

кривые ДОВ этого полимера в видимой части спектра находятся в положительной области (в том числе и в 1 н. HCl растворе в смеси метанол — вода (1 : 1), что противоречит данным работы [2]). На кривых ДОВ полимера из I и АК можно видеть положительный эффект Коттона в области 280 нм, амплитуда которого существенно зависит от среды, достигая максимальной величины в смеси метанол — вода (1:1). В растворителях с 1 н. HCl ДОВ этого полимера измерены в более коротковолновой области и обнаружен второй эффект Коттона вблизи 215 нм. Этот эффект, а также то, что молекулярная амплитуда длинноволнового эффекта Коттона полиамида из I и АК в растворителях метанол — вода (1:1), 1 н. HCl в смеси метанол — вода (1 : 1) и 1 н. HCl резко изменяется (соотношения амплитуд равны 15:1,9:1 соответственно), может свидетельствовать о сильной сольватации хромофорных групп, а также о возможном вкладе в ДОВ предпочтительных конформаций цепи полимера.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Overberger, S. Ozaki, B. M. Braunstein, Makromolek. Chem., 93, 13, 1966.
2. K. Saotome, K. Schulz, Makromolek. Chem., 109, 239, 1967.
3. П. Краббе, Применение хироптических методов в химии, «Мир», 1974.

УДК 541.64 : 532.72 : 547.1'128

ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ В ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНЕ

*Архангельский В. В., Чалых А. Е., Рудой В. М.,
Огарев В. А.*

Постановка настоящей работы связана с необходимостью получения количественной информации о константах массопереноса низкомолекулярных веществ в ПДМС — полимере, широко используемом наряду с его производными в практике создания покрытий, уплотнителей, газа- и пароразделительных мембран [1—5].

В качестве объекта исследования был использован гидроксилсодержащий ПДМС с $\bar{M}_n = 40\,000$, вулканизованный этилсиликатом (1,9 вес.%) при комнатной температуре, в присутствии катализатора — диэтилдикаприлата олова (0,14 вес.%). Диффузантами служили *n*-алканы: пентан, гексан, гептан, октан; *n*-спирты: метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и октиловый. Измерения проводили сорбционно-десорбционным методом на вакуумных весах Мак-Бена при 35° в интервале относительных давлений паров 0,1—0,5. (Диффузию и сорбцию C_2H_5OH и $n-C_3H_7OH$ изучали также при 20°, диффузию *n*- $C_8H_{17}OH$ — интерференционным микрометодом [6].) Была использована интегральная методика сорбции. При всех давлениях имела место фиксская сорбция, поэтому для определения коэффициента диффузии D использовали лишь начальный участок кинетической кривой, который обрабатывали в соответствии с уравнением

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где M_t и M_∞ — текущее и равновесное количество поглощенного сорбата, l — толщина образца, t — время.

Погрешность в определении D — 15%, в определении коэффициента растворимости S — 10%.

Анализ экспериментальных данных показал, что для большинства диффузантов D не меняется с составом системы (рис. 1). Исключение состав-

ляют метанол и этанол, для которых имеет место слабо выраженная тенденция к понижению D с увеличением концентрации спирта в ПДМС. Однако из-за относительной узости диапазона изменений D нельзя однозначно ответить на вопрос о характере концентрационной зависимости, хотя известно [7], что при диффузии метанола в ПДМС горячего отверждения (вулканизация перекисью по винильным группам при высокой температуре) происходит уменьшение D с повышением концентрации, вы-

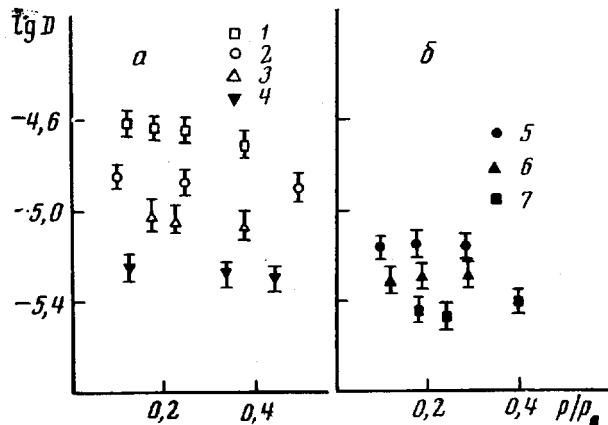


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии n -спиртов (a) и n -алканов (б):
 1 — CH_3OH , 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 4 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 5 — C_5H_{12} , 6 — C_6H_{14} , 7 — C_7H_{16}

