

Ewa LANGER, Grażyna KAMIŃSKA-BACH, Katarzyna SUCHOŃ
Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Farb i Tworzyw,
ul. Chorzowska 50a, 44-100 Gliwice, email: e.langer@impib.pl

Wybrane parametry termodynamiczne polimerów zakończonych grupami silanowymi oznaczone metodą odwróconej chromatografii gazowej

Streszczenie: Metodą odwróconej chromatografii gazowej oznaczono wybrane parametry termodynamiczne czterech polieterów zakończonych grupami silanowymi. Na podstawie oznaczonych wielkości retencyjnych dla 8 substancji testowych w temp. 80 i 100 °C obliczono parametry Flory-Hugginsa oraz parametry rozpuszczalności. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że różnice w wartościach parametrów Flory-Hugginsa i parametrów rozpuszczalności wynikały z różnic w masie cząsteczkowej badanych polimerów STP, natomiast nie stwierdzono wpływu obecności w cząsteczkach grup uretanowych na wartości tych parametrów.

Słowa kluczowe: Odwrócona chromatografia gazowa, parametr rozpuszczalności

SOME THERMODYNAMIC PARAMETERS OF SILANE TERMINATED POLYMERS DETERMINED BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

Abstract: Selected thermodynamic parameters of four silane terminated polyethers were determined using inverse gas chromatography. On the basis of the retention volumes of 8 test solvents at 80-100°C Flory-Huggins and solubility parameters were calculated. It was found that the differences in values of Flory-Huggins and solubility parameters resulted from differences in molecular weight of STP polymers. No influence of the presence of urethane groups in the molecules was found.

Keywords: Inverse gas chromatography, solubility parameter

1. WPROWADZENIE

Dział przemysłu zajmujący się klejami i uszczelniaczami, podobnie jak inne gałęzie przemysłu, stają przed wieloma wyzwaniami stawianymi przez Komisję Unii Europejskiej. Jednym z nich jest zastosowanie surowców, które spełniają restrykcyjne przepisy związane z ochroną środowiska naturalnego, a zarazem nie ustępują pod względem właściwości wcześniej stosowanym surowcom. Rozpuszczalniki organiczne, izocyjaniany czy katalizatory zawierające cyne, są szczególnie ograniczane ze względu na ich szkodliwość.

Nową grupą związków, które mogą być stosowane jako spoiwa w elastycznych klejach i uszczelniaczach są tzw. polimery STP (*silane terminated polymers*), czyli polietera zakończony grupami silanowymi. Są to polimery organiczne zbudowane z łańcucha polieterowego połączonego z zabezpieczającymi grupami silanowymi

przez wiązanie eterowe lub uretanowe. Dzięki temu łączą one zalety zarówno silikonów jak i polieterów. Proponowane polimery STP charakteryzują się bardzo dobrą elastycznością i odpornością na działanie promieniowania UV, jak również dobrymi właściwościami mechanicznymi. Rosnące zainteresowanie stosowaniem tym polimerów w przemyśle klejów i uszczelniaczy powoduje prowadzenie coraz szerszych badań pozwalających na lepszą ich charakterystykę i dopasowanie do konkretnych zastosowań.

Celem niniejszej pracy było oznaczenie wybranych właściwości termodynamicznych wytypowanych polimerów STP metodą odwróconej chromatografii gazowej.

Odwrócona chromatografia gazowa została wprowadzona jako technika badawcza w 1967 r. i jej zasada nie różni się od konwencjonalnej chromatografii gazowej (GC), nie wymaga również stosowania specjalnej aparatury [1]. Podobnie jak w GC wykorzystuje się oddziaływania lotnych

substancji chromatografowanych z nielotnymi substancjami stanowiącymi fazę stacjonarną. Fazą stacjonarną może być np. polimer, pigment, wypełniacz, katalizator [2]. Do oznaczania za pomocą IGC właściwości fizykochemicznych substancji takich jak parametr Flory-Hugginsa i parametr rozpuszczalności, wykorzystuje się wielkości retencyjne lotnych substancji testowych o znanych właściwościach, takie jak czas retencji, objętość retencji.

