ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXXI 1989 № 8

УДК 541.64:542.952

А. В. Дмитренко, Н. Н. Улинская, А. М. Волков, С. С. Иванчев

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ПРИВИТОГО ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТИПА АЭРОСИЛ — ПОЛИСТИРОЛ

По термодинамическим параметрам адсорбции органических веществ различной полярности на привитых к аэросилу ПС с различной ММ привитых цепей и плотностью их распределения на поверхности дана оценка состояния макроцепей на поверхности неорганических частиц. Описано конформационное состояние привитых цепей, морфология привитого полимерного слоя и степень однородности микрогетерогенной системы.

Одним из новых направлений создания полимерных сорбентов для хроматографического анализа является функционализация поверхности дисперсных неорганических материалов путем привитой радикальной полимеризации различных мономеров на поверхности модифицированных кремнийорганическими соединениями дисперсных неорганических наполнителей [1, 2]. Перспективность такого подхода подтверждается, с одной стороны, повышенной химической, механической, термо- и теплостойкостью этого типа полимернеорганических систем за счет химической фиксации полимерных цепей на неорганической поверхности, а с другой — возможностью варьирования химической природы привитого слоя, характеристик его ММР, плотности распределения на поверхности макроцепей [3, 4].

С учетом специфики использования сорбентов для хроматографии при их получении возникают дополнительные задачи, касающиеся структуры полимерного слоя сорбента. Основная из них — достижение химической и геометрической макро- и микрооднородности системы. Так, следует ожидать, что одним из решающих факторов, определяющих химическую однородность сорбентов, является степень покрытия неорганической поверхности привитым полимером, что может определяться, по-видимому, не только плотностью фиксации макроцепей на твердой поверхности, но и морфологией привитых полимерных слоев. В то же время микроструктура полимернеорганической системы в целом (агломерата индивидуальных полимернеорганических частиц) как функция физического состояния привитых полимерных слоев [3, 4], вероятно, определяет геометрическую однородность сорбента.

В связи с этим цель настоящей работы — изучение состояния полимерных слоев на поверхности полимернеорганических частиц в зависимости от характеристик привитых макроцепей и способа их прививки, а также оценка влияния микроструктуры полимерных слоев полимернеорганической системы, на ее хроматографические свойства.

Для решения поставленной задачи исследовали термодинамические параметры адсорбции различных органических веществ на синтезированных нами привитых к аэросилу ПС методом обращенной газовой хроматографии. Система ПС — аэросил (ПСА) является удобной моделью для оценки состояния поверхности полимернеорганической частицы, поскольку полимерная составляющая не содержит функциональных групп, обусловливающих специфическое взаимодействие сорбат — сорбент.

Ввиду отсутствия опыта исследования подобных систем хроматографическим методом предложено использовать комплексный подход, включающий известную систему оценок сорбентов [5, 6], основным параметром которой является дифференциальная мольная свободная энергия адсорбции ΔG, связанная с изменением энтальпии моля вещества в процессе адсорбции молекулы ΔH и энтропии ΔS выражением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

и методы интерпретации, применяемые в обращенной газовой хроматографии и описанные в работе [7].

Исследования проводили на образцах ПС, привитого к аэросилу А-175 методом радикальной полимеризации с использованием наполнителя с фиксированными на поверхности гидропероксидными (ПГП) и (метакрилоксиметил)метилсилановыми (МОС) группами [1, 3]. Характеристики образцов (порошков с размером частиц, определенных по работам [4, 8]) представлены в таблице. Удельную поверхность образцов S оценивали по адсорбции воздуха [9]. Исследования проводили с использованием хроматографов «Цвет-100» и «Цвет-165» с детекторами по теплопроводности и ионизации в пламени. Изучаемым сорбентом заполняли стеклянные колонки 1,0×0,003 м и хроматографировали тест-вещества в интервале температур 80–180° при скорости потока газа-носителя (гелия) 30–40 см³/мин. В качестве тест-веществ использовали сорбаты с одним и тем же количеством атомов углерода в молекуле, но различающиеся строением молекул или наличием функциональных групп. По данным удерживания рассчитывали удельные удерживаемые объемы V_R сорбатов на единицу поверхности сорбента. Затем строили зависимости $\lg V_R$ от обратной температуры, характер которых трактовали так, как принято в обращенной газовой хроматографии [7]. Расчет термодинамических параметров сорбции (теплоты ΔQ, ΔG, ΔH и ΔS) проводили, исходя из линейных участков зависимостей $\lg V_R - \frac{1}{T}$, по известным уравнениям [10].

