

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:532.72

О ВЛИЯНИИ ПОРИСТОСТИ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ СОЛОЗА К НА ДИФФУЗИЮ И КИНЕТИКУ СОРБЦИИ ВОДЫ

Виноградов Е. Л., Малько Е. И., Думпес Ю. Я.,
Тагер А. А.

Исследована кинетика сорбции водяного пара образцами кationита Солоза К, резко различающимися по своей пористости. Пористая структура сорбентов влияет на кинетику сорбции. В процессе сорбции свойства пористого полимерного сорбента меняются, приближаясь к свойствам непористого, что является следствием «захлопывания» пор. Процесс «захлопывания» пор развивается при очень низких значениях относительного давления сорбата, меньших 0,1.

В настоящее время в основном выяснено влияние пористой структуры полимеров и полимерных сорбентов на их сорбционную способность. Так, например, в области относительных давлений пара $p/p_s < 0,4$ пористые сорбенты, приготовленные на основе стирола, поглощают пары бензола или циклогексана в большей степени, чем аналогичные им непористые образцы [1, 2]. Авторы объясняют это явление тем, что при малых p/p_s протекают одновременно два процесса: физической адсорбции молекул сорбата в порах сорбента и набухания этого сорбента в парах сорбата. Аналогичные результаты были получены недавно в работе [3].

Представляло интерес выяснить, каковы количественные соотношения между двумя механизмами сорбции. Эта задача решалась нами при исследовании влияния пористой структуры карбоксильных кationитов Солоза К на сорбцию и диффузию паров воды.

Были изучены сорбционные свойства карбоксильного кationита Солоза К в Na-форме. Непористый образец сорбента был получен испарением растворителя из водного геля под вакуумом при 20°, а пористый – методом инклюдирования при последовательной обработке водного геля бинарными смесями воды и ацетона, содержавшими 30 и 60% последнего, затем ацетоном, растворами ацетона в гексане, содержавшими 30 и 60% последнего, и, наконец, гексаном; гексан удаляли под вакуумом при 20°.

Удельные поверхности образцов $S_{уд}$ определяли методом тепловой десорбции аргона при -195° [4]. Суммарный объем пор W_0 рассчитывали по уравнению

$$W_0 = 1/\rho_k - \frac{1}{\rho_n},$$

где ρ_n и ρ_k – соответственно истинная и кажущаяся плотность сорбентов. Истинную плотность определяли пикнометрически с использованием гексана в качестве жидкости, которая смачивает поверхность сорбента, по методике работы [5]. Кажущуюся плотность определяли по методике работы [6].

Преобладающий радиус пор r_m рассчитывали по уравнению [7]: $r_m = 2W_0/S_{уд}$. Образцы характеризовали также по величине статической обменной емкости X , измеренной по 0,1 н. раствору HCl. Все полученные характеристики пористого и непористого образцов приведены в таблице, из которой следует, что мы располагали образцами, идентичными по химическому строению, но с резко отличающейся пористостью.

Изотермы и кинетические кривые сорбции воды были получены при 25° на вакуумной установке с пружинными микровесами, чувствительность которых составляла 2,4 мг/мм. Остаточное давление (10^{-3} – 10^{-4} тор) контролировали ионизационным термовакуумметром ВИТ-3М. Привес образцов и разность уровней в коленях U-образного манометра измеряли при помощи катетометра КМ-6 с точностью ±0,02 мм.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды обоими сорбентами. Они имеют вид S-образных кривых с выпуклым начальным участком. При этом большей сорбционной емкостью обладает пористый образец,

однако различие между изотермами обоих образцов малы. При относительном давлении $p/p_s > 0,4$ изотермы сливаются.

На рис. 2 представлены интервальные кинетические кривые сорбции в общепринятых координатах; эти кривые имеют фиксовский характер. Из рисунка следует, что в области очень малых давлений пара кинетические кривые пористого и непористого образца резко различаются: скорость сорбции паров воды пористым образцом значительно выше, чем непори-

Основные физико-химические свойства сорбентов Солова К

| Образец | X , мг-экв/г | $S_{уд}$, м ² /г | W_0 , см ³ /г | r_M , Å | ρ_i , г/см ³ | ρ_k , г/см ³ |
|------------|----------------|------------------------------|----------------------------|-----------|------------------------------|------------------------------|
| Непористый | 3,62 | ~0,8 | 0,08 | — | 1,20 | 1,09 |
| Пористый | 3,62 | 125,0 | 0,95 | 150 | 1,20 | 0,56 |

стым. По мере увеличения p/p_s эти различия нивелируются (уменьшается скорость сорбции пористым образцом), и при $p/p_s > 0,4$ они исчезают.

