

УДК 541.64.547.458.82:543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 1998 г. С. В. Блохина, О. В. Алексеева, А. Н. Прусов, М. В. Ольхович, А. В. Лоханова

Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

Поступила в редакцию 02.12.97 г.

Принята в печать 13.07.98 г.

Методом ОГХ определены термодинамические параметры растворения диоксана, CCl_4 , ацетона, этилацетата, дихлорметана и этанола в этилцеллюзозе при температурах выше температуры стеклования полимера. Экзотермичность растворения, широкий диапазон изменения избыточных функций растворения и их зависимость от мольного объема сорбата указывают на высокую упорядоченность упаковки молекул полимера и возможность сорбции низкомолекулярных соединений в элементах неравновесного свободного объема этилцеллюзозы. Установлено, что основной вклад в энергетику растворения сорбатов в полимере вносит энталпийный фактор.

Оценка термодинамических параметров неводных растворов целлюлозы и ее производных позволяет осуществить направленный подбор растворителей, необходимых при промышленном использовании указанных полимеров [1]. Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований термодинамических свойств растворов производных целлюлозы [2] и посвящена изучению методом ОГХ [3] термодинамических параметров растворения этилцеллюзозы в различных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований была этилцеллюзоза с $M = 10.7 \times 10^4$ и содержанием $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -групп 46%. Неподвижную жидкую фазу готовили растворением расчетного количества этилцеллюзозы в этаноле. Полученный раствор добавляли к известному количеству твердого носителя марки Chromaton N-AW (0.250–0.315 мм, "Chemapol", ЧССР) и нагревали на водяной бане при перемешивании до полного испарения. Для удаления следов растворителя из насадки ее сушили 12 ч в вакууме при 100°C и остаточном давлении 266 Па. Далее насадку помещали в колонку из нержавею-

щей стали (1 м × 3 мм) и кондиционировали 6 ч в потоке гелия при 100°C. Количество неподвижной жидкой фазы составляло 8% от массы насадки. Неизменность количества этилцеллюзозы в колонке контролировали взвешиванием перед каждым опытом.

Времена удерживания сорбатов, в качестве которых использовали диоксан, CCl_4 , ацетон, этилацетат, дихлорметан и этанол, измеряли на газовом хроматографе "Chrom-5" (ЧССР) с пламенно-ионизационным детектором при чувствительности, обеспечивающей регистрацию ионизационного тока $3.2 \times 10^{-10} \text{ A}$. Измерения проводили в изотермическом режиме при 60–95°C. Точность терmostатирования 0.1°C. Температуру испарителя и детектора устанавливали на 20°C выше температуры колонки. В качестве газа-носителя использовали гелий с содержанием основного вещества 99.99%. Расход гелия поддерживали в пределах 55–60 мл/мин, измеряя его пенным расходомером. Замеры расхода выполняли при каждой температуре опыта по окончании определения времени удерживания сорбата.

Чтобы условия эксперимента соответствовали предельному разбавлению, а концентрация сорбата – линейному участку изотермы растворения, в колонку вводили малые (не более 0.1 мкл) объемы сорбатов. Применили шприц объемом 1 мкл

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1) температурной зависимости удельных удерживаемых объемов десорбатов

Сорбат	<i>a</i>	<i>b</i>
Диоксан	-14.2	7204.7
CCl ₄	-13.2	6639.4
Ацетон	-12.7	6398.8
Этилацетат	-12.4	6279.3
Дихлорметан	-11.1	5629.1
Этанол	-12.2	6158.3

(“Hamilton”, Швейцария). Мертвое время удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором ИГ-2 с погрешностью не более 0.01 с. Для всех исследованных сорбатов высота, эквивалентная теоретической тарелке, не превышала 4 мм. Это позволяло измерять времена удерживания соединений в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0.5%.

Изучение термодинамики абсорбции методом ОГХ базируется на выполнении ряда условий: 1) равновесие сорбции газ–полимер устанавливается достаточно быстро; 2) диапазон концентраций сорбата соответствует условию бесконечного разбавления, т.е. начальному участку изотермы сорбции; 3) адсорбией на границе раздела газ–полимер и газ–твердый носитель можно пренебречь [4].

Настоящий эксперимент проводили в интервале температур выше температуры стеклования полимера ($T_c = 43^\circ\text{C}$ [5]), что облегчает проникновение молекул сорбатов в глубь полимера. Находили диапазон значений скорости газа-носителя, при котором объем удерживания не зависел от нее.

