

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Пароникян Р. Г., Нораян А. С.—Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Химия физиологически активных соединений», Черноголовка, 1989, с. 193.
2. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Нораян А. С., Пароникян Р. Г.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 12, с. 766.
3. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Лидогман С. В., Алексанян М. С., Каралетян А. А., Нораян А. С., Стручков Ю. Т.—ХГС, 1989, № 8, с. 1137.
4. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Григорян Г. Х., Нораян А. С.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 8, с. 505.
5. Пожарский А. Ф.—Теоретические основы химии гетероциклов. М., Химия, 1985, с. 158.
6. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Променников В. К., Рединовская Л. А.—ЖОрХ, 1984, т. 20, № 11, с. 2432.
7. Sealyard E. A., Brown W. C., Goodall J. S.—J. Pharmacol. exp. Ther., 1952, V. 106, p. 319.

Химический журнал, Армения, т. 46, № 1—2, стр. 90—95 (1993 г.)

ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 547.222:677.017.625:62—278

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ХЛОРМЕТАНОВ В ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ И ЕГО СОПОЛИМЕРАХ

Р. М. ОВСЕПЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 VI 1991

Исследована сорбция хлорметанов в полихлоропрене и его сополимерах с метилметакрилатом и метакриловой кислотой. Установлено, что введение в макроцепь акриловых мономеров приводит к избирательному возрастанию коэффициентов растворимости хлороформа и метилхлорида. Предполагается, что водородсодержащие хлорметаны образуют водородные связи со сложнэфирными и карбоксильными группами сополимеров хлоропрена.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 13.

В работах [1, 2], посвященных исследованию проницаемости некоторых газов и хлорорганических соединений в полимерных пленках хлоропрена (ХП) и его сополимеров, отмечалась роль термодинамического фактора в массопереносе указанных соединений. В настоящей работе для более детального изучения термодинамики сорбции рассматриваются термодинамические параметры (сорбция, энтальпия и энтропия смешения, коэффициент активности) с привлечением методики обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [3—9] на границе раздела полимер—сорбент.

Полихлоропрен (ПХП) и его сополимеры, содержащие 10—15% метилметакрилата (ММА) и 1—8% метакриловой кислоты (МАК), получали методом эмульсионной полимеризации по методике, описанной в работе [10]. Реакцию проводили до полного превращения сомономеров в полимер (согласно хроматографическим исследованиям

содержание незаполимеризованных мономеров ($< 0,05\%$). Измерение удельного удерживаемого объема — V_R проводили на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности.

Важным методическим моментом проведенных исследований является нанесение полимера на твердый носитель и приготовление колонок. С этой целью латекс полимера разбавлялся дистиллированной водой до $< 5\%$ и вводилось рассчитанное количество носителя. Нанесение полимера проводили в роторном испарителе при пониженных давлениях (25—100 мм рт. ст.). Далее носитель с полимером высушивали на воздухе, затем в вакуумном шкафу при 60—80° до постоянного веса. Количество полимера на носителе определяли весовым методом по расчетам. Носитель с полимерной фазой засыпали в колонки из нержавеющей стали длиной 0,5—2,0 м и внутренним диаметром 3 мм. В качестве носителя был избран смачиваемый водой носитель «Хроматон W». Ошибки определения по методу ОГХ параметров термодинамического взаимодействия составляют $< 3\%$.

В предварительных опытах было показано, что эффекты удерживания на границах раздела газ—полимер, твердый носитель—полимер, газ—твердый носитель пренебрежимо малы по сравнению с удерживанием по механизму объемной сорбции. Был определен диапазон проб сорбата, отвечающий области бесконечного разбавления (начальным участкам изотермы сорбции), а также скоростей газа—носителя F_c , обеспечивающих независимость V_R от величины F_c (т. е. равновесный характер хроматограмм и отсутствие диффузионных ограничений).

