

УДК 541(64+183)

ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО МЕХАНИЗМА РАВНОВЕСНОЙ СОРБЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

© 1996 г. А. В. Серегин*, В. И. Бондарь*, Б. Р. Маттес**, Ю. П. Ямпольский*, В. В. Волков*

* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** Los Alamos, National Laboratory
Los Alamos, New Mexico 87545 USA

Поступила в редакцию 25.05.95 г.

Рассмотрена единая система моделей изотерм сорбции газов в стеклообразных и высокоэластических полимерах в широком интервале давлений и концентраций сорбата. Для случая изоэнергетических ленгмюровских центров получено трехпараметрическое уравнение, формально аналогичное уравнению БЭТ. Предельными случаями полученного основного уравнения являются, в частности, классический вариант модели двойной сорбции и новое уравнение, описывающее сорбцию газов в эластомерах, альтернативное модели Флори–Хаггинса. Рассмотрено влияние энергетического распределения на форму изотерм сорбции. В случае равномерного распределения по энергиям ленгмюровских сорбционных центров получено более общее (трехпараметрическое) уравнение изотермы сорбции, которое также дает в пределе модель, описывающую поведение систем газ–полимер выше температуры стеклования. Хорошая применимость основного уравнения теории и уравнения для эластомеров показана на примере систем поливинилtrimетилсиликан–этан, полидиметилсилоксан–пропан и полибутадиен–этан.

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование сорбции газов в полимерах представляет интерес для многих направлений науки о полимерах, в том числе в связи с мембранным газоразделением. Простейшей моделью изотермы сорбции при сравнительно низких концентрациях c (и давлениях p) является закон Генри

$$c = Sp, \quad (1)$$

где S – коэффициент растворимости. Диапазон линейности экспериментальных изотерм сорбции может простираться в отдельных случаях вплоть до давлений в сотни атмосфер (например, для He), однако в большинстве случаев, начиная с некоторых концентраций, изотермы становятся нелинейными. При этом в зависимости от температуры стеклования полимера возможна кривизна двух типов.

I. Выпуклость к оси давлений в случае высокоэластического состояния полимера, т.е. при $T > T_g$, где T_g – температура стеклования. Изотермы такого типа как правило описываются уравнением Флори–Хаггинса [1] (рис. 1а)

$$\ln(p/p_s) = \ln\varphi + (1 - \varphi) + \chi(1 - \varphi)^2 \quad (2)$$

Здесь p_s – давление паров чистого жидкого сорбата, φ – объемная доля сорбата, χ – параметр взаимодействия сорбата с полимером (параметр Флори–Хаггинса).

II. Вогнутость к оси давлений для стеклообразного состояния полимера. Для описания таких изотерм обычно используют модель двойной сорбции (МДС) [2]. Согласно этой модели предполагается, что сорбция протекает по двум механизмам: “истинное растворение” по закону Генри со вкладом C_D общее для полимеров выше и ниже T_g и сорбция по закону ленгмюровского типа в пустотах неравновесного, “замороженного” ниже T_g свободного объема (C_H). Таким образом,

$$c = C_D + C_H = k_D p + C_H b p / (1 + b p) \quad (3)$$

(k_D и b – константы равновесия в членах C_D и C_H , а C_H – ленгмюровская сорбционная емкость).

Хотя МДС хорошо описывает изотермы, а ее параметры имеют ясный физический смысл и закономерно изменяются в зависимости от условий эксперимента (температура, природа сорбата и полимера) [3], определенное беспокойство вызывает низкая параметрическая чувствительность, а также обоснованность физических предпосылок модели (3). Однако решающим аргументом, заставляющим отнести к МДС в виде уравнения (3) как к модели физически неадекватной в некоторых ситуациях, явилось обнаружение точек перегиба на кривой $c(p)$ при достаточно высоких давлениях и (или) концентрациях сорбата в полимере и S-образной формы изотерм (рис. 1б), которые прежде часто наблюдались, например, для неорганических сорбентов.

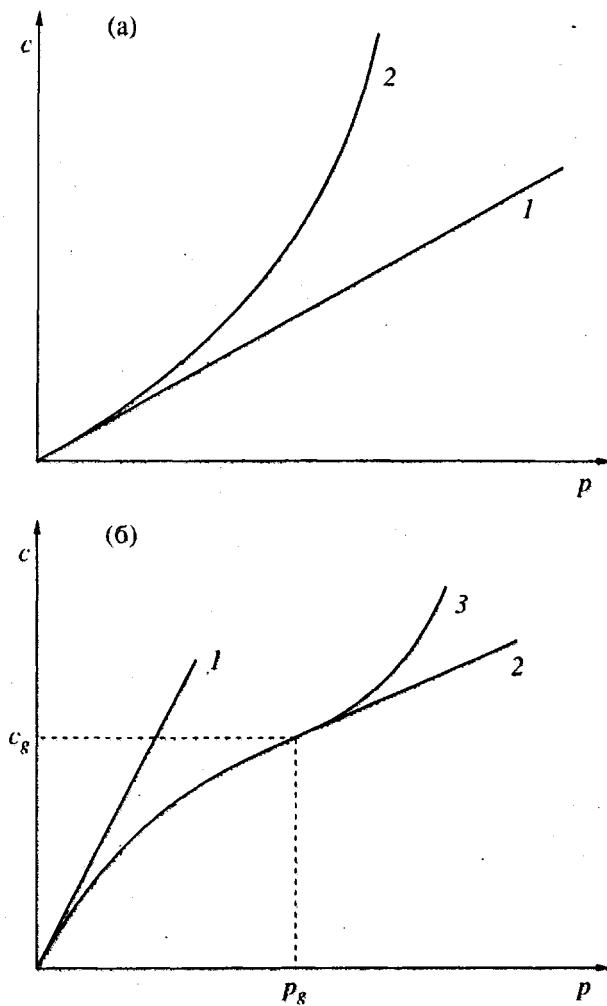


Рис. 1. Формы изотерм сорбции газов в полимерах:
а – высокоэластическое состояние сорбента, б – стеклообразование. а: 1 – закон Генри, 2 – модель Флори–Хаггинса; б: 1 – закон Генри, 2 – модель двойной сорбции, 3 – экспериментальная изотерма с точкой перегиба.

