

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ДИОКСИДА  
УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ  
«СИЛАР»

Карпова А. Л., Розанова Е. А., Островский В. Е.,  
Тимашев С. Ф.

Применение силоксансодержащих блок-сополимеров в качестве газоразделительных мембран перспективно [1, 2]. Эти блок-сополимеры при обычных температурах представляют собой, как правило, двухфазные системы, в которых «гибкая» фаза находится в высокоэластическом, а «жесткая» — в стеклообразном состоянии. Регулируя фазовый состав сополимеров, можно влиять на диффузионный перенос газа. Силоксановые материалы характеризуются относительно высокой селективностью в процессах разделения смесей  $\text{CO}_2-\text{O}_2$  [3]. Селективность обычно связывают с большей растворимостью  $\text{CO}_2$  в полимерной матрице [1]. Для лучшего понимания природы селективности мембран имеют значение данные о термодинамических характеристиках систем газ — полимер.

Цель настоящей работы — изучение сорбции и тепловых эффектов при сорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  на блок-сополимере «Силар» в условиях равновесия.

Опыты проводили при 300 К и давлении до  $75 \cdot 10^3$  Па. Использовали статическую стеклянную вакуумную установку с откачкой до  $10^{-4}$  Па. Давление в опытах измеряли с помощью U-образного ртутного манометра и катетометра с погрешностью  $\pm 4$  Па, давление  $< 10$  Па — с помощью ламповых стандартных манометров ПМТ-2 по тепло проводности газа. Величины тепловых эффектов измеряли с помощью дифференциального двойного микрокалориметра с термометрами сопротивления [4]; масштаб усиления мощности теплового сигнала соответствовал калориметрической чувствительности  $1.9 \cdot 10^{-2}$  Дж на  $1 \text{ см}^2$  шкалы выходного самописца. Калориметрическую чувствительность определяли калибровкой по теплу Джоуля с погрешностью в пределах 1,5%.

Проводили опыты по сорбции и по десорбции газов. В каждом опыте, как правило, измеряли количество сорбированного или десорбированного газа, равновесное давление и тепловой эффект сорбции или десорбции. В некоторых опытах измеряли изменение давления во времени при контакте газов с образцом.

Образец содержал арилатные и диметилсилоксановые звенья в соотношении 10 : 70; использовали порошок с размерами частиц 0,15—0,60 мм, плотность составляла 1,1 г/см<sup>3</sup>. Навеску образца 5,18 г насыпали в стеклянную цилиндрическую адсорбционную ампулу слоем толщиной 3,5 мм, прогревали при 370 К и давлении  $10^4$  Па в течение 6 ч и затем без контакта с атмосферой переносили в калориметр и соединяли с установкой.

Диоксид углерода «пищевой» очищали пропусканием через фильтр Петрянова при 77 К. Для очистки  $\text{CO}_2$  от воздуха и от оксида углерода в статической системе охлаждали газ в ловушке до 77 К, откачивали остаточный газ, нагревали ловушку до комнатной температуры, снова замораживали и откачивали и т. д. до тех пор, пока газ при 77 К не конденсировался полностью. Кислород (99,5%) очищали пропусканием через фильтр Петрянова, охлажденный до температуры  $\sim 150$  К.

Опыты выполняли, ступенчато повышая или понижая давление над образцом (сорбция или десорбция соответственно). Количество сорбированного (или десорбированного) газа в каждом опыте рассчитывали по изменению давления за время опыта в предварительно откалиброванном объеме установки над образцом. Для полной десорбции  $\text{CO}_2$  подключали к образцу ловушку, охлажденную до 77 К, а для полной десорбции  $\text{O}_2$  объем с образцом вакуумировали. Погрешность определения количества сорбированного  $\text{CO}_2$  в опытах по сорбции составляла  $\sim 7\%$ .

Сорбция как  $\text{CO}_2$ , так и  $\text{O}_2$ , полностью обратима. Сорбционно-десорбционное равновесие устанавливается через несколько секунд после напуска газа в объем с образцом, и в дальнейшем давление над образцом не изменяется в течение 50 ч.

