

УДК 541.64:536.6:546.212

КИНЕТИКА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ СОРБЦИИ ВОДЫ АРАМИДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

© 1994 г. Л. И. Кузуб*, В. В. Пилюгин**, Д. А. Крицкая**, В. И. Иржак*

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Московская область, п/о Черноголовка

**Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук

142432 Московская область, п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 25.06.93 г.

Методом изотермической калориметрии проведено исследование кинетики сорбции воды из газовой фазы арамидными волокнами терлон, армос и СВМ. Обосновано применение метода изотермической калориметрии к исследованию сорбционных процессов. Показано, что диффузия протекает по сложному закону, определяемому градиентной структурой приповерхностного слоя волокна. С использованием интервального метода анализа установлено, что эффективный коэффициент диффузии падает во времени, причем характер временного закона зависит от структуры волокна. Проведена оценка толщины скин-слоя волокна.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование механизмов сорбционных процессов в полимерах со сложной надмолекулярной структурой, какими являются, например, синтетические полимерные волокна, представляет значительный интерес как для установления связи между структурой и сорбционными свойствами полимерных систем, так и для технологии создания композиционных материалов на их основе. Калориметрическая методика изучения кинетики сорбции [1 - 3] имеет определенные преимущества, связанные главным образом с ее высокой чувствительностью. Однако получение кинетических параметров сорбции только из термокинетических данных [1, 2], что в ряде случаев является единственной возможностью (например, когда сорбат олигомерная жидкость), требует существенного допущения постоянства удельной теплоты сорбции. Ясно, что только в таком случае количество поглощенного волокном вещества и тепловой эффект сорбции пропорциональны. Поэтому для определения истинных значений коэффициента диффузии из термокинетических кривых необходимо измерение удельной теплоты в процессе сорбции.

В настоящей работе поставлена задача определить удельную теплоту сорбции воды арамидными волокнами в ходе процесса с целью установления корреляции ее со структурой волокна и оценки возможности корректного определения величины коэффициента диффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение кинетики и удельной теплоты сорбции паров воды проводили на установке, описанной в работе [3] и состоящей из двух

спаренных изотермических калориметров, один из которых следит за расходом сорбата по теплоте его испарения, а второй регистрирует теплоту взаимодействия сорбата и сорбента. Это позволяет одновременно определять скорость и удельную (дифференциальную) теплоту сорбции как отношение скоростей тепловыделения и сорбции водяного пара в каждый момент времени.

В качестве сорбента использовали промышленные арамидные волокна терлон, армос и СВМ, характеристики которых приведены в работах [1, 2]. Волокна вакуумировали в калориметрической ячейке в течение 5 ч при 20°C, затем напускали водяной пар и поддерживали его давление постоянным (1.42×10^3 Па) путем терmostатирования ампулы с водой.

Кинетические кривые обрабатывали и анализировали методом, изложенным в работе [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная теплота сорбции

На рис. 1 представлены кинетические кривые сорбции и тепловыделения. Как видно, начальные участки кривых характеризуются более высокой скоростью, которую естественно свя-

Параметры сорбционного процесса на начальной стадии

Волокно	m_0 , ммоль/г волокна	Q_0 , Дж/г волокна	E_0 , кДж/моль воды
Терлон	0.04	3.3	80
Армос	0.03	2.6	84
СВМ	0.02	1.7	85