Для описания S-образных изотерм в полимерах были предложены модификации МДС [4–6]. Природа появления перегиба связывается в этих моделях с пластификацией полимера в процессе сорбции и переходом выше точки перегиба (p_g , c_g) (рис. 1б) в высокоэластическое состояние. Еще одна возможность обобщения МДС состоит во введении функции распределения по энергиям ленгмюровского компонента [7–9]. Необходимость введения такого статистического усреднения при рассмотрении более общих случаев в рамках МДС ощущается уже в том, что в простейших случаях двух типов ленгмюровских центров, различающихся по энергиям взаимодействия с молекулами сорбата, в уравнении МДС получаются два ленгмюровских члена [10].

Ряд моделей основывался на принципиально иных по сравнению с МДС подходах [11–20].

В том числе предлагались различные модификации модели Флори–Хаггинса [15–17, 19], при этом многие модели обнаруживают взаимосвязь. Так, в работе [19] было показано, что предложенная ранее матричная модель [11] может рассматриваться как высокотемпературный предел модифицированной модели Флори–Хаггинса.

Представляло бы интерес проанализировать и сформулировать в наиболее простой форме сходства и различия между предложенными моделями. Это позволило бы подойти с единых позиций к описанию сорбции в различных системах, обозначить границы применимости той или иной модели, а также воспользоваться уже известными закономерностями для описания более широкого круга физических экспериментов.

В настоящей работе предпринята попытка такого анализа для построения единой системы моделей изотерм сорбции газов и паров в стеклообразных и высокоэластических полимерах на основе представлений о двойном механизме сорбции и результатов теории адсорбции на поверхности твердого тела. Для построения системы моделей, основного уравнения и его вывода методом квазихимических реакций был использован подход “системно-топологической метатеории физики” [21].

Центральная модель полученной системы, являющаяся обобщением МДС и теории многослойной адсорбции на однородной поверхности БЭТ [22], описывает S-образные изотермы сорбции в полимерах без увеличения числа параметров (по сравнению с МДС), при этом сами параметры имеют достаточно четкий физический смысл. Хотя такая модель соответствует лишь частному случаю двойной сорбции, а именно случаю ленгмюровских центров с одинаковой (или близкой) энергетикой, она вполне может применяться для ряда систем полимер–сорбат.

Статистическое усреднение центральной модели с помощью функции распределения по энергиям ленгмюровской компоненты (соответствующее переходу к неоднородным поверхностям в теории адсорбции) позволяет рассматривать с единых позиций различные варианты сорбции в стеклообразных полимерах, т.е. системы полимер–сорбат с различной энергетикой ленгмюровских центров. Особенность статистического усреднения, рассматриваемого в данной работе, по сравнению с предлагавшимися ранее [7–9] состоит, в частности, в том, что оно проводится теперь в широком интервале давлений, включающем точку перегиба.

В предельном случае отсутствия ленгмюровской моды из моделей для стеклообразных полимеров получается модель, которая, как и уравнение Флори–Хаггинса, описывает сорбцию в высокоэластических полимерах. Но, кроме того, в отличие от модели Флори–Хаггинса она включает

ет также и случай сорбции газов выше их критической температуры. Последнее обстоятельство важно само по себе, поскольку для сверхкритических газов давление насыщенных паров, входящее в уравнение Флори-Хаггинаса, не имеет ясного физического смысла.

Таким образом, в отличие от модификаций уравнения Флори-Хаггинаса [15, 16, 19], в которых модель для стекол получается по индукции из модели для каучуков, в настоящей работе реализован обратный путь, т.е. уравнение изотермы сорбции в высокоэластических полимерах дедуктивно получено из моделей для стеклообразных полимеров.

ТЕОРИЯ

Основное уравнение теории

Уравнение центральной модели системы, позволяющее описать изотерму в широком диапазоне давлений и концентраций сорбата, включая точку перегиба, имеет вид

$$c = C_0 K_s p / \{(1 - K_u p)[1 + (K_s - K_u)p]\}, \quad (4)$$

где K_s – константа равновесия “насыщаемой” сорбции; K_u – константа равновесия “ненасыщаемой” сорбции, а сорбционная емкость C_0 совпадает с концентрацией с при условиях $K_u \ll 1/p$ и $K_s \gg 1/p$. Понятия “насыщаемой” и “ненасыщаемой” сорбции, а также вывод модели (4) будут рассмотрены ниже.

Как уже было отмечено, уравнение (4) является обобщением уравнения БЭТ. Поясним связь указанного выражения с уравнением БЭТ, которое рассмотрим в форме [23]

$$v = v_m Cx / \{(1 - x)[1 + (C - 1)x]\} \quad (5)$$

Здесь v – количество адсорбированного вещества, v_m – ленгмюровская сорбционная емкость, $x = p/p_s$, $C = K_a/K_c$, $K_c = 1/p_s$, p_s – давление насыщенных паров сорбата, K_a – константа равновесия адсорбции (Па^{-1}) и K_c – константа равновесия конденсации (Па^{-1}).

Взаимное соответствие параметров уравнений (3), (4) и (5) можно пояснить следующей схемой.

Уравнение	Параметры		
(3) МДС	C_H	b	k_D
(4)	C_0	K_s	K_u
(5) БЭТ	v_0	K_a	K_c

Рассматриваемые в модели, описываемой уравнением (4), процессы насыщаемой и ненасыщаемой сорбции соответствуют в рамках МДС сорбции по закону ленгмюровского типа в микропустотах неравновесного свободного объема полимерного стекла и растворению путем смеше-

ния по закону Генри. Если проводить аналогию с уравнением (5) БЭТ, то насыщаемая сорбция соответствует адсорбции на однородной поверхности, а ненасыщаемая сорбция соответствует конденсации (“растворению в себе”).

