

Сорбционные свойства межфазного слоя в полиэфир-полисилоксановых блок-сополимерах (метод обращенной газовой хроматографии)

© А.В. Калинин^{*,**}, А.П. Возняковский^{**}

^{*}Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

^{**}Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ak74frog@mail.ru, vniisk@bk.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 30 марта 2009 г.)

Изучена тонкая надмолекулярная структура полиблочных полиэфир-полисилоксановых сополимеров. Предложена методика количественной оценки сложно определяемых сорбционных свойств межфазных слоев в блок-сополимерах.

PACS: 61.41.+e, 82.80.Bg, 82.35.Jk, 81.07.Nb

1. Введение

В настоящее время все большее распространение в качестве материалов для мембранных технологий и защитных покрытий получают полиэфир-полисилоксановые пленкообразующие блок-сополимеры, обладающие развитой надмолекулярной структурой [1]. Данные материалы за счет наличия физической сетки, образованной наноскопическими доменами жесткого блока, могут существенно превосходить по своим прочностным характеристикам гомополимеры [2,3]. Однако наличие микрогетерогенной надмолекулярной структуры существенно влияет и на сорбционные свойства полимера, что может быть важно, например, при прогнозировании областей их практического применения. Следует также отметить, что свойства тонких пленок полимера могут заметно отличаться от свойств полимера в блочном состоянии. Так, заметный вклад в комплекс эксплуатационных свойств полимеров могут вносить межфазные слои.

В последние десятилетия получили существенное развитие такие методы исследования строения полимеров, как рентгенографический, диэлектрический, масс-спектрометрический и, в частности, сорбционный метод. К преимуществам данного метода следует отнести его достаточно высокую информативность и простоту используемой аппаратуры. Существенным недостатком сорбционного метода является то, что для достижения равновесия в большинстве систем полимер-растворитель требуется весьма значительное время. С этой точки зрения весьма удобен динамический вариант сорбционного метода — метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ), позволяющий изучать также весьма тонкие аспекты супрамолекулярной организации полимеров. Нечувствительность метода ОГХ к сплошности пленок делает его особенно привлекательным при изучении свойств тонких пленок полимеров.

Поэтому в качестве метода исследования был выбран метод ОГХ. Применение этого метода для исследования

свойств гомополимеров хорошо известно и не встречает принципиальных затруднений.

В случае полимерных систем, обладающих ярко выраженной микрогетерогенностью (например, в случае мультиблочных сополимеров), результатом процесса сорбции является суперпозиция парциальных вкладов механизмов (в общем случае различных) сорбции молекулярной пробы в каждой из существующих фаз, межфазных слоях и дисперсионной среде [4]. При этом приходится учитывать, что наличие ковалентных связей между блоками предопределяет невозможность абсолютно полного разделения фаз и соответствия дисперсионной среды чистой фазе гибкого блока.

Как ранее было показано, в частности, Жиллетом и Брауном [5], для полимера сложной структуры корректным является вычисление общего удерживаемого объема согласно аддитивной формуле

$$V_g^0 = V_{g1}^0 + V_{g2}^0 + \dots + V_{gn}^0, \quad (1)$$

где V_{g1} , V_{g2} , V_{gn} — удерживаемые объемы каждой из фаз, входящих в состав полимера. Простейшим случаем применения аддитивной формулы (1) является наличие в объеме полимера двух фаз. Если обе фазы находятся в вязкоэластичном состоянии, то механизм удерживания в каждой из них будет связан с растворением подвижной фазы в массе полимера; если же одна из фаз находится ниже ее температуры стеклования, или кристаллизации, то для нее будет иметь место механизм удерживания, связанный с поверхностной сорбцией. Тогда для блок-сополимера, состоящего из двух фаз A и B , одна из которых (A) находится в вязкоэластичном, а другая (B) — в застеклованном, или кристаллическом, состоянии, формула удерживаемого объема примет вид

$$V_g = A + S = k_{S(A)}\omega_A + k_{D(B)}A_B, \quad (2)$$

где A — вклад адсорбции молекулярной пробы на поверхности доменов жесткого блока; S — вклад растворения молекулярной пробы в фазе гибкого блока;

