

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО МОЛЬНОГО ОБЪЕМА ЭТИЛЕНА В ПЕРГАЛОИДИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© Ю. П. Соколов, А. П. Возняковский, С. А. Кулаченков, Г. А. Емельянов

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева,  
198035, г. Санкт-Петербург, Гапсальская ул., д. 1  
E-mail: ypsokolov@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2022 г.  
После доработки 25 декабря 2022 г.  
Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

*Предложена методика определения парциальных мольных объемов газообразных веществ в жидкостях и плотности полученных растворов при повышенном давлении методом газожидкостной хроматографии. Определены парциальный мольный объем этилена и плотность его растворов при 298 К в ряде пергалюидированных жидкостей при различных концентрациях этилена. Показано, что в интервале давлений 0–1.5 МПа зависимость мольного объема этилена от его мольной доли носит практически линейный характер. Поведение изученных систем этилен–пергалюидированный растворитель близко к поведению идеального раствора.*

Ключевые слова: этилен; парциальный мольный объем; пергалюидированный растворитель; газожидкостная хроматография

DOI: 10.31857/S0044461822110135; EDN: GSMOFI

Растворная полимеризация позволяет осуществлять направленный синтез эластомеров, создавать высокомолекулярные соединения с заданной структурой и свойствами. Однако ее успешное применение требует предварительной оценки многих физико-химических параметров. В частности, существенно важным является определение парциального мольного объема растворенного вещества и плотности растворов (среды проведения полимеризации). Последнее обстоятельство связано с тем, что эти значения необходимы при расчете технологических схем химических процессов и прогнозирования таких значимых величин, как заполнение реактора и соотношение компонентов в зоне реакции.

Как и всякая парциальная мольная величина, парциальный мольный объем компонента  $i$  раствора может быть рассчитан по формальному уравнению

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,i \neq j}, \quad (1)$$

где  $V$  — объем раствора,  $n_i$  — количество моль компонента  $i$  в растворе.

Однако на практике часто используют расчет значений парциального мольного объема на основе графического решения уравнения Гиббса–Дюгема.\* При нормальных условиях расчет парциального мольного объема компонентов раствора, как правило, не вызывает трудностей. В этом случае можно непосредственно определить изменение объема раствора и пренебречь влиянием давления на растворимость изучаемого вещества. То же самое можно отнести и к измерению плотности растворов. В научной литературе приведено значительное количество данных по измерению парциального мольного объема различных веществ при нормальных условиях [1, 2].

Однако многие технологические процессы, протекающие с участием газообразных веществ, например

\* Салем Р. Р. Физическая химия. Термодинамика. М.: Физматлит, 2004. С. 101.

полимеризация, гидрирование непредельных соединений и т. д., проводят при повышенном давлении. В этом случае определение парциального мольного объема, плотности растворов и других физико-химических и термодинамических характеристик, необходимых для описания процесса, наталкивается на существенные технические сложности, так как требует использования нестандартного специального оборудования [3–5]. Таким образом, задача по созданию методики определения парциального мольного объема газообразных веществ в жидких средах и плотностей растворов при повышенных давлениях с использованием доступного оборудования имеет не только научное, но и практическое значение.

В последние годы ФГУП «НИИСК» проводит исследования по синтезу новых фторсодержащих сополимеров с уникальными комплексами свойств. Одним из направлений является разработка сополимеров этилена с перфторированными мономерами. Эти сополимеры имеют не только очень высокую стойкость к воздействию нуклеофильных агентов, но и максимальную радиационную стойкость [6, 7]. В связи с этим весьма актуальной становится задача по определению физико-химических параметров растворимости этилена в пергалюидированных соединениях при повышенном давлении.

