

УДК 541.64:547.1'128:543.544

© 1991 г. А. П. Возняковский, А. Н. Генкин, Н. А. Петрова

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ  
ПЛЕНОК ПОЛИБЛОЧНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ  
ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА И ЛИНЕЙНЫХ  
ПОЛИСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ  
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Применен метод обращенной газовой хроматографии для изучения влияния на сорбционные свойства пленок полиблочного блок-сополимера полифенилсилесквиоксана и ПДМС факторов, определяющих его микрогетерогенную структуру: соотношение длин цепей компонентов, температуры, скорости удаления растворителя при отливке полимерных пленок. Сорбционные свойства пленок резко изменяются при введении в объем блок-сополимера небольшого количества (1–2%) модифицирующих добавок (например, динонилфталата). Введение модифицирующей добавки приводит к образованию более четкой границы раздела фаз компонентов и уменьшению доли смешанной фазы в объеме блок-сополимера. Получены диаграммы удерживания сорбатов и показано, что характерный излом при  $80 \pm 2^\circ$  связан с изменением поверхностной свободной энергии доменов жесткого блока вследствие нарушения взаимной ориентации фенильных колец, находящихся на их поверхности.

Полиблочные блок-сополимеры (БСП) лестничного полифенилсилесквиоксана (ЛФС) и ПДМС (ЛФСДМС) являются перспективными материалами для создания селективно-проницаемых мембран [1, 2]. Мембранные разделение смесей полимерными материалами определяется совокупностью процессов сорбции и диффузии компонентов смесей при их прохождении через мембрану [3]. При этом процессы сорбции и диффузии тесно связаны со структурой полимера [4].

Структура БСП, как известно, весьма чувствительна к ряду факторов: соотношению длин цепей компонентов, степени полиблочности, природе и скорости удаления растворителя, из которого формируется пленка БСП, температуре окружающей среды, термодинамической совместимости компонентов БСП [1]. Таким образом, изучение зависимости сорбционных свойств БСП от указанных факторов при изготовлении мембран с прогнозируемыми сорбционными свойствами является необходимым этапом как с практической, так и с теоретической точек зрения. Для получения такого рода данных в последнее время широко используют сорбционные методы, среди которых особенно интенсивно развивается динамический метод изучения сорбционных свойств полимеров – метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [5]. В настоящей работе методом ОГХ в широком температурном интервале изучено влияние ряда указанных выше структуроопределяющих факторов на сорбционные свойства ЛФСДМС.

Образцы ЛФСДМС получали гетерофункциональной необратимой поликонденсацией в растворе эквимольных количеств соответствующих олигомеров. Состав ЛФСДМС отвечал формуле  $(A_xB_y)_n$ , где А – жесткий блок ЛФС, В – гибкий блок ПДМС,  $x$  и  $y$  – количество звеньев в жестком и гибком блоке соответственно,  $n$  – количество пар блоков. Изучали также образцы, у которых в качестве блока В использовали при синтезе поли(метилфенилсилоxан) или поли(дифенилсилоxан)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Образцы БСП были синтезированы и любезно предоставлены для исследования С. Б. Долгошеск.

Таблица I

## Состав исследованных образцов ЛФСДМС

Образец, №	Состав		Весовая доля ПДМС
	x	y	
1	25	324	0,88
2	25	163	0,79
3	25	94	0,68
4	25	61	0,58
5	50	163	0,65
6	90	163	0,51

Состав изученных образцов ЛФСДМС приведен в табл. 1.

В условиях применяемого метода ОГХ образцы БСП использовали в качестве неподвижных фаз. Нанесение полимера на твердый носитель (Инертон N супер (0,12–0,15 мм)) производили из растворов в хлороформе или хлористом метилене. Предварительно образцы БСП дважды переосаждали из толуольных растворов этиполом с целью удаления остатков непрореагировавших олигомеров. Как показал анализ образцов БСП методом ГПХ, указанная методика позволяла получать образцы, свободные от низкомолекулярных примесей. Отсутствие потери массы изученных БСП при максимальной температуре эксперимента (500 К) подтверждена данными термогравиметрического анализа.

Описание хроматографической установки и методики измерения удельных удерживаемых объемов  $V_{уд}$  приведены ранее [6].

Особенностью хроматографического поведения ЛФСДМС при использовании его в качестве неподвижной фазы в методе ОГХ является наличие для каждой системы полимер – сорбат такой температуры, ниже которой пики сорбатов, в том числе нормальных алканов, оказываются асимметричными с крутым передним и пологим задним фронтом, а значения максимума пика зависят от величины пробы  $h$  (рис. 1).

