

УДК 541.64.536.7

О МЕХАНИЗМЕ АБСОРБЦИИ ВОДЫ ПОЛИМЕРАМИ

© 1999 г. Ю. А. Михеев, Г. Е. Заиков

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 22.07.98 г.
Принята в печать 17.09.98 г.

Установлено, что изотермы равновесной абсорбции воды полимерами описываются уравнением теории объемного заполнения микропор независимо от степени гидрофильности полимеров, отличаясь только значениями коэффициентов уравнения. Вместе с термодинамическими характеристиками абсорбции это свидетельствует о наличии матричных образований (мицелл), способных под давлением пара воды принимать структуру микропористого адсорбента, и указывает на несостоятельность теорий абсорбции, основанных на представлениях о существовании в полимерах обычных ленгмюровских центров сорбции. Развитый подход позволяет связать структурно-механические свойства молекулярно-цепных мицелл с термодинамическими свойствами микропористых адсорбентов и понять причины ряда явлений, сопутствующих абсорбции и кластеризации молекул воды.

При разработке теории абсорбции воды полимерами необходимо учитывать физическое состояние сорбированной воды и природу сил, обеспечивающих данный процесс. Это важно также для понимания особенностей диффузии воды, влияния влаги на физические свойства полимеров, на процессы крашения и линьки тканей, вытеснения стабилизаторов и пластификаторов, а также регулируемого выделения лекарств из специальных полимеров медицинского назначения.

ТРАДИЦИОННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РАВНОВЕСНЫХ ИЗОТЕРМ АБСОРБЦИИ ВОДЫ

При описании механизма абсорбции воды полимерами обычно рассматривают несколько способов ее распределения в матрице [1–3]: в виде гомогенного раствора диспергированных между цепями молекул, в виде кластеров, собранных из относительно небольшого числа молекул и в виде гидратных слоев вокруг функциональных или нефункциональных (например, образованных в результате окислительного старения) полярных групп или гидратных слоев, иммобилизованных на примесях. Постулируют, что в зависимости от относительного давления пара (p/p_s) превалирует та или иная форма сорбированной воды.

Полимеры, способные абсорбировать до 1–2 мас. % воды, относятся к гидрофобным, от 2 до 10 – к умеренно гидрофильным, более 10% – к гидрофильным [1–3]. К первым принадлежат по-

лиолефины, фторопласти, каучуки, полиэфиры, ПВХ. Количество сорбируемой ими воды зависит не только от относительного давления пара p/p_s , но и от способа приготовления образцов, присутствия примесей и наличия в полимерных и боковых цепях окисленных группировок.

Изотермы сорбции воды гидрофобными полимерами обычно аппроксимируются прямыми линиями или обнаруживают положительное отклонение от них. Для иллюстрации вида изотерм на рис. 1 приведены данные для ПЭВП, ПЭНП, со-полимера этилена с винилацетатом, фторополимера Ф-32, взятые из книги [2]. На изотермах сорбции воды каучуками (рис. 2) иногда обнаруживается “ленгмюровский” участок в области низких относительных давлений пара, особенно заметный у НК [4]. (Отложенные на оси ординат рис. 2 объемы пара приведены к стандартной температуре, равной 0° С; при кривой 1 нет экспериментальных точек, так как они не даны в работе [4].)

Наличие более или менее протяженных прямолинейных участков на изотермах (рис. 1, кривые 1–3, рис. 2, кривые 1, 2) в литературе трактуется неоднозначно. Их связывают или с молекулярным распределением воды между гидрофобными цепями [1–3], или с гидратацией полярных примесей и нефункциональных кислородсодержащих групп [4]. Считается [4], что в пользу гидратации свидетельствует отрицательная кажущаяся энталпия сорбции, вычисляемая в соответствии с законом Генри (у каучуков – $\Delta H_s = 31,38 \text{ кДж/моль}$), а также

факт увеличения абсорбции в результате окисления НК.

В случае гидрофильных полимеров именно гидратация полярных групп за счет увеличения энергии взаимодействия постулируется как причина появления ленгмюровского участка, придающего изотермам S-образный вид, а сама S-образность принимается за доказательство принципиального различия механизмов абсорбции воды гидрофильными и гидрофобными полимерами. Это различие механизмы абсорбции иллюстрируется в книге [2] графиками, представленными на рис. 3 (кривые 1–3 относятся к гидрофильным коллагену, ПВС, кератину, кривые 4, 5 – к менее гидрофильным ацетату целлюлозы (АЦ) и наилону-6,6).

Для описания полных изотерм в литературе используют модели так называемой бимодальной сорбции. Суть последних сводится к тому или иному варианту состыковки уравнений Генри или Ленгмюра со статистическими теориями полимерных растворов [5] или кластеризации воды [1–3]. Модель гомогенного раствора исходит из предположения о свободном обмене местоположениями между молекулами низкомолекулярного соединения (НМС) и звеньями цепи, что возможно при достаточном разбавлении, но исключается в структуре надмолекулярного каркаса блочного полимера (каркасная модель рассматривается ниже).

Существенно, что и принятая для полимеров трактовка закона Генри и уравнения Ленгмюра не объясняет важного отличия отрицательных энталпий сорбции ΔH_s , от положительных изостерических энталпий ΔH_a , вычисляемых из условия постоянства абсорбции. Например, у каучуков [4] эти характеристики для одних и тех же начальных участков сорбционных изотерм равны соответственно -31 и -38 кДж/моль против 12.1 и 4.6 кДж/моль.

Отмеченное изменение энталпий характерно для многих полимеров. Между тем, согласно теориям сорбции НМС на активных центрах, указанные характеристики должны иметь одинаковые знаки, различаясь только по величине [6]. Последнее связано с тем, что закон Генри предполагает для сорбированных молекул наличие коэффициента активности, равного единице, но последний изменяется по мере заполнения центров, и это служит причиной неравенства между ΔH_s и ΔH_a .

На рис. 4 приведен интересный пример, взятый из книги [3] и свидетельствующий об изменении картины сорбции воды сополимером малеинового ангидрида (МА) с винилацетатом (ВА), который в результате термической обработки превращается из растворимого полимера в гидрофобный. Как видно, абсорбция ($c_w = a$) в области самых низких и самых высоких значений p/p_s

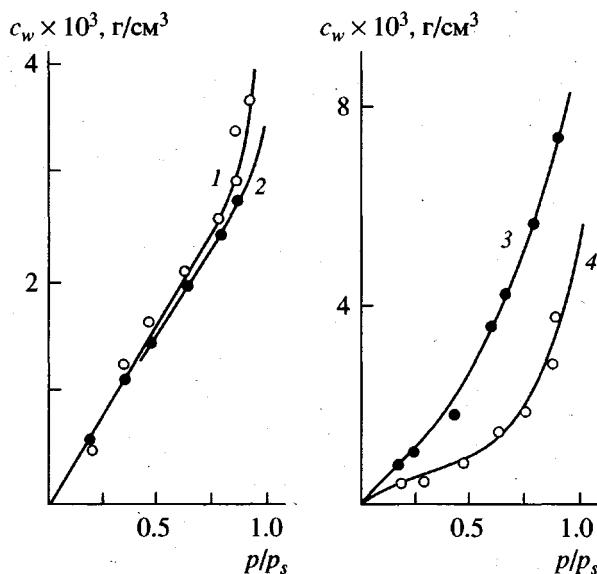


Рис. 1. Типичные для гидрофобных полимеров изотермы сорбции воды: 1 – ПЭВП, 2 – ПЭНП, 3 – сополимер этилена с винилацетатом, 4 – фторполимер Ф-32.

