

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОЛИСИЛМЕТИЛЕНАМИ¹

© 2002 г. С. А. Соловьев*, Ю. П. Ямпольский*, И. Г. Есопотов**,
Н. В. Ушаков*, Е. Ш. Финкельштейн*

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**National Research Center for Physical Sciences "Demokritos", Institute of Physical Chemistry
Aghia Paraskevi Attikis, GR-15310

Поступила в редакцию 01.02.2001 г.
Принята в печать 11.10.2001 г.

Методом обращенной газовой хроматографии изучена сорбция *n*-алканов C₃–C₇ в двух кремнийсодержащих полимерах: полидиметилсилметилене и полидиметилсилтриметилене в интервале 25–150°C. Для полидиметилсилтриметилены – частично кристаллического полимера обнаружены более высокие коэффициенты растворимости S по сравнению с полидиметилсилметиленом. По температурным зависимостям удельных удерживаемых объемов определены энタルпии сорбции ΔH_s и энталпии смешения ΔH_m углеводородов в обоих полимерах. Показано, что параметры Флори–Хаггинса в случае полидиметилсилтриметилены ниже, чем в полидиметилсилметилене. Коэффициенты растворимости коррелируют с параметром $(T_c/T)^2$. Для описания сорбции углеводородов в полидиметилсилметилене и полидиметилсилтриметилене применим модифицированный метод UNIFAC.

ВВЕДЕНИЕ

За последние три десятилетия метод ОГХ зарекомендовал себя как надежный и эффективный для исследования термодинамических свойств полимеров, не уступающий в точности и достоверности традиционным статическим методам термодинамики растворов полимеров и сорбции газов и паров в полимерах [1, 2]. С помощью этого метода были подвергнуты экспериментальной проверке различные теории и модели растворов полимеров [3, 4]. В связи с необходимостью сопоставления данных статических методов и динамического метода ОГХ объектами таких исследований в большинстве работ были обычные полимеры, такие как НК, ПЭ и ПС (выше его температуры стеклования). Между тем применение метода ОГХ для исследования новых полимеров, в частности материалов газоразделительных мембранных, позволяет получить информацию о механизме сорбции и

микроструктуре полимера. При этом оказалось, что диффузионные ограничения данного метода, препятствующие изучению равновесной сорбции в обычных стеклообразных полимерах, не препятствуют изучению полимеров с большим свободным объемом и газопроницаемостью и ниже их температур стеклования. Так, были проведены детальные исследования сорбции углеводородов в стеклообразных поливинилтриметилсилах и перфторированных сополимерах AF фирмы "DuPont" [5, 6]. Тем не менее, метод ОГХ особенно удобно применять именно для изучения термодинамики сорбции в каучуках.

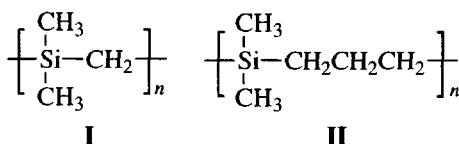
Существует ряд задач разделения газов и паров, в которых в качестве мембранных материала следует отдать предпочтение не стеклообразным полимерам, традиционным мембранным материалам, а каучукам. Важнейшими из них являются выделение высших углеводородов из природных и попутных нефтяных газов, а также удаление паров растворителей из смесей с воздухом и другими постоянными газами [7, 8]. В этих процессах селективность газоразделения определяется селек-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы NATO Science for Peace (грант 972638).

E-mail: Soloviev@ips.ac.ru (Соловьев Сергей Андреевич).

тивностью сорбции, а не диффузии, поэтому термодинамические исследования особенно важны.

В настоящей работе методом ОГХ изучена сорбция нормальных алканов C_3-C_7 в двух кремнийсодержащих высокоэластических полимерах – полидиметилсиликоне (I) и полидиметилсиликоне (II).



Первый полимер является структурным аналогом ПДМС и ПИБ, неоднократно изучавшихся методом ОГХ. Второй отличается от полимера I строением основной цепи при той же структуре боковых групп при атоме Si. Полимеры этого класса, хотя и описаны достаточно давно [9], только недавно привлекли внимание как материалы мембранных разделения углеводородов [10]. Ранее методом ОГХ был изучен [11] структурный аналог полимера II, содержащий в качестве боковых групп CH_3 и $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Он обнаружил необычно высокие коэффициенты растворимости углеводородов, что вызвало дополнительный интерес к постановке данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры

Полимер I синтезировали термической полимеризацией с раскрытием напряженного цикла 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисиликлоцубутана. Последний получили из триметилхлорсилана через последовательные стадии хлорирования и магнийорганическую циклизацию. Полимеризацию проводили в жидкой фазе при 140°C . Образец с $M_w = 3.57 \times 10^5$ и полидисперсностью $M_w/M_n = 2.64$ имел температуру стеклования -92°C и плотность $0.906 \text{ г}/\text{см}^3$.

