

(© 1992 г. В. И. Бондарь, Ю. М. Кухарский, М. А. Крыкин

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СОРБЦИЮ И ДИФФУЗИЮ ГАЗОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Предложен единый теоретический подход к описанию сорбции и диффузии газов в полимерах при высоких (~ 10 МПа) давлениях, основанный на идеях теории слабых растворов. На примере сорбции и диффузии диоксида углерода в высокоэластических (ПДМС, ПБ) и стеклообразных (полисульфон, полиарилат) полимерах показана адекватность предложенных концепций. Зависимость коэффициента диффузии CO_2 от давления для полимеров в высокоэластическом состоянии определяется двумя факторами, один из которых связан с изменением свободного объема системы (увеличивается с ростом концентрации), другой — с взаимодействием молекул газа с полимерной матрицей (уменьшается). Этим объясняется наблюдаемый экстремальный характер зависимости $D(c)$. У полимеров в стеклообразном состоянии оба указанных фактора возрастают с увеличением концентрации, чем объясняется значительный (на порядок) рост коэффициента диффузии при изменении давления от 0 до 4 МПа.

Изучение процессов сорбции и диффузии газов при высоких давлениях (≥ 1 МПа) связано с разработкой мембранных газоразделительных аппаратов, функционирующих при таких давлениях [1]. К настоящему времени накоплен довольно обширный экспериментальный материал, посвященный данному вопросу. Установлено, в частности, что изотермы сорбции газов в полимерах нелинейны, а их коэффициенты диффузии зависят от давления [2–6]. Интерпретацию полученных для различных типов полимерных матриц экспериментальных данных проводят в рамках различных теоретических подходов. Как правило, для полимеров в высокоэластическом состоянии используют модель Флори — Хаггинса [2, 3], а для полимеров в стеклообразном состоянии — модель двойной сорбции [2–6]. В [7–9] был предложен единый теоретический подход к описанию сорбции и диффузии газов в полимерах при высоких давлениях, основу которого составляет разложение термодинамических функций системы полимер — газ в ряд по степеням концентрации с молекул газа в полимерной матрице.

Цель настоящей работы состоит в постановке прямых экспериментов по проверке адекватности концепций теории [7–9], дальнейшем ее совершенствовании.

Согласно работам [7–9], уравнение изотермы сорбции неидеального газа в полимерной матрице можно представить в виде

$$c \exp(\gamma c) = \sigma r \exp[p(b - a/kT)/kT], \quad (1)$$

где p — давление газа; γ — параметр, описывающий взаимодействие молекул газа в полимере (по физическому смыслу $|\gamma|$ — характерный объем матрицы, возмущаемый молекулой растворенного газа, при этом для стеклообразных полимеров $\gamma > 0$, а для высокоэластических — $\gamma < 0$); σ — коэффициент растворимости; a и b — константы Ван-дер-Ваальса в уравнении состояния газа.

Рассмотрим теперь процесс диффузии, используя идеологию развитого в работах [7–9] подхода. Диффузионный поток J газа в полимерной матрице пропорционален градиенту его химического потенциала μ

$$J = -(kT)^{-1} c D(c) \nabla \mu \quad (2)$$

Для однородной полимерной матрицы, сорбция газа в которой описывается уравнением (1), с учетом выражения для химического потен-

циала μ из уравнения (2) следует

$$\mathbf{J} = \bar{D}(c)(1+\gamma c)\nabla c$$

Явный вид зависимости $\bar{D}(c)$ определяется конкретной системой полимер – газ. У стеклообразных жесткоцепных полимеров зависимость $\bar{D}(c)$ обусловлена понижением энергетических барьеров для диффузионных перескоков за счет перекрывания дырок свободного объема. В этом случае

$$\bar{D}(c) = \bar{D}(0) \exp(\alpha c),$$

где $\alpha = 10d^2\beta/kT$, d – диаметр молекулы газа, β – модуль упругости при изгибе полимерной цепи. У высокоэластических полимеров величина β мала [10] (так что при $p \approx 10$ МПа $\exp(\alpha c) \approx 1$) и можно полагать, что зависимость $\bar{D}(c)$ определяется в основном изменением свободного объема системы полимер – газ при изменении концентрации молекул газа в матрице. Учтем это обстоятельство в простейшем варианте теории свободного объема [11]. Тогда для $\bar{D}(c)$ имеем

$$\bar{D}(c) = \bar{D}(0) \exp\{B\kappa/[f_0(1+\kappa)]\}$$

Здесь $\kappa = \Delta f \bar{V} c / f_0$, $\Delta f = f_1 - f_0$, f_0 – доля свободного объема полимера, f_1 – доля свободного объема газа, B – «формфактор дырок», \bar{V} – парциальный молярный объем газа в матрице.

