

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:532.712

© 1991 г. М. А. Миркин

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛАХ**

Для определения величины осмотического давления и ее зависимости от температуры и гидростатического давления предложен сорбционный метод в сочетании с гидростатическим взвешиванием. Изменения веса и объема полимерной мембранны позволяют определить плотность смеси пара и его жидкости, образующейся в процессе конденсации. Получены расчетные выражения, связывающие величины осмотического давления и энтропии смеси. Даны оценка обратимости объемной деформации полимеров при набухании.

Возможности расширения областей использования полимерных материалов в различных низкомолекулярных средах ограничиваются аномальными процессами кинетики сорбции и сложностью оценки кинетики изменения их механических характеристик во времени. Аномальность начинает существенно проявляться, когда хотя бы одна из компонент газообразной или парообразной смеси достигает своего насыщения при данных параметрах, обычно характеризуемых температурой, давлением и составом, согласно закону Дальтона.

Если перенос вещества осуществляется избирательно в объем, заполненный жидкой или твердой фазой (при этом поверхность раздела фаз можно представить как полупроницаемую перегородку), давление диффундирующего вещества внутри фазы может значительно превышать его значение на поверхности. По аналогии назовем это давление осмотическим [1]. Показано [2], что процесс переноса, сопровождаемый накоплением вещества в полимерной мемbrane, отличается от фикновской диффузии. Поэтому кинетику сорбции в таких гетерогенных средах удобнее характеризовать градиентом химического потенциала компоненты или, как можно показать, его градиентом парциального давления, связанными с параметрами среды. Если компонента системы существует в различных фазах, то ее равновесный химический потенциал одинаков для всех фаз. Следовательно, при молекулярном характере диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах их можно поместить и в жидкость и в ее насыщенный пар.

Избирательная способность полимерных мембран к низкомолекулярному веществу может приводить к тому, что процесс переноса будет сопровождаться его значительным накоплением в объеме полимерной мембранны. Учитывая, что диффундирующее вещество первоначально находится в газообразном состоянии, в первом приближении воспользуемся для оценки внутреннего давления законами, характерными для идеального газа. Тогда рост концентрации вещества в объеме мембранны можно представить, проводя аналогию с процессами, происходящими при изменении давления и постоянстве объема. Известно, что они сопровождаются повышением температуры.

Для оценки величины осмотического давления используем известное соотношение термодинамики [1]

$$P = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{V}, \quad (1)$$

где  $P$  – давление паров внутри полимерной мембранны,  $M$  – молекулярная масса,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $V$  – объем мембранны.

В случае малых концентраций диффундирующего вещества и отсутствия конденсата процесс сорбции характеризуется законом Генри [2], из которого следует соотношение вида

$$\frac{m}{V} = kp, \quad (2)$$

где  $k$  – коэффициент Генри,  $p$  – парциальное давление.

Если предположить, что плотности паров вещества равны как в первом, так и во втором случае, то из выражений (1) и (2) получим соотношение, связывающее

внутреннее давление с парциальным давлением диффундирующего вещества:

$$P = \frac{RT}{M} h_p \quad (3)$$

Парциальное давление, входящее в выражение (3), есть функция полного внешнего давления (гидростатического), температуры и состава смеси. Эта функция для многих низкомолекулярных компонент изучена достаточно хорошо. Существуют подробные таблицы величин. Внутреннее давление паров воды в полимере также является величиной переменной, зависящей от температуры, плотности поглощенного вещества и внешнего давления.

На рис. 1 и 2 представлены кривые кинетики сорбции паров воды изотактическим ПП. Эксперименты проводили сорбционным методом [3, 4]. Анализ экспериментальных данных показал, что с повышением температуры наблюдается аномальность псевдопоромального типа, повышение гидростатического давления приводит к аномальности S-образного вида, а одновременное увеличение температуры и давления сопровождается переходом кинетики сорбции к двустадийному типу. Ни одна из кривых не достигает предельного значения, характеризующего состояние водонасыщения полимерной мембранны.

Сорбционный метод, применяемый при определении водостойкости полимера, позволяет рассчитать коэффициент Генри. Тогда, используя выражение (3), можно вычислить величину внутреннего давления. Наиболее точно она определяется при малых концентрациях диффундирующих веществ. Предполагая, что коэффициент Генри является постоянной, можно экспериментально определить его значение. Так, при нормальных условиях для ПП  $h=3,5 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>·мм рт. ст. Подставляя значения соответствующего парциального давления ( $p=17,54$  мм рт. ст.), ММ паров воды (17,9 г), температуры и механического эквивалента единицы теплоты ( $J=42,7$  кг·см), получим  $P=3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 17,54 \cdot 2 \cdot 293 \cdot 42,7 / 17,9 = 8,9$  атм.

При повышении температуры, согласно формуле (3), внутреннее давление возрастает. Так, при 333 К оно увеличивается почти на десятичный порядок. Этим увеличением давления можно объяснить аномальность кинетики сорбции, в данном случае псевдопоромального вида. Однако такая значительная величина осмотического давления требует уточнения.

