

УДК 541.64:620.192.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА СОРБЦИИ ПАРОВ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ  
НА ОСНОВАНИИ УРАВНЕНИЯ ОРРА**

*Бантыш А. Н., Клепиков Е. С., Кызин И. С.*

Интерпретация экспериментальных изотерм сорбции (при 293 К) паров ряда органических веществ различной структуры и полярности в ПЭ низкой плотности проведена в рамках уравнения изотермы сорбции Орра, модифицированного введением члена, учитывающего эластичные свойства материала. Расчет сорбции по уравнению Орра с теоретической оценкой параметров этого уравнения позволяет получить данные, сопоставимые с экспериментальными, и определить роль кластерообразования при сорбции низкомолекулярных веществ в полимерной матрице. Образование таких кластеров сорбата в полимерной матрице предопределяется анизотропией межмолекулярного взаимодействия в соответствующих жидкостях как вследствие несферической формы молекул, так и вследствие эффектов полярного и специфического взаимодействий. Показано, что четыреххлористый углерод и циклогексан (в основном) сорбируются в виде мономеров, тогда как гексан, хлористый метилен, этилацетат и ацетон – в виде кластеров различной структуры.

Известны многочисленные примеры использования различных теорий растворов для исследования закономерностей сорбции низкомолекулярных веществ полимерными материалами и свойств растворов высокополимеров. Так, в работе [1] для интерпретации данных по сорбции паров органических веществ в ПЭ использована теория Флори – Хаггинса и отмечено образование кластерных структур низкомолекулярных веществ в полимерной матрице. Однако надежность выводов в значительной мере ограничивается необходимостью подбора параметра взаимодействия Флори – Хаггинса. Теоретический расчет этого параметра может оказаться затруднительным даже для систем с неполярными компонентами. Известны примеры успешного использования для анализа свойств растворов полимеров теорий  $r$ -меров Пригожина [2, 3] и  $x$ -меров Флори [4, 5]. Вместе с тем эти теории требуют использования обширного набора параметров как теоретически оцениваемых, так и эмпирических и могут приводить к значительным ошибкам в оценке термодинамических характеристик даже для растворов низкомолекулярных веществ [6].

В то же время уравнение Орра [7], основанное на использовании квазихимического приближения, отличается достаточно высокой теоретической обоснованностью (уравнение Флори – Хаггинса является лишь частным случаем уравнения Орра) и простотой. Это уравнение, пригодное для оценки свойств растворов и сорбции низкомолекулярных веществ в аморфных телах, имеет следующий вид:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{\varphi_1 (\beta + 1 - 2x)^{z/2}}{\left[ \left( 1 - \frac{2}{z} \varphi_2 \right) (\beta + 1) (1 - x) \right]^{z/2}} \quad (1)$$

Здесь  $p/p_s$  – относительное давление (активность) низкомолекулярного компонента;  $p_s$  – давление его насыщенного пара;  $z$  – координационное число;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объемные доли сорбата и полимера соответственно;  $x = \frac{\varphi_2(z-2)}{z-2\varphi_2}$ ;  $\beta = \left\{ 1 + 4x(1-x) \left[ \exp \left( \frac{2\omega}{zkT} \right) - 1 \right] \right\}^{1/2}$ ;  $\omega$  – энергетическая

величина, обусловленная заменой двух подобных контактов на два смешанных (энергия взаимообмена).

$$\omega = \frac{z}{2} (2U_{12} - U_{11} - U_{22}), \quad (2)$$

где  $U_{ij}$  — энергия соответствующего контакта.

При сорбции в аморфной матрице справедливо соотношение

$$\Delta G_{1\text{ см}} = RT \ln p/p_s, \quad (3)$$

где  $\Delta G_{1\text{ см}}$  — парциальная мольная свободная энергия смешения сорбата с полимером.

