

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИОЛЕФИНОВ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ***Мельникова С. Л.*

Методом обращенной газовой хроматографии исследована сорбционная способность ПЭНП и ПЭВП, ПС и ПВХ к растворителям, принадлежащим к различным классам химических соединений. Показано, что определяемые из газохроматографического эксперимента относительные объемы удерживания летучих веществ можно использовать для предварительной сравнительной оценки растворимости полимеров в органических растворителях. Оценен вклад энталпийного и энтропийного факторов во взаимодействие исследуемых полимеров с растворителями.

Полиолефины – наиболее широко применяемые в промышленности полимеры. Широта использования их во многом зависит от сорбционных свойств, определяющих стойкость полимеров в органических средах.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию сорбционной способности полиолефинов к органическим растворителям, принадлежащим к различным классам химических соединений.

Исследование проводили методом газовой хроматографии при использовании полимеров в качестве неподвижных фаз [1].

Исследовали промышленные образцы полиолефинов – ПЭВП, ПЭНП, супензионный ПС, эмульсионный ПВХ и растворители различной природы и летучести – ароматические и алифатические углеводороды, кетоны, сложные эфиры, спирты, алифатические эфиры гликолей.

Полимерную неподвижную фазу в количестве 10 вес.% наносили на хроматон N-AW-HMDS зернением 0,20–0,25 мм и полученным сорбентом заполняли хроматографические колонки длиной 1,2 м и внутренним диаметром 3 мм. Анализируемые растворители в количестве 0,01–0,04 мкл вводили в колонку микрошприцом «Газохром-101». Расход газа-носителя (аргона) составлял 10 мл/мин.

Измерения выполняли на хроматографе «Хром-4» (ЧССР) с пламенно-ионизационным детектором при температурах, на 50° и более превышающих температуру стеклования, а для кристаллизующихся полимеров – на 10° и более превышающих их температуру плавления, что в соответствии с литературными сведениями позволяет получать равновесные значения параметров удерживания, причем механизм сорбции в этих условиях определяется главным образом растворением в полимерной неподвижной фазе [2]. К полимерным неподвижным фазам в этом случае применима теория газожидкостной хроматографии, и исследуемые системы можно рассматривать как высококонцентрированные растворы полимеров в низкомолекулярных жидкостях.

Относительные объемы удерживания r измеряли не менее чем при пяти-семи различных температурах (T , К) и интерполировали к произвольно выбранной стандартной температуре 413,2 К, соответствующей высокозластическому или вязкотекучему состоянию исследуемых полимеров.

Относительные энталпии и энтропии сорбции определяли, используя температурные зависимости относительных объемов удерживания, по известным уравнениям [3].

Сравнительную оценку сорбционной способности полимерных неподвижных фаз осуществляли по величинам $\lg r$, приведенным к равной летучести (температуре кипения) представителей различных классов веществ при использовании зависимости $\lg r$ от их температуры кипения, которая обычно линейна для гомологов [4].

Правомочность применения величин $\lg r$ для сравнительной оценки сорбционной способности неподвижных фаз вытекает из уравнения [3]

$$\Delta G_s^\circ = -2,3 RT \lg r, \quad (1)$$

где ΔG_s° – относительная свободная энергия сорбции, абсолютное значение которой $|\Delta G_s^\circ|$ является относительной количественной мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру; R – универсальная газовая постоянная.

