

УДК 541(64+127+12.034)

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ ПРОСТЫХ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ

Крыкин М. А.

Развит теоретический подход к описанию экспериментальных данных по кинетике сорбции простых газов в полимерах при высоких давлениях. Проведено сопоставление полученных результатов с моделями Флори – Хаггинса и «двойной сорбции». Обсуждены наблюдаемые закономерности влияния давления на сорбционно-диффузионные характеристики систем полимер – газ.

Решение ряда задач химической и газовой промышленности, мембранный технологии связано с выявлением специфики влияния давления газов на процессы их растворения в полимерах. В связи с этим к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по изучению сорбции и диффузии простых газов (O_2 , H_2 , He , CO_2 и т. п.) в различных полимерах при высоких (≥ 10 МПа) давлениях [1–5]. Установлено, в частности, что изотермы сорбции (зависимости равновесных концентраций с молекул газов в полимерах от давлений p этих газов) существенно нелинейны, а коэффициенты диффузии молекул газов изменяются в несколько раз и более при увеличении давления от 0,1 до 10–15 МПа. Тем не менее интерпретация полученных данных носит неоднозначный характер. Действительно, при выпуклой изотерме сорбции, характерной для стеклообразных полимеров, обработку экспериментальных результатов проводят в рамках модели двойной сорбции [1–5], либо используют полуэмпирическую матричную модель [6]. Если изотерма сорбции вогнута, что, как правило, свойственно высокоэластическим полимерным матрицам, то для ее описания применяют уравнение Флори – Хаггинса¹ [5, 7]. При этом для постоянных газов возникают естественные трудности, связанные с вычислением активности газовой фазы [5].

Цель настоящей работы – развитие термодинамического подхода к описанию экспериментальных данных по сорбции и диффузии простых газов в полимерах при высоких давлениях, основанного на представлениях теории разбавленных растворов.

Сорбционное равновесие. При описании термодинамических свойств систем полимер – газ будем в соответствии с теорией разбавленных растворов исходить из выражения для свободной энергии Гиббса G с точностью до членов второго порядка по числу n молекул растворенного газа в матрице [8]

$$G = G_0 + nk_B T \ln \frac{n}{eN} + n\Psi(p, T) + \frac{n^2}{2N} \lambda(T), \quad (1)$$

где N – количество сегментов полимерной матрицы; G_0 – свободная энергия Гиббса полимера; Ψ и λ – функции p и T . Используя выражение (1), легко найти уравнение изотермы сорбции газа в полимере, для чего необходимо приравнять химические потенциалы «чистого» μ_r и растворенного

¹ Уравнение Флори – Хаггинса удобно для описания сорбции паров, когда активность пара можно приравнять отношению p/p_n , где p_n – давление насыщенного пара.

$\mu_p = \partial G / \partial n$ газов. Величина μ_r вычисляется следующим образом:

$$\mu_r = k_B T \ln(pV_0/k_B T) + f(T) + P(b - a/k_B T) (V_0 = (2\pi\hbar^2/mk_B T)^{1/2}),$$

где m — масса молекул газа, \hbar — постоянная Планка, $f(T)$ — функция температуры, a, b — ван-дер-ваальсовы константы [8]. В результате получим

$$c \exp(\gamma c) = \sigma p \exp\left[\frac{p}{k_B T} \left(b - \frac{a}{k_B T}\right)\right] \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{\lambda V_n}{k_B T N}, \quad \sigma = \frac{v_0 N}{k_B T V_n} \exp\left(\frac{f - \Psi}{k_B T}\right)$$

Здесь V_n — объем полимера с растворенным газом. Величина γ имеет смысл характерного объема полимерной матрицы, возмущаемого растворенной молекулой газа. При $\lambda = k_B T$ этот объем соответствует объему, приходящемуся на один сегмент полимерной цепи. Функции f и Ψ определяют коэффициент растворимости σ газа в матрице в области низких давлений, когда $\gamma c \ll 1$ и $p(k_B T)^{-1} \left(b - \frac{a}{k_B T}\right) \ll 1$.