В литературе имеются примеры использования уравнения Орра для описания различных свойств систем полимер — низкомолекулярное веще-

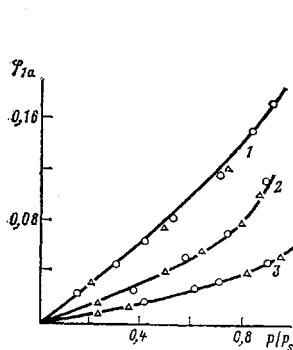


Рис. 1

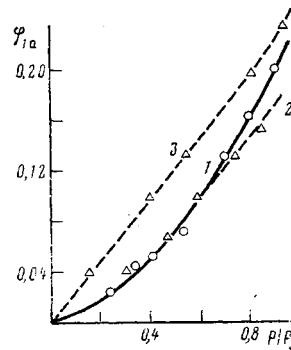


Рис. 2

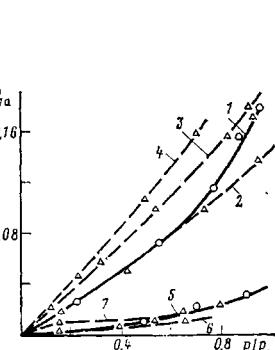


Рис. 3

Рис. 1. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  (1),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) и  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  (3) в ПЭНП при 293 К (кружки — экспериментальные данные, треугольники — теоретические)

Рис. 2. Экспериментальная (1) и теоретические (2, 3) изотермы сорбции пара  $\text{C}_6\text{H}_6$  в ПЭНП при 293 К. 2 — одиночные молекулы; 3 — кластеры из двух молекул

Рис. 3. Экспериментальные (1, 5) и теоретические (2—4, 6, 7) изотермы сорбции паров  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (1—4) и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (5—7) в ПЭНП при 293 К. 2, 6 — кластеры из двух молекул; 3, 7 — кластеры из трех молекул; 4 — одиночные молекулы ( $TGT$ -конформация)

ство. Так, в работе [8] надлежащим выбором  $z$  ( $z=5$ ) и  $\omega$  удалось интерпретировать сорбцию полярных жидкостей в НК. В работе [9], посвященной изучению вязкости растворов ПС, обсуждается вопрос о причинах низких значений  $z$  ( $z=3—4$ ). Авторы приходят к выводу, что низкие значения  $z$  обусловлены сворачиванием растворенных макромолекул в клубки. В работе [10] рассматривается возможность интерпретации термодинамических характеристик растворов ПИБ с помощью уравнения Миллера. Это уравнение является вариантом уравнения Орра для атермических растворов. Показано качественное соответствие расчетных данных экспериментальным для разных значений координационного числа.

Однако ни в одной из этих работ не была проведена теоретическая оценка энергетического фактора  $\omega$ , вследствие чего прогностические возможности уравнения Орра не определены.

В настоящей работе исследована сорбция паров органических веществ различной структуры и полярности (четыреххлористого углерода, циклогексана, гексана, хлористого метиlena, этилацетата и ацетона) при различных значениях активности пара и 293 К в образцах ПЭ низкой плотности (ПЭНП) толщиной 100—120 мкм и плотностью 920 кг/м<sup>3</sup> (ГОСТ 16337-70, марка 15003-002,  $M=6 \cdot 10^4$ ). Хлористый метилен, этилацетат и ацетон подвергали очистке; все остальные вещества, имевшие квалификацию ч. д. а., использовались для изучения сорбции без дополнительной очистки.

Для определения сорбции паров низкомолекулярных веществ в образцах ПЭНП были использованы весы Мак-Бена с кварцевой спиралью, помещенной в рабочий сосуд с термостатируемой рубашкой. Отсчет показаний проводили с помощью катетометра КМ-6. Перед напуском пара сорбируемого вещества проводили откачуку системы до остаточного давления 1,33 Па. Определение давления пара проводили с помощью манометра Мак-Леода и U-образного манометра. Экспериментальные изотермы сорбции приведены на рис. 1—3.

