

Ю. П. Ямпольский, Р. М. Овсепян

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ХЛОРМЕТАНОВ
СОПОЛИМЕРАМИ ХЛОРОПРЕНА

Исследование методом обращенной газовой хроматографии сорбции жидкокомпримированных хлорметанов в полибутидане, полихлорпрене и сополимерах хлоропрена с метилметакрилатом и метакриловой кислотой выявило избирательное возрастание коэффициентов растворимости полярных сорбатов (CH_2Cl_2 , CHCl_3) по сравнению с неполярным сорбатом CCl_4 . Анализ данных термодинамики сорбции свидетельствует о роли водородных связей при сорбции CH_2Cl_2 и CHCl_3 в сополимерах, содержащих сложноэфирные и карбоксильные боковые группы.

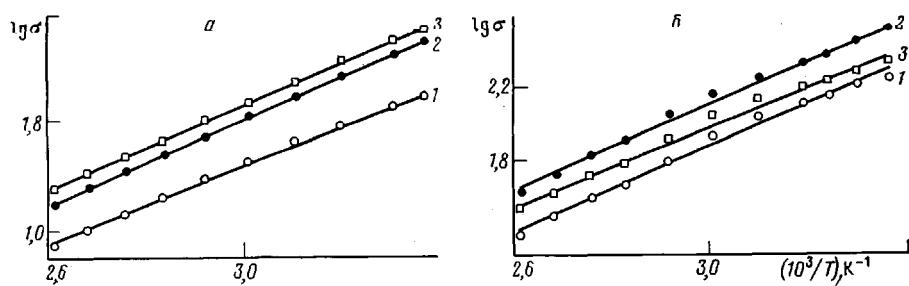
Исследование проницаемости сополимеров хлоропрена (ХП), ММА и метакриловой кислоты (МАК) [1] по отношению к ряду хлорметанов $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($4 > n > 0$) свидетельствует о том, что изменение коэффициентов проницаемости в зависимости от природы диффузанта определяется главным образом термодинамическим фактором проницаемости, т. е. коэффициентами растворимости σ . В то же время для величин σ , оцененных косвенно по формуле $\sigma = P/D$, где P и D – коэффициенты проницаемости и диффузии изученного ряда сорбатов, не выполняются корреляции $\lg \sigma - T_{\text{кип}}$ или $\lg \sigma - \varepsilon/k$, обычно справедливые для сорбции постоянных газов, других неполярных газов и паров, не способных к специфическим взаимодействиям [2]. Для более детального исследования термодинамики сорбции паров CCl_4 , CHCl_3 и CH_2Cl_2 в полихлорпрене (ПХП) и его сополимерах был использован метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [3, 4].

Была исследована сорбция указанных хлорметанов в ПХП, двойном сополимере ХП–ММА с содержанием 15% ММА и тройных сополимерах ХП–ММА–МАК, в которых $[\text{МАК}] = 1,5$ и 8% и отношение [ХП] : [ММА] = 85 : 15. Кроме того, для сравнения была изучена сорбция тех же веществ в полибутидане (ПБ). Методика измерения подробно описана в работах [4, 5].

Образцы полимеров наносили на поверхность носителя Хроматона W в количестве 7–13%. Длина колонок составляла 1,2–2,0 м, диаметр 3 мм. Специальными исследованиями было показано, что в условиях эксперимента удерживание осуществлялось по механизму объемной сорбции.

На рисунке представлены температурные зависимости коэффициентов растворимости в ПХП. Видно, что значения коэффициентов растворимости возрастают в ряду $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$, т. е. выполняется корреляция с температурами кипения. Аналогичным образом для данного ряда сорбатов изменяются коэффициенты растворимости в ПБ (табл. 1).

Качественно иные закономерности наблюдаются при переходе к сополимерам ХП (рисунок). Введение в макроцепь ММА, т. е. появление в ней сложноэфирных заместителей, приводит к избирательному возрастанию коэффициентов растворимости хлороформа и метиленхлорида. При комнатной температуре значения σ для CHCl_3 во всех сополимерах выше, чем для CCl_4 , т. е. наблюдаются отклонения от корреляции $\sigma - T_{\text{кип}}$. Различия значений σ особенно велики для двойного сополимера ХП–ММА. Для тройных сополимеров неравенство $\sigma(\text{CHCl}_3) > \sigma(\text{CCl}_4)$ также выполняется.



Температурные зависимости коэффициентов растворимости CH_2Cl_2 (1), CHCl_3 (2) и CCl_4 (3) в ПХП (а) и в двойном сополимере ХП : MMA = 85 : 15 (б)

хотя различия коэффициентов растворимости несколько меньше, чем в ХП – MMA.

