

УДК 541.64:546.22

**ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ — ДЕСОРБЦИИ ДВУОКИСИ СЕРЫ
В ПОЛИМЕРАХ**

Волков В. В., Бокарев А. К., Дургарьян С. Г.

Впервые во всем диапазоне изменения относительных давлений паров изучена сорбция двуокиси серы в поливинилтриметилсилане и полидиметилсилоксане. Показано, что при сорбции двуокиси серы в стеклообразном поливинилтриметилсилане в отличие от высокогибкого полидиметилсилоксана наблюдается явление сорбционно-десорбционного гистерезиса. Изотермы сорбции двуокиси серы в изученных полимерах хорошо описываются уравнением теории объемного заполнения микропор.

Сорбция SO_2 полимерами является одним из аспектов весьма актуальной проблемы очистки промышленных газов от SO_2 с помощью полимерных мембранных. Ранее прямым и косвенным методами изучали растворимость SO_2 в различных полимерах [1–4], но подавляющую часть этих работ проводили в области давлений до 1 атм, хотя давление p^* насыщенных паров SO_2 в обычных условиях составляет величину порядка 4 атм. В связи с этим представляло интерес исследовать сорбцию SO_2 полимерами при повышенных давлениях и таким образом получить информацию о поведении системы полимер — SO_2 во всем диапазоне изменения относительных давлений паров SO_2 .

Сорбцию SO_2 полимерами изучали с помощью кварцевых пружинных весов Мак-Бена (рис. 1). В сорбционную камеру, выполненную в стекле и металле и позволяющую поддерживать рабочее давление в диапазоне от 0,15 до 7 атм, помещали полимер, термостатировали в воздушном термостате, тщательно откачивали и несколько раз промывали SO_2 последовательным его напуском и откачкой. Затем устанавливали рабочее давление SO_2 , которое поддерживали в течение эксперимента либо регулятором давления, либо термостатированием баллона с SO_2 водяным термостатом при соответствующей температуре. Чувствительность использованной в работе спирали 3,6558 мг/мм. Степень растяжения спирали измеряли катетометром КМ-8. Установка снабжена приспособлением для измерения изотерм набухания [5].

В работе использовали поливинилтриметилсилан (ПВТМС) производства Кусковского химического завода научно-производственного объединения «Норпласт» и полидиметилсилоксан (ПДМС) марки RP-60. Сплошные пленки из ПВТМС готовили поливом растворов полимера в толуоле различной концентрации на стеклянную подложку с последующей сушкой их в течение 2 сут на воздухе, а затем при 60° до постоянного веса. До начала эксперимента SO_2 перемораживали в предварительно откаченный металлический баллон, а перед подачей в сорбционную камеру сушили над P_2O_5 .

На рис. 2 представлены типичные изотермы сорбции — десорбции SO_2 в ПВТМС. Видно, что кривые сорбции имеют S-образный вид и не совпадают с кривыми десорбции, образуя так называемый сорбционно-десорбционный гистерезис. Следует отметить, что положение кривых при проведении повторных циклов сорбции — десорбции смещается в сторону увеличения количества сорбированного вещества. Начиная приблизительно с третьего цикла, положения как сорбционных, так и десорбционных кривых совмещаются, при этом данные для образцов различной толщины совпадают. Именно такие повторяющиеся циклы для образцов различной толщины представлены на рис. 2–4.

Явление сорбционно-десорбционного гистерезиса наблюдается при сорбции паров инертных растворителей стеклообразными полимерами и

