 \cdot 10^{-9}$ моль/см³

Сорбат	Состав ПАС	N_0S , моль/г	K_p
Пентан *	10 : 200	3,5	2,0
	10 : 100	7,6	2,0
	10 : 45	10,0	2,0
Гексан ** Гептан **	10 : 200	2,2	1,7
	10 : 200	1,9	2,5
	10 : 200	2,29	3,2

* ПАС наносился на поверхность твердого носителя из раствора в хлористом метилене.

** ПАС наносился из раствора в хлороформе.

поверхности доменов в единице объема блок-сополимера. Величины N_0S , полученные для разных алканов, на образцах ПАС одного и того же состава, нанесенных из одного растворителя, оказываются практически постоянными и близкими к значению, найденному для ГМДС.

Величина c_n^0 определяется степенью несовместимости компонентов блок-сополимера: уменьшение параметра взаимодействия Флори $\chi_{2,3}$ (уменьшение разности $(\delta_2 - \delta_3)^2$, где δ — параметр растворимости) приводит к увеличению c_n^0 . Следствием этого (см. уравнение (3)) является более слабая зависимость V_{ud}^0 от h .

На рис. 3, б показан вид этой зависимости для n -С₅ при увеличении c_n^0 на два порядка. Вероятно, этим же объясняется симметричность пиков низкомолекулярных сорбатов и независимость от величины пробы в случае использования в качестве неподвижных фаз таких блок-сополимеров, как полистирол — полибутидан, для которого $(\delta_2 - \delta_3)^2 = 1$ Дж/см³, в то время как для ПАС эта величина ≈ 30 Дж/см³ [11].

Таким образом, метод ОГХ позволил выявить влияние межфазного взаимодействия компонентов — адсорбцию сегментов гибкого блока на поверхности «твердых» доменов — в полиблочных блок-сополимерах на адсорбцию ими низкомолекулярных соединений и количественно оценить важную характеристику межфазного слоя — среднюю концентрацию в нем сегментов гибкого блока. Кроме того, явление адсорбционного обмена между молекулами сорбата и адсорбированными сегментами гибкого блока позволило объяснить особенности хроматографического поведения полиблочных блок-сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. С. 478.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 475.
3. Вакула В. Л., Прытикин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М., 1984. С. 89.
4. Braun J. M., Guillet J. E. // Advances Polymer Sci. 1976. № 21. Р. 108.
5. Galin M., Mathis A. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. Р. 677.
6. Долгоплос С. Б., Милешкович В. П., Валецкий П. М., Коршак В. В., Виноградова С. В., Пачогина Е. Ю., Свиридова Н. Г., Грязнова Г. В., Левин Е. И., Широкова Л. Б., Еремина Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 748.
7. Пискарева Е. П., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 784.
8. Nirnik G. E., Ledgrard D. G. // J. Polymer Sci. Polymer Simp. 1977. № 60. Р. 97.
9. Генкин А. Н., Петрова Н. А., Евстигнеева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 329.
10. Genkin A. N., Petrova N. A. // J. Chromatogr. 1975. № 105. Р. 25.
11. Шиц Л. А. // Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 1044.

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

Поступила в редакцию
8.VI.1987