

УДК 541.64:543.544

© 1991 г. М. Б. Давыдова, Ю. П. Ямпольский

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ В ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДЕ  
МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ**

Методом обращенной газовой хроматографии в интервале температур 80–250° определены коэффициенты растворимости ряда хороших растворителей в поли(2,6-диметилфениленоксида)<sup>1</sup>. Диаграммы удерживания на данном полимере линейны в области температуры стеклования полимера, что связано с отсутствием диффузионных ограничений в процессе хроматографирования. По хроматографическим данным рассчитаны избыточная энタルпия и энтропия смешения. Как и для других стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом, для поли(2,6-диметилфениленоксида) наблюдаются экзотермичность смешения, большие отрицательные энтропийные эффекты для ряда сорбатов и экстремальная зависимость энталпии и энтропии смешения от мольного объема сорбата, что позволяет оценить характерный размер элемента перевивесного свободного объема в полимере.

Обращенная газовая хроматография (ОГХ) является эффективным методом изучения сорбции в полимерах выше температуры стеклования. При переходе в область стеклообразного состояния в процессе сорбции в хроматографическом режиме имеют место диффузионные ограничения [1, 2]. Это приводит к изменению механизма удерживания (замена объемной сорбции на удерживание по механизму адсорбции) и проявляется в Z-образных диаграммах удерживания, т. е. зависимостях удельного удерживаемого объема от обратной температуры. Однако дальнейшее исследование методом ОГХ сорбции в поливинилtrimетилсилане (ПВТМС), полимере, используемом в качестве материала газоразделительной мембранны, показало [3, 4], что такое поведение наблюдается не во всех случаях. Некоторые стеклообразные полимеры имеют высокий свободный объем, что проявляется в значительных коэффициентах диффузии газов и паров в этих полимерах. Удерживание для них, как можно предполагать, будет осуществляться по механизму объемной сорбции и ниже температуры стеклования. Действительно, для ПВТМС наблюдались линейные диаграммы удерживания для ряда сорбатов [3, 5].

В связи с этим возникает вопрос, насколько общим является такое поведение при ОГХ на полимерных материалах газоразделительных мембранны. Для ответа на него необходимы исследования других стеклообразных полимеров, обладающих высокими коэффициентами диффузии газов в них. Интересным объектом такого рода исследований является поли(2,6-диметилфениленоксид) (ПФО). Он давно привлекает внимание как перспективный материал газоразделительных мембранны [6–8].

В работе методом ОГХ в интервале 80–255°, в который попадает и температура стеклования ПФО, изучена сорбция в данном полимере ряда органических веществ. Кроме того, при комнатной температуре определены коэффициенты проницаемости и диффузии ряда газов и паров, по этим величинам оценены коэффициенты растворимости, причем полученные значения сопоставлены с данными ОГХ.

<sup>1</sup> Авторы приносят благодарность доктору М. Блего (ИМХ АН ЧСФР), любезно предоставившему образец поли(2,6-диметилфениленоксида).

Изучение сорбции ПФО проводили по той же методике, что и в работах [3, 5]. Использовали стальную колонку диаметром 3 мм, длиной 2 м, содержащую полимер, нанесенный на инертный носитель Хроматон-N с размером частиц 0,3–0,4 мм. Фаза содержала 3,83% полимера, что составляло 0,2839 г. Измерения осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД, в качестве детектора использовали катарометр, а газоносителем служил гелий. Хроматограф был снабжен манометром, что позволило вносить поправки на градиент давления внутри колонки. Средневесовая ММ изученного образца ПФО равнялась  $1,4 \cdot 10^5$ , температура стеклования  $220^\circ$ . Полимер наносили на носитель из раствора в хлороформе на роторном испарителе. Точное содержание полимера в полученной фазе определяли экстракцией в аппарате Сокслета. Все изученные сорбаты являются жидкостями при нормальных условиях, их вводили в колонку в виде паров с помощью микроширица в условиях бесконечного разбавления, при скоростях газа-носителя, при которых время удерживания не зависит от величины пробы. Коэффициенты проницаемости газов и паров определяли с помощью масс-спектрометрической методики [9] при давлении до мембранны 1 атм и давлении после мембранны  $10^{-3}$  мм рт. ст. Коэффициенты диффузии рассчитывали по времени запаздывания. Удельный удерживаемый объем определяли относительно времени удерживания несорбируемого компонента – воздуха и рассчитывали из уравнения

$$V_g = (t_R F_c / w_1) \cdot (T_0 / T_1 \cdot J_3^2),$$

где  $t_R = t_S - t_N$  – относительное время удерживания,  $F_c$  – скорость газа-носителя,  $w_1$  – масса полимера в колонке,  $T_1$  – температура колонки,  $T_0 = 273^\circ$  и  $J_3^2$  – поправка на градиент давления в колонке [10, 11].