На рис. 1 приведена изотерма сорбции  $\text{CO}_2$ . Обозначаем через Г (мкмоль) общую сорбцию (на 5,18 г образца), через  $\gamma$  — равновесную растворимость (моль/м<sup>3</sup>·Па). Интегральная мольная теплота сорбции  $\text{CO}_2$  на «Силаре» уменьшается с ростом количества сорбированного  $\text{CO}_2$  (рис. 2). Сорбция  $\text{O}_2$  мала, ее удалось измерить лишь при давлениях 7·

$\cdot 10^4$  и  $5,9 \cdot 10^4$  Па; она составляет около 30 и 22 мкмоль на весь образец соответственно. Теплота сорбции кислорода 8–12 кДж/моль. Кислорода сорбировалось значительно меньше, чем диоксида углерода, поэтому погрешность определения количества сорбированного  $O_2$  и мольной теплоты сорбции была высокой.

Изотерма сорбции  $CO_2$  линейна во всей области давлений, в том числе при давлении  $\sim 1$  кПа, при котором в работе [5] наблюдали резкое увеличение константы проницаемости простых газов через силоксанодержащую мембрану. Линейность изотермы сорбции  $CO_2$  в силоксановом каучуке вплоть до давления несколько МПа следует и из работы [6].

Константа Генри (равновесная растворимость), рассчитанная по изотерме сорбции, составляет для углекислого газа  $\gamma_{CO_2} = (1,64 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>·Па. Для кислорода значение  $\gamma_{O_2}$  оценили из двух опытов по

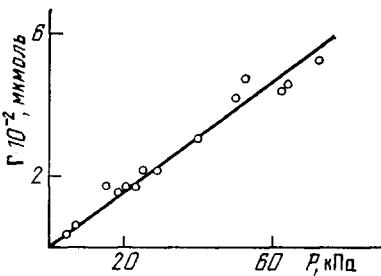


Рис. 1

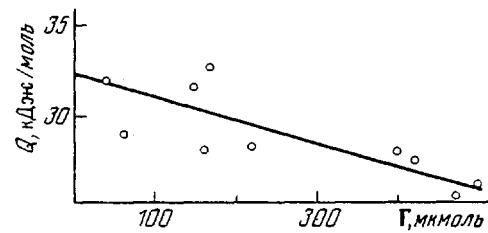


Рис. 2

Рис. 1. Изотерма сорбции  $CO_2$  блок-сополимером «Силар» (5,18 г, 300 К)  
Рис. 2. Зависимость интегральной мольной теплоты сорбции  $Q$   $CO_2$  от общей сорбции (5,18 г, 300 К)

сорбции  $O_2$  при давлениях 60 и 70 кПа, среднее арифметическое значение  $\gamma_{O_2} = (0,78 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>3</sup>·Па.

Определили при комнатной температуре значения эффективных растворимостей  $\sigma$   $CO_2$  и  $O_2$  в режиме газопроницаемости через мембрану, изготовленную из порошка «Силар». Мембрану получали путем растворения порошка в хлороформе и последующего испарения растворителя<sup>1</sup>. Значения  $\sigma_i$ , определяемые по соотношению  $\sigma_i = \Pi_i / D_i$  ( $\Pi_i$  – проницаемость мембраны по газу  $i$ ,  $D_i$  – коэффициент диффузии газа  $i$ ), составляет  $\sigma_{CO_2} = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>·Па и  $\sigma_{O_2} = (2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>3</sup>·Па.

Выше говорилось, что изотерма сорбции  $CO_2$  линейна. Хотя мембрана могла отличаться по структуре от порошка «Силар», все же можно полагать, что отличие равновесных значений констант Генри  $\gamma_i$  от значений эффективных констант оправдывает сделанное в работе [7] заключение о неравновесном характере диффузии проницаемости молекул простых газов через силоксанодержащую мембрану.

