

УДК 541.64:543.544

## ОБРАЩЕННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Барашков О. К., Барштейн Р. С.

### Обзор

Рассмотрены вопросы корректности применения метода обращенной газовой хроматографии, связанные как с особенностями проведения эксперимента, так и с интерпретацией результатов. В этой связи рассмотрена роль природы сорбата. Обсуждено применение метода обращенной газовой хроматографии для исследования термодинамики взаимодействия в полимерных системах, в частности для определения термодинамической совместимости в системах полимер – полимер и полимер – пластификатор, параметров взаимодействия растворитель – полимер, параметров растворимости полимеров и пластификаторов. Проанализированы возможности и описано применение метода обращенной газовой хроматографии при изучении фазовых и релаксационных переходов в полимерных системах, определении температуры стеклования и плавления полимеров, их степени кристалличности. Рассмотрены перспективы метода как в направлении расширения областей его применения, так и привлечения имеющихся теоретических соотношений для определения физико-химических констант полимеров с помощью хроматографических данных.

Полимерные материалы, как правило, представляют собой многокомпонентные системы. Использование смесей полимеров, их пластификация позволяют целенаправленно и в широких пределах регулировать свойства полимерных композиций, в результате чего, располагая относительно небольшим числом исходных компонентов, можно создать огромное количество материалов для решения разнообразных практических задач.

Уровень свойств любой полимерной системы – пластифицированного полимера, смеси полимеров или наполненной полимерной композиции – зависит от взаимодействия между ее компонентами. Поэтому определение параметров взаимодействия имеет весьма важное значение при создании полимерных композиций. В этой связи становится очевидной потребность в методах исследования, которые бы обеспечили получение соответствующих параметров с учетом специфики полимеров.

Среди многочисленных методов, применяемых для указанной цели, особое место занимает метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) прежде всего из-за разнообразия информации, относящейся к полимерным системам, которую он позволяет получить. Сочетая в себе возможности термодинамических и релаксационных методов, отличаясь простотой эксперимента и производительностью, он дает возможность проводить комплексное исследование полимерных систем, включающее как определение параметров взаимодействия, так и величин, характеризующих сегментальную подвижность. Эквивалентность результатов, полученных методом ОГХ, результатам других методов показана в ряде работ. Таким образом, метод ОГХ обеспечивает возможность получения набора данных, для нахождения которых иным путем необходимо было бы применить сразу несколько различных методов. Вместе с тем до сих пор этот заслуживающий самого пристального внимания метод используют недостаточно. Поэтому систематическое изложение результатов, полученных различными исследователями с помощью метода ОГХ, а также рассмотрение проблем, встречающихся при его применении, может быть полезным.

В настоящем обзоре в основном рассмотрены работы, появившиеся после выхода в свет монографии А. Е. Нестерова и Ю. С. Липатова «Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров» [1]. За это время интерес к методу ОГХ, если судить по количеству публикаций, не уменьшался, происходило расширение областей его применения. В большинстве работ решались какие-то частные задачи и, к сожалению, их авторы, удовлетворенные, как правило, полученными конкретными результатами, не предпринимали серьезных попыток к систематическому анализу корректности применения метода, как можно более строгому обоснованию физической достоверности полученных с его помощью результатов. Последнее необходимо в связи с тем, что методу ОГХ присущ ряд специфических особенностей.

Анализируя имеющиеся в литературе данные, можно выделить следующие основные проблемы метода ОГХ: 1) проблема соответствия характеристик удерживания летучих сорбатов на полимерных неподвижных фазах результатам статических измерений; 2) проблема зависимости результатов определения  $T_c$  и параметра взаимодействия между компонентами неподвижной фазы  $\chi_{23}$  от природы применяемого сорбата; 3) проблема выбора экспериментальной переменной при определении  $T_c$ . Состояние каждой из перечисленных проблем будет рассмотрено в соответствующих разделах обзора.

Сущность метода ОГХ состоит в том, что свойства неподвижных фаз, взаимодействие между их компонентами, используют, исходя из характеристик пиков летучих сорбатов. Как известно [2], верхний предел рабочей температуры неподвижной фазы в газожидкостной хроматографии лежит на 200° ниже температуры ее кипения, т. е. компонентами неподвижных фаз в методе ОГХ могут быть только очень труднолетучие соединения. Проведение эксперимента в методе ОГХ всесторонне описано в монографии [1], поэтому в настоящем обзоре рассматриваться не будет. Обратим внимание только на следующий момент: как правило, в работах по ОГХ используют набивные колонки, однако, согласно приведенной в монографии [1] литературе, возможно и применение капиллярных колонок, преимущество которых заключается в отсутствии адсорбции на твердом носителе и границе раздела полимер — твердый носитель, учет которых необходим для получения корректных результатов с помощью метода ОГХ [1, с. 6].

Подавляющее большинство работ, выполненных с применением метода ОГХ, направлено либо на определение характеристик, связанных с молекулярной подвижностью, либо на определение термодинамических параметров.

Если работы, выполненные по первому направлению, относительно немногочисленны, поскольку имеется ряд широко распространенных производительных методов определения  $T_c$ ,  $T_{\text{пп}}$ , степени кристалличности, то возможности метода ОГХ для исследования термодинамики взаимодействия в полимерных системах по-своему уникальны. Ниже рассмотрены основные направления применения метода ОГХ при исследовании полимерных систем.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОГХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Следует отметить, что первая работа, с которой началась разработка самого метода ОГХ полимеров, выполненная в лаборатории хроматографии ИНХС АН СССР [3, с. 273], как раз была посвящена исследованию молекулярной подвижности в полимерах. Возможность определения величин  $T_c$  с помощью метода ОГХ обусловлена тем, что в переходной области между стеклообразным и высокоэластическим состояниями полимера наблюдается немонотонная зависимость удельного удерживаемого объема от температуры [1], по кривой с максимумом изменяется и ширина пика сорбата [3]. В монографии [1] приведены данные, свидетельствующие о применимости

метода ОГХ для определения  $T_c$  как самих полимеров, так и полимеров, содержащих пластификатор.

В большинстве работ, в которых метод ОГХ применен для определения  $T_c$ , эксперимент заключается в построении кривой  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$ , причем за  $T_c$  принимают либо температуру минимума на этой кривой, либо температуру первого отклонения от линейности — и то и другое отнесение характеристических точек на кривых  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$  в достаточной степени условно, но все же температура минимума расположена в средней части переходной области и она более близка к величинам  $T_c$ , определенным с помощью независимых методов, чем температура первого отклонения от линейности.

