

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 11

УДК 678.01:53

КИНЕТИКА АБСОРБЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИМЕРАМИ

P. M. Васенин, И. В. Чернова

Кинетика абсорбции паров растворителей полимерами характеризуется рядом особенностей и не подчиняется простейшим диффузионным законам, обычно применяемым для количественного описания процесса. Это послужило основанием для термина «аномальная» или «нефиксская» сорбция. Как полагает большинство авторов [1—16], на кинетику абсорбции огромное влияние оказывают релаксационные процессы, возникающие при поглощении паров полимерами. Однако до сих пор физическая сущность этих «аномалий» остается не вполне ясной, поэтому нет методов их количественного описания. Имеются лишь качественные соображения [1, 17] о возможном изменении поверхностной концентрации и коэффициента диффузии во времени, а также влиянии напряжений на границе между набухшей и «сухой» частями образца полимера, как причинах указанных особенностей сорбции. Возможность изменения поверхностной концентрации в процессе абсорбции доказана экспериментально [18]. Предполагая экспоненциальную зависимость изменения поверхностной концентрации во времени, удалось рассчитать [4, 18] кинетические кривые сорбции, полукачественно совпадающие с опытными.

В данной работе представлены результаты изучения кинетики абсорбции ряда органических растворителей полизобутиленом, полипропиленом и полиамидом с целью определения границ применимости диффузионных и релаксационных представлений при анализе абсорбционных данных.

Исследована кинетика абсорбции и десорбции паров изопентана, гексена-2, *n*-гептана, *n*-октана и бензола полизобутиленом (ПИБ); *n*-и изопентана, *n*-гексана, *n*-гептана и *n*-октана полипропиленом (ПП) и этанола полиамидом (ПА) при 20°. Средневязкостный молекулярный вес ПИБ равен 10⁶. Изотактический ПП с молекулярным весом, равным 10⁵, имел в своем составе 13% атактической фракции ПА марки АК 60/40. Пленки ПИБ получали испарением бензинового раствора на ртутной поверхности, а пленки ПП и ПА — на стеклянной из растворов в ксиоле и муравьиной кислоте соответственно при 120 и 70°. Пленки толщиной 10⁻² см перед опытом обезгаживали в вакууме в течение суток. Метод измерений не отличался от ранее описанного [19].

Известно [1], что при чисто диффузионном механизме поглощения паров пленкой полимера толщиной *l* кинетика абсорбции и десорбции должна подчиняться уравнению

$$\frac{M}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}}, \quad (1)$$

где *M* — количество сорбированного вещества в данный момент времени *t*; *M*_∞ — то же, равновесное; *D* — коэффициент диффузии.

В сумме ряда обычно ограничиваются тремя-четырьмя членами; для большого времени — одним. Пока растворитель не проник к центру пленки, ее можно рассматривать как полубесконечное тело. Для этого случая количество вещества, поглощенного пленкой (с учетом двухстороннего проникновения), равно

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Таким образом, в начальные моменты времени количество поглощенных паров увеличивается пропорционально корню квадратному из времени. Поэтому в координатах $M/M_\infty - t^{1/2}$ получается прямая, исходящая

