

УДК 541.64:532.6

**СОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ
ПОЛИМЕР — СМЕСЬ ТРЕХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Чалых А. Е., Ремизов Н. А.

Методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения исследованы парциальные растворимости компонентов смеси ацетона — метанол — хлороформ в ПЭ. Данные описаны с помощью полной кубической модели метода симплексных решеток. Растворимость хлороформа в полимере определяется практически только его содержанием в исходной жидкой смеси. Сорбируемость ацетона и метанола в сильной степени связана с содержанием в жидкой смеси хлороформа.

Исследование сорбционного равновесия в системах полимер — смесь двух растворителей и полимер — смесь трех растворителей интересно с нескольких точек зрения. Во-первых, это связано с использованием жидких смесей для фракционирования различных по массе молекул полимера, во-вторых, информация о парциальных растворимостях в полимерах необходима для решения задачи селективного разделения и обогащения смесей органических веществ, в-третьих, значительный интерес представляет изучение химической стойкости полимера, контактирующего со смесью растворителей. Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования в этой области [1—4], ряд вопросов остается открытым. К ним относятся: создание эффективных экспериментальных методов, позволяющих с достаточно большой селективностью и высокой экспрессностью оценивать содержание низкомолекулярных веществ в полимерах; разработка методов прогнозирования парциальной растворимости компонентов раствора, находящегося в контакте с полимером; создание аналитического подхода для расчетов констант массопереноса.

Цель работы — экспериментальное изучение сорбционного равновесия в трех- и четырехкомпонентных системах и рассмотрение возможностей прогнозирования значений парциальных растворимостей в полимерных средах с помощью метода симплексного планирования.

В исследованиях использовали метод ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [5, 6]. Суть метода заключалась в том, что исследуемый образец приводили в хороший оптический контакт с призмой (элементом НПВО), изготовленной из материала, прозрачного в ИК-области и имеющего более высокий показатель преломления, чем исследуемый объект. Приставку, состоящую из струбцины, ячейки, элемента НПВО и системы зеркал, располагали в кюветном отделении стандартного ИК-спектрофотометра. В ячейку заливали диффузант. Момент соприкосновения жидкости с поверхностью пленки считали началом процесса диффузии. Фиксировали появление в ИК-спектре характеристических полос поглощения компонентов, проникающих к границе раздела призма — полимер в различные моменты времени. Сорбционное равновесие соответствовало установившемуся постоянному значению интенсивности полос поглощения.

Исследовали ПЭ низкой плотности (марка НВ) и смесь растворителей ацетон, метанол и хлороформ. Существенным фактором для выбора системы являлось удобство этих веществ для использования метода НПВО.

На рис. 1 приведены спектры исследованных компонентов в ИК-области. Для идентификации концентрации ацетона в ПЭ были использованы полосы следующих колебаний: 535 см^{-1} (деформационные, C—C=O), 1220 см^{-1} (валентные, C—C), 1720 см^{-1} (валентные, C=O). Содержание метанола определяли по полосам 1050 см^{-1} (валентные, C—O) и 3340 см^{-1}

(валентные, $-O-H$) и хлороформа по полосам 670 и 770 cm^{-1} (валентные, $C-Cl$) и 1220 cm^{-1} (деформационные, $H-C-Cl$). Полностью избежать перекрывания полос не удалось, поэтому, например, полосу 1220 cm^{-1} не использовали для расчетов в системах, содержащих ацетон и хлороформ. Применение большого числа полос в разных участках спектра было вызвано стремлением повысить точность измерений.