На рис. 1 представлены зависимости величин V_R от температуры. Для образцов ПСА-1, ПСА-2 и ПСА-4 в случае сорбции неполярных соединений (типичный вид зависимости приведен на примере ПСА-2 (рис. 1, *а*)) наблюдается перегиб кривых в области 120–140°, что свидетельствует об изменении механизма сорбции с ростом температуры. Это явление связываем с изменением состояния привитых макроцепей, переходом их из стеклообразного в высокоэластическое состояние в указанном температурном интервале [4, 8]. При высоких значениях ММ привитых цепей (ПСА-3) эта зависмиость линейна во всем исследуемом интервале температур (рис. 1, *б*). По всей видимости, при увеличении гибкости привитых макромолекул переходы второго рода в полимере перестают влиять на параметры удерживания неполярных сорбатов, и механизм сорбции не столь зависит от температуры. Для полярных соединений (рис. 1) температурный переход менее выражен, вероятно, вследствие меньшего вклада дисперсионного фактора в параметры разделения.

Термодинамические параметры сорбции рассчитывали по линейным участкам зависимости $\lg V_R$ от T^{-1} после фазового перехода, т. е. по достижении процессом сорбции равновесного характера. На рис. 2 представле-

Характеристики образцов ПС, привитого к аэросилу

Образец	Относительное содержание полимера q, г/г аэросила	$\overline{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	Число цепей на поверхности аэросила, отн. ед.	Удельная поверхность, м²/г
ПСА-1 *	0,06	50	1,0	20,4±1,7
ПСА-2 *	0,27	45	2,5	23,2±5,1
ПСА-3 *	0,66	570	1,0	6,8±1,2
ПСА-4 **	0,33	–	–	14,3±5,7

* Прививка с использованием ПГП-аэросила.
** Прививка с использованием МОС-аэросила; полимерная часть структурирована.