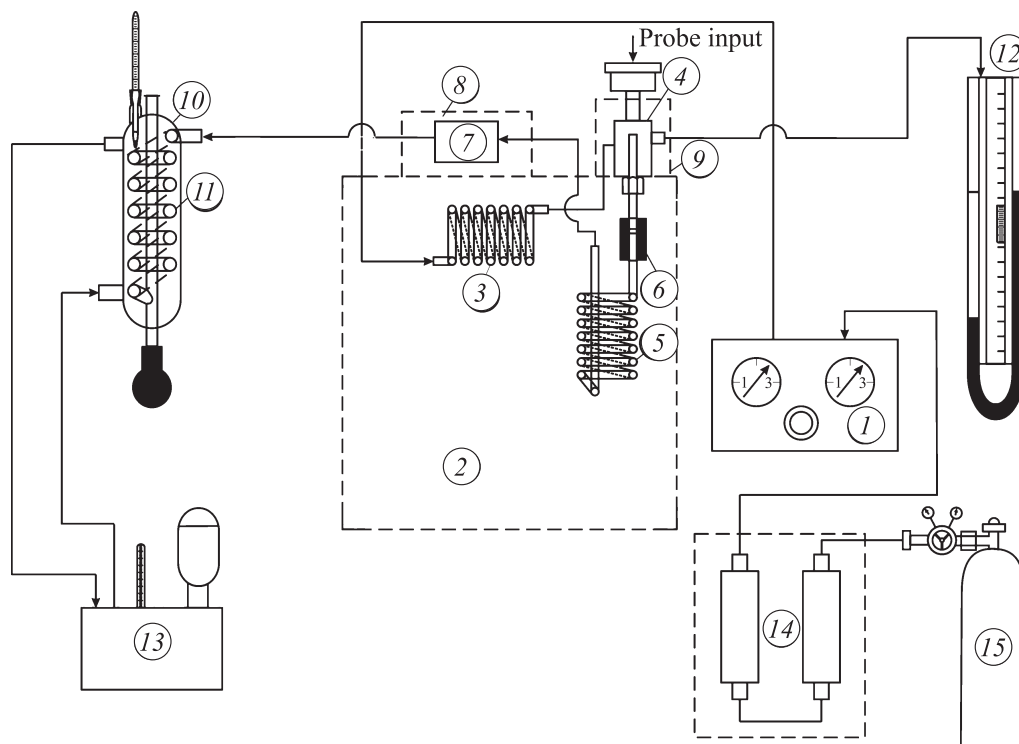


Рис. 1. 1 — блок подготовки газов, 2 — термостат колонок, 3 — теплообменник, 4 — блок ввода сорбатов, 5 — хроматографическая колонка, 6 — муфта, 7 — детектор (катарометр), 8 — термостат детектора, 9 — термостат блока ввода, 10 — расходомер, 11 — теплообменник расходомера, 12 — ртутный манометр, 13 — жидкостный термостат, 14 — блок осушки газаносителя, 15 — баллон с газом-носителем.

$k_{S(A)}$ — коэффициент объемной сорбции фазы (A); ω_A — масса фазы A, $k_{D(B)}$ — коэффициент поверхностной адсорбции фазы B; A_B — площадь поверхности доменов, образованных фазой B. Как видно из формулы (2), на величину адсорбционного удерживаемого объема не оказывает никакого влияния массовая доля дисперсионной фазы, а существенна лишь величина поверхности ее частиц. Жиллетом и Брауном [5] было показано, для полимеров, в которых существуют одновременно два упомянутых выше механизма удерживания, можно ввести понятия объемного и адсорбционного удерживаемого объема.

$$\ln V_{gA} = \ln \omega_A + \ln k_{S(A),0} - (\Delta H_{\text{solv}}/RT), \quad (3)$$

$$\ln V_{gB} = \ln A_B + \ln k_{D(B),0} - (\Delta H_{\text{ads}}/RT), \quad (4)$$

где ΔH_{solv} и ΔH_{ads} — теплота растворения и адсорбции соответственно. Как было показано в работах [5–7], наличие в полимере одновременно двух механизмов удерживания приводит к тому, что диаграмма удерживания теряет линейную форму, вследствие чего становится невозможным расчет термодинамических параметров сорбции, исходя из общепринятой модели. Первоначально это явление было описано для гомополимеров в чрезвычайно узкой области температур (3–5°C), соответствующей переходу стеклования, или кристаллизации [5]. В последующие годы появились работы,

сообщающие о его широком распространении среди двух- и трехблочных сополимеров [7–9].