Как видно из рис. 2, начальная мольная теплота сорбции  $CO_2$  составляет  $\sim 32$  кДж/моль, а затем несколько снижается по мере поглощения газа. Такой характер изменения теплоты сорбции  $CO_2$  можно понять следующим образом. Молекулы  $CO_2$  при сорбции, по-видимому, координируются у двух атомов кремния ПДМС-цепей (цепи расположены на расстояниях  $\sim 1$  нм). Этому способствует эффективный положительный заряд  $\delta$  на атоме Si и отрицательные заряды  $\delta = -0,09\bar{e}$  [8] на атомах кислорода молекулы  $CO_2$ . При такой координации фрагменты силоксановых цепей, включающие указанные атомы Si, образуют с молекулой  $CO_2$  единый конформационный комплекс. Отметим два фактора, которые облегчают его

<sup>1</sup> Проницаемость мембраны и коэффициент диффузии измерены С. Э. Сахаровым по методике [7].

формирование и делают возможным быструю реализацию максимального выигрыша свободной энергии: высокая подвижность полимерных цепей, определяемая гибкостью силоксановой связи [8]; высокая лабильность  $\pi$ -электронной подсистемы силоксановой связи ( $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -взаимодействие атомов Si и O) [8].

Приближенно характерное уменьшение потенциальной энергии (тепловой эффект) при образовании комплекса можно представить в виде

$$|\Delta U| = \frac{2(2\delta\alpha)^2}{M\omega^2(L/2)^6}$$

где  $L$  – среднее исходное расстояние между участвующими в образовании комплекса фрагментами ПДМС,  $M$  и  $\omega$  – соответственно масса и частота колебаний фрагментов (принимаем, что фрагмент имеет состав  $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ ),  $2a$  – линейный размер молекулы  $\text{CO}_2$ . Полагая  $|\delta|=\delta=0,1\bar{e}$ ,  $a=0,232$  нм и  $L\sim 1$  нм,  $M=148$  а.е.м., получаем, что тепловой эффект 30 кДж/моль соответствует частоте колебаний  $10^{11}$  с<sup>-1</sup>.

При сорбции молекул  $\text{CO}_2$  наряду с приближением силоксановых групп к сорбирующемуся молекуле  $\text{CO}_2$  возможно некоторое отдаление этих групп от соседних полимерных цепей. (С помощью рассмотрения, включающего подобные предположения о механизме сорбции, было объяснено снижение теплот при сорбции углеводородов на полимерных сорбентах в работе [9].) По мере сорбции происходит перестройка ранее образованной системы, обусловливающая минимизацию общей свободной энергии. Повидимому, имеется аналогия между образованием комплексов (молекула  $\text{CO}_2$  – фрагменты силоксановых цепей) и образованием «затравочных частиц» с поляризующимися вокруг этих частиц областями среды.

По результатам сорбционных и калориметрических измерений рассчитали стандартное изменение энтропии для процесса сорбции в силоксановой компоненте образца при давлении 0,1 МПа (1 атм) и 300 К. Имеем

$$K=\exp(-\Delta H^\circ/RT)\exp(\Delta S^\circ/R)$$

В области Генри  $K=\theta/P$ , где  $K$  – константа равновесия сорбции,  $\theta$  – число молей  $\text{CO}_2$  в сорбente по отношению к количеству молей силоксановых групп.  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  – стандартные (при равновесном давлении 0,1 МПа и температуре 300 К) значения изменения энтальпии и энтропии соответственно. Значение  $\Delta H^\circ$  оцениваем следующим образом. Экстраполируем прямую рис. 1 к давлению 0,1 МПа (правомерность экстраполяции следует из работы [6]), получаем  $\Gamma=750$  мкмоль ( $\theta=2,47 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{CO}_2$ /моль  $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ ). Затем экстраполируем прямую рис. 2 к значению  $\Gamma=750$  мкмоль. Это дает  $\Delta H^\circ$ , не отличающееся в пределах экспериментальных погрешностей измерения теплоты сорбции от изменения энтальпии в условиях конденсации  $\text{CO}_2$  на поверхности его жидкости при температуре кипения (-25,5 кДж/моль) [10].