При сорбции паров низкомолекулярных веществ в аморфно-кристаллических полимерах уравнение (3) должно быть дополнено членом, учитывающим эластичные свойства полимера

$$\ln p/p_s = \Delta \bar{G}_{1\text{ см}} + \Delta \bar{G}_{1\text{ эл}} \quad (4)$$

Энергия эластичности Гиббса  $\Delta \bar{G}_{1\text{ эл}}$  вычисляется по формуле [11]

$$\Delta \bar{G}_{1\text{ эл}} = EV_1 \left( \frac{1}{\varphi_{2a}^{\nu_2}} - 1 \right) \left( \frac{5}{3\varphi_{2a}^{\nu_2}} - 1 \right) \quad (5)$$

В этой формуле  $E$  — модуль упругости материала;  $V_1$  — мольный объем сорбата;  $\varphi_{2a}$  — объемная доля аморфной части полимера в системе (при температурах, не превышающих 320 К, сорбция низкомолекулярных веществ происходит в аморфных областях ПЭ [12]). Уравнение (5) представляется более надежным для расчета эластичных свойств, чем уравнение Флори — Ренера [13].

На основании уравнений (1), (4) и (5) может быть получено следующее модифицированное уравнение Орпа, пригодное для расчета сорбции в аморфно-кристаллических полимерах

$$\frac{p/p_s}{\alpha} = \frac{\varphi_{1a} (\beta + 1 - 2x)^{z/2}}{\left[ \left( 1 - \frac{2}{z} \varphi_{2a} \right) (\beta + 1) (1-x) \right]^{z/2}} e^\alpha, \quad (6)$$

где  $\varphi_{1a}$  — объемная доля сорбата в расчете на аморфную часть полимера.

$$\alpha = \frac{EV_1}{RT} \left( \frac{1}{\varphi_{2a}^{\nu_2}} - 1 \right) \left( \frac{5}{3\varphi_{2a}^{\nu_2}} - 1 \right) \quad (7)$$

Теоретический расчет модуля упругости ПЭ как в сухом, так и в набухшем состоянии, проводили по формуле [14]

$$E = \frac{\rho RT}{5M_0} \left[ \frac{\beta_c^2}{N(1-k)^3} + \frac{4\beta_c}{N^{\nu_2}(1-k)} \right], \quad (8)$$

где  $\rho$  — плотность полимера,  $k$  — степень кристалличности,  $M_0$  — молекулярная масса статистического сегмента,  $N$  — число статистических сегментов в цепи между кристаллитами

$$\beta_c = L^{-1} \left[ \frac{1}{N^{\nu_2}(1-k)} \right], \quad (9)$$

где  $L$  — функция Лапжевена.

На основании значения плотности ПЭНП (920 кг/см<sup>3</sup>), его степень кристалличности составляет 0,48. При расчете модулей упругости набухших образцов учитывали изменение степени кристалличности из-за увеличения аморфной части полимера.

Расчет модуля упругости проводили для значений  $M_0=140$  (10 групп СН<sub>2</sub> в соответствии с работой [14]) и 64 (четыре группы СН<sub>2</sub>, для минимального конформера, подобного минимальному «кинку»). Теоретически рассчитанные по работе [14] для этих сегментов значения  $N$  составляют 20 и 5 соответственно, что приводит к теоретическим значениям модуля упругости ПЭНП 63 и 164 МПа. Экспериментальным данным соответствует только второе значение (табл. 1). При этом расчет по значениям  $M_0$  и  $N$  молекулярной массы участков цепей между кристаллитами, ответственных за упругие свойства материала  $M_c$ , приводит к значению  $M_c=320$ . Такие же значения  $M_c$  были получены для ПЭНП той же плотности по набуханию полимера в полярных растворителях [1], что соответствует более поздним данным [15].