В связи с этим при определении значений  $V_{уд}^0$  сорбатов проводилась экстраполяция экспериментально получаемой зависимости  $V_g^0 - h$  на бесконечно малую величину пробы ( $h \rightarrow 0$ ). С целью уменьшения погрешности экстраполяцию проводили аналитически с помощью сплайн-функций [7].

Было установлено, что значения  $V_{уд}^0$  сорбатов ( $n\text{-C}_5 \dots a\text{-C}_8$ , бензол, толуол, тетрахлорид углерода) не зависят ни от толщины пленки ЛФСДМС на твердом носителе, ни от скорости потока газа – носителя (рис. 1). Это указывает на соблюдение условий равновесной хроматографии для исследованных систем полимер – сорбат.

Ранее было показано [8], что при соблюдении условий равновесной хроматографии наблюдаемый характер хроматографического поведения полиорган-полисилоксановых БСП обусловлен сложным механизмом сорбции молекул сорбата, а именно одновременным протеканием процессов растворения сорбата в междоменной среде (вклад  $S$ ) и адсорбции на границе раздела фаз компонентов (вклад  $A$ )

$$V_{уд}^0 = S + A \quad (1)$$

Вклад  $S$  может быть найден [8], например, по «методу больших проб» из экспериментальных зависимостей  $V_{уд}^0 h$  ( $h$  – высота пика):

$$S = \lim_{h \rightarrow \infty} V_{уд}^0 \quad (2)$$

Тогда вклад  $A$  легко определяется из экспериментальных данных по формуле (1). Рассчитанные по формулам (1) и (2) значения вкладов растворения и адсорбции тетрахлорида углерода при постоянной длине гибкого блока приведены в качестве примера в табл. 2. Там же представлены значения рассчитанного при предположении полного разделения фаз компонентов вклада растворения  $S_p$  ( $S_p = (V_{уд}^0)_{ПДМС} m_{SI}$ , где  $m_{SI}$  – массовая доля блоков ПДМС в БСП). Из данных табл. 1 видно, что увеличение

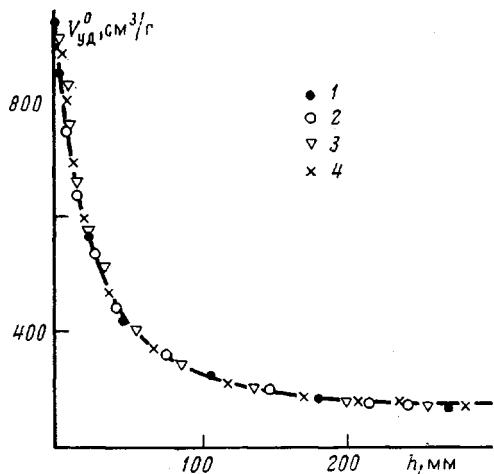


Рис. 1

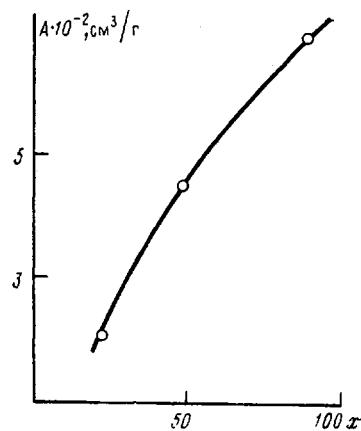


Рис. 2

Рис. 1. Влияние толщины полимерной пленки (нагрузки) и скорости потока газа-носителя  $F$  на значения  $V_{уд}^0$  тетрахлорида углерода для образца ЛФСДМС ( $x=90$ ,  $y=163$ ),  $T=30^\circ$ . Нагрузка 5 (1) и 10% (2).  $F=10$  (3) и 93 см<sup>3</sup>/мин (4)

Рис. 2. Зависимость значений вклада адсорбции в удерживаемый объем от длины цепи жесткого блока

длины цепи жесткого блока  $x$  при постоянной длине цепи гибкого блока  $y$  приводит к росту значений  $S$  и  $A$ .