В действительности увеличение концентрации паров воды в полимерной мемbrane сопровождается повышением внутреннего давления и частичной конденсацией. Образовавшаяся смесь воды и пара в мемbrane понижает внутреннее давление в том же соотношении, в каком уменьшается количество пара. Эту зависимость можно установить экспериментально. При этом для определения плотности паров воды внутри полимерной мембранны, создающих осмотическое давление, достаточно воспользоваться измерением изменений веса и объема образца. Тогда плотность смеси  $\rho_{cm}$  рассчитывается из выражения

$$\rho_{cm} = \frac{m - m_0}{V}, \quad (4)$$

где  $m_0$  – начальный вес мембранны,  $m$  и  $V$  – вес и объем после выдержки в среде, состоящей из жидкости или ее насыщенного пара.

Для определения величины паросодержания  $\mu$  воспользуемся уравнением вида [5]

$$\mu = - \frac{RT}{LM} \ln \frac{V_0}{V}, \quad (5)$$

где  $L$  – скрытая теплота испарения,  $V_0$  – начальное значение объема полимерной мембранны. Тогда удельную массу пара  $\rho_p$  (в единице объема), находящегося внутри тонкого полимерного образца, определим из соотношения

$$\rho_p = \mu \rho_{cm} \quad (6)$$

Подставляя выражение (6) в формулу (1), получим уравнение, позволяющее рассчитать осмотическое давление низкомолекулярной компоненты, находящейся в парообразном состоянии:

$$P = \frac{\rho_p}{M} JRT \quad (7)$$

Для проверки соотношения (7) приведем пример расчета величин осмотического давления паров воды в полимерной мемbrane при следующих величинах, взятых из эксперимента:  $T=293$  К;  $R=2$  кал/град·моль;  $J=42,7$  кг·см;  $m_0=0,309$  г;  $m=0,346$  г;  $V_0=0,231$  см<sup>3</sup>;  $V=0,263$  см<sup>3</sup>;  $M=17,9$  г;  $L=596$  кал/г.

Используя выражения (4) и (5), найдем значение  $\mu=7 \cdot 10^{-3}$ .

Подставляя эту величину паросодержания в соотношение (6), определим удельную плотность паров воды  $\rho_p=9,8 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>. Тогда из формулы (7) следует значение  $P=1,4$  атм.

Исследования изменения плотности полимерной мембранны в воде или в атмосфере насыщенного пара свидетельствуют о том, что повышение плотности смеси воды и пара увеличивает паросодержание. Такое изменение приводит к возрастанию осмотического давления. При увеличении объема набухающей мембранны происходит ин-

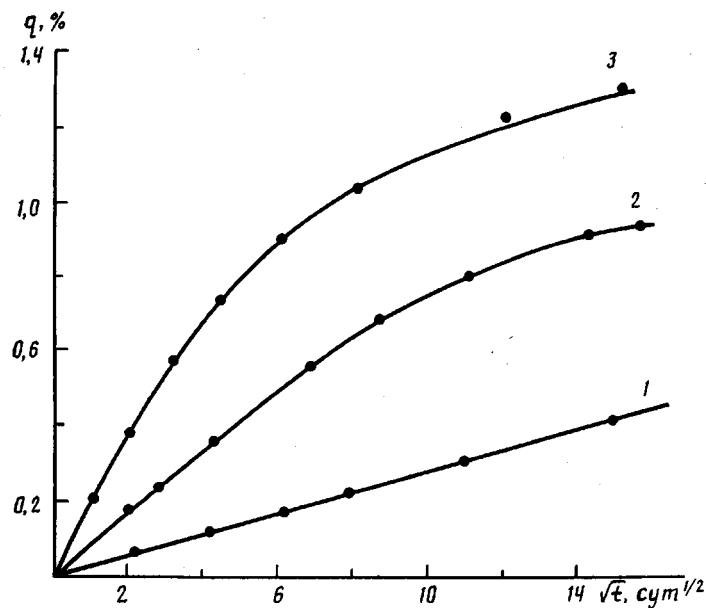


Рис. 1. Кривые кинетики сорбции изотактическим ПП при 293 (1), 313 (2) и 333 К (3). Степень кристалличности 45%,  $M=2 \cdot 10^5$ , размер кристаллитов  $140 \pm 5 \text{ \AA}$