Полимер II также синтезировали термоиницированной реакцией 1,1-диметил-1-силиклоцубутана при 140°C . Мономер получали, используя в качестве исходного вещества хлористый аллил, а его гидросилилированием трихлорсиланом – γ -хлорпропилтрихлорсилан, магнийорганическая циклизация которого приводила к 1,1-дихлор-1-силиклоцубутану. Исчерпывающее метилирование этого полупродукта приводило к мономеру. Изучали образец с $M_w = 1.1 \times 10^6$, полидисперсностью $M_w/M_n = 1.4$, температурой стеклования -76°C и плотностью $0.908 \text{ г}/\text{см}^3$.

Рентгеноструктурное исследование показало, что полимер I – аморфный, а полимер II – частично

кристаллический. Степень кристалличности полученных из последнего пленок составляла около 50%. Исследование образца этого полимера, нанесенного на твердый носитель, показало, что в условиях хроматографического эксперимента степень кристалличности составляла ~20%.

Сорбаты

В качестве сорбатов использовали пропан, *n*-бутан, *n*-пентан, *n*-гексан и *n*-гептан без предварительной очистки. Пробы сорбатов вводили в колонку при помощи микрошприца (10 мкл) в смеси с воздухом.

Методика хроматографических измерений

Термодинамику сорбции алифатических углеводородов C_3-C_7 нормального строения в силикатных полимерах исследовали на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Газ-носитель – гелий. Использовали колонки из нержавеющей стали длиной 3 м и с внутренним диаметром 3 мм. Полимер наносили на твердый носитель марки Инертон AW с величиной частиц 0.20–0.25 мм. Нанесение осуществляли из растворов (5 мас. %) полимеров в хлороформе. Готовили колонки с содержанием полимера I – 5.58 и 8.04; полимера II – 3.5 и ПДМС – 8.18 мас. %. Количество полимеров определяли методом экстракции в аппарате Сокслета. Перед проведением экспериментов колонки выдерживали при 200°C в течение 6–8 ч. Измерения проводили в интервале 25 – 150°C . Давление на входе в колонку регистрировали с помощью дифференциального манометра, на основе чего вносили поправки в объемы удерживания.

Метод ОГХ позволяет определить ряд параметров термодинамики сорбции на основе измерений времен удерживания t_r , или зависящих от них удерживаемых объемов V_N

$$V_N = (t_r - t_a) J_3^2 F_c \frac{273}{T_{\text{col}}}, \quad (1)$$

где t_a – время удерживания “несорбирующегося” компонента, J_3^2 – поправка на перепад давления газа-носителя в колонке [12], F_c – скорость газа-носителя, T_{col} – температура колонки. Удельный удерживаемый объем V_g , определяется как отношение

$$V_g = \frac{V_N}{\omega_L}, \quad (2)$$

где ω_L – вес полимера на носителе.

Коэффициенты растворимости паров сорбатов S в условиях бесконечного разбавления и с учетом неидеальности паровой фазы определяли по уравнению [13]

$$S = V_g \frac{\rho}{p_0} \exp \left[(2B_{11} - V_1) J_3^4 \frac{p_0}{RT} \right] \quad (3)$$

Здесь p_0 – стандартное давление, равное 1 атм, ρ – плотность полимера, B_{11} – второй вириальный коэффициент, V_1 – мольный объем сорбата, J_3^4 – поправка на перепад давления [12]. Температурную зависимость плотности оценивали с помощью базы данных [14].

По температурным зависимостям V_g и S рассчитывали энталпии сорбции соответственно ΔH_s или ΔH_s^*

$$V_g = V_{g0} \exp \left[-\frac{\Delta H_s}{RT} \right] \quad (4)$$

$$S = S_0 \exp \left[-\frac{\Delta H_s^*}{RT} \right] \quad (5)$$

Процесс растворения паров сорбата в полимере может быть представлен как последовательность двух стадий: конденсация паров с образованием жидкой фазы и ее смешение с полимером с образованием бесконечно разбавленного раствора. Изменение термодинамических потенциалов может быть представлено в виде суммы

$$\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m, \quad (6)$$

где ΔH_s – энталпия сорбции, ΔH_c и ΔH_m – энталпия конденсации и смешения соответственно. Величину ΔH_m находили из температурной зависимости коэффициентов активности.

