

УДК 541.64:543.544

Н. Э. Калюжный, Ю. П. Ямпольский

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА ФЛОРИ — ХАГГИНСА И  
ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Метод обращенной газовой хроматографии использован для изучения термодинамических свойств стеклообразного поливинилтритметилсилана. В интервале 25–230° определены значения параметра Флори — Хаггинса для систем поливинилтритметилсилан — углеводороды и поливинилтритметилсилан — спирты. С ростом температуры углеводороды становятся θ-растворителями, а спирты — хорошими растворителями для поливинилтритметилсилана.

Метод обращенной газовой хроматографии (**ОГХ**) полимеров открывает возможность определения различных параметров, характеризующих термодинамические свойства полимера [1, 2], таких, как параметр взаимодействия  $\chi_{12}$  Флори — Хаггинса, параметры  $\chi^*$ ,  $\chi_{12}$ , параметр растворимости  $\delta$  и т. д. До сих пор в подавляющем большинстве случаев этим методом характеризовали полимеры, находящиеся в условиях измерения выше температуры стеклования. На стеклообразных полимерах хроматографическое удерживание осуществляется, как правило, по механизму адсорбции на границе раздела газ — полимер, поэтому величины удерживания не несут информации о термодинамических свойствах объемной фазы. Ранее было показано [3, 4], что при исследовании методом ОГХ поливинилтритметилсилана (**ПВТМС**), характеризуемого высокими коэффициентами диффузии газов, диффузионные ограничения не препятствуют установлению равновесия объемной сорбции, поэтому метод ОГХ позволяет определять коэффициенты растворимости, теплоты сорбции, избыточные функции смешения газов и паров с полимером, характеризующие термодинамические свойства объемной фазы.

В настоящей работе приведены результаты определения параметров взаимодействия  $\chi_{12}$  ПВТМС с углеводородами и алифатическими спиртами и параметра растворимости ПВТМС в широком интервале температур (25–230°), охватывающем область как стеклообразного, так и высокоэластичного состояний.

Методика определения удельных удерживаемых объемов подробно описана в работах [3, 5]. ПВТМС ( $M_w=5 \cdot 10^5$ ,  $M_n=3 \cdot 10^5$ ,  $T_c=170^\circ$ ,  $\rho^{298}=0,878$  г/см<sup>3</sup>) был нанесен на среднепористый носитель Хромосорб W (AW-DMCS). Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с автоматизированным контролем времен удерживания.

**Параметр Флори — Хаггинса.** Согласно работам [1, 6], для условий бесконечного разбавления сорбата параметр  $\chi_{12}$ , где индекс «1» характеризует газовую фазу, а индекс 2 — полимер, может быть определен по удельным удерживаемым объемам  $V_g$  по формуле

$$\chi_{12} = \ln(273Rv_2/V_g p_1^0 V_1) - 1 - p_1^0 (B_{11} - V_1)/RT, \quad (1)$$

где  $v_2$  — удельный объем полимерной фазы;  $V_1$ ,  $p_1^0$  и  $B_{11}$  — соответственно мольный объем, давление насыщенных паров и второй вириальный коэффициент сорбата при температуре  $T$ .

Данные о давлении паров различных сорбатов взяты из работы [7]. Мольные объемы сорбатов  $V_1$  и вириальные коэффициенты  $B_{11}$  рассчиты-