Кроме того, следует отметить, что значение вклада  $S$  больше значения  $S_p$ , причем разница тем существенней, чем больше длина цепи жесткого блока. Этот факт, а также влияние длины цепи жесткого блока на значение  $S$  свидетельствует о том, что междоменная среда не является фазой чистого блока. Безусловно, междоменная среда включает в себя межфазные слои, возникающие на границе раздела фаз [9]. Образование значительных межфазных слоев является прежде всего следствием полиблочности исследованных БСП и, по-видимому, заметной ширины ММР исходных олигомеров, а также адсорбции сегментов цепей гибкого блока на поверхности доменов жесткого блока [9, 10]. Увеличение вклада  $A$  с ростом длины цепи жесткого блока указывает на увеличение общей поверхности границы доменов жесткого блока и, следовательно, на связанное с ней возрастание массовой доли межфазных слоев, что экспериментально проявляется в увеличении вклада  $S$ . Так как значения  $A$  получены из трех-пяти параллельных определений, можно было изучить зависимость  $A(x)$  методом регрессионного анализа, который показал, что эта зависимость нелинейна и не проходит через начало координат (рис. 2). Таким образом, существует такое критическое наименьшее значение длины цепи жесткого блока, при котором не образуются его домены ( $A=0$ ). Этот результат соответствует общим представлениям, лежащим в основе теории образования микрогетерогенной структуры в смесях полимеров и БСП [1, 9]. Данные зависимости  $A(x)$  дают возможность оценить кри-

Таблица 2

Влияние состава ЛФСДМС на значения вкладов растворения  $S$  и адсорбции  $A$  тетрахлорида углерода ( $40^\circ$ ) при постоянной длине гибкого блока  $y=163$ )

$x$	$V_{уд}^0$ , см <sup>3</sup> /г	$S$	$A$	$S_p$	$S-S_p$
25	410	217	193	155	62
50	687	222	465	127	95
90	960	277	683	100	177

Таблица 3

**Влияние состава ЛФСДМС на значения вкладов растворения  $S$  и адсорбции  $A$  тетрахлорида углерода ( $40^\circ$ ) при постоянной длине жесткого блока ( $x = 25$ )**

$y$	$V_{уд}^0, \text{ см}^3/\text{г}$	$A$	$S$
324	336	116	210
163	410	195	215
94	440	223	217
61	480	260	220

тическое значение длины цепи жесткого блока  $x_{kp}$  экстраполяцией на значение  $A=0$ . В нашем случае значение  $x_{kp}$  оказалось равным  $\sim 8-10$ .

Данные по влиянию состава ЛФСДМС на значение вкладов растворения и адсорбции при изменении длины цепи гибкого блока и постоянном значении  $x$  представлены в табл. 3. Видно, что вклад  $A$  увеличивается с уменьшением длины гибкого блока. Такой характер изменения вклада адсорбции связан с тем, что уменьшение длины цепи гибкого блока приводит к росту числа доменов жесткого блока в единице массы БСП. С целью проверки этого предположения был проведен расчет абсорбционной составляющей  $V_{уд}^0$ , приходящейся на 1 грамм доменов жесткого блока. Как видно из рис. 3, эта величина оказывается слабо зависящей от длины цепи гибкого блока. Другими словами, размеры доменов жесткого блока слабо зависят от длины гибкого блока и, следовательно, увеличение вклада  $A$  в рассматриваемом случае обусловлено увеличением концентрации доменов жесткого блока. Этот вывод позволяет также заключить, что в случае роста длины цепи жесткого блока при постоянстве значений  $y$  увеличение общей площади поверхности границы раздела фаз происходит вследствие увеличения геометрических размеров доменов, а не их количества.

При исследовании влияния растворителя на сорбционные свойства были изучены пленки БСП, полученные из растворов в хлороформе и хлористом метилене (рис. 4). Как видно, значения вкладов  $S$  и  $A$  сорбатов на пленках, полученных из хлористого метилена, превышают соответствующие значения для пленок, полученных из хлороформа, что свидетельствует о различии в их микрогетерогенной структуре. Известна решающая роль в формировании микрогетерогенной структуры БСП природы растворителя, являющегося «хорошим» или «плохим» для одного из компонентов БСП [1]. Так как хлористый метилен и хлороформ термодинамически одинаково хорошие растворители для гибкого и жесткого блоков [4, 11], различие микрогетерогенной структуры сравниваемых пленок может быть связано с разной скоростью удаления этих растворителей (температуры кипения хлористого метилена и хлороформа равны  $40$  и  $61^\circ$  соответственно) при получении пленок БСП из растворов [10]. Увеличение значений вкладов  $S$  и  $A$  с повышением скорости удаления растворителя позволяет сделать вывод о соответствующем увеличении площади поверхности раздела фаз компонентов, связанного, по-видимому, с уменьшением размеров доменов при одновременном повышении их концентрации в единице объема БСП [1].