Окончательно выражения для коэффициентов диффузии $D(c)$ газов (как коэффициентов пропорциональности между потоками и градиентами концентраций, взятых с обратными знаками) можно представить в виде

$$D(c) = D(0)(1+\gamma c) \exp\{B\kappa/[f_0(1+\kappa)]\} \quad (3)$$

для высокоэластических полимеров и

$$D(c) = D(0)(1+\gamma c) \exp(\alpha c) \quad (4)$$

для стеклообразных. В обоих выражениях величины $D(0) = \bar{D}(0)$ соответствуют значениям коэффициентов диффузии D при $c \rightarrow 0$.

Изучали сорбцию и диффузию диоксида углерода в высокоэластических и стеклообразных полимерах при 298 К (ниже критической $T_{kp} = -304$ К) в широком диапазоне давлений.

В качестве исследуемых образцов были выбраны такие высокоэластические полимеры, как ПБ (марка СКД Л-250, плотность $\rho = 0,90$ г/см³) и ПДМС (образец фирмы «Rhone Poulenc», марка RP-6, $\rho = 1,18$ г/см³), а также стеклообразные полисульфон на основе бисфенола-А (ПСН, марка Р-3500, $\rho = 1,24$ г/см³) и полиарилат на основе фенолфталеина и терефталевой кислоты (ПАР, марка ФВ-2, $\rho = 1,30$ г/см³).

Эксперименты проводили на сорбционных ультрамикровесах 4436MP6 фирмы «Sartorius», состыкованных с персональной ЭВМ. Чувствительность весов составляет 0,01 мг при массе образца 250–280 мг.

При расчете изотерм сорбции и коэффициентов диффузии газа в полимере выталкивающую силу рассчитывали с учетом набухания полимерной матрицы и неидеальности состояния газа. Для этого использовали экспериментальные значения плотности диоксида углерода и его парциального молярного объема в зависимости от температуры и давления [5, 6, 12].

Заметим, что само понятие изотермы сорбции относится к ситуации, когда в системе полимер – газ установилось равновесие по растворенному газу. В случае стеклообразных полимеров такая система не находится в состоянии истинного термодинамического равновесия, поскольку в ней протекают медленные (по сравнению с диффузией газов) релаксационные процессы. Эти процессы постепенно сдвигают равновесие по растворенному газу, что можно заметить, проводя достаточно длительные

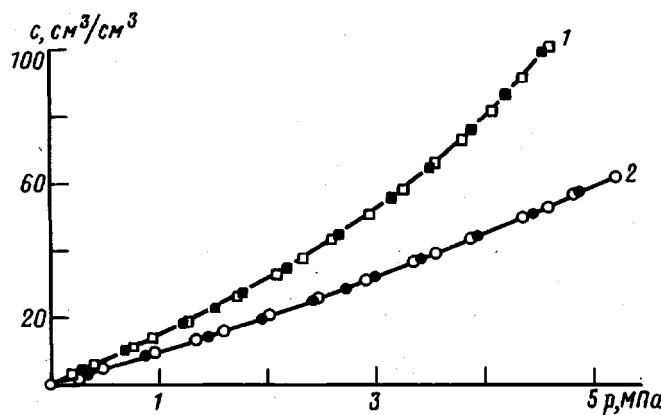


Рис. 1. Изотермы сорбции CO_2 в ПДМС (1) и ПБ (2) при 298 К. Сплошные кривые – расчет по уравнению (1). Здесь и на рис. 2–4: светлые точки – сорбция, темные – десорбция