При условии бесконечного разбавления удельный удерживаемый объем и коэффициент активности могут быть связаны соотношением [1]

$$\ln(a_1/w_1)^\infty = \ln(273,2R/V_g p_1^0 M_1) - (p_1^0/RT)(B_{11} - V_1),$$

где  $p_1^0$  – давление паров,  $V_1$  – мольный объем сорбата и  $B_{11}$  – второй вириальный коэффициент сорбата. Температурная зависимость давления паров табулирована [12], значения  $V_1$  рассчитывали по методу Лидерсена, описанному, в частности, в монографии [13]. Вириальный коэффициент  $B_{11}$  находили по уравнению [14]

$$B_{11} = V_{kp}[0,25 - 1,5(T_{kp}/T)^2]$$

Согласно данным работы [14], при расчете  $B_{11}$  таким образом ошибка даже для сильноизополярных сорбатов не превышает 5–10%, что дает вклад в ошибку коэффициента активности не более 1–2%. С помощью коэффициентов активности рассчитывали избыточные термодинамические функции смешения

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= RT \ln(a_1/w_1)^\infty \\ \Delta H_m &= R d \ln(a_1/w_1)^\infty / d \ln(1/T) \\ \Delta S_m &= (\Delta H_m - \Delta G_m) / T\end{aligned}$$

Условием применимости метода ОГХ для изучения термодинамики объемной сорбции является независимость относительных времен удерживания и удельных удерживаемых объемов от величины пробы и скорости газа-носителя. В связи с этим для каждого сорбата находили области величин проб, скоростей газа-носителя и температур, в которых выполняются эти условия.

Для каждого сорбата измерения проводили в интервале температур, при которых отсутствуют диффузионные ограничения при скорости газа-носителя  $5 \text{ см}^3/\text{мин}$  или ниже. Обычно диффузионные ограничения определяли нижнюю границу по температурам. Интервал температур был ограничен сверху слишком малыми удерживающими объемами.

На рис. 1 представлены полученные диаграммы удерживания. Как видно, все они линейны. В случае сорбции стирола и *n*-бутилбензола кривые проходят через область стеклования. При переходе через  $T_c$  отсутствует характерный Z-образный излом, описанный ранее [1, 2, 4] для таких полимеров как ПС, ПВХ, ПЭО и т. д.

Предложенная в работе [2] модель позволяет понять характер диаграмм удерживания, т. е. зависимостей  $\lg V_g$  от обратной температуры  $1/T$ . Безразмерным критерием, определяющим вид диаграмм, является  $(DtL^{-2})^{1/2}$ , где  $L$  – толщина пленки полимера на носителе,  $t$  – характерное время продвижения пика по колонке, а  $D$  – коэффициент диффузии.

При  $(DtL^{-2})^{1/2} \ll 1$  в колонке реализуется адсорбционный механизм удерживания. При достаточно значительном повышении температуры критерий  $(DtL^{-2})^{1/2} \gg 1$  и удерживание осуществляется по механизму объемной сорбции. Такой же механизм удерживания может быть реализован и при более низких температурах, если резко сокращаются содержание полимерной фазы (до 0,07% [2]) и толщина  $L$ . Это проявляется в ли-

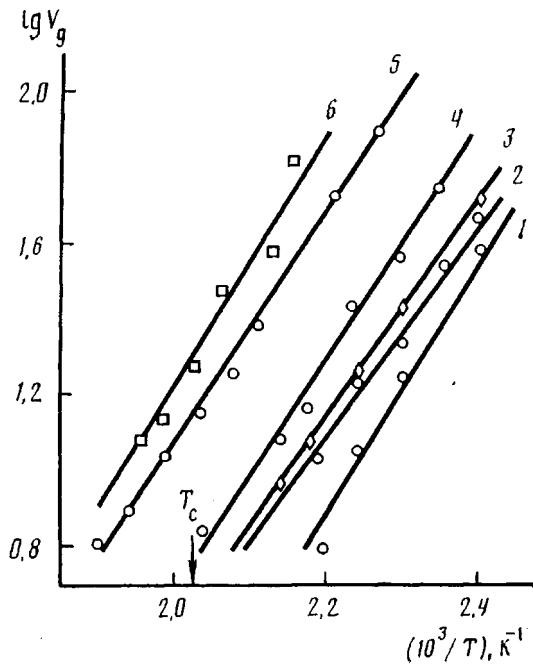


Рис. 1. Диаграммы удерживания на ПФО: 1 – хлороформ, 2 – бензол, 3 – диоксан, 4 – толуол, 5 – стирол, 6 – *n*-бутилбензол

нейном характере диаграмм удерживания. В случае некоторых изученных нами ранее полимеров с высокими коэффициентами диффузии (ПВТМС, силансодержащие блок-сополимеры [3, 15]), линейный характер диаграмм удерживания на колонках с содержанием полимерной фазы 1–10% определяется высокими значениями коэффициентов диффузии.