Увеличение площади поверхности границы раздела фаз может двояким образом сказаться на свойствах пленок БСП. С одной стороны, домены жесткого блока в полиорган-полисилоксановых блок-сополимерах являются узлами физической структурной сетки и обеспечивают повышенные физико-механические показатели полимерных пленок [1-3]. С другой стороны, увеличение площади поверхности раздела фаз, а следовательно, и доли поверхностных слоев может заметным образом сказаться на проницаемости мембран. Действительно, как известно, образование поверхностных слоев полимеров на твердой поверхности (в рассматриваемом случае — поверхности доменов жесткого блока) обусловле-

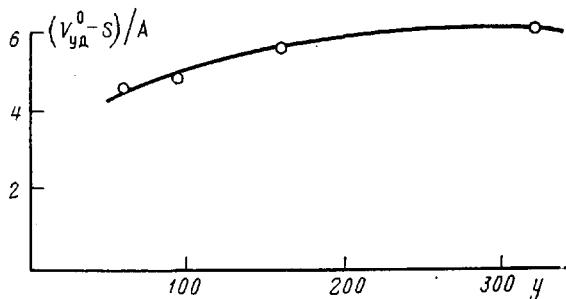


Рис. 3. Зависимость адсорбционной составляющей удерживаемого объема, приходящейся на 1 г доменов жесткого блока, от длины цепи гибкого блока  $y$

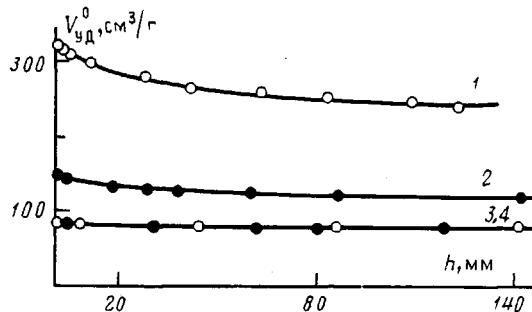


Рис. 4. Влияние растворителя и модифицирующей добавки на сорбционные свойства пленок ЛПСДМС, полученных из растворов в хлористом метилене (1, 3) и в хлороформе (2, 4); 1, 2 – исходные пленки; 3, 4 – пленки, модифицированные 2% динонилфталата

но адсорбией сегментов полимерной цепи на границе раздела фаз [9, 10]. В результате подвижность молекулярных цепей гибкого блока ограничивается не только (и не столько) химическими связями между цепями жесткого и гибкого компонентов, но и в заметной степени вследствие адсорбционных взаимодействий.

При рассмотрении в работе [3] роли жесткого компонента в процессах переноса молекул низкомолекулярного вещества через гибкую фазу было показано, что ограничение подвижности цепей гибкого компонента вследствие взаимодействия с жестким компонентом существенно и сложнопрогнозируемым образом влияет на коэффициенты диффузии молекул газа через полимерные пленки. Отсюда можно заключить, что независимость сорбционных свойств пленок БСП от ряда структуроопределяющих параметров может быть достигнута при подавлении в максимально возможной степени адсорбционного взаимодействия жесткого и гибкого компонентов. Этот эффект может быть получен введением в состав БСП модифицирующих добавок [12].

Как видно из рис. 3, введение в состав ЛПСДМС небольшого количества модифицирующей добавки (2 вес.% динонилового эфира фталевой кислоты) приводит к нивелированию влияния скорости удаления растворителя. Ранее в работе [12] было показано, что изменение сорбционных свойств полиорган-полисилоксановых БСП при введении в их состав модифицирующих добавок обусловлено подавлением процесса адсорбции молекул сорбата на поверхности доменов жесткого блока вследствие блокирования последней адсорбционными слоями молекул модифицирующей добавки. Введение молекул модифицирующей добавки, как видно из данных рис. 4, приводит также и к уменьшению вклада растворения  $S$  в величину  $V_{уд}^0$ . Это уменьшение, по-видимому, связано с более полным разделением фаз компонентов БСП при введении модифицирующих добавок. Действительно, адсорбционные слои модифицирующих добавок препятствуют