С помощью измеренных в хроматографических экспериментах удельных удерживаемых объемов были определены коэффициенты растворимости хлорметанов σ :

$$\sigma = \frac{V_R}{V_0} \rho \exp \left[\frac{R_2}{RT} B_{11} - V_1 \right] \cdot J_3^A,$$

где V_R [11] — удельно удерживаемый объем, B_{11} [12] — второй вириальный коэффициент, V_1 [13] — молярный объем сорбата, ρ — плотность полимера, J_3^A [9] — фактор, учитывающий градиент давления. На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости значений $\lg \sigma$ хлорметанов в ПХП и сополимере ХП с ММА. Как видно из рис. 1, значения коэффициентов растворимости в ПХП возрастают в ряду CH_2Cl_2 — CHCl_3 — CCl_4 , т. е. выполняется корреляция с температурами кипения. Качественно иные закономерности наблюдаются при переходе к сополимерам ХП (рис. 2). Введение в макроцепь звеньев ММА 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 $\sigma \sim T_{\text{квп}}$, характерные для систем, где имеют место чисто ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Различия значений σ особенно велики для сополимеров П(ХП—ММА). Для тройных сополимеров неравенство $\sigma_{\text{CHCl}_3} > \sigma_{\text{CCl}_4}$ также выполняется (табл. 1).

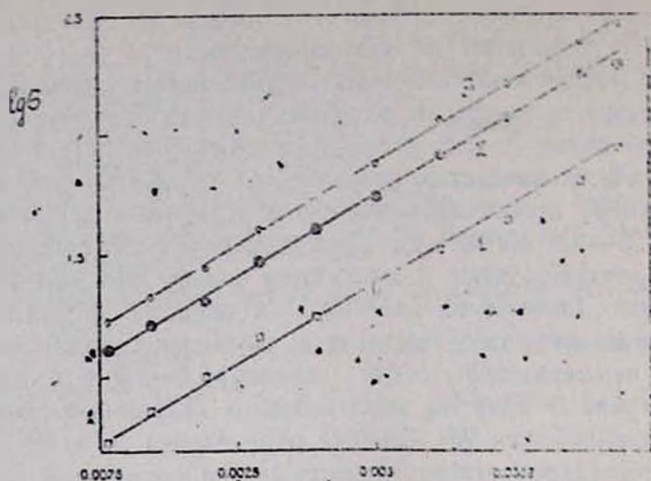


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов растворимости $\lg \sigma$ (σ см³/см³·атм) для 1 — CH_2Cl_2 , 2 — CHCl_3 , 3 — CCl_4 в полихлоропрене.

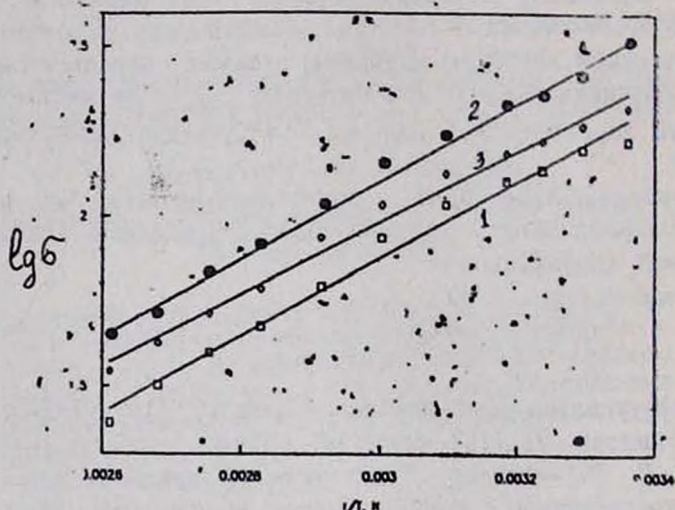


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов растворимости $\lg \sigma$ (σ см³/см³·атм) для 1 — CH_2Cl_2 , 2 — CHCl_3 , 3 — CCl_4 в двойном сополимере хлоропрена с метилметакрилатом (85:15).

