

УДК 541 (64+183.2)

© 1990 г. Е. Д. Попова, А. Е. Чалых

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЛИ СВОБОДНОГО
И СВЯЗАННОГО СОРБАТА В СИСТЕМАХ С ПЕРМАНЕНТНЫМ
СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫМ ГИСТЕРЕЗИСОМ**

Предложена единая методика расчета количества свободного и связанных растворителя на различных участках изотерм сорбции, применимая к любым системам с перманентным гистерезисом. Расчет проведен на примере системы нитроцеллюлоза – этилацетат, сорбционное поведение которой отличается рядом особенностей, не отмеченных ранее.

Для полимерных систем практически важными и распространенными в силу своей доступности являются сорбционные измерения. На их основе определяют свободную энергию, энталпию и энтропию смешения, дефектность полимерных матриц, рассчитывают параметры фазовой структуры кристаллических полимеров и смесей полимеров [1–3]. Особый интерес представляет использование изотерм для изучения механизма сорбции и структуры растворов. С этой целью обычно изотермы обрабатывают либо в предположении механизма локализованной сорбции Лэнгмиора, либо образования идеального раствора типа Генри, либо регулярного атермического раствора Флори – Хаггинса [4]. Отсюда получают константы, характеризующие процесс смешения компонентов – число активных центров, константу равновесия, параметр взаимодействия χ и т. д.

Однако часто экспериментальные результаты не описываются ни одной из подобных модельных изотерм. Это может происходить по двум причинам. Первая связана с нарушением предположения о единственном и неизменном во всем диапазоне составов механизме сорбции. Тогда естественно воспользоваться суперпозицией двух простых изотерм типа, указанных выше.

Обработка в соответствии с популярными в настоящее время моделями так называемой двойной сорбции [5, 6] не может считаться универсальной, поскольку они не исчерпывают всего многообразия взаимодействий в растворах полимеров. Так, данные модели заведомо неприменимы для полимеров, изменяющих свое фазовое состояние под влиянием сорбата, т. е. таких, в которых происходит плавление кристаллитов или, наоборот, их докристаллизация на определенных участках изотерм сорбции [7, 8]. В этих работах показано, что в таких системах после нескольких сорбционных циклов фазовая структура полимера стабилизируется, о чем свидетельствует воспроизводимость изотермы сорбции и ее совпадение с изотермой десорбции.

Вторая причина трудностей при обработке изотерм связана с тем, что сорбционная емкость даже непористых полимерных материалов в стеклообразном состоянии проявляет гистерезис при последовательном повышении и понижении давления пара сорбата p/p_0 . Известно, что существуют два типа гистерезиса: релаксационный, о наличии которого можно судить по временной зависимости измеряемых характеристик, и перманентный, т. е. постоянно воспроизводящийся при повторных сорбционно-десорбционных циклах [9]. Ниже будет идти речь только о гистерезисе второго типа. С формальной точки зрения наличие перманентного гистерезиса означает, что внешние переменные T , p/p_0 уже не определяют

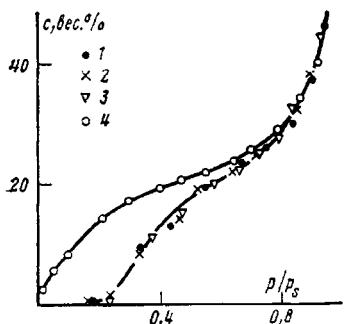


Рис. 1

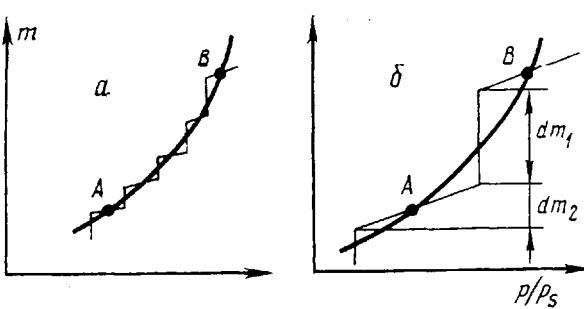


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции (1–3) и десорбции (4) в системе НЦ – этилацетат при 20°. 1–3 соответствуют четвертому – шестому циклам сорбции

Рис. 2. Мысленный (ступенчатый) ход экспериментальной (сглаженной) изотермы сорбции между любыми экспериментальными точками А и В. Пояснения в тексте

единственным образом структуру раствора и, следовательно, сорбционную ёмкость системы. Напомним, что взаимно однозначное соответствие между равновесным содержанием низкомолекулярного компонента и давлением его паров при данной T означает обратимость в термодинамическом смысле, т. е. на микроуровне, всех процессов образования данного раствора и заложено при выводе уравнений в соответствии с любой теорией растворов. Иной подход требуется для систем с перманентным гистерезисом.