Анализ полученных из кривых  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$  величин  $T_c$  показал, что на них влияют некоторые экспериментальные переменные: содержание неподвижной фазы по отношению к твердому носителю, природа применяемого сорбата. Прежде всего отметим, что малый объем пробы сорбата исключает возможность морфологических изменений в полимере под его влиянием [4].

Для объяснения указанных фактов был выдвинут ряд предположений: влияние твердого носителя на сегментальную подвижность в полимере [1]; влияние изменения соотношения между величинами удерживания на поверхности и в объеме; зависимость температуры, при которой начинается интенсивная диффузия сорбата в матрицу полимера, от величины мольного объема сорбата.

Первый фактор, безусловно, может оказывать свое действие при малых содержаниях полимерной неподвижной фазы на твердом носителе. Его влияние, однако, можно устранить: в работе [5], например,  $T_c$  определяли на порошкообразном полимере без носителя. В работе [6] показано, что зависимость  $T_c$  от содержания полимерной фазы на твердом носителе сохраняется вплоть до 20%-ного содержания полимера, т. е. на величину  $T_c$ , определенную по положению точки минимума на кривой  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$ , влияет именно изменение соотношения между величинами удерживания на поверхности и в объеме. В работе [7] изменение этого соотношения моделировали тем, что часть колонки заполняли порошкообразным полимером, а часть — сорбентом с нанесенной на него неподвижной жидкой фазой. Оказалось, что при неизменном состоянии полимера, изменение соотношения между полимером и посторонней неподвижной фазой приводит к смещению температуры минимума на кривых  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$ , а при одном и том же соотношении температура минимума зависит от природы сорбата, причем обе наблюдаемые зависимости являются формальным следствием изменения соотношения между величинами удерживания на двух независимых частях неподвижной фазы, находящихся в колонке. В работах [6—8] отмечено, что положение температуры первого отклонения от линейности гораздо менее подвержено влиянию рассмотренных выше факторов.

Ценный экспериментальный материал по влиянию природы сорбата на величину  $T_c$  содержится в работе [9]. В ней показано, что при увеличении числа метиленовых групп в молекулах алканов, взятых в качестве сорбатов, происходит систематический рост величин  $T_c$ , определенных из кривых  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$ . Авторы объясняют это тем, что при возрастании мольного объема сорбата для его диффузии в полимер нужна и большая величина свободного объема в полимере, которая достигается при более высокой температуре. Следует отметить, что совершенно аналогично объясняют зависимость  $T_c$  от объема метки при определении  $T_c$  методом ЭПР [10].

В то же время в работе [9] показано, что для сорбатов, обладающих

хорошим сродством к исследованным полимерам,  $T_c$ , определенная хроматографически, совпала с  $T_c$ , определенной термомеханическим методом. Из данных работы [9] следует, что для определения  $T_c$  предпочтительными являются сорбаты, обладающие хорошим сродством к полимеру, что совпадает с точкой зрения, высказанной в работе [1]. Действительно, если  $T_c$  определять по кривым  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$ , то чем лучше сродство сорбата к полимеру, тем меньше доля удерживания на поверхности и, соответственно, ее влияние на величину  $T_c$ .

В работе [7] с целью преодоления неопределенности величин  $T_c$ , определенных из кривых  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$ , была предпринята попытка использовать для этой цели немонотонное изменение ширины пика сорбата в области расстекловывания. Оказалось, что зависимость величины  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)^2$  от  $\frac{1}{T}$  представляет собой кривую с острым минимумом при температурах, соответствующих  $T_c$ , определенным с помощью независимых физических методов ( $t_R$  — время удерживания,  $l$  — ширина пика на половине высоты). Эта температура и была принята за  $T_c$ .

Были выяснены следующие преимущества указанного способа определения  $T_c$ : независимость  $T_c$  от соотношения между удерживанием на поверхности и в объеме, от мольного объема сорбата, большая точность определения  $T_c$ , более адекватное соответствие кривой  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)^2 - \frac{1}{T}$  процессам, происходящим в полимере.

Смысл последнего может быть проиллюстрирован следующими примерами: зависимость  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)^2$  от температуры подчиняется уравнению Вильямса — Ландела — Ферри, причем из нее может быть вычислена величина кинетического сегмента полимера; кривая  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$  для поликарбоната имеет один минимум, а кривая  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)^2 - \frac{1}{T}$  — два, что соответствует данным работы [11], в которой был применен акустический метод. Кроме того, оказалось, что при использовании кривых  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)^2 - \frac{1}{T}$  для определения  $T_c$  оптимальными сорбатами являются алканы, обладающие плохим сродством к полимеру.

Таким образом, при определении  $T_c$  с помощью метода ОГХ необходимо принимать во внимание ряд экспериментальных особенностей этого метода. Приведенные данные могут создать впечатление о недостаточной обоснованности применения метода для указанной цели. Однако надо иметь в виду, что, во-первых, влияние условий эксперимента на величину  $T_c$  характерно практически для любого из применяемых методов (что обусловлено релаксационной природой стеклования), а, во-вторых, ценность полученной информации зависит от того, какую конкретную задачу решают авторы той или иной работы. Для подтверждения последнего вывода рассмотрим результаты ряда работ, в которых применен метод ОГХ для определения  $T_c$ .

В работе [8] исследована зависимость  $T_c$  полистирола от его молекулярной массы, а также зависимость  $T_c$  ПВХ от содержания пластификатора. В работе [6] определена  $T_c$  полистирола. В работе [12] по кривым состав —  $T_c$  оценивали совместимость в системе полистирол — полибутилметакрилат, в работе [4] исследовано влияние степени кристалличности полиэтилентерефталата на величину  $T_c$ . В работе [5] с помощью кривых состав —  $T_c$  и состав —  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)_{\min}^2$ , где  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)_{\min}^2$  — величина  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)^2$

в точке минимума на кривых  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)^2 - \frac{1}{T}$ , определены величины пределов совместимости лубрикантов с ПВХ, в работе [13] – зависимость  $T_c$  поликарбоната, пластифицированного олигоэфирным пластификатором, от состава системы, в работе [9] определены  $T_c$  полиметилметакрилата, поликарбоната, полисульфона.

В каждой из этих работ результаты метода ОГХ соотносились с результатами независимых методов, была показана надежность хроматографических данных. Таким образом, практика исследовательской работы свидетельствует о том, что метод ОГХ, несмотря на отмеченные выше отрицательные моменты, вполне применим для определения  $T_c$  полимерных систем.