Для ПФО линейность диаграмм удерживания при переходе через  $T_c$ , по-видимому, также объясняются высокими коэффициентами диффузии в стеклообразном ПФО [6–8]. По углам наклона зависимостей, представленных на рис. 1, были рассчитаны теплоты сорбции ( $-\Delta H_s$ , кДж/моль) для следующих растворителей: метиленхлорид  $48,1 \pm 1,3$ ; хлороформ  $60,7 \pm 2,1$ ; ТГФ  $58,6 \pm 4,2$ ; ацетон  $51,5 \pm 2,5$ ; диоксан  $57,3 \pm 2,1$ ; бензол  $54,8 \pm 2,1$ ; толуол  $63,6 \pm 3,3$ ; стирол  $57,7 \pm 1,3$ ; *n*-бутилбензол  $45,6 \pm 1,3$ . Можно отметить определенные вариации значений  $\Delta H_s$  при изменении структуры сорбата. Поскольку теплоту сорбции можно представить как сумму:  $\Delta H_s = \Delta H_m + \Delta H_c$  ( $\Delta H_c$  – теплота конденсации, а  $\Delta H_m$  – избыточная теплота смешения), отмеченные вариации  $\Delta H_s$  следует связать с влиянием структуры сорбата на  $\Delta H_m$ . Этот эффект будет рассмотрен ниже.

Представляло интерес сопоставить полученные с помощью газовой хроматографии данные для коэффициентов растворимости при температурах  $>80^\circ\text{C}$  с коэффициентами растворимости газов в ПФО при комнатной температуре. С этой целью были определены коэффициенты проницаемости и диффузии ПФО, по формуле  $\sigma = P/D$  оценены коэффициенты растворимости и полученные значения сопоставлены с результатами экстраполяции по температуре «хроматографических» коэффициентов растворимости.

В таблице представлены коэффициенты проницаемости  $P$  и диффузии  $D$  по отношению к ряду газов и паров. Сравнение с литературными данными свидетельствует об удовлетворительном согласии.

Найденные с помощью значений  $P$  и  $D$  коэффициенты растворимости представлены на рис. 2, где построена корреляция с температурами кипения сорбатов. Там же приведены результаты прямых гравиметрических измерений коэффициентов растворимости газов и паров в том же образце ПФО [17]. Видно, что прямые и косвенные определения коэффициентов

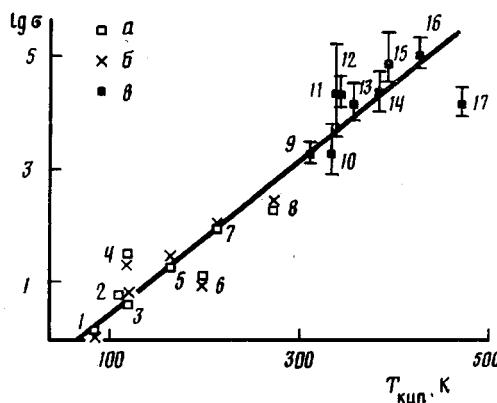


Рис. 2. Корреляция коэффициентов растворимости  $\sigma$  ( $\text{см}^3/\text{см}^3\cdot\text{атм}$ ) в ПФО газов (1–8) и паров растворителей (9–17) с их температурами кипения. 1 – Ar, 2 – CH<sub>4</sub>, 3 – Kr, 4 – N<sub>2</sub>O, 5 – Xe, 6 – CO<sub>2</sub>, 7 – H<sub>2</sub>S, 8 – SO<sub>2</sub>, 9 – метиленхлорид, 10 – ацетон, 11 – тетрагидрофуран, 12 – хлороформ, 13 – бензол, 14 – диоксан, 15 – толуол, 16 – стирол, 17 – н-бутилбензол. а – данные косвенного определения  $\sigma = P/D$ , б – гравиметрическое определение [17], в – хроматографическое. Температура 22°

растворимости в ПФО при комнатной температуре вполне удовлетворительно совпадают.

