

© 1991 г. О. К. Красильникова, М. Е. Сарылова, А. В. Волков,  
Л. И. Валуев, И. В. Обыденнова

## ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ МЕТОДОМ АДСОРБЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ. АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИ(Н,Н'-ДИЭТИЛАКРИЛАМИД) — ВОДА

Предложена методика измерения деформации гидрогелей, обусловленной сорбцией воды. Для системы гидрогель на основе поли(Н, Н'-диэтилакриламида) — вода в области малых заполнений наблюдается сжатие, достигающее 0,19%, которое затем с увеличением степени заполнения сменяется значительным (до 33%) расширением. Полученная из анализа процесса набухания полимера при малых заполнениях водой методами термодинамики растворов величина коэффициента  $K$  всестороннего сжатия системы сорбент — сорбат составляет 5,2 ГПа, что на порядок меньше аналогичной величины для сорбции воды цеолитами. Коэффициент  $K$  характеризует соотношение между составом системы и ее энергией, а модуль Юнга отражает упругие свойства системы, вызванные наложением внешней силы.

До последнего времени при описании адсорбционного равновесия роль твердого тела сводилась исключительно к созданию силового поля, в котором находятся молекулы адсорбированного вещества, а сам адсорбент при этом считался термодинамически инертным. Вместе с тем известно, что в результате сорбции каждый атом сорбента взаимодействует с молекулами адсорбированного вещества, что приводит к изменению длины и энергий связи в сорбенте, т. е. к деформации его структуры. Сам факт существования адсорбционной деформации указывает на недостаточную строгость принятого подхода, основанного на псевдооднокомпонентной схеме, и предопределяет необходимость рассмотрения термодинамических характеристик адсорбционного процесса применительно не только к одному адсорбированному веществу, но и к двухкомпонентной системе сорбент — сорбат.

При исследовании адсорбционной деформации таких сорбентов, как цеолиты и активированные угли [1, 2], было установлено, что адсорбционная деформация микропористых сорбентов вызвана не только изменением свободной поверхностной энергии (согласно уравнению Гиббса — Бангама), но полным изменением свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  системы сорбент — сорбат. Анализ этой двухкомпонентной системы методами термодинамики растворов показал, что адсорбционная деформация может быть рассмотрена как характеристическая термодинамическая функция этой системы.

Несмотря на то что по абсолютной величине адсорбционная деформация изученных сорбентов мала и составляет сотые доли процента, она дает информацию об энергетике процесса адсорбции в большей мере, чем одни адсорбционные или калориметрические измерения.

В гораздо большей степени учет неинертности сорбентов необходим при изучении полимерных сорбентов, деформация которых при сорбции ими растворителей велика и достигает десятков процентов.

Можно предположить, что изучение деформации сшитых полимерных систем при адсорбции растворителя по аналогии с ограниченно набухающими сорбентами (активированные угли и цеолиты) позволит не только ответить на вопрос о характере взаимодействия полимера с растворителем, но и дать информацию о структурных особенностях полимера и их изменениях, возникающих в результате его взаимодействия с растворителем. В связи с этим, цель настоящей работы — исследование адсорбционной деформации полимерных сорбентов на примере системы сшитый поли (Н, Н'-диэтилакриламид) — вода.

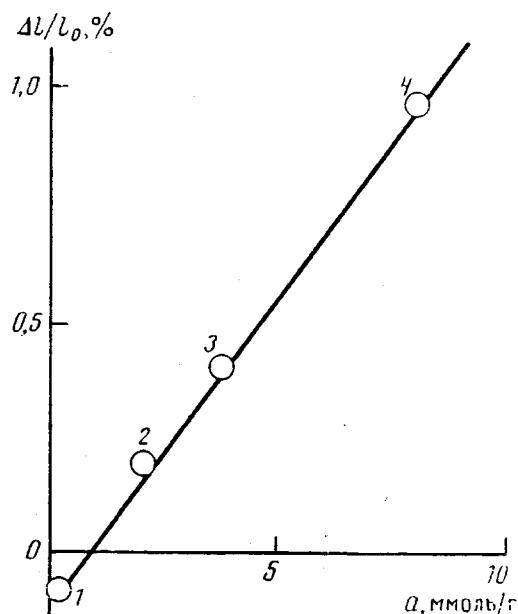


Рис. 1. Зависимость равновесной относительной деформации гидрогеля поли(*N,N*-диэтилакриламида) в процессе адсорбции воды. Пояснения в тексте