Чтобы учесть роль адсорбции на поверхности носителя, определяли времена удерживания в колонке с чистым носителем. Они оказались близки к мертвому времени колонки. Это позволило сделать вывод о том, что адсорбией на границе раздела газ–твердый носитель можно пренебречь. Установили, что удельный удерживаемый объем V_g не зависит от содержания полимера в колонке, откуда следует, что V_g характеризует сорбцию в массе полимера.

Определение газохроматографическим методом термодинамических параметров взаимодействия низкомолекулярных соединений с полимерами требует учета ряда специфических особенностей высокомолекулярных соединений. На основании РСА на дифрактометре типа ДРОН-3 с использованием $\text{Cu}K_\alpha$ -излучения было установлено, что в твердой этилцеллюлозе присутствуют кристаллические и аморфные области. Степень кристалличности этилцеллюлозы равна 43% при комнатной температуре. По литературным данным [4], степень кристалличности имеет незначительную зависимость от температуры в пределах одного фазового состояния жесткоцепного полимера. Поскольку в кристаллической фазе вплоть до температуры плавления сегменты полимера испытывают ограниченные колебания относительно их равновесного положения в решетке, такой полимер можно рассматривать как смесь непроницаемых кристаллов и квазижидкой аморфной среды [6]. Предполагается, что летучие вещества растворяются и взаимодействуют только с неупорядоченными аморфными участками исследуемого полимера, масса кристаллической области при этом исключается из расчета удельного удерживаемого объема сорбата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Широкие возможности для интерпретации экспериментальных результатов на молекулярном уровне дает анализ термодинамических характеристик растворения низкомолекулярных соединений в этилцеллюлозе. Температурные зависимости удельных удерживаемых объемов сорбатов V_g (см³/г) в аморфной структуре этилцеллюлозы в интервале 333–368 К представлены уравнением вида

$$\ln V_g = a + bT^{-1}, \quad (1)$$

где T – температура опыта, К (табл. 1). Коэффициент корреляции не менее 0.99.

По методикам, приведенным в работе [7], были рассчитаны термодинамические параметры растворения низкомолекулярных растворителей в этилцеллюлозе при бесконечном разбавлении.

Пределенный коэффициент активности γ растворенного вещества вычисляли с учетом неидеальности газовой смеси по уравнению

$$\ln \gamma = \ln RT/V_g P^0 M - P^0 B_{22}/RT \quad (2)$$

Таблица 2. Термодинамические параметры сорбатов в бинарных смесях с этилцеллюлозой при бесконечном разбавлении

Сорбат	$\gamma \times 10^3$	ΔH^E , кДж/моль	ΔS^E , Дж/моль К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль К	ΔG^E , кДж/моль	ΔH_v	ΔH_v^* кДж/моль	$T\Delta S^E$, кДж/моль	V , см ³ /моль
Диоксан	1.23	-26.6	-20.2	-59.9	-115.4	-19.50	36.4	33.3	-7.1	61.3
CCl ₄	1.09	-23.0	-8.3	-55.2	-100.4	-19.84	30.0	32.2	-2.9	49.8
Ацетон	0.66	-22.8	-4.0	-53.2	-90.8	-21.31	31.4	30.4	-1.4	39.0
Этилацетат	1.26	-19.1	1.2	-52.2	-93.3	-19.43	32.2	33.1	0.4	54.5
Дихлорметан	0.70	-19.1	6.2	-46.8	-73.0	-20.40	28.0	27.7	2.2	33.5
Этанол	1.56	-10.5	23.8	-51.2	-92.5	-18.80	38.8	40.7	8.3	31.9

Здесь P^0 – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки T ; B_{22} – второй вириальный коэффициент для растворенного вещества; M – молекулярная масса полимера. В качестве характеристики ММ полимера использовали величину среднечисленной молекулярной массы, хотя ранее отмечали [8], что характер и физический смысл этой величины остается невыясненным и что, возможно, здесь следует использовать некоторый параметр, определяемый величиной сегмента полимерной цепи.

Термодинамическое соотношение между коэффициентом активности растворенного вещества γ и его избыточной парциальной мольной энергией Гиббса ΔG^E выражается следующим образом:

$$\Delta G^E = RT \ln \gamma \quad (3)$$

Это уравнение можно представить в виде

$$RT \ln \gamma = \Delta H^E - T\Delta S^E \quad (4)$$

Значения избыточных парциальных мольных энталпий ΔH^E и энтропий ΔS^E немезоморфных веществ рассчитывали по зависимости $\ln \gamma$ от $1/T$ методом наименьших квадратов.