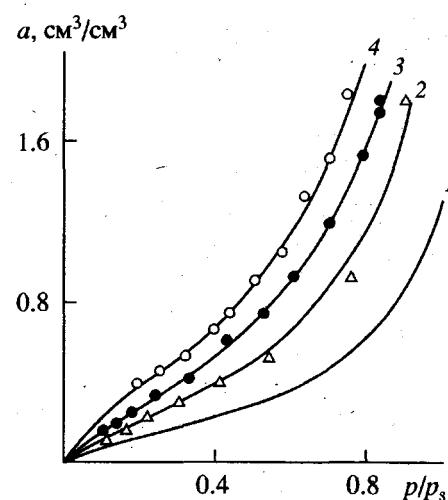


Рис. 2. Изотермы сорбции воды пленками полизопренов Cariflex IR 305 (1), Natsyn 2200 (2), НК (3) и слабо окисленного НК (4) при 36.6 (1) и 50°C (2–4).

снижается практически в одинаковых пропорциях. Это не согласуется с моделями, предсказывающими принципиально разные физические формы воды на указанных границах p/p_s .

Увеличение протяженности "ленгмюровского" участка на рис. 4 при уменьшении абсорбции в зоне кластеризации (высокие p/p_s) принимается авторами книги [3] в качестве свидетельства энергетического связывания воды на полярных центрах. Однако неглубокая термообработка

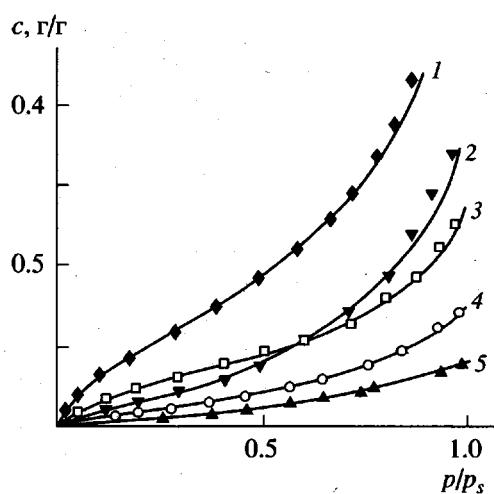


Рис. 3. Изотермы сорбции воды гидрофильными полимерами коллагеном (1), ПВС (2), кератином (3) и умеренно гидрофильными АЦ (4), нейлоном-6,6 (5).

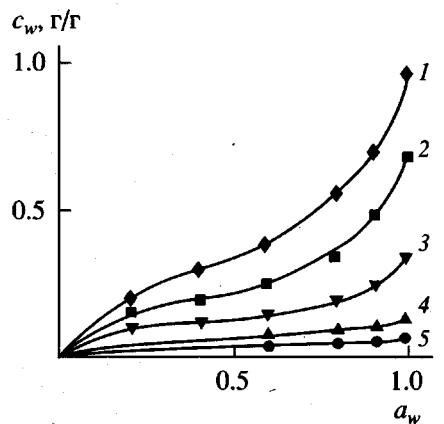


Рис. 4. Изменение изотермы сорбции воды сополимером МА-ВА под влияние термической обработки за время нагревания 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 мин (5).

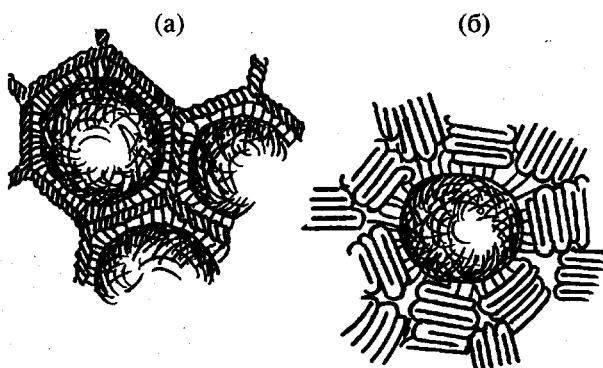


Рис. 5. Структурная модель каркасной мицеллы для некристаллического (а) и частично кристаллического (б) полимеров.

полимера, изначально содержащего большое число этих центров (рис. 4, кривые 1–3 для гидрогелей), вряд ли отразится на их содержании в той же степени, что и на числе межмолекулярных сшивок. Иначе говоря, в случае реального энергетического связывания воды протяженность "ленгмюровского" участка должна была бы увеличиваться при незначительном понижении его высоты в сравнении со снижением абсорбции в области $p/p_s \approx 1$.

Таким образом, на основании краткого рассмотрения литературных данных можно констатировать фактическую неадекватность существующих представлений реальному механизму абсорбции воды полимерами.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АБСОРБЦИИ

В последнее время разрабатываются новые представления о механизме взаимодействия НМС с аморфными полимерами, придающие главное значение энтропийному фактору высокоэластического (некомбинаторного) происхождения [7–11]. Они логически связаны с каркасно-мицеллярной структурной моделью, позволившей объяснить целый ряд физических свойств, являющихся аномальными с точки зрения гомогенных жидкофазных систем [7–13]. На ее основе разработаны структурно-кинетические механизмы свободно-радикальных реакций, раскрывающие причины разнообразных кинетических особенностей большого числа цепных процессов [13–15].

В соответствии с данной моделью, некристаллическая фаза полимеров представляет собой объединенную паракристаллическим каркасом систему молекулярно-цепных мицелл с губчатым остовом и с размером порядка сотни ангстрем (рис. 5).

Непрерывный пространственный каркас слагается из паракристаллических доменов, каждый из которых включает в себя до десятка параллельно уложенных цепных сегментов [16]. У частично кристаллических полимеров в нем входят также и более упорядоченные кристаллиты.

Образуя непрерывный каркас и одновременно капсулируя собой ячейки, паракристаллические домены включают в себя лишь небольшую часть цепных звеньев, оставляя основную их долю в объемах ячеек. Внутри ячеек цепи стягиваются силами когезии, стремясь принять конформацию статистического клубка, не достигая, однако, полного коллапса в силу механической привязки к доменам жесткого каркаса. В результате этого возникает упаковка типа губчатой мицеллы, начиненной более или менее тесными микропорами с размером порядка длины химической связи или толщины цепи.