Надежность теоретической оценки модулей упругости  $E_t$  (в табл. 1 для набухших образцов приведены значения  $E_t$ , соответствующие  $p/p_s=1$ ) подтверждается определением этих характеристик по начальным участкам

Таблица 1

Модуль упругости  $E$  при 293 К для сухого и набухшего в органических жидкостях ПЭНП плотностью 920 кг/м<sup>3</sup>

Образец	$E$ в продольном направлении	$E$ в поперечном направлении	$E_{cp}$	$E_T$
	МПа			
Сухой образец	156	200	178	164
CCl <sub>4</sub>	105	110	108	122
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	90	110	100	112
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	124	130	127	132
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	115	125	120	126
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160	200	180	152
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	157	200	179	165

зависимости «нагрузка — удлинение образца». Эти данные получены на разрывной машине «Инстрон» (Англия) для сухих и набухших образцов. Средние значения модуля упругости ( $E_{cp}$ ), полученные по данным для образцов, подвергнутых испытанию в продольном и поперечном направлениях, соответствуют теоретическим значениям (табл. 1).

При проведении теоретического расчета энергетических и структурных характеристик уравнения Орра использовали единый подход в отношении выбора модели сорбции и методики расчета. В соответствии с выбранной моделью сорбции сорбат (мономер или кластер) располагается между параллельными участками цепей макромолекул в аморфной области полимера. Такая модель соответствует модели Ди Бинедетто [16] и более поздней модели, описанной в работе [17], и согласуется с общими представлениями о структуре аморфных областей полимеров [18].

При расчете дисперсионных взаимодействий использовали следующий потенциал:

$$U_{ij} = -\frac{C_1}{R_{ij}^6} - \frac{C_2}{R_{ij}^8} + \frac{B}{R_{ij}^{12}}, \quad (10)$$

где  $R_{ij}$  — расстояние между взаимодействующими частицами  $i$  и  $j$ ;  $C_1$  и  $C_2$  — константы диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дисперсионного взаимодействия соответственно;  $B$  — параметр потенциала отталкивания.

В соответствии с работой [19]

$$C_1 = -6mc^2(\alpha_i\alpha_j) \frac{1}{\alpha_i/\chi_i + \alpha_j/\chi_j} \quad (11)$$

$$C_2 = \frac{45h^2}{32\pi^2 m} (\alpha_i\alpha_j) \left( \frac{1}{2\alpha_i\chi_j} + \frac{1}{2\alpha_j\chi_i} + \frac{1}{\alpha_i\chi_j} + \frac{1}{\alpha_j\chi_i} \right), \quad (12)$$

где  $c$  — скорость света,  $m$  — масса электрона,  $\alpha$  — поляризуемость,  $\chi$  — диамагнитная восприимчивость.

Константу  $B$  рассчитывали из условия минимума энергии при  $R=R_w$  ( $R_w$  — ван-дер-ваальсово расстояние)

$$B = \frac{6C_1(R_w)^6 + 8C_2(R_w)^8}{12} \quad (13)$$

Энергию дисперсионного взаимодействия рассчитывали как в рамках групповых, так и групп-молекулярных парных взаимодействий; при расчете значений  $U_{12}$  и  $U_{22}$  учитывали взаимодействие определенной группы с 16 ближайшими группами CH<sub>2</sub> полимерной цепи на основании потенциала (10)

$$U_d = \sum_{i,j} U_{ij} \quad (14)$$

Определенную некорректность парного приближения (14) для конденсированной фазы [20] устранили некоторой коррекцией  $R_w$  и, следователь-

Таблица 2

Параметры взаимодействия  $C_1$ ,  $C_2$  и  $B$ 

Взаимодействие	$C_1 \cdot 10^{57}$ , кДж/моль·м <sup>6</sup>	$C_2 \cdot 10^{77}$ , кДж/моль·м <sup>8</sup>	$B \cdot 10^{11}$ , кДж/моль·м <sup>12</sup>
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	5,113	9,106	16,743
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub>	6,324	11,365	20,249
COO—CH <sub>2</sub>	5,174	13,087	17,370
CCl <sub>4</sub> —CH <sub>2</sub>	31,920	49,689	106,908
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	20,297	32,886	64,145
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> —CH <sub>2</sub>	35,761	79,938	177,859
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO—CH <sub>2</sub>	16,527	32,596	53,562
CCl <sub>4</sub> —CCl <sub>4</sub>	205,083	262,002	602,500
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	78,901	114,437	252,966
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	253,640	598,565	464,873
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	53,623	116,605	176,070
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85,104	219,177	279,046