Коэффициент активности при бесконечном разбавлении $(a_1/\omega_1)^\infty$ определяется как [1, 2]

$$\ln(a_1/\omega_1)^\infty = \ln \left(\frac{273.2R}{V_g p_1^0 M_1} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (7)$$

(p_1^0 – давление насыщенных паров сорбата при температуре T , M_1 – ММ сорбата). Второй член в этой формуле отражает поправку на неидеальность сорбата. Производная зависимости $\ln(a_1/\omega_1)^\infty$ от обратной температуры дает ΔH_m .

Согласно работе [15], параметр Флори–Хаггинса при бесконечном разбавлении и с учетом

$V_1 \ll V_2$ для мольных объемов сорбата и полимера может быть представлен как

$$\chi_{12} = \ln \left(\frac{273.2RV_2}{V_g p_1^0 V_1} \right) - 1 - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (8)$$

В каучуках изотерма сорбции газов обычно описывается уравнением Флори–Хаггинса [16],

$$\ln a_1 = \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 \right] + \chi_{12} \phi_2^2, \quad (9)$$

где a_1 – активность сорбата, ϕ_i – объемная доля компонента ($i = 1, 2$), r – отношение мольных объемов полимера и сорбата (для полимеров величина в круглых скобках равна единице). Таким образом, зная параметр Флори–Хаггинса, в предположении его слабой зависимости от концентрации сорбата [17] можно рассчитать изотерму сорбции во всем диапазоне давлений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коэффициенты растворимости

Диаграммы удерживания *n*-алканов C_3 – C_7 для обоих полимеров представлены на рис. 1. Выбор диапазона температур 40–160°C определялся тем, что при низких температурах начинаются диффу-

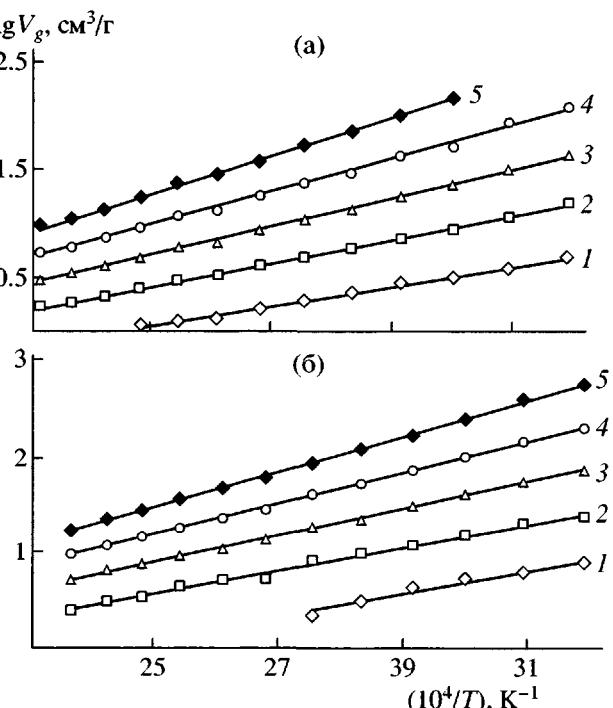


Рис. 1. Диаграмма удерживания *n*-алканов C_3H_8 (1), C_4H_{10} (2), C_5H_{12} (3), C_6H_{14} (4), C_7H_{16} (5) в колонке с полимером I (а) и II (б).

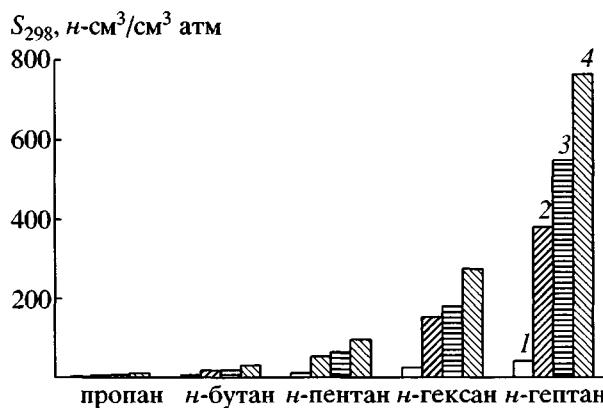


Рис. 2. Коэффициенты растворимости *n*-алканов при 25°C в НК (1), полимере I (2), ПДМС (3) и полимере II (4).

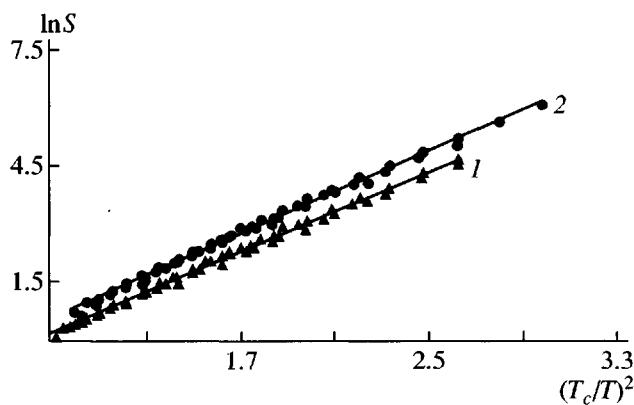


Рис. 3. Зависимость $\ln S$ от $(T_c/T)^2$ для полимеров I (1) и II (2).