Предельные случаи модели (4)

1. При малых давлениях ($p \ll 1/K_u$ и $p \ll 1/(K_s - K_u)$) имеем закон Генри

$$c = C_0 K_s p = Sp \quad (6)$$

2. При малых K_u (нет смешения с полимером) имеем уравнение Ленгмюра

$$c = C_0 K_s p / (1 + K_s p) \quad (7)$$

3. При условии $K_u p \ll 1$ (без выполнения условия $p \ll 1/(K_s - K_u)$) получается классическое уравнение МДС

$$\begin{aligned} c &= C_0 K_s p / \{(1 - K_u p)[1 + (K_s - K_u)p]\} = \\ &= C_0 K_u p / (1 - K_u p) + \\ &+ C_0 (K_s - K_u) p / [1 + (K_s - K_u)p] \approx \\ &\approx k_D p + C_H b p / (1 + b p) \end{aligned} \quad (8)$$

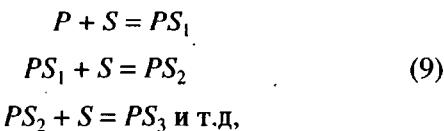
$$k_D = C_0 K_u, \quad C_H = C_0, \quad K_s - K_u \approx b$$

Из выражения (8), видно, что уравнение (4) может быть разбито, как и уравнение (3) МДС, на два слагаемых. Второй член по форме аналогичен ленгмюровскому члену в уравнении МДС, хотя видно, что константа b зависит от сорбции обоих типов. Что же касается первого члена, то он в отличие от уравнения Генри является нелинейной функцией давления и включает сорбционную емкость C_0 , которую естественно (по аналогии с C_H) связывать со свободным объемом полимера. Однако величина C_0 несколько отличается по своему физическому смыслу от ленгмюровской сорбционной емкости C_H в МДС. Как будет показано ниже, C_0 характеризует не только неравновесный, но и равновесный (флуктуационный) свободный объем полимера, т.е. включает помимо ленгмюровской сорбционной емкости в терминах МДС некоторую емкость, связанную с флуктуационным свободным объемом.

Константа равновесия K_s может характеризовать все мыслимые процессы сорбции с насыщением, например, заполнение элементов свободного объема, конденсацию в микропорах, адсорбцию на поверхности и т.д. Таким образом, в случае насыщаемой сорбции можно говорить о некоторой (в общем случае) неоднородной “квазиповерхности”, являющейся обобщением понятий свободного объема, поверхности и т.п. Однородность квазиповерхности означает здесь одинаковую энергетику ленгмюровских центров (независимо от природы этих центров).

Вывод уравнения (4) непосредственно из исходных положений модели двойной сорбции во многом аналогичен выводу уравнения (5) БЭТ. Все же кратко рассмотрим данный вывод. При этом мы будем исходить из вывода уравнения БЭТ на основе схемы квазихимических реакций как, например, сделано в работе [24], а в качестве насыщаемой сорбции рассмотрим заполнение упомянутой выше квазиверхности молекулами сорбата.

Квазихимическая схема процесса имеет вид



где P – сорбционные центры однородной квазиверхности, S – распределляемое вещество (сорбат), PS_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) – последовательные комплексы сорбционных центров с одной, двумя, тремя и т.д. молекулами сорбата. Соответствующие константы равновесия квазихимических реакций

$$\begin{aligned} K_s &= C_{PS_1}/C_P p, \\ K_u &= C_{PS_2}/C_{PS_1} p = C_{PS_3}/C_{PS_2} p \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь C_P – число свободных сорбционных центров, приходящихся на единицу площади квазиверхности (в частном случае, например, на единицу свободного объема); C_{PS_n} ($n = 1, 2, 3, \dots$) – количество комплексов, приходящихся на единицу квазиверхности, в которых с одним сорбционным центром квазиверхности связано n молекул сорбата.

Из формул (10) следует, что

$$\begin{aligned} C_{PS_1} &= K_s C_P p \\ C_{PS_2} &= K_u C_{PS_1} p = K_s K_u C_P p \\ C_{PS_3} &= K_u C_{PS_2} p = K_s K_u^2 C_P p \text{ и т.д.} \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда сорбционная емкость полимера

$$\begin{aligned} C_0 &= C_P + C_{PS_1} + C_{PS_2} + C_{PS_3} + \dots = \\ &= C_P + C_P K_s p + C_P K_s K_u p^2 + C_P K_s K_u^2 p^3 + \dots = (12) \\ &= C_P [1 + K_s p (1 + K_u p + K_u^2 p^2 + \dots)] \end{aligned}$$

При $K_u p < 1$ получим

$$1 + K_u p + K_u^2 p^2 + \dots = 1/(1 - K_u p)$$

и

$$C_0 = C_P [1 + K_s p / (1 - K_u p)]$$

или

$$C_P = C_0 / [1 + K_s p / (1 - K_u p)] \quad (13)$$

Равновесная концентрация сорбата в полимере

$$\begin{aligned} c &= C_{PS_1} + 2C_{PS_2} + 3C_{PS_3} + \dots = \\ &= C_P K_s p + 2C_P K_s K_u p^2 + 3C_P K_s K_u^2 p^3 + \dots = (14) \\ &= C_P K_s p (1 + 2K_u p + 3K_u^2 p^2 + \dots) = \\ &= C_P K_s p / (1 - K_u p)^2 \end{aligned}$$

Подставляя соотношение (13) в выражение (14), окончательно получим уравнение (4).