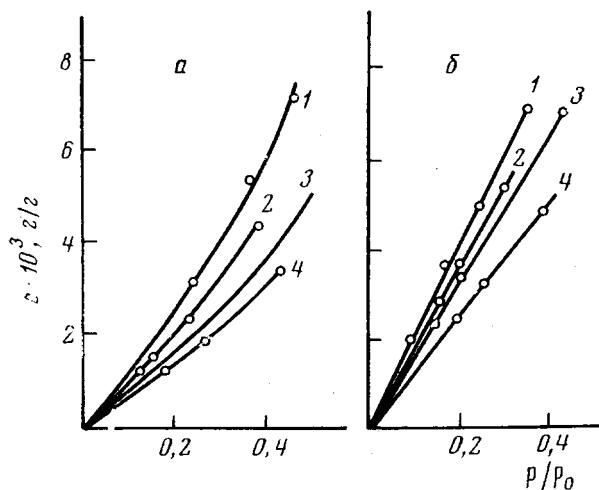


Рис. 2. Изотермы сорбции n -спиртов (a) и n -алканов (б):
 а: 1 — CH_3OH , 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 4 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; б: 1 — C_5H_{12} , 2 — C_6H_{14} , 3 — C_7H_{16} , 4 — C_8H_{18}

званное кластеризацией молекул спирта в матрице эластомера. Отсутствие концентрационной зависимости в случае n -алканов связано с очень слабо выраженной пластификацией полимера молекулами сорбата. Это можно объяснить не только ограниченностью области изменений активности пара, но и высокой подвижностью сегментов макромолекул ПДМС, большим свободным объемом полимера.

Изотермы сорбции n -алканов и n -спиртов представлены на рис. 2. Поглощение спиртов описывается кривой, характерной для случая, когда силы взаимодействия сорбата с сорбентом невелики, и процесс сорбции

обусловлен действием вандерваальсовых сил. Для n -алканов выполняется закон Генри. В обеих системах при $p/p_0=\text{const}$ величина сорбции (g/g) падает с увеличением молекулярной массы сорбата. Однако величина $S=c/p$, где p — давление пара, c — приведенный к нормальным условиям объем пара (cm^3), который растворен в 1 cm^3 твердого тела при температуре опыта, растет в этом ряду.

Константы переноса n -алканов и n -спиртов через ПДМС

Пар	T, °C	$p_0, \text{ см}$	$D(0) \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{сек}$	$S(0), \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см рт. ст.}$	$P(0) \cdot 10^6, \text{ см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см рт. ст.}$
CH ₃ OH	35	25,2	25,0	0,2	4,3
C ₂ H ₅ OH	20	4,3	12,6	0,6	8,2
	35	10,0	14,5	0,4	5,3
C ₃ H ₇ OH	20	1,6	8,7	3,0	26,1
	35	3,7	10,0	1,0	10,0
C ₄ H ₉ OH	35	1,4	6,3	2,4	15,2
C ₆ H ₁₃ OH	35	—	3,0	—	—
C ₅ H ₁₂	35	73,8	6,9	0,7	4,7
C ₆ H ₁₄	35	22,6	5,1	2,1	10,5
C ₇ H ₁₆	35	7,3	4,9	4,7	23,6
C ₈ H ₁₈	35	2,5	3,7	10,5	39,0

П р и м е ч а н и е. p_0 — давление насыщенного пара [8]. $D(0)$, $S(0)$, $P(0)$ — коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости при нулевой концентрации пара.

Представленные в таблице данные наглядно демонстрируют влияние на коэффициент диффузии размеров диффундирующих молекул. Для рассмотрения этой взаимосвязи мы воспользовались величиной коэффициента диффузии, экстраполированного к нулевой концентрации диффузанта $D(0)$. В качестве параметров, характеризующих размер линейной молекулы, были выбраны ее молекулярная масса M и число групп в молекуле m , причем $m=n_{\text{CH}_2}$ (n_{CH_2} — число CH₂-групп) в случае n -алканов и $m(n_{\text{CH}_2}+1)$ в случае n -спиртов. Как видно из рис. 3 и 4, экспериментальные данные хорошо описываются уравнениями [9]

$$D=KM^{-b} \quad \text{и} \quad D=km^{-a}, \quad (2)$$

где k , K , a и b — константы.