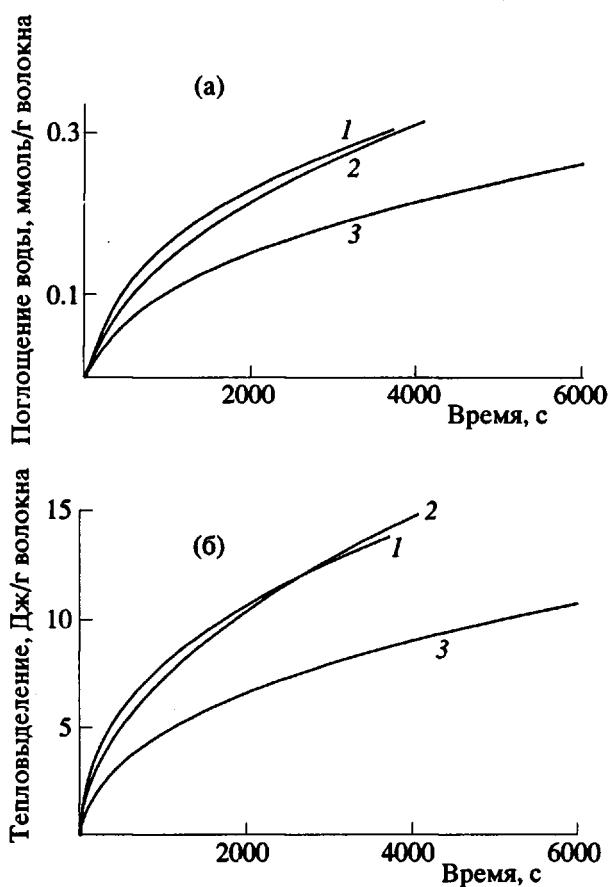


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения воды (а) и тепловыделения (б) в процессе сорбции. 1 – терлон, 2 – армос, 3 – СВМ.

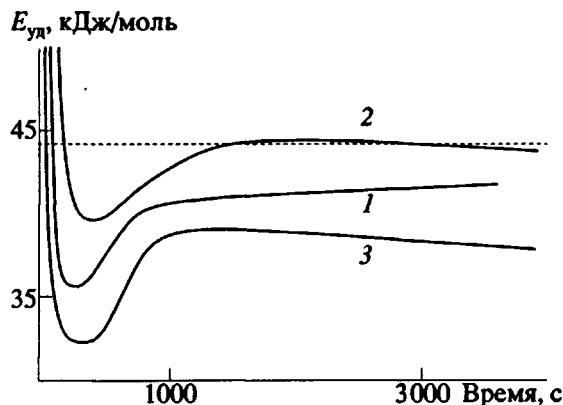


Рис. 2. Изменение удельной дифференциальной теплоты в процессе сорбции. Штриховой линией показана теплота конденсации воды. 1 – терлон, 2 – армос, 3 – СВМ.

зять с процессом адсорбции. Следует отметить, что на этой стадии, время которой укладывается в период установления стационарного режима работы прибора (120 с), тепловые эффекты, обусловленные перемещением паров воды от од-

ной калориметрической ячейки к другой, вносят заметный вклад в общую теплоту процессов ($\approx 10\%$), вследствие чего вряд ли возможно провести детальный анализ кинетики этой стадии.

В таблице приведены экстраполяционные значения параметров процесса на начальной стадии: количество поглощенной воды m_0 , выделившегося тепла Q_0 и удельной (интегральной) теплоты сорбции E_0 .

Видно, что при практически равных значениях удельной поверхности исследуемых волокон ($S_{уд} = 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ [1]) полученные величины m_0 существенно различаются и превышают возможную емкость мономолекулярного слоя. Вместе с тем в соответствии с уравнением БЭТ при выбранном давлении пара ($p/p_s = 0.61$) вклад полимолекулярной адсорбции незначителен. Справедливость данного вывода подтверждается большим значением удельной теплоты, почти вдвое превышающим теплоту конденсации воды E_k . Это возможно только в том случае, когда процесс определяется в основном образованием связей вода–поверхность, а не вода–вода.

Можно полагать, что фактически речь должна идти о легкодоступном приповерхностном объеме, величина которого может меняться в зависимости от структуры волокна. Ранее [1, 2] к этому выводу пришли на основе результатов, полученных методом обращенной газовой хроматографии, согласно которым эффективная поверхность волокна (емкость мономолекулярного слоя в терминах уравнения БЭТ) на порядок превышает величину, полученную методом низкотемпературной адсорбции инертного газа, зависит от типа волокна и в определенном температурном интервале растет с температурой.

Характер изменения удельной (дифференциальной) теплоты сорбции $E_{уд}$ на второй стадии процесса представлен на рис. 2. После заполнения приповерхностного слоя $E_{уд}$ быстро понижается до значения, меньшего теплоты конденсации, затем возрастает и далее незначительно уменьшается или остается постоянной вблизи E_k .