В заключение данного раздела следует отметить, что кривые  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$  могут быть применены и для определения температур плавления и степени кристалличности полимеров [1], т. е., пользуясь хроматографическим методом, можно построить фазовую диаграмму для полимерной системы с кристаллическим разделением фаз, как, например, это сделано в работе [13] для системы поликарбонат – олигоэфирный пластификатор. При определении степени кристалличности, как и при определении  $T_c$  из кривых  $\lg v_g^0 - \frac{1}{T}$ , необходимо иметь в виду возможную ошибку, обусловленную вкладом в величину  $v_g^0$  удерживания на поверхности. Отметим также, что в отличие от переходной зоны при расстекловывании, при плавлении величина  $\lg \left( \frac{t_R}{l} \right)^2$  не зависит от температуры, поэтому природа наблюдаемого перехода может быть легко выявлена.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОРБАТ – ПОЛИМЕРНАЯ НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА

Еще в работе [14] отмечено, что метод ОГХ очень эффективен для исследования межмолекулярных взаимодействий. Возможность получения корректных характеристик термодинамики взаимодействия сорбатов с полимерными неподвижными фазами стала предметом интенсивного изучения уже на раннем этапе применения ОГХ. В монографии [3] был сформулирован принципиальный вывод о том, что высокая вязкость полимерных систем не может служить препятствием к получению равновесных величин из хроматографических данных. Авторы монографии [1] уже смогли изложить обширный экспериментальный материал для доказательства соответствия термодинамических характеристик взаимодействия сорбат – полимер результатам статических измерений как для случая бесконечного разведения, так и для конечных концентраций летучих сорбатов. В цитируемых в монографии [1] работах указаны приемы получения равновесных величин в случае зависимости величины от расхода газа-носителя (оптимальный способ экстраполяции к нулевому расходу газа-носителя дан в работе [15]), приведены оптимальные концентрации полимерных неподвижных фаз на твердом носителе.

Для описания термодинамики взаимодействия полимера и растворителя наибольший интерес представляет величина параметра Флори – Хаггингса  $\chi$ . Вычисление  $\chi$  из хроматографических данных производят с помощью уравнения, полученного в работе [16]

$$\chi = \ln \frac{273,2 R v_2}{v_g^0 p_1^0 V_1} - \left( 1 - \frac{V_1}{M_2 v_2} \right) - \frac{p_1^0}{R T} (B_{11} - V_1), \quad (1)$$

где  $\chi$  – параметр взаимодействия сорбат – полимер;  $v_2$  – удельный объем полимера;  $v_g^0$  – абсолютный удельный удерживаемый объем летучего сорбата на полимерной неподвижной фазе;  $p_1^0$  – давление паров летучего сорбата при температуре измерения;  $V_1$  – мольный объем сорбата;  $M_2$  – молекулярный вес полимера;  $B_{11}$  – второй вириальный коэффициент летучего сорбата;  $R$  – газовая постоянная.

В работе [17] показано, что для неполярных сорбатов при температурах, при которых давление паров сорбата не превышает 200 мм, величина поправки, связанная с учетом второго вириального коэффициента, весьма мала.

В работе [16], в которой получено уравнение (1), была высказана мысль о том, что определение величин  $\chi$  сорбат — полимер, соответствующих бесконечному разведению, в широком диапазоне температур важно для теории растворов полимеров. Действительно, хроматографические данные были использованы для проверки теоретических положений и объяснения экспериментальных данных. В работах [18–20] было экспериментально подтверждено положение теории растворов полимеров Паттерсона о нелинейном характере зависимости  $\chi$  от обратной температуры, объясняющем наличие в одной и той же системе НКТС и ВКТС.

В работе [20] величины  $\chi$  сорбат — полимер, полученные методом ОГХ, были использованы для объяснения фазовых равновесий в системах полистирол — поливинилметиловый эфир — растворитель. В частности, было показано, что большая разница в значениях  $\chi$  растворитель — полимер приводит к расслоению раствора двух полимеров в данном растворителе ( $\Delta\chi$ -эффект). Тем самым было объяснено различие в структуре пленок смесей полистирола и поливинилметилового эфира, полученных из разных растворителей.

Ряд работ был посвящен сопоставлению результатов хроматографических и статических данных. В работах [21, 22] такое сопоставление было проведено для системы бензол — полиоксиэтилен при бесконечном разведении и конечных концентрациях. В работе [23] отмечено совпадение величин  $\chi$  сорбат — полимер, определенных методом ОГХ и с помощью статических методов (осмометрического и метода измерения давления паров растворителя). Соответствие хроматографических и статических данных получено и авторами работ [24] (сравнивали результаты метода ОГХ и статического сорбционного микрометода) и [25].

Для определения  $\chi$  в системах сорбат — полимер метод ОГХ был применен в работах [26] и [27]. Серьезному изучению был подвергнут вопрос соответствия статических и хроматографических данных в работе [28], в которой была исследована термодинамика взаимодействия полизобутилена с бензолом и изооктаном. В указанной работе проведен количественный учет адсорбции сорбатов на поверхности, что редко встречается в хроматографических работах. Авторы работы [28] пришли к выводу, что при объемной доле полимера, близкой к единице, термодинамические параметры, полученные методом ОГХ и статическим методом, близки друг к другу и сильно отличаются от аналогичных параметров, рассчитанных для менее концентрированных растворов. В работе [29] величина  $\chi$ , определенная методом ОГХ, была близка к полученной экстраполяцией концентрационной зависимости  $\chi$ , определенной статическим методом, к объемной доле полимера, равной единице.

Отсюда следует, что, доверяя величинам, полученным с помощью метода ОГХ, при их использовании необходимо учитывать особенности концентрационной зависимости термодинамических функций в данной конкретной системе, и в случае наличия сильной концентрационной зависимости  $\chi$  проводить эксперимент при конечных концентрациях сорбата в газососителе.

Интересное использование данных по величинам удерживания летучих сорбатов на полимерной неподвижной фазе было осуществлено в работе [30]. Здесь метод ОГХ был использован для исследования доменной структуры полиарилат-полидиметилсилоксановых блок-сополимеров.

Корректность величин  $\chi$ , определенных с помощью метода ОГХ, обеспечивает возможность получения достоверных величин параметров растворимости полимеров. Как известно, введенный Гильдебрандом параметр растворимости  $\delta$  служит одной из наиболее часто используемых величин, характеризующих межмолекулярное взаимодействие [31]. При условии корректного применения параметра  $\delta$  с его помощью можно получить ценную информацию относительно фазовых равновесий в полимерных системах.

макс, характера термодинамического взаимодействия между компонентами полимерных систем, в частности систем полимер – пластификатор [7].

Авторы работы [32] пришли к выводу, что учет температурной зависимости параметра  $\delta$  позволяет существенно расширить и углубить понимание концепции параметра растворимости применительно к полимерным системам, объяснить немонотонную зависимость параметра взаимодействия  $\chi$  от температуры и, соответственно, наличие как ВКТС, так и НКТС у одной и той же полимерной системы. С помощью метода ОГХ получить зависимость параметра  $\delta$  от температуры весьма несложно. В качестве примера можно указать на работу [33], в которой определяли  $\delta$  поликарбоната.