зационные ограничения, а при высоких – времена удерживания t_r становятся слишком малыми для “легких” газов (пропана), т.е. сравнимыми со значениями t_a . Как видно, диаграммы удерживания линейны.

На рис. 2 коэффициенты растворимости *n*-алканов при 25°C сопоставлены для полимеров I, II, ПДМС и НК [18]. Можно отметить, что для всех

Таблица 1. Параметры уравнения (13) для различных полимеров

Полимер	N	M
Полиэтилен [20]	1.14	-1.29
Полидиметилсилоксан [21]	1.075	-0.75
AF2400 [22]	1.11	0.17
Полидиметилсилметилен	1.123	-0.939
Полидиметилсилтриметилен	1.175	-0.829

трех кремнийорганических каучуков коэффициенты растворимости выше, чем для НК. Обращает на себя внимание тот факт, что для частично кристаллического полимера II наблюдаются наиболее высокие коэффициенты растворимости. Если учесть, что в частично кристаллических полимерах коэффициенты растворимости пропорциональны доле аморфной фазы [19], то соответствующие значения S следует дополнительно увеличить.

При изучении растворимости различных газов в полимерах во многих работах рассматриваются линейные корреляции $\ln S$ с температурой кипения T_b или критической температурой T_c . В то же время исследование наборов сорбатов с более широко варьируемыми критическими температурами показывает [6, 20–22], что в действительности линейная корреляция с T_c не выполняется как для каучуков, так и для стеклообразных полимеров, а имеет место возрастание $\ln S$ пропорционально $(T_c)^2$. Теоретическая интерпретация этой закономерности была дана в работе [22]. Если измерения растворимости проводятся при разных температурах, как в настоящей работе, то $\ln S$ является линейной функцией отношения $(T_c/T)^2$ [20, 21]

$$\ln S = M + N \left(\frac{T_c}{T} \right)^2, \quad (10)$$

где M и N – эмпирические постоянные.

На рис. 3 эта корреляция показана для полимеров I и II. Видно, что указанная закономерность выполняется с высокой точностью. Представляет интерес сопоставить параметры уравнения (10) для различных полимеров. Это сделано в табл. 1. Как видно, независимо от химической структуры изученных полимеров (каучуков и стеклообразных полимеров, углеводородных, кремнийорганических и перфторированных материалов) углы наклона N зависимостей (10) совпадают, различается лишь уровень коэффициентов растворимости, определяемый параметром M : он наибольший для стеклообразного аморфного тефлона AF2400 и наименьший для частично кристаллического ПЭ. Совокупность полученных результатов свидетельствует об общем характере корреляции (10) для сорбции газов и паров в полимерах.

По температурным зависимостям удельных удерживаемых объемов и коэффициентов растворимости были найдены энталпии сорбции (табл. 2). Как оказалось, способ определения энталпии (уравнения (4) или (5)) мало влияет на получаемые значения. Введение поправок на неидеальность также слабо сказывается на величинах энталпий. Видно, что для всех углеводородов

Таблица 2. Энталпии сорбции *n*-алканов в полимерах I и II

Алкан	$-\Delta H_s$, кДж/моль	
	I	II
C ₃ H ₈	13.38 ± 1.73	20.51 ± 1.97
C ₄ H ₁₀	19.89 ± 2.58	22.48 ± 2.14
C ₅ H ₁₂	24.38 ± 3.11	26.08 ± 3.00
C ₆ H ₁₄	28.45 ± 3.82	30.29 ± 3.61
C ₇ H ₁₆	31.83 ± 4.90	34.55 ± 4.14

сорбция более экзотермична в случае полимера II. Это может свидетельствовать о большем сродстве с ним углеводородов.

Параметры Флори–Хаггинса и изотермы сорбции

О большем сродстве полимера I по сравнению с полимерами II свидетельствуют и значения параметров Флори–Хаггинса, приведенные в табл. 3. Так, в полимере I при низких температурах для легких углеводородов (C₃–C₄) значения параметра Флори–Хаггинса превышают 0.5 и снижаются с ростом температуры. Для *n*-алканов C₅–C₇ значения χ_{12} слабо зависят от температуры и близки к величине 0.5, характерной для θ-растворителей. В полимере II во всем изученном интервале температур и для всех *n*-алканов значения χ_{12} ниже, чем в полимере I и существенно меньше 0.5, т.е. все изученные *n*-алканы являются хорошими растворителями для данного полимера. При более низких температурах (<100°C) и особенно в поли-

мере I увеличение ММ сорбата приводит к снижению χ_{12} в обоих полимерах, т.е. высшие *n*-алканы являются лучшими растворителями. Данная ситуация менее очевидна при более высоких температурах.