Структурно-механическое равновесие данной каркасной системы отвечает состоянию баланса упругих сил между губчатыми зернами и доменами непрерывного каркаса. Местом приложения противодействующих сил в каждой ячейке служит слой радиально ориентированных цепных сегментов между зерном и доменами. Таким образом, здесь стабилизируются достаточно крупные микропоры с размером порядка термодинамического сегмента (супермикропоры).

Отметим, что указанная слоевая гетерогенность мицеллярной матрицы кардинально изменяет кинетику протекающих в ней цепных реакций по сравнению с гомогенными растворами. Одной из главных причин этого является неравномерное распределение примесных соединений (инициаторов, ингибиторов, кислорода) между зонами с тесными микропорами и супермикропорами, причем примеси аккумулируются преимущественно внутри губчатых зерен. Важные структурно-кинетические эффекты, обусловленные гетерогенностью мицеллярной матрицы (губки), подробно рассмотрены в работах [13–15].

Для механизма абсорбции НМС каркасно-мицеллярным телом важно то, что фиксация цепей губки на доменах паракристаллического каркаса исключает возможность термодинамически обратимого способа обмена молекул НМС и цепных звеньев. Структура каркасных ячеек выводит на первый план такие факторы, как объем ячеек, долю пустого пространства, упругоэластические свойства цепей губки и суставов паракристаллического каркаса, определяющие в своей совокупности набухаемость полимерного объекта и потенциал конформационных состояний.

Наличие указанных факторов принципиально отличает самопроизвольный процесс абсорбции влаги полимером от процесса смешения воды с гомогенными низкомолекулярными аналогами полимеров. Действительно, смешение воды с низкомолекулярными парафинами или жирами не происходит самопроизвольно, так как оно связано с увеличением потенциала Гиббса. Изменение обоих составных частей этого потенциала ($\Delta G_{\text{см}} = (\Delta H - T\Delta S) > 0$) направлено против самопроизвольного смешения, поскольку, во-первых, $\Delta H > 0$ в силу того, что энергия взаимодействия вода–вода и жир–жир больше энергии взаимодействия вода–жир (об этом свидетельствует значительное различие параметров растворимости воды и жира); во-вторых, $T\Delta S < 0$ в силу того, что внедрение молекулы воды в жир требует преодоления гидрофобных сил и связано с упорядочением молекул жира.

В отличие от гомогенных парафинов и жиров, полимеры абсорбируют воду самопроизвольно. Для них условие $\Delta G < 0$ выполняется, несмотря на то, что их параметры растворимости соответст-

вуют жидкофазным и обеспечивают неблагоприятное изменение энталпии ($\Delta H > 0$). Неблагоприятно и то, что, внедряясь в губку, молекулы воды вынуждены упорядочивать окружающие их цепные звенья и понижать их энтропию, как в случае с жидкими парами. Но если в жирах единственным путем стабилизации системы является выталкивание молекул воды и расслоение на фазы, то у полимерных губчатых мицелл возможна стабилизация с увеличением полной энтропии системы за счет повышения конформационного набора “хвостов” тех же цепей, чьи звенья упорядочиваются в виде микропор вокруг захваченных молекул воды.

Указанный способ приращения энтропии при абсорбции НМС губкой должен иметь место в той или иной степени в силу гибкости полимерных цепей и их переупаковки с ослаблением исходного упругого натяжения. Данный процесс отвечает, по сути дела, формированию в губчатой матрице системы простейших мицеллярных коллоидных частиц. Каждая такая частица состоит из ядра (микропоры, включающей в себя молекулу или кластер молекул НМС), стабилизированного за счет второго (“баҳромчатого”) слоя из цепных “хвостов”, реализующих в динамике тот или иной объем своих конформационных состояний и обеспечивающих соответствующий вклад в суммарный прирост энтропии системы. Количество абсорбированной воды при этом должно зависеть от условий структурно-механического обеспечения конформационных изменений в тесноте каркасных ячеек.

Сорбционное равновесие системы полимер–НМС наступает при достижении баланса между силой давления пара сорбата на губку и силой упругого натяжения цепей губки. Оно отражает действие многих факторов: собственную гибкость цепей и величину их упругого натяжения, запас пустоты в мицеллах, наличие заместителей и характер их распределения вдоль цепей, наличие жестких сегментов в цепях, и такое важное свойство простейших мицелл (характерное для всех коллоидных частиц), как стремление снизить величину суммарной поверхности микропор путем слияния и укрупнения кластеров НМС. Кластеризация НМС привносит отрицательный вклад в суммарную энталпию процесса, способствуя абсорбции совместно с увеличением конформационной энтропии губки.

Таким образом, губка способна в определенных пределах образовывать устойчивые смеси с НМС благодаря приращению парциальной энтропии баҳромчатых слоев, стабилизирующих микропоры с кластерами НМС даже при невыгодных парциальных характеристиках $\Delta H > 0$ и $T\Delta S < 0$ образования собственно капсул-микропор.

Описанная картина реструктуризации губки дает возможность использовать хорошо известные

для микропористых адсорбентов подходы. В этой связи будем предполагать, что термодинамическому равновесию полимеров с водяным паром соответствует система квазистационарных микропор, заполненных молекулами воды или их кластерами. Изменяя свои размеры в зависимости от давления пара и упругости цепей губки, микропоры оказывают механическое давление на окружающую их цепную бахрому. При этом осмотическое давление

$$\pi = \Phi/W,$$

где $\Phi = \int_0^a a d\mu$ – интеграл Гиббса по Бангаму [17, 18], характеризующий изменение химического потенциала сорбента; $d\mu$ – изменение химического потенциала сорбируемого НМС; W – объем микропор, равный объему равновесных кластеров. В физическом отношении кластеризованная в губке вода эквивалентна дисперсии жидкых капель с объемом

$$W = aV, \quad (1)$$

где a – величина абсорбции (моль/кг), V – мольный объем сорбата.

Подчеркнем, что структурно-механическое равновесие губки с НМС обеспечивает именно такой тесный контакт стенок микропор с молекулами сорбата, который предполагается в случае микропористых адсорбентов с жестким каркасом. В данном случае влияние поверхности определяется только дисперсионными силами, которые не зависят от температуры. Это, а также соответствие между уравнением (1) и аналогичным уравнением для микропористых адсорбентов указывает на возможность применения полученного и апробированного на большом экспериментальном материале уравнения теории объемного заполнения микропор (**ТОЗМ**) [6, 19–21]

$$a = a_0 \exp[-(A/E) - \alpha(T - T_0)], \quad (2)$$

где a_0 – предельная сорбция при температуре T_0 ; a – величина сорбции при температуре T ; дифференциальная мольная работа сорбции $A = RT \ln(p_s/p)$, p_s – давление насыщенного пара и p – давление ненасыщенного равновесного пара при температуре T ; E – характеристическая энергия сорбции; n – константа; α – термический коэффициент сорбции.