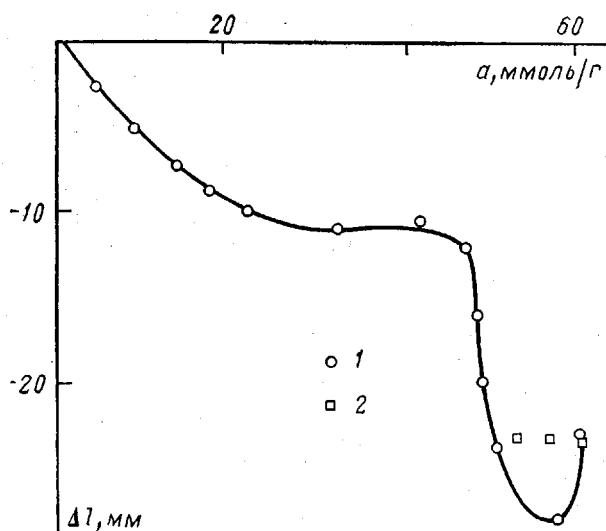


Рис. 2. Равновесная деформация гидрогеля поли(*N,N*-диэтилакриламида) в зависимости от количества десорбированной воды (1).  $l_c=57$  мм. Начальное состояние – предельно набухший сорбент. 2 – точки, пересчитанные по данным рис. 1

Изучение адсорбционной деформации проводили на высоковакуумной сорбционной установке, которая позволяет одновременно измерять деформацию сорбента, величину адсорбции и давление адсорбтива. Деформацию измеряли с помощью оптико-механического дилатометра типа Стрелкова – Сарахова с абсолютной чувствительностью 14,5 нм/угл. с по методике [1]. Величину адсорбции измеряли с помощью весов Мак-Бена чувствительностью 5,5 мг/мм. Дилатометр и весы помещали в сорбционную

трубку так, чтобы образцы на весах и в дилатометре находились в одинаковых условиях. Термостатирование образца осуществляли жидкостным термостатом с точностью до 0,01 К, при этом установка также термостатировалась воздушным термостатом. Деформацию полимера изучали параллельно на двух вакуумных установках на двух образцах в разных дилатометрах. В дилатометре Стрелкова – Сарахова исследовали образец полимера высотой 2 и диаметром 5 мм в области малых деформаций при малых количествах сорбированной воды. В области больших деформаций исследовали образец длиной 57 и диаметром 20 мм, при этом деформацию регистрировали с помощью катетометра, а адсорбцию – на весах Мак-Бена. В образец полимера была введена дифференциальная микротермопара медь – копель, сваренная из проводов толщиной 100 мкм, позволяющая определять разность между температурами газа и образца с точностью до 0,05 К. Образец в установке с дилатометром предварительно вакуумировали (0,1 МПа) без нагревания до достижения постоянного веса, после чего проводили адсорбцию.

Образцы полимера получали радикальной сополимеризацией в воде N, N-диэтилакриламида (10%) и N, N'-метиленбисакриламида (0,2%) под действием окислительно-восстановительного инициирования (персульфат аммония – N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин) при 20°.

На рис. 1 представлена зависимость относительной линейной деформации  $\Delta l/l_0$  образца высотой 2 мм от величины адсорбции воды  $a$  при комнатной температуре. При малых заполнениях образец сжимается, а затем при увеличении количества сорбированной воды расширяется, причем расширение достигает 1%. После достижения давления насыщенного пара образец продолжает расширяться, однако этим способом расширение измерить нельзя, так как деформация уже превышает пределы измерения дилатометром такого типа. Поэтому для этого же гидрогеля была исследована деформация при десорбции воды при помощи непосредственных измерений катетометром с одновременной регистрацией количества десорбированной воды. На рис. 2 приведена кривая равновесной деформации при десорбции воды, при этом в качестве начального состояния было выбрано состояние максимально набухшего в воде полимера. Видно, что при небольших заполнениях водой образец при десорбции расширяется, что соответствует по знаку деформации наблюдавшемуся в области малых заполнений (рис. 1) первоначальному сжатию образца при адсорбции.

Согласно термодинамике сорбции [3] в области малых заполнений кривая адсорбционной деформации должна проходить отрицательную область, что связано с растворением сорбата в сорбенте. Отрицательная область мала, и поэтому во многих экспериментах по изучению сорбции полимерами она может быть просто не замечена (в нашем случае положительная деформация составляет 33%, а отрицательная – всего 0,19%). Изучение кинетики сорбционной деформации в области отрицательной деформации показало, что при малых давлениях воды ( $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст.), как это было для точки 1 на рис. 1, процесс длится  $\sim 2$  сут. Для следующей (положительной по равновесной деформации) точки 2 было установлено, что до достижения примерно половины равновесного заполнения водой образец сжимается, и его деформация отрицательна по отношению к начальному для этой точки также отрицательному состоянию. При этом время достижения равновесия составляло  $\sim 30$  ч. После достижения половины равновесного заполнения для этой точки образец начинает расширяться, причем расширение по абсолютной величине превышает отрицательную деформацию, поэтому вторая точка на равновесной кривой рис. 1 уже лежит в области положительных деформаций. Однако кинетические данные позволяют предполагать, что при величинах адсорбции воды меньших чем 2 ммол/г имеется область отрицательной деформации. Существование области отрицательных деформаций для сильно

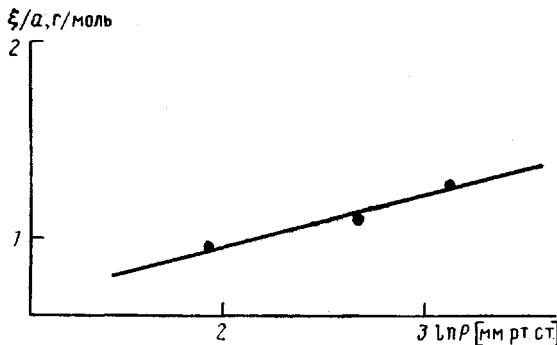


Рис. 3. Зависимость отношения равновесной относительной деформации к величине адсорбции от логарифма равновесного давления водяного пара для процесса адсорбции воды гидрогелем поли(*N,N*-диэтилакриламида)

набухающей системы полимер – вода указывает на основную причину деформации – растворение сорбата в сорбенте.