На размер и форму петли гистерезиса влияют многие факторы, связанные с предысторией получения данного материала [10], однако сопоставление изотерм сорбции и десорбции для полимерных систем обычно не проводится. Традиционно обращают внимание лишь на сорбционную ветвь, между тем как она абсолютно равноправна с десорбционной и обе несут информацию о системе. Такое положение связано с тем, что применительно к полимерным системам не обращалось внимания на то общее, что лежит в основе перманентного гистерезиса, свойственного самим разнообразным явлениям. Известно, что перманентный гистерезис наблюдается в процессах, включающих в себя, помимо обратимых, последовательность необратимых переходов между устойчивыми равновесными состояниями [11, 12]. Кроме того, общепринято, что существование гистерезиса — результат изменения структуры полимера при взаимодействии с сорбатом [4, 13]. Следовательно, структурные изменения должны быть связаны с протеканием необратимых процессов, наличие которых усложняет термодинамический анализ.

Вообще говоря, изменения структуры можно характеризовать с разных точек зрения. Например, в работе [14] предложена модель, учитывающая уменьшение внутренних напряжений при сорбции паров полимерами и рост напряжений на стадии десорбции. В работе [15] для системы ПА — вода формально рассчитаны параметры модели двойной сорбции для обеих ветвей изотермы и показано резкое увеличение константы равновесия лэнгмюровской составляющей при десорбции. Этот факт интерпретирован как такое изменение локального окружения активных центров, при котором затрудняется выход связанных с ними молекул сорбата. По нашему мнению, подобные процессы, вызванные изменением структуры раствора полимера, можно характеризовать состоянием молекул сорбата. Очевидно, изменение структуры раствора при любом данном p/p_s , по сравнению с исходным полимером в самом общем виде можно представить как результат протекания обратимых и необратимых процессов. Тогда первые естественно связать с изменением количества свободного сорбата в полимере, а вторые — с иммобилизацией сорбата на активных центрах. Подобное представление позволяет характеризовать

структурные изменения системы полимер — сорбат при различных p/p_s долей свободного и связанного сорбата соответственно.

Цель настоящей работы — разработка единой методики определения количества свободного и связанного растворителя на различных участках изотерм, что является исходной информацией для последующей термодинамической интерпретации. Эта методика не требует привлечения дополнительных модельных соображений и применима для всех систем с перманентным гистерезисом.

Яркий пример такой системы — система НЦ — этилацетат. Приготовление образцов и методика сорбционных измерений не отличаются от описанных в работах [16, 17]. Для определения изотерм использовали НЦ-пленку толщиной 100 мкм с содержанием азота 13,3%, полученную из раствора в этилацетате. На рис. 1 приведена изотерма сорбции, которая воспроизводится при повторных измерениях после интегральной десорбции, и изотерма десорбции, зарегистрированная после шестого цикла сорбции. Она также воспроизводится, и такой порядок проведения измерений объясняется тем, что при интервальной десорбции (в отличие от интегральной) в образце остается порядка 3% растворителя, который может быть удален только при прогревании или вымачивании пленки в воде. Учитывая относительно небольшое количество остаточного растворителя, будем пока считать, что в исследуемом диапазоне активностей пары этилацетата $0 \leq p/p_s \leq 0,94$ сорбционный цикл воспроизводится полностью. Отметим, что при $p/p_s \geq 0,75$ изотермы сорбции и десорбции совпадают. При десорбции от любого $p/p_s < 0,75$ наблюдаются так называемые сканирующие изотермы десорбции. В полимерных системах изотермы с указанной совокупностью характеристик ранее опубликованы не были.

С помощью рентгеноструктурных исследований этой системы непосредственно в процессе сорбции паров этилацетата доказано, что на каждом сорбционно-десорбционном цикле происходит изменение фазового состояния, связанное с формированием и разрушением новой кристаллической фазы — молекулярного комплекса при повышении и понижении p/p_s соответственно [16, 17]. Отметим, что хотя в пределах любого сорбционно-десорбционного цикла указанные структурные изменения можно назвать обратимыми, в термодинамическом смысле они являются необратимыми, поскольку включают в себя фазовые переходы.