Изменение энтропии при сорбции  $\text{CO}_2$ , рассчитанное по приведенному уравнению с использованием полученных величин  $\theta$  и  $\Delta H^\circ$ , позволяет оценить значение  $\Delta S^\circ$ ; оно составляет  $\sim -55$  Дж/моль·К. Стандартное изменение энтропии в условиях конденсации  $\text{CO}_2$  составляет -130 Дж/моль·К [10]. Сравнение значений изменения энтропии в двух указанных случаях показывает, что подвижность сорбированных молекул  $\text{CO}_2$  в полимерной матрице существенно выше подвижности молекул в фазе жидкого  $\text{CO}_2$  при температуре его кипения.

Теплота сорбции  $\text{O}_2$  при давлениях, несколько ниже атмосферного, составляет 8–12 кДж/моль, она также выше теплоты конденсации  $\text{O}_2$ , которая при температуре кипения равна 6,82 кДж/моль [10].

Таким образом, приведенные данные позволяют качественно связать избирательную диффузию  $\text{CO}_2$  через силоксанодержащие блок-сополимеры с повышенной растворимостью  $\text{CO}_2$  в матрице мембранны, имеющей

место вследствие образования комплексов CO<sub>2</sub> – фрагменты ПДМС-цепей. Величины тепловых эффектов показывают, что образующаяся связь достаточно слаба, так что тепловые флуктуации могут ее разрушить и создать условия для перемещения молекулы CO<sub>2</sub>. Диффузионным перескокам может способствовать высокая подвижность силоксановых цепей [11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. 1980. 232 с.
2. Теляков В. В., Иевлев А. Л., Кожухова И. Н., Дургарьян С. Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Ч. 2. Владимир, 1981. С. 19.
3. Иевлев А. Л., Теляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Докл. АН ССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1421.
4. Островский В. Е., Добровольский Н. Н., Карпович И. Р., Фролов Ф. Я. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 2. С. 550.
5. Абдуханов В. А., Николаев Н. И. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1977. С. 54.
6. Fleming J. K., Koros W. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2285.
7. Сахаров С. Э., Крыкин М. А., Ляпунов А. Я., Панов В. А., Тимашев С. Ф., Старожук И. П. // Теорет. основы хим. технологии. 1986. № 1. С. 94.
8. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск. 1976. 413 с.
9. Островский В. Е., Глазунова Л. Д. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 995.
10. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М. 1950. 351 С.
11. Крыкин М. А., Тимашев С. Ф. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Ч. 1. Черкассы, 1981. С. 61.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
1.I.1987

УДК 541.64:539.21

## АНОМАЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНОГО СТАРЕНИЯ НА СОРБЦИЮ ВОДЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Старцев О. В., Руднев В. П.

При выдержке ПММА в естественных климатических условиях под воздействием температуры, влаги и УФ-излучения протекают реакции химической деструкции [1]. Принято считать [2], что сорбция воды окисляющимся под действием агрессивных факторов полимером возрастает по мере увеличения глубины деструкции. Поэтому в процессе атмосферного старения ПММА можно было ожидать увеличения растворимости воды в полимер.

В экспериментах по исследованию сорбции воды в ПММА после экспонирования образцов в климате влажных субтропиков (Батуми) нами обнаружена хорошо воспроизводимая противоположная закономерность: растворимость воды в ПММА уменьшается по мере увеличения продолжительности старения.

Использовали ПММА промышленной марки СО-95, пластифицированный дибутилфталатом, а также непластифицированный ПММА марки СО-120 (ГОСТ 10667-74) с добавкой фенилсалцилата. Образцы ПММА экспонировали в условиях теплого влажного климата по ГОСТ 9.708-83 в течение 12 мес. Свойства полимеров оценивали с помощью метода УФ-спектроскопии, динамическим механическим анализом, дилатометрией и другими, как в работе [3]. Исходные характеристики (таблица) исследованных марок ПММА хорошо совпадают с литературными данными [3, 4]. Для измерений сорбции использовали пластины ПММА марки СО-95 [4] толщиной 6 мм, высушенные перед сорбционными испытаниями в вакууме до стабилизации веса.