Найденные параметры Флори–Хаггинса определяют изотермы сорбции *n*-алканов в изученных полимерах (рис. 4). При заданном давлении селективность сорбции высших углеводородов ($\alpha^S = S_1/S_2$) по отношению к метану возрастает. Например, при увеличении давления p/p^0 от 0.1 до 0.8 селективность сорбции для пары *n*-C₄H₁₀ и CH₄ в полимере I возрастает с 47 до 130, в полимере II – с 57 до 200.

Поскольку известно, что коэффициенты проницаемости P могут быть представлены как произведение

$$P = DS \quad (11)$$

(D – коэффициент диффузии, а S – коэффициент растворимости), в селективности газоразделения $\alpha = P_1/P_2$ могут быть выделены составляющие селективности диффузии $\alpha^D = D_1/D_2$ и сорбции α^S . Исследование проницаемости мембран на основе обоих полимеров показало [10], что при атмосферном давлении идеальные селективности, т.е. отношения $P(C_4H_{10})/P(CH_4)$, для пары бутан–метан составляют ~36 и 27 для полимеров I и II соответственно. Для этой пары величина α^D меньше единицы во всех полимерах [23, 24]. Полученные значения α^S существенно больше приведенных выше значений α . Это свидетельствует о том, что селективность газоразделения этими полимерами должна определяться селективностью сорбции.

Таблица 3. Значения параметра Флори–Хаггинса *n*-алканов в полимерах I и II в зависимости от температуры

T, °C	Значения χ_{12}				
	пропан	<i>n</i> -бутан	<i>n</i> -пентан	<i>n</i> -гексан	<i>n</i> -гептан
40	0.65/0.23	0.58/0.17	0.54/0.07	0.49/–0.02	–/–0.15
80	0.55/0.28	0.62/0.05	0.63/0.06	0.63/0.01	0.56/–0.04
100	0.22/–	0.49/0.27	0.54/0.10	0.52/0.08	0.49/0.04
120	0.33/–	0.43/0.05	0.45/0.06	0.45/0.03	0.42/0.01

Примечание. В числителе – для полимера I, в знаменателе – для полимера II.

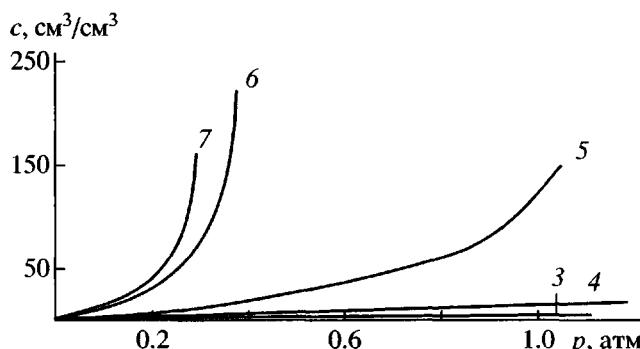


Рис. 4. Расчетные изотермы сорбции n -алканов C_n в полимере I при 40°C . Номера кривых соответствуют значениям n ; c – концентрация сорбата.

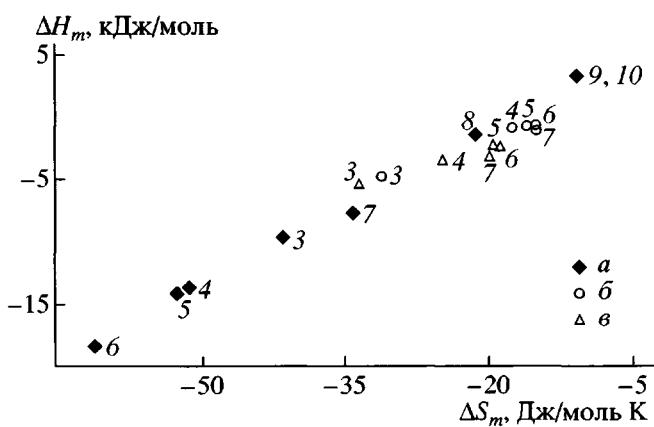


Рис. 5. Корреляция ΔH_m – ΔS_m для n -алканов C_n в поливинилtrimетилсилане (а) и в полимерах I (б) и II (в). Номера точек соответствуют значениям n .