Подчеркнем, что для данной системы, как и в работах [14, 15], гистерезис наблюдается в области стеклообразного состояния, поэтому любые структурные перестройки должны быть локализованы в микрообластях полимера. В последнем случае размер указанных областей можно оценить по размеру самих комплексов, который имеет порядок 100 Å. Следовательно, во всех перечисленных случаях мы имеем микрогетерогенные системы, в первом приближении двухфазные. Интегральные свойства таких систем (в данном случае — равновесная сорбция) определяются поведением обеих фаз, что делает некорректным рассмотрение подобных систем как однородного материала в рамках, например, какой-либо теории растворов.

Таким образом, можно утверждать, что в полимере существуют микрообласти по крайней мере двух типов, взаимодействие растворителя с которыми качественно отличается друг от друга. Это находит свое отражение в представлении о свободной и связанной модах сорбата, находящихся в равновесии друг с другом. Рассмотрим более подробно характерные особенности в поведении связанного растворителя, соотнося их с представлениями общей теории процессов с перманентным гистерезисом [11]. Согласно этой теории, процесс с перманентным гистерезисом состоит из совокупности огромного числа процессов, проявляющих метастабильность или пересыщение. Это можно понять, если предположить, что рассматриваемая макроскопическая система состоит из очень большого числа элементарных систем. Каждая из них может существовать в одном из двух состояний в зависимости от величины внешней независимой переменной p/p_s . Любой переход элементарной системы из одного

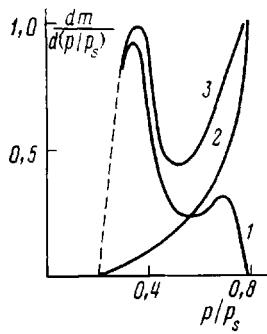


Рис. 3

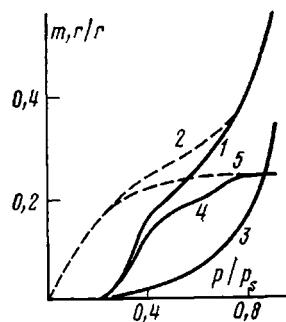


Рис. 4

Рис. 3. Дифференциальные вклады необратимого (1) и обратимого (2) процессов в экспериментальную изотерму сорбции (3) в системе НЦ – этилацетат

Рис. 4. Деление экспериментальных изотерм сорбции (1) и десорбции (2) (рис. 1) на сумму изотерм, соответствующую свободному (3) и связанныму этилацетату на стадии сорбции (4) и десорбции (5)

состояния в другое происходит независимо от других и характеризуется своим значением p/p_s при данной T .

Будем рассматривать активные центры полимера в качестве элементарных систем, тогда элементарными процессами будут взаимодействия с ними молекул сорбата, приводящие к их иммобилизации. В первом приближении можно считать, что акт связывания на одном центре не влияет на состояние его соседей. Очевидно также, что в области стеклообразного состояния активные центры различаются по доступности, поэтому все элементарные переходы оказываются распределенными вокруг некоторого среднего значения $\overline{p/p_s} \uparrow$ (стрелка указывает на переход при возрастании давления). Переход всей макроскопической системы в новое состояние (структурная перестройка) заканчивается после завершения всех элементарных переходов. Аналогично возврат системы в исходное состояние происходит через последовательность обратных переходов элементарных систем, которые распределены вокруг другого значения переменной $\overline{p/p_s} \downarrow$. Значения $\overline{p/p_s} \uparrow$ и $\overline{p/p_s} \downarrow$ не совпадают между собой, поскольку элементарные процессы связывания и выхода из активного центра, являясь самопроизвольными, требуют для своей реализации пересыщения по химическому потенциалу сорбата. Для каждого i -го процесса $\Delta(p/p_s)_i = (p/p_s)_i \uparrow - (p/p_s)_i \downarrow$ является величиной макроскопической, что приводит к экспериментальной регистрации гистерезиса.

Очевидно, состояние всей системы и, следовательно, равновесная сорбция при данной T и p/p_s будет определяться числом сольватированных активных центров. При этом пока нет необходимости выяснить, что собой представляет сам активный центр, так как существенны только два обстоятельства: во-первых, то, что активных центров очень много, т. е. они образованы определенными атомными группировками макромолекулярных цепей, во-вторых, – конечная величина разности $\Delta(p/p_s)_i$.

