

УДК 541(64+183):66.071.7

## О БИМОДАЛЬНОЙ СОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ СТЕКЛООБРАЗНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Чалых А. Е., Краков В. Э.

Предложена квазихимическая модель сорбции паров воды полярными стеклообразными полимерами, учитывающая два состояния сорбата. Первое относится к молекулам воды, обладающим ограниченной подвижностью, и обусловлено наличием в сорбенте активных центров. Второе состояние характерно для молекул, распределенных в полимере согласно теории Флори – Хаггинса. Разработана программа для расчета по экспериментальным изотермам сорбции параметров, отвечающих за каждое из состояний. Справедливость модели подтверждена термодинамическими расчетами и данными ЯМР-спектроскопии.

В настоящее время изотермы сорбции низкомолекулярных веществ полимерами используют в двух направлениях. Во-первых, с их помощью рассчитывают термодинамические параметры взаимодействия компонентов, оценивают совместимость, определяют характеристики фазовой структуры [1]. Во-вторых, на основании изотерм сорбции изучают молекулярную организацию твердых растворов, т. е. распределение сорбата в полимерной матрице [2–7]. Если в первом случае при обработке изотерм используют термодинамические соотношения, связывающие активность пара с химическим потенциалом, а его температурную и концентрационную зависимости – с изменениями свободной энергии, энталпии и энтропии смешения, то во втором случае необходимо использование теоретических моделей. Так, при адекватном описании участка изотермы сорбции с помощью теории БЭТ судят о многослойной локализации молекул сорбата на поверхности пор, применение статистической теории Флори – Хаггинса свидетельствует об образовании при сорбции регулярных растворов. Концентрационная зависимость параметра взаимодействия  $\chi$  интерпретируется авторами работы [8] как образование растворов более сложной организации. Анализ изотерм, согласно подходу Цимма – Лундберга, позволяет идентифицировать кластерное состояние молекул растворителя в полимере.

Как правило, каждая из моделей справедлива на ограниченных участках изотерм. Можно предполагать, что этот факт означает одновременное существование набора различных состояний (мод) сорбированных молекул, определяемых не только характером и силой взаимодействия данных молекул с полимерной матрицей, но и фазовой и надмолекулярной структурой сорбента. Тогда общее количество поглощенного компонента должно определяться аддитивными вкладами каждого из его состояний с присущими им механизмами заполнения

$$c = \sum_i^N c_i,$$

где  $c_i$  – концентрация  $i$ -й моды,  $N$  – число мод.

Существование сорбированных молекул в нескольких состояниях, различающихся кинетическими или термодинамическими свойствами, подтверждается экспериментально. Установлено, например, что вода в гидрофильных полимерах разделяется по указанным выше признакам на две моды, идентифицируемые прямыми (ЯМР- и ИК-спектроскопия [9–12]), либо косвенными (ДСК [13–15]) методами.

Ограничившись, как и в работах [6, 16], двумя возможными состояниями молекул сорбата, свободно растворенных (*F*-мода) и связанных (*L*-мода), для общего содержания растворителя в матрице примем

$$c=c_F+c_L \quad (1)$$

Здесь под «свободно растворенными» мы понимаем молекулы, обладающие трансляционной подвижностью, которая проявляется в экспериментах по ЯМР и проницаемости [17]. К «связанным» относим молекулы, локализованные на активных центрах<sup>1</sup> (АЦ) и не принимающие непосредственного участия в массопереносе. Между указанными состояниями существует динамическое равновесие, сопровождающееся обменными процессами.

Независимо от природы АЦ *L*-моду формально можно рассматривать как часть молекул растворителя, участвующую в образовании квазихимических комплексов типа АЦ+растворитель. Тогда, предположив, что в начальный момент времени число доступных АЦ составит  $[A]|_{t=0}=[A]_0$  и что каждый центр взаимодействует с одной молекулой сорбата, число которых  $[S]$ , можно записать



причем

$$[AS]=[A]_0 - [A], \quad (3)$$

где  $k_1$  и  $k_{-1}$  — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Для скорости заполнения АЦ молекулами растворителя из уравнения (2) очевидно, что

$$\frac{d}{dt}[AS]=k_1[A][S]-k_{-1}[AS]$$

В случае равновесия ( $d/dt=0$ ), учитывая равенство (3), получили выражение для концентрации связанных молекул

$$[AS]=\frac{[A]_0 K [S]}{1+K [S]}, \quad (4)$$

где  $K=k_1/k_{-1}$  — константа равновесия. В формуле (4)  $[S]$  означает концентрацию  $c_F$  свободно растворенной, а  $[AS]$  — концентрацию  $c_L$  иммобилизованной мод.