Целью настоящей работы является получение некоторых количественных данных для тонкой надмолекулярной организации тонких пленок блок-сополимеров, включая, в частности, межфазные слои.

2. Эксперимент

Экспериментальные измерения величин удерживаемых объемов сорбатов для исследуемых полимерных неподвижных фаз проводились на хроматографической установке, представляющей собой несколько модифицированный хроматограф ЛХМ-8МД (рис. 1). Газ-носитель (гелий) дополнительно очищался пропусканием через систему фильтра 14, заполненных цеолитами марки NaX, и поступал в блок подготовки газов 1, позволяющий поддерживать расход газа-носителя с погрешностью $\pm 0.5\%$ (блок ППР-1 из комплекта хроматографа Цвет-100). Затем газ-носитель термостатировался до рабочей температуры колонки в медном спиральном теплообменнике 3, расположенном внутри термостата колонок 2, откуда поступал в блок ввода сорбатов 4, термостатируя его до рабочей температуры. Применялись спиральные стеклянные колонки длиной 1.5 м (диаметр спирали составлял 65 мм), внутренний диаметр колонок 4 мм.

Температура термостата поддерживалась с погрешностью $\pm 0.05\%$ платиновым термометром сопротивления, непосредственно вводимым в зону колонки.

Скорость потока газа-носителя определяли на выходе из колонки пенным расходомером 10, помещенным в термостатируемый объем. Перед измерением газ-носитель термостатировался в спиральном теплообменнике, помещенном в тот же термостатируемый объем, до стандартной температуры измерения 30°C . Давление газа-носителя на входе в колонку измерялось ртутным манометром 12 с погрешностью $\pm 0.5\text{ mm Hg}$. Пробы сорбата вводились в колонку при помощи микрошприца в виде смеси паров с воздухом, отбираемой над поверхностью соответствующей жидкости.

2.1. Подготовка твердого носителя. В качестве подложки для неподвижной фазы был использован Chromaton N-AW-DMCS, имеющий диаметр частиц 0.315–0.400 mm. Для удаления влаги, адсорбированной на поверхности частиц, твердый носитель был подвергнут нагреванию до 300°C при давлении 1–2 mm Hg в высокогорлой круглодонной колбе, соединенной через ловушку, помещенную в дьюар с жидким азотом, с вакуум-насосом до прекращения образования льда.

2.2. Нанесение полимера на твердый носитель. На твердый носитель наносился дважды пересаженный полимер, из которого были отогнаны летучие компоненты. Методика приготовления насадок хроматографических колонок заключалась в выпаривании растворителя из грубой суспензии твердого носителя в растворе полимера при непрерывном осторожном перемешивании.

2.3. Расчет величин удерживаемых объемов. Величины удельных удерживаемых объемов рассчитывались по уравнению, приводимому в [10],

$$V_g^0 = (t_R F / g) J_3^2 (P_{\text{input}} / P_{\text{output}}). \quad (5)$$

Здесь $t_R = (t - t_0)$ — исправленное время удерживания, t — время удерживания, соответствующее максимуму пика сорбата, t_0 — время удерживания несорбирующегося газа, F — объемная скорость газа-носителя,

$$F = \left\{ [F_T (P_P - P_W)] / P_0 \right\} (273.2 / T_P), \quad (6)$$

где F_T — объемная скорость потока газа-носителя при температуре расходомера T_P , P_P — давление в расходомере, P_W — давление насыщенных паров воды при температуре расходомера, P_0 — атмосферное давление, g — количество полимера в колонке, J_2^3 — фактор сжимаемости газа-носителя,

$$J_2^3 = (3/2) \left\{ [(P_{\text{input}} / P_{\text{output}})^2 - 1] / [(P_{\text{input}} / P_{\text{output}})^3 - 1] \right\}, \quad (7)$$

P_{input} и P_{output} — давление газа-носителя на входе и выходе из колонки соответственно. Значение t_R , необходимое для расчетов V_g^0 по формуле (5), рассчитывали как среднее из пяти-шести измерений. Определенная по

стандартным методикам [11,12] погрешность измерения значений V_g^0 не превышала 1%.