Избыточные термодинамические функции смешения

По температурной зависимости коэффициентов активности были подсчитаны избыточные энタルпии ΔH_m и энтропии ΔS_m смешения. Ранее было показано [6, 25], что для стеклообразных полимеров (например, поливинилtrimетилсилана) эти величины для разных сорбатов варьируются в широких пределах и коррелируют между собой, причем $\Delta H_m < 0$. Выше температур стеклования значения избыточных потенциалов смешения для различных сорбатов лежат в узких пределах, т.е. не зависят от природы сорбата, а ΔH_m близки к нулю. На рис. 5 такая корреляция показана для изученных в данной работе кремнийорганических каучуков и поливинилtrimетилсилана. Избыточные энталпии и энтропии смешения в полимерах I и II лежат в узкой по сравнению со стеклообразными полимерами области. Величины ΔH_m малы и отрицательны, что в принципе могло

бы указывать на несколько большую энергию взаимодействия сорбат–полимер по отношению к энергии взаимодействия сорбат–сорбат. Следует, однако, иметь в виду, что для термонейтральных процессов смешения (т.е. при малых ΔH_m) на знак этой величины могут влиять температурные зависимости параметров, входящих в поправки в формулах (3), (7). Таким образом, величины ΔH_m и ΔS_m типичны для процессов растворения в каучуках, а в соответствии с представлениями, детально обсужденными в работе [25], они характеризуют образование растворов замещения, что находится в соответствии с моделью Флори.

Применение метода UNIFAC

Физико-химические характеристики, экспериментально полученные в данной работе, могут быть также оценены с помощью различных численных методов, в частности метода UNIFAC [26]. Согласно этому методу, коэффициенты активности компонента i (γ_i) в многокомпонентной смеси представляются как сумма комбинаторного и остаточного членов соответственно

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r, \quad (12)$$

где

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (13)$$

и

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_i^{(k)} (\ln \Gamma_k - \ln \bar{\Gamma}_k^{(i)}) \quad (14)$$

все группы

В этих выражениях x_i , θ_i , и ϕ_i^* представляют собой мольные доли, доли поверхности взаимодействующих частиц и доли сегментов (аналогичные объемным долям) компонентов i соответственно, а l_i определяются выражением

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (15)$$

(r_i и q_i являются параметрами индивидуальных компонентов, характеризующими ван-дер-ваальсов объем и поверхность молекул, а z – константа). В нашем случае константа z была принята равной 10. Величина $v_i^{(k)}$ является целочисленным параметром, определяющим число групп типа k в молекуле типа i . Входящие в выражения для остаточного (некомбинаторного) члена величины Γ_k

и $\Gamma_k^{(i)}$ представляют собой некомбинаторные коэффициенты активности и удельные коэффициенты активности группы k в модельном растворе, содержащем только молекулы типа i . Величины Γ_k определены как

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{mn}} \right] \quad (16)$$

Здесь Q_k – групповой параметр поверхности и Ψ_{mn} – параметр, характеризующий взаимодействие различных групп. Параметр $\Gamma_k^{(i)}$ определяется по уравнениям, аналогичным (16). Значения Q_k и Ψ_{mn} табулированы [26–29]. Отметим также, что здесь и далее сохраняются обычные для метода UNIFAC обозначения для коэффициентов активности – γ_i , которые в данном случае идентичны оцениваемым методом ОГХ величинам $(a_1/\omega_1)^\infty$.

Использовали два метода расчета термодинамических параметров – описанную выше классическую версию UNIFAC и модифицированную схему [27].

В модифицированной схеме для входящего в расчетные формулы параметра r введено следующее определение для n -мерной молекулярной цепочки $r(n)$

$$r(n) = 0.6583nr(1) \quad (17)$$

($r(1)$ – мольный объем мономера). В этом случае комбинаторный член в выражении для коэффициента активности задается уравнением

$$\begin{aligned} \ln \gamma^c &= \ln \left(\frac{\varphi_i^{*'}}{x_i} \right) + 1 - \frac{\varphi_i^{*'}}{x_i} - \\ &- \left(\frac{zq_i}{2} \right) \left[\ln \left(\frac{\varphi_i^*}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\varphi_i^*}{\theta_i} \right], \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$\varphi_1^{*'} = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 [0.6583nr(1)]} \quad (19)$$

$$\varphi_2^{*'} = \frac{x_2 [0.6583nr(1)]}{x_1 r_1 + x_2 [0.6583nr(1)]} \quad (20)$$

$$\varphi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 [nr(1)]} \quad (21)$$