но, константы  $B$ . С этой целью проводили расчет энергии когезии ряда низкомолекулярных веществ (при корректировке  $R_w$  для ПЭ — расчет энергий когезии ряда алканов) до совпадения рассчитанных значений энергии с экспериментальными в пределах погрешности 1–2%. Коррекция к  $R_w$ , однако, не превышала 0,01–0,015 нм. Значения констант  $C_1$ ,  $C_2$  и  $B$  приведены в табл. 2.

При расчете энергии контакта между полимерными цепями  $U_{22}$  прежде всего был проведен расчет энергии взаимодействия группы CH<sub>2</sub> одной полимерной цепи с соседней цепью. Эта энергия составляет 1,805 кДж/моль, что приводит к энергии когезии на группу CH<sub>2</sub> 4,950 кДж/моль, соответствующей лит. данным [21]. На втором этапе расчета  $U_{22}$  очень важно определить длину участка полимерной цепи, эквивалентную размеру сорбируемой молекулы. Эту линейную характеристику определяли с учетом вращательного или либрационного движения молекул сорбата как среднее геометрическое из размеров молекулы вдоль осей вращения, соответствующих наименьшим моментам инерции. Необходимое для расчета  $U_{22}$  расстояние между центральными осями полимерных цепей оценивали с учетом особенностей упаковки цепей (наличие 8% дырочного объема [22]) и плотности аморфных областей ПЭ (854 кг/м<sup>3</sup>). Эта оценка приводит к значению расстояния между цепями 0,470 нм ( $R_w=0,422$  нм), что полностью соответствует данным работы [17].

Энергия  $U_{12}$  в случае сорбции полярных веществ наряду с дисперсионной составляющей содержала и индукционную. Последнюю рассчитывали по формуле [23]

$$U_a = -\frac{1}{2} \alpha_i \mu_i^2 \sum_j [R_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{ij} + 1)], \quad (15)$$

где  $\mu_i$  — дипольный момент молекулы сорбата;  $\alpha_i$  — поляризуемость группы CH<sub>2</sub> полимерной цепи;  $R_{ij}$  — расстояние между центром диполя  $i$  и данной группой CH<sub>2</sub> цепи  $j$ ;  $\theta_{ij}$  — угол между направлением диполя и линией, соединяющей центр диполя с данной группой CH<sub>2</sub>. Учитывали взаимодействие с 16 соседними группами CH<sub>2</sub> для различных возможных ориентаций диполя, после чего вычисляли среднее значение  $U_a$ .

Для полярных сорбатов при расчете  $U_{11}$  наряду с дисперсионной рассчитывали и ориентационно-индукционную составляющую на основании расчета энергии ориентационно-индукционного взаимодействия данной молекулы со всем окружением в рамках представлений диэлектрического формализма [24]

$$U_{or} = -\frac{\mu^2 (n^2 + 2) (\epsilon - 1)}{3R_w^3 (2\epsilon + n^2)} - \left(\frac{\mu^2}{R_w^3}\right) \frac{(n^2 + 2)^4 \epsilon^2}{(2\epsilon + n^2)^2 (2\epsilon^2 + n^4) 9kT} \quad (16)$$

Надежность расчета  $U_{11}$  оценивали сопоставлением расчетных значений дисперсионных и полярных вкладов в энергию когезии с соответственно

Таблица 3

Теоретические значения параметров  $z$  и  $\omega \left( \frac{2}{z} \omega \right)$  уравнения Орра  
( $\omega$  выражено в кДж/моль)

Сорбат	$z_0$	$\frac{2}{z_0} \omega_0$	$z_{12}$	$\frac{2}{z_{12}} \omega$
$\text{CCl}_4$	6,75	0,656	—	—
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	6,78	0,600	5,70	0,149
$\text{C}_6\text{H}_{14}$ ( <i>TGT</i> )	6,47	0,379	—	—
$\text{C}_6\text{H}_{14}$ ( <i>TTT</i> )	6,10	1,506	5,14(4,12)	1,015(0,459)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	6,37	2,242	4,25	1,870
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	5,99	2,575	5,04	2,088
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	6,30	3,423	5,25(4,20)	3,012(2,731)

ствующими экспериментальными значениями. Погрешность в расчетах не превышала 2%.