Parametr Flory – Hugginsa, parametr oddziaływania substancja wzorcowa – faza stacjonarna, konieczny do wyznaczenia parametru rozpuszczalności można obliczyć z następującej zależności [3–6]:

$$\chi_{1,2}^{\infty} = \ln \Omega_1^{\infty} + \ln \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) - 1$$

gdzie: Ω_1^{∞} – bezwymiarowy współczynnik aktywności substancji sorbowanej przy rozcieńczeniu nieskończenie wielkim; ρ_1 – gęstość fazy stacjonarnej, g/dm³;

ρ_2 – gęstość substancji wzorcowej, g/dm³; V_2^0 – objętość molowa fazy stacjonarnej, dm³/mol.

Całkowity parametr rozpuszczalności badanej substancji można natomiast wyznaczyć stosując poniższy wzór:

$$\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{1,2}^{\infty}}{V_1^0} = \frac{2\delta_2}{RT} \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT}$$

gdzie: δ_1 – parametr rozpuszczalności substancji wzorcowej (rozpuszczalnika), (J/dm³)^{1/2}; δ_2 – parametr rozpuszczalności badanej substancji, (J/dm³)^{1/2}; R – stała gazowa; T – temperatura pracy kolumny, K; $\chi_{1,2}^{\infty}$ – bezwymiarowy parametr Flory – Hugginsa, parametr oddziaływania substancja wzorcowa – faza stacjonarna; V_1^0 – objętość molowa substancji wzorcowej w temperaturze pracy kolumny, dm³/mol.

Oznaczone właściwości termodynamiczne pozwalają na określenie wzajemnych oddziaływań jak i kompatybilności składników kompozycji klejowych i mogą być przydatne w procesie recepturowania.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁY

Wytypowano 4 polimery STP różniące się przede wszystkim masą cząsteczkową i lepkością. Charakterystykę badanych polimerów przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych polimerów

Table 1. Characteristics of polymers studied

Symbol	Masa cząsteczkowa, g/mol	Lepkość, mPas
H1	18 000	9 000 – 15 000
H2	10 000	7 000 – 8 000
H3	33 000	30 000 – 50 000
H4	15 000	8 000 – 12 000

Charakterystykę stosowanych w badaniach substancji testowych, w tym masę cząsteczkową M, temperaturę krytyczną T_c ciśnienie krytyczne p_c gęstość ρ_c , parametr rozpuszczalności δ , przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Rozpuszczalniki stosowane w metodzie odwróconej chromatografii gazowej

Table 2. Solvents used in the inverse gas chromatography

Substancja testowa	Producent, czystość	M, g/mol	T _c , K	p _c , atm	ρ_c , g/cm ³	δ , (J/cm ³) ^{1/2}
Pentan	Merck, $\geq 99.7\%$ (GC)	72,1	469,7	29,9	0,63	14,4
Heksan	Merck, $>95\%$ (GC)	86,0	508,0	29,5	0,65	14,9
Heptan	Merck, $>99\%$ (GC)	100,0	540,0	26,8	0,68	15,3
Aceton	Avantor, cz.d.a.	58,0	538,0	47,0	0,79	20,0
Cykloheksan	Avantor, cz.d.a.	84,0	554,2	24,6	0,78	16,8
Benzen	Merck, $>99,8\%$	78,0	561,8	40,0	0,88	18,6
1-Heksen	Fluka, $\sim 98\%$ (GC)	84,2	504,0	31,2	0,67	15,0
Eter dietylowy	Merck, $>99,5\%$	74,0	467,0	35,5	0,71	15,7

2.2. METODYKA BADAŃ

Polimery STP scharakteryzowano poprzez wykonanie widm metodą spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR) stosując spektrofotometr Nicolet iS10 firmy Thermo Scientific. Widma ATR (kryształ diamentowy) rejestrowano w zakresie liczb falowych $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i liczbie skanów równej 32.

Parametry Flory-Hugginsa oraz parametry rozpuszczalności dla badanych polimerów STP oznaczono za pomocą techniki IGC, używając chromatografu gazowego firmy PYE UNICAM PU 4500 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) sprzężonego z rejestratorem firmy Philips PM 8000. Analizy wykonywano w szklanych kolumnach chromatograficznych o długości 50 cm i średnicy wewnętrznej 0,4 cm. Puste kolumny oraz szkło laboratoryjne używane podczas przygotowywania kolumny były przemywane dimetylochlorosilanem (DMCS), w celu wyeliminowania jakichkolwiek oddziaływań pomiędzy szkłem, a wprowadzanymi substancjami testowymi. Kolumny do badań przygotowywano przez napełnienie ich badanym polimerem osadzonym na nośniku w ilości 10% wag. żywicy w stosunku do nośnika. Jako nośnik stosowano Chromosorb W-AW-DMCS, 80/80 mesh.