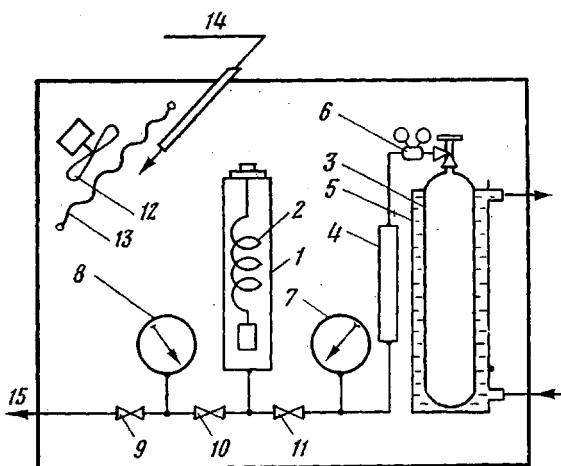


Рис. 1. Схема установки: 1 — сорбционная камера, 2 — кварцевая спираль с навеской полимера, 3 — баллон с SO_2 , 4 — осушитель, 5 — термостатирующий стакан, 6 — регулятор давления, 7 — манометр, 8 — вакумметр, 9—11 — вентили, 12 — вентилятор, 13 — нагреватель, 14 — струя холодного азота, 15 — вакуумная линия

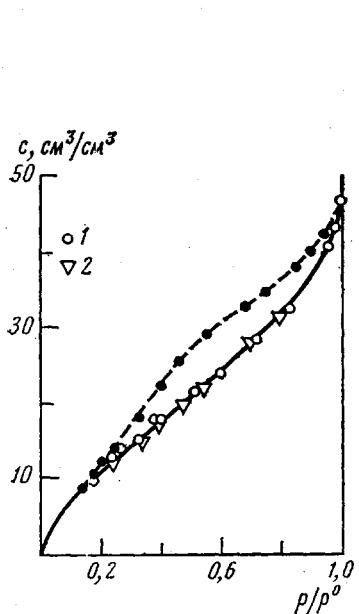


Рис. 2

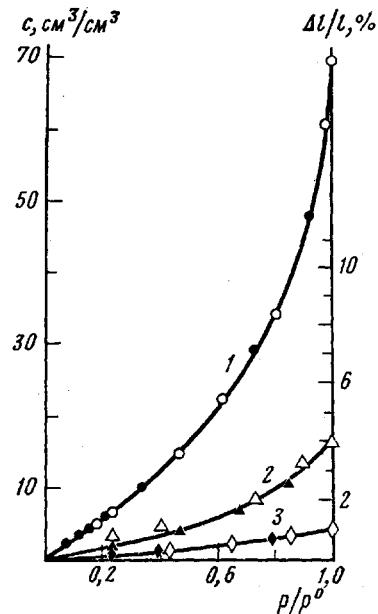


Рис. 3

Рис. 2. Сорбция SO_2 в пленках из ПВТМС толщиной 160 (1) и 64 мкм (2). Здесь и на рис. 3, 4 светлые точки — сорбция, темные — десорбция
Рис. 3. Сорбция SO_2 в ПДМС (1) и набухание ПВТМС (2) и ПДМС (3)

связывается с наличием в них определенной пористости [6]. В условиях эксперимента ПВТМС находится в стеклообразном состоянии ($T_c = 170^\circ$ [7]). Однако так как ранее сорбция SO_2 каким-либо полимером во всем диапазоне изменения относительных давлений паров SO_2 не изучалась и явление гистерезиса для подобных систем обнаружено впервые, представляло интерес более подробно исследовать природу сорбционно-десорбционного гистерезиса.

Прежде всего была измерена изотерма сорбции SO_2 в высокоэластичном полимере ПДМС. Как видно из рис. 3, кривые сорбции и десорбции в этом случае совпадают. Полученные данные свидетельствуют о том, что при сорбции SO_2 гистерезис наблюдается для полимера, находящегося в стеклообразном состоянии.

На рис. 3 представлены также изотермы набухания ПВТМС и ПДМС в парах SO_2 . Видно, что ПВТМС меньше набухает, чем ПДМС. Максимальное значение набухания при величине отношения $p/p^0=1$ в случае ПВТМС составляет величину менее 1%. Известно, что для оценки объема пор по данным сорбции паров инертного растворителя с точностью 0,001 $\text{cm}^3/\text{г}$ степень набухания полимера не должна превышать 0,5% [8]. Измеренная величина максимального набухания позволяет, на наш взгляд, считать SO_2 достаточно инертным по отношению к ПВТМС сорбатом.