Анализ влияния строения полимера на коэффициенты растворимости хлорметанов рассмотрен в табл. 1. В изученном ряду полимеров качественно различно поведение неполярного сорбента CCl_4 , полярных, способных к образованию водородных связей, CH_2Cl_2 и CHCl_3 . Коэффициенты растворимости CCl_4 изменяются незначительно при введении в полибутадиеновую цепь атомов хлора (переход от ПБ к ПХП), а также при появлении в макроцепи сложноэфирных 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 сорбентов,

тов, то переход к сополимерам с акриловыми мономерами приводит к существенному увеличению значений σ . Сделанный вывод справедлив для всего изученного интервала температур.

Теплоты сорбции хлорметанов в ПХП и его сополимерах и ПБ лежат в пределах от $-25,8$ до $30,0$ кДж/моль. В ПХП и его сополимерах наблюдающиеся наибольшие по абсолютной величине значения ΔH_s характерны для сорбции хлороформа.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии D (см²/сек) хлорметанов

Полимер	CH ₂ Cl ₂		CHCl ₃		CCl ₄	
	313 К	373 К	303 К	373 К	313 К	373 К
Полибутадиен	65	7,3	175	16,4	243	21,5
ПХП	79	10,4	185	20,9	245	26,4
П(ХП-ММА) 85:15	153	31,7	209	51,5	185	42,3
П(ХП-ММА-МАК) 83,7:14,8:1,5	136	15,8	233	31,7	248	30,4
П(ХП-ММА-МАК) 78,2:13,8:8,0	116	13,6	230	26,4	225	28,0

Теплота и энтропия сорбции могут быть представлены как сумма двух вкладов: теплоты и энтропии конденсации (ΔH_c , ΔS_c), характеризующих только сорбат, и механизм сорбции избыточных функций смещения ΔH_m и ΔS_m . Чтобы рассмотреть, как влияет на механизм и параметры сорбции природа сорбата и полимера, были вычислены коэффициенты активности при бесконечном разбавлении $(a_1/\pi_1)^\infty$. Избыточные энтальпия (ΔH_m) и энтропия (ΔS_m) смещения являются параметрами температурной зависимости $(a_1/\pi_1)^\infty$:

$$\Delta H_m = R \cdot \partial [\ln (a_1/\pi_1)^\infty] / \partial [1/T],$$

$$\Delta S_m = [\Delta H_m - RT \ln (a_1/\pi_1)^\infty] / T.$$

Сопоставим полученные величины (табл. 2) 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, в ПХП и его сополимерах значения ΔH_m , как и для других каучуков, малы по абсолютной величине и положительны, что свидетельствует о преодолении сил когезии при сорбции в каучуках.

Минимальные значения ΔH_m наблюдаются для сорбции в ПБ, причем ΔH_m почти не зависит 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 тем выше, чем больше молярный объем сорбата. Наибольшие величины ΔH_m наблюдаются для сополимеров ХП с акриловыми мономерами, что, по-видимому, связано с возрастанием работы, необходимой для раздвижения цепей в этих полимерах.

Тот факт, что наблюдаемые для CH_2Cl_2 и CHCl_3 величины ΔH_m на 2—3 кДж/моль ниже, чем для CCl_4 , вероятно, может быть объяснен тем, 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 молекул, имеющих, кроме того, меньшие размеры.