Информация о равновесной сорбции индивидуальных растворителей была получена на основании сопоставления данных гравиметрических измерений с интенсивностью полосы поглощения данного компонента. Величины равновесной сорбции для чистых компонентов Φ_{i0} составили 13,8 вес.% для хлороформа, 1,02 вес.% для ацетона и 0,1 вес.% для метанола. Относительная погрешность измерений не превышала 10%. Все

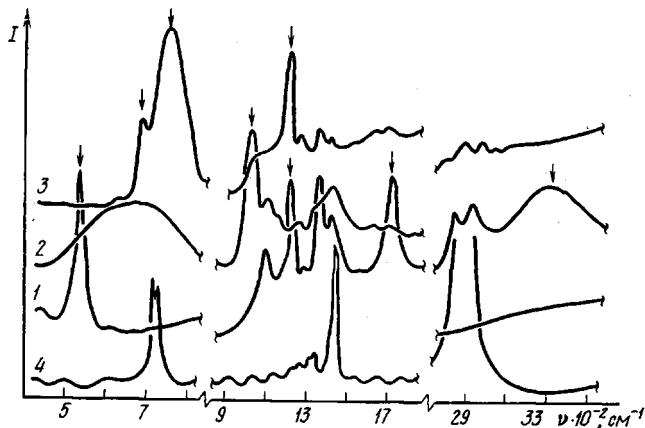


Рис. 1. Сопоставление ИК-спектров исследованных систем (зависимости оптического поглощения в условных единицах от волнового числа) и наиболее интенсивные пики, использованные для количественного анализа, по нашим и литературным [7, 8] данным: 1 – ацетон, 2 – метанол, 3 – хлороформ, 4 – ПЭ

измерения проводили при 25° на ИК-спектрофотометре UR-20. Значения парциальных растворимостей Φ_i для каждого из компонентов i получали для трех возможных бинарных смесей (ацетон – метанол, метанол – хлороформ, ацетон – хлороформ) для различных составов исходных растворов с шагом 0,2 по весовой доле x_i . Поскольку растворимость для чистого хлороформа превышала аналогичное значение для чистых ацетона и метанола, результат представляли в долях от этой величины Φ_i^* :

$$\Phi_i^* = \frac{\Phi_i}{\Phi_{i0}} \quad (1)$$

Эти данные приведены на рис. 2.

Были получены и обработаны значения Φ_i и Φ_i^* для шести возможных комбинаций тройных исходных смесей: 0,2 вес. доли одного из компонентов и по 0,4 вес. долей двух других, 0,6 вес. долей одного из компонентов и по 0,2 вес. долей других.

Из рис. 2 можно видеть, что достаточно разнообразны типы отклонений концентрационной зависимости растворимостей от аддитивного закона. Для хлороформа зависимости $\Phi_3^*(x_1, 0, x_3)$ и $\Phi_3^*(0, x_2, x_3)$ носят монотонный характер. Чистому хлороформу соответствует максимальное значение равновесной его сорбции, отсутствию – нулевое значение. С уменьшением содержания хлороформа в растворе уменьшается его содержание в полимере. Для ацетона зависимость Φ_1^* от состава жидкости определяется природой второго компонента. Если второй компонент сам плохо сорбируется полимером (метанол), график также имеет монотонный характер. Если же второй компонент сорбируется хорошо (хлороформ), зависимость имеет максимум и минимум. Метанол ведет себя аналогичным образом.

Для расчетов концентрационной зависимости парциальных растворимостей была сделана попытка описать совокупность экспериментальных данных каким-либо эмпирическим соотношением. Для этого использовали метод симплексных решеток. Поскольку экстремальные зависимости для ацетона и метанола в их смесях с хлороформом имеют точки перегиба, для аппроксимации была использована полная кубическая модель в форме [9]

$$\hat{\varphi}^* = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \\ + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (2)$$

где $\hat{\varphi}^*$ – значение аппроксимирующей функции; β и γ (с различными индексами) – коэффициенты аппроксимирующего уравнения.

Коэффициенты β и γ находят по восьми специальным формулам [9] на основе десяти экспериментальных значений (откликов) $\varphi_i^*(x_1, x_2, x_3)$.