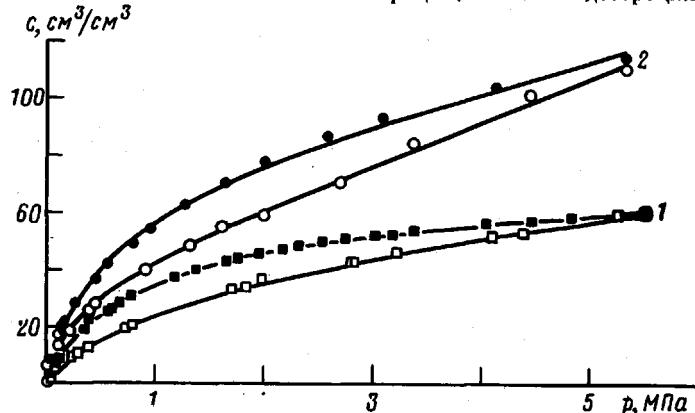


Рис. 2. Изотермы сорбции CO_2 в ПСН (1) и ПАР (2) при 298 К. Сплошные кривые – расчет по уравнению (1)

(десятки-сотни часов) измерения количества сорбированного газа при фиксированном давлении.

Изотермы сорбции CO_2 в ПДМС и ПБ приведены на рис. 1. Обе изотермы вогнуты по отношению к оси абсцисс. Такое поведение зависимости $c(P)$ характерно для высокоэластических полимеров. При этом сорбционные и десорбционные ветви изотерм совпадают (гистерезис отсутствует).

Принципиально иной характер имеют изотермы сорбции в стеклообразных полимерах. Из данных, представленных на рис. 2, видно, что изотермы сорбции CO_2 в ПСН и ПАР выпуклы. Кроме того, у зависимостей $c(P)$ наблюдается гистерезис. Наличие двух ветвей изотермы сорбции свидетельствует об отсутствии в исследуемой системе полимер – газ полного термодинамического равновесия (равновесие достигнуто лишь по растворенному газу).

Обработка экспериментальных данных, приведенных на рис. 1 и 2, в рамках уравнения (1) позволила найти параметры соответствующих изотерм сорбции CO_2 в исследуемых полимерах. Значения этих параметров приведены в табл. 1.

По найденным значениям величины γ можно оценить характерный размер R (радиус) области полимерной матрицы, возмущаемой растворенной в ней молекулой CO_2 . Полагая $R \approx (3|\gamma|/4\pi)^{1/3}$, получим $R \approx 4$ Å для ПБ и ПДМС и $R \approx (6-7)$ Å для ПСН.

Таблица 1

Параметры изотерм сорбции CO₂ в различных полимерах

Полимер	Ветвь *	$\sigma \cdot 10^4$, моль/(м ³ ·Па)	$\gamma \cdot 10^4$, м ³ /моль
ПБ	$s=d$	4,25	-1,61
	$s=d$	6,23	-1,46
ПДМС	s	20,4	4,48
	d	57,5	8,20
ПСН	s	24,0	1,63
	d	60,0	3,25
ПАР			

* $s(d)$ сорбционная (десорбционная) ветвь изотермы.

Перейдем теперь к обсуждению диффузионных экспериментов. Зависимости коэффициентов диффузии молекул CO₂ в ПДМС и ПБ от концентрации этих молекул в полимерных матрицах представлены на рис. 3. Видно, что коэффициент диффузии диоксида углерода в ПБ увеличивается с ростом концентрации молекул CO₂, в то время как зависимость $D(c)$ для ПДМС проходит через максимум¹. При этом диапазон изменения величин коэффициентов диффузии незначителен (максимум 1,5–2 раза), а сорбционные и десорбционные ветви зависимостей $D(c)$ совпадают (отсутствует гистерезис).

Иная картина наблюдается для стеклообразных полимерных матриц. На рис. 4 приведены зависимости коэффициентов диффузии диоксида углерода в ПСН и ПАР от его концентрации. В отличие от ПБ и ПДМС в ПСН и ПАР значительно (в 15–20 раз) возрастает коэффициент диффузии по мере увеличения давления (концентрации). При этом у зависимостей $D(c)$ наблюдается гистерезис.