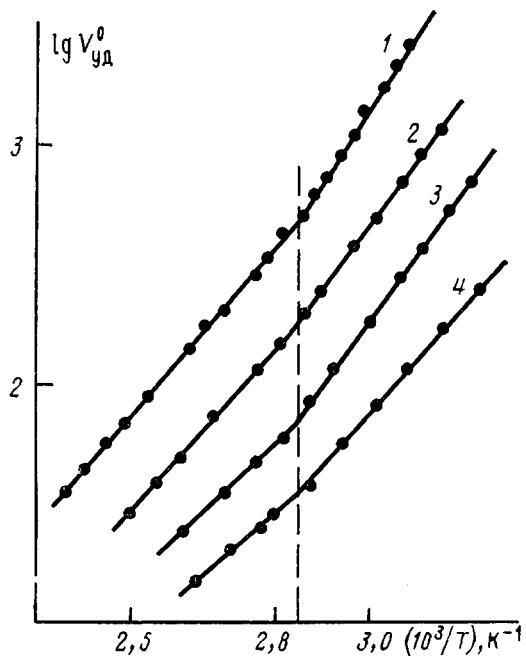


Рис. 5. Диаграммы удерживания сорбатов на ЛФСДМС: 1 – толуол, 2 – тетрахлорид углерода, 3 – гептан, 4 – гексан. Образцы состава  $x : y = 90 : 163$  (1, 2) и  $25 : 163$  (3, 4)

вуют адсорбции на поверхности доменов жесткого блока сегментов цепей гибкого блока, что должно облегчать процесс разделения фаз. Таким образом, введение модифицирующей добавки в состав БСП может способствовать получению мембран с воспроизводимыми и прогнозируемыми сорбционными характеристиками.

При исследовании сорбционных свойств ЛФСДМС в широком интервале температур ( $30$ – $200^\circ$ ) было установлено наличие точки излома на диаграммах удерживания сорбатов при  $80^\circ$  (рис. 5). Учитывая, что температура точки излома не зависит от природы сорбата и состава ЛФСДМС [13], а также что эта температура гораздо ниже температуры стеклования жесткого блока ( $620$  К) и выше температур релаксационных переходов гибкого блока, обсужденных для ЛФСДМС в работе [14], наблюдаемый характер диаграмм удерживания может быть связан с изменением адсорбционной способности доменов жесткого блока. В случае ЛФСДМС такое изменение может быть вызвано нарушением взаимной ориентации находящихся на поверхности доменов жесткого блока фенильных колец [15, 16]. Эта дезориентация приводит к скачкообразному изменению адсорбционной активности поверхности и, соответственно, константы адсорбционного взаимодействия, что проявляется в методе ОГХ в виде излома на диаграммах удерживания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
2. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
3. Тимашев С. Ф. Физикохимия мембранных процессов. М., 1988. 237 с.
4. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
5. Несторов А. Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев, 1988. 183 с.
6. Возняковский А. П., Генкин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 941.
7. Дьяконов В. П. Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ. М., 1987. С. 231.
8. Генкин А. Н., Петрова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 329.
9. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 343 с.
10. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. С. 257.
11. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимеры. Л., 1986. 379 с.

12. Возняковский А. П., Генкин А. П. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 686.
13. Braun J.-M., Guillet J. E. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 617.
14. Берштейн В. А., Левин В. Ю., Егорова Л. М., Егоров В. М., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Рябкина А. Ю., Завин Б. Г., Гриценко О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29 № 11. С. 2360.
15. Присс Л. С., Гамлицкий Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1316.
16. Возняковский А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 24.

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

Поступила в редакцию  
02.04.90

**A. P. Voznyakovskii, A. N. Genkin, N. A. Petrova**

**STUDY OF SORPTIONAL PROPERTIES  
OF THIN FILMS OF POLYBLOCK BLOCK COPOLYMERS  
OF POLYPHENYLSILSESQUIOXANE AND LINEAR  
POLYSILOXANES BY INVERSE GAS  
CHROMATOGRAPHY METHOD**

**S u m m a r y**

Influence of factors affecting the microheterogeneous structure of polyblock block copolymer of polyphenylsilsesquioxane with PDMSO (the ratio of chain lengths of components, temperature, rate of a solvent evaporation when casting) on sorptional properties of its films has been studied by the inverse gas chromatography method. Introducing of the small amount (1-2%) of the modifying additives (dinonyl phthalate) into the volume of block copolymer is shown to result in the sharp change of sorptional properties and in the formation of the more clear interface and in the decrease of the fraction of the mixed phase in the block copolymer volume. The diagrams of sorbates retention are obtained, and the characteristic bend at  $80 \pm 2^\circ$  is shown to be related with the change of the surface free energy of domains of the rigid block because of the distortion of mutual orientation of phenyl rings being on their surface.