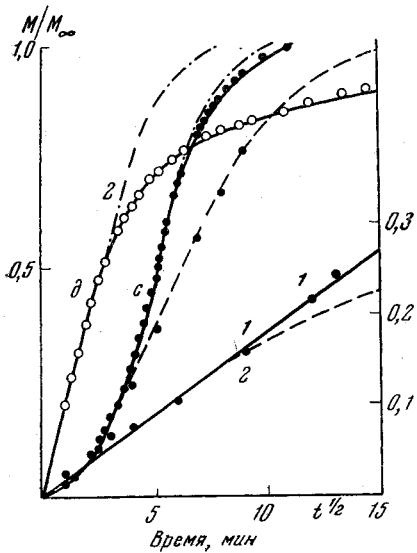


Рис. 1

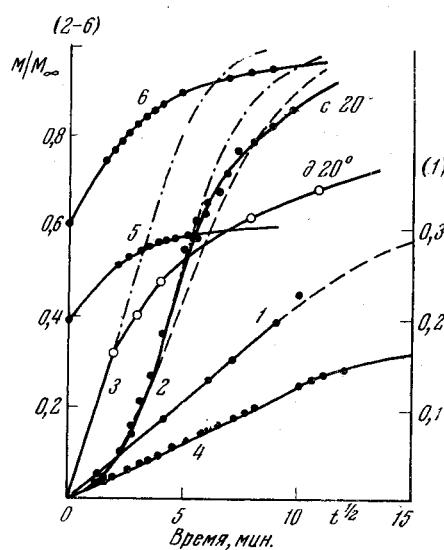


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика абсорбции — десорбции в системе ПИБ — *n*-гептан

На этом и последующих рисунках номера кривых обозначают: 1 — абсорбция в координатах $(M/M_\infty) - t$ для начального периода процесса, 2 — абсорбция и 3 — десорбция в координатах $(M/M_\infty) - t^{1/2}$. Штрихпунктирные кривые рассчитаны по уравнению (1) с соответствующим выбором начала координат для абсорбционных и десорбционных данных, пунктируемые кривые рассчитаны по уравнению (3)

Рис. 2. Кинетика абсорбции — десорбции в системе ПП — *n*-гептан

Интервал давлений 4 — 0—28, 5 — 18—25, 6 — 25—30 мм рт. ст.

из начала координат с угловым коэффициентом, определяемым толщиной пленки и величиной коэффициента диффузии. Часть полученных результатов представлена на рис. 1—4. На оси абсцисс рис. 1—4 отложено время для кривых 1 и корень квадратный из времени для остальных кривых.

Десорбционные кривые имеют линейный участок, соответствующий уравнению (2), однако его протяженность невелика. Это свидетельствует о значительной зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Чем меньше концентрация, тем меньше коэффициент диффузии и тем медленнее происходит десорбция растворителя из полимера. Если бы коэффициент диффузии не зависел от концентрации, десорбционные кривые имели бы вид, показанный на рис. 1, 3, 4 штрихпунктирными линиями.

В отличие от десорбции, скорость абсорбции минимальна в начальные моменты времени, достигает максимума по истечении 15—100 мин., в зависимости от природы полимера, и затем снова уменьшается. Кривая аб-

сорбции имеет характерную S-образную форму и пересекается с кривой десорбции. Сорбционное равновесие устанавливается гораздо быстрее, чем достигается полное удаление растворителя из полимера. Природа растворителя и полимера оказывает влияние не только на быстроту установления сорбционного равновесия, но и на равновесную концентрацию растворителя в полимере. В зависимости от режима получения пленки изменяется характер надмолекулярных образований [20], а это в свою

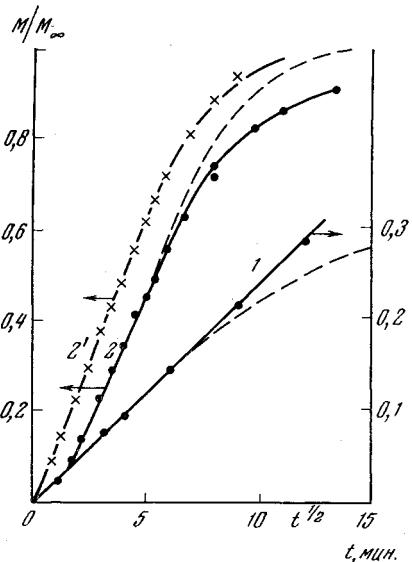


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика абсорбции в системе ПП — *n*-октан