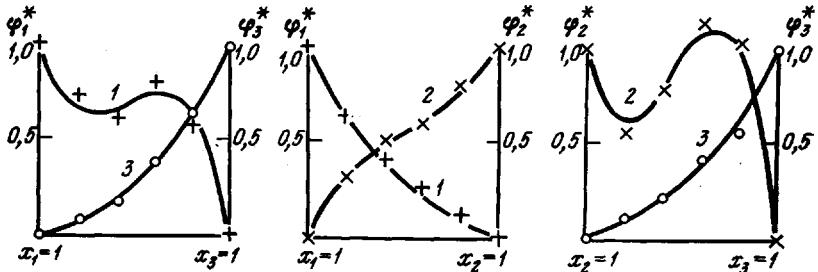


Рис. 2. Относительная равновесная сорбция φ_i^* для ацетона (1), метанола (2) и хлороформа (3) в зависимости от весовой доли компонента x_i в бинарной жидкой смеси

Три из этих значений – отклики для чистых компонентов $\varphi_i^*(1, 0, 0)$, $\varphi_i^*(0, 1, 0)$ и $\varphi_i^*(0, 0, 1)$, шесть из этих значений – отклики для бинарных смесей $\varphi_i^*(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$, $\varphi_i^*(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ и т. п. Наконец, последнее значение отвечает составу $\varphi_i^*(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$. Для первых трех из этих точек очевидно принимали значение 1,0 (по формуле (1)) или 0, если речь шла о φ_i^* для компонентов, отсутствовавших в исходной смеси. Последнюю точку находили усреднением по формуле

$$\varphi_i^*(1/3, 1/3, 1/3) = \frac{1}{3} [\varphi_i^*(1/5, 2/5, 2/5) + \\ + \varphi_i^*(2/5, 1/5, 2/5) + \varphi_i^*(2/5, 2/5, 1/5)]$$

Что касается шести других точек, то для усреднения использовали соотношение

$$\varphi_i^*(1/3, 2/3, 0) = \frac{1}{3} [2\varphi_i^*(2/5, 3/5, 0) + \varphi_i^*(1/5, 4/5, 0)]$$

и еще пять ему аналогичных.

На базе описанного алгоритма составили программу для ЭВМ, получили коэффициенты уравнения (2) и рассчитали значения $\hat{\varphi}^*$ с шагом 0,1 для x_i (66 значений). На основании этих данных были построены фазовые диаграммы с линиями равных значений $\hat{\varphi}^*$, которые приведены на рис. 3. На рис. 2 сплошными линиями показан расчет по формуле (2) для трехкомпонентных систем полимер – два растворителя. Видно хорошее совпадение между рассчитанными и экспериментальными значениями даже для систем со сложным характером зависимости.

Для проверки адекватности гипотезы в четырехкомпонентном случае были найдены средние отклонения экспериментальных точек от расчетных. Для этого были выбраны 14 из 21 экспериментальной точки (шесть остальных точек отвечали тривиальному случаю отсутствия компонента

в исходной смеси, одна точка — случаю $\varphi_i^*=1$, что не рассматривалось). Были получены следующие значения средних расхождений ε и дисперсий s этой величины: для ацетона $\varepsilon=2,6\%$, $s=8,1\%$, для метанола $\varepsilon=-3,3\%$, $s=8,6\%$, для хлороформа $\varepsilon=2,3\%$, $s=9,7\%$. Гипотеза была принята адекватной, так как модель низших порядков (квадратная) не отражала качественных закономерностей, а модель более высокого порядка (четвертой степени) давала дисперсию существенно меньшую, чем теоретическая погрешность экспериментального метода.

Данные для трехкомпонентных смесей (рис. 3) демонстрируют в основном зависимости, характерные для двухкомпонентных смесей. Наибо-