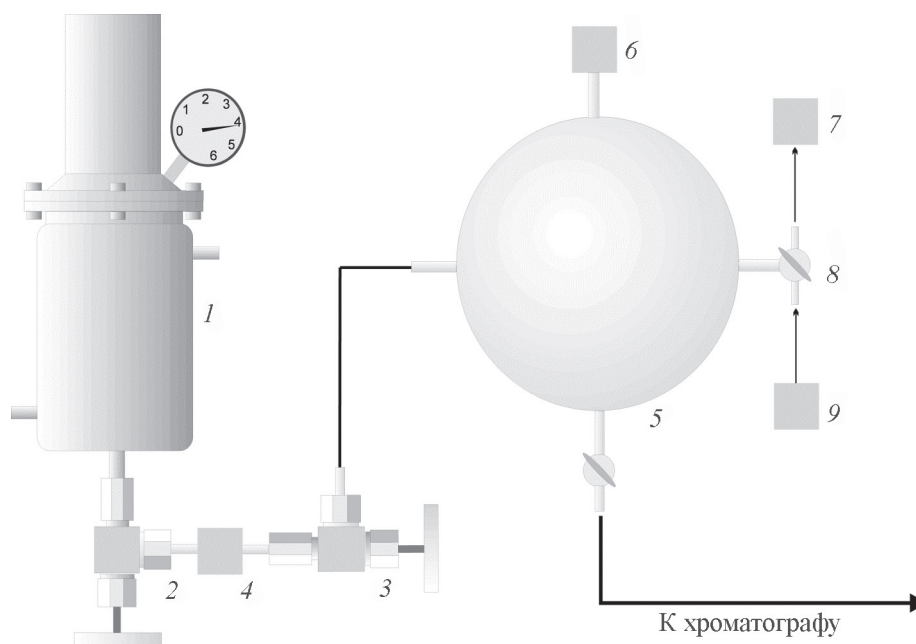
Цель исследования — разработка методики определения парциального мольного объема газов в

жидких средах при повышенном давлении с использованием доступного оборудования и определение зависимости парциального мольного объема этилена, мольного объема и плотности его растворов в среде пергалюидированных жидкостей: 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана (хладон-113), смеси димеров гексафторпропена (ФОЛ-62) и сжиженном гексафторпропене — от состава раствора при 298 К в интервале давлений 0–1.5 МПа.

### Экспериментальная часть

В работе использовали установку (см. рисунок), состоящую из термостатируемого автоклава из нержавеющей стали емкостью 300 см<sup>3</sup>, оборудованного мешалкой с бессальниковым приводом и образцовым манометром 1, и стеклянной емкости для испарения пробы 5 объемом 1000 см<sup>3</sup>, оборудованной трехходовым краном 8, подключенным к вакуумному насосу 7 и источнику газа-носителя 9, и мановакуумметром 6. Между сливным штуцером автоклава и емкостью для испарения был присоединен термостатируемый калиброванный объем 4 емкостью 0.7 см<sup>3</sup> между двумя игольчатыми вентилями 2 и 3.

В предварительно вакуумированный автоклав помещали 100–150 см<sup>3</sup> исследуемого растворителя, термостатировали автоклав и добавляли в него этилен до необходимого давления. После установ-



Установка для определения парциального мольного объема.

1 — автоклав с мешалкой, рубашкой для термостатирования и образцовым манометром; 2, 3 — игольчатые вентили; 4 — термостатируемый калиброванный объем; 5 — емкость для испарения пробы; 6 — датчик давления; 7 — вакуумный насос; 8 — трехходовой кран; 9 — источник газа-носителя.

ления равновесия в автоклаве калиброванный объемом 3–4 раза промывали газожидкостной смесью из автоклава, вакуумировали емкость для испарения пробы и впрыскивали в нее пробу из калиброванного объема. После полного испарения пробы в емкость через трехходовой кран подавали газ-носитель (гелий) до избыточного давления 10 кПа и анализировали получившуюся смесь методом газожидкостной хроматографии.

Для работы был использован хроматограф ЛХМ-8МД (Московский опытный завод «Хроматограф»), оборудованный детектором по теплопроводности. Газ-носитель — гелий, скорость потока газа-носителя 25 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>. Температура термостата колонок 65°C, детектора — 150°C. Колонка: длина 1 м, диаметр 3 мм. Сорбент Полисорб-1 (Харьковский завод химреактивов, фракция 0.25–0.5 мм). Измерение площади пиков производили с помощью программно-аппаратного комплекса «Мультихром» на основе 24-разрядного АЦП Е-24/2D (ОАО «Амперсенд»).