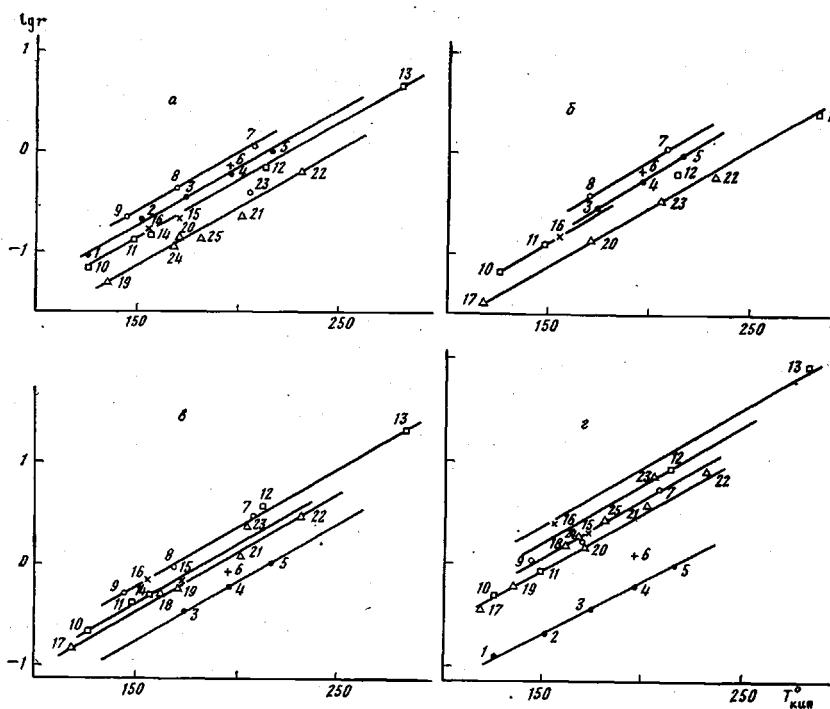


Рис. 1. Зависимость приведенных к температуре 413,2 К логарифмов относительных объемов удерживания исследуемых растворителей (стандарт – *n*-додекан) от их температуры кипения: а – ПЭВП, б – ПЭНП, в – ПС, г – ПВХ. Здесь и на рис. 2 обозначения растворителей: 1 – *n*-октан, 2 – *n*-ионан, 3 – *n*-декан, 4 – *n*-ундекан, 5 – *n*-додекан, 6 – декалин, 7 – тетрагидрофуран, 8 – псевдокумол, 9 – *o*-ксилол, 10 – бутилацетат, 11 – амилацетат, 12 – бензилацетат, 13 – диметилфталат, 14 – этилгликольацетат, 15 – метилгексилкетон, 16 – циклогексанон, 17 – *n*-бутанол, 18 – циклогексанол, 19 – этилгликоль, 20 – бутилгликоль, 21 – этилкарбитол, 22 – бутилкарбитол, 23 – бензиловый спирт, 24 – диацетоновый спирт, 25 – ацетоуксусный эфир, 26 – метилизобутилкетон

Зависимости $\lg r$ от т. кип. растворителей для исследуемых неподвижных фаз представлены на рис. 1. Как видно из полученных данных, $\lg r$, а следовательно, и степень сродства представителей различных классов веществ к полимеру, убывает в следующем ряду.

Для ПЭВП: ароматические углеводороды – нафтеновые углеводороды – парафиновые углеводороды – алифатические и циклические кетоны – алифатические и ароматические сложные эфиры, в том числе эфиры фталевой кислоты – ароматические спирты – алифатические спирты и эфиры гликолей.

Для ПЭНП: ароматические углеводороды – нафтеновые углеводороды – парафиновые углеводороды – кетоны – алифатические сложные эфиры одноосновных кислот – алифатические и ароматические спирты, эфиры фталевой кислоты.

Для ПС: ароматические углеводороды, циклические кетоны, ароматические спирты и эфиры, в том числе эфиры фталевой кислоты – алифатические сложные эфиры одноосновных кислот – алифатические кетоны и спирты, эфиры гликолей – нафтеновые углеводороды – парафиновые углеводороды.

Для ПВХ: циклические кетоны и эфиры фталевой кислоты – ароматические спирты, ароматические сложные эфиры одноосновных кислот – ароматические углеводороды, алифатические кетоны и циклические спирты – алифатические сложные эфиры одноосновных кислот, алифатические спирты, эфиры гликолей – нафтеновые углеводороды – парафиновые углеводороды.

Найденные закономерности согласуются с известными сведениями о растворимости полимеров [5], из чего следует, что относительные объемы удерживания можно использовать для предварительной сравнительной оценки растворимости полимеров.