Используя принцип аддитивности в форме (1), а также принимая во внимание сказанное выше, получили общее выражение для изотермы сорбции в виде

$$c=c_F(p)+\frac{C'_n K c_F(p)}{1+K c_F(p)}, \quad (5)$$

где принято обозначение  $C'_n=[A]_0$ .

Выбор конкретного вида зависимости  $c_F(p)$  должен быть обусловлен степенью отклонения рассматриваемых систем от идеальности. В частности, при малых абсолютных количествах сорбированного вещества можно воспользоваться для  $c_F(p)$  законом Генри

$$c_F=k_D p, \quad (6)$$

справедливым для идеальных растворов. При подстановке формулы (6) в соотношение (5) и введя обозначение  $b=k_D K$  пришли к следующему выражению, известному как «модель двойной сорбции» [6]

$$c=k_D p+C'_n b p/(1+b p) \quad (7)$$

Здесь  $k_D$  — коэффициент растворимости,  $b$  — константа сродства,  $C'_n$  — константа насыщения, пропорциональная концентрации АЦ.

<sup>1</sup> С помощью сорбционных и дилатометрических измерений было показано [18], что *L*-мода связана с наличием в застеклованных полимерах переносного свободного объема и вырождалась по мере приближения к температуре стеклования  $T_c$ .

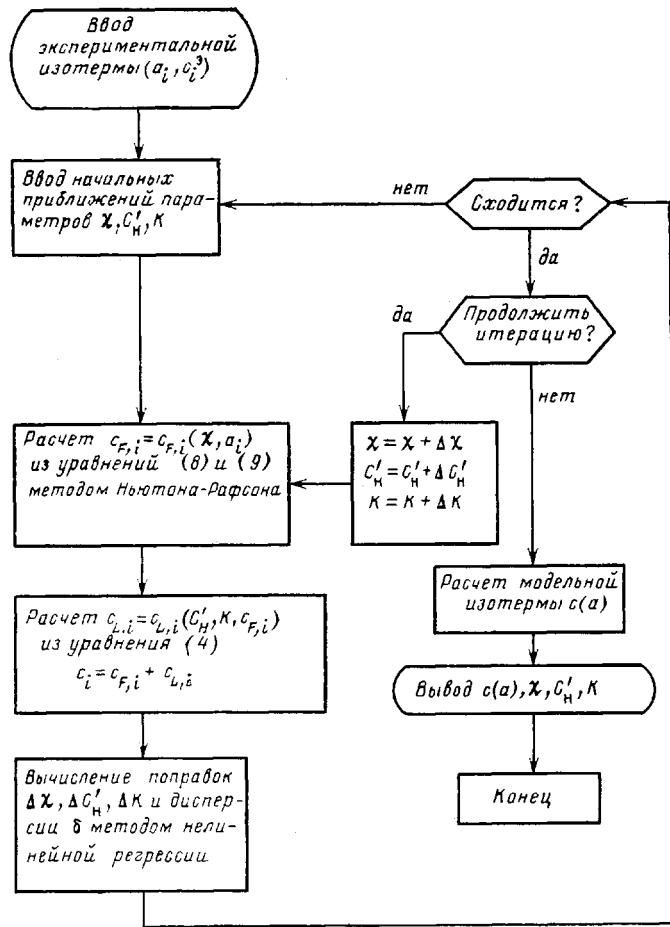


Рис. 1. Блок-схема программы FLANG для расчета из экспериментальных данных параметров  $\chi, C_H'$  и  $K$  и построения модельной изотермы

Эта модель была разработана для интерпретации изотерм сорбции газов стеклообразными полимерами, относящихся по классификации Роджерса [16] к типу I.

В системах с большей совместимостью, например полярный полимер – вода, изотермы сорбции приобретают точку перегиба и по той же классификации представляют тип II. Поэтому использование модели двойной сорбции в форме уравнения (7) в этих системах ограничено начальными участками изотерм [19, 20]. Концентрационная зависимость  $k_D$ , введенная в работе [21] для описания положительных отклонений изотермы сорбции от линейности при средних и высоких активностях сорбата, не обоснована физически.

Преимущественный рост сорбции за точкой перегиба свидетельствует о неидеальности раствора  $F$ -моды сорбата в матрице полимера.

Примем, что образующийся раствор регулярный. Тогда можно воспользоваться уравнением теории Флори – Хаггинаса

$$\ln a = \ln \varphi + (1-\varphi) + (1-\varphi)^2 \chi, \quad (8)$$

где  $a = p/p_0$  – активность растворителя,  $\varphi$  – его объемная доля. Если  $c_F$  определять в единицах г сорбата/г полимера, то

$$c_F = [\varphi / (1-\varphi)] (\rho_c / \rho_n) \quad (9)$$

( $\rho_c$  и  $\rho_n$  – плотности сорбата и полимера соответственно).