В процессе работы были использованы следующие реагенты: гексафторпропен (ч., ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»), этилен (ч., ОАО «Нижнекамскнефтехим»), ФОЛ-62 [смесь перфтор-(4-метилпентена-2) и перфтор-(2-метилпентена-2), ч., АО «ГалоПолимер Пермь»], хладон-113 (1,2,2-трифтортрихлорэтан, ч., ООО «ВитаХим Пермь»).

Для расчета парциального мольного объема была использована методика, позволяющая рассчитать значения парциального мольного объема как растворенного вещества, так и растворителя.\*

### Обсуждение результатов

При изучении процессов растворения, протекающих при повышенном давлении, в используемой установке определяли изменение количества моль растворителя и растворенного вещества в постоянном объеме  $V_0$ . При этом выражение для определения мольного объема примет вид

$$V_m = \frac{V_0}{n'_1 + n'_2}, \quad (2)$$

где  $n'_1$  и  $n'_2$  — количества моль растворителя и растворенного вещества, содержащихся в  $V_0$ .

Величины  $n'_1$  и  $n'_2$  определяли из исправленных площадей соответствующих хроматографических пиков. Для калибровки была использована исправ-

ленная площадь пика чистого растворителя  $S_1^0$ . Поскольку исправленная площадь пика пропорциональна количеству моль вещества,

$$S_i = k_i^{\text{mol}} S_i' = \gamma n_i', \quad (3)$$

где  $S_i'$  — неисправленная площадь пика компонента  $i$  ( $i = 1, 2$ ),  $k_i^{\text{mol}}$  — мольный поправочный коэффициент для компонента  $i$ ,  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности.

Соответственно для чистого растворителя

$$S_i^0 = \gamma n_i, \quad (4)$$

$$V_0 = n_1 v_1, \quad (5)$$

где  $v_1$  — мольный объем растворителя (для индивидуального растворителя  $n_1$  и  $n'_1$  тождественны). Мольные объемы хладона-113 и гексафторпропена при 298 К, рассчитанные на основе литературных данных,\*\* равны соответственно 0.117 и 0.110 дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>. Мольный объем ФОЛ-62 при 298 К составляет 0.187 дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Поскольку исправленные площади хроматографических пиков пропорциональны количеству моль веществ в исследуемых смесях, а объем смеси постоянный, с помощью несложных преобразований можно выразить мольный объем раствора как

$$V_m = v_1 \frac{S_1^0}{S_1 + S_2}, \quad (6)$$

а плотность раствора как

$$d = d_1 \frac{(M_1 S_1 + M_2 S_2)}{M_1 S_1^0}, \quad (7)$$

где  $d_1$  — плотность растворителя (плотность хладона-113 при 298 К составляет 1.575, гексафторпропена — 1.338 кг·дм<sup>-3</sup>, ФОЛ-62 — 1.604 кг·дм<sup>-3</sup>),  $M_1$  и  $M_2$  — соответственно молекулярные массы растворителя и растворенного вещества.

Зависимость мольного объема раствора от  $x_2$  для этилена в исследованном диапазоне концентраций (табл. 1) носит практически линейный характер (табл. 2). Такой вид зависимости парциального мольного объема от состава раствора свидетельствует о том, что поведение исследованных систем этилен-растворитель приближается к поведению идеального раствора. Параметр  $B$  линейной зависимости  $V_m = Ax_2 + B$  имеет смысл парциального мольного

\* Салем Р. Р. Физическая химия. Термодинамика. М.: Физматлит, 2004. С. 101.

\*\* Максимов Б. Н., Барабанов В. Г., Серушкин И. Л. Промышленные фторорганические продукты. Справочник. СПб: Химия, 1996. С. 120, 297.