Поскольку объем раствора $V_n = \partial G / \partial p = V_0 + n \partial \Psi / \partial p$ (V_0 — объем полимера в отсутствие растворенного в нем газа), величина $\bar{v} = \partial \Psi / \partial p$ имеет смысл объема, приходящегося на одну молекулу газа в матрице. При этом относительное изменение объема полимера $\delta V_n = V_n - V_0$ при растворении в нем газа можно представить в виде $\delta V_n / V_n = c \bar{v}$. При выводе формулы (2) учтено возможное отклонение состояния газа от идеального. При этом рассматривается область не слишком высоких давлений, когда $\rho b m^{-1} \ll 1$, где ρ — плотность газа. В условиях высокой плотности газа ρ , когда $\rho b m^{-1} \sim 1$, целесообразнее всего выйти за рамки ван-дер-ваальсова приближения, введя в рассмотрение летучести компонентов раствора [9]. Однако для постоянных газов при давлениях $p \geq 10$ МПа указанное выше приближение оказывается вполне достаточным. Для идеального газа ($a = b = 0$) уравнение (2) совпадает с известным [6] полуэмпирическим соотношением между величинами p и c .

Рассмотрим теперь ситуацию, когда теплоемкость газа c_v оказывается постоянной, не зависящей от температуры. Такая ситуация реализуется, как правило, во всех экспериментах по сорбции и диффузии газов в полимерах, когда $T \sim 300$ К. Тогда, используя определение величины c_v (в данном случае удобно пользоваться теплоемкостью, отнесенной к одной молекуле) $c_v = T(\partial S / \partial T)_v$, где $S = -k_B^{-1}(\partial G / \partial T)_p$ — энтропия газа, получим $f_{rr}'' = \left(\frac{3}{2} - c_v\right) / k_B T$. Интегрируя это соотношение по температуре, имеем окончательно

$$f(T) = k_B T \left(\frac{3}{2} - c_v\right) \left(\ln \frac{T}{T_0} - 1\right) + \xi k_B T + \epsilon \quad (3)$$

Здесь $T_0 = 273$ К, ξ и ϵ — постоянные, не зависящие от температуры. Величина ξ связана с химической постоянной газа ζ : $\xi = \ln(m/2\pi\hbar^2)^{1/2} -$

$$-\ln\left[ek_B T \left(c_v - \frac{3}{2}\right)\right] - \zeta.$$

Особенно простой вид (3) имеет для одно-

атомных газов, которые в основном состоянии не обладают ни орбитальным моментом, ни спином (инертные газы). В этом случае $c_v = 3/2$, $\xi = 0$, $f = \epsilon$, а величина ϵ имеет смысл энергии основного состояния атома газа.

Для микроскопической детализации введенных параметров Ψ и λ необходимо задаться какой-либо конкретной моделью раствора. Наиболее распространенными моделями растворов полимеров являются так называемые решеточные модели [7, 10, 11]. Согласно этим моделям, полимерная матрица с растворенным в ней газом рассматривается как совокупность

ячеек объемом Δ , каждая из которых содержит либо молекулу газа, либо сегмент полимерной цепи. Таким образом, параметры Ψ и λ могут быть получены путем вычисления соответствующей статистической суммы, отвечающей той или иной модели. При вычислении параметров Ψ и λ необходимо учесть конфигурационную часть этой суммы, а также часть, соответствующую состояниям молекул газа в ячейках. Конфигурационной части статистической суммы отвечает химический потенциал смешения $\Delta\mu$. Согласно формуле (1)

$$\Delta\mu = k_B T \ln(1-\varphi) + \Psi_k + (1-\varphi)(\lambda_k + k_B T), \quad (4)$$

где φ — объемная доля полимера в растворе, Ψ_k и λ_k — конфигурационные части параметров Ψ и λ . В то же время величина $\Delta\mu$ может быть вычислена в рамках решеточных моделей [7, 10, 11]. В частности, согласно теории Флори — Хаггинса [7, 11] для $\Delta\mu_{\text{ФХ}}$ (рассчитанного с точностью до n/N) имеем

$$\Delta\mu_{\text{ФХ}} = k_B T \ln(1-\varphi) + k_B T (1-r^{-1} + \chi_1) - k_B T (1-\varphi) (1-r^{-1} + 2\chi_1) \quad (5)$$

Здесь r — количество сегментов в цепи макромолекулы полимера, χ_1 — параметр растворимости. Учитывая, что $r \gg 1$, величиной r^{-1} в соотношении (5) можно пренебречь.