Влияние строения полимера на коэффициенты растворимости хлорметанов рассмотрено в табл. 1. В изученном ряду полимеров качественно различно поведение неполярного сорбата CCl_4 и полярных, способных к образованию водородных связей CH_2Cl_2 и CHCl_3 . Коэффициенты растворимости CCl_4 незначительно изменяются при введении в ПБ-цепь атомов хлора (переход от ПБ к ПХП), а также при появлении в макроцепи сложно-эфирных боковых групп. Иные закономерности можно отметить для CH_2Cl_2 и CHCl_3 : если переход от ПБ к ПХП сопровождается не очень значительным возрастанием коэффициентов растворимости этих сорбатов, то переход к сополимерам с акриловыми мономерами приводит к резкому увеличению значений σ . Сделанный вывод справедлив для всего изученного

Таблица 1

Коэффициенты растворимости σ ($\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{атм}$) хлорметанов

Образец	σ^* , $\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{атм}$		
	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
ПБ	64,6/7,3	178/16,4	243/21,5
ПХП	78,8/10,4	185/20,9	245/26,4
Сополимер ХП – MMA	158/31,7	259/51,5	185/42,3
Сополимер ХП – MMA – 1,5 МАК	136/15,8	283/31,7	248/30,4
Сополимер ХП – MMA – 8 МАК	116/13,6	239/26,4	225/28,0

* При 303 (в числителе) и 373 К (в знаменателе).

Таблица 2

Избыточные функции смешения хлорметанов ΔH_m (кДж/моль)
и ΔS_m (Дж/моль·К)

Образец	ΔH_m	ΔS_m	ΔH_m	ΔS_m	ΔH_m	ΔS_m
	CH_2Cl_2		CHCl_3		CCl_4	
ПБ	0,102	12,7	0,08	12,3	0,08	14,7
ПХП	0,22	12,9	0,30	9,9	0,98	18,8
Сополимер ХП – MMA	1,68	9,35	1,47	5,0	4,64	8,05
Сополимер ХП – MMA – 1,5 МАК	0,77	7,85	1,67	4,8	3,36	5,96
Сополимер ХП – MMA – 8 МАК	1,30	7,22	0,52	10,2	3,75	3,54

интервала температур. При комнатной температуре резкое возрастание σ можно отметить для CH_2Cl_2 , в области более высоких температур изменения значений σ для CH_2Cl_2 и CHCl_3 примерно одинаковы. Термодинамические сорбции хлорметанов в ПХП, его сополимерах и ПБ лежат в пределах $-25,8 \dots -30,0$ кДж/моль. В ПХП и его сополимерах наиболее высокие отрицательные значения ΔH_s характерны для сорбции хлороформа.

Термодинамическая сорбция могут быть представлены как сумма двух вкладов, характеризующих только сорбат термодинамики конденсации (ΔH_c , ΔS_c) и характеризующих механизм сорбции избыточных функций смешения ΔH_m и ΔS_m . Для рассмотрения влияния на механизм и параметры сорбции природы сорбата и полимера по известным формулам [3, 4] были вычислены коэффициенты активности при бесконечном давлении (a_i/w_1) $^\infty$ и значения ΔH_m и ΔS_m (табл. 2)

$$\Delta H_m = R \partial [\ln (a_i/w_1)^\infty] / \partial [1/T]$$

$$\Delta S_m = [\Delta H_m - RT \ln (a_i/w_1)^\infty] / T$$

Сопоставим полученные величины с тем, что известно о значениях ΔH_m и ΔS_m при сорбции в высокоэластических и стеклообразных полимерах, главным образом неполярных и не способных к образованию водородных связей сорбатов. Прежде всего во всех изученных полимерах, являющихся каучуками, значения ΔH_m малы по абсолютной величине и положительны. То же характерно и для других каучуков [4] и, таким образом, отражает совершающуюся при сорбции в каучуках работу преодоления сил когезии. Минимальные значения ΔH_m наблюдаются для сорбции в ПБ, причем величины ΔH_m почти не зависят от природы сорбата. Это согласуется с тем, что в рассмотренном ряду полимеров плотность энергии когезии минимальна для ПБ.

Появление в полидиеновой цепи атомов Cl приводит к некоторому увеличению значений ΔH_m , которые коррелируют с мольным объемом сорбата. При этом полярность сорбата оказывает слабое влияние на величины ΔH_m , которые, как и ΔS_m , попадают в диапазон значений избыточных функций смешения углеводородов в неполярных высокоэластических полимерах [4].