Таблица 1

Зависимость физико-химических параметров растворимости этилена от его мольной доли при 298 К

Растворитель	Давление, МПа	Мольная доля этилена $x_2$	Мольный объем $V_m$ , дм <sup>3</sup>	Парциальный мольный объем $\bar{v}_2$ , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	Плотность раствора $d$ , кг·дм <sup>-3</sup>
ФОЛ-62	0.01	0	0.187	—	1.604
	0.20	0.069	0.176	0.069	1.591
	0.31	0.188	0.164	0.069	1.512
	0.51	0.312	0.149	0.069	1.436
Хладон-113	0.03	0	0.117	—	1.575
	0.20	0.135	0.110	0.061	1.486
	0.31	0.171	0.109	0.061	1.455
	0.51	0.270	0.102	0.061	1.399
	0.71	0.288	0.101	0.061	1.375
Гексафторпропен	0.64	0	0.110	—	1.338
	0.87	0.046	0.107	0.051	1.323
	1.03	0.083	0.106	0.051	1.295
	1.25	0.128	0.103	0.051	1.278
	1.54	0.193	0.098	0.051	1.263

Примечание. «—» — индивидуальный растворитель.

Таблица 2

Параметры линейной зависимости мольного объема  $V_m = Ax_2 + B$  растворов этилена в пергалонированных растворителях при 298 К от мольной доли этилена

Растворитель	$A$	$B$	Коэффициент корреляции
ФОЛ-62	$-0.117 \pm 0.005$	$0.186 \pm 0.001$	-0.998
Хладон-113	$-0.057 \pm 0.002$	$0.118 \pm 0.001$	-0.997
Гексафторпропен	$-0.059 \pm 0.004$	$0.110 \pm 0.001$	-0.991

объема растворителя ( $\bar{v}_1$ ). Расхождение между величинами, рассчитанными аналитическим и графическим способами, как правило, не превышает нескольких процентов, что является вполне приемлемым для большинства практических задач.

### Выводы

Поведение изученных систем этилен–ФОЛ-62, этилен–хладон-113 и этилен–гексафторпропен при 298 К в диапазоне давлений 0–1.54 МПа близко к поведению идеального раствора. При указанных условиях зависимость мольного объема этилена от его мольной доли носит практически линейный характер.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Ю. П. Соколов — разработка методики эксперимента, расчет параметров растворимости; А. П. Возняковский — физико-химическое обоснование расчетной методики; С. А. Кулаченков — проведение хроматографического анализа, обработка результатов хроматографического анализа; Г. А. Емельянов — подготовка хроматографических колонок, определение оптимального режима анализа.

### Информация об авторах

Соколов Юрий Петрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4038-1437>

Возняковский Александр Петрович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5979-3661>

Кулаченков Сергей Анатольевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9490-1368>

Емельянов Геннадий Анатольевич, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0099-2316>

### Список литературы

- [1] Marcus Y., Hefter G. Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. N 7. P. 3405–3452. <https://doi.org/10.1021/cr030047d>
- [2] Sakurai M. Partial molar volumes for 1,4-dioxane + water // *J. Chem. Eng. Data.* 1992. V. 37. N 4. P. 492–496. <https://doi.org/10.1021/je00008a027>
- [3] Kennan R. P., Pollack G. L. Pressure dependence of the solubility of nitrogen, argon, krypton, and xenon in water // *Chem. Phys.* 1990. V. 93. N 4. P. 2724–2735. <https://doi.org/10.1063/1.458911>
- [4] Deering C. E., Cairns E. C., McIsaac J. D., Read A. S., Marriott R. A. The partial molar volumes for water dissolved in high-pressure carbon dioxide from  $T = (318.28 \text{ to } 369.40) \text{ K}$  and pressures to  $p = 35 \text{ MPa}$  // *J. Chem. Thermodyn.* 2016. V. 93. P. 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.07.013>
- [5] Gaetani G. A., Asimow P. D., Stolper E. M. Determination of the partial molar volume of  $\text{SiO}_2$  in silicate liquids at elevated pressures and temperatures: A New experimental approach // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. N 14. P. 2499–2504. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00172-0)
- [6] Pat. US 4039595 (publ. 1977). Copolymers of ethylene and hexafluoropropene.
- [7] Pat. US 5650472 (publ. 1997). Fluorine-containing copolymer, process for preparing the same and fluorine-containing elastomer.