В литературе для определения  $\delta$  методом ОГХ использовано несколько способов. Например, в работе [34] реализован подход, применяемый для определения  $\delta$  полимеров по результатам измерения набухания слабо-сшитых полимеров в различных растворителях: определяли величину  $\chi$  сорбат – полимер для большой группы сорбатов и за величину параметра растворимости полимера принимали  $\delta$  того сорбата, для которого  $\chi$  имело наименьшее значение.

В работе [35] в соответствии с физическим смыслом концепции Гильдебранда отмечено, что для определения  $\delta$  полимеров могут быть использованы только те сорбаты, для которых величина  $\chi$  сорбат – полимер положительна. В этой работе определена величина  $\delta$  полиоксиэтилена, которая составила  $(19,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$  Дж/м<sup>3</sup>, что хорошо согласуется с величиной, вычисленной с помощью метода групповых вкладов. В работе [35], как и в работах [33] и [36], для вычисления  $\delta$  использовали уравнение

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi}{V_1} = \frac{2\delta_1\delta_2}{RT} - \frac{\delta_2^2}{RT}, \quad (2)$$

где  $\delta_1$  – величина параметра растворимости сорбата;  $\delta_2$  – величина параметра растворимости полимера;  $V_1$  – мольный объем сорбата;  $\chi$  – параметр взаимодействия сорбат – полимер.

Величину  $\delta$  полимера находили графически, причем использовали набор сорбатов с различной величиной  $\delta$ . В работе [37] величины  $\delta$  полистирола и полиметилметакрилата были вычислены с помощью уравнения

$$\chi = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 V_1}{RT} \quad (3)$$

В работе [38] для вычисления  $\chi$  этилен-пропиленового сополимера применяли уравнение

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \gamma \quad (4)$$

Величину  $\gamma$  принимали равной 0,33.

В работе [39] был учтен факт нелинейной зависимости  $\chi$  от обратной температуры, а также подчеркнуто, что условия, при которых происходит определение  $\delta$  методом ОГХ (очень низкая концентрация сорбата в неподвижной фазе), более соответствуют теории Гильдебранда, поэтому величины параметра растворимости, определенные методом ОГХ, имеют более фундаментальный смысл, чем определенные при конечных концентрациях классическими методами. Отмечено также, что метод ОГХ дает более достоверные результаты, чем метод групповых вкладов.

В работе [40] для вычисления  $\delta$  пластификаторов было применено уравнение

$$\ln \gamma = \frac{V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}, \quad (5)$$

где  $\ln \gamma$  – натуральный логарифм коэффициента активности *n*-нанана на пластификаторах, взятых в качестве неподвижных фаз.

В свою очередь величину  $\gamma$  вычисляли по уравнению

$$\gamma = v_g^0_{\text{СКВ}} / v_g^0_{\text{пл}} \quad (6)$$

где  $v_g^0_{\text{СКВ}}$  – удельный удерживаемый объем нонана на сквалане;  $v_g^0_{\text{пл}}$  – удельный удерживаемый объем нонана на пластификаторе.

Величины  $\delta$  пластификаторов, полученные в работе [40] с помощью метода ОГХ, близки к имеющимся в литературе. Набор значений параметров растворимости из работы [40] был использован в работе [41] для вычисления величины миграции пластификаторов из пластифицированного поливинилхлорида в полиэтилен, т. е. данные, полученные методом ОГХ, позволяют прогнозировать изменение свойств пластифицированного материала при контакте с полиэтиленом в процессе эксплуатации.

На основании данных по величинам параметров растворимости пластификаторов, взятых из работы [40], в работе [42] было проведено разделение параметров взаимодействия пластификатор – ПВХ на энтальпийную и энтропийную составляющие, согласно уравнению

$$\chi = \chi_H + \chi_S = \frac{V_m(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} + \chi_S, \quad (7)$$

где  $\chi_H$  – энтальпийная составляющая параметра взаимодействия;  $\chi_S$  – энтропийная составляющая параметра взаимодействия;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – параметры растворимости ПВХ и пластификатора;  $V_m$  – мольный объем пластификатора.

Проведенное разделение выявило связь химической природы и строения молекул пластификаторов с каждой из составляющих параметра взаимодействия и позволило углубить понимание проблемы совместимости пластификаторов с ПВХ. Кроме того, на основании этих же результатов в работе [7] было установлено влияние энтропийной составляющей параметра взаимодействия  $\chi_S$  на эффективность пластифицирующего действия пластификаторов.

В работе [43] данные по объемам удерживания сорбатов-растворителей на различных полимерных фазах использованы для предсказания направления миграции растворителей при контакте двух полимеров и выбора растворителей-красок для тампопечати, т. е. хроматографические данные применены при решении конкретной технической задачи.

В работе [44] изучена термодинамика сорбции воды коллагеном: из хроматографических данных рассчитаны интегралы кластеризации, определены составы кластеров.

Оценивая совокупность результатов, относящихся к взаимодействию летучих сорбатов с неподвижными фазами, можно видеть, сколь разнообразна информация, необходимая как для теоретических построений, так и для прикладных целей, полученная с помощью метода ОГХ.

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Важность изучения термодинамики взаимодействия в полимерных системах обусловлена в первую очередь тем, что именно термодинамика взаимодействия определяет совместимость компонентов полимерных систем, а как отмечено в монографии [31], свойства смесей с совместимыми и несовместимыми компонентами отличаются принципиально. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о тесной связи между термодинамическим состоянием системы в расплаве и ее вязкостью, кинетикой и механизмом фазового разделения, со структурой и свойствами конечного продукта [45–48].

Если обратиться к пластификации полимеров, то здесь термодинамика взаимодействия определяет температурные условия переработки, совместимость пластификаторов с полимерами [49]. Именно термодинамические факторы оказывают решающее влияние на тип пластификации дан-

ного полимера данным пластификатором [50]: структурный для хорошо совместимых пластификаторов и межструктурный для плохо совместимых. Безусловна определяющая роль термодинамики взаимодействия в процессе миграции пластификаторов из пластифицированных композиций в контактирующие среды [41, 51].

Существенным преимуществом использования термодинамических параметров является возможность предсказания поведения системы во времени, а не только в момент измерения ее свойств, что особенно ценно именно для полимерных систем, так как в связи с их высокой вязкостью процессы фазового разделения могут протекать в них весьма медленно. В качестве иллюстрации предсказания изменения структуры полимерного материала во времени можно указать на работу [52], в которой параметры взаимодействия были определены на однофазных прозрачных образцах. Однако с течением времени образцы, которые согласно проведенным измерениям находились в термодинамически неустойчивом состоянии, помутнели в результате происшедшего фазового разделения.