Энталпии ΔH и энтропии ΔS определяются из уравнений

$$\Delta H = -R d \ln(V_g 273/T) / dT^{-1} \quad (5)$$

$$\Delta S = \Delta S^E - \Delta H_v / T, \quad (6)$$

где ΔH_v – мольная энталпия испарения растворенного вещества.

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Относительные погрешности определения термодинамических параметров сорбатов (%): V_g – 1.1, γ – 1.6, ΔH – 4.2, ΔS – 4.6, ΔH^E – 4.2, ΔS^E – 4.6, ΔG^E – 1.6. Сравнение расчетных значений ΔH_v с табличными величинами энталпий испарения индивидуальных растворителей ΔH_v^* [9] демонстрирует надежность полученных в настоящей работе термодинамических характеристик. Небольшие различия между этими величинами могут быть связаны с наличием переходных участков между кристаллической и аморфной фазами полимера.

Согласно модели двойной сорбции [10], ниже температуры стеклования кроме физического растворения сорбата в полимере имеет место адсорбция в элементах неравновесного свободного объема, исчезающая выше температуры стеклования. Предполагается, что процесс адсорбции характеризуется большей экзотермичностью, чем процесс физического растворения, что подтверждают данные сорбционных экспериментов. Однако существуют примеры, когда эта закономерность не выполняется и экзотермичность растворения для многих сорбатов, например в поливинилtrimетилсилине, сохраняется выше температуры стеклования [11]. Настоящая работа также подтверждает возможность протекания экзотермического процесса растворения сорбатов различной химической природы в этилцеллюлозе выше температуры стеклования полимера. Это свидетельствует в пользу предположения,

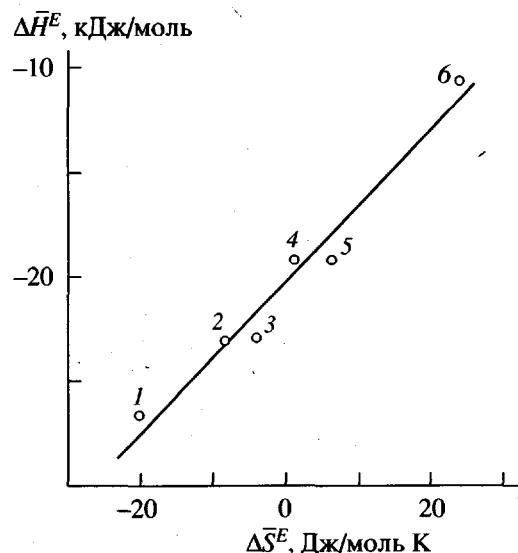


Рис. 1. Избыточные парциальные мольные энталпии ΔH^E как функции избыточных парциальных мольных энтропий ΔS^E растворения диоксана (1), CCl_4 (2), ацетона (3), этилацетата (4), дихлорметана (5) и этанола (6) в этилцеллюлозе.

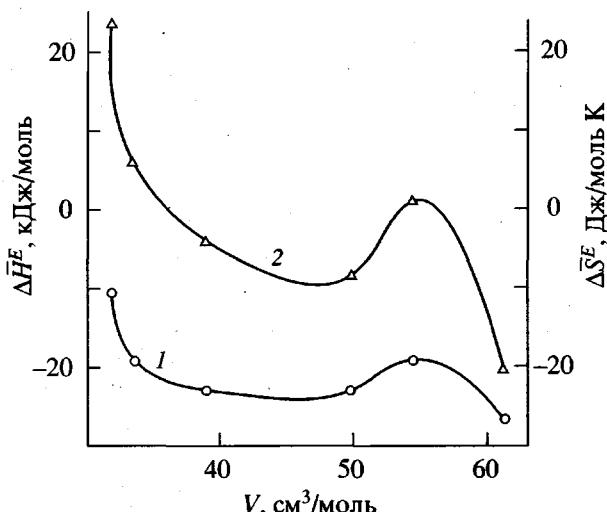


Рис. 2. Корреляция избыточных парциальных мольных энталпий ΔH^E (1) и энтропий ΔS^E (2) растворения сорбатов в этилцеллюлозе мольных объемов углеводородов V .

что неплотность упаковки характерна для этилцеллюлозы выше T_c . Значения $\Delta H < 0$ характерны для всех исследуемых сорбатов, которые полностью или частично растворяют этилцеллюлозу при предельных концентрациях. Отрицательные значения избыточной теплоты растворения часто объясняют тем, что процесс растворения не требует работы по преодолению сил когезии, т.е.