Энергию контактного взаимодействия между сорбатом и полимерной цепью  $U_{12}$  определяли как среднее арифметическое из двух расчетов: в одном расчете центр молекулы сорбата располагался на уровне одной из групп  $\text{CH}_2$  полимерной цепи, а в другом — смешался на половину расстояния между группами  $\text{CH}_2$ . При расчете энергий расстояния отсчитывали от центров молекул или от центров тяжести групп и от центральных осей полимерных цепей. Такое усреднение лучше соответствует учету либрационных или вращательных движений. Кратчайшее расстояние  $R_{12}$  рассчитывали как среднее арифметическое из  $R_{11}$  и  $R_{22}$  ( $R_{22}=0,470$  нм), причем расстояние  $R_{11}$  рассчитывали на основании данных по плотности соответствующих жидкостей с учетом возможного характера упаковки молекул.

Рассчитанные по формуле (2) значения энергии взаимообмена  $\omega_0$  для предельного случая сорбции одиночных молекул приведены в табл. 3. Эффективное координационное число  $z_0$  сорбированного вещества для этого случая рассчитывали по формуле

$$z_0 = \frac{2\pi R_{12}}{1,05R_{22}} \quad (17)$$

Для четыреххлористого углерода теоретические значения  $\omega_0=2,214$  кДж/моль и  $z_0=6,75$  приводят к теоретической изотерме, практически полностью совпадающей с экспериментальной (рис. 1). Такое совпадение свидетельствует о том, что во всем диапазоне давления пара  $\text{CCl}_4$  это вещество сорбируется в виде одиночных молекул.

Для циклогексана теоретические значения  $\omega_0=1,978$  кДж/моль и  $z_0=6,78$  приводят к полному совпадению теоретической изотермы с экспериментальной вплоть до значения относительного давления, равного 0,7. Следовательно, вплоть до этого значения  $p/p_s$  циклогексан сорбируется в виде одиночных молекул. Причиной более резкого подъема экспериментальной изотермы по сравнению с теоретической при большем давлении пара может быть кластерообразование сорбата. Для доказательства этого предположения был проведен теоретический расчет изотермы сорбции с учетом кластерообразования сорбата.

Кластерообразование приводит как к изменению эффективного координационного числа, характеризующего, в соответствии с теорией [7], контакты полимер — сорбат, так и к изменению энергии взаимообмена. Используя модель гексагональной упаковки полимерных цепей в аморфных областях, оценивая занятость соседних мест на гексагональной решетке молекулами сорбата или полимерными цепями, можно следующим образом определить среднее эффективное координационное число для контактов полимер — сорбат  $z_{12}$

$$z_{12} = \frac{(6-z_{11}) 2\pi R_{12}}{1,05R_{22} 6}, \quad (18)$$

где  $z_{11}$  — среднее координационное число контактов сорбат — сорбат. Отметим, что размер кластера оценивается в поперечном сечении, т. е. в се-

чении, перпендикулярном направлению осей полимерных цепей. В частности, при  $R_{11}=R_{22}$  расчет по формуле (18) приводит к следующим значениям  $z_{12}$ : 5,0 (кластер из двух молекул), 4,0 (кластер из трех молекул) и 3,5 (кластер из четырех молекул).