Препятствием широкого применения термодинамического подхода к полимерным системам является трудность определения термодинамических параметров в полимерных композициях в представляющем интерес температурном интервале [53]. Гибкость и быстрота метода ОГХ позволяют получать термодинамические данные в широких пределах концентрации и температур, поэтому применение метода ОГХ к исследованию термодинамики взаимодействия между компонентами полимерных систем представляет особый интерес.

Впервые возможность определения термодинамических функций смешения компонентов бинарной неподвижной фазы была показана в работе [54]. Следует отметить, что компоненты смешанной неподвижной фазы представляли собой низкомолекулярные вещества с точно известным значением молекулярной массы. Для получения термодинамических функций смешения использовали мольные характеристики удерживания

$$\ln V_m = \sum_i x_i \ln V_{mi} + \frac{\Delta I_{cm}}{RT}, \quad (8)$$

где  $\ln V_m$  – натуральный логарифм мольного удерживаемого объема на смешанной неподвижной фазе ( $V_m = M v_g^0$ );  $M$  – молекулярная масса неподвижной фазы;  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента смешанной неподвижной фазы;  $V_{mi}$  – мольный удерживаемый объем на  $i$ -м компоненте смешанной неподвижной фазы;  $\Delta I_{cm}$  – избыточная свободная энергия смешения компонентов смешанной неподвижной фазы.

Применение формулы (8) к полимерным системам может привести к неопределенным результатам. В работах [55, 56] предложено заменять мольный объем объемом сегмента, причем за объем сегмента принимали объем повторяющейся единицы полимера (что в достаточной степени произвольно, а для сополимеров и неопределенно) или для определения объема сегмента исследовали зависимость  $v_g^0$  сорбата от молекулярной массы полимерной неподвижной фазы, принимая за объем сегмента мольный объем полимера, начиная с которого  $v_g^0$  не зависело от молекулярной массы полимерной неподвижной фазы. Представляется, что подобный способ определения объема сегмента полимерной неподвижной фазы, помимо его трудоемкости, не вполне корректен, поскольку предполагают, что изменение  $v_g^0$  с изменением молекулярной массы полимера связано только с комбаториальной составляющей свободной энергии растворения сорбата в неподвижной фазе. Однако с изменением молекулярной массы меняются и параметры приведения в уравнении состояния полимера, которые, согласно теории Флори [45], влияют на термодинамические параметры взаимодействия. Кроме того, следует учесть, что сегмент – эффективная величина, которая может зависеть от концентрации системы [57].

Иной подход был применен в работе [58]. Уравнение для вычисления параметра взаимодействия между компонентами смешанной неподвижной фазы  $\chi_{23}$  было выведено, исходя из данного Скоттом на основе тео-

рии растворов полимеров Флори – Хаггинса выражения для активности сорбата при бесконечном разбавлении в смеси двух полимеров. Уравнение выглядит следующим образом:

$$\chi_{123} = \left[ \left( \frac{\chi_{12}}{V_1} \right) \varphi_2 + \left( \frac{\chi_{13}}{V_1} \right) \varphi_3 - \left( \frac{\chi_{23}}{V_2} \right) \varphi_2 \varphi_3 \right] V_1, \quad (9)$$

где  $\chi_{23}$  – параметр взаимодействия между компонентами смешанной неподвижной фазы;  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$  – параметры взаимодействия сорбат – компонент неподвижной фазы, который вычисляется по уравнению (1);  $\chi_{123}$  – параметр взаимодействия сорбат – смешанная неподвижная фаза;  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  – объемные доли полимеров 2 и 3;  $V_1$  – мольный объем сорбата;  $V_2$  – мольный объем полимера.

Вне зависимости от того, какое из уравнений, (8) или (9), применяли для определения термодинамических функций, характеризующих взаимодействие между компонентами смешанной неподвижной фазы, полученные результаты зависят от природы применяемого сорбата, что может поставить под сомнение саму возможность применения метода ОГХ для указанной цели [53, 58, 59].

В литературе выдвинут ряд вариантов объяснения причин зависимости  $\chi_{23}$ , определенных методом ОГХ, от природы сорбата; в работах [59–62] в качестве причины указывают комплексообразование между компонентами смешанной неподвижной фазы, в работе [53] – селективное взаимодействие сорбата с одним из компонентов смешанной неподвижной фазы, т. е. согласно работе [53], сорбат надо подбирать таким образом, чтобы  $\chi_{12}$  и  $\chi_{13}$  в уравнении (9) были близки.

Анализируя причины зависимости  $\chi_{23}$  от природы сорбата, нельзя упускать из виду два обстоятельства: во-первых, то, что вывод уравнения (9) был осуществлен на основе термодинамических соотношений (пусть и с привлечением некоторых конкретных допущений); во-вторых, эта зависимость не является чем-то присущим только полимерным системам, поскольку факт зависимости термодинамических характеристик взаимодействия от природы сорбата был выявлен еще в работе [63] на примере низкомолекулярных фаз.

Поэтому соображения об избирательной сорбции на определенных фрагментах молекул неподвижных фаз и комплексообразовании как причинах этой зависимости должны восприниматься с осторожностью, как лежащие вне рамок термодинамики, тем более, что, согласно расчетам, приведенным в монографии [64], основная часть энергии растворения молекулы в жидкости имеет своей причиной реактивное поле всей жидкости.

Следует также помнить, что вывод уравнения (9) не обладает термодинамической общностью, для хроматографического эксперимента не может быть построен замкнутый цикл, сумма всех стадий которого будет равна нулю, как в известном методе термодинамических циклов Тагера [65].

Следовательно, вполне вероятно, что общего рецепта подбора сорбата для фаз различной природы может и не быть и, например, высказанное в работе [66] положение о том, что сорбат должен быть хорошим растворителем для обоих компонентов смешанной неподвижной фазы, представляется недостаточным. В работе [67], напротив, сформулированы следующие условия: 1) нецелесообразность использования селективных сорбатов; 2) сорбаты должны быть идеальными или плохими растворителями обоих полимеров, однако полностью их растворяющими. Поскольку качество растворителя и растворимость полимеров в нем зависят от температуры, критерии применимости сорбатов для определения  $\chi_{23}$ , высказанные в работах [66, 67], представляются несколько неопределенными.

Не случайно в работе [68] сделан вывод о том, что зависимость  $\chi_{23}$  от природы сорбата обусловлена самим характером термодинамического взаимодействия в тройных системах. Сюда же примыкает вывод из работы [66], в которой зависимость  $\chi_{23}$  от природы сорбата считается прямым следствием известного факта влияния третьего компонента на взаимную

растворимость двух остальных компонентов системы, т. е. в работах [64, 66] в сущности высказана точка зрения, что рассматриваемая зависимость лежит в самой природе термодинамического взаимодействия в тройных системах.