2' — кривая сорбции пленки после первого цикла сорбция — десорбция

Рис. 4. Кинетика абсорбции — десорбции в системе ПА — этанол

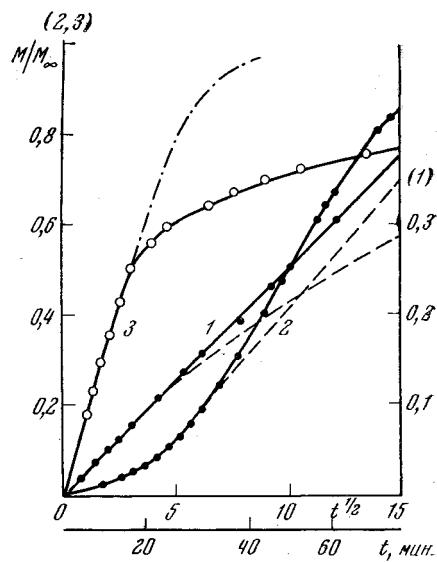


Рис. 4

очередь сказывается на кинетических параметрах процесса. Совпадение сорбционных кривых наблюдается лишь в том случае, если для опытов использованы образцы одной пленки. На рис. 3 кривая 2 построена по данным двух параллельных опытов. Все экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на одну кривую.

Если использовать для опыта образец пленки после цикла сорбция — десорбция, то в нем остается некоторое количество растворителя. Сорбция в такой пластифицированной системе подчиняется диффузионным законам. На рис. 3 кривая 2' рассчитана по уравнению (1), а точки — экспериментальные данные.

На рис. 2, 5 представлены данные интервальной сорбции *n*-гептана полизобутиленом и полипропиленом. Почти все кривые имеют слабо выраженную S-образную форму, причем для ПИБ отклонения от линейной зависимости выражены более заметно, чем для ПП. Изменение перепада давлений (рис. 5) влияет на общий характер сорбционных кривых, но равновесная величина сорбции зависит только от абсолютной величины давления насыщенного пара. В наших опытах, в отличие от данных других авторов [21], кинетические кривые сорбции паров эластомером (полизобутиленом) имеют S-образную форму, так же как и полимеры, находящиеся в стеклообразном и кристаллическом состояниях.

Процесс абсорбции складывается из ряда последовательно и одновременно идущих стадий: 1) транспорта молекул к поверхности полимера, 2) их адсорбции с последующим, 3) внедрения между полимерными цепями, что связано с изменением конформаций макромолекул и 4) диффу-

зии молекул растворителя в объем (массу) полимера. Скорость первой и второй стадий при абсорбции паров полимерами обычно настолько велика, что можно считать их равновесными процессами; градиент концентрации в газовой фазе отсутствует, а концентрация адсорбированных молекул на поверхности полимера равна равновесной величине. Таким образом, скорость абсорбции определяется либо скоростью изменения конформаций макромолекул, либо диффузией. Результаты измерений показывают, что в начальном периоде кинетики абсорбции, в отличие от десорбции, не

подчиняется уравнению (1). Следовательно, в этом периоде наиболее медленным является процесс внедрения молекул растворителя в поверхностный слой полимера, скорость которого определяется быстрой изменения конформаций макромолекул. Как всякий релаксационный процесс, он в первом

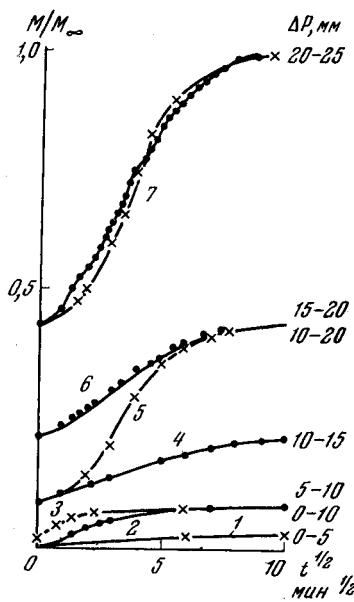


Рис. 5. Интервальная абсорбция паров *n*-гептана полизобутиленом

Интервал давлений: 1 — 0—5, 2 — 0—10, 3 — 5—10, 4 — 10—15, 5 — 10—20, 6 — 15—20 и 7 — 20—25 мм рт. ст.