Для сравнения и анализа данных, полученных для набора исследованных полимеров, необходимо иметь возможность рассчитать значения V_g^0 при фиксированных температурах (удобно выбирать температуры, кратные 10°C). Такая задача наиболее надежно решается путем получения уравнения, аппроксимирующего температурную зависимость значений V_g^0 . С этой целью полученный в интервале температур 30 – 120°C массив значений V_g^0 подвергался статистической обработке. При выборе аппроксимирующего уравнения следует иметь в виду, что в общем случае диаграмма удерживания описывается уравнением

$$\begin{aligned} \partial \ln V_g^0 / \partial (1/T) = & (-\Delta H_{\text{cond}} / R) - (-\Delta \bar{H}_1^{E\infty} / R) \\ & + [\partial \ln f_1^\infty / \partial (1/T)], \end{aligned} \quad (8)$$

где ΔH_{cond} — стандартная энтальпия конденсации одного моля чистого сорбата из состояния идеального газа в жидкое состояние при температуре T , $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ — избыточная теплота смешения в системе сорбат–полимер, f_1^∞ — коэффициент летучести сорбата при бесконечном растворении в газе-носителе. Поскольку все три члена в правой части уравнения (8) зависят от температуры, диаграмма удерживания в координатах $\ln V_g^0 - 1/T$ будет строго линейной (особенно в широком интервале температур) лишь в случае взаимной компенсации температурных зависимостей этих членов [13]. Понятно, что в общем случае различные диаграммы удерживания могут характеризоваться в большей или меньшей степени выраженной нелинейностью. В связи с этим в качестве аппроксимирующего уравнения мы использовали ранее выведенное в [11] уравнение вида

$$\ln V_g^0 = A(\ln T)^2 + B \ln T + C(1/T) + D. \quad (9)$$

Уравнение позволяет минимизировать интерполяционные ошибки при расчете значений V_g^0 . Массив для каждого сорбата состоял из 30–35 точек, что с учетом числа повторений в каждой точке давало не менее 150 степеней свободы и позволяло получать интерполяционные ошибки определения V_g^0 не более 0.5%.

2.4. Погрешность величин удельных удерживаемых объемов. На основании уравнения (5) выражение для относительной погрешности величины V_g^0 имеет вид

$$\Delta V_g^0 / V_g^0 = \Delta t / t + \Delta F / F + f(P) \Delta P / P + \Delta g / g. \quad (10)$$

Поскольку температура колонки может быть измерена с погрешностью не более $\pm 0.1^\circ\text{C}$, а расход газа-носителя — не более $\pm 0.5\%$ [10], суммарная погрешность первых трех членов уравнения (10) не превышает 1%. Основной вклад в ошибку определения величин V_g^0 вносит ошибка в определении количества

полимера в колонке [10]. В данной работе использовались аналитические весы АДВ-200, обеспечивающие точность измерения не менее ± 1 мг. С учетом того, что масса твердого носителя, содержащегося в колонке, находилась в пределах от 2 до 10 г, а масса нанесенного полимера составляла 5–15% от массы твердого носителя, погрешность измерения не превышала 1%.

2.5. Определение времени удерживания. Исправленное время удерживания рассчитывалось на основе величин t_0 и t , фиксируемых модифицированным нами интегратором марки ИЦ-26 с погрешностью ± 0.5 см.