Согласно формуле (3), для высокоэластических полимеров зависимость $D(c)$ определяется двумя сомножителями, один из которых (связанный с изменением свободного объема полимера) увеличивается с ростом концентрации c (при $f_1 > f_0$), а другой (связанный с взаимодействием молекул газа в полимерной матрице) – уменьшается ($\gamma < 0$, табл. 1). Поэтому на кривой $D(c)$ может наблюдаться максимум, отвечающий некоторому значению концентрации c_{\max} . Из соотношения (3) находим

$$c_{\max} = \frac{B+2f_0}{2\Delta fV} \left\{ \sqrt{1 - \frac{4(B\Delta fV/\gamma + f_0^2)}{(B+2f_0)^2}} - 1 \right\}. \quad (5)$$

Обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 3, в рамках соотношения (3) с учетом найденных величин γ позволила определить значения входящих в него параметров $\Delta f/f_0$ и B/f_0 . При расчете полагали $V_{CO_2} = 43,8$ см³/моль [6]. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таким образом, у высокоэластических полимеров может наблюдаться как монотонное возрастание (или убывание), так и немонотонное поведение коэффициентов диффузии газов по мере повышения давления. Заметим, что для силиконовой резины коэффициент диффузии CO₂ уменьшается при увеличении давления [2], что отвечает ситуации, когда $\gamma \ll 1$.

У стеклообразных полимеров в отличие от высокоэластических зависимость $D(c)$ определяется произведением двух возрастающих при уве-

¹ К сожалению, процесс конденсации диоксида углерода не позволяет получить адекватные экспериментальные данные для системы ПБ – CO₂ при $c \geq 60$ см³/см³.

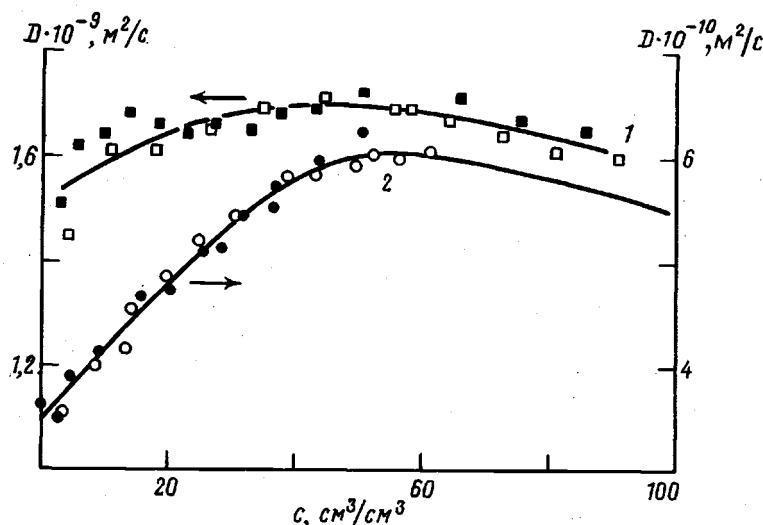


Рис. 3. Зависимости коэффициентов диффузии CO_2 в ПДМС (1) и ПБ (2) от концентрации при 298 К. Сплошные кривые – расчет по уравнению (3)

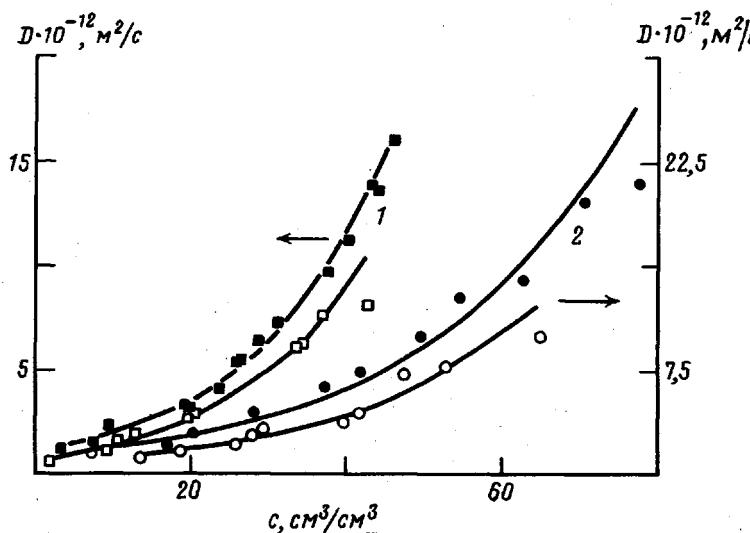


Рис. 4. Зависимости коэффициентов диффузии CO_2 в ПСН (1) и ПАР (2) от концентрации при 298 К. Сплошные кривые – расчет по уравнению (4)