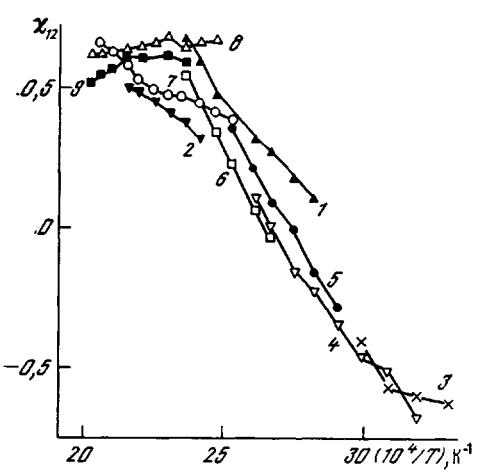


Рис. 1

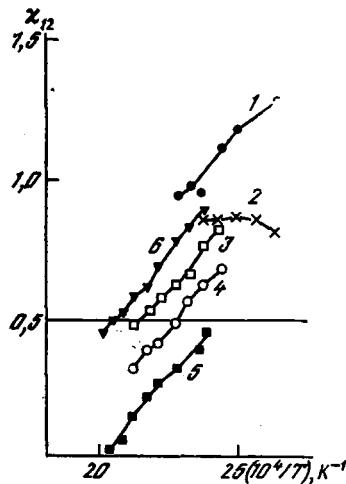


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{12}$  некоторых углеводородов с ПВТМС: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – пропан, 4 – *n*-бутан, 5 – *n*-пентан, 6 – *n*-гексан, 7 – *n*-гептан, 8 – *n*-октан, 9 – *n*-нонан

Рис. 2. Температурная зависимость параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{12}$  первичных *n*-спиртов с ПВТМС: 1 –  $C_2H_5OH$ , 2 –  $C_3H_7OH$ , 3 – *n*- $C_4H_9OH$ , 4 – *n*- $C_5H_{11}OH$ , 5 – *n*- $C_6H_{13}OH$ , 6 – *n*- $C_8H_{17}OH$

вали по данным работ [8, 9] с учетом неидеальности паровой фазы. Значения удельного объема ПВТМС заимствованы из работы [10].

Температурные зависимости параметров  $\chi_{12}$  взаимодействия углеводородов (*n*-алканов  $C_3$ – $C_9$ , бензола, толуола) с ПВТМС представлены на рис. 1.

Для *n*-алканов и ароматических углеводородов наблюдается увеличение значений  $\chi_{12}$  от отрицательных значений при комнатной температуре до  $\chi_{12} \approx 0,5$  при повышении температуры до 150–170°. При дальнейшем росте температур значения  $\chi_{12}$  остаются равными или немного больше 0,5, т. е. углеводороды в данной области температур становятся  $\theta$ -растворителями. Различия в структуре углеводородов (алифатических, ароматических) и их ММ слабо влияют на значения  $\chi_{12}$  и характер температурных зависимостей этого параметра.

Известно, что углеводороды являются хорошими растворителями ПВТМС при комнатных температурах, с чем согласуются найденные значения  $\chi_{12}$ . При  $T > 130^\circ$  возможно существование нижней критической температуры растворения (НКТР) систем ПВТМС – углеводороды, на что указывает существование  $\theta$ -температур. Для изученных систем  $\theta$ -температуры попадают в область между температурами кипения и критическими температурами, как это наблюдалось в других случаях [11].

Таким образом, системы ПВТМС – углеводороды ведут себя аналогично системам полиолефины – алканы, ПС – циклогексан и другим, имеющим НКТР, в которых полимер и растворитель близки по химической природе, но различаются свободным объемом и коэффициентом термического расширения [11, 12].

В области  $T_c$  для ПВТМС не наблюдается излом температурной зависимости  $\chi_{12}$ , как это, например, имеет место для системы поли(*N*-изопропилакриламид) – *n*-бутанол [13]. Поскольку для низкомолекулярных веществ характерны большие свободные объемы по сравнению с полимерами, слабое изменение  $\chi_{12}$  с температурой для углеводородов  $C_7$ – $C_{12}$  при 130–230° может указывать на то, что для ПВТМС в области  $T_c$  характерна относительная рыхлость упаковки.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров  $\chi_{12}$  взаимодействия первичных алифатических спиртов  $C_2H_5OH$  –  $C_8H_{17}OH$  с ПВТМС. Видно, что характер этой зависимости существенно иной, чем в случае углеводородов. При 25–130°  $\chi_{12} > 0,5$ . Этот результат соглашает-