Подставляя выражение (9) в формулу (5), получили окончательное уравнение изотермы

$$c = \frac{\varphi}{1-\varphi} \frac{\rho_c}{\rho_{\text{п}}} + \frac{C_{\text{н}}' K [\varphi/(1-\varphi)] (\rho_c/\rho_{\text{п}})}{1+K [\varphi/(1-\varphi)] (\rho_c/\rho_{\text{п}})} \quad (10)$$

где  $\varphi$  связана с  $a$  уравнением (8).

При малых  $p/p_0$ , следовательно, и малых  $\varphi$ , уравнение (8) принимает вид

$$\varphi \approx a e^{-(1+\chi)}$$

или, с учетом формулы (9),

$$c_f = \rho_c / \rho_{\text{п}} a e^{-(1+\chi)} \quad (11)$$

Если ввести обозначение  $k_D = \rho_c / \rho_{\text{п}} p_0 e^{-(1+\chi)}$ , то становится очевидно, что формула (11) тождественна закону Генри, а формула (10) представляет собой обобщение модели двойной сорбции для случая регулярных растворов.

Представленные соотношения могут быть использованы не только для теоретических оценок сорбционной емкости полимеров, но и для решения обратной задачи — разделения изотермы сорбции на составляющие и получения характеристик каждой из мод.

В общем случае указанные состояния реализуются одновременно во всей области изменения  $a$  (от 0 до 1). Этот факт не позволяет определить  $\chi$ ,  $C_{\text{н}}'$ ,  $K$  аналитически, как было сделано в работе [22], пренебрегая одним из вкладов на соответствующем участке изотермы. Поэтому расчет искомых параметров, входящих в формулу (10), проводили методом нелинейного регрессионного анализа по программе FLANG. Блок-схема программы представлена на рис. 1.

По этой схеме обработаны некоторые наиболее сложные изотермы сорбции для систем полярный полимер — вода (рис. 2). Полученные таким образом значения констант представлены в табл. 1. Модельные изотермы (сплошные линии) в точности совпадали с экспериментальными точками, взятыми из работ [23] и [20] для кривых 1 и 2, а также из работы [24] (кривые 3 и 4).

Сравнение значений  $K$  показывает, что наиболее устойчивые комплексы АЦ+вода формируются в хлопковой целлюлозе (целлюлоза I). С переводом ее в модификацию II (вискозный шелк) значения  $K$  снижаются до величин, характерных для синтетических ПА.

Правомерность изложенного подхода подтверждена анализом температурной зависимости  $k_D$  и  $K$  на примере системы коллаген — вода [25] (рис. 3 и табл. 2). Парциальная мольная энタルпия смешения  $\Delta H_{\text{см}}$ , полученная с помощью уравнения Вант-Гоффа

$$\frac{d(\ln k_D)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{см}}}{R},$$

близка при малом содержании воды к мольной теплоте сорбции  $\Delta H$  ( $\Delta H|_{c \rightarrow 0} = -45 \pm 10$  кДж/моль) и составила  $-51,5 \pm 0,7$  кДж/моль. Слабая

Таблица 1

Параметры модели (10) для сорбции воды некоторыми гидрофильными полимерами при 25°

Полимер	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\chi$	$C_{\text{н}}' \cdot 10^3$ , г/г	$K$ , г/г	Дисперсия $\sigma \cdot 10^3$
Ароматический сополиамид	1,329	1,56	3,4	142	0,4
ПА-6 *	1,13	1,32	1,6	154	0,2
Хлопковая целлюлоза	1,55	1,38	2,2	387	1
Вискозный шелк	1,52	0,86	4,6	130	1

\* Изотерма получена при 20°.

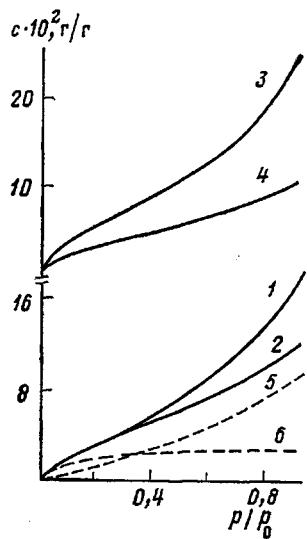


Рис. 2

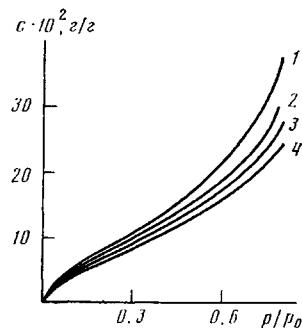


Рис. 3

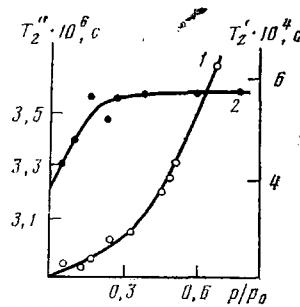


Рис. 4

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды различными полимерами: 1 — ПА-6; 2 — ароматический сополиамид; 3 — вискозный шелк; 4 — хлопковая целлюлоза; 5 и 6 — F- и L-моды, рассчитанные для кривой 2 по схеме рис. 1  
Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды коллагеном при 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50° (4) [25]