Анализ уравнения (2) проведен в работе [21] для значений $E = 10\text{--}30$ кДж/моль и $n > 2$ и в работе [19] для значений $E = 0.5\text{--}3$ кДж/моль, $n < 1$. Во втором случае изотермы имеют вогнутую или S -образную форму, отвечая таким процессам адсорбции, когда энергия взаимодействия сорбат–сорбат больше, чем сорбент–сорбат, например, в системе вода–активный уголь.

Применимость уравнения (2) для описания адсорбции воды показана в работе [19] на большом числе полимерных волокон (вискозы, хлопка, кафрана, ПВС, ПАН), однако авторы не дали структурно-механического описания процесса, формально определив его как “объемную сорбцию”. Между тем, учитывая рассмотренные выше свойства молекулярно-цепной губки, можно представить адсорбцию как структурно-механический процесс образования микропористого сорбента непосредственно в условиях осмоса. В связи с этим уравнение ТОЗМ позволяет существенно уточнить вопрос о физическом состоянии адсорбированной воды.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ АБСОРБЦИИ

Сорбционные изотермы рассчитывали по уравнению (2), коэффициенты которого определяли по методике [19, 20]. Расчеты показали полное согласие уравнения ТОЗМ с экспериментальными точками изотерм для всех представленных ниже полимеров. На рис. 1 приведены изотермы гидрофобных полимеров, данные в книге [2] в качестве типичных. Значения коэффициентов уравнения (2) для ПЭВП составляют $a_0 = 3 \times 10^{-5}$ г/см³, $E = 2476$ Дж/моль, $n = 1$ ($T = T_0 = 25^\circ\text{C}$). Изотермы остальных полимеров на рис. 1 характеризуются коэффициентами, которые в дальнейшем записываются в уже указанной выше последовательности: 4.8×10^{-5} , 1500, 0.7 (ПЭНП, рис. 1, кривая 2), 5.6×10^{-3} , 780, 0.6 (фторполимер Ф-32, рис. 1, кривая 3), 10.4×10^{-3} , 1100, 0.7 (сополимер этилена с винилацетатом).

Приведенные в работе [4] четыре изотермы сорбции воды синтетическим полизопреном Cariflex ($T = 36.6, 42.2, 50.3, 61.3^\circ\text{C}$, базисная кривая с $T_0 = 36.6^\circ\text{C}$ приведена на рис. 2, кривая 1) описываются уравнением (2) с коэффициентами $a_0 = 1.6 \text{ см}^3/\text{см}^3$, $E = 700$ Дж/моль, $n = 0.55$, $\alpha = -0.02$ град⁻¹. Другие изотермы рис. 2 характеризуют сорбцию воды при 50°C синтетическим полизопреном Natsyn ($a_0 = 3.0 \text{ см}^3/\text{см}^3$, $E = 700$ Дж/моль, $n = 0.55$; рис. 2, кривая 2), НК (соответственно 4.0, 700, 0.55; рис. 2, кривая 3) и слабо окисленным НК (5.0, 700, 0.55; рис. 2, кривая 4).

Таким образом, расчеты с использованием данных работы [4] свидетельствуют о том, что сорбция воды каучуками согласуется с представлениями об энтропийной сольватации кластеров во всем интервале относительного давления пара. Образование в НК некоторого количества окисленных групп увеличивает адсорбцию при неизменном механизме процесса.

Представленные на рис. 3 изотермы использовались, как уже отмечалось, для противопоставления механизмов сорбции воды гидрофильными

и слабо гидрофильными полимерами. Однако расчеты показывают, что вся серия кривых рис. 3 ($T = T_0 = 25^\circ\text{C}$) отвечает общему для них механизму и описывается уравнением (2) при следующих значениях коэффициентов a_0 (г/г), E (Дж/моль), n : 0.65, 1200, 0.6 для коллагена, 0.35, 900, 0.7 для ПВС, 0.27, 1500, 0.6 для кератина, 0.15, 1200, 0.7 для АЦ, 0.08, 1500, 0.75 для нейлона-6,6.

Аналогичным образом, изотермы рис. 4 свидетельствуют о сохранении механизма сольватации воды в ходе термической модификации растворимого в воде сополимера МА-ВА. В этом случае коэффициенты уравнения (2) изменяются следующим образом: $c_{w0} = a_0 = 0.95$ г/г, $E = 1700$ Дж/моль, $n = 0.6$ при 0 мин; 0.75, 1260, 0.5 при 10 мин; 0.35, 1570, 0.4 при 20 мин; 0.15, 1700, 0.4 при 30 мин; 0.07, 1700, 0.4 при 40 мин тепловой обработки. Как видно, превращаясь через стадию гидрогеля в слабо гидрофильный, сополимер не достигает состояния жесткокаркасного адсорбента.

Показательно, что рассмотренная в работе [2] изотерма сорбции воды гидрофильным лизоцидом отвечает уравнению (2) с коэффициентами $E = 640$ Дж/моль и $n = 0.4$, мало отличающимися от значений тех же коэффициентов (700 и 0.45) для изотермы абсорбции α -гексана пленками три-ацетата целлюлозы [10]. При этом в обоих случаях одинаково резко выражены "псевдоленгмюровские" участки.

Учитывая важность заключения, что количество и качество полярных функциональных групп не меняет механизма энтропийной сольватации кластеров, мы провели расчеты и для других известных гидрофильных полимеров. Так, изотерма сорбции воды фотографической желатиной марки А (25°C) [22] описывается уравнением (2) с коэффициентами $a_0 = 0.6$ г/г, $E = 950$ Дж/моль, $n = 0.5$. Для воды в целлюлозе [23] (25°C) эти коэффициенты равны 0.29, 2000, 0.7, а для альгиновой кислоты (отличающейся от целлюлозы наличием в макромолекулах боковых COOH-групп вместо групп CH_2OH), изученной в работе [24] (30°C) – 0.428, 1200, 0.6. Соли альгиновой кислоты (натрия и кобальта) имеют более высокую гидрофильность [24], для них коэффициенты уравнения (2) практически совпадают (0.547, 1500, 0.6) в интервале $p/p_s < 0.9$, хотя соль натрия растворяется в воде, а соль кобальта остается в виде гидрогеля, не растворяясь из-за сшивки полимерных цепей ионами кобальта.