Встает вопрос, свидетельствует ли все это о некорректности и бесперспективности метода ОГХ для определения термодинамических параметров взаимодействия? Безусловно, это не так, поскольку при отсутствии общего решения могут применяться достаточно надежные частные решения.

Об этом прежде всего свидетельствуют многочисленные случаи соответствия полученных хроматографически термодинамических величин с реальным поведением систем [7, 67, 69, 70], соответствия  $\chi_{23}$ , полученных хроматографически, с результатами независимых методов [7, 71]. В работе [72], хотя и применен сорбционный микрометод, но параметр  $\chi_{23}$  вычислен по уравнению (9), поэтому, учитывая соответствие хроматографических данных результатам статических измерений, этот пример также свидетельствует о применимости метода ОГХ для определения параметров взаимодействия  $\chi_{23}$ .

В работе [7] предложен следующий критерий выбора сорбата: характеристики удерживания сорбата на исследуемых неподвижных фазах должны быть закономерно связаны с физико-химическими свойствами неподвижных фаз. На основании анализа литературных данных в качестве сорбатов при исследовании термодинамики взаимодействия в системах ПВХ – пластификаторы были выбраны нормальные алканы. Аргументом в пользу выбора *n*-алканов является и неспособность их к специфическим взаимодействиям, т. е. к возмущению структуры системы за счет ориентационных эффектов. В работе [73] показано, что взаимодействие алканов с неподвижными фазами при их растворении может быть целиком описано в рамках дисперсионного взаимодействия. К предпочтительному выбору неполярных сорбатов склоняются и авторы работы [74].

Вместе с тем указанные факты и успешность применения *n*-алканов в качестве сорбатов для ряда конкретных систем нельзя оценивать как решение проблемы выбора сорбата в первую очередь потому, что нельзя упускать из виду одну особенность метода ОГХ: в величине  $v_g^0$  всегда присутствует вклад от адсорбции на поверхности твердого носителя и неподвижной фазы, который, как правило, количественно не учитывается. Если применять *n*-алканы для определения  $\chi_{23}$  в системах с сильно полярными компонентами и в системах с водородными связями, то вследствие весьма низкой растворимости алканов в таких системах относительный вклад адсорбции на поверхности будет довольно велик, что должно привести к искажению  $\chi_{23}$  в сторону положительных значений. Не удивительно поэтому, что в работе [59]  $\chi_{23}$  в системе ПВХ – поли-ε-капролактам для полярных сорбатов были отрицательны, а для алканов – положительны. Вспомним и то, что, используя очень плохие растворители в качестве сорбатов для определения температур фазовых переходов, можно их «не заметить», так как сама возможность определения этих температур связана с переходом от адсорбции на поверхности к растворению в объеме полимерной неподвижной фазы [1].

Теперь рассмотрим результаты, полученные при использовании метода ОГХ для анализа термодинамики взаимодействия в полимерных системах.

Одной из важных задач, для решения которой применяется метод ОГХ, является определение совместимости между компонентами полимерсодержащих систем.

В работе [12] методом ОГХ была исследована совместимость в системе полистирол – полибутилметакрилат, причем совместимость оценивали как с помощью параметра  $\chi_{23}$ , так и по кривым состав –  $T_c$ . Оба способа определения совместимости дали согласующиеся результаты. В этой работе выявлена зависимость параметра  $\chi_{23}$ , а следовательно и совместимости, от молекулярной массы полистирола; показано, что  $\chi_{23}$  становится отрицательной при уменьшении молекулярной массы полистирола, т. е. уменьше-

ние молекулярной массы способствует улучшению совместимости. Необходимо отметить, что величина параметра  $\chi_{23}$ , которой оперировали авторы работы [12] для оценки совместимости, получена ими путем усреднения  $\chi_{23}$ , определенных для нескольких сорбатов. Учитывая зависимость  $\chi_{23}$  от природы сорбата, такой способ нельзя признать корректным, поскольку при изменении набора сорбатов можно получить и измененную величину  $\chi_{23}$ .

В работе [71] была построена фазовая диаграмма для системы ПВХ — хлорированный полиэтилен, имевшая НКТС, и показано хорошее соответствие результатов, полученных методом ОГХ, с результатами других методов. Диаграмма состояния для системы полистирол — полиэтиленгликольдипинат построена в работе [75]. Положение бинодали определяли из условия равенства нулю свободной энергии смешения компонентов. В работе [76] получена концентрационная зависимость свободной энергии смешения для систем каучук — олигоэфиракрилаты. Систематическое изучение систем этого типа проведено в работе [67], причем была показана связь величин смешения, определенных хроматографически, с технологическими и эксплуатационными характеристиками композиций.

Метод ОГХ использован также и при исследовании термодинамики взаимодействия в системах полимер — пластификатор. В работе [53] следующим образом сформулирована общая цель термодинамического подхода, а следовательно, и цель получения термодинамических параметров взаимодействия. «Поведение смесей при переработке» и некоторые конечные свойства комплексных полимерных систем зависят от термодинамического взаимодействия компонентов. Корреляция между параметрами взаимодействия и выбранными характеристиками переработки и эксплуатации может служить важной фундаментальной базой для предсказания поведения при переработке новых рецептур полимерных систем». В этой работе определена зависимость параметра  $\chi_{23}$  от состава системы ПВХ — диоктилфталат и проведено ее сопоставление с концентрационной зависимостью некоторых свойств пластифицированных композиций. Найденный в работе [53] вид зависимости  $\chi_{23}$  от состава в системе ПВХ — пластификатор подтвержден в работе [7] на примере нескольких систем, содержащих пластификаторы различной природы.

В работах [7] и [77] изучена термодинамика взаимодействия между компонентами смесей пластификаторов и показано влияние параметра взаимодействия пластификатор — пластификатор на морозостойкость пластифицированных ПВХ-композиций и величину температуры растворения ПВХ в смесях пластификаторов (как известно, от температуры растворения ПВХ в пластифицирующей системе зависит и температура переработки ПВХ-композиций).

Разделение параметра  $\chi_{23}$  на энタルпийную и энтропийную составляющие произведено и в работе [78]. Параметр  $\chi_H$  вычисляли по уравнению

$$\chi_H = -T \frac{d\chi}{dT} \quad (10)$$

Показана сложная зависимость  $\chi_H$  и  $\chi_S$  от состава системы и температуры.