Из формул (10) и определений констант K_s и K_u (уравнение (4)) видно, что в каждом комплексе типа PS_1 ленгмюровский сорбционный центр связан только с одной молекулой сорбата, тогда как в комплексах PS_n (где $n = 2, 3, \dots$) одна молекула сорбата связана непосредственно с квазиверхностью (т.е. находится внутри элемента свободного объема, или адсорбирована на его поверхности, или каким-либо иным способом участвует в процессе насыщаемой сорбции), а остальные ($n - 1$) молекулы в насыщаемой сорбции не участвуют и сорбируются, в частности, по механизму "истинного растворения" в полимере. Двойной механизм образования комплексов PS_n (где $n > 1$) математически выражается в том, что в каждое слагаемое уравнения (12), начиная с третьего, входят обе константы равновесия K_s и K_u . Таким образом, понятие квазиверхности позволяет сравнительно просто обобщить представления о двойном механизме сорбции на более широкий круг физических ситуаций.

Некоторые особенности основного уравнения

Использование уравнения (4) позволяет дать новую интерпретацию наблюдавшимся в широких диапазонах давлений изотермам с точками перегиба (p_g, c_g).

Выразим координаты этих точек через параметры модели (4) – C_0 , K_s и K_u , воспользовавшись условием $d^2c/dp^2 = 0$ в точке $p = p_g$, $c = c_g$

$$\begin{aligned} p_g &= \{[(K_s - K_u)/K_u]^{2/3} - 1\} / \{[(K_s - \\ &- K_u)/K_u]^{2/3} K_u + (K_s - K_u)\} \end{aligned} \quad (15)$$

$$c_g = C_0 K_s p_g / \{(1 - K_u p_g)[1 + (K_s - K_u)p_g]\} \quad (16)$$

Поскольку часто принимается [25], что при давлениях $p > p_g$ изотерма сорбции описывается уравнением Флори–Хаггинса, выразим параметр взаимодействия χ через параметры модели (4). Для этого проведем преобразование координат – параллельный перенос начала координат в точку (p_g, c_g), как это показано на рис. 2. Можно показать [26], что в новой системе координат (c' , O' , p') параметр χ выражается через начальный угол наклона касательной к изотерме (кажущийся коэф-

фициент растворимости в этой системе координат):

$$\chi = \ln(A/\operatorname{tg} \alpha) - 1, \quad (17)$$

$$A = (273R/p_s V_1) \exp[p_s(B_{11} - V_1)/(RT)],$$

где $\operatorname{tg} \alpha \equiv S'$ – “коэффициент растворимости” в новых координатах, V_1 – мольный объем, B_{11} – второй вириальный коэффициент сорбата.

С другой стороны, $\operatorname{tg} \alpha$ может быть выражен через параметры C_0 , K_s и K_u , так как он равен первой производной от функции (4) в точке (p_g, c_g)

$$\operatorname{tg} \alpha = C_0 K_u / (1 - K_u p_g)^2 + \quad (18)$$

$$+ C_0 (K_s - K_u) / [1 + (K_s - K_u) p_g]^2$$

Таким образом, предположение о том, что после точки (p_g, c_g) экспериментальная изотерма описывается уравнением Флори–Хаггинса (2), позволяет рассчитать χ по найденным предварительно значениям C_0 , K_s и K_u . Можно сформулировать и обратную задачу: расчет параметров модели (4) по независимо определенному χ с использованием формул (15)–(18).

Заметим, что рассмотренное сочетание уравнения (4) с уравнением Флори–Хаггинса позволяет фактически исключить один параметр и описать S-образную изотерму сорбции с помощью двухпараметрической модели.

Еще одно интересное свойство модели (4) связано с наличием вертикальной асимптоты у функции $c(p)$ при $p = 1/K_u$. Такое же свойство уравнения БЭТ (5) означает начало конденсации пара в жидкости при приближении к асимптоте, т.е. при давлениях сорбата, близких к давлению его насыщенных паров p_s в условиях эксперимента. В нашем случае можно предположить, что асимптотическое увеличение концентрации сорбата в полимере при $p \rightarrow 1/K_u$ скорее всего соответствует процессу бесконечного разбавления полимера сорбатом или, другими словами, образованию (разбавленного) раствора полимера в среде сорбата (инверсии фаз в ходе равновесной сорбции).

В зависимости от соотношения T и T_c сорбата, а также p_s и давления $p = 1/K_u$ можно ожидать несколько ситуаций.

1. $T < T_c$, $1/K_u > p_s$. В этом случае достижение давления $1/K_u$ невозможно, так как вблизи p_s начинается конденсация, т.е. изотерма “обрезана” давлением насыщенных паров p_s . Такой случай экспериментально наблюдался при изучении сорбции SO_2 в поливинилtrimетилсиликане [12].

2. $T < T_c$, $1/K_u < p_s$. В этом случае при приближении p к величине $1/K_u$ должно происходить резкое увеличение концентрации растворенного газа c . Физически это аналогично явлению сверх-

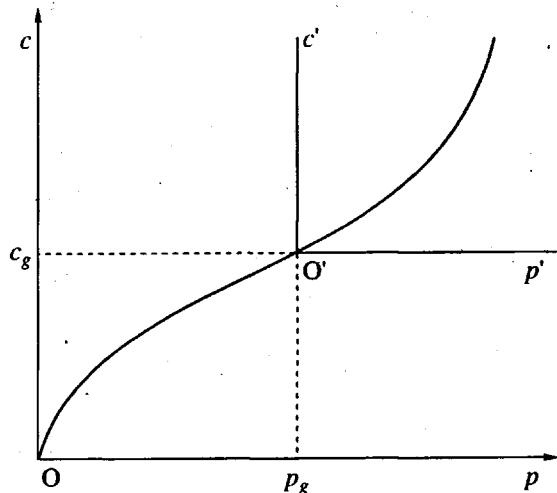


Рис. 2. Параллельный перенос начала координат в точку (c_g, p_g) .

критической экстракции полимера, за исключением того, что сорбат в данном случае находится при температуре ниже критической.