ся с известным фактом, что при комнатных температурах спирты являются нерастворителями для ПВТМС. В отличие от углеводородов значения  $\chi_{12}$  довольно резко зависят от размера алкильной группы в спирте. При увеличении температуры  $\chi_{12}$  снижаются и попадают в область, где  $\chi_{12} < 0,5$  и даже близко к нулю. Таким образом, температурные зависимости  $\chi_{12}$  для спиртов показывают, что с ростом температуры спирты становятся лучшими растворителями для ПВТМС.

Для высших спиртов, судя по найденным значениям  $\chi_{12}$ , должна наблюдаться верхняя критическая температура растворения (ВКТР) при повышенных температурах. Образование двухфазной системы ниже ВКТР может быть обусловлено энタルпийными факторами, благоприятствующими образованию контактов «спирт — спирт» и «полимер — полимер». Выше ВКТР должно происходить растворение благодаря действию энтропийного фактора, т. е. разрушению этих контактов. С данными выводами согласуются измеренные ранее положительные значения энталпии и энтропии смешения [4].

Была осуществлена прямая экспериментальная проверка наличия ВКТР в системах ПВТМС — спирты. Для этого в стеклянных толстостенных ампулах наблюдали поведение систем ПВТМС — растворитель (объемная доля полимера 0,4—0,6). Запаянные ампулы нагревали до 200—220°, наблюдая при этом растворение полимера. При последующем медленном охлаждении визуально регистрировали появление фазы твердого полимера. Результаты опытов (таблица) указывают на хорошее соответствие  $\theta$ -температур и температур растворения ПВТМС в спиртах. Наличие НКТР систем ПВТМС с углеводородами обнаружено не было, что, по-видимому, связано со слабым изменением значений  $\chi_{12}$  с температурой, т. е. углеводороды ведут себя по отношению к ПВТМС как идеальные растворители.

**Параметр растворимости.** Для определения параметра растворимости ПВТМС  $\delta_2$  был использован метод, предложенный в работе [14], согласно которому параметр  $\delta_2$  может быть определен с помощью соотношения

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}}{V_1} = \frac{2\delta_2}{RT} \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT}, \quad (2)$$

где  $\delta_1$  — параметр растворимости сорбата. Формула (2) позволяет определять  $\delta_2$  как по углу наклона линейной зависимости в координатах  $(\delta_1^2/RT - \chi_{12}/V_1)$  против  $\delta_1$ , так и по отрезку, отсекаемому на оси ординат. При расчете  $\delta_2$  в интервале 75—220° использовали рассмотренные выше температурные зависимости  $\chi_{12}$ , температурные зависимости  $V_1$ , рассчитанные по методу Лидерсена [8]. Параметры растворимости  $\delta_1$  вычисляли по формуле

$$\delta_1 = \left( \frac{\Delta H_v - RT}{V_1} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\Delta H_v$  — теплота испарения сорбатов [7, 8]. Теплоты испарения могут быть также оценены по теплотам сорбции  $\Delta H_s$ , так как  $\Delta H_v = \Delta H_s - \Delta H_m$ ,

#### Рассчитанные из данных по ОГХ $\theta$ -температуры и определенные экспериментально температуры точек помутнения растворов ПВТМС

Сорбаты	$T_{\text{кип}}^{\circ}$	$\theta^{\circ}$ (графически)	$T_{\text{крит}}^{\circ}$	$T_{\text{раств}}^{\circ}$ эксперимент
$C_2H_5OH$	80	—	243	—
$C_3H_7OH$	97,2	—	263,6	—
$n-C_4H_9OH$	118	185	290	175
$n-C_5H_{11}OH$	138	170	309	160
$n-C_6H_{13}OH$	155	145	—	145
$n-C_8H_{17}OH$	195	215	386	210
$C_6H_6$	80	130	289	—
<i>цикло-</i> $C_6H_{12}$	81	130	280	—
$C_6H_5-CH_3$	111	170	319	—