Наличие гистерезиса можно также связать с некоторыми перенапряжениями, возникающими в ПВТМС в процессе получения из него пленки, и заторможенностью релаксационных процессов в полимере ниже T_c . Для снятия имеющихся в пленке напряжений часть образцов отжигали в вакууме при 160° в течение 50 ч. На рис. 4 представлена изотерма сорбции SO_2 в отожженном ПВТМС. Видно, что и в этом случае наблюдается сорбционно-десорбционный гистерезис, хотя величина его меньше, чем для неотожженного ПВТМС. При этом общая картина поведения системы при проведении повторных циклов аналогична сорбции SO_2 в неотожженном ПВТМС.

Таким образом, сорбционно-десорбционный гистерезис при сорбции SO_2 в ПВТМС не связан с каким-либо исключительным свойством SO_2 , а является скорее всего характеристикой системы стеклообразный полимер — инертный сорбат и по аналогии с минеральными и полимерными сорбентами можно считать, что он обусловлен определенной пористостью изученных пленок из ПВТМС.

Получившая широкое распространение модель двойной сорбции, объясняющая механизм растворения и диффузии низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерах, предполагает наличие некоторых микропустот или микрополостей (присутствующих в полимере ниже T_c в виде так называемого замороженного свободного объема), в которых происходит адсорбция молекул низкомолекулярного вещества по лэнгмировскому механизму. Величина пористости W для ПВТМС была оценена по количеству SO_2 , сорбированного при отношении $p/p^0=1$. Необходимое для этого значение плотности жидкогообразного SO_2 при 25° ($\rho_{\text{ж}}^{25}=1,365 \text{ г}/\text{см}^3$) было вычислено графически с использованием величин $\rho_{\text{ж}}$ жидкогообразного SO_2 , находящегося в равновесии со своим паром при трех температурах 0, 15 и 50° [9]. Полученное значение W для ПВТМС по сорбции паров SO_2 оказалось равным 0,096.

Характер величины W для ПВТМС (размер пор и распределение объема пор V по их диаметрам) можно установить из десорбционной ветви гистерезиса рис. 2 по уравнению Томсона — Кельвина [10]

$$d = \frac{4\gamma v_m}{RT \ln(p^0/p)},$$

где d — диаметр пор; γ — поверхностное натяжение жидкости, пар которой сорбируется; v_m — ее мольный объем; T — температура; R — универсальная газовая постоянная. В справочной литературе имеется значение γ для SO_2 при -10°, равное $25,38 \cdot 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$ [9]. Температурная зависимость γ выражается формулой [11]

$$\gamma_1/\gamma_2 = [(1-T_1/T_{\text{кр}})/(1-T_2/T_{\text{кр}})]^{1/2},$$

где γ_1 и γ_2 — поверхностное натяжение жидкости при температуре T_1 и T_2 соответственно; $T_{\text{кр}}$ — критическая температура, °К. Отсюда γ для SO_2 при 25° оказывается равным $19,16 \cdot 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$.

На рис. 5 представлена кривая распределения объема пор ПВТМС по их размерам. Как правило, подобные зависимости описываются кривыми с максимумом, приходящимся на наиболее вероятный размер пор сорбента [10]. Возможно, кривая рис. 5 также имеет максимум, но он находится за пределами чувствительности сорбционного метода, так как этим методом нельзя оценить пустоты с радиусом менее 7 Å [6]. По крайней мере на основании рис. 5 можно заключить, что основной вклад в найденную