личении давления газа сомножителей. Этим объясняется значительный рост коэффициента диффузии CO_2 в ПСН и ПАР при повышении давления. Обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 4, по уравнению (4) с учетом найденных величин $\gamma_{s(d)}$ (табл. 1) позволила определить параметры α_s и α_d для сорбции и десорбции соответственно (табл. 2). Оказалось, что в пределах точности эксперимента $\alpha_s \approx \alpha_d$. Следовательно, исходя из посылок предложенного подхода, гистерезис зависимости $D(c)$ появляется из-за различия параметров γ сорбционной и десорбционной ветвей изотерм.

По величине $\alpha_{s(d)}$ можно оценить значение модуля β согласно соотношению $\beta = \alpha kT / 10d^2$. Принимая $d = 0,3$ нм, получим $\beta \approx 4 \cdot 10^{-8}$ и $2,5 \cdot 10^{-6}$ Дж·м/моль для ПСН и ПАР соответственно. Для сравнения приведем значение β в ПДМС: $\beta \approx 2 \cdot 10^{-8}$ Дж·м/моль [10].

Таблица 2

Параметры уравнений (3) и (4) для различных полимеров

Полимер	Ветвь	$D_0 \cdot 10^{12},$ $\text{м}^2/\text{с}$	B/f_0	$\Delta f/f_0$	$\alpha \cdot 10^4,$ $\text{м}^3/\text{моль}$	$c_{\max},$ $\text{см}^3/\text{см}^3$
ПВ	$s=d$	360	5,3	2,4	—	67,2
ПДМС	$s=d$	1480	4,4	1,5	—	49,3
ПСН	$s \approx d$	0,98	—	—	8,7	—
ПАР	$s \approx d$	1,01	—	—	5,6	—

Таким образом, развивающаяся в настоящей работе концепция теории сорбции и диффузии газов в полимерных матрицах при высоких давлениях позволяет рассматривать указанные явления с единых позиций как в высокоэластических, так и стеклообразных полимерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плато Н. А., Дургарьян С. Г., Ямпольский Ю. П. // Хим. пром-сть. 1988. № 4. С. 3.
2. Крыкин М. А., Тигина О. Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2742.
3. Fleming G. K., Koros W. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2285.
4. Maeda Y., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 5. P. 957.
5. Kamiya Y., Hirose T., Naito Y., Mizoguchi K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1988. V. 26. № 1. P. 159.
6. Kamiya Y., Naito Y., Mizoguchi K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1989. V. 27. № 11. P. 2243.
7. Крыкин М. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1036.
8. Bondar V. I., Kurharsky Yu. M., Krykin M. A. // ICOM'90. Chicago, 1990. С. 1394.
9. Крыкин М. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 360.
10. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 437.
11. Fujita H. // Fortschr.-Hochpolym.-Forsch. 1961. В. 3. С. 1.
12. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972. 720 с.

Научно-производственное
объединение «Полимерсинтез»,
Владimir

Поступила в редакцию
04.04.91

УДК 541.64 : 537.226 : 547.458.82

© 1992 г. С. В. Гладченко, Т. И. Борисова, Э. И. Ларина,
Г. А. Петропавловский

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СВЯЗЫВАНИЕ
ВОДЫ В МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЕ И ЕЕ КОМПОЗИТАХ
С ЛАТЕКСОМ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО
КАУЧУКА**

Исследована релаксация дипольной поляризации в композиционных системах на основе метилцелллюзы и латекса бутадиен-стирольного каучука различного состава. Указанные композиции гетерогенны, причем морфология образцов зависит от начального состояния использованного бутадиен-стирольного каучука. Изучено влияние сорбированной влаги на диэлектрические потери в метилцелллюзозе и ее композициях с каучуком.

При исследовании физико-механических свойств композиций на основе латекса бутадиен-стирольного каучука (БСК) и метилцелллюзы (МЦ) или карбоксиметилцелллюзы (КМЦ) (в натриевой форме) были установлены различия, которые интерпретировали как следствие неоди-