Из сравнения относительных объемов удерживания, полученных для ПЭВП и ПЭНП, различающихся ММ и количеством боковых метильных групп в цепи, видно, что величины r для разветвленного ПЭНП ($M=18\,000-35\,000$) ниже, а удельные объемы удерживания выше, чем для линейного ПЭВП ($M=160\,000-700\,000$), что совпадает с результатами исследования парафиновых неподвижных жидкых фаз, полученными разными авторами [6-8].

При переходе от ПЭ к полимерным неподвижным фазам из ПС и ПВХ относительные объемы удерживания возрастают, что более наглядно проявляется для полярных сорбатов. Относительная полярность (ОП) полимерных неподвижных фаз,

расчитанная по уравнению, предложенному в работе [9], изменяется следующим образом:

Полимер	ПЭВП	ПЭНП	ПС	ПВХ
ОП	2,56	2,82	10,7	16,0

Причины изменения относительных объемов удерживания с изменением полярности полимерной неподвижной фазы можно выяснить, оценив вклад энталпийного (относительная мольная теплота сорбции ΔH_s°) и энтропийного (относительная мольная энтропия сорбции ΔS_s°) факторов в формирование величины r [3, 4, 7, 10].

Относительные теплоты растворения (сорбции) слагаются из двух величин [10]

$$\Delta H_s^\circ = \Delta H_e^\circ + \Delta H_h^\circ, \quad (2)$$

где ΔH_e° — относительная энергия межмолекулярного взаимодействия между компонентами раствора; ΔH_h° — относительная «энергия образования дырки», определяемая энергией, затраченной на образование полости в среде неподвижной фазы при размещении в ней молекулы сорбата.

Величина ΔH_e° зависит как от структуры и плотности упаковки молекул неподвижной фазы, так и от строения молекул сорбата. Величина ΔH_h° также во многом определяется конформацией и размером взаимодействующих молекул. Поэтому при оценке влияния величин ΔH_e° и ΔS_s° на значение r целесообразно сравнивать соединения, имеющие близкий мольный объем и сходную геометрию молекул. Некоторые физико-химические показатели и экспериментальные данные для таких соединений представлены в таблице. Для сравнения там же приведены соответствующие характеристики для ароматических углеводородов близкого мольного объема.

Как видно из приведенных в таблице данных, относительные энтропии сорбции соединений с эквимольными объемами в неподвижной ПЭ-фазе близки; относительные теплоты сорбции различаются более существенно, причем изменение их симметрично изменению $\lg r$ (рис. 2, прямая 1). Относительные теплоты сорбции прилежащих к различным классам соединений с линейной геометрией молекул коррелируют с рассчитанными по приведенным в работе [10] инкрементам на атомы и атомные группы индексам дисперсионного взаимодействия $D_n K_n$ (рис. 2, прямая 2). Точки для ароматических углеводородов выпадают из этой зависимости, что обусловлено резким отличием конфигурации их молекул от других сравниваемых соединений. Полученные данные свидетельствуют о дисперсионном характере взаимодействия полярных молекул с парафиновыми неподвижными фазами.

В ароматической полимерной неподвижной фазе — ПС наряду с дисперсионными возникают индукционные силы взаимодействия микродиполей молекул сорбата с неподвижной фазой. Относительные теплоты сорбции соединений аналогичной структуры возрастают с увеличением количества и величины дипольных моментов микродиполей в их молекулах в ряду

бутилацетат < бутилцеллозольв < этилгликольацетат < этилкарбитол.

Как видно из таблицы, различие в энтропиях и теплотах сорбции сравниваемых соединений довольно велико, из чего можно сделать вывод о взаимном влиянии величин ΔH_s° и ΔS_s° на формирование относительных объемов удерживания и смешанном характере избирательности ПС как неподвижной фазы.