Таблица 1
Избыточные энтальпии и энтропии смешения хлорметанов ΔH_m (кДж/моль) и ΔS_m (Дж/моль·К)

Полимер	CH_2Cl_2		CHCl_3		CCl_4	
	ΔH_m	$-\Delta S_m$	ΔH_m	$-\Delta S_m$	ΔH_m	ΔS_m
Полибутадиен	0,10	12,70	0,06	12,31	0,08	14,70
ПХП	0,22	12,90	0,30	9,90	0,90	13,79
П(ХП—ММА) 85:15	1,63	9,35	1,47	5,04	4,61	8,05
П(ХП—ММА—МАК) 83,7:14,8:1,5	0,77	7,85	1,67	4,81	3,86	5,94
П(ХП—ММА—МАК) 78,2:13,8:8,0	1,30	7,22	0,20	10,20	3,75	3,54

Что касается природы взаимодействия CH_2Cl_2 и CHCl_3 со сложноэфирными и карбоксильными группами двойного и тройных сополимеров ХП, то она, по-видимому, обусловлена 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 имеет места. Данные метода ОГХ позволяют предположить, что в случае CH_2Cl_2 образуются более прочные водородные связи с сложноэфирными группировками сополимеров ХП—ММА и ХП—ММА—МАК.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ ՔԼՈՐՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ՍՈՐԲՑԱՅԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Մ. ՀԱՎՍԵՓՅԱՆ Ե Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ

Հետազոտված է քլորմեթանների սորբցիան պոլիքլորոպրենում և նրա համապոլիմերներում մեթիլմետակրիլատի և մեթակրիլաթթվի հետ: Հաստատված է, որ ալիլիլային մոնոմերների ներմուծումը մակրոշղթա բերում քլորոֆորմի և մեթիլենքլորիդի լուծման համարժեքների ընտրովի մեծացման: Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս հնթադրել, որ ջրածին պարունակող քլորմեթանները առաջացնում են ջրածնական կապ քլորոպրենի համապոլիմերների բարդ եթերային և կարբոքսիլ խմբերի հետ:

CHROMATOGRAPHIC STUDY OF CHLOROMETHANE SORPTION IN POLY (CHLOROPRENE) AND IN ITS COPOLYMERS

F. M. HOVSEPIAN and A. V. GUEVORKIAN

The results of the study of chloromethane sorption in poly(chloroprene) and in its copolymers with methyl methacrylate and methacrylic acid have been presented.

It has been shown that the introduction of acrylic monomer into a macrochain brings to a selective increase in chloroform and methylene chloride solubility coefficients.

The obtained data suggest that hydrogen containing chloromethanes form H-bond with ester and carboxyl groups of chloroprenecopolymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овсепян Р. М., Ямпольский Ю. П., Геворкян А. В.—ВМС, 1990, т. 32, А. № 1, с. 96.
2. Yampolski Yu., Ousepian R. — J. of Membrane Science, 1991, v. 55, p. 139.
3. Березкин В. Г.—Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., Наука, 1966, с. 107.
4. Gault T. C., Pateraser J. C., Holmes W. E. — Anal. Chem., 1965, v. 38, № 2, p. 241.
5. Purnell J. H. — Gas chromatography N. Y.: Wiley Ed., 1962, p. 197.
6. Braun J. M., Guille J. E. — Adv. Polym. Sci., 1976, v. 21, № 1, p. 167.
7. Bonner D. C. — Revs. Macromol. chem., 1975, v. C13, p. 263.
8. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.—Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, Наукова думка, 1976, 127 с.
9. Вигдергауэс М. С., Измайлов Р. И.—Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., Наука, 1970, 160 с.
10. Назарян Л. Н.—Синтез и разработка технологии получения новых хлоропренакрилатных сополимерных латексов и композиционных материалов на их основе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1986.
11. Ногаре С. Д., Джувет Р. С.—Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966, 509 с.
12. Kreglewsky A. — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 3, p. 604.
13. Рид Р., Шервуд Т.—Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971. 762 с.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 95—97 (1993 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.322.002.2

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОБМЕНА ГАЛОГЕНА В АЛЛИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

Д. С. ХАЧАТРЯН, Р. А. ФЕДОРОВА и Н. М. МОРЛЯН

Армянский институт прикладной химии «АРИАК», Ереван

Поступило 30 I 1991

Ранее нами было показано, что галогениды одно- и двуххлористой меди являются хорошими катализаторами замещения хлора в аллильных галогенидах при действии бромистоводородной кислоты [1—4].