Таким образом, высокая гидрофильность макромолекулярно-цепной губки, несущей на себе функциональные пептидные, гидроксильные и карбоксильные группы, сочетается с неэнтальпийной сольватацией полимером так называемой связанный воды уже в области самых низких абсорбций. Отметим, что при достаточно высокой влажности в тех же полимерах регистрируется образова-

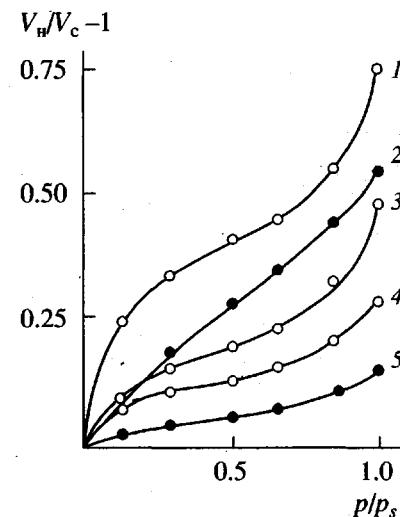


Рис. 6. Зависимость относительного увеличения объема при набухании от относительного давления водяного пара для анионитов АВ-178 (1), АВ-171 (2), АН-221Д (3), АН-22 (4), АН-221-12/100 (5).

ние внутриматричных капель свободной воды [22, 24–26], но это не отражается на коэффициентах уравнения ТОЗМ.

Аналогичная ситуация имеет место и в набухающих ионообменных смолах – анионитах, чьи изотермы мы рассчитали, исходя из данных работы [27]. Соответствующие графики представлены на рис. 6 в виде зависимости относительной степени набухания $(V_n - V_c)/V_c$ от p/p_s (V_c и V_n – соответственно объем сухой и набухшей смолы). Как видно, степень набухания и выпуклость "псевдоленгмюровского" участка на изотермах зависит от типа смолы, однако все изотермы рис. 6 описываются уравнением (2). Их коэффициенты образуют следующие числовые ряды: $a_0 = 0.8 \text{ см}^3/\text{гм}^3$, $E = 3900$ Дж/моль, $n = 0.5$ для смолы АВ-178; 0.55, 2600, 0.9 для АВ-171; 0.48, 2300, 0.6 для АН-221Д; 0.31, 2300, 0.6 для АН-22; 0.12, 2600, 0.7 для АН-221. Интересно, что изотерма равновесного набухания анионита АВ-171 (рис. 6, кривая 2) в пределах разброса экспериментальных точек может рассматриваться как прямая линия. Подобный случай наблюдается для ПЭВП (рис. 1, кривая 1), и это совпадение уже само по себе наводит на мысль о наличии сходства механизмов абсорбции воды сетчатым полиэлектролитом и гидрофобным полимером.

Что касается умеренно гидрофильных полимеров, чьи цепи обычно содержат эфирные, амидные или другие полярные группы, то их изотермы также описываются в рамках уравнения ТОЗМ. Так для атактического ПММА (близкого по свойствам к гидрофобным полимерам) полученные в работе [28] изотермы абсорбции воды ($30, 45^\circ\text{C}$) имеют S-образную форму и описываются

уравнением (2) с коэффициентами $T_0 = 30^\circ\text{C}$, $a_0 = 0.024 \text{ г/г}$, $E = 1755 \text{ Дж/моль}$, $n = 0.7$, $\alpha = 6.3 \times 10^{-3} \text{ град}^{-1}$. Их кривизна несколько меньше, чем кривизна изотерм образцов атактического ПММА работы [29] (30°C), имеющих коэффициенты соответственно 0.023, 1300 и 0.7. В то же время изотермы абсорбции на пленки изотактического ПММА [29] (коэффициенты 0.06, 750, 0.6) отличаются от изотерм абсорбции на атактическом ПММА более выраженной S-образностью и повышенной величиной абсорбции, хотя образцы изотактического ПММА содержат в себе 76% кристаллической фазы.

S-Образные изотермы имеют найлон-6 [5] (коэффициенты уравнения (2): $T_0 = 5^\circ\text{C}$, $a_0 = 0.135 \text{ см}^3/\text{см}^3$, $E = 1850 \text{ Дж/моль}$, $n = 0.7$, $\alpha = 0.002 \text{ град}^{-1}$), ТАЦ [23] (25°C , $a_0 = 0.13 \text{ г/г}$, $E = 1250 \text{ Дж/моль}$, $n = 0.7$), найлон-6,6 [30] (25°C , $a_0 = 6.8\%$, $E = 1600 \text{ Дж/моль}$, $n = 0.7$), цианэтилированная целлюлоза со степенью замещения $\gamma = 287.3$ [31] ($a_0 = 8\%$, $E = 1250 \text{ Дж/моль}$, $n = 0.7$). Даже отличающаяся плохо выраженным "пseudодоленгмюровским" участком изотерма этилцеллюлозы, представленная в работе [32], хорошо описывается уравнением (2) с коэффициентами $a_0 = 7.4\%$, $E = 800 \text{ Дж/моль}$, $n = 0.6$.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КЛАСТЕРИЗАЦИИ

Результаты анализа экспериментальных данных в рамках уравнения ТОЗМ позволяют заключить, что вода абсорбируется полимерами за счет такого воздействия сорбат-полимер, которое с термодинамической точки зрения отвечает энтропийной сольватации и чья энергетика обусловлена преимущественным взаимодействием сорбат-сорбат. Для осуществления абсорбции требуется работа реорганизации исходной губки в состояние микропористого адсорбента. Эта работа обеспечивается осмотическим давлением пара при изменении упругого натяжения цепей и увеличении энтропии системы, несмотря на упорядочение части звеньев губки в виде микропор.

В рассмотренных процессах вклад адсорбции на стационарно существующих центрах (например, поверхностях внутренних пор) пренебрежимо мал. Это видно из того, что уравнение ТОЗМ сохраняет свою силу во всем интервале значений p/p_s и независимо подтверждается несовпадением знаков у энталпийных характеристик: ΔH_s "сорбции" (вычисляемых в соответствии с законом Генри) и ΔH_a "разбавления" (вычисляемых по изостерам). Действительно, сорбция на жестких структурных центрах должна протекать с $\Delta H_s < 0$ и $\Delta H_a < 0$ [6]. Между тем, обычно величина ΔH_s отрицательна, а ΔH_a положительна как в случае полимеров с полярными функциональными группами

ми [2, 3], так и при ничтожном содержании полярных групп (каучуки, ПЭ, ПП) [4, 33].

Обращаясь к уравнению (2), нетрудно увидеть, что закон Генри фактически заменяет в нем реальные показатели RT/E и n на единицу, преобразуя его к виду

$$a = a_0(p/p_s)\exp[-\alpha(T - T_0)] = K_g p,$$

где $K_g = (a_0/p_s)\exp[-\alpha(T - T_0)]$. Учитывая [34], что $p_s = B\exp(-\lambda/RT)$, где λ – теплота испарения воды, B – константа, получаем выражение для константы $K_g = (a_0/B)\exp[(\lambda/RT) - \alpha(T - T_0)]$. Величина K_g для перечисленных полимеров уменьшается при повышении температуры, свидетельствуя о положительном знаке показателя у экспоненциального множителя. В то же время вычисления в соответствии с законом Генри ведутся, исходя из нормальной температурной зависимости $K_H = \text{const } \exp(-\Delta H_s/RT)$, в результате чего изменение энталпии получается отрицательным. В этой связи в литературе сложилась концепция о положительном тепловом эффекте взаимодействия вода–полимер или вода–гидрофильная примесь.