То обстоятельство, что удельная теплота оказывается ниже теплоты конденсации воды, свидетельствует в пользу образования межмолекулярных связей вода–полимер, а не связей вода–вода, как это было в случае полимолекулярной адсорбции; минимальная удельная теплота зависит от типа волокна.

Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что минимальное значение удельной теплоты можно связать с началом проникновения сорбата в труднодоступные области объема волокна. Очевидно, что переход молекулы воды из газовой фазы в объем сорбента должен протекать по крайней мере в два этапа: первый – переход из газовой фазы на поверхность; второй – переход с поверхно-

сти в объем. Первый этап должен характеризоваться величиной удельной теплоты, близкой к теплоте конденсации воды; на втором она может быть существенно меньше, что обусловлено обменом межмолекулярных связей. Однако именно второй этап определяет теплоту сорбции из жидкой фазы и, как было показано [1, 2], этот процесс экзотермический. Установленное изменение удельной теплоты в процессе сорбции (понижение ее величины до значений, меньших теплоты конденсации при заполнении водой приповерхностного объема волокна и последующее ее возрастание до значений, зависящих от природы волокна, но тем не менее приближающихся к теплоте конденсации) указывает на то, что характер связей сорбат–сорбент меняется с глубиной проникновения воды в объем волокна, т.е. структура волокна носит градиентный характер.

В связи с этим представляется важным то обстоятельство, что наиболее существенное изменение удельной теплоты связано с довольно узким интервалом времени и количеством сорбированной воды и, по-видимому, может быть также отнесено к приповерхностному объему – структурному образованию, имеющему достаточную протяженность и свойства, отличные от свойств глубинного объема волокна [1, 2]. Таким образом, приповерхностный объем волокна можно условно разбить на две области, различающиеся своей доступностью по отношению к сорбату.

Наибольшим изменением удельной (дифференциальной) теплоты характеризуется аморфное волокно СВМ. В случае кристаллического волокна терлон изменение удельной теплоты несколько меньше. Промежуточное значение в указанном ряду занимает волокно армос. Возможно, что данная закономерность коррелирует со способностью воды пластифицировать арамидные волокна [4, 5]: СВМ проявляет заметную склонность к набуханию в воде, терлон не набухает абсолютно. При его высокой сорбционной способности это означает наличие большого объема низкоплотных областей, по которым и осуществляется процесс диффузии воды в объеме волокна.

Закономерности диффузии воды в объеме волокна

Отражением градиентного характера структуры волокон является вид зависимости эффективного коэффициента диффузии D/R^2 (R – радиус волокна) от времени (рис. 3).

Прежде чем анализировать закономерности изменения коэффициента диффузии, сделаем одно замечание относительно правомерности предлагаемого метода анализа.

Уравнение диффузии с зависимым от времени коэффициентом диффузии трансформируется в

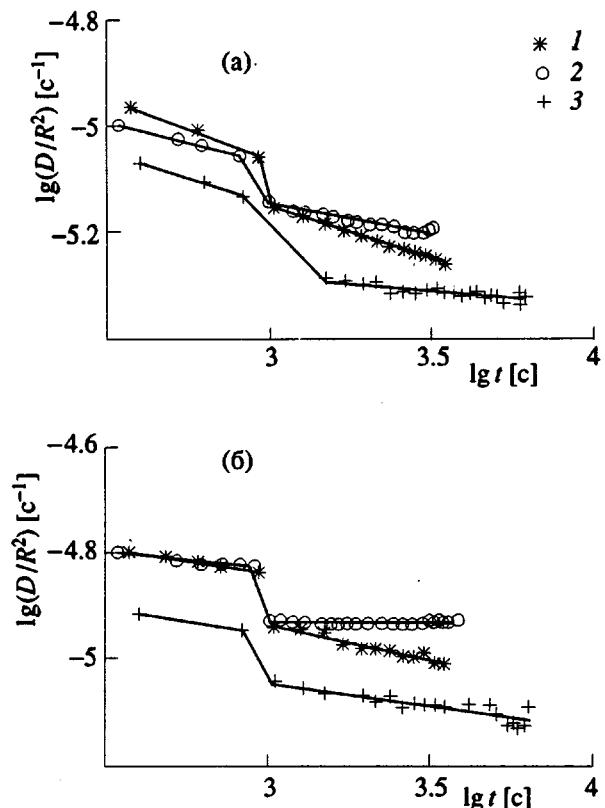


Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента диффузии (D/R^2) от времени, полученная из кривых поглощения воды (а) и из термокинетических кривых сорбции (б). 1 – терлон, 2 – армос, 3 – СВМ.