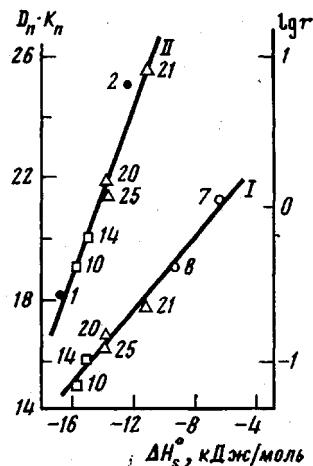
Наличие микродиполей С—Cl в молекуле ПВХ приводит к возрастанию электростатического (индукционного и ориентационного) взаимодействия полярных сорбатов с неподвижной фазой и, как следствие, к увеличению относительных теплот сорбции в сравнении с ПЭ, ПС. Закономерность изменения ΔH_s° в ряду сравниваемых полярных веществ сходной структуры та же, что и для ПС.

Сопоставление величин теплот и энтропий сорбции позволяет, как и в случае ПС, сделать вывод о смешанном характере избирательности ПВХ как неподвижной фазы.

Некоторые физико-химические показатели и относительные термодинамические параметры сорбции соединений с близкими мольными объемами (стандарт — и додекан)

Растворитель	T° кип	$V_m^{10^\circ}$ м³/моль	$D_n \cdot K_n$	$\Delta H_s^\circ, \text{ кДж/моль}$				$\Delta S_s^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}/\text{град}$			
				ПЭВП	ПЭНП	ПС	ПВХ	ПЭВП	ПЭНП	ПС	ПВХ
Бутилацетат	126,1	131,8	19,1	-15,9	15,6	-7,7	-6,5	16,3	15,3	5,8	9,8
Этилгликольацетат	156,4	136,2	20,05	-45,1	-	-3,7	4,6	17,7	-	3,0	-10,5
Бутилцеллозольв	171,2	131,6	21,85	-13,7	-13,7	-5,4	3,8	17,0	17,0	8,5	-6,1
Ацетоуксусный эфир	180,8	126,97	21,4	-13,7	-	-	8,5	16,4	-	-	-12,4
Этилкарбитол	201,9	136,2	25,5	-11,2	-	-2,8	13,4	14,7	-	8,7	-21,3
Псевдокумол	169,3	137,23	20,67	-9,2	-8,4	-3,6	3,3	14,9	13,6	7,9	-8,5
Тетралин	207,6	136,25	16,96	-6,3	-5,2	-0,8	9,2	16,2	14,6	11,2	-18,7

Рис. 2. Взаимосвязь между относительной теплой сорбции в ПЭВП, логарифмом относительного объема удерживания (I) и индексом дисперсионного взаимодействия (II), учитывающим внутримолекулярное экранирование атомов и атомных групп [10]. Обозначения растворителей те же, что и на рис. 1



Таким образом, исследование сорбционных свойств полиолефинов методом газовой хроматографии позволяет оценить относительную растворяющую способность и степень сродства различных растворителей и установить, каким из факторов — энталпийным, энтропийным или совместным — она определяется.

ЛИТЕРАТУРА

- Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 60.
- Braun J.-M., Guillet J. E. Macromolecules, 1975, v. 8, № 4, p. 557.
- Король А. Н. Успехи химии, 1972, т. 41, № 2, с. 321.
- Vigdergauz M. S., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970, с. 76.
- Горопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 383.
- Castello G., D'Amato G. J. Chromatogr., 1979, v. 175, № 1, p. 27.
- Korol A. N., Dovbush T. L. J. Chromatogr., 1981, v. 209, № 1, p. 21.
- Набивач В. М., Кириленко А. В. Вопросы химии и химической технологии. Харьков: Вища школа, 1978, вып. 52, с. 139.
- Сидоров Р. И. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 8, с. 1997.
- Korol A. N. Chromatographia, 1975, v. 8, № 7, p. 335.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института комплексных проблем полиграфии

Поступила в редакцию
1.X.1984

STUDY OF SORPTIONAL PROPERTIES OF POLYOLEFINES BY GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Mel'nikova S. L.

Summary

The sorptional capacity of LDPE, HDPE, PS and PVC towards the solvents of various chemical types has been studied by reversed gas chromatography method. The experimentally determined relative retention volumes of volatile compounds can be used for preliminary comparative evaluation of solubility of polymers in organic solvents. The enthalpy and entropy contributions into the interaction of polymers with solvents are evaluated.