Согласно подходу, развитому в работе [12], выражение для химического потенциала смешения $\Delta\mu_0$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta\mu_0 = & k_B T \ln(1-\varphi) + k_B T \left[\ln\left(\frac{z}{z-2}\right)^{z/2} + \frac{z\Delta\omega}{k_B T} \right] - \\ & - k_B T (1-\varphi) \left[\frac{z}{z-2} + \frac{3z}{z+2} \frac{z\Delta\omega}{k_B T} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где z — координационное число, $\Delta\omega = \Phi\left(\frac{a^*}{r^*}\right) [\varepsilon_{nn} - 0,5(\varepsilon_{nn} + \varepsilon_{NN})]$
 $(\Phi\left(\frac{x}{r^*}\right))$ — безразмерная функция, определяющая вид зависимости

энергии взаимодействия между молекулами газа или сегментами полимерных цепей от расстояния x между ними (потенциал Ленарда — Джонса [11]); ε_{nn} — «глубина потенциальной ямы» взаимодействия молекула газа — сегмент цепи; ε_{nn} — молекула газа — молекула газа и ε_{NN} — сегмент — сегмент; a^* — характерное расстояние между ближайшими соседями в растворе; r^* — скейлинговый фактор (положение минимума потенциальной энергии взаимодействия [11]). Выражение (6) получено в линейном по n/N , а также по $\Delta\omega/k_B T$ приближении. Кроме того, при выводе формулы (6) полагалось $r \gg 1$.

Сопоставляя выражение (4) с формулами (5) и (6), получим соответственно выражения для Ψ_k и λ_k в рамках указанных моделей

$$\Psi_k^{\text{ФХ}} \approx k_B T (1+r^{-1}+\chi_1), \quad \lambda_k^{\text{ФХ}} \approx -k_B T (2+r^{-1}+2\chi_1) \quad (7)$$

$$\Psi_k^0 \approx k_B T \left[\ln\left(\frac{z}{z-2}\right)^{z/2} + \frac{z\Delta\omega}{k_B T} \right], \quad \lambda_k^0 \approx -k_B T \left(\frac{2z-2}{z-2} + \frac{3z}{z+2} \frac{z\Delta\omega}{k_B T} \right) \quad (8)$$

Соотношения (7) и (8) сравнительно мало отличаются друг от друга при $r \gg 1$, $z \approx 10$ и $\chi_1 = z\Delta\omega/k_B T$. Кроме того, в соответствии с представлениями теории Флори — Хаггинса [7] для хороших растворителей величина $\lambda_k > -3k_B T$, а для плохих — $\lambda_k < -3k_B T$.

Вычисление статистической суммы, отвечающей состояниям молекул газа в ячейках, проведем в предположении, что движение молекулы газа в ячейке можно рассматривать как движение в потенциальном поле $U(r)$. Тогда вклад указанных состояний в параметры Ψ и λ можно пред-

ставить в виде

$$\Psi_{\text{вн}} = -k_B T \ln \left(\frac{v_f}{v_0} \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k'}{k_B T}} \right) + U_0, \quad \lambda_{\text{вн}} \approx 0, \quad (9)$$

где ϵ_k' — уровни энергии, отвечающие вращению молекулы и ее внутреннему состоянию, U_0 — минимальное значение потенциальной энергии молекулы в ячейке, v_f — свободный объем молекулы газа в матрице, определяемый согласно выражению² [10]

$$v_f = \int_{\Delta} \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}) - U_0}{k_B T} \right] d\mathbf{r} \quad (10)$$

При выводе формулы (9) полагалось, что величины U и ϵ_k' не зависят от n , т. е. $\lambda_{\text{вн}}=0$. Такое предположение является справедливым при сравнительно низких концентрациях молекул газа в полимерной матрице. Более подробный анализ (с привлечением соответствующих экспериментальных данных по сорбции и диффузии газов) показывает, что это предположение справедливо для постоянных газов при давлениях $p \geq 10$ МПа.