$$\varphi_2^* = \frac{x_2 [nr(1)]}{x_1 r_1 + x_2 [nr(1)]} \quad (22)$$

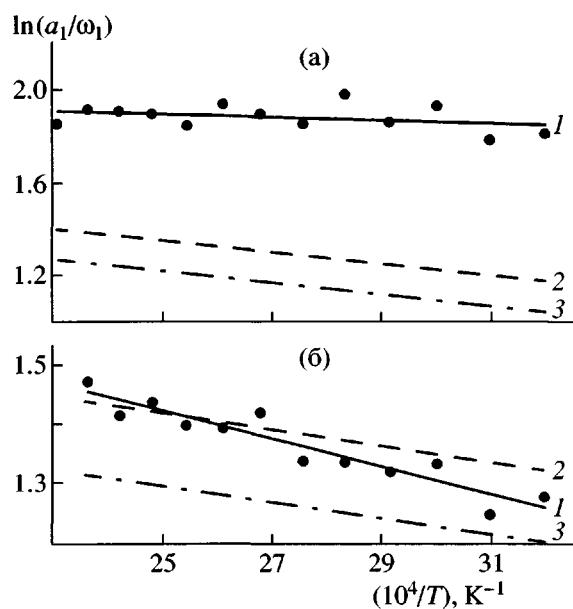


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов активности *n*-гексана в полимерах I (а) и II (б): 1 – эксперимент; 2, 3 – модифицированный (2) и традиционный (3) методы UNIFAC.

Для изученных полимеров и сорбатов в рамках обоих вариантов метода UNIFAC были вычислены коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры их температурных зависимостей. Все найденные расчетные величины были сопоставлены с экспериментальными данными (рис. 6). Для полимера I расчетные значения коэффициентов активности в обоих вариантах расчета по методу UNIFAC дают значения меньше, чем экспериментальные. Расхождения в случае модифицированной версии не превышают 30%. В ряду *n*-алканов отклонения расчетных и экспериментальных значений уменьшаются. Следует отметить, что недавнее исследование [30] сорбции *n*-пентана и *n*-гексана в ПИБ показало, что экспериментальные значения коэффициентов активности также на ~30% выше расчетных, найденных при использовании той же модифицированной модели.

Различия экспериментальных и расчетных коэффициентов активности существенно меньше в случае полимера II. Особенно хорошее согласие наблюдается для модифицированной версии UNIFAC для всех сорбатов, кроме пропана. Следует отметить, что погрешность измерения удельных удерживаемых объемов пропана максимальна, что отразилось также в разбросе точек на температурных зависимостях V_g и $(a_1/\omega_1)^\infty$. Можно предполагать, что вклад атома Si, для которого UNIFAC содержит параметры, определенные с

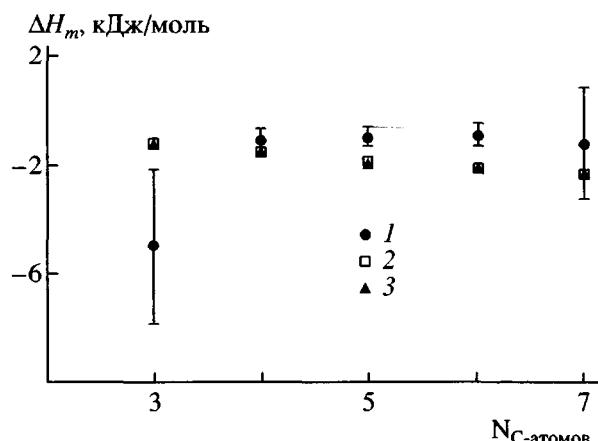


Рис. 7. Сравнение избыточных энталпий смешения экспериментальных (1) и вычисленных с помощью модифицированного (2) и традиционного (3) методов UNIFAC в полимере I.

большой погрешностью, чем для углерода, гораздо выше в случае полимера I. Свойства полимера II ближе к свойствам полиолефинов, для которых предсказания дают лучшие результаты.

Расчеты методом UNIFAC позволяют также оценить избыточные энталпии смешения и сопоставить их с экспериментальными величинами. Так как параметры температурной зависимости некомбинаторных членов совпадают для UNIFAC в классической и модифицированной версиях, значения ΔH_m для них также совпадают. Экспериментальные и расчетные величины ΔH_m для полимера I и разных сорбатов показаны на рис. 7. Аналогичная зависимость наблюдается для полимера II. Как расчетные, так и экспериментальные значения ΔH_m , найденные по температурной зависимости коэффициентов активности, свидетельствуют о небольшой экзотермичности процесса смешения ($\Delta H_m < 0$). Эти результаты, как и некоторые литературные данные для ПИБ [31], показывают, что атермический или слабо эндотермический характер смешения сорбатов с каучуками, иногда постулируемый в литературе [1], реализуется не во всех случаях: в зависимости от величины межмолекулярного взаимодействия сорбат-полимер и полимер-полимер смешение в каучуках может быть и слабо экзотермическим.