Исследование термодинамики взаимодействия в смесях олигомеров посвящен ряд работ Липатова и сотр. В частности, в работе [79] показано соответствие параметров  $\chi_{23}$ , полученных методом ОГХ и по измерению депрессии температуры плавления. Исследованы смеси полимергомологов [79, 80], причем их компоненты были подобраны таким образом, чтобы в чистом виде выделить эффекты, обусловленные разницей в величинах свободного объема компонентов или разницей в их энергиях межмолекулярного взаимодействия.

В работах [78, 81] определена концентрационная и температурная зависимость параметра  $\chi_{23}$  в смесях плохо совместимых полимеров и показана корреляция в измерении параметра  $\chi_{23}$  и вязкости полимерных смесей: при концентрациях, при которых, согласно полученным данным, по

величинам  $\chi_{23}$  должно происходить фазовое разделение, наблюдается минимум вязкости. Аналогичный эффект отмечен и в работе [76].

Специфика метода ОГХ позволяет изучить такой интересный эффект, как влияние наполнителя на сродство между компонентами полимерных систем. В работе [82] показано, что величина  $\chi_{23}$  зависит от содержания наполнителя. Увеличение работы адгезии при введении наполнителя объясняено тем [83], что при этом наблюдается уменьшение параметра  $\chi_{23}$ , а следовательно, и увеличение сродства между компонентами полимерной смеси. Результаты работ [82] и [83] заставляют вспомнить о том, что для получения методом ОГХ корректных результатов необходимо тщательно учитывать все возможные причины ошибок, обусловленные особенностями проведения эксперимента.

Помимо ошибок, имеющих чисто экспериментальное происхождение, встречаются ошибки, возникающие в результате поверхностной и формальной интерпретации полученных данных. Например, в работе [84] вывод о совместимости компонентов смешанной неподвижной фазы между собой сделан на том основании, что величины  $v_g^0$  на смешанных неподвижных фазах лежат между величинами  $v_g^0$  на чистых компонентах смесей. Однако та же самая картина должна была бы наблюдаться и в том случае, если в качестве неподвижной фазы применить механическую смесь компонентов, т. е. данные работы [84] в том виде, в каком они в ней представлены, не могут служить аргументом ни за, ни против наличия совместимости между компонентами исследованной системы.

В работе [85], в которой данные метода ОГХ использованы для объяснения зависимости показателя ударного сдвига клеевых композиций от концентрации введенных модифицированных добавок, величина  $\chi_{23}$  достигала значения  $\sim 10$  в области концентрации добавки 10–15 %. Очевидно, что при таком значении  $\chi_{23}$  существование однофазной системы невозможно, поэтому расчет  $\chi_{23}$  по уравнению (9) в данном случае является чисто формальной операцией. И сам параметр  $\chi_{23}$  не имеет физического смысла, поскольку измеренный удерживаемый объем представляет собой сумму объемов удерживания на двух фазах.

Относительно зависимости параметра  $\chi_{23}$  от состава в работе [85] может быть сделано еще одно замечание: в диапазоне концентраций отвердителя  $<5\%$  наблюдается очень резкое уменьшение  $\chi_{23}$ . Если обратиться к уравнению (9), можно видеть, что в знаменателе стоит произведение объемных долей компонентов  $\varphi_2\varphi_3$ . При концентрации одного из компонентов  $<5\%$  произведение  $\varphi_2\varphi_3$  будет меньше 0,05, т. е. резко падает точность определения  $\chi_{23}$ . Даже если ошибка в определении  $v_g^0$  составит 0,5 % (обычно она заметно больше), ошибка в определении  $\chi_{23}$  может быть больше единицы [7], а такая величина ошибки делает физически недостоверными выводы о совместимости. Аналогичные замечания могут быть сделаны и по работе [86], в которой изучали системы полиэтилен — термоэластопласти.

Таким образом, надо с чрезвычайной осторожностью относиться к величинам, полученным путем обработки экспериментальных данных по уравнению (9) в области малых концентраций одного из компонентов. Нельзя допустить такой ситуации, когда легкость получения результата отодвигает на второй план вопрос об его достоверности.

Приведенный выше материал свидетельствует о происходящем расширении областей применения метода ОГХ. Из направлений метода, появившихся на ранней стадии его развития, в рассматриваемый в обзоре период не получило распространения применение метода в кинетических исследованиях, начало которому было положено в работах Березкина [3]. По всей вероятности, это связано с ограничениями, предъявляемыми к летучести компонентов. Тем не менее определенными возможностями метод обладает и в этой области. Например, вполне возможно его применение для исследования кинетики отверждения.

Если попытаться дать общую оценку состояния, в котором находится метод ОГХ, необходимо отметить следующее: несмотря на имеющиеся проблемы, применение метода обеспечило получение результатов в области

теории растворов полимеров и позволило конкретизировать роль термодинамических параметров в формировании свойств полимерных композиций. Причем в ряде случаев показана высокая эффективность термодинамического подхода при создании полимерных материалов и оптимизации их свойств. Метод применен к широкому кругу полимерных объектов, содержащих полимеры и низкомолекулярные компоненты различной природы.

Представляется, что дальнейшее развитие метода будет идти по линии усвоения новейших теоретических представлений в области теории растворов полимеров и в то же время сам метод, несомненно, будет оставаться инструментом получения экспериментальных данных для дальнейшего развития теории. Будет происходить расширение круга изучаемых систем, метод во все большей степени станет использоваться для решения технологических задач при получении полимерных композиций.