Если теперь рассмотреть участок изотермы сорбции между двумя экспериментальными точками A и B , рис. 2, то его можно мысленно представить себе как последовательность очень большого числа элементарных обратимых и необратимых переходов, изображенных пологими участками и вертикальными скачками соответственно (рис. 2, a). Элементарный необратимый переход (необратимая сорбция) соответствует связыванию при данном p/p_s определенного количества молекул растворителя на активных центрах полимера. На пологих участках происходит обратимый процесс образования равновесного раствора. Вклады в равновесную сорбцию по необратимому и обратимому механизмам между точками A и B изотермы обозначены $d\mathfrak{m}_1$ и $d\mathfrak{m}_2$ (рис. 2, б). Можно показать, что проводя интервальную десорбцию из точки B , т. е. получая сканирую-

щую изотерму десорбции и определяя тангенсы углов наклона касательных к ней $(\partial m / \partial (p/p_s))_T^{\text{скан}}$ и к экспериментальной изотерме $(\partial m / \partial (p/p_s))_T^{\text{эксп}}$ в точке B , можно рассчитать долю вещества γ , сорбирующегося по необратимому механизму (связывающегося на активных центрах) в данном интервале p/p_s между точками A и B

$$\gamma = 1 - (\partial m / \partial (p/p_s))_T^{\text{скан}} / (\partial m / \partial (p/p_s))_T^{\text{эксп}}$$

В общем виде этот вопрос изложен в работе [12], а более подробно рассмотрен в работе [18] на примере капиллярного гистерезиса.

С помощью приведенного уравнения рассчитывали дифференциальные вклады обратимого и необратимого процессов в экспериментальную изотерму сорбции, рис. 3. Как и следовало ожидать, для таких сильно взаимодействующих компонентов как НЦ и этилацетат вклад необратимых процессов очень велик, и γ достигает 0,95 при $p/p_s=0,3$. Интегрируя кривые 1 и 2, получили изотермы, соответствующие сорбции по обратимому и необратимому механизмам (рис. 4). Очевидно, изотерма сорбции свободного растворителя является единой для стадий сорбции и десорбции, поскольку она не должна зависеть от направления процесса. Вычитая ее из экспериментальной изотермы десорбции, получили изотерму десорбции этилацетата, взаимодействующего с НЦ по необратимому механизму.

Таким образом, экспериментальную изотерму разделили на сумму вкладов от свободного и связанного растворителя. На основании этих результатов может быть оценена доля полимера, участвующего в образовании раствора по обратимому и необратимому механизму, что необходимо для определения концентрации компонентов в рамках, например, теории Флори — Хаггинаса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А. // Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.
2. Манин В. Н., Громов А. Н., Григорьев В. П. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. Л., 1986. 181 с.
3. Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М., 1984. 556 с.
4. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 232 с.
5. Enderby D. H. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. № 1. P. 106.
6. Чалых А. Е., Краков В. Э. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1712.
7. Щипачева Н. А., Орлова С. П., Чалых А. Е., Васенин Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 2065.
8. Френкель С. Я. Доп. I // Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы/Пер. с англ. под ред. Френкеля С. Я. Л., 1968. С. 478.
9. Everett D. H., Smith F. W. // Trans. Faraday Soc. 1954. V. 50. Pt. 2. P. 187.
10. Watt I. C. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 2. P. 245.
11. Everett D. H., Whittow W. I. // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. № 8. P. 749.
12. Everett D. H. // Trans. Faraday Soc. 1954. V. 50. № 10. P. 1077.
13. Каргин В. А., Гатовская Т. А. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 9. С. 2051.
14. Гребенников С. Ф., Кынин А. Т., Гребенникова О. Д. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2459.
15. Чалых А. Е., Краков В. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 435.
16. Чалых А. Е., Попова Е. Д., Попов А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 841.
17. Чалых А. Е., Попова Е. Д., Попов А. Н., Хейкер Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2609.
18. Неймарк А. В. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 2. С. 284.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
31.08.88.

Ye. D. Popova, A. Ye. Chalykh

TECHNIQUE OF DETERMINATION OF THE FRACTION OF FREE AND BOUND SORBATE IN SYSTEMS WITH PERMANENT SORPTION-DESORPTION HYSTERESIS

Summary

The general technique of calculation of the amount of free and bound solvent on various parts of the sorption isotherm is proposed applicable to any systems with permanent hysteresis. The calculation is made for the cellulose nitrate — ethyl acetate system characterized by some features of the sorptional behavior unknown earlier.