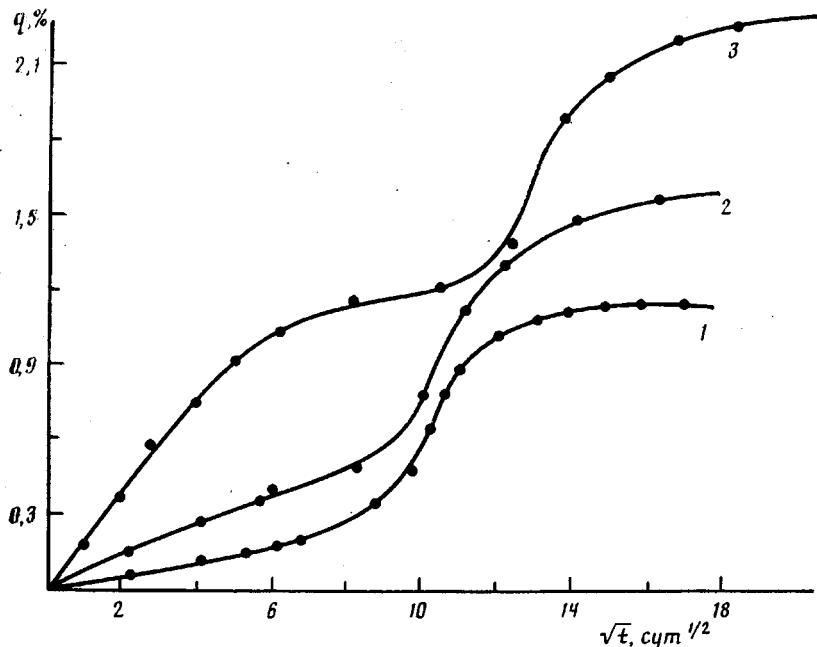


Рис. 2. Аномальные кривые кинетики сорбции S-образного вида при 293 (1) и 313 К (2) и двустадийного вида при 353 К (3). Давление 60 МПа

тенсивная конденсация пара, приводящая к стабилизации внутреннего давления. В этом случае можно воспользоваться приближенным соотношением

$$\mu_2 = \mu_1 w_1 / w_2, \quad (8)$$

где  $\mu_1$ ,  $w_1$  – паросодержание и удельный объем пара в состоянии 1,  $\mu_2$ ,  $w_2$  – в состоянии 2.

Таким образом, экспериментально определяя величины осмотического давления, можно найти объяснение многостадийности, наблюдавшейся в процессе набухания полимерной мембранны. Так, первую стадию, соответствующую начальному участку кривой кинетики сорбции (рис. 1 и 2), можно связать с увеличением плотности па-

ровой фазы диффундирующего вещества и с осмотическим давлением. Эта стадия заканчивается достижением квазиравновесия, т. е. устанавливается определенная величина внутреннего давления и объемной деформации [6, 7]. Этим обычно ограничиваются при стандартных исследованиях характеристики влажности мембран.

Следующая стадия — объемная ползучесть при постоянной нагрузке [8]. Она может сопровождаться значительной конденсацией увеличивающегося потока диффундирующего вещества и уменьшением плотности полимерной основы при неизменной температуре и внешнем давлении. Сам процесс накопления вещества при объемной ползучести полимерной мембранны (его кинетика) ускоряется во времени и носит экспоненциальный характер. Поэтому при расчетах водостойкости и срока эксплуатации изделий из полимеров необходимо учитывать осмотическое давление, ускоряющее разрушение материалов.

Полимерные мембранны достаточно часто приходится использовать в средах, оказывающих агрессивное воздействие на механические характеристики при переменных величинах температуры, гидростатического и парциального давлений компонент, например, в случае циклических нагрузок при суточном изменении температуры и относительной влажности. При таком воздействии может меняться направление диффузационного потока вещества, даже насыщенных паров. Интенсивность проникновения парообразной компоненты в этом случае определяется его полезной энергией [5]. Поэтому очень важно при оценке водостойкости определить, какая точка на кривой кинетики сорбции (построенной на основе экспериментов) определяет диффузционную разгрузку, т. е. процесс десорбции, и возвращается ли масса и объем полимерной мембранны в исходное состояние за время полного цикла. Зная величины осмотического давления, соответствующие обратимой объемной деформации, нетрудно установить такой обратимый цикл и определить водостойкость полимерной мембранны.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферми Э. Термодинамика. Харьков, 1969. 139 с.
2. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., 1948. 504 с.
3. Миркин М. А., Чебанов В. М. // Механика полимеров. 1973. № 2. С. 343.
4. Миркин М. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 404.
5. Шамбадуль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М., 1967. 278 с.
6. Хвольсон О. Д. Курс физики. 1912. Т. 3. 780 с.
7. Гольдман А. Я. Объемное деформирование пластмасс. Л., 1984. 232 с.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979. 304 с.

Ленинградский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
19.07.90

M. A. Mirkin

#### THE METHOD OF DETERMINATION OF THE OSMOTIC PRESSURE OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN POLYMER MATERIALS

##### Summary

To determine the value of the osmotic pressure and its dependence on temperature and hydrostatic pressure the sorption method in combination with the hydrostatic weighing is proposed. Measurements of the changes of the weight and volume of the polymer membrane permit to determine the density of the mixture of a vapor with its liquid formed as a result of condensation. The expressions relating the values of the osmotic pressure and entropy of the mixture are obtained. The reversibility of the volume strain of a polymer material in the course of swelling is evaluated.