Badania prowadzono w temp. $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura dozownika wynosiła odpowiednio $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (w przypadku temperatury pracy kolumny wynoszącej $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$), $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (w przypadku temperatury pracy kolumny wynoszącej $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Temperatura detektora w każdym przypadku wynosiła $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Gaz nośny stanowił czysty hel (5.0) o natężeniu przepływu 50 ml/min . Przed wykonaniem analiz kolumny kondycjonowano w temperaturze pomiaru przez 2 h.

Po uzyskaniu stabilnej linii zerowej wstrzykiwano substancje testowe, przy użyciu mikrostrzykawkki o pojemności $1 \text{ } \mu\text{l}$, rejestrując poszczególne czasy retencji.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

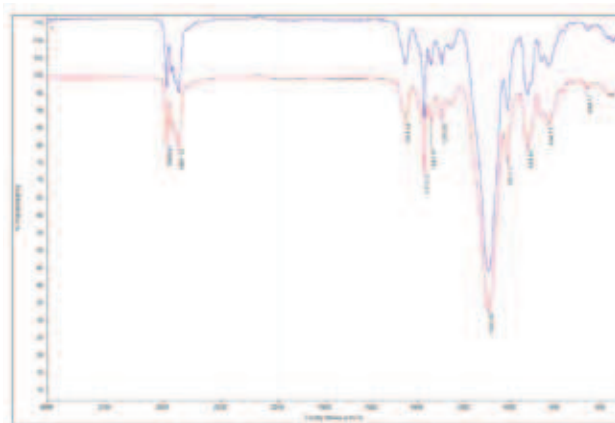
Polimery STP, jak już nadmieniono we wprowadzeniu, łączą ze sobą zalety poszczególnych związków z których są zbudowane, przez co mogą łączyć/kleić ze sobą podłoża organiczne z nieorganicznymi. Powoduje to szerokie zastosowanie ich jako składnika kompozycji klejowych. Odpowiedni dobór spoiwa musi być poprzedzony jego dobrą charakterystyką właściwości fizykochemicznych jak i termodynamicznych, która często jest niepełna w karcie charakterystyki i karcie technicznej podawanej przez producenta.

Wybrane próbki spoiw handlowych STP, w pierwszej kolejności, zostały poddane analizie FTIR dla określenia i porównania ich budowy pomiędzy sobą, ze względu na brak tych danych dla niektórych z nich. Na rys. 1 i 2 przedstawiono zestawienia widm FTIR wytypowanych do analizy polimerów STP.

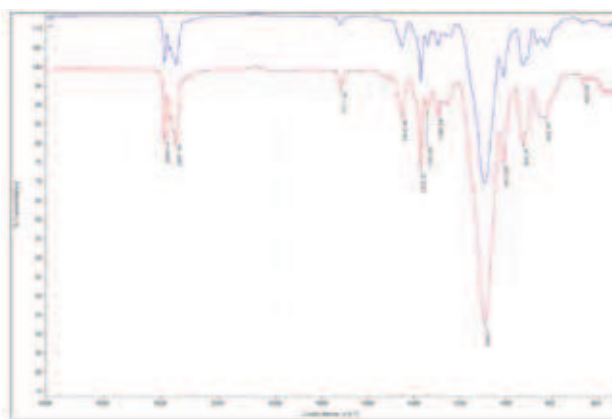
Widma próbek oznaczonych jako H1 i H2 są jednakowe i zawierają pasma absorpcyjne charakterystyczne dla drgań grup $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{Si}-\text{O}-\text{R}$. Widma próbek oznaczonych jako H3 i H4 są zbliżone do widm próbek H1 i H2, różnią się jedynie obecnością dodatkowego sygnału przy liczbie falowej 1717 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom grupy $-\text{C}=\text{O}$.

Kolejnym etapem było wykonanie analizy IGC w celu wyznaczenia parametrów termodynamicznych, które zależą od elementów budowy i właściwości związków wielkocząsteczkowych. Parametry te mogą służyć do interpretowania lub przewidywania takich zjawisk jak mieszalność, rozpuszczalność czy adsorpcja [7–8]. Analizy wykonano dla czterech różnych polimerów STP.