Изменение энергии взаимообмена  $\omega$  в случае сорбции кластеров по сравнению с  $\omega_0$  обусловлено изменением энергии  $U_{11}$ : при сорбции кластеров эта энергия (обозначается как  $U_{11}^*$ ) уменьшается за счет образования контактов сорбат — сорбат и может быть рассчитана следующим образом:

$$U_{11}^* = \left(1 - \frac{m}{nz_0}\right) U_{11}^0, \quad (19)$$

где  $m$  — общее число контактов сорбат — сорбат в кластере;  $n$  — число молекул сорбата в кластере;  $U_{11}^0$  — значение энергии контакта сорбат — сорбат при сорбции одиночных молекул.

Допуская, что при давлении пара, близком к насыщенному, циклогексан может сорбироваться в виде кластеров из двух молекул, получаем  $z_{12}=5,70$  и  $\omega=0,420$  кДж/моль. С этими значениями параметров соответствующий участок теоретической изотермы сорбции располагается выше экспериментальной изотермы. Учитывая дискретный характер кластеров, можно считать, что при высоких давлениях пара циклогексан сорбируется как в виде одиночных молекул, так и в виде кластеров из двух молекул; приведение в соответствие теоретических данных с экспериментальными свидетельствует о том, что при  $p/p_s=0,95$  доля кластеров  $\sim 0,6$ .

При расчете сорбции гексана рассматривали две возможные конформации молекулы,  $TGT$  и  $TTT$ . Целесообразность рассмотрения второй конформации обусловлена возможностью ее возникновения при сильной заторможенности вращения метильных групп [25]. Теоретическая изотерма сорбции для гексана в конформации  $TGT$  располагается выше экспериментальной даже при максимально возможном значении координационного числа  $z_0=6,47$ , когда должна происходить сорбция одиночных молекул (рис. 3). В то же время для конформации  $TTT$  теоретическая изотерма для модели кластера из двух молекул с  $z_{12}=5,14$  полностью совпадает с экспериментальной вплоть до  $p/p_s=0,5$ . При более высоких давлениях возможна сорбция гексана и в виде кластеров из трех молекул,  $z_{12}=4,12$  (доля кластеров из трех молекул при  $p/p_s=0,95$  составляет  $\sim 0,9$ ).

Сорбция метиленхлорида, по-видимому, происходит в виде кластеров из трех молекул даже при достаточно низкой концентрации сорбата в матрице ( $\phi_{1a} \leq 0,025$ ): теоретическая кривая полностью совпадает с экспериментальной изотермой во всем диапазоне изменения давления пара при  $z_{12}=4,25$  и  $\omega=3,974$  кДж/моль (рис. 1).

Теоретическая изотерма сорбции этилацетата для модели кластера из двух молекул ( $z_{12}=5,04$ ;  $\omega=5,262$  кДж/моль) обнаруживает некоторое отклонение от экспериментальной изотермы при малых давлениях. Эти отклонения указывают на возможность сорбции этилацетата при низких давлениях в виде одиночных молекул (рис. 1).

Построение теоретической изотермы сорбции ацетона приводит к выводу о том, что при низких давлениях ацетон сорбируется как в виде кластеров из двух молекул, так и в виде одиночных молекул (рис. 3), в области  $p/p_s=0,4$  — в виде кластеров из двух молекул ( $z_{12}=5,25$ ,  $\omega=7,867$  кДж/моль), а при больших давлениях — в виде кластеров из трех молекул сорбата.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что кластерообразование сорбата отсутствует, если для соответствующих чистых жидкостей отсутствует анизотропия в межмолекулярных взаимодействиях ( $CCl_4$ ,  $C_6H_{12}$ ). Однако уже для гексана, несмотря на наличие только дисперсионных взаимодействий, из-за несферической формы молекул, характерно кластерообразование. Наличие структурной упорядоченности нормальных алканов детально исследовано Паттерсоном с сотр. [26] и подтверждается данными по светорассеянию [27].

Возможность образования агрегатов полярных молекул, особенно если для них характерно проявление специфических взаимодействий (образование водородных связей) как в чистых жидкостях, так и в растворах хорошо известна [28, 29]. Анизотропия ММВ в этом случае обусловлена полярными и специфическими взаимодействиями.