обычное уравнение Фика, если в качестве переменной времени служит величина τ

$$\tau = \int D(t) dt. \quad (1)$$

Следовательно, решение, полученное для фиктивного времени τ , может быть проанализировано путем сравнения с экспериментальной кривой. Однако из-за зависимости $\tau = f(t)$ рассматривать следует только сравнительно узкий интервал времени, т.е. поступать именно так, как было предложено в работе [2].

Если представить параметр τ в виде, позволяющим проводить сравнение с экспериментальной кривой, т.е. как

$$\tau = \phi(t)t, \quad (2)$$

то сравнение выражений (1) и (2) дает

$$D(t) = d\phi/dt t + \phi(t). \quad (3)$$

И, если

$$\phi(t) = \alpha t^{-n}, \quad (4)$$

из формул (3) и (4) получим

$$D(t) = \alpha (1 - n) t^{-n}.$$

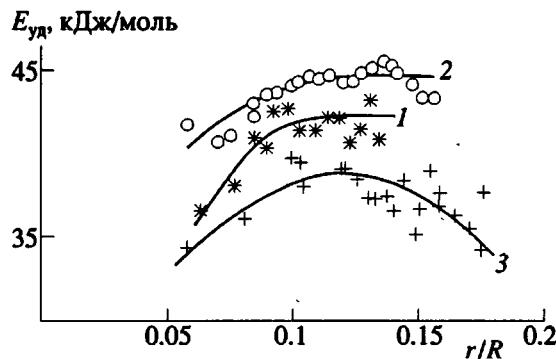


Рис. 4. Зависимость удельной дифференциальной теплоты сорбции от глубины проникновения сорбата. 1 – терлон, 2 – армос, 3 – СВМ.

Из рис. 3 видно заметное уменьшение коэффициента диффузии во времени. Хотя оно и не превышает по величине половины порядка, при предлагаемом способе анализа это падение представляется существенным, так как характеризует единую кинетическую кривую, а не данные, относящиеся к разным объектам. На кривых $D = f(t)$ можно выделить два участка: начальный, где значения D несколько выше, и второй с более низкими его значениями. Во всех случаях характерным оказывается скачкообразное изменение D при $t = 1000$ с. Такой характер зависимости оказывается типичным как для коэффициентов диффузии, вычисленных по кривым поглощения воды (рис. 3а), так и из термокинетических кривых (рис. 3б). Сравнение характера изменения D и $E_{уд}$ в процессе диффузии показывает, что первому участку кривых $D(t)$ соответствует рост удельной теплоты, т.е. стадия сорбции в приповерхностный слой волокна. При более глубоком проникновении сорбата удельная теплота практически остается постоянной, тогда как коэффициент диффузии продолжает падать во времени.

Градиентный характер строения полимерного волокна можно оценить количественно, если соотнести удельную теплоту сорбции с глубиной проникновения сорбата, величину которого можно получить из соотношения $r = (\int D(t)dt)^{1/2}$. Поскольку получаемый коэффициент диффузии выражен как D/R^2 (R – радиус волокна), глубина проникновения выражается в долях радиуса волокна. На рис. 4 представлены результаты такого сопоставления. Как видно, зависимость удельной теплоты сорбции от глубины проникновения разбивается на три участка: первый участок не определен по величине дифференциальной теплоты, но характеризуется, как было показано выше, большим значением интегральной теплоты E_0 ; на втором – дифференциальная теплота существенно растет, на третьем участке остается постоянной или (в случае СВМ) падает. Первый участок, величина которого составляет ~ 0.05 радиуса волокна,

относится к легкодоступному приповерхностному слою. Однако с представлением о приповерхностном слое следует связывать всю область, для которой характерно немонотонное изменение удельной теплоты в пространстве. Таким образом, приповерхностный слой в арамидных волокнах простирается до глубины в ~ 0.1 радиуса волокна.