3. $T > T_c$. Для постоянного газа давление p_s отсутствует, поэтому здесь, по-видимому, имеет место классическая экстракция полимера сверхкритическим газом [27]. Наличие вертикальной асимптоты лишь указывает на возможность инверсии фаз в системе полимер–сорбат, но не дает оснований для предсказания хода кривой $c(p)$ при $p \rightarrow 1/K_u$, поскольку, как известно [28, 29], в системах сверхкритический газ–эластомер, при достижении некоторой величины давления сорбата, обнаруживается еще одна точка перегиба, после которой изотерма становится вогнутой к оси давлений. Это означает ограничение применимости нашего подхода для указанных систем давлениями порядка 100–150 атм.

Энергетический спектр ленгмюровской сорбции и новая модель изотермы сорбции для эластомеров

Все приведенное выше относится к случаю одинаковой энергии ленгмюровских центров. Переайдем теперь к более подробному описанию ленгмюровской составляющей. При этом будем иметь в виду обобщенные ленгмюровские центры, т.е. все мыслимые составляющие квазиверхности, на которых происходит сорбция с насыщением. Общее количество ленгмюровских центров (с координационным числом, равным единице) соответствует максимальному числу молекул, которое может быть сорбировано на квазиверхности.

Общая постановка такой задачи аналогична постановке задачи в теории адсорбции на неоднородной поверхности [23]. Экспериментально оп-

пределемая изотерма сорбции выражается с помощью интеграла по энергиям Q взаимодействия ленгмюровских сорбционных центров с молекулами сорбата

$$c(p) = \int_0^{\infty} c(Q, p) f(Q) dQ, \quad (20)$$

где $c(Q, p)$ – локальная изотерма, соответствующая некоторой энергии Q , $f(Q)$ – функция распределения по энергиям Q ленгмюровской сорбции.

Различные варианты решения задачи (20) для случая сорбции в стеклообразных полимерах, когда локальная изотерма описывается уравнением (3), можно найти в работах [7–9]. Указанные модели являются прямым развитием МДС с использованием статистической механики и дают хорошее совпадение расчетных изотерм с экспериментальными. Однако, поскольку уравнение (3) является частным случаем уравнения (4) и может применяться лишь до точки перегиба (p_g, c_g), было бы естественным при описании изотерм, включающих точку перегиба, рассматривать статистическое усреднение не модели (3), а модели (4).

Подстановка уравнений (4) в подынтегральное выражение формулы (20) позволяет с единой позиции подойти к описанию сорбции в системах газ–полимер с различной энергетикой ленгмюровских центров в широком диапазоне давлений и концентраций, включающем точку перегиба.

Далее мы рассмотрим два предельных случая функции $f(Q)$. При решении прямой задачи (20), т.е. при расчете интегральной изотермы $c(p)$ по известным $c(Q, p)$ и $f(Q)$, в случае резкого пика у функции распределения ее можно приближенно описать смещенной δ -функцией Дирака

$$f(Q) = \delta(Q - E) = \begin{cases} \infty, & Q = E \\ 0, & Q \neq E \end{cases} \quad (21)$$

($E = \text{const}$ и $\int_0^{\infty} f(Q) dQ = 1$). При таком виде функции распределения интегральная задача (20) будет иметь решением саму локальную изотерму (4)

$$\begin{aligned} c(p) &= \int_0^{\infty} C_0 K_s p / \{(1 - K_u p) \times \\ &\times [1 + (K_s - K_u) p]\} \delta(Q - E) dQ = \\ &= C_0 K_s p / \{(1 - K_u p)[1 + (K_s - K_u) p]\}, \end{aligned}$$

где $K_s = K_s^0 e^{Q/RT}$. На практике это означает, что никакого усреднения в данном случае не происходит и в качестве интегральной изотермы, соответствующей экспериментальной кривой $c(p)$, используется сама локальная изотерма, т.е. данные эксперимента обрабатываются с помощью урав-

нения (4). Физически это интерпретируется как случай с однородной квазиповерхностью, рассмотренный при выводе уравнения (4).

При наличии нескольких однородных квазиповерхностей, т.е. нескольких моноэнергетических мод ленгмюровской сорбции предельная функция распределения может быть представлена в виде нескольких δ -функций.

Другим простым предельным случаем функции распределения является равномерное распределение

$$f(Q) = \begin{cases} E^{-1} & \text{при } 0 < Q \leq E \\ 0 & \text{при } Q < 0, Q > E \end{cases} \quad (22)$$

($E = \text{const}$ и $\int_0^{\infty} f(Q) dQ = 1$). Подобное распределение (с другими условиями нормировки) было использовано в работах [8, 9] для усреднения локальной изотермы типа (3) при давлениях до точки перегиба.

В общем случае реальная функция распределения имеет вид, промежуточный между уравнениями (21) и (22). Однако, если сравнивать эти два предельных случая, равномерное распределение (22) обладает, по нашему мнению, большей универсальностью.

Решение интегральной задачи (20) в случае локальной изотермы (4) и функции распределения (22) имеет вид

$$c(p) = \frac{C_0 RT / E}{1 - K_u p} \left[\ln \frac{1 + (K_s^0 e^{E/RT} - K_u) p}{1 + (K_s^0 - K_u) p} \right] \quad (23)$$

Уравнение изотермы (23) содержит четыре параметра: C_0 , K_u , K_s^0 и E . Первые два (C_0 и K_u) имеют тот же физический смысл, что и параметры модели (4), а остальные два являются усредненными характеристиками спектра ленгмюровской сорбции. В частности E есть усредненная ширина, а E^{-1} – усредненная высота функции $f(Q)$; $K_s = K_s^0 e^{E/RT}$ – усредненная константа насыщающей сорбции. При $K_s^0 = K_u$ уравнение (23) становится трехпараметрическим. Физически это соответствует случаю различия сорбции на ленгмюровских центрах только по энергии, но не по энтропии.

Рассмотрим некоторые предельные случаи модели (23). При бесконечном разбавлении ($p \rightarrow 0$) имеем закон Генри в виде

$$c = C_0 (RT/E)(e^{E/RT} - 1) K_u p,$$

где множитель $(RT/E)(e^{E/RT} - 1)$ характеризует вклад ленгмюровской сорбции и стремится к единице при $E \rightarrow 0$, т.е. при приближении к температуре стеклования.