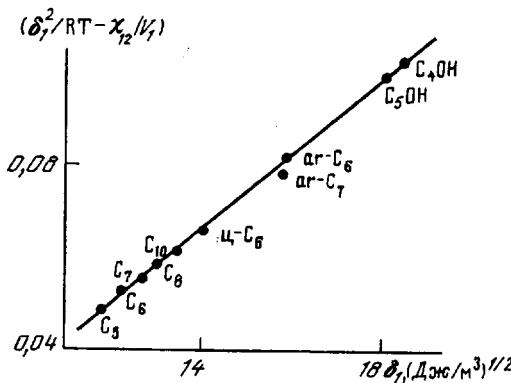


Рис. 3

Рис. 3. Определение параметра растворимости  $\delta_2$  ПВТМС при  $120^\circ$  по зависимости  $(\delta_2^2/RT - \chi_{12}/V_1)$  от  $\delta_1$  согласно [14]:  $C_5 - n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $C_6 - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $C_7 - n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $C_8 - n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ,  $C_{10} - n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ,  $ar - C_6 - C_6\text{H}_6$ ,  $ar - C_7 - C_7\text{H}_9\text{CH}_3$ ,  $C_4\text{OH} - n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $C_5\text{OH} - n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ,  $\psi - C_6 - \text{цикло-}C_6\text{H}_{12}$

Рис. 4. Температурные зависимости параметров растворимости  $\delta_1$  сорбатов и  $\delta_2$  ПВТМС (штриховая линия): 1 –  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 2 –  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ , 3 –  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ , 4 –  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 5 –  $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ , 6 –  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ , 7 –  $\psi\text{-C}_6\text{H}_{12}$ , 8 –  $C_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ , 9 –  $C_6\text{H}_8$ , 10 –  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ , 11 –  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , 12 –  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , 13 –  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

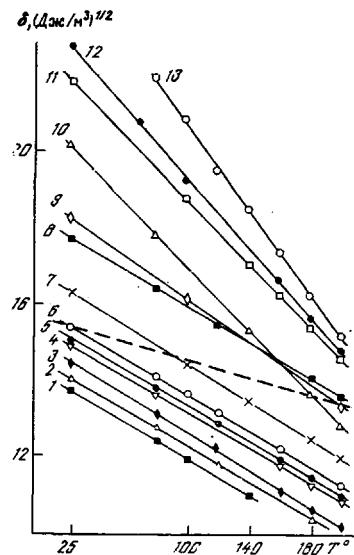


Рис. 4

где  $\Delta H_m$  – избыточная теплота смешения. Оба варианта оценки  $\Delta H_v$  дают близкие значения.

На рис. 3 в качестве иллюстрации показано, как выполняются при  $120^\circ$  зависимости, представленные уравнением (2). Аналогичные линейные зависимости получены и для других температур в указанном выше интервале. В соответствии с работой [14] было найдено, что определение  $\delta_2$  по углу наклона зависимости (2) дает более точные результаты.

Температурная зависимость  $\delta_2$  для ПВТМС представлена на рис. 4. Ее экстраполяция к комнатной температуре ( $25^\circ$ ) приводит к следующему значению параметра растворимости:  $\delta_2^{298} = (16,07 \pm 0,65) \cdot 10^{-3}$  ( $\text{Дж}/\text{м}^3$ )<sup>½</sup>. Полученные значения  $\delta_2$  следовало бы сравнить с экспериментальными величинами  $\delta_2$ , определенными независимыми методами, а также с результатами определения параметра растворимости ПВТМС с помощью расчетных методов.

Ранее [15] приближенная оценка параметра растворимости ПВТМС была сделана на основании анализа характеристической вязкости этого полимера в различных растворителях. Согласно такой оценке  $\delta_2 = (15,1 - 16,9) \cdot 10^{-3}$  ( $\text{Дж}/\text{м}^3$ )<sup>½</sup>.