Соотношение (9) имеет наиболее простой вид для одноатомных газов с невырожденным основным состоянием (инертные газы): $\Psi_{\text{вн}} = -k_B T \ln(v_f/v_0) + \epsilon_0' + U_0$. В случае многоатомных газов статистическая сумма, стоящая в формуле (9), может быть вычислена методами, аналогичными развитым в работе [8]. Однако для получения качественных результатов можно пренебречь вкладом внутренних состояний молекул газа в его химический потенциал. В такой ситуации выражение для коэффициента растворимости σ имеет особенно простой вид. Действительно, на основании соотношений (2)–(8) имеем

$$\sigma = \frac{\eta_f}{e k_B T} \exp \left[-\frac{\Delta H}{k_B T} \right], \quad \eta_f = \frac{v_f N}{V_n}, \quad \Delta H = K_\sigma - K_e \epsilon_{nn} \quad (11)$$

$$K_\sigma = \epsilon - \epsilon_0' - U_0 + z \Phi \left(\frac{a^*}{r^*} \right) \left(\epsilon_{nn} - \frac{\epsilon_{NN}}{2} \right), \quad K_e = \frac{z}{2} \Phi \left(\frac{a^*}{r^*} \right)$$

Величина η_f , введенная в формуле (11), имеет смысл доли свободного объема молекулы газа относительно объема матрицы, приходящегося на один сегмент полимерной цепи.

На основании выражений (11) легко понять наличие линейной корреляционной зависимости между величинами ΔH и ϵ_{nn} [14]. Действительно, если величина K_σ слабо зависит от типа сорбируемого газа, то ΔH — линейная функция ϵ_{nn} . Оценим в качестве примера величины K_σ и K_e для ПЭ и поливинилtrimетилсилана (ПВТМС). Для этого используем данные работ [13, 14] и после простых вычислений получим соответственно $K_\sigma = -1220$ К (498 К) и $K_e = 6,32$ (10,1).

Подставив экспериментальные значения σ и ΔH в соотношение (11), можно оценить величину η_f доли свободного объема молекулы газа в матрице. В частности, для Не в ПЭ и ПВТМС [13, 14] значения η_f составляют 0,8 и 0,2 соответственно. Как и следовало ожидать, в полимере с высокоэластическим состоянием аморфной фазы доля свободного объема для движения молекулы газа больше, чем в стеклообразной матрице³.

Остановимся кратко на модели двойной сорбции. Учет конечного числа мест для молекулы газа в матрице отвечает появлению члена

² Пренебрежение величиной $\Psi_{\text{вн}}$ по сравнению с Ψ_k может привести к некорректным выводам, в частности, к появлению сильной зависимости σ от m ($\sigma \sim m^{-\gamma}$), которая экспериментально не наблюдается [13, 14].

³ Во избежание недоразумений отметим, что величина v_f , введенная согласно соотношению (10), характеризует «степень свободы» при движении молекулы газа в матрице и поэтому не совпадает со свободным объемом полимера.

$k_B T \ln \sum / (\sum_{\max} - \sum)$ [15] (вместо $k_B T \ln \Sigma$) в выражении для химического потенциала растворенного газа, где $\sum = n/N$, $\sum_{\max} = N_a/N$ (N_a – число мест (ловушек) в матрице). Разлагая этот член в ряд по \sum / \sum_{\max} и ограничиваясь линейным приближением, получим $\lambda = k_B T / \sum_{\max}$ или $\gamma = V_a / N_a$, т. е. в данном случае величина γ имеет смысл объема полимерной матрицы, приходящегося на одну ловушку. Заметим, однако, что указанное сопоставление с моделью двойной сорбции справедливо лишь при относительно малых числах заполнения, когда $\sum / \sum_{\max} < 1$.

Таким образом, развитый подход, основанный на теории слабых растворов, позволяет с единых позиций описывать сорбционные процессы постоянных газов в полимерах различных классов. При этом не возникает указанных выше трудностей при обработке и интерпретации экспериментальных данных.