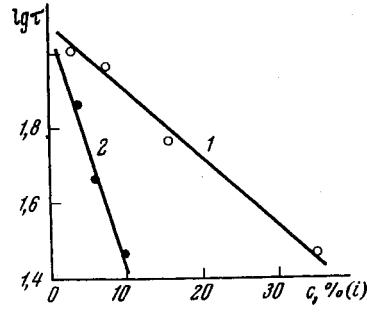


Рис. 6. Зависимость среднего времени релаксации от концентрации

1 — система ПИВ — *n*-гептан, 2 — ПП — *n*-гептан

приближении может быть описан экспоненциальной функцией. Поэтому для количества сорбированного вещества можно записать уравнение

$$\frac{M}{M_\infty} = 1 - e^{-t/\tau}, \quad (3)$$

где τ — среднее время релаксации.

Расчеты по уравнению (3) представлены на рис. 1, 3—5 пунктирными линиями. Среднее время релаксации подбирали таким образом, чтобы начальный участок расчетной кривой совпадал с опытной. На рисунках начальный участок сорбционной кривой представлен в координатах $M / M_\infty - t$ (кривые 1). Протяженность прямолинейного участка на экспериментальных кривых для большинства исследованных больше, чем это следует из уравнения (3). Это, вероятно, объясняется тем, что с течением времени релаксационный механизм абсорбции сменяется диффузионным.

Среднее время релаксации зависит от природы компонентов и концентрации растворителя в полимере. Никакой корреляции между средним временем релаксации и величиной диффундирующими молекулы не обнаружено вследствие неодинаковой равновесной концентрации растворителей в полимере. Однако, чем больше равновесная концентрация, тем

меньше среднее время релаксации. Точная зависимость среднего времени релаксации от концентрации получена при анализе данных интервальной сорбции *n*-гептана полизобутиленом и полипропиленом. Результаты представлены на рис. 6. По абсолютной величине при всех концентрациях τ больше при сорбции ПИБ, чем ПП, хотя ПП является частично кристаллическим полимером. С уменьшением концентрации разница в величине τ уменьшается и в пределе прямые $\lg \tau$ — c для этих двух полимеров экстраполируются почти к одной и той же величине. Эти факты объясняются тем, что растворитель при абсорбции проникает только в аморфные области [22]. Благодаря несимметричным боковым метильным группам подвижность сегментов макромолекул ПП увеличивается с ростом концентрации растворителя более сильно, чем у ПИБ. Необходимо отметить, что коэффициенты диффузии изменяются с ростом концентрации сильнее в системе ПП — *n*-гептан, чем в системе ПИБ — *n*-гептан, и экстраполированные к нулевому содержанию *n*-гептана значения коэффициента диффузии более чем на порядок меньше в ПП, чем в ПИБ. Цепи ПА более жестки по сравнению с макромолекулами ПП и ПИБ, поэтому среднее время релаксации при абсорбции паров этим полимером выше, чем у ПП и ПИБ.

Ранее было показано [23], что линейная зависимость кинетических кривых при набухании полимеров в начальном периоде обусловлена изменением поверхностной концентрации пропорционально корню квадратному из времени. Когда поверхностная концентрация достигнет равновесной величины, скорость абсорбции будет определяться диффузионным проникновением молекул в глубь полимера. Естественно, разделить процесс абсорбции на два этапа, соответствующих релаксационному и диффузионному механизмам как наиболее медленным стадиям суммарного процесса. На первом этапе скорость абсорбции определяется скоростью изменения конформаций макромолекул, обусловленной внедрением молекул растворителя в поверхностный слой полимера, и описывается уравнением (3) или в первом приближении

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{t}{\tau}. \quad (4)$$

На втором этапе скорость абсорбции определяется обычной молекулярной диффузией с постоянной поверхностной концентрацией и некоторым средним коэффициентом диффузии и описывается уравнением (1) с измененной координатой на оси абсцисс. Для определения нового начала координат необходимо по линейному участку сорбционной кривой провести прямую до пересечения с осью абсцисс. Кривые, рассчитанные по уравнению (1) с учетом новой шкалы на оси абсцисс, приведены на рис. 1, 3—5 (штрихпунктирные линии). Они удовлетворительно описывают опытные данные.