Как известно, расчетные методы определения основаны на предположении о существовании аддитивности энергии когезии и использования инкрементов этой величины и мольных объемов для отдельных атомов и групп. Оценка  $\delta_2$  облегчается тем, что известна [16] теплота испарения мономера – винилтриметилсилана  $\Delta H_v^{298} = (14,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  ( $\text{Дж}/\text{моль}$ ). Основываясь на данных работы [17], эту величину можно использовать при оценке плотности энергии когезии ПВТМС. Инкремент же мольного объема силанового блока в стеклообразном ПВТМС был рассчитан ранее [18]. Он оказался равным  $12,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ , откуда с учетом других инкрементов [19] мольный объем ПВТМС  $V = 109 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Это приводит к значению  $\delta_2$  ПВТМС

$$\delta_2 = (\Delta H_v - RT)/V = 15,6 \cdot 10^{-3} \quad (\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$$

На рис. 4 сопоставлены температурные зависимости параметров растворимости  $\delta_2$  и  $\delta_1$ , характерных для ряда растворителей. Видно, что при комнатной температуре  $\delta_2$  для ПВТМС близок к  $\delta_1$  углеводородных алифатических растворителей. В то же время при наиболее высоких из изученных температур по параметрам растворимости ПВТМС ближе к ароматическим углеводородам и высшим спиртам. Это согласуется с отмеченным выше наблюдением ВКТР в системах ПВТМС — спирты.

Таким образом, рассмотрение результатов определения  $\chi_{12}$  и  $\delta_2$  для ПВТМС в широком интервале температур, охватывающем как высокоэластическое, так и стеклообразное состояние полимера, показывает, что хроматографический метод позволяет определять параметры  $\chi_{12}$  и  $\delta_2$  не только для высокоэластического, но и для стеклообразного состояния полимера. При этом выводы, которые могут быть сделаны на основании данных о  $\chi_{12}$  и  $\delta_2$ , совпадают.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braun J.-M., Guillet J. E. // Advances Polymer Science. V. 21. N. Y., 1976. P. 107.
2. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1976. 127 с.
3. Калюжный Н. Э., Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 5. С. 1170.
4. Yampolskii Yu. P., Kaluzhnyi N. E., Durgarian S. G. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 846.
5. Калюжный Н. Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1987.
6. Orwoll R. A. // Rubber Chem. Technol. 1977. V. 50. P. 451.
7. Стедл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., 1949. 72 с.
8. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1971. 702 с.
9. Kreglewski A. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 3. P. 608.
10. Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Семенов О. Б., Туманова И. А., Дургарьян С. Г., Яновский Ю. Г. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 4. С. 886.
11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
12. Patterson D., Robard A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 4. P. 690.
13. Braun J.-M., Guillet J. E. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 340.
14. DiPaola-Baranyi G., Guillet J. E. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 228.
15. Ходжеванов Ф. Ф., Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., Семенов О. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 283.
16. Рабинович И. Б., Лебедев Б. В., Цветкова Л. Я., Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., Хотимский В. С., Кипарисова Е. Г. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1421.
17. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
18. Волков В. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1979. С. 106.
19. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 52.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
8.02.88

N. E. Kalyuzhnyi, Yu. P. Yampol'skii

#### CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF FLORY-HUGGINS PARAMETER AND SOLUBILITY PARAMETER OF POLYVINYLTIRIMETHYLSILANE

#### Summary

Thermodynamic properties of glassy polyvinyltrimethylsilane (PVTMS) have been studied by reversed gas chromatography method. In the 25-230° range the values of Flory-Huggins parameter for PVTMS — hydrocarbons and PVTMS — alcohols systems were found. With increase of temperature hydrocarbons were shown to trend to  $\theta$ -solvents, while alcohols — to good ones for PVTMS.