И, наконец, непременным условием действительного прогресса метода должен быть как можно более строгий анализ соотнесения задач того или иного исследования и приемов их решения с физическими основами метода ОГХ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. // Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1976. С. 127.
2. Кейлеманс А. // Хроматография газов. М., 1959. С. 163.
3. Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б. // Газовая хроматография в химии полимеров. М., 1972. С. 283.
4. Hsing P. J., Cates D. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 11. P. 3051.
5. Барашков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 27. № 1. С. 42.
6. Braun G. M., Lavoie A. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 882.
7. Барашков О. К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НПО «Пластмассы», 1986. 232 с.
8. Braun G. M., Lavoie A., Guillet J. E. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 3. P. 311.
9. Белоусов В. Г., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. А. Т. 26. 1984. № 8. С. 1782.
10. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Александрова Г. А., Тагер А. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 6. С. 1372.
11. Кузьмин В. П., Перепечко И. И., Звонкова Е. М., Кербер М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 127.
12. Di Paola-Baranyi G., Degre P. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1456.
13. Барашков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 581.
14. Насырова Ф. К., Гиниятуллин Р. С., Бигдерграуз М. С. // Успехи газовой хроматографии. Вып. 4. Ч. 1. Казань, 1975. С. 147.
15. Lavoie A., Guillet J. E. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 3. P. 443.
16. Patterson D., Tewari Y. B., Schreiber H. P. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 356.
17. Tait P. J., Abushihada A. M. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 918.
18. Robard A., Patterson D. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 7. P. 1024.
19. Robard A., Patterson D., Delmas G. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 706.
20. Chang Y. H., Bonner D. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 9. P. 2439.
21. Summers W. R., Tewari H. B., Schreiber H. P. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 1. P. 12.
22. Chang Y. H., Bonner D. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 9. P. 2457.
23. Tait P. J., Abushihada A. M. // Polymer. 1977. V. 18. № 8. P. 810.
24. Saeki S., Bonner D. C. // Polymer. 1978. V. 19. № 3. P. 319.
25. Калюжный Н. Э., Ямпольский Ю. П., Дургарян С. Г., Наметкин Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 5. С. 1170.
26. Fernandez-Berridi M. J., Martin-Gusman G., Irnin J. J., Elorza J. M. // Polymer. 1983. V. 24. № 4. P. 417.
27. Charlet G., Ducasse R., Delmas G. // Polymer. 1981. V. 22. № 9. P. 1190.
28. Тагер А. А., Кириллова Т. И., Иканича Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2543.
29. Flory P. J. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 6. P. 481.
30. Генкин А. Н., Петрова Н. А., Евстигнеева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 329.
31. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 549.
32. Biros J., Zeman L., Patterson D. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 1. P. 30.
33. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 416.
34. Степанов Б. Н., Гроздов А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 12. С. 907.
35. Galin M. // Polymer. 1983. V. 24. № 7. P. 865.
36. Equizabal J. I., Fernandez-Berridi M. J., Irnin J. J., Elorza J. M. // Polymer Bull. 1985. V. 13. № 5. P. 463.
37. Di Paola-Baranyi G., Guillet J. E. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 2. P. 228.
38. Ito K., Guillet J. E. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 6. P. 1163.

39. Fernandez-Berridi M. J., Otero T. F., Guzman G. M., Elorza J. M. // Polymer. 1982. V. 23. № 9. P. 1301.
40. Барашков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 214.
41. Барашков О. К., Барштейн Р. С. // Пласт. массы. 1984. № 11. С. 26.
42. Барашков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 306.
43. Фишбайн П. С., Мельникова С. Л., Шепотинник Л. С., Гедэз Н. С. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1984. № 5. С. 50.
44. Coecko U., Miltz J., Gilbert S. G. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 284.
45. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. // Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 298.
46. Басин В. Е. // Адгезионная прочность. М., 1981. С. 208.
47. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. // Пластификаторы для полимеров. М., 1982. С. 197.
48. Schreiber H. P. // Polymer Engng Sci. 1969. V. 9. № 4. P. 311.
49. Тагер А. А., Дрееваль В. Е. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 5. С. 888.
50. Барштейн Р. С. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1983. 36 с.
51. Козлов П. В., Папков С. П. // Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. С. 223.
52. Kwei T. K., Nishi T., Roberts R. F. // Macromolecules. 1974. V. 5. № 5. P. 667.
53. Su C. S., Patterson D., Schreiber H. P. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 4. P. 1025.
54. Waksmundski A., Suprionowicz Z., Soczewinski E. // J. Chromatogr. 1965. V. 18. № 2. P. 232.
55. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. // Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975. С. 66.
56. Covitz F. H., King J. W. // J. Polymer Sci. A-2. 1972. V. 10. № 2. P. 689.
57. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Gannik G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. // Macromolecules. 1975. V. 7. № 8. P. 804.
58. Deshpande D. D., Patterson D., Schreiber H. P., Su C. S. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 530.
59. Olabisi O. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 3. P. 316.
60. Nesterov A. E., Lipatova T. D., Dušek K. // Angew. Makromolek. Chemie. 1970. B. 52. S. 39.
61. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 9. С. 939.
62. Кулезинев В. Н. // Смеси полимеров. М., 1980. С. 303.
63. Бигдергауз М. С., Помазанов В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 12. С. 2835.
64. Шахпаронов М. И. // Введение в современную теорию растворов. М., 1976. С. 296.
65. Тагер А. А. // Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 544.
66. Тагер А. А., Блинов В. С., Ярунина В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 477.
67. Кириллова Т. И. Автореф дис. ... канд. хим. наук. Свердловск.: Урал. гос. ун-т, 1983. 18 с.
68. Al-Saigh Zeki Y., Mink P. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 803.
69. Френкель Р. Ш., Кириллова Т. И., Межиковский С. М., Питкевич Н. А. // Каучук и резина. 1983. № 2. С. 7.
70. Walsh D. J., McKeown J. G. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1335.
71. Doube C. P., Walsh D. J. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 1. P. 63.
72. Harris J. E., Paul D. R., Barlow I. W. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 12. P. 676.
73. Djordjevic M. B., Porter R. S. // Polymer Engng Sci. 1982. V. 22. № 17. P. 1109.
74. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е. // Композиционные полимерные материалы. 1979. № 1. С. 5.
75. Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 3.
76. Тагер А. А., Кириллова Т. И., Адамова Л. В., Колмакова Л. К., Берлин А. А., Френкель Р. Ш., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2043.
77. Барашков О. К., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2538.
78. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Shumski V. F. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 11. P. 981.
79. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Ignatova T. D. // Europ. Polymer Sci. 1979. V. 15. № 8. P. 775.
80. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2284.
81. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 1. С. 148.
82. Шифрин В. В., Липатов Ю. С., Нестеров А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 369.
83. Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Василенко О. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2314.
84. Пуман Э. П., Левитес Л. М., Федорова Р. Г., Кудрявцев Г. И. // Хим. волокна. 1978. № 5. С. 24.
85. Кулик Т. А., Ривкинд В. Н., Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С. // Пласт. массы. 1984. № 11. С. 22.
86. Гладилин М. П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. 19 с.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

# REVERSED GAS CHROMATOGRAPHY OF POLYMER SYSTEMS

Baraschkov S. K., Barshtein R. S.

## Summary

The accuracy of application of the reversed gas chromatography method is discussed from the viewpoint of experiment performance features and results interpretation. The role of sorbate nature is analysed. The usage of this method to study the thermodynamics of interaction in polymer systems, in particular to determine the thermodynamic compatibility in the polymer - polymer and polymer - plasticizer systems, the parameters of the solvent - polymer interaction, the parameters of polymers and plasticizers solubility is described. The possibilities of the reversed gas chromatography method are analysed for the study of phase and relaxational transitions in polymer systems, determination of glass transition and melting temperatures, their crystallinity. Prospects of this method both in directions of widening of its application and theoretical complementation for determination of physico-chemical constants of polymers from chromatographic data are discussed.