На основании кинетических кривых были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии воды D_{ϕ} по формуле [8]

$$D_{\phi} = \frac{kr^2}{\pi^2 \tau_{0,5}},$$

где r — средний радиус частиц сорбентов ($r=0,3$ мм); k — коэффициент, зависящий от формы частиц ($k=0,31$ для сферических частиц); $\tau_{0,5}$ — время половинного насыщения сорбентов водяным паром. Результаты этих расчетов для пористого и непористого образцов приведены на рис. 3. Видно, что различие в коэффициентах диффузии пористого и непористого образцов может превышать десятичный порядок (при $p/p_s=0-0,07$ $D_{\phi}=1,5 \cdot 10^{-7}$ см²/с для пористого и $D_{\phi}=4,7 \cdot 10^{-9}$ см²/с для непористого сорбентов).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что пористая структура сорбентов оказывает влияние на кинетику сорбции. Однако, как следует из рис. 1–3, в процессе сорбции свойства пористого полимера изменяются, приближаясь к свойствам непористого, что, очевидно, является следствием перераспределения пор по размерам, постепенного «захлопывания». Наиболее вероятная причина такой релаксации пористой структуры — «размораживание» сегментального теплового движения, переход сорбента из стеклообразного в высокоэластическое состояние при поглощении паров растворителя [9].

Полученные экспериментальные данные мы попытались сопоставить с результатами расчета коэффициентов диффузии, выполненного в рамках теоретической модели гетерогенной среды. При разработке модели предполагалось, что в среде имеются хорошо проницаемые поры — каналы, мас-сопреренос низкомолекулярного вещества в которых характеризуется коэффициентом диффузии D_1 , и расположенные в узлах правильной решетки малопроницаемые включения кубической формы, характеризуемые коэффициентом D_2 ($D_2 \ll D_1$). Объемную долю включений φ_v можно варьировать, изменяя соотношение между толщиной гетерогенной пленки L и длиной ребра включения d . Эффективный коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества в гетерогенной среде D_{ϕ} рассчитывали по формуле

$$D_{\phi} = \frac{IL}{C_0 \sigma},$$

где I — стационарный поток вещества через выделенный (из соображений симметрии) элемент среды; σ — площадь поверхности этого элемента; C_0 — концентрация вещества на одной из границ среды (предполагается, что на другой границе поддерживается нулевая концентрация вещества). Поток I определяли путем численного решения уравнения трехмерной диффузии при соответствующих граничных условиях.

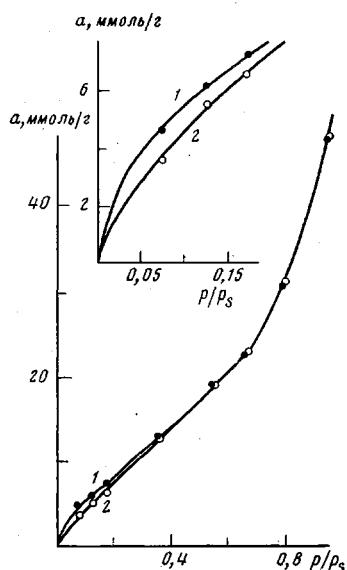


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды для пористого (1) и непористого (2) сорбентов Соловоз-К

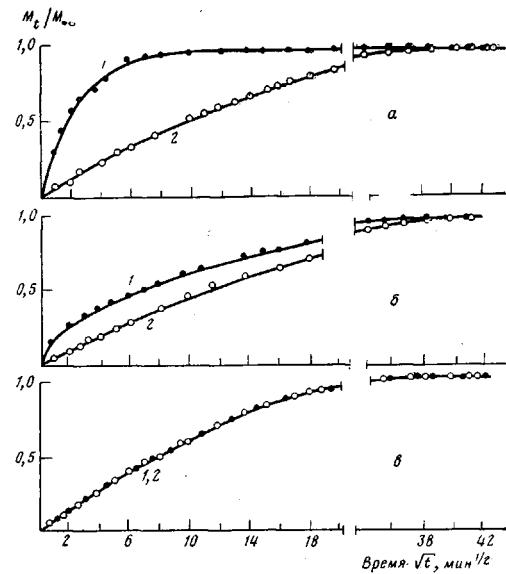


Рис. 2

Рис. 2. Интервальные кинетические кривые сорбции паров воды пористым (1) и непористым (2) образцами. Интервалы относительных давлений p/p_s : 0 - 0,07 (а), 0,07 - 0,13 (б), 0,44 - 0,53 (в)

Результаты расчета $D_{\text{эфф}}/D_1 = f(\phi_v)$ представлены на рис. 4 в виде зависимости $D_{\text{эфф}}/D_1 = f(\phi_v)$. Эта зависимость изображается плавной кривой, вогнутой к оси абсцисс; при $\phi_v \rightarrow 0$ $D_{\text{эфф}} \rightarrow D_1$, при $\phi_v \rightarrow 1$ $D_{\text{эфф}} \rightarrow 0$. (так как $D_2 \ll D_1$). Нами было показано, что зависимость $D_{\text{эфф}}/D_1 = f(\phi_v)$ практически не зависит от формы, характера расположения и ориентации включений. Это дает основание предполагать, что теоретическая модель правильно описывает закономерности массопереноса в реальных пористых средах, структура которых не обладает симметрией гетерогенной среды, рассматриваемой в теории, и зависимость $D_{\text{эфф}}/D_1 = f(p/p_s)$, изображенную на рис. 4.