Отметим, что величины $\lg D$ для n -алканов и n -спиртов лежат на одной прямой; их взаимное расположение является функцией M или m и не зависит от природы диффузанта. Это свидетельствует о том, что замена концевой группы на группу другой химической природы, но близких размеров не приводит к заметному изменению не только лобового, но и бокового трения молекулы, ориентированной в диффузионном потоке, т. е. взаимодействие диффузанта с матрицей (ПДМС) практически не меняется при переходе от одного гомологического ряда к другому.

Данные по коэффициентам проницаемости интересно, на наш взгляд, рассмотреть с точки зрения селективности ПДМС. Рассчитав фактор разделения F_{ij} по уравнению (3) [10]

$$F_{ij} = \frac{I_i}{I_j} = \frac{P_i p_{0i} x_i}{P_j p_{0j} x_j}, \quad (3)$$

где i и j — индексы, обозначающие i -й и j -й члены гомологического ряда ($M_j > M_i$); I — поток вещества; x — мольная доля компонента в жидкой смеси, в предположении, что $x_i=x_j$ и P при данной концентрации можно заменить на $P(0)$ (такая замена кажется нам правомочной при качественном анализе данных, так как кривые P — c для разных растворителей не пересекаются), мы получим, что во всех случаях $F_{ij} > 1$. Это означает,

что более летучий компонент смеси быстрее проходит через мембрану.

Как видно из уравнения (3), для смеси заданного состава величину F_{ij} можно попытаться изменить, варьируя температуру процесса разделения. Рассмотрим это на примере смеси C_2H_5OH и $n-C_3H_7OH$. Отношение $P_i(0)/P_j(0)$ заметно растет при понижении температуры, в то время как

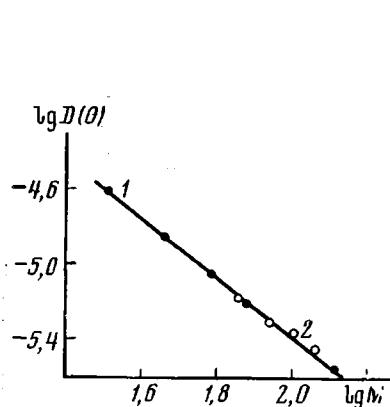


Рис. 3

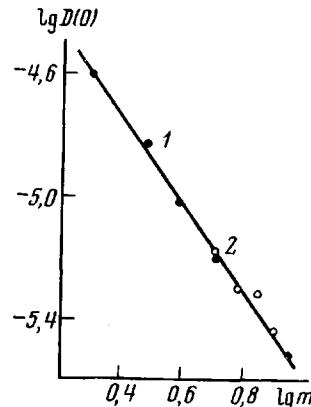


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы диффузанта: 1 — n-спирты, 2 — n-алканы

Рис. 4. Связь коэффициента диффузии с числом групп CH_2 в молекуле диффузанта; $m = n_{CH_2}$ для n-алканов и $m = (n_{CH_2} + 1)$ — для n-спиртов; 1 — n-спирты, 2 — n-алканы

отношение величин p_0 почти не меняется (таблица). В соответствии с выражением (3) это приводит к уменьшению F_{ij} ($F_{ij} = 1,45$ при 35° и $0,85$ при 20°), а значит к обогащению смеси на выходе мембранны менее летучим спиртом. Наоборот, при повышении температуры смесь обогащается более летучим спиртом. Для смесей n-алканов можно, по-видимому, сказать то же самое, основываясь на литературных данных по переносу C_4H_{10} , C_5H_{12} в ПДМС [11].

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
1 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Barrie, D. Machin, J. Macromol. Sci., B3, 645, 1969.
2. W. Robb, Ann. N. Y. Acad. Sci., 146, 119, 1968.
3. I. M. Roberson, A. Noshey, M. Matzer, C. Merrian, Angew. Makromolek. Chemie, 29—30, 48, 1973.
4. I. M. Kong, S. I. Hawkes, J. Chromatogr. Sci., 1976, 279.
5. В. М. Рудой, Н. Н. Абдеев, А. Е. Чалых, В. А. Огарев, Коллоидн. ж., 38, 1012, 1976.
6. А. Е. Чалых, Новое в физико-химических методах исследования полимеров, «Знание», 1975, № 9.
7. I. A. Barrie, J. Polymer Sci., 4, A-1, 3081, 1966.
8. Справочник химика, «Химия», 1971, стр. 617.
9. C. A. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 92.
10. R. M. Barrer, I. A. Barrie, N. K. Raman, Polymer, 3, 595, 1962.
11. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 303.