работы образования полости в полимере. Соответственно экзотермичность растворения рассматривают как указание на то, что сорбируемая молекула попадает в уже существующую в полимере полость (дефект), область пониженной плотности и т.д.

Величины термодинамических величин, приведенные в табл. 2, носят интегральный характер, поскольку обусловлены изменениями трансляционной, вращательной и колебательной энергии. Очевидно, что соотношение этих вкладов зависит от преимущественного механизма межмолекулярных взаимодействий низкомолекулярный сорбат-этилцеллюлоза. Поскольку основной вклад в понижение энтропии обусловлен уменьшением трансляционной подвижности при осуществлении парных взаимодействий сорбент-сорбат, вполне закономерна четкая корреляция между величинами ΔH^E и ΔS^E . Рис. 1 демонстрирует взаимосвязь избыточных функций растворения ΔH^E и ΔS^E сорбатов в этилцеллюлозе. Для различных по своей природе низкомолекулярных растворителей с хорошей точностью выполняется единая корреляция. Такого рода зависимости между термодинамическими параметрами в рядах родственных соединений, известные как проявление компенсационного эффекта, имеют место для многих процессов в жидкой фазе. Тот факт, что единая корреляция $\Delta H^E - \Delta S^E$ характеризует процессы сорбции в этилцеллюлозе столь разных веществ, согласуется с предположением, что взаимодействие всех перечисленных сорбатов с полимером имеет одинаковую природу.

На рис. 2 показано влияние мольных ван-дерваальсовых объемов сорбатов на избыточные энтропии и энталпии растворения в изученных системах этилцеллюлоза-низкомолекулярный растворитель. Значения мольных объемов сорбатов рассчитывали методом групповых составляющих по данным [9]. На кривой зависимости $\Delta S^E = f(V)$ наблюдается понижение ΔS^E с ростом мольного объема сорбатов. Аналогичная закономерность отмечена для водных растворов инертных газов, углеводородов, спиртов в сильно ассоциированных жидкостях [1]. Это связывают с клатратным механизмом растворения, сольвофобным эффектом и преобладанием в указанных растворах растворов внедрения, т.е. сорбции растворенных молекул во внутриассоциативных пустотах. Чем ближе мольный объем сорбата к объему внутриассоциативной ячейки в растворе, тем более заторможено поступательное, вращательное, а

возможно, и колебательное движение молекулы сорбата, тем больше по абсолютной величине отрицательные значения ΔS^E .

Исключением из рассматриваемой зависимости является этилацетат. Вероятно, это обусловлено сравнительно удлиненной формой молекул данного соединения, вследствие чего на процесс сорбции будет влиять не мольный объем сорбата, а иной характерный размер молекулы.

В условиях настоящего эксперимента полимер находится выше температуры стеклования, однако по своим свойствам он напоминает ассоциированные и структурированные жидкости. Экспериментальные данные, представленные ниже, свидетельствуют о том, что упорядоченность упаковки молекул сохраняется выше температуры стеклования.

Исследованные растворы низкомолекулярных растворителей в этилцеллюзозе характеризуются экзотермичностью растворения. Для всех изученных сорбатов избыточные энталпии растворения отрицательны и могут достигать значений -26 кДж/моль .

Изученные бинарные растворы имеют незначительные отрицательные энтропии растворения. Для таких растворителей, как диоксан и четыреххлористый углерод, ΔS^E равна соответственно -20 и -8 Дж/моль К . Для ацетона ΔS^E менее отрицательна, а для этилацетата, дихлорметана и этанола – приобретает положительные значения.

Исследованные растворы имеют широкий диапазон изменения избыточных функций растворения; так, ΔH^E находится в пределах 13 кДж/моль , ΔS^E – в пределах 43 Дж/моль К . Это характерно для сорбции на стеклообразных полимерах в отличие от высокоэластических.

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что даже выше температуры стеклования аналогия со структурированными жидкостями сохраняется.