Данная выше трансформация уравнения (2) свидетельствует о том, что тепловой эффект связан с работой переноса воды из губки в равновесную с ней фазу пара, т.е. обусловлен эндотермической десорбцией воды из кластеров, которые образуются в губке уже при наименьших заполнениях. Когда такая работа осуществляется при условии $\alpha = 0$, вычисляемая величина ΔH_s соответствует теплоте испарения λ обычной воды. В общем случае коэффициент α может иметь отличающееся от нуля положительное или отрицательное значение, поэтому обусловленный испарением воды эффект может быть как больше, так и меньше теплоты испарения (конденсации) обычной воды.

Применительно к расчету по изостерам (т.е. при условиях $a = \text{const}$, $n = 1$) уравнение (2) преобразуется к виду

$$p/p_s = \exp\{[\ln(a/a_0) + \alpha(T - T_0)]E/RT\},$$

в котором соотношения $(a/a_0) < 1$ и $\alpha \ll 1$ обеспечивают отрицательный показатель у экспоненциального множителя либо во всем интервале значений p/p_s (если $\alpha < 0$), либо на значительном отрезке этого интервала (при $\alpha > 0$, в силу $\alpha \ll 1$ и небольшой разности $(T - T_0)$). Применяя в данном случае нормальную зависимость $p/p_s = \text{const } \exp(-\Delta H_a/RT)$, получим положительную величину ΔH_a . В соответствии с такой трансформацией уравнения (2) эндотермический эффект "разбавления" высок при малых заполнениях губки водой и уменьшается при увеличении заполнения.

Таким образом, уравнение ТОЗМ раскрывает факт энергетического взаимодействия в губке по типу вода–вода, наличие равновесных кластеров воды уже при наименьших заполнениях, а также более или менее сильное давление на кластеры со стороны молекулярно-цепной губки, преобразованной в микропористую систему.

Выражая в силу своего феноменологического характера лишь общие свойства сорбентов, уравнение ТОЗМ не раскрывает само по себе детального механизма, связывающего значения коэффициентов с конкретными свойствами полимеров. Соответствующая количественная теория является делом будущего; как нам представляется, она должна учесть сам факт существования губчатых мицелл и выделить их наиболее существенные для данного процесса свойства.

Полученные результаты позволяют представить качественную картину кластеризации и сопутствующих ей известных явлений. Так, широкое распределение рассмотренных нами полимеров по величинам абсорбции связано с конкретными условиями гидрофильно-гидрофобного баланса, который определяется противодействием двух главных факторов. С одной стороны, это уже упомянутый стабилизирующий фактор, связанный с приращением энтропии за счет образования бахромчатого слоя вокруг ядра простейшей мицеллы. С другой стороны, это дестабилизирующий фактор гидрофобного отторжения молекул воды от стенок капсулы в объем равновесной микропоры.

Из общих соображений понятно, что степень гидрофобности микропоры зависит от строения ее звеньев и "кривизны" ее поверхности. Наличие в капсule полярных звеньев – носителей постоянных электрических зарядов должно понизить вклад дисперсионных (флуктуационных) электромагнитных сил. В результате должны ослабнуть силы отторжения воды и увеличиться размеры микропор. Одновременное уменьшение кривизны поверхности ослабит сжатие кластеров поверхностными силами, что приведет к росту в них количества молекул воды.

Являясь, по существу, простейшими коллоидными частицами, капсулируемые в микропорах кластеры имеют возможность по мере заполнения губки водой понижать свою поверхностную энергию путем коалесценции. Слияние кластеров не меняет их суммарного объема, но уменьшает их суммарную поверхность и запас поверхностной энергии. Одновременное с этим высвобождение звеньев из структуры капсул и понижение общей упругой нагрузки цепей должно увеличить конфигурационную энтропию системы, способствуя росту абсорбции.

При низких заполнениях губки водой различия между гидрофобными и гидрофильными полиме-

рами относительно невелики, так как равновесные первичные кластеры имеют небольшой суммарный объем и, раздвигая собой окружающие их звенья, ослабляют общую напряженность губки. По мере увлажнения полимера и увеличения числа первичных кластеров внутри замкнутых объемов ячеек паракристаллического (или кристаллитного) каркаса этап ослабления упругой нагрузки на губку прекращается. При дальнейшем увлажнении рост числа кластеров может препятствовать абсорбции вследствие усиления упругой нагрузки на губку, и это выражается в появлении на изотерме более или менее явно выраженного участка насыщения, имитирующего процесс сорбции на ограниченном числе активных центров по механизму Ленгмюра.

В общем случае для конфигурационной энтропии губки имеют значение многие факторы, такие как размеры, строение и способы сочленения цепных звеньев, порядок распределения заместителей вдоль макромолекул, исходная степень высокоэластического растяжения губки. Например, обращаясь к упомянутому ранее случаю повышенной абсорбции изотактического ПММА по сравнению с атактическим можно полагать, что губка первого обладает более высоким "энтропийным потенциалом". Действительно, некристаллическая фаза изотактического ПММА отличается низкой температурой стеклования $T_g = 50^\circ\text{C}$ (у атактического ПММА $T_g = 105\text{--}115^\circ\text{C}$) [35] и повышенным высокоэластическим объемным натяжением цепей, которое обусловлено втягиванием звеньев губки в кристаллиты в ходе их роста. Указанное сочетание свойств изотактического ПММА должно ослабить давление на кластеры воды со стороны гидрофобных стенок капсул-микропор, и кластеры смогут увеличить свои размеры.

Из сказанного выше вытекает, что термодинамическая функция полярных групп макромолекул проявляется не только в форме образования локальных связей с молекулами воды, сколько в их влиянии на конфигурационную энтропию системы и интенсивность гидрофобной локализации водных кластеров в объемах микропор.

В общем случае для энтропии губки имеет важное значение также и фактор жесткости цепей. Введение в цепи жестких сегментов должно снизить число реализуемых губкой конформаций, а значит, и масштаб приращения конфигурационной энтропии. Такая ситуация имеет место для сегментированного полиэфируретана, чьи цепи состоят из гибких (полиэфирных) и жестких (полиуретановых) сегментов [2]. Расчет показывает, что приведенные в монографии [2] соответствующие изотермы (25°C) описываются уравнением (2), коэффициенты которого для полимера с 28% жестких сегментов $a_0 = 1.8\%$, $E = 1180 \text{ Дж/моль}$,

$n = 0.8$, а для полимера с 44% жестких сегментов — $a_0 = 0.9\%$, $E = 950$ Дж/моль, $n = 0.9$. Как видно, повышение жесткости цепей существенно отражается на абсорбции воды не меняя в целом механизма сольватации ее кластеров.