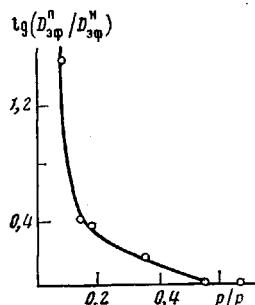


Рис. 3. Зависимость логарифма отношения эффективных коэффициентов диффузии для пористого ($D_{\text{эфф}}^n$) и непористого ($D_{\text{эфф}}^H$) сорбентов от относительной влажности

можно использовать для определения объемной доли пор $\phi_n = 1 - \phi_v$, изменяющейся в процессе сорбции паров растворителя.

Используя значения ρ_k и ρ_n , приведенные в таблице, легко рассчитать, что для сухого пористого сорбента $\phi_n = 0,09$, а для непористого $\phi_n = 0,53$. С учетом графика $D_{\text{эфф}}/D_1 = f(p/p_s)$ (рис. 4) получаем величины отношения $D_{\text{эфф}}/D_1 = 0,03$ и $0,28$ соответственно для непористого и пористого сухих образцов. Так как экспериментальные значения эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эфф}}$ для обоих образцов при $p/p_s = 0 - 0,07$ известны (см. выше), получаем $D_1 = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для пористого и $D_1 = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для непористого сорбентов. Эти величины достаточно близки друг к другу (ввиду большой погрешности определения $D_{\text{эфф}}$), поэтому для оценки изменения ϕ_n при сорбции пара пористым образцом будем считать, что $D_1 =$

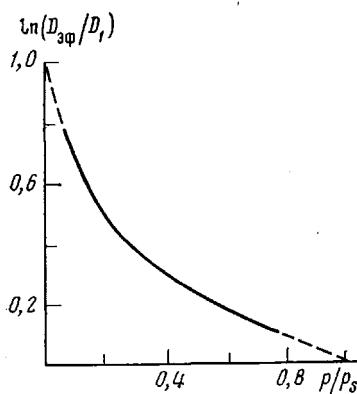


Рис. 4

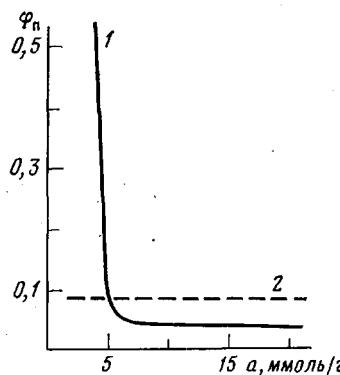


Рис. 5

Рис. 4. Теоретическая зависимость отношения эффективного коэффициента диффузии гетерогенной среды к параметру D_1 от объемной доли включений

Рис. 5. Зависимости объемной доли пор от количества поглощенного водяного пара для пористого (1) и непористого (2) сорбентов

$=5,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с} = \text{const}$; тогда по данным рис. 1, 3 и 4 получим зависимость $\varphi_n = f(a)$ для пористого сорбента, изображенную на рис. 5. Из рисунка следует, что процесс «захлопывания» пор развертывается при очень малых относительных влажностях ($p/p_s < 0,1$), и уже при сорбции растворителя $a \leq 5 \text{ ммоль/г}$ структура первоначально сильно пористого сорбента становится неотличимой от структуры непористого образца.

Авторы выражают искреннюю признательность А. Н. Булыгину и В. К. Поздышеву за участие в разработке модели гетерогенной среды, Т. И. Алешковой и В. В. Лапытко за помощь в постановке экспериментов.

Литература

1. Тагер А. А., Цилипокина М. В., Решетъко Д. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 256.
2. Тагер А. А., Цилипокина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 1, с. 167.
3. Berenbs A. R. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 1, p. 95.
4. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973, с. 193.
5. Нечаева О. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: УГУ им. А. М. Горького, 1974, с. 55.
6. Определение истинной и кажущейся плотностей высокодисперсных пористых тел (Методические указания). Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1971.)
7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 498.
8. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976, с. 182.
9. Тагер А. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 7, с. 995.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17.VI.1981

ON THE INFLUENCE OF POROSITY OF CARBOXYL CATIONITES OF SOLOSE K ON DIFFUSION AND KINETICS OF WATER SORPTION

Vinogradov Ye. L., Mal'ko Ye. I., Dumpis Yu. Ya., Tager A. A.

Summary

The kinetics of sorption of water vapor by samples of Solose K cationite with sharply differing porosity has been studied. The porous structure of sorbents is shown to affect the kinetics of sorption. During the sorption process the properties of porous polymeric sorbent are changed tending to properties of non-porous one as a result of «slamming» of pores. This process is developed at very low values of relative pressure of sorbate (below 0.1).