Для всех изученных систем обнаружено отрицательное отклонение от закона Рауля $\gamma < 1$ (рис. 3). Поскольку ограничение вращательного движения и уменьшение числа возможных конформаций молекул из-за пространственных затруднений в реальном растворе вызывает увеличение значений γ , небольшие значения γ могут быть связаны с определяющим вкладом трансляционной составляющей в энергетику растворения. Это подтверждает сопоставление энталпийных и энтропийных факторов в свободную энергию растворения ΔG^E низкомолекулярных соединений в этилцеллюзозе. Для диоксана, CCl_4 и ацетона ве-

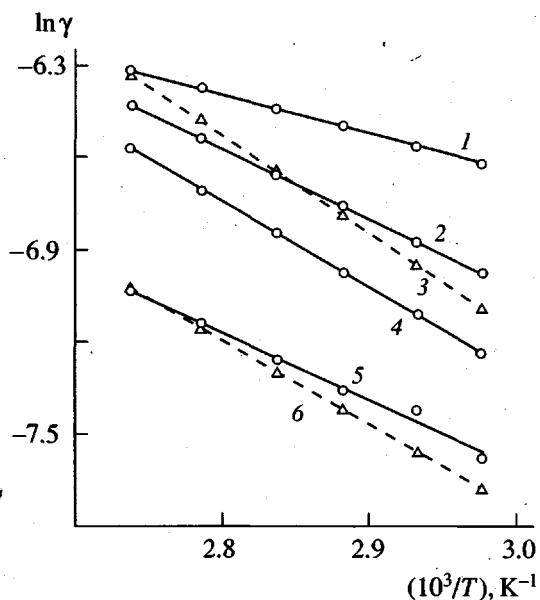


Рис. 3. Температурная зависимость $\ln \gamma$ этанола (1), этилацетата (2), диоксана (3), CCl_4 (4), дихлорметана (5) и ацетона (6) в этилцеллюзозе.

личина ΔG^E определяется энталпийным фактором, а энтропийный фактор противодействует энталпийному и ухудшает растворимость. С переходом к этилацетату, дихлорметану и этанолу уменьшается потенциальная энергия взаимодействия растворитель–этилцеллюзоза, на что указывают менее отрицательные значения ΔH ; при этом энтропийный фактор вносит компенсирующий эффект в потерю растворимости, и для этанола энталпийный и энтропийный факторы близки по абсолютной величине и обеспечивают отрицательные значения свободной энергии Гиббса.

Итак, в формировании процессов растворения исследованных соединений основная роль принадлежит энталпийному фактору $\Delta H^E > T\Delta S^E$. Энтропийный фактор понижает растворимость при высоких отрицательных значениях ΔH^E и, наоборот, благоприятствует повышению растворимости при уменьшении отрицательных значений ΔH^E . В целом это создает некий средний баланс энталпийной и энтропийной составляющей свободной энергии Гиббса и обеспечивает близкие значения ΔG^E . Полученный результат свидетельствует в пользу предположения, что в условиях бесконечного разбавления растворимость низкомолекулярного соединения в этилцеллюзозе определяется главным образом природой и структурой самого полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Растворы незелектролитов в жидкостях / Под ред. Крестова Г.А. М.: Наука, 1989. С. 263.
2. Блохина С.В., Алексеева О.А., Ольхович М.В., Локханова А.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2095.
3. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976. С. 126.
4. Березкин В.Г., Аминоев В.Р., Немировская И.Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972. С. 286.
5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. С. 312.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. С. 470.
7. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Лейбница Э. М.: Мир, 1988.
8. Smidsrød O., Guillet J.E. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 3. P. 272.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 592.
10. Koros W.J., Paul D.R. // Polym. Eng. Sci. 1980. V. 20. № 14.
11. Хроматография и термодинамика / Под ред. Стрыека Р., Ямпольского Ю. Варшава: Институт физической химии АН ПНР, 1986.

Gas-Chromatographic Study of the Thermodynamic Parameters of Interaction Between Ethyl Cellulose and Low-Molecular-Mass Compounds

S. V. Blokhina, O. V. Alekseeva, A. N. Prusov, M. V. Ol'khovich, and A. V. Lokhanova

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya 1, Ivanovo 153045 Russia

Abstract—Thermodynamic parameters for the dissolution of dioxane, carbon tetrachloride, acetone, ethyl acetate, dichloromethane, and ethanol in ethyl cellulose at temperatures above the glass transition point were determined by the method of reversed-phase gas chromatography. The exothermal character of dissolution, a wide range of variation of the increments of the thermodynamic parameters of dissolution, and their dependence on the molar volume of sorbate are indicative of a highly ordered packing of polymer molecules and the possibility of sorption of the low-molecular-mass compounds in elements of the nonequilibrium free volume of ethyl cellulose. It is established that the main contribution to the energy of sorbate dissolution in the polymer is due to the enthalpy factor.