На том же рисунке представлены значения коэффициентов растворимости при 22° в ПФО паров растворителей, полученных экстраполяцией из более высоких температур значений, определенных хроматографическим методом. Прямая получена обработкой по методу наименьших квадратов экстраполированных данных ОГХ и результатов косвенной оценки. Найденный коэффициент корреляции  $\gamma=0,91$  свидетельствует об удовлетворительном согласии двух рядов данных.

Исследование методом ОГХ сорбции в стеклообразных полимерах [4] указывало на то, что для них характерен гораздо более широкий диапазон варьирования избыточных функций смешения и корреляция между значениями  $\Delta H_m$  и  $\Delta S_m$ . В то же время количество изученных до сих пор стеклообразных полимеров невелико, поэтому представляло интерес выяснить, выполняется ли указанная корреляция для стеклообразного ПФО. Из рис. 3 следует, что данные для ПФО ложатся на ту же корреляцию, что и данные для других исследованных полимеров (ПВТМС, полисульфон). Видно, что для некоторых сорбатов (хороших растворителей) избыточные функции смешения с ПФО имеют резко отрицательные значения. Диапазон изменения величин  $\Delta H_m$  и  $\Delta S_m$  в случае ПФО шире, чем для изученных ранее полимеров.

При исследовании методом ОГХ термодинамики сорбции в ПВТМС было найдено [3], что значения  $\Delta H_m$  и  $\Delta S_m$  не монотонно зависят от мольного объема сорбата. Аналогичная закономерность наблюдается и

#### Коэффициенты газопроницаемости $P$ и диффузии $D$ в ПФО (22°)

Газ	$P \cdot 10^9, \text{ см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см} \text{ рт.ст.}$		$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$	
	настоящая работа	лит. данные	настоящая работа	лит. данные
H <sub>2</sub>	14,9	11,3 [8]	–	0,54 [7]
Ar	1,4	–	0,76	0,118 [7]
Kr	0,83	–	0,15	0,026 [16]
Xe	0,46	–	0,020	0,19 [16]
CH <sub>4</sub>	1,5	0,37 [9]	0,21	0,60 [8]
CO <sub>2</sub>	18,6	7,57 [8] 7,0 [9]	0,94	–
N <sub>2</sub> O	30	–	0,82	–
SO <sub>2</sub>	34	–	0,10	–
H <sub>2</sub> S	8,8	–	0,077	–

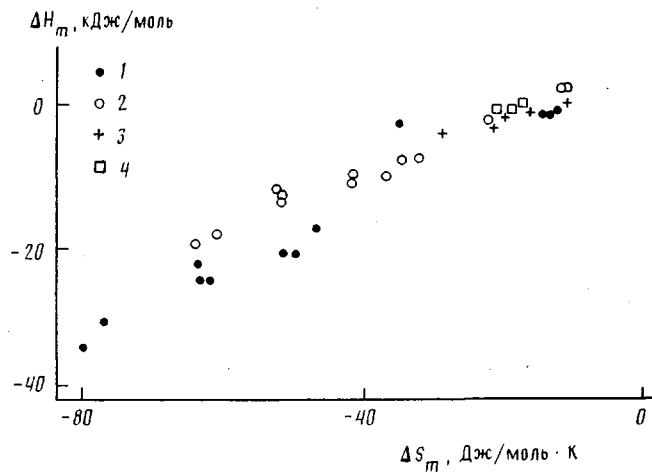


Рис. 3. Корреляции избыточных энталпий и энтропии смешения для ПФО и других полимеров: 1 – ПФО, 2 – ПВТМС [3], 3 – НК [4], 4 – ПДМС [4]

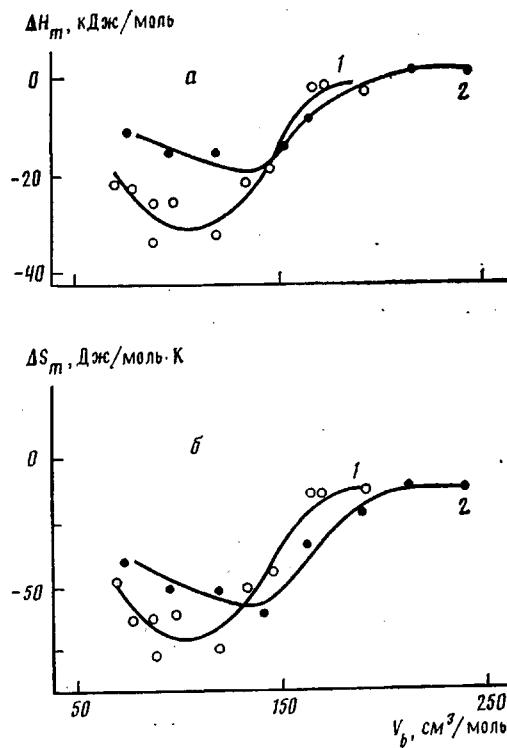


Рис. 4. Корреляции избыточной энталпии (а) и энтропии (б) смешения в ПФО (1) и ПВТМС (2) с мольным объемом сорбата