В отсутствие ленгмюровских центров, т.е. при $E \rightarrow 0$ и $K_s^0 = K_u$ из уравнения (23) получим

$$c = C_0 K_u p / (1 - K_u p) \quad (24)$$

Последнее уравнение соответствует случаю сорбции в высокоэластических полимерах. Оно идентично первому члену разложения (8) правой части уравнения (4). Модель (4) также имеет своим предельным случаем уравнение (24) при $K_s = K_u$. Равенство константы равновесия сорбции на ленгмюровских центрах константе равновесия процесса "истинного растворения" сорбата в полимере в данном случае также означает отсутствие ленгмюровских сорбционных центров. Таким образом, обе рассмотренные функции распределения по энергиям ленгмюровской сорбции приводят в предел к одной и той же модели для каучуков. Заметим, что модель (24) может быть получена и непосредственно из квазихимической схемы процесса подобно модели (4). Для этого в схеме (9) надо исключить первую стадию, что формально выражается в выполнении условия $K_s = K_u$, а по сути означает, что все стадии процесса сорбции, начиная с первой, протекают по одному механизму и характеризуются одной константой равновесия K_u .

Уравнение (24) представляет собой новую модель сорбции газов в высокоэластических полимерах, альтернативную модель Флори–Хаггинса (2). По виду уравнение (24) напоминает уравнение Ленгмюра с той лишь разницей, что в знаменателе его правой части стоит знак минус вместо плюса в уравнении Ленгмюра. Это приводит к наличию у функции (24) вертикальной асимптоты (при $p = 1/K_u$) вместо горизонтальной в случае уравнения Ленгмюра. Возможная физическая интерпретация такой асимптоты рассмотрена в предыдущем разделе. Несколько неожиданным с точки зрения современных представлений теории двойной сорбции является присутствие в уравнении для каучуков сорбционной емкости C_0 . Можно предположить, что наличие сорбционной емкости в уравнении (24) связано с флуктуационным свободным объемом полимера в высокоэластическом состоянии. Максимальное заполнение указанного свободного объема при условии $K_u \ll 1/p$ определяется величиной C_0 .

При $p \rightarrow 0$ из формулы (24) имеем

$$c = C_0 K_u p,$$

т.е. в модели (24) коэффициент растворимости равен $S = C_0 K_u$. Это позволяет однозначно связать произведение $C_0 K_u$ с параметром Флори–Хаггинса (для известного давления насыщенных паров p_s), поскольку оно равно $\operatorname{tg} \alpha$ в уравнении (17).

Однако в отличие от модели Флори–Хаггинса (2), в уравнение (24) входит не относительное давление, а абсолютное, что дает модели (24) некото-

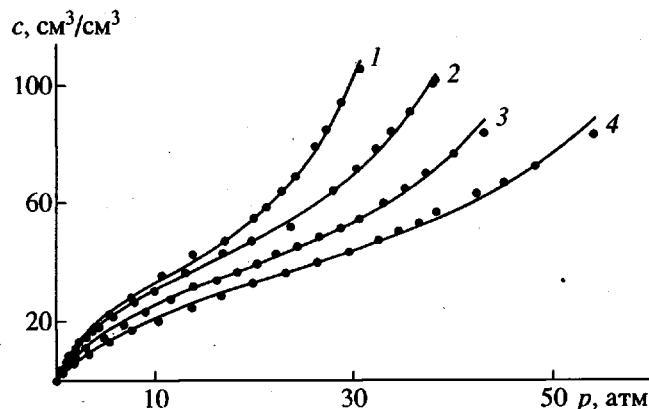


Рис. 3. Сравнение модели (4) с экспериментальными изотермами сорбции этана в ПВТМС при 15 (1), 25 (2), 35 (3) и 45°C (4). Численные значения параметров модели приведены в табл. 1.

рое преимущество в случае сорбатов, находящихся выше своей критической температуры.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проверки модели (4) были использованы изотермы сорбции этана в поливинилтриметилсилане (ПВТМС) при высоких давлениях и различных температурах (15–45°C). Рисунок 3 показывает, что данная модель хорошо описывает экспериментальные изотермы сорбции в широком диапазоне давлений, в том числе выше точки перегиба. Модель удовлетворительно работает во всем температурном интервале, однако точность предсказаний снижается с ростом температуры. Можно предположить, что при повышении температуры происходит "размывание" функции распределения по энергиям ленгмюровских сорбционных центров и представление функции распределения в виде δ-функции становится менее адекватным.

Параметры модели (4) для данной системы полимер–сорбат приведены в табл. 1. Видно, что при всех рассмотренных температурах наблюдается преобладание насыщаемой сорбции: $K_s \gg K_u$. Известно, что для стеклообразных полимеров

Таблица 1. Параметры модели (4) для системы этан–ПВТМС

Температура, °C	C_0^* , см³/см³	K_s , атм⁻¹	K_u , атм⁻¹
15	31.2	0.303	0.0235
25	34.5	0.220	0.0178
35	32.0	0.177	0.0151
45	32.6	0.110	0.0118

* Плотность ПВТМС 0.89 г/см³.