Появление в макроцепи заместителей со сложнозифирными и карбоксильными группами приводит к резкому увеличению значений ΔH_m . Это означает, что возрастает необходимая работа раздвижения цепей. Одновременно значения ΔS_m для всех трех сорбатов становятся меньше по абсолютной величине. Сравнение с избыточными энтропиями смешения при сорбции углеводородов в неполярных полимерах [4] показывает, что в изученных сополимерах значения ΔS_m на 5–20 кДж/моль сдвинуты в положительную область. По-видимому, разупорядочение при ослаблении контактов между цепями превалирует над эффектами снижения энтропии при образовании контактов полимер – сорбат.

Наибольшие значения ΔH_m наблюдаются для сорбции CCl_4 в сополимерах ХП с ММА и МАК. В то же время для CH_2Cl_2 и CHCl_3 величины ΔH_m на 2–3 кДж/моль меньше. Вероятное объяснение этому состоит в том, что в случае этих полярных сорбатов, способных к образованию водородных связей, работа против сил когезии частично компенсируется образованием водородных связей или соответствующей ориентацией диполей при сорбции этих молекул.

Таким образом, исследование методом ОГХ сорбции хлорметанов в ПХП и сополимерах ХП выявило избирательное возрастание коэффициентов растворимости сорбатов (CH_2Cl_2 , CHCl_3) по сравнению с неполярным сорбатом CCl_4 . Значения избыточных функций смешения в сополимерах ХП свидетельствуют о сильных межцепных взаимодействиях. Поскольку они наблюдаются не только для тройных сополимеров, но и для сополимера

ХП-ММА, в котором отсутствуют кислые атомы Н, эти взаимодействия должны иметь характер диполь-дипольных. Действительно, согласно работе [6], эффективный дипольный момент связи С=О заметно выше, чем для связей С-Cl. В тройных сополимерах даже с малым содержанием МАК наблюдается дополнительное упрочнение межцепочных контактов за счет водородных связей с участием карбоксильных групп.

Что касается природы взаимодействия CH_2Cl_2 и CHCl_3 со сложноэфирными и карбоксильными группами двойного и тройных сополимеров ХП, то они, по-видимому, обусловлены образованием водородных связей. Если бы за них были ответственны только диполь-дипольные взаимодействия, то более резкое изменение коэффициентов растворимости наблюдалось бы при переходе от ПБ к ПХП, что не происходит. Водородные связи CH_2Cl_2 и CHCl_3 с карбонильным и эфирным кислородом имеют примерно одинаковую прочность [7, 8]. Более высокие коэффициенты растворимости CH_2Cl_2 в сополимерах, возможно, связаны со взаимодействием обоих атомов Н с карбонильным и эфирным атомами О в заместителе макроцели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсепян Р. М., Ямпольский Ю. П., Геворкян А. В. // I респ. конф. «Мембранные и мембранные технологии». Т. 4. Киев, 1987. С. 26.
2. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974.
3. Braun J.-M., Guillet J. E. // Advances Polym. Sci. 1976. V. 21. P. 108.
4. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г. // Хроматография и термодинамика. Определение физико-химических параметров. Варшава, 1986. С. 185.
5. Калюжный Н. Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1987.
6. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.
7. Johnston M. D., Gasparro F. P., Kuntz I. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 21. P. 5715.
8. Joesten M. D., Schaad L. J. Hydrogen bonding. N. Y., 1974.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
07.02.89

УДК 541(183.12+64)

В. А. Тверской, Н. В. Шевлякова, А. В. Бузин,
А. В. Пебалк, Д. В. Пебалк, В. Н. Серебряков

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН

В работе рассмотрено влияние влагосодержания сульфокатионитовых мембран в H^+ -форме на их проницаемость CO_2 . Сравнение изотерм сорбции и данных ЯМР с проницаемостью CO_2 показывает, что высокая скорость массопереноса реализуется лишь при высоких степенях гидратации, когда разрывается сетка гидратных структур вокруг сульфокислотной группы и появляются свободные ОН-группы. «Бесконечный» кластер свободной воды формируется при влагосодержании, соответствующем ~12 молекулам воды на сульфокислотную группу. При влагосодержании до четырех молекул воды на сульфокислотную группу мембрана имеет низкую проницаемость. Эта связанная вода формирует вокруг сульфокислотных групп гидратные оболочки, соединенные друг с другом и с сульфокислотной группой водородными связями и образующие гидроксоний-ионы.

В ряде работ показано, что проницаемость гидрофильных полимеров для растворимых в воде газов зависит от их влагосодержания [1, 2]. Как и при переносе ионов в ионообменных мембранах [3], массоперенос в та-