Na podstawie uzyskanych czasów retencji obliczono właściwą objętość retencji, a następnie parametry Flory-Hugginsa, które posłużyły do wyznaczenia wartości parametrów rozpuszczalności. Otrzymane wyniki zestawiono w tabelach 3–4.



Rys. 1. Zestawienie widm FTIR badanych polimerów H1 i H2 – polietery zakończone grupami silanowymi
 Fig. 1. Summary spectra of H1 and H2 polymers – silane terminated polyethers



Rys. 2. Zestawienie widm FTIR badanych polimerów H3 i H4 – polietery zakończone grupami silanowymi przez wiązanie uretanowe
 Fig. 2. Summary spectra of H3 and H4 polymers – silane terminated polyethers with urethane groups

Tabela 3. Wartości właściwej objętości retencji oraz parametrów Flory-Hugginsa polimerów badanych w 80 °C
 Table 3. Specific retention volumes and Flory-Huggins parameters of polymers studied at 80 °C

Substancja testowa	Właściwa objętość retencji, V_g , cm ³ /g				Parametr Flory-Hugginsa, $\chi_{1,2}^\infty$			
	H1	H2	H3	H4	H1	H2	H3	H4
Pentan	7,077	6,375	4,062	5,618	-0,43	-0,32	0,13	-0,19
Heksan	19,816	19,832	10,155	37,763	-1,42	-1,42	-0,75	-2,06
Heptan	49,539	41,788	24,372	41,195	-1,56	-1,39	-0,85	-1,38
Cykloheksan	43,595	40,018	20,310	35,890	-1,67	-1,59	-0,91	-1,48
Benzen	82,094	75,078	43,869	69,595	-2,15	-2,06	-1,53	-1,99
Eter dietylowy	12,456	8,499	4,468	7,802	-1,68	-1,30	-0,65	-1,21
Aceton	17,551	16,645	8,936	14,668	-1,13	-1,08	-0,46	-0,95
1-Heksen	24,062	20,186	11,780	16,541	0,25	0,42	0,96	0,62

Tabela 4. Wartości właściwej objętości retencji oraz parametrów Flory-Hugginsa polimerów badanych w 100 °C
Table 4. Specific retention volumes and Flory-Huggins parameters of polymers studied at 100 °C

Substancja testowa	Właściwa objętość retencji, V_g , cm ³ /g				Parametr Flory-Hugginsa, $\chi_{1,2}^{\infty}$			
	H1	H2	H3	H4	H1	H2	H3	H4
Pentan	4,273	3,352	0,577	2,363	-0,36	-0,12	1,64	0,23
Heksan	10,148	10,055	5,959	9,452	-1,25	-1,25	-0,72	-1,18
Heptan	26,439	23,461	12,878	19,789	-1,53	-1,41	-0,81	-1,24
Cykloheksan	25,370	21,450	19,413	20,084	-1,67	-1,50	-1,40	-1,44
Benzen	44,598	40,219	22,104	39,578	-2,10	-1,99	-1,40	-1,98
Eter dietylowy	6,943	4,022	2,114	4,430	-1,51	-0,96	-0,32	-1,06
Aceton	10,148	8,714	3,652	7,384	-1,11	-0,95	-0,08	-0,79
1-Heksen	12,285	10,725	5,959	9,747	0,39	0,53	1,12	0,62

Analizując wartości właściwej objętości retencji dla badanych polimerów można zauważyć wzrost wartości objętości retencji wraz ze wzrostem długości łańcucha substancji testowych – alkanów (heksan, heptan, oktan), co jest spowodowane wzrostem oddziaływań pomiędzy substancją testową a badaną. Zależność ta ściśle koreluje z wartościami parametrów Flory-Hugginsa, gdzie można zauważyć ich spadek wraz ze wzrostem długości łańcucha w szeregu homologicznym alkanów. Wyższa wartość parametru Flory-Hugginsa świadczy o mniejszym oddziaływaniu.

W temperaturze 80 °C parametry Flory-Hugginsa polimerów H1, H2 i H4 były zbliżone. Polimery te pomimo różnic ich budowy, charakteryzują się zbliżoną masą cząsteczkową w zakresie 10 000–18 000 g/mol. Najbardziej odbiegającym, średnią masą cząsteczkową (33 000 g/mol) STP była próbka H3, która charakteryzowała się najmniejszymi wartościami właściwej objętości retencji i największymi wartościami parametrów Flory-Hugginsa, niezależnie od rozpuszczalnika.