Укрупнение кластеров по мере увеличения влажности губки уменьшает "кривизну" микропор до тех пор, когда поры принимают форму щелей с плоскими стенками. На этом этапе проявляется максимальное различие между гидрофобными и гидрофильными полимерами. Со щелевыми мицеллами связан новый термодинамический фактор — расклинивающее давление, подробно рассматриваемое в книге [36]. В щелях с гидрофильными стенками оно имеет положительный знак и стабилизирует образующиеся прослойки воды. Важную роль в этой стабилизации играет структура адсорбированных слоев, навязанная воде активными центрами поверхностей. Образование устойчивых водных прослоек регистрируется, например, у упомянутых ранее гидрофильных полимеров при теплофизических или диэлектрических измерениях [24].

В отличие от гидрофильных в гидрофобных щелях водные прослойки испытывают отрицательное расклинивающее давление. В них молекулы воды сильнее взаимодействуют между собой и существенно понижают свою плотность на границе со стенками щелей.

Таким образом, увеличение влажности губки сочетается с усилением различий свойств воды в кластерах гидрофобных и гидрофильных полимеров.

Наличие кластерной структуры в губке при любой влажности необходимо иметь в виду при интерпретации свойств воды в полимерах. В этом отношении интересны экспериментальные данные работы [37] по ИК-спектрам воды в пленках АЦ и ТАЦ. В ней авторы придают большое значение локальным энергетическим связям с эфирными группами. Анализируя представленные в работе зависимости оптической плотности D главных полос ИК-поглощения воды от величины p/p_s (25°C) мы находим, что они подчиняются уравнению (2). Для АЦ равновесная зависимость D (p/p_s) характеризуется коэффициентами $E = 900$ Дж/моль и $n = 0.5$ одинаково для полос 3600, 3400, 1610 cm^{-1} при значениях $D_0 = 0.33, 0.45, 0.15$ соответственно. Таким образом, три указанные изотермы могут быть трансформированы друг в друга, что указывает на единый механизм изменения указанных полос поглощения воды в процессе ее энтропийной сольватации.

В случае ТАЦ аналогичная зависимость описывается уравнением (2) с коэффициентами $E = 1250$ Дж/моль и $n = 0.7$ для полос поглощения 3630, 3550, 1640 cm^{-1} при соответствующих величинах $D_0 = 0.45, 0.4, 0.3$. Эти кривые тоже транс-

формируются друг в друга и, кроме того, могут быть трансформированы в изотерму сорбции воды пленками ТАЦ, данную в работе [23] и описываемую уравнением (2) с теми же коэффициентами E и n при $a_0 = 0.13$ г/г. Более того, все указанные изотермы трансформируются в изотерму сорбции воды пленками цианэтилированной целлюлозы со степенью замещения $\gamma = 287.3$, изученной в работе [31] (ее коэффициенты $a_0 = 8\%$, $E = 1250$ Дж/моль, $n = 0.7$).

Наличие указанной взаимной трансформации равновесных сорбционных кривых свидетельствует о том, что замена ацетатных групп более гидрофобными цианэтильными не меняет механизм сольватации воды полимером, и уменьшение при этом величины абсорбции обусловлено не заменой локальных энергетических связей, а изменением описанного выше силового гидрофильно-гидрофобного баланса в структурируемой губке. В связи со сказанным отметим, что наблюдавшиеся в работе [37] при увеличении влажности образцов небольшие длинноволновые смещения ИК-полос поглощения в области 1700–1800 cm^{-1} приписанные комплексам групп СО с водой отражают скорее всего упорядочение укладки эфирных групп микропор на границе с кластерами воды в результате изменения силового баланса. Факт упорядочения эфирных групп сами авторы отмечают при анализе спектральных изменений в более длинноволновой области.

ЭФФЕКТЫ, СОПРЯЖЕННЫЕ С КЛАСТЕРИЗАЦИЕЙ

Энтропийный тип взаимодействия вода–полимер не исключает, конечно, наличия энтальпийного вклада в этот процесс. Такой вклад имеет место, например, в процессах функционирования ионообменных смол. Ранее мы видели, что закономерности набухания полиэлектролитов подчиняются ТОЗМ, но сам факт ионного обмена свидетельствует о наличии локальных контактов между капиллярной водой и активными центрами макромолекул. Естественно, что определенная вероятность подобных динамических взаимодействий должна существовать и для водных кластеров при невысоких заполнениях губки.

Превалирующее значение структурно-механического пути абсорбции воды сопряжено с реорганизацией исходной молекулярно-цепной губки, и это влечет за собой появление ряда явлений, необъяснимых лишь взаимодействиями энталпийного типа.

Это относится, в частности, к известному явлению сорбционно-десорбционного гистерезиса. Если вызванная абсорбицией перестройка губки приводит к щелевым микропорам, стенки которых обладают достаточно высокой гидрофильностью и

прочностью, то изотерма равновесной десорбции НМС может не совпадать с изотермой абсорбции. Наблюдаемая в таком случае петля гистерезиса выступает наиболее ярко у полимеров с относительно жесткими цепями (например, у целлюлозы [25]).

Картину данного гистерезиса можно описать следующим образом. Набухая при абсорбции воды, губчатые зерна гидрофильного и достаточно жесткоцепного полимера аккумулируют большое количество молекул воды в раскрывающихся при абсорбции щелях, отсутствующих в сухом полимере. В ходе испарения воды из щелей в них появляются мениски с отрицательной кривизной. Последние, как известно [6], отличаются от плоской водной поверхности пониженным равновесным давлением пара. В соответствии с геометрией зерен часть щелевых микропор получает радиальную ориентацию, и их стенки сближаются в направлении к центру зерен. В них кривизна менисков увеличивается в ходе процесса и начинается испарение слоев адсорбированной воды, отсутствующих на этапе сорбции при невысоких значениях p/p_s . В результате обнаруживается весьма протяженная гистерезисная петля. Следует отметить, что в книге [25] гистерезис при абсорбции воды целлюлозой трактовался весьма противоречиво, что вызвало справедливую критику в книге [26].

Возникновение капиллярных явлений сопровождает абсорбцию воды также и в гидрофобных полимерах. Эти явления отличаются своей флюктуационной природой и наиболее ярко выступают при температуре выше T_g , превращая абсорбцию в кинетический процесс самопроизвольного выделения капельно жидкой воды непосредственно в полимерной матрице [11].

Расстекловывание гидрофобного полимера усиливает флюктуационные пульсации щелевых микропор, заставляя их стенки выполнять работу флюктуационного насоса. В актах расширения таких щелей толщина водных прослоек увеличивается вследствие одновременного сжатия соседних зон губки, насыщенных водой. На стадии флюктуационного сжатия щелей водные прослойки выдавливаются, пополняя собой растущие капли жидкой воды. В ходе своего роста капли сдавливают высокоэластическую матрицу, замедляя работу флюктуационного насоса и переводя процесс абсорбции в режим, названный в литературе псевдонормальной сорбией. В этом режиме процесс поглощения воды губкой лимитируется вязким течением макромолекул в поле механических сил растущего конгломерата водяных капель и сопровождается значительной деформацией образцов [11].