Падение коэффициента диффузии во времени вряд ли может быть связано с ростом концентрации сорбата. Эффект пластификации выражен в явной форме только в случае волокна СВМ [4, 5]. Но и тут отсутствует ожидаемое повышение коэффициента диффузии.

Причиной наблюдаемой зависимости может быть увеличение плотности сорбента по мере удаления от поверхности. Этим, возможно, обусловлен рост удельной теплоты сорбции во времени на первых участках временной зависимости коэффициента диффузии. При этом коэффициент диффузии падает во времени; переход к глубинным областям волокна сопровождается скачкообразным уменьшением величины D/R^2 . На второй стадии удельная теплота практически не меняется или даже несколько понижается. Однако коэффициент диффузии по-прежнему уменьшается во времени.

По-видимому, причиной такого характера зависимости может быть особый механизм диффузии в структурно сложной системе – диффузия на фрактальной сетке каналов, в виде которой можно представить топологическое строение относительно низкоплотных областей, по которым преимущественно и происходит транспорт сорбата [1, 2].

Вряд ли одни кинетические данные позволяют сделать однозначный вывод о справедливости той или иной модели: нужны независимые структурные исследования.

Результаты, приведенные на рис. 3а, получены из анализа термокинетических кривых расхода воды. На рис. 3б представлены зависимости $D = f(t)$, полученные из анализа кривых тепловыделения при взаимодействии воды с волокном. При некотором количественном различии совершенно очевидна близость полученных временных законов как в области, для которой характерно изменение удельной теплоты сорбции, так и в той области, где удельная теплота сорбции практически постоянна. Это означает, что для изучения сорбции жидких веществ возможно использовать метод изотермической калориметрии, по крайней мере с целью получения полукачественных результатов и выявления основных качественных характеристик сорбционного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошо известно, что приповерхностные слои полимеров вообще и полимерных волокон в особенности отличаются по структуре и свойствам от материала в целом, что связано со многими причинами, в том числе и генетическими. В настоящей работе показано, что сорбционные исследования позволяют выделить этот слой в структуре волокна. Строение его весьма неоднородно. Следует различать по крайней мере две области: легкодоступную и менее доступную для сорбата. В связи с этим представляется разумным ввести в оборот термин, широко распространенный в англоязычной литературе для обозначения приповерхностных слоев полимерных волокон и пленок, *скин-слой*. Термин приповерхностный слой можно отнести только к наружной оболочке, легко доступной для сорбата, в которой главным образом происходят процессы прививки и

поверхностной модификации волокон. Тогда как термин *скин-слой* резонно использовать для обозначения всей области, характеризуемой градиентом свойств, в том числе и сорбционных. С этих позиций приповерхностный слой представляет собой часть *скин-слоя*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Кузуб Л.И. // Механика композит. материалов. 1993. Т. 29. № 1. С. 10.
2. Никитина О.В., Кузуб Л.И., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 554.
3. Пилигин В.В., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 907.
4. Курземиекс А.Х. // Механика композит. материалов. 1980. № 5. С. 919.
5. Ефремова А.И., Дудина Л.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1985. № 3. С. 542.

Heat Release Kinetics During Water Sorption by Aramide Fibers

L. I. Kuzub*, V. V. Pilyugin**, D. A. Krtskaya**, and V. I. Irzhak*

*Institute for Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
Moscow oblast', 142432 Russia

**Chernogolovka Branch of the Institute for Energy Problems, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract. – Isothermal calorimetry was used to study the kinetics of water vapor sorption by the aramide fibers terlon, armos, and SHM. The validity of using isothermal calorimetry for investigating sorption processes was rationalized. The diffusion was shown to follow a complex law, which is defined by the gradient structure of the surface layer of the fiber. The analysis using the time interval method showed that the effective diffusion coefficient decreases with time according to the law controlled by the fiber structure. The thickness of the fiber skin layer was estimated.