Выводы

На основании анализа экспериментальных данных по кинетике абсорбции паров углеводородов полизобутиленом и полипропиленом и этапа полиамидом показано, что процесс абсорбции можно разделить на два этапа. На первом этапе кинетика абсорбции контролируется скоростью изменения конформаций макромолекул, обусловленного внедрением молекул растворителя в поверхностный слой полимера. Этот релаксационный процесс описывается экспоненциальной функцией. Для изученных систем вычислено среднее время релаксации. Оно зависит от концентрации растворителя и природы компонентов. Среднее время релаксации тем меньше, чем больше концентрация растворителя в системе и чем гибче

макромолекулы. Во втором этапе наиболее медленным процессом является молекулярный перенос вещества в массе полимера, который описывается обычными диффузионными законами.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
21 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Crank, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., **47**, 1072, 1951.
2. L. Mandelkern, F. A. Long, J. Polymer Sci., **6**, 457, 1951.
3. R. J. Kokes, J. L. Hoard, F. A. Long, J. Chem. Phys., **20**, 1711, 1952.
4. P. Drechsel, J. L. Hoard, F. A. Long, J. Polymer Sci., **10**, 241, 1953.
5. G. S. Park, J. Polymer Sci., **11**, 97, 1953.
6. F. A. Long, E. Bagley, J. Wilkens, J. Chem. Phys., **21**, 1412, 1953.
7. E. Bagley, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2172, 1955.
8. A. C. Newns, Trans. Faraday Soc., **52**, 1533, 1956.
9. A. C. Newns, J. Polymer Sci., **41**, 485, 1959.
10. A. Kishimoto, H. Fujita, J. Phys. Chem., **64**, 594, 1960.
11. H. Odani et al., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 571, 817, 1961.
12. I. C. Watt, Text. Res. J., **30**, 443, 1960.
13. B. Rosen, J. Polymer Sci., **49**, 177, 1961.
14. E. Jenkel, A. Nogai, Forsch. Land. Nordwestfalen, 1961, N 932, 42.
15. H. Fujita, Forschr. Hochpolymer-Forschung, **3**, 3, 1961; Химия и технол. полимеров, 1965, № 7, 423.
16. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., **6**, 1763, 1964.
17. I. Crank, J. Polymer Sci., **11**, 151, 1953.
18. F. A. Long, D. Richman, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 513, 1960.
19. И. В. Чернова, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., **6**, 1704, 1964.
20. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. МГУ, 1960.
21. F. A. Long et al., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4072, 1951; **75**, 1255, 1953.
22. JI. A. Волкова, М. В. Волькинштейн, Физика твердого тела, **1**, 1272, 1959.
23. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, В. И. Коробко, Высокомолек. соед., **7**, 593, 1965.

KINETICS OF ABSORBTION OF VAPOURS OF ORGANIC COMPOUNDS BY POLYMERS

R. M. Vasenin, I. V. Chernova

Summary

It has been studied kinetics of adsorption and desorption of vapours of isopentane, hexene-2, *n*-heptane, *n*-octane and benzene by polyisobutene, of *n*- and isopentane, *n*-hexane and *n*-octane by polypropylene and of ethanol by polyamide. at 20°C. Sorption kinetic curves in coordinates $M - t^{\frac{1}{2}}$ have S-shape characteristic to «anomalous» sorption. Adsorption process could be divided on two stages. On the first one the slowest is the process of intrusion of solvent molecules into the surphase layer of polymer. The process is relaxational and is described with exponential function. It has been calculated relaxation time for the systems studied depending on the nature of the components and solvent concentration. The highest relaxation time in polyamide, less in polyisobutene and the least in polypropylene. The relaxation time is decreased with amount of the solvent. On the second stage the slowest is substance transfer in mass of polymer which is obeyed diffusion laws.