2.6. Определение количества полимера в колонке. Навеска приготовленной насадки трижды промывалась избытком растворителя, после чего помещалась в муфельную печь, где подвергалась нагреванию до 800°C в течение нескольких часов. Количество удаленного полимера рассчитывали с учетом потерь массы при прокаливании сухого исходного инертного носителя и пересчитывали на 1 г насадки.

3. Результаты и обсуждение

В ранее опубликованных работах [14–16] нами было показано что на основании криволинейной диаграммы удерживания какой-либо молекулярной пробы на неподвижной фазе из блок-сополимера можно при помощи стандартных методов вычислительной математики вычленивать зависимость логарифма вклада растворения сорбата в фазе гибкого блока от обратной температуры. Данная зависимость ($\ln S = f(1/T)$) аналогична диаграммам удерживания молекулярной пробы на неподвижной фазе из гомополимера, находящегося в вязкоэластичном состоянии. На примере сравнения таких зависимостей для неподвижной фазы из мультиблочных полиэфир-полисилоксанов с диаграммами удерживания тех же сорбатов на чистом полидиметилсилоксане (PDMS) было показано, что при одной и той же температуре гибкоцепная фаза полиэфир-полисилоксанового сополимера удерживает большее количество сорбата, чем гомополидиметилсилоксан.

Данное явление может быть объяснено тем, что в блок-сополимерах, особенно мультиблочных, далеко не все жесткоцепные фрагменты макромолекул входят в состав наноразмерных доменов жесткого блока. Из-за наличия ковалентных связей с полисилоксановыми фрагментами значительная часть их остается в фазе гибкого блока, существенно влияя на ее сорбционные свойства. Понятно, что данное явление наиболее ярко выражено вблизи границы раздела фаз, особенно в пределах межфазового слоя.

На наш взгляд, данное явление позволяет количественно оценить величину вклада межфазного слоя в удерживаемый объем сорбата. Как было показано выше, при использовании в качестве неподвижной хроматографической фазы полимеров, обладающих развитой

Удерживаемый объем (cm^3/g) межфазного слоя некоторых полиэфир-полисилоксановых блок-сополимеров

$T, ^\circ\text{C}$	Неподвижная фаза	Сорбат n-алкана			
		Пентин	Гексан	Гептан	Октан
40	ПТФДМС-1	548	2862	5141	9845
60		172	692	1383	2700
80		55	165	393	794
100		15	30	104	249
120		2.4	—	21	79
140	—	—	—	20	
40	ПТФДМС-2	538	1670	—	—
60		209	577	—	—
80		89	210	—	—
100		33	77	—	—
120		9.2	27	—	—
140	—	6.1	—	—	
40	ПТФДМС-3	493	956	2633	—
60		176	354	859	—
80		61	131	285	—
100		18	43	81	—
120		1.3	19.4	17	—
140	—	0.5	—	—	

Примечание. ПТФДМС-1 — сополимер, состоящий из блоков поли (терефталата фенолфталеина) (I) и полидиметилсилоксана (II), мольное соотношение элементарных звеньев I и II составляет 1/27.24 (массовое соотношение жесткого и гибкого блоков — 1/4.5); ПТФДМС-2 — тот же сополимер, мольное соотношение I и II — 1/63.57 (массовое соотношение жесткого и гибкого блоков — 1/10.5); ПТФДМС-3 — тот же сополимер, мольное соотношение I и II — 1/130.2 (массовое соотношение жесткого и гибкого блоков — 1/21.5).

микрогетерогенной структурой, удерживаемый объем складывается из двух составляющих: вклада адсорбции и вклада растворения. В свою очередь при наличии межфазного слоя вклад растворения также включает в себя вклад растворения сорбата в межфазном слое и собственно вклад растворения сорбата в фазе гибкого блока (далее для краткости вклад межфазного слоя и вклад гибкого блока)

$$S_{\text{FB}} = V_{\text{gPDMS}}^0 \varphi_{\text{PDMS}}, \quad (11)$$

$$S_{i,l} = V_{\text{g}i,l}^0 \varphi_{i,l}, \quad (12)$$

где $V_{\text{g}i,l}^0$ — удельный удерживаемый объем межфазного слоя, $\varphi_{i,l}$ — массовая доля межфазного слоя. Приняв массовую долю чистой фазы гибкого блока за x , можно записать для вклада растворения

$$S = V_{\text{gPDMS}}^0 x + V_{\text{g}i,l}^0 (1 - x). \quad (13)$$

Понятно, что в данном выражении неизвестным является только второе слагаемое, так как значения удельных удерживаемых объемов соответствующих сорбатов для полидиметилсилоксановой неподвижной фазы легко могут быть определены при помощи отдельной хроматографической колонки либо взяты из литературных