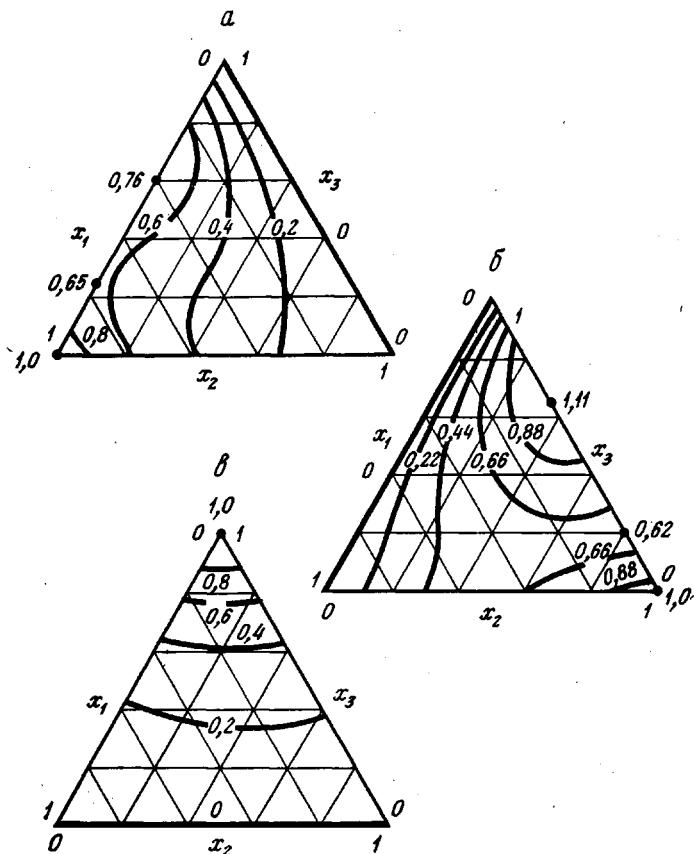


Рис. 3. Фазовые диаграммы для ацетона (a), метанола (б) и хлороформа (с) в ПЭ. Цифры у линий равных значений и экстремумов — значения φ_i^* . φ_1^* (a), φ_2^* (б) и φ_3^* (с). Обозначения и индексы те же, что и на рис. 2.

лее простой вид зависимости наблюдается для хлороформа: его равновесная сорбция определяется содержанием в исходной смеси, причем соотношение долей метанола и ацетона практически не сказывается на растворимости хлороформа.

Результаты по четырехкомпонентной системе для ацетона демонстрируют переход от экстремальной зависимости (среди двух других жидкостей по составу преобладает хлороформ) к монотонной зависимости (преобладает метанол). Метанол в трехкомпонентной жидкой смеси ведет себя аналогично ацетону. Различие имеет скорее количественный характер. Экстремальная зависимость для метанола существенно более ярко выражена: при определенном содержании хлороформа (в малом количестве ацетона) имеется область исходных составов, которая обеспечивает сорбцию метанола, превышающую его сорбцию в чистом виде ($\varphi_2^*>1$).

Таким образом, методом НПВО были исследованы парциальные растворимости компонентов смеси ацетон — метанол — хлороформ в ПЭ. Экспериментальные данные удается адекватно описать с помощью полной кубической модели метода симплексных решеток. Для хлороформа его растворимость определяется практически только его содержанием в исходной смеси. Сорбируемость ацетона и метанола в сильной степени связана с содержанием в жидкой смеси хлороформа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 268.
2. Бектурров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975. 252 с.
3. Эльберг А. А. Успехи химии, 1973, т. 42, № 12, с. 2130.
4. Дитнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975.
5. Лаврентьев В. В., Попов В. Я., Васенин Р. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1621.
6. Ремизов Н. А., Попов В. Я., Лаврентьев В. В. В кн.: Диффузионные явления в полимерах: Тез. докл. III Всес. конф. Рига: Изд-во Рижского политехн. ин-та, 1977, с. 103.
7. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
9. Зедгенидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1976, с. 195.

Институт физической химии АН СССР
2-й Московский государственный
медицинский институт

Поступила в редакцию
6.V.1982

SORPTIONAL EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM: POLYMER — MIXTURE OF THREE SOLVENTS

Chalykh A. Ye., Remizov N. A.

Summary

Partial solubilities of components of acetone — methanol — chloroform mixture in PE have been studied by disturbed entire internal reflection IR-spectroscopy method. The data are described with the aid of complete cubic model of the simplex lattices method. Solubility of chloroform in a polymer depends practically only on its content in initial liquid mixture. The sorptional capacity of aceton and methanol depends essentially on content of chloroform.