для ПФО (рис. 4). Пока размер молекулы сорбата меньше некоторого критического значения, при его увеличении процесс смешения становится все более экзотермическим и характеризуется все большими отрицательными энтропийными эффектами. Однако когда мольный объем сорбата превышает некоторое характерное для данного полимера значение, начинается рост величин  $\Delta H_m$  и  $\Delta S_m$ , которые при определенном  $V_b$  попадают в область типичных для высокоэластического состояния значений  $\Delta H_m \approx 0$  кДж/моль и  $\Delta S_m = -(15-20)$  Дж/моль·К. Если воспользоваться представлениями теории растворов, то при таком изменении размеров молекулы сорбата происходит переход от растворов внедрения к растворам замещения. Из сопоставления данных для ПФО и ПВТМС (рис. 4) следует, что характерный размер элемента свободного объема, отвечаю-

щий минимуму на кривой  $\Delta H_m(V_b)$  и  $\Delta S_m(V_b)$  в случае ПФО несколько меньше, чем для ПВТМС.

Таким образом, исследование методом ОГХ в ПФО, полимере, привлекающем интерес в качестве материала газоразделительных мембран и обладающем высокими коэффициентами диффузии газов, подтвердило общность сформулированных ранее особенностей ОГХ на высокопроницаемых полимерах: линейный характер диаграмм удерживания в области температуры стеклования, связанный с отсутствием диффузионных ограничений, большие по абсолютной величине и отрицательные значения избыточных теплот и энтропий смешения, а также экстремальный характер зависимости этих величин от мольного объема сорбата.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braun J.-M., Guillet J. E. // Advances in Polymer Science. N. Y., 1976. V. 21. P. 107.
2. Braun J.-M., Guillet J. E. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 617.
3. Yampolskii Yu. P., Kaluzhnyi N. E., Durgarjan S. G. // Macromolecules. 1986. V. 9. № 2. P. 340.
4. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г. // Хроматография и термодинамика. Определение физико-химических параметров. Варшава: ИФХ ПАН, 1986. С. 185.
5. Yampolskii Yu. P., Durgarjan S. G., Kaluzhnyi N. E. // J. Chrom. 1984. V. 286. № 1. P. 97.
6. Toi K., Morel G., Paul D. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. № 8. P. 2997.
7. Yasuda H., Rosengren K. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 11. P. 2839.
8. Chern R. T., Sheu F. R., Jia C., Stannett V. T., Hopfenberg H. B. // J. Membr. Sci. 1987. V. 35. № 1. P. 103.
9. Ямпольский Ю. П., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
10. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978.
11. Нестеров А. Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев, 1988. С. 43.
12. Stull D. R. // Industr. and Engng Chem. 1947. V. 39. P. 517.
13. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М., 1971. С. 702.
14. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1976. С. 13.
15. Калюжный Н. Э. // Дис ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1987.
16. Тепляков В. В. // ЖВХО им. Менделеева. 1987. Т. 32. № 6. С. 693.
17. Волков В. В., Бокарев А. К., Дургарьян С. Г. // Тез. докл. IV. Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Т. 2. М., 1987. С. 76.

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

Поступила в редакцию  
27.03.91

M. B. Davydova, Yu. P. Yampol'skii

#### STUDY OF SORPTION IN POLYPHENYLENE OXIDE BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

##### Summary

Coefficients of solubility of some good solvents in poly(2,6-dimethylphenylene oxide) (PPO) have been determined by the inverse gas chromatography method in the 80–250° range. Diagrams of retaining on PPO are shown to be linear in the  $T_g$  region because of the absence of diffusional limitations in the course of the chromatography process. The excess enthalpy and entropy of mixing are calculated from the chromatographic data. Alike other glassy polymers having the high free volume PPO is characterized by exothermal mixing, high negative entropy effects for some sorbates and extremal dependence of the enthalpy and entropy of mixing on the molar volume of sorbate. This fact permits to evaluate the characteristic size of the nonequilibrium free volume element in the polymer.