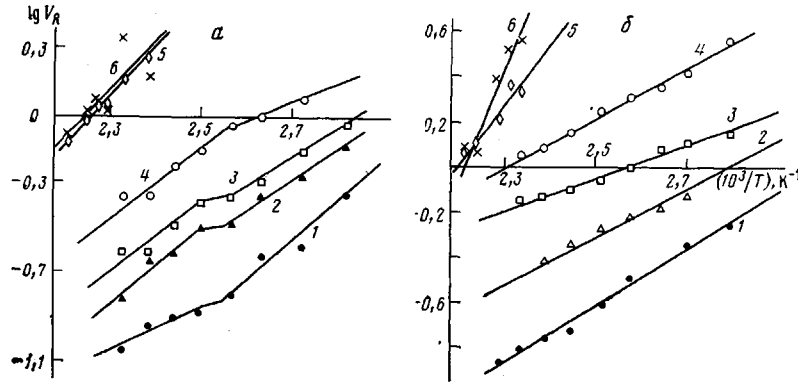

Рис. 1

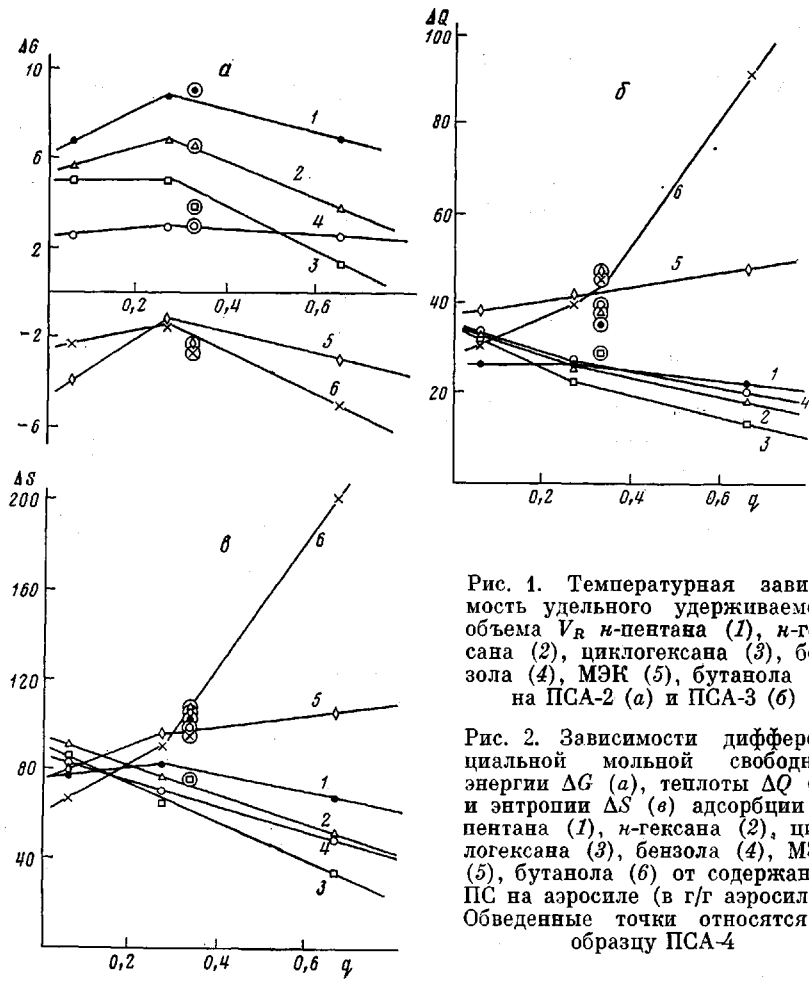

Рис. 1. Температурная зависимость удельного удерживаемого объема V_R *н*-пентана (*1*), *н*-гексана (*2*), циклогексана (*3*), бензола (*4*), МЭК (*5*), бутанола (*6*) на ПСА-2 (*а*) и ПСА-3 (*б*)

Рис. 2. Зависимости дифференциальной мольной свободной энергии ΔG (*а*), теплоты ΔQ (*б*) и энтропии ΔS (*в*) адсорбции *н*-пентана (*1*), *н*-гексана (*2*), циклогексана (*3*), бензола (*4*), МЭК (*5*), бутанола (*6*) от содержания ПС на аэросиле (в г/г аэросила). Обведенные точки относятся к образцу ПСА-4

Рис. 2

ны зависимости расчетных термодинамических параметров сорбции от величины привитой полимерной оболочки на частице аэросила q.

Рассмотрим зависимость ΔG, ΔQ и ΔS от q для неполярных сорбатов. Зависимость ΔG от q носит экстремальный характер (рис. 2, *а*). Минимальная сорбционная активность ПСА-2 связывается нами с наибольшей плотностью расположения полимерных цепей на неорганической поверхности, что затрудняет свободное проникновение молекул сорбата в полимерную фазу и к неорганической поверхности.

Величина ΔG для бензола практически не зависит от q, что происходит, видимо, вследствие слабого проникновения молекул сорбата в полимерную фазу при всех степенях покрытия поверхности и обусловлено отталкиванием π-электронных систем ароматических колец молекул бензола и стирольных звеньев.

Величина дисперсионной полярности $\delta\Delta G^{CH_2}$, оцениваемая как разность значений ΔG для ближайших гомологов углеводородов [5], например *н*-пентана и *н*-гексана, линейно возрастает с увеличением q. Характерно, что у ПСА-4, отличающегося от других образцов наличием сшивок в полимерном слое, расположенных вблизи неорганической поверхности, величина $\delta\Delta G^{CH_2}$ существенно увеличивается по сравнению с ПСА-2, имеющим близкую величину полимерной оболочки, но не имеющим сшивок. Влияние стерических затруднений, оцениваемое по разности значений ΔG для *н*-гексана и циклогексана, максимально в случае ПСА-3 и ПСА-4. В связи с этим можно говорить о том, что увеличение содержания привитого полимера на частице аэросила, а также наличие сшивок в привитом полимерном слое обусловливает такое пространственное распределение привитых цепей, которое приводит к стерическим затруднениям, испытываемым молекулами неполярного сорбента, и тем большим, чем объемнее молекула сорбата.

Однако тот факт, что для подшитого образца наблюдаются повышенные значения ΔQ и ΔS (рис. 2), указывает на неравновесность процессов сорбции — десорбции, которые могут быть связаны с наличием в системе дополнительных активных центров дисперсионной составляющей, например микропор.