Авторы благодарят проф. Е.М. Антипова за рентгеноструктурный анализ полидиметилсилприметилена в хроматографической колонке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braun J.-M., Guillet J.E. // *Adv. Polym. Sci.* 1976. V. 21. P. 107.
2. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.
3. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
4. Prigogine I., Mathot A., Bellemans A. *The Molecular Theory of Solutions*. Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1957.
5. Yampolskii Yu.P., Kaliuzhnyi N.E., Dugarjan S.G. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 3. P. 846.
6. Ямпольский Ю.П., Березкин В.Г., Попова Т.П., Кориков А.П., Freeman B.D., Bondar V.I., Merkel T.C. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1023.
7. Baker R.W., Wijmans J.G. // *Polymeric Gas Separation Membranes* / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 353.
8. Freeman B.D., Pinna I. // *Trends in Polym. Sci.* 1997. V. 5. № 2. P. 167.
9. Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Бабич Э.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 470.
10. Finkelstein E.S., Ushakov N.V., Krasheninnikov E.G., Yampolskii Yu.P. // *Abstrs 33 Organosilicon Symposium*. Saginaw, Michigan, USA. 2000.
11. Yampolskii Yu., Pavlova A., Ushakov N., Finkelstein E. // *Makromol. Rapid Commun.* 1994. V. 15. № 6. P. 917.
12. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1976.
13. Kawakami M., Kagawa S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978. V. 51. № 1. P. 75.
14. PDTTool. База данных по физическим свойствам полимеров. Тверской гос. ун-т, 1998.
15. Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E. // *Macromolecules*. 1971. V. 4. № 3. P. 356.
16. Petropoulos J.H. // *Polymeric Gas Separation Membranes* / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 17.
17. Orwoll R.A. // *Rubber. Chem. Technol.* 1977. V. 50. № 3. P. 451.
18. Калюжный Н.Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1987.
19. Michaels A.S., Bixler H.I. // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 50. № 154. P. 393.
20. Stern S.A., Mullaupt J.T., Gareis P.J. // *AIChE J.* 1969. V. 15. № 1. P. 64.
21. Suwandi M.S., Stern S.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1973. V. 11. № 4. P. 663.
22. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.
23. Тепляков В.В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 6. С. 693.

24. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
25. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г. // Хроматография и термодинамика. Определение физико-химических параметров. Варшава: Ин-т физ. химии Польской Академии наук, 1986. С. 185.
26. Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P. Vapor – Liquid Equilibria Using UNIFAC. Amsterdam: Elsevier, 1977.
27. Zhong C., Sato Y., Masuoka H., Chen X. // Fluid Phase Equil. 1996. V. 123. № 1. P. 97.
28. Oishi T., Prausnitz J.M. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1978. V. 17. № 3. P. 333.
29. Hansen H.K., Rasmussen P., Fredenslund A., Schiller M., Gmehling J. // Ind. Eng. Chem. 1991. V. 30. № 10. P. 2352.
30. Pappa G.D., Voutsas E.C., Tassios D.P. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. № 12. P. 4975.
31. Hammers W.E., De Ligny C.L. // Recueil. 1971. V. 90. № 4. P. 912.

Thermodynamic Parameters of Hydrocarbon Sorption by Poly(silmethylenes)

S. A. Solov'ev*, Yu. P. Yampolskii*, I. G. Economou**, N. V. Ushakov*, and E. Sh. Finkel'shtein*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**National Research Center for Physical Sciences "Demokritos," Institute of Physical Chemistry,
Aghia Paraskevi Attikis, GR-15310

Abstract—The sorption of C₃–C₇ n-alkanes in two silicon-containing polymers: poly(dimethylsilmethylene) and poly(dimethylsiltrimethylene), was studied in the 25–150°C range by the method of inverse gas chromatography. For poly(dimethylsiltrimethylene), a partially crystalline polymer, the solubility coefficients S were greater compared to poly(dimethylsilmethylene). Based on the temperature dependences of the specific retention volumes, the enthalpies of sorption ΔH_s and the enthalpy of mixing ΔH_m of hydrocarbons in both polymers were determined. It was discovered that, for poly(dimethylsiltrimethylene), the Flory–Huggins parameters are lower than those in the case of poly(dimethylsilmethylene). It was shown that there is a correlation between the solubility coefficients and the $(T_c/T)^2$ parameter. It was found that a modified UNIFAC method is applicable to the sorption of hydrocarbons in poly(dimethylsilmethylene) and poly(dimethylsiltrimethylene).