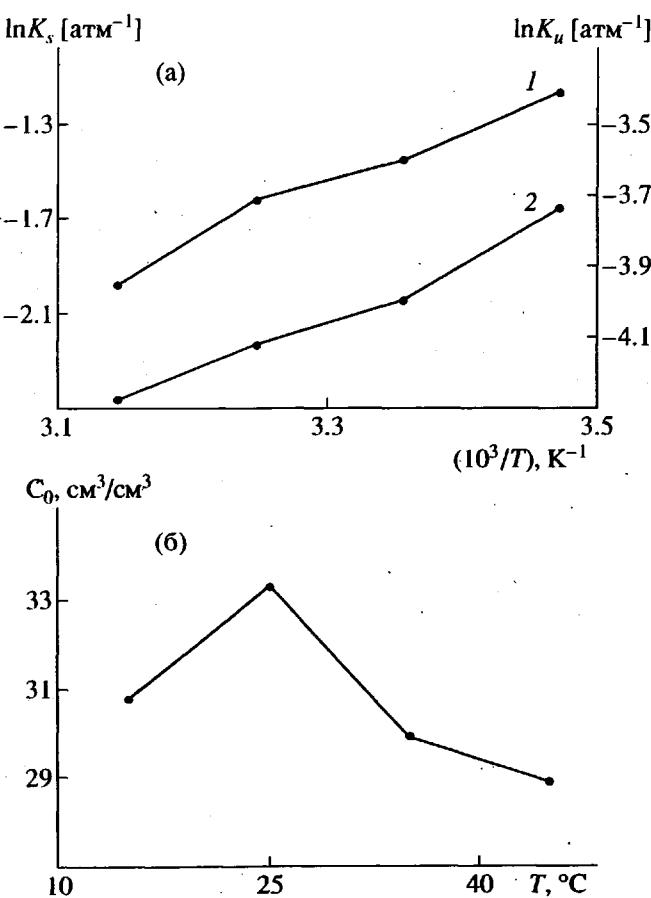


Рис. 4. Температурные зависимости параметров K_s (1) и K_u (2) (а) модели (4) и C_0 (б) для системы этан–ПВТМС. Численные значения параметров модели приведены в табл. 1.

вклад ленгмюровской сорбции преобладает, или, в терминах МДС, $C_{Hb}/k_D \gg 1$. Этот же вывод отражает приведенное выше неравенство.

Температурные зависимости параметров модели (4) показаны на рис. 4. Найденные энталпии насыщающейся ΔH_s и ненасыщающейся ΔH_u сорбции и соответствующие избыточные энталпии смешения $\Delta H_s^E = \Delta H_s - \Delta H_c$, $\Delta H_u^E = \Delta H_u - \Delta H_c$, где ΔH_c – энталпия конденсации этана, приведены ниже (в кДж/моль).

ΔH_s	ΔH_u	ΔH_s^E	ΔH_u^E
-23	-5.4	-8.4	+8.4

Таблица 2. Параметры модели (29) при 25°C

Система	C_0 , см 3 /г*	K_u , атм $^{-1}$	K_u
Пропан–ПДМС	59.5	–	0.922
Этан–ПБ	344	0.0546	–

* Плотность полимеров 0.952 (ПДМС) и 0.92 г/см 3 (ПБ).

Отметим большую экзотермичность насыщающейся сорбции. Смешение сорбата с полимером, отвечающее насыщающейся сорбции, заметно экзотермично, что может быть частично связано с неравновесным свободным объемом. Напротив, смешение, соответствующее ненасыщающейся сорбции эндотермично, что указывает на родство этого процесса с растворением в каучуках. Из рис. 4 видно, что сорбционная емкость C_0 проходит через максимум при T , близкой к критической температуре T_c этана. Эта зависимость аналогична наблюдавшейся ранее [30] в рамках МДС зависимости $C_H(T_c)$.

Уравнение, подобное уравнению (4), ранее уже было получено в работе [13] из совершенно иных предпосылок. Авторы [13] рассмотрели четыре предполагаемых стадии процесса сорбции: начальное образование дырок в полимере; локализованная ленгмюровская сорбция на активных центрах; стадия, формально выражаящая тенденцию локально сорбированной молекулы инициировать образование пустот вокруг себя (генерация свободного объема); кластерообразование и получили уравнение формы (4), в котором коэффициенты, соответствующие K_s и K_u , были выражены через константы предполагаемых стадий. Однако авторы работы [13] на основании хорошего согласия модели с экспериментальными данными для своей системы полимер–сорбат сделали вывод об универсальности уравнения формы (4) в применении к различным системам и о том, что уравнение формы (4) дает уравнение БЭТ при $K_u = 1$ (в наших обозначениях). Последнее, как видно из предыдущих рассуждений, неверно. Модель (4) математически полностью изоморфна модели (5) БЭТ. Что касается универсальности уравнения формы (4), то в настоящей работе показано, что уравнение такого вида является именно уравнением локальной изотермы, т.е. соответствует однородной квазиверхности. Понятие однородной квазиверхности безусловно не может быть применимо к всем системам. В противном случае пришлось бы признать что в любой системе все ленгмюровские центры имеют одинаковую энергетику.

Для проверки модели (24) сорбции газов и паров в высокоэластических полимерах были использованы экспериментальные изотермы сорбции пропана в ПДМС и этана в полибутадиене (ПБ) при 25°C [31]. Сравнение расчетных и экспериментальных кривых показано на рис. 5 и 6. Параметры модели приведены в табл. 2. Для обеих систем уравнение (24) удовлетворительно описывает экспериментальные данные. При этом, поскольку экспериментальная изотерма для системы пропан–ПДМС построена в координатах p/p_s-C , она может быть обработана с помощью уравнения Флори–Хаггинса (2) или уравнения (24).

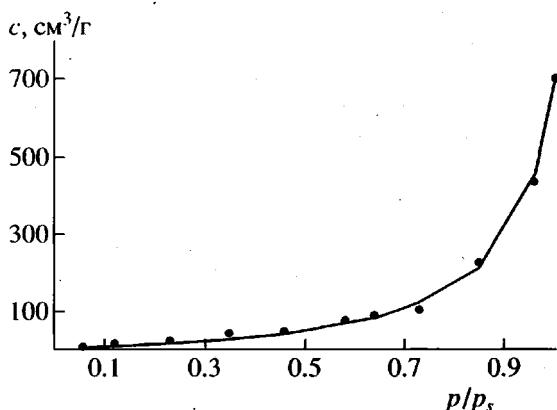


Рис. 5. Сравнение модели (29) с экспериментальными изотермами сорбции пропана в ПДМС при 25°C. Численные значения параметров модели приведены в табл. 2.