Таким образом, возможность кластерообразования сорбата в неполярной матрице полимера предопределется уже структурой соответствующей жидкости, зависящей от анизотропии ММВ. Наличие такой анизотропии существенно влияет на величину контактной энергии  $U_{11}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 9, p. 1406.
2. Prigogine I., Bellemans A. J. Polymer Sci., 1955, v. 18, № 87, p. 147.
3. Delmas G., Patterson D., Somcynsky T. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 79.
4. Flory P. J., Eichinger B. E., Orwoll R. A. Macromolecules, 1968, v. 1, № 3, p. 287.
5. Вишеков С. А., Комолова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2780.
6. Nigam P. H., Singh P. R. Indian J. Chem., 1969, v. 7, № 2, p. 156.
7. Orr W. J. C. Trans. Faraday Soc., 1944, v. 40, № 3, p. 320.
8. Booth C., Gee G., Williamson G. H. J. Polymer Sci., 1957, v. 23, № 103, p. 3.
9. Noel R., Patterson D., Somcynsky T. J. Polymer Sci., 1960, v. 42, № 140, p. 561.
10. Тагер А. А., Цилипогтина М. В., Дрееваль В. Е., Нечаева О. В. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 1, с. 94.
11. Rowen J. W., Simha R. J. Phys. and Colloid. Chem., 1949, v. 53, № 6, p. 921.
12. Michaels A. S., Hausslein R. W. J. Polymer Sci. C, 1965, № 10, p. 61.
13. Flory P. J., Rehner J. J. Chem. Phys., 1943, v. 11, № 11, p. 512.
14. Krigbaum W. R., Roe R.-J., Smith K. I. Polymer, 1964, v. 5, № 10, p. 533.
15. Baddour R. F., Michaels A. S., Bixler H. J., De Filippi R. P., Barrie I. A. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 3, p. 897.
16. Di Benedetto A. T. J. Polymer Sci. B, 1963, v. 1, № 11, p. 3459.
17. Pace R. I., Datyner A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 3, p. 437.
18. Лебедев В. П. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 127.
19. Авгурль Н. Н., Киселев А. В., Понжукс Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1976, с. 260.
20. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982, с. 190.
21. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 90.
22. Тагер А. А., Аскадский А. А., Цилипогтина М. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1346.
23. Buckingham A. D. Advances Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 107.
24. Городынский В. А., Кардашина Л. Ф., Бахшиев П. Г. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 5, с. 1095.
25. Moore R. J., Gibbs P., Eyring H. J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 2, p. 172.
26. Lam V. T., Picker P., Patterson D., Tancrede P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1974, v. 70, № 8, p. 1465.
27. Bothorel P., Such C., Clement C. J. Chim. phys. et phys-chim. biol., 1972, v. 69, № 10, p. 1454.
28. Gold J., Perrine R. L. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 12, p. 4218.
29. Wiecke J. A., Bagley E. B. IEC J. Fundamentals, 1967, v. 6, № 2, p. 209.

Поступила в редакцию  
10.IV.1983

#### STUDY OF THE CHARACTER OF SORPTION OF VAPORS OF ORGANIC COMPOUNDS IN POLYETHYLENE BASING ON THE ORR EQUATION

Bantysh A. N., Klepikov Ye. S., Kyzin I. S.

#### Summary

The experimental sorption isotherms (at 293 K) of vapors of some organic compounds of various structure and polarity in LDPE are interpreted in terms of Orr equation for the sorption isotherm modified by introducing of the term taking into account the elastic properties of the material. The calculation of sorption following Orr equation with theoretical evaluation of parameters of this equation permits to obtain the data comparable with experimental ones and to determine the role of cluster formation during sorption of low-molecular compounds in a polymer matrix. The formation of such sorbate clusters is a result of the anisotropy of intermolecular interaction in corresponding liquids because of the non-spheric shape of molecules and effects of polar and specific interactions. Carbon tetrachloride and cyclohexane are shown to be sorbed mainly as monomers, while hexane, methylene chloride, ethyl acetate and acetone form clusters of various structure.