Рассмотрим особенности процесса сорбции полярных сорбатов. Ход зависимости ΔG от q для МЭК и бутанола (рис. 2, *а*) указывает на повышенную полярность ПСА-1 и ПСА-3, возникающую вследствие повышенной доступности для сорбатов полярной поверхности аэросила. Однако обращает на себя внимание тот факт, что инкременты взаимодействия двух типов — донорно-акцепторного у МЭК и образования водородной связи у *н*-бутанола — различны. В случае ПСА-1 преобладает донорно-акцепторное взаимодействие, что свидетельствует о нарушении сплошности покрытия неорганической поверхности полимерным слоем. В случае ПСА-3 больший вклад в механизм сорбции вносит образование водородных связей сорбат — сорбент. В данном случае доступность полярной неорганической поверхности обусловлена, по всей видимости, особенностью морфологии привитого полимерного слоя.

Величины ΔQ и ΔS возрастают с увеличением привитой полимерной оболочки, что также указывает на усиление неравновесного характера процессов сорбции — десорбции в случае полярных сорбатов (рис. 2, *б*, *в*). Следует также отметить некоторое увеличение неравновесности процесса сорбции полярных соединений полимернеорганическим сорбентом при наличии сшивок в привитом полимерном слое (ПСА-4).

Представленные данные позволяют, на наш взгляд, сделать некоторые предположения относительно морфологии привитого ПС. Можно отметить, что существенная потеря подвижности макромолекул при фиксации на твердой неорганической поверхности обусловливает особенности их конформационного состояния. При относительно невысоких и средних ММ привитые цепи, вероятно, имеют более развернутую конформацию, в связи с этим при условии достаточно плотной их посадки на поверхности достигается полное блокирование неорганической поверхности полимером (ПСА-2). Наличие сшивок в полимерном слое на уровне монослоя модификатора способствует высокой сплошности полимерного покрытия (ПСА-4).

Значительное увеличение ММ привитого полимера позволяет цепям реализовать, как указывалось в работах [4, 8], свою сегментальную подвижность, и это, по-видимому, дает возможность структурного упорядочения привитых макроцепей. Судя по термодинамическим параметрам сорбции неполярных сорбатов, в этом случае можно допустить существование макромолекулярных клубков, образующих достаточно плотное по-

крытие неорганической поверхности, препятствующее проникновению к ней сорбата, т. е. можно допустить существование перекрывания поверхностных макромолекулярных клубков. Это согласуется с представлениями, высказанными в работах [11, 12] на основании результатов изучения взаимодействия привитых цепей ПВА, ПММА с поверхностью аэросила методом ИК-спектроскопии [11] и полибутилметакрилата — путем измерения энтальпии взаимодействия [12].

Дополнительную информацию о структуре привитого полимерного слоя дает расчет, проведенный с использованием теоретической зависимости среднестатистических размеров макромолекулярных клубков от их ММ и характеристической вязкости раствора полимера в идеальных условиях [14]. Показано, что при реализации гипотетической возможности сворачивания привитых полимерных цепей в клубок, площадь, занимаемая ими на поверхности частиц аэросила, превысила бы реально существующую на 3—4 порядка. Однако модель вытянутых цепей, т. е. «щеточного» строения привитого полимерного слоя, дает величину площади, занимаемой привитыми цепями, на 2 порядка меньше реальной площади поверхности частиц наполнителя. Это дает основание предположить, что действительная конформация привитых макромолекул является промежуточной между этими крайними гипотетическими конформациями.

Исходя из определенных методом электронной микроскопии значений толщин привитого полимерного слоя и теоретически рассчитанных длин полностью развернутых макромолекул (с учетом значений ММ и фиксированного валентного угла 109°) можно качественно охарактеризовать степень свернутости привитых макромолекул. При ММ привитых цепей $9{,}5\cdot10^4$ и $5{,}7\cdot10^5$ рассчитанная средняя длина вытянутых цепей составляет 80 и 500 нм соответственно, т. е. для упаковки в слой, достигающий 10—15 нм, привитые макромолекулы должны иметь определенную свернутость, тем большую, чем выше значение ММ.

С учетом сказанного выше можно говорить о существовании в структуре привитого полимерного слоя зонности: непосредственно в поверхностной зоне слой имеет «щеточную» структуру с развернутой конформацией цепей, в более отдаленных от поверхности зонах, по-видимому, реализуется структура полимерных клубков с физическим перекрыванием. Тем не менее следует отметить, что перекрывание и силы взаимодействия (в данном случае дисперсионные) молекулярных клубков не препятствуют проницаемости полимерного слоя для полярных сорбатов. Можно полагать, что в случае полярных мономеров, рассматриваемых в работах [11, 12], это взаимодействие более значительно.