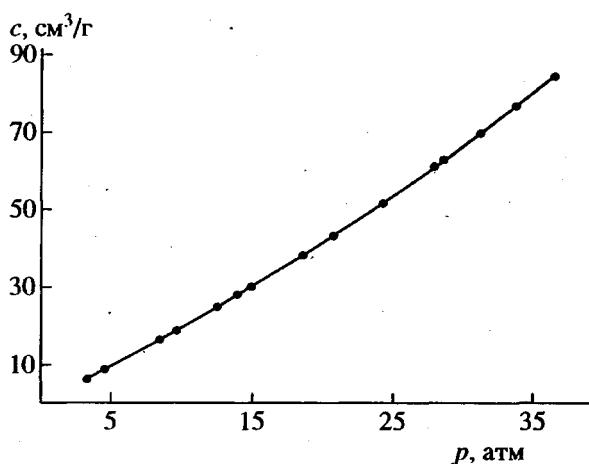


Рис. 6. Сравнение модели (29) с экспериментальными изотермами сорбции этана в ПБ при 25°C. Численные значения параметров модели приведены в табл. 2.

В последнем случае следует учесть, что константа равновесия сорбции K_u включает в себя давление насыщенных паров p_s сорбата, что отразится на ее размерности (табл. 2). Результаты эксперимента для другой системы (этан–ПБ) представлены на рис. 6 в координатах p – c , поэтому они уже не могут быть непосредственно обработаны с помощью модели Флори–Хаггинса (2). В данном случае следует использовать уравнение (24).

В работе [31] изотермы сорбции углеводородов в каучуках были обработаны с помощью уравнения Флори–Хаггинса, которое неплохо описывает экспериментальные данные. В то же время наблюдались систематические отклонения (при больших p/p_s) расчетных кривых от экспериментальных, что можно было истолковать как зависимость параметра взаимодействия χ от состава системы. С другой стороны, как видно из рис. 5 и 6, изотерма (24) одинаково хорошо апп-

роксимирует экспериментальные кривые во всем диапазоне давлений. Таким образом, модель (24) удовлетворительно описывает экспериментальные изотермы сорбции в высокоэластических полимерах как в относительных, так и в абсолютных координатах.

А.В. Серегин, В.И. Бондарь и В.В. Волков выражают благодарность за финансовую поддержку работы Международному научному фонду (грант MRF000), а также Российскому фонду фундаментальных исследований и Международному научному фонду (грант MRF300).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
- Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J. // J. Polym. Sci. 1958. V. 27. № 115. P. 177.
- Petropoulos J.H. // Polymeric Gas Separation Membranes // Ed. by Paul D.R., Yampol'skii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 17.
- Mause G.R., Stern S.A. // J. Membr. Sci. 1984. V. 18. № 1. P. 99.
- Chiou J.S., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 2897.
- Kamiya Y., Hirose T., Mizoguchi K., Naito Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. № 7. P. 1525.
- Grzwna Z., Podkowka J. // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. № 1. P. 23.
- Weiss G.H., Bendler J.T., Shlisinger M.F. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 2. P. 990.
- Silverman B.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 6. P. 1013.
- Stern S.A., Kulkarni S.S. // J. Membr. Sci. 1982. V. 19. № 3. P. 235.
- Raucher D., Sefcik M. // Industrial Gas Separation. ACS Symp. Ser. 223, Washington, DC: 1983. P. 111.
- Волков В.В., Бокарев А.К., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1294.
- Laatikainen M., Lindstrom M. // Acta Polytechnica Scandinavica, Chem. Techn. and Metallurgy Ser. 1987. V. 178. № 1. P. 105.
- Крыкин М.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989.
- Lipscomb G.G. // AIChE J. 1990. V. 36. № 10. P. 1505.
- Vrentas J.S., Vrentas C.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2404.
- Bitter J.G.A. Trasport Mechanisms in Membrane Separation Process. New York: Plenum Press, 1991.
- Mi Y., Zhou S., Stern S.A. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2361.
- Leibler L., Sekimoto K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 6937.
- Barbary T.A., Koros W.J., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 4. P. 729.
- Серегин А.В. // VII Летняя школа по теории физических структур и бинарной геометрофизике. Ярославль, 1993.

22. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 3. P. 309.
23. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
24. Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 1952.
25. Fleming G.K., Koros W.J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2285.
26. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография. Киев: Наукова думка, 1988.
27. McHugh M.A., Krukonis V.J. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1989. V. 16. P. 368.
28. Hariharan R., Freeman B.D., Carbonell R.G., Sarti G.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 10. P. 1781.
29. Garg A., Gulari E., Manke C.W. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 20. P. 5643.
30. Волков В.В., Бокарев А.К., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 641.
31. Сидоренко В.М. Дис. ... канд. хим. наук. Владимир: НПО "Полимерсинтез", 1991.

Dual Mechanism of Equilibrium Sorption in Polymer Systems: A Generalized Theory

A. V. Seregin, V. I. Bondar', B. R. Mattes, Yu. P. Yampol'skii, and V. V. Volkov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

*Los Alamos National Laboratory
Los Alamos, New Mexico, 87545 USA*

Abstract—A uniform system of model isotherms for gas sorption by glassy and rubberlike polymers was examined in a wide range of pressures and sorbate concentrations. For isoenergetic Langmuir sorption sites, a three-parameter equation, which is formally similar to the well-known BET equation, was derived. In the limiting cases, this basic equation leads to the classical equation describing the basic dual sorption model and a new equation describing the sorption of gases by elastomers (this last equation is an alternative to that of the traditional Flory–Huggins model). The effect of energy distribution of the sorption sites on sorption isotherms was examined. For a uniform energy distribution of Langmuir sorption sites, a more general (three-parameter) equation was obtained, which, in the limiting case, also leads to the model that describes the behavior of gas–polymer system above the glass transition temperature. The validity of the basic equation and of the equation for elastomers was illustrated by way of examples involving poly(vinyltrimethylsilane)–ethane, poly(dimethylsiloxane)–propane, and polybutadiene–ethane.