Диффузионный перенос. В общем случае наличие диффузионного потока J молекул газа в полимерной матрице обусловлено градиентом химического потенциала μ_p этого газа. Действительно, согласно работе [16], имеем $J = -c(k_B T)^{-1} D_0 \nabla \mu_p$. Учитывая, что $\mu_p = (\partial G / \partial n)_{p,T}$, из уравнения (1) найдем выражение для величины химического потенциала растворенного газа $\mu_p = k_B T \ln \frac{n}{N} + \Psi + \lambda \frac{n}{N}$. Вычислив градиент этого потенциала,

считая матрицу однородной, $\nabla \mu_p = k_B T n^{-1} \nabla n + \lambda N^{-1} \nabla n = k_B T c^{-1} \nabla c + \lambda V_a N^{-1} \nabla c$, получим окончательно $J = -D_{\text{эфф}} \nabla c$, где $D_{\text{эфф}} = D_0 (1 + \gamma c)$ – эффективный коэффициент диффузии. Таким образом, когда величина D_0 не зависит от c , при выпуклой изотерме сорбции ($\gamma > 0$) эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}}$ увеличивается с ростом давления газа, а при вогнутой ($\gamma < 0$) – уменьшается. Подобного рода корреляция достаточно четко прослеживается в экспериментальных данных [3].

Однако в области высоких давлений величина D_0 может зависеть от концентрации c молекул газа в полимерной матрице. Наиболее характерно эта зависимость проявляется при снижении величины E энергетического барьера для диффузионных перескоков молекул газа с ростом концентрации последних в матрице. Наличие зависимости $E(c)$ обусловлено уменьшением энергии, необходимой для образования «дырок» свободного объема полимера, в которые возможен диффузионный перескок молекул газа. Такое уменьшение связано с перекрыванием областей возмущения полимерной матрицы растворенными в ней молекулами газа [17]. В этом случае величину D_0 можно представить в виде $D_0 \approx D e^{\alpha c}$, где $\alpha \approx (k_B T)^{-1} \partial E / \partial c$. Параметр α легко оценить, используя модельные представления, развитые в работе [17]. Согласно результатам, полученным в этой работе, величина E равна минимальной энергии, необходимой для создания дырки свободного объема полимера, в которую возможен диффузионный перескок молекул газа диаметром d . Учитывая зависимость E от c по аналогии с работой [17] получим $\alpha \approx 10 (k_B T)^{-1} d^2 \beta$, где β – модуль упругости при изгибе полимерной цепи. Таким образом, окончательное выражение для эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эфф}}$ имеет вид

$$D_{\text{эфф}} \approx D (1 + \gamma c) \exp \left(\frac{10 d^2 \beta c}{k_B T} \right) \quad (12)$$

При этом величина D является функцией температуры и не зависит от давления p газа [18]. Таким образом, согласно уравнению (12), величина эффективного коэффициента диффузии определяется целым рядом физико-химических параметров системы полимер – газ. В частности, $D_{\text{эфф}}$ зависит как от свободного объема полимера, так и от плотностей энергий когезии пенетранта и полимера. Действительно, согласно работе [18], коэффициент диффузии D при бесконечно малой концентрации пенетранта

с определяется как величиной свободного объема полимерной матрицы, так и скоростью его термофлуктуационного перераспределения. Последняя зависит от плотности энергии когезии полимера.

Оценим теперь характерное давление p_0 газа, начиная с которого величина D_0 будет зависеть от p . Учитывая, что $c \approx \sigma p$, имеем $p_0 \approx (\alpha\sigma)^{-1} \approx k_B T / 10d^2 \sigma$.