источников. Преобразовав (13), можно получить выражение для величины удельного удерживаемого объема межфазного слоя

$$V_{gi,l}^0 = \frac{S - V_{gPDMS}^0 x}{1 - x}. \quad (14)$$

Используя данные по вкладам растворения в удерживаемый объем мультиблочных полиэфир-полисилоксановых неподвижных фаз, опубликованные нами ранее в работе [14], и соответствующие величины удельных удерживаемых объемов тех же сорбатов для неподвижной фазы из чистого полидиметилсилоксана, мы вычислили величины удельного удерживаемого объема межфазного слоя для ряда полимеров (см. таблицу).

На основании данных таблицы могут быть построены диаграммы удерживания для межфазного слоя, подобные обычным диаграммам удерживания для полимерной неподвижной фазы. На рис. 2 приводится диаграмма удерживания четырех нормальных алканов для межфазного слоя блок-сополимера поли(терефталатафенолфталеина) и полидиметилсилоксана (ПТФДМС) с массовым соотношением жесткого и гибкого блоков 1:4.5. Из этого рисунка хорошо видно, что если в области низких температур данные диаграммы удерживания практически линейны, то в области высоких температур наблюдается существенное искривление. Данный эффект может быть объяснен тем, что при увеличении температуры возрастает интенсивность теплового движения сегментов макромолекул, в результате чего жесткоцепные фрагменты, находящиеся в межфазном слое, получают

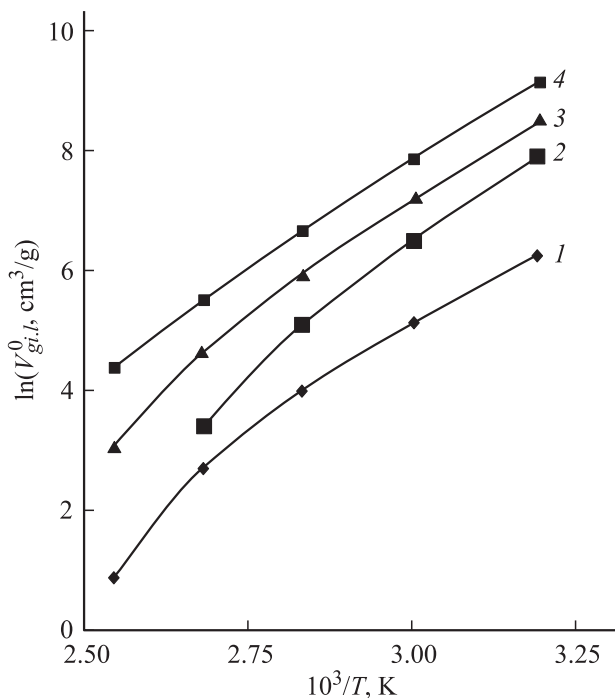


Рис. 2. Диаграмма удерживания межфазного слоя ПТФДМС-1 для различных сорбатов. 1 — н-пентан, 2 — н-гексан, 3 — н-гептан, 4 — н-октан.