Podobne wyniki otrzymano podczas gdy analiza wykonywana była w temperaturze 100 °C. Polimer H3 wyróżniał się spośród badanych próbek i w jego przypadku uzyskane wartości parametrów Flory-Hugginsa były największe.

Budowa łańcuchów polimerowych badanych polimerów STP sugeruje, że grupy funkcyjne obecne są jedynie na ich końcach. Zakładając, że za oddziaływania badanych polimerów z substancjami testowymi odpowiedzialne są w znacznym stopniu właśnie te końcowe grupy funkcyjne, parametr Flory-Hugginsa polimerów o większej masie cząsteczkowej powinien mieć większą wartość. Założenie to potwierdzają uzyskane wyniki badań. Nie stwierdzono natomiast wpływu obecności grupy uretanowej w łańcuchu polimerowym (próbki oznaczona jako H3 i H4) na wyznaczone wartości parametrów.

Zestawione w tabeli 5 wartości parametrów rozpuszczalności (δ_2) obliczono korzystając ze wzoru.

Tabela 5. Parametry rozpuszczalności badanych polimerów STP
Table 5. Solubility parameters of the STP polymers studied

Temperatura pracy kolumny, °C	Parametr rozpuszczalności δ_2 , MPa ^{1/2}			
	H1	H2	H3	H4
80	20,4	20,8	19,4	20,4
100	21,4	21,4	19,6	20,9

Porównując wartości parametrów rozpuszczalności oznaczonych dla badanych polimerów STP w temperaturze 80 °C można zauważyć, że są one zbliżona dla polimerów H1, H2 i H4 i mieszczą się w zakresie 20,4 – 20,8 MPa^{1/2}. Polimer H3 charakteryzuje się najmniejszą wartością parametru rozpuszczalności wynoszącą 19,4 MPa^{1/2}. Tą samą zależność można zaobserwować w temperaturze badania wynoszącej 100 °C przy czym uzyskane wartości są nieco wyższe.

4. PODSUMOWANIE

Metodę odwróconej chromatografii gazowej wykorzystano do oznaczania wybranych parametrów termodynamicznych czterech polieterów zakończonych grupami silanowymi. Badane polimery różniły się zarówno masą cząsteczkową jak i budową łańcucha. W łańcuchach polimerów oznaczonych H3 i H4 obecna była grupa uretanowa, w przeciwieństwie do polimerów H1 i H2, które tej grupy nie posiadały. Poza tą różnicą łańcuchy wszystkich badanych polimerów miały zbliżoną budowę – łańcuch polieterowy zakończony grupami silanowymi.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że różnice w wartościach parametrów Flory-Hugginsa i parametrów rozpuszczalności wynikały z różnic w masie cząsteczkowej badanych polimerów STP, natomiast nie stwierdzono wpływu obecności w cząsteczkach grup uretanowych na wartości tych parametrów.

LITERATURA

1. G. Kamińska-Bach, E. Langer, *Farby i Lakiery*, 2008, **6**, 24.
2. A. Voelkel, *Chemometrics and Intelligent Lab Systems*, 2004, **72**, 205.
3. S. Zhao, F. Zhang i in., *Chinese Science Bull*, 2007, **52**, 3051.
4. R. Surana i in., *Pharm Res*, 2003, **20**, 1647.
5. J.-C. Huang, *European Polymer J*, 2006, **42**, 1000.
6. E. Fernández-Sánchez i in., *J Chromatog A*, 1993, **655**, 11.
7. H. Kuczyńska, E. Langer, D. A. Kulikov, E.A. Indekhin, *J Coatings Technol Res*, 2009, **6**, 345.
8. A. Voelkel, K. Adamska, B. Strzemiecka, K. Batko, *Acta Chromatographica*, 2008, **20**, 1.

Praca została wykonana w ramach realizacji Projektu nr PBS3/B2/23/2015 pt. „Opracowanie technologii innowacyjnych, wielofunkcyjnych klejów opartych na spoiwach o ograniczonej kompatybilności przeznaczonych do połączeń adhezyjnych różnych materiałów” współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.