Рис. 4. Зависимость времени  $T_2'$  (1) и  $T_2''$  (2) спин-спиновых релаксаций протонов от относительной влажности [25]

зависимость константы  $K$  от  $T$  (табл. 2) означает атермическое протекание комплексообразования. Таким образом, весь тепловой эффект при сорбции воды коллагеном обусловлен свободным смешением компонентов.

Дополнительным аргументом в пользу представленной модели могут служить результаты ЯМР-исследований системы (поли-L-пролин-II) — вода [25]. На рис. 4 показаны зависимости времени  $T_2'$  и  $T_2''$  спин-спиновых релаксаций протонов от влажности. Кривая 1 отражает подвижность свободных молекул воды, а кривая 2 характеризует интегральные изменения  $T_2''$  как протонов связанный воды, так и протонов полимерной матрицы. Вид кривых соответствует зависимостям F- и L-мод от  $p/p_0$ , показанных на рис. 2.

Таблица 2

Температурная зависимость параметров модели сорбции (10)  
для системы коллаген — вода

$T^\circ$	$\chi$	$K, \text{ г/г}$	$C_H' \cdot 10^2, \text{ г/г}$	$C_H'^* \cdot 10^2, \text{ г/г}$	$k_D \cdot 10^2, (\text{г/г})/\text{мм рт. ст.}$
20	0,349	95,6	7,14	—	0,762
30	0,471	104	6,88	8,4	0,361
40	0,542	108	6,45	7,8	0,193
50	0,631	88,7	6,48	7,4	0,106

\* Рассчитан в работе [25] по теории БЭТ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.
2. Zimm B. H., Lundberg J. L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 425.
3. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309.
4. Hailwood A. J., Horrobin S. // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42B. P. 84.
5. Burghoff H.-G., Pusch W. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 24. № 6. P. 1479.
6. Vieth W. R., Howell J. M., Hsieh J. H. // J. Membrane Sci. 1976. V. 1. № 2. P. 177.
7. Бантыш А. Н., Клеников Е. С., Кынин И. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2104.
8. Тагер А. А., Чилипогкина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 152.
9. Ogiwara Y., Kubota H., Hayashi I., Mitomo N. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 2. P. 303.
10. Hatada K., Kitayama T., Terawaki Y., Matsuura T., Sourirajan S. // Polymer Bull. 1982. V. 6. № 11. P. 639.
11. Фляйт Д. М., Грунин Ю. Б. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой». Рига, 1979. С. 44.
12. Tomka I. // Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. P. 129.
13. Tenhu H., Sundholm F. // Europ. Polymer J. 1986. V. 8. P. 629.
14. Higuchi A., Iijima T. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1207.
15. Burghoff H.-G., Pusch W. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23. № 2. P. 473.
16. Роджерс К. // Конструкционные свойства пластмасс/Под ред. Бэра Э. М., 1967. 463 с.
17. Yasuda H., Stannett V. // J. Polymer Sci. 1962. V. 57. № 165. P. 907.
18. Koros W. J., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 1947.
19. Ranade G., Stannett V., Koros W. J. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. № 10. P. 2179.
20. Чалых А. Е., Краков В. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 435.
21. Mauze G. R., Stern S. A. // Polymer Engng and Sci. 1983. V. 23. № 10. P. 548.
22. Berens A. R. // Angew. Makromolek. Chemie. 1975. B. 47. P. 97.
23. Puffr R., Šebenda J. // J. Polymer Sci. C. 1967. V. 16. P. 784.
24. Усманов Х. У., Каргин В. А. // Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. М., 1952. С. 169.
25. Guillet J., Seytre G., May J.-F., Vallet G. // Polymer J. 1975. V. 7. № 1. P. 26.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8.IV.1987

## ON BIMODAL SORPTION OF GASES AND VAPORS BY GLASSY POLYMERS

Chalykh A. Ye., Krakov B. E.

### S u m m a r y

The quasi-chemical model of sorption of water vapors by polar glassy polymers taking into account two states of a sorbate is proposed. The first state is characteristic for water molecules having the limited mobility and is related with existence of active centres in the sorbent, while molecules distributed in a polymer according to the Flory-Huggins theory are in the second state. The program of the calculation of parameters characterizing these two states from experimental isotherms of sorption has been worked out. The validity of the model is confirmed with thermodynamic calculations and NMR-spectroscopy data.