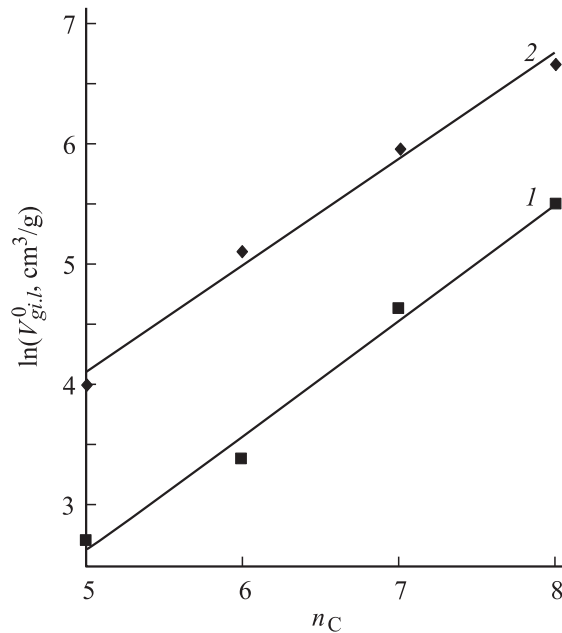


Рис. 3. Зависимость логарифма удерживаемого объема межфазного слоя от числа атомов углерода в молекуле сорбата n -алкана. Температура опыта, °C: 1 — 100, 2 — 80.

дополнительную возможность покинуть его и адсорбироваться на поверхности доменов жесткого блока. Данный процесс приводит к „деградации“ межфазного слоя, который, по-видимому, с повышением температуры все больше приближается по составу и свойствам к чистой фазе гибкого блока.

Нами построены зависимости логарифма удерживаемого объема межфазного слоя от числа атомов углерода в молекуле для сорбатов n -алканового ряда. На рис. 3 приведена такая зависимость для температур 80 и 100°C. Данные зависимости близки к линейным. Так, величина достоверности линейной аппроксимации R^2 для температуры 80°C составила 0.9901, для 100°C — 0.9893.

Молекулярная масса всех трех образцов блок-сополимера составила по данным гель-проникающей хроматографии порядка 150 000, молекулярная масса образца полидиметилсилоксана составляла не менее 200 000.

4. Выводы

- 1) Экспериментально показано, что важную роль в термодинамическом взаимодействии блок-сополимеров с низкомолекулярными сорбатами играют межфазные слои.
- 2) Предложена методика расчета парциальных вкладов удерживания межфазных слоев в общую величину удерживаемого объема.
- 3) Для конкретных систем полимер-сорбат рассчитаны величины удельного удерживаемого объема межфазного слоя.

Список литературы

- [1] А.Н. Озерин. Сб. тр. ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова „Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов“. М. (2002). Т. 1. С. 207.
- [2] Л.З. Роговина, Г.Л. Слонимский. Успехи химии **36**, 10, 1871 (1977).
- [3] G. Strobl. The physics of polymers. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1997). 439 p.
- [4] J.-M. Braun. Macromolecules **9**, 617 (1976).
- [5] J.-M. Braun, J.E. Guillet. Adv. Polymer Sci. **21**, 108 (1976).
- [6] G.J. Courval. Macromolecules **8**, 328 (1975).
- [7] M. Bousmina, A. Lavoie, B. Riedl. Macromolecules **35**, 6274 (2002).
- [8] K. Ito, N. Usami, Y. Jamashita. Macromolecules **13**, 216 (1980).
- [9] Е.Н. Распопова, В.И. Иржак. Высокомолекуляр. соединения А **29**, 2138 (1987).
- [10] М.С. Видергауз. Расчеты в газовой хроматографии. Химия, М. (1978). 247 с.
- [11] А.В. Киселев. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. Высш. шк., М. (1986). 310 с.
- [12] А.В. Киселев, Д.П. Пошкус, Я.И. Яшин. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. Химия, М. (1986). 270 с.
- [13] А.Н. Генкин, Н.А. Петрова, Т.В. Евстигнеева. Высокомолекуляр. соединения А **23**, 326 (1981).
- [14] А.В. Калинин, А.П. Возняковский. ЖПХ **79**, 2022 (2006).
- [15] А.В. Калинин, А.П. Возняковский. Тез. докл. IV Всерос. Каргинской конф. „Наука о полимерах 21-му веку“. МГУ, М. (2007). Т. 3. С. 131.
- [16] А.В. Калинин. Тез. докл. III Санкт-Петербургской конф. „Современные проблемы науки о полимерах“. ИВС РАН, СПб (2007). С. 2, 94.