Рассмотрим с точки зрения развитых представлений экспериментальные данные по диффузии газов в различных полимерных матрицах. В гибкоцепных полимерах значение модуля β мало, и, следовательно, велико значение давления p_0 . Например, для силиконовой резины $\beta \approx 2 \cdot 10^{-8}$ Дж·м/моль [19]. Оценка величины p_0 для CO_2 ($d \approx 0,3$ нм, $\sigma \approx 6 \cdot 10^{-4}$ моль/м³ Па [3]) дает $p_0 \approx 400$ МПа. Следовательно, в диапазоне давлений 0,1–10 МПа D_0 практически не зависит от p_{CO_2} . Это позволяет определить величину γ_{CO_2} двумя способами (проверив тем самым адекватность подхода) — по изотерме сорбции и по зависимости D_{eff} от давления CO_2 . Для экспериментальных данных работы [3] полученные таким образом значения γ_{CO_2} совпадают (в пределах точности эксперимента) и равны $\gamma_{\text{CO}_2} = -2,3 \cdot 10^{-28}$ м³. При этом в соответствии с развитыми концепциями вогнутой изотерме сорбции CO_2 в силиконовой резине отвечает падение D_{eff} с ростом p_{CO_2} . Представляет интерес оценить по величине γ_{CO_2} линейные размеры R_{CO_2} области полимерной матрицы, возмущаемой молекулой CO_2 . Полагая $\gamma = 4\pi R^3 / 3$, получим $R_{\text{CO}_2} = 0,33$ нм. Заметим, что расстояние l между ближайшими молекулами CO_2 (в предположении хаотического распределения этих молекул по полимерной матрице) при $p_{\text{CO}_2} = 4$ МПа составляет $l \approx 0,5 c^{-1/2} \approx 0,38$ нм.

При переходе к полимерам с большей жесткостью цепей β увеличивается и соответственно p_0 снижается. Например, для системы азот — ПЭ $p_0 = 12$ МПа ($\beta \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$ Дж·м/моль [19]). При этом выпуклой изотерме сорбции N_2 отвечает увеличение D_{eff} с ростом p [3]. Еще большим значением модуля β обладает ПВА ($\beta \approx 2,7 \cdot 10^{-5}$ Дж·м/моль [19]). При диффузии молекул CO_2 в этом полимере величина $p_0 \approx 1$ МПа.

При диффузии газов с малыми диаметрами молекул (He, H_2) величины p_0 могут быть также достаточно велики ($p_0 \sim d^{-2}$). Следовательно, при линейном характере изотерм сорбции этих газов коэффициенты диффузии D_{eff} не должны зависеть от давления, что и наблюдается экспериментально (например, для систем H_2 — ПЭ, He — ПТФЭ [3]).

Итак, в области высоких давлений (≥ 10 МПа) в диффузионных системах полимер — газ наблюдается взаимное влияние молекул газа, находящихся в полимерной матрице. Такое влияние может существенно изменить сорбционные и диффузионные характеристики полимера при переходе от низких давлений к высоким. Развитый подход к описанию сорбционных и диффузионных данных позволяет качественно учесть особенности таких изменений, что важно для прогнозирования газоразделятельных характеристик полимерных мембранных при высоких давлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранных. М., 1980. 232 с.
2. Koros W. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 981.
3. Тигина О. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Гос. ин-т азотной пром-сти, 1984. 165 с.
4. Chern R. T., Koros W. J., Yui B., Hopfenberg H. B., Stannet V. T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 6. P. 1061.
5. Fleming G. K., Koros W. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2285.
6. Raucher D., Sefcik M. D. // Industr. Gas Sep. Symp. W., 1983. P. 111.
7. Tagger A. A. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 337.
8. Ландау Л. Д., Либниц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. 567 с.
9. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.; Л., 1946. 120 с.
10. Хилл Т. Статистическая механика. М., 1960. 485 с.
11. Prigogine I., Bellemans A., Mathot V. The Molecular Theory of Solutions. Ams., 1957. 448 p.
12. Orr W. J. C. // Trans. Faraday Soc. 1944. V. 40. P. 320.
13. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
14. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2159.

15. Гуревич Ю. Я. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 7. С. 1077.
16. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964. 456 с.
17. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 10. P. 1675.
18. Крыкин М. А., Тимашев С. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 21.
19. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 453.

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

Поступила в редакцию
18.XI.1987

ON THE PRESSURE EFFECT ON KINETICS OF SORPTION OF SIMPLE GASES IN POLYMERS

Krykin M. A.

Summary

The theoretical approach to description of experimental data on kinetics of sorption of simple gases in polymers under high pressure is proposed. The obtained results are compared with the Flory-Huggins and «double sorption» models. The observed regularities of the pressure effect on the sorption-diffusional characteristics of polymer – gas systems are discussed.