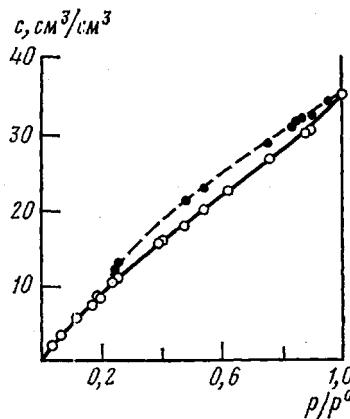


Рис. 4. Сорбция SO_2 в отожженном ПВТМС

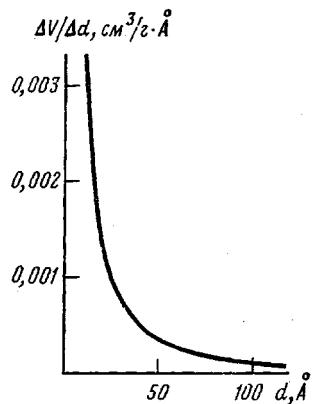


Рис. 5. Кривая распределения объема пор по их диаметрам

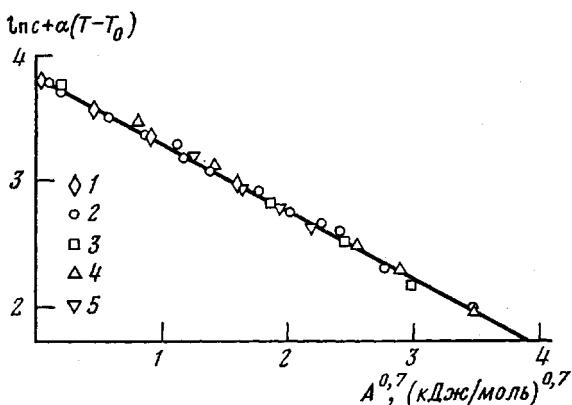


Рис. 6. Сорбция SO_2 в ПВТМС при 10 (1), 25 (2), 40 (3), 50 (4) и 60° (5)

величину W для ПВТМС вносят поры с диаметром менее 20 Å. Тогда равновесную сорбцию в ПВТМС логично описывать с помощью уравнения теории объемного заполнения микропор

$$c = c_0 \exp [-(A/E)^n - \alpha(T - T_0)], \quad (1)$$

где c и c_0 — величины сорбции при p , T и p^0 , T_0 соответственно (в настоящей работе принято $T_0=25^\circ$), $A=RT \ln p^0/p$ — дифференциальная мольная работа сорбции, E — характеристическая энергия сорбции, α — термический коэффициент сорбции, n — константа.

Теория объемного заполнения микропор основана на представлении о температурной инвариантности характеристического уравнения адсорбции, откуда следует независимость величин E и α от температуры. Существует методика последовательного определения из изотерм сорбции параметров уравнения (1) E и n [12], при этом для сорбции низкомолекулярных веществ полимерами характерны значения $E=0,5\text{--}3$ кДж/моль и $n<1$ [13]. Найденные в настоящей работе для всех изученных систем значения E и n соответствуют приведенным выше пределам (таблица). На рис. 2—4 сплошными линиями построены теоретические изотермы сорбции SO_2 в изученных полимерах, рассчитанные по уравнению (1). Видно, что по крайней мере в области относительных давлений паров 0,1—1 все экспериментальные данные подчиняются уравнению теории объемного заполнения микропор, которое и раньше успешно использовали для описания, в частности, сорбции паров воды в таких полимерных материалах, как лавсан, капрон и т. д. [13, 14].

Для нахождения термического коэффициента α были дополнительно измерены величины сорбции SO_2 в ПВТМС в интервале температур 10–60° при постоянном выбранном значении дифференциальной мольной работы сорбции $A=0,48$ кДж/моль. Оказалось, что в исследованном интервале температур термический коэффициент сорбции SO_2 в ПВТМС действительно не зависит от температуры. Вычисленное по методу наименьших квадратов значение α представлено в таблице. Для микропористых сорбентов (например, активных углей) температурный коэффициент адсорбции определяется температурной зависимостью плотности вещества в адсорбированном состоянии ρ^* , которая в интервале от $T_{\text{кип}}$ (температура кипения жидкости при 1 атм) до $T_{\text{кр}}$ может быть аппроксимирована линейным вы-