Капельная вода не выделяется в расстеклованной гидрофобной полимерной матрице, если температура сорбции равна или выше температуры кипения воды, вероятно, из-за сильной пластификации и испарения капель. Однако при охлаждении пропитанного водой расстеклованного полимера в нем быстро образуются мельчайшие водяные капли, деформирующие матрицу и изменяющие целый ряд ее физических свойств. Отмеченный эффект наблюдался на ПЭ, ПК, полисульфоне [38], ПС и полиэпоксида [39].

Отметим еще один интересный факт, связанный с особенностями радиационной модификации целлюлозы. В работе [40] было установлено, что в отсутствие воды набухание целлюлозы в гидрофобном растворе стирола недостаточно для осуществления радиационной прививки стирола к макромолекулам в объеме образцов и ограничивается лишь прививкой к поверхности. Между тем, наличие в системе 2% воды значительно увеличивает объемную абсорбцию стирола и его доступность к активным центрам, в результате чего радиационная прививка в объеме образцов протекает весьма эффективно.

Очевидно, что указанный эффект нельзя объяснить образованием водородных связей между водой и целлюлозой, которые не могут придать целлюлозе способность к набуханию в гидрофобной жидкости. Однако суть эффекта легко понять с учетом того, что вода в целлюлозе находится в основном в виде энтропийно-сольватированных кластеров. Попадая в молекулярно-цепную губку целлюлозы, отдельные молекулы воды кластеризуются и, раздвигая звенья цепей, формируют капсулы флюктуационно-динамичных микропор. Являясь элементом губчатой структуры и испытывая периодические флюктуации, заполненные кластерами микропоры распадаются и вновь собираются, перемещая воду в объеме губчатой матрицы. В этих условиях стирол, отличаясь от воды достаточно высоким давлением пара, занимает освобождающиеся от воды поры, которые сам не может сформировать из-за недостаточной энергетики взаимодействия типа сорбат-сорбат.

Отметим, что число известных эффектов с участием воды, которые следует связывать со свойствами цепной губки, выходит за рамки нашей статьи. Следует еще раз подчеркнуть, что несмотря на свою во многом феноменологическую сущность, уравнение ТОЗМ позволило существенно уточнить картину взаимодействия полимеров с водой. Оно подтвердило тот факт, что это взаимодействие связано с функционированием молекулярно-цепных губчатых агрегатов, способных реструктурироваться под давлением пара в систему простейших баумочатых мицелл, ядра которых составляют закапсулированные в микропорах водные кластеры. Способность к такой

перестройке зависит от структурно-механических свойств губки, "запечатанной" в ячейках надмолекулярного каркаса, и меняется в зависимости от природы полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984.
2. Jordanskii A.L., Rudakova T.E., Zaikov G.E. Interaction of Polymers with Bioactive and Corrosive Media. Utrecht, The Netherlands: VSP, 1994.
3. Polishchuk A.Ya., Zaikov G.E. Multicomponent Transport in Polymer Systems. New York: Gordon and Breach Publishers, 1996.
4. Barrie J.A., Machin D., Nunn A. // Polymer. 1975. V. 16. № 11. P. 811.
5. Hernandez R.J., Gavara R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 14. P. 2367.
6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982.
7. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 1. С. 7.
8. Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Zaikov G.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. P. 1693.
9. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Технология. Конструкции из композиционных материалов. 1997. № 3/4.
10. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 346.
11. Михеев Ю.А., Пустошная Л.С., Заиков Г.Е. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 1. С. 126.
12. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 724.
13. Михеев Ю.А., Заиков Г.Е. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 11. С. 62.
14. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 6. С. 1082.
15. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 3.
16. Лебедев В.П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 127.
17. Беринг Б.П., Майерс А.Л., Серпинский В.В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 1. С. 119.
18. Беринг Б.П., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 11. С. 2427.
19. Гребенников С.Ф., Серпинский В.В. Сорбция и хроматография. Сб. статей. М.: Наука, 1979. С. 5.
20. Дубинин М.М., Астахов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 1. С. 5.
21. Дубинин М.М., Бакаев В.А., Кадлец О. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 3. С. 628.
22. Бардыгина Г.И., Мотенева Ж.Ф., Краснова Н.П., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1158.
23. Хамракулов Г., Мягкова Н.В., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 5. С. 845.
24. Hirai A., Odani H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 14. P. 2329.
25. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
26. Чудинов Б.С. Вода в древесине. Новосибирск: Наука, 1984.
27. Кац Б.М., Малиновский Е.К. Сорбция и хроматография. Сб. статей. М.: Наука, 1979. С. 168.
28. Bueche F. // J. Polym. Sci. (Lett.). 1954. V. 14. № 76. P. 414.
29. Miyagi Z., Tanaka K. // Polymer. 1975. V. 16. № 6. P. 441.
30. Starkweather H.W. // J. Macromol. Sci., Phys. 1969. V. 3. № 4. P. 727.
31. Ким И.Н., Сайдалиев Т., Садовникова В.И., Таипулатов Ю.Т., Гафуров Т.Г., Усманов Х.У. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 1550.
32. Wellons J.D., Stannett V. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 3. P. 593.
33. Barrie J.A., Machin D. // J. Macromol. Sci., Phys. 1969. V. 3. № 4. P. 645.
34. Курс физической химии / Под ред. Герасимова Я.И. М.: Л.: Химия, 1964. Т. 1. С. 144.
35. Михайлов Г.П., Борисова Т.И. // Релаксационные явления в твердых телах. М.: Металлургия, 1968. С. 572.
36. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1987.
37. Калуцкая Э.П., Гусев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2416.
38. Джонсон Г., Байер Г., Матсуока С., Андерсон Е., Скотт Дж. // Вода в полимерах. М.: Мир, 1984. С. 428.
39. Pogany G.A. // Polymer. 1976. V. 17. № 8. P. 690.
40. Guthrie J.T., Huglin M.B., Phillips G.O. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 1017.

On the Mechanism of Water Absorption by Polymers**Yu. A. Mikheev and G. E. Zaikov***Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—It is established that the equilibrium isotherms of water absorption by polymers can be described by equations of the theory of bulk filling of micropores, irrespective of the degree of hydrophilicity of a given polymer, differing only by the values of equation coefficients. This fact, together with the thermodynamic characteristics of absorption, is indicative of the appearance of matrix formations (micelles) capable of adopting the structure of a porous adsorbent under the action of the water vapor pressure. The absorption theories based on the notion of usual Langmuir adsorption centers are inapplicable to polymers. The approach developed in this work allows the structural-mechanical properties of the molecular-chain micelles to be related to the thermodynamic properties of microporous adsorbents and explains some phenomena accompanying the water absorption and cluster formation.