Наряду с предположениями относительно конформационного состояния привитых цепей ПС и морфологии привитых слоев представленные данные позволяют сделать весьма важный вывод о геометрической однородности псевдоструктурированной полимернеорганической системы, с позиций которой рассматриваем частицу сорбента [4]. Согласно работе [4], агломерация индивидуальных полимернеорганических частиц сопровождается частичной деформацией и физическим перекрыванием в той или иной степени полимерных слоев, принадлежащих отдельным частицам аэросила. Степень такого взаимодействия определяется гибкостью привитых полимерных слоев. Неравновесность процессов сорбции как полярных, так и неполярных сорбатов на ПСА-4, отличающемся наличием сшивок в привитом полимерном слое, свидетельствует о некоторой геометрической неоднородности полимернеорганической системы. Логично объяснить это наличие микропор, что может быть следствием жесткости структурированных привитых слоев, в результате которой реализуется лишь частичное их перекрывание с образованием дефектной псевдоструктурированной системы.

Наличие более гибких привитых слоев обусловливает возможность их максимального перекрывания с образованием непористой полимернеорганической структуры. На это указывает и существенное уменьшение величины S образцов с увеличенным значением q (таблица, ПСА-3).

Замеченная корреляция между микроструктурой дисперсной полимерно-неорганической системы и ее хроматографическими свойствами позволяет сделать некоторые заключения относительно путей целенаправленного синтеза полимернеорганических сорбентов для газоадсорбционной хроматографии. Так, для достижения средней селективности сорбента с сохранением его универсальности необходимо создание достаточно жесткого равномерного покрытия полимером поверхности неорганической частицы. Отсюда следует, во-первых, что привитый полимер должен быть жесткоцепным, во-вторых, необходимо ограничиваться средними молекулярными массами привитых цепей при максимальной плотности их фиксации на поверхности. Увеличение гибкости привитого полимерного слоя обусловливает равновесный процесс сорбции неполярных сорбатов, что позволяет проводить их высокоэффективный экспресс-анализ, однако такие сорбенты неуниверсальны, поскольку неэффективны в процессах анализа полярных соединений, сорбция которых характеризуется неравновесностью. Учитывая тот факт, что для ПС-неорганических сорбентов, в которых поверхность максимально закрыта привитым полимером, преобладающими являются силы дисперсионного взаимодействия сорбат — сорбент, целенаправленное варьирование полярности и специфичности полимернеорганических сорбентов возможно путем изменения функциональной природы привитого полимерного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дмитренко А. В., Шадрина Н. Е., Иванчев С. С., Улинская Н. Н., Волков А. М., Демидова В. А., Качановский Н. Г., Павлова В. Ф., Моисеева М. Е.* А. с. 135 1941 СССР // Б. И. 1987. № 42.
2. *Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Шадрина Н. Е., Волков А. М., Улинская Н. Н.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 402.
3. Реакции в полимерных системах/Под ред. Иванчева С. С. Л., 1987. 304 с.
4. *Дмитренко А. В., Иванчев С. С., Гольдман А. Я., Демидова В. А., Литвинов И. А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 72.
5. *Головня Р. В., Мишарина Т. А.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 1. С. 171.
6. *Зибарев П. В., Рыжова Г. Л., Слижов Ю. Г.* // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 9. С. 1673.
7. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е.* Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1976. 128 с.
8. *Дмитренко А. В., Иванчев С. С., Волков А. М., Шадрина Н. Е., Касторский Л. П.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2255.
9. *Клячко-Гурвич А. А.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1961. № 10. С. 18.
10. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., 1986. 360 с.
11. *Павлова Л. В., Павлов С. А., Брук М. А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1518.
12. *Тагер А. А., Юшкова С. М., Пыжьянова О. А., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Гузеев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 754.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию 27.01.1988

A. V. Dmitrenko, N. N. Ulinskaya, A. M. Volkov, S. S. Ivanchev

ON THE STRUCTURE OF THE GRAFTED POLYMER LAYER AND CHVOAATOGRAPHIC PROPERTIES OF POLYMER-INORGANIC SYSTEMS OF THE AEROSIL-POLYSTYRENE TYPE

Summary

From thermodynamic parameters of adsorption of organic compounds of various polarity on PS of various MM grafted to aerosil with various values of grafting density the state of macrochains on the surface of inorganic particles has been evaluated. The conformational state of grafted chains, morphology of the grafted polymer layer and degree of homogeneity of the microheterogeneous system are described.