Параметры уравнения теории объемного заполнения микропор

Полимер	c_0^0 , см 3 /см 3	E , кДж/моль	n	$\alpha \cdot 10^3$, град $^{-1}$
ПВТМС	46,75	2,34	0,70	0,736
ПВТМС (отожженный)	35,03	2,84	0,95	—
ПДМС	66,70	1,03	0,65	—

ражением [15]

$$\rho^* = \rho_{\text{кип}} - [(\rho_{\text{кип}} - \rho_m) / (T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}})] (T - T_{\text{кип}}), \quad (2)$$

где $\rho_{\text{кип}}$ — табличное значение плотности при $T_{\text{кип}}$; $\rho_m = M/1000 b$, $b = RT_{\text{кр}}/8p_{\text{кр}}$ — константа уравнения Ван-дер-Ваальса, см 3 /ммоль, M — молекулярная масса адсорбата.

Для SO_2 $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{кр}}$ равны соответственно –10 и 157,6° [11]. Следовательно, изученный в настоящей работе температурный интервал сорбции SO_2 в ПВТМС соответствует условиям применимости уравнения (2). Тем не менее получающийся при этом термический коэффициент сорбции $1,395 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ оказывается в ~2 раза больше истинного значения α (таблица). Это еще раз подтверждает, что для полимерных веществ α зависит от свойств как сорбата, так и сорбента [13].

На рис. 6 представлены в спрямленных координатах уравнения (1) данные по сорбции SO_2 в ПВТМС при различных температурах. Видно, что все экспериментальные данные ложатся на одну прямую. Следовательно, найденное значение α хорошо отражает температурную зависимость сорбции SO_2 в ПВТМС, а величина характеристической энергии сорбции для этой системы действительно не зависит от температуры. Таким образом, по крайней мере в области относительных давлений паров 0,1–1 при 10–60° сорбция SO_2 в ПВТМС может быть описана уравнением (1) теории объемного заполнения микропор с параметрами, представленными в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hsieh P. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, № 5, p. 1743.
2. Davis E. G., Rooney M. L. Kolloid-Z. und für Polymer, 1971, B. 249.
3. Felder R. M., Spence R. D., Ferrell J. K. J. Chem. Engn Data, 1975, v. 20, № 3, p. 235.
4. Koros W. J., Patton C. J., Felder K. M., Fincher S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 7, p. 1485.
5. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920.
6. Тагер А. А., Цилиноткина М. В. Успехи химии, 1978, т. 57, № 1, с. 152.
7. Волков В. В., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 3, с. 600.
8. Цилиноткина М. В. Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982, с. 198.
9. Encyclopedie des Gaz – Gaz Encyclopedia. Amsterdam: Elsevier sci. publ. company, 1976, p. 1150.
10. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: МГУ, 1973, с. 447.
11. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971, с. 702.

12. Дубинин М. М., Астахов В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 5.
13. Гребенников С. Ф., Серпинский В. В. В кн.: Сорбция и хроматография / Под ред. Тулупова В. А. М.: Наука, 1979, с. 200.
14. Коновалов Б. И., Гребенников С. Ф., Дудакова Л. С., Романков П. Г. Каучук и резина, 1975, № 8, с. 39.
15. Николаев К. М., Дубинин М. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1958, № 10, с. 1165.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
10.XII.1982

SORPTION-DESORPTION ISOTHERMS OF SULFUR DIOXIDE IN POLYMERS

Volkov V. V., Bokarev A. K., Durgar'yan S. G.

Summary

Sorption of sulfur dioxide in polyvinyl trimethylsilane and polydimethylsiloxane has been studied in the all range of the change of relative pressures of vapors. The sorption of sulfur dioxide by glassy polyvinyl trimethylsilane unlike rubbery polydimethylsiloxane is shown to be accompanied by phenomenon of sorption-desorption hysteresis. The sorption isotherms of sulfur dioxide in polymers under study are well described by the equation of the theory of volume filling of micropores.