Для анализа сорбционной деформации была использована основанная на термодинамике вакансационных растворов термодинамическая теория сорбционной деформации микропористых сорбентов [1, 2], согласно которой сорбционная деформация  $\xi$  обусловлена полным изменением свободной энергии Гиббса для двухкомпонентной системы сорбент – сорбат при адсорбции. Величина сорбционной деформации прямо пропорциональна изменению свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  для двухкомпонентной системы при адсорбции:

$$\xi = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta G}{KV_m} = \frac{\Delta G a_m}{K w_0}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем сорбента,  $l$  – длина образца сорбента,  $V_m = w_0/a_m$  – мольный объем вакансационного раствора,  $w_0$  – объем микропор,  $a_m$  – предельная адсорбция,  $K$  – коэффициент всестороннего сжатия для изотропного твердого тела.

Полагая, что химический потенциал вакансий в находящемся в осмотическом равновесии растворе равен нулю и учитывая равенство химических потенциалов адсорбата в газовой фазе и в вакансационном растворе, изменение свободной энергии Гиббса может быть преобразовано таким образом, что уравнение (1) будет иметь вид

$$\xi/a = \Delta G/aKV_m = B + \frac{RT}{Kw_0} \ln p, \quad (2)$$

где  $B$  – константа, зависящая от температуры;  $a$  – величина адсорбции;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $p$  – равновесное давление адсорбтика.

Описание деформации различного класса микропористых сорбентов (цеолитов и микропористых активных углей) с помощью изложенной выше теории показало, что в широком интервале давлений и температур при адсорбции различных газов и паров зависимость (2) линейна. Поэтому для описания сорбционной деформации системы полимер – вода была использована зависимость (2), представленная на рис. 3 для равновесной кривой деформации, показанной на рис. 1.

Применение уравнения (2) к исследуемой системе дает возможность определить коэффициент всестороннего сжатия  $K$  для этой системы, который составляется 5,2 ГПа, что почти на порядок меньше величин  $K$ , определенных таким же образом для цеолитов [1, 2]. Ввиду отсутствия

данных о значении  $w_0$  для гидрогелей, в качестве  $w_0$  была взята величина максимального заполнения водой гидрогеля  $w_0=1 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Коэффициенты всестороннего сжатия, полученные методом адсорбционной деформации, принципиально отличаются от коэффициентов упругости, определенных традиционным методом при анализе деформаций, полученных при наложении на систему полимер — сорбат внешней нагрузки. Рассмотрим, в чем состоит это принципиальное различие с точки зрения термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса для системы сорбент — сорбат представляется в виде

$$\Delta E = TdS - pdV + \sigma dA + \sum \mu_i dx_i + Fdl, \quad (3)$$

где  $V$  — объем системы,  $p$  — внешнее давление,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $\Delta E$  — изменение внутренней энергии,  $T$  — температура,  $dS$  — изменение энтропии системы,  $F$  — внешняя наложенная сила,  $\Delta l$  — вызванная ею деформация,  $\mu_i$  — химические потенциалы компонентов,  $x_i$  — мольные доли компонентов.

Анализ фундаментального уравнения Гиббса для системы сорбент — сорбат показывает, что коэффициент  $K$ , определенный по формуле (2), учитывает все изменения энергии и энтропии в системе, относящиеся как к сорбенту, так и к сорбату. В области линейности зависимости (2)  $K$  не является функцией количества сорбата, а зависит только от природы вакансационного раствора сорбент — сорбат и от температуры. При этом зависимость (2) является линейной и  $K$  — постоянной в том интервале заполнений, где сорбция происходит по единому механизму. Если же деформация возникает при наложении внешней силы, как это имеет место при определении модуля Юнга, факторы, связанные с изменением энтропии, учесть трудно и поэтому полагают, что деформация происходит без изменения энтропии. При этом модуль Юнга является функцией состава системы и изменяется в зависимости от количества сорбированной воды, т. е. характеризует реакцию системы постоянного состава на воздействие внешней силы. Величина  $K$  отражает все изменения энергии, имеющие место при изменении количества сорбированного вещества в системе, характеризует соотношение между составом системы и ее энергией. Поэтому коэффициент  $K$  можно рассматривать как дополнительную характеристику системы полимер — сорбат.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беринг Б. П., Красильникова О. К., Серпинский В. В. Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 373; Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 12. С. 2817.
2. Красильникова О. К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР. 1978. 169 с.
3. Серпинский В. В., Якубов Т. С. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 71.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
09.07.90