

УДК 541(64+18):547.26

## УРАВНЕНИЕ КООПЕРАТИВНОЙ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ: ПРИЛОЖЕНИЕ К СИСТЕМЕ СПИРТ–ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИН<sup>1</sup>

© 2000 г. А. О. Малахов, В. В. Волков

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

Поступила в редакцию 17.11.1999 г.

Принята в печать 06.03.2000 г.

Предложена модель сорбции спиртов в политриметилсиллилпропине, согласно которой кооперативное заполнение каналов (сообщающихся нанопустот) полимера сочетается с “прорастанием” ассоциатов сорбированных молекул в объем сорбента. Получено соответствующее этой модели уравнение изотермы, сводящееся в частных случаях к изотермам Изинга и БЭТ. С помощью данного уравнения аппроксимированы изотермы сорбции MeOH, EtOH, изо-PrOH и десорбции BuOH и определены значения параметров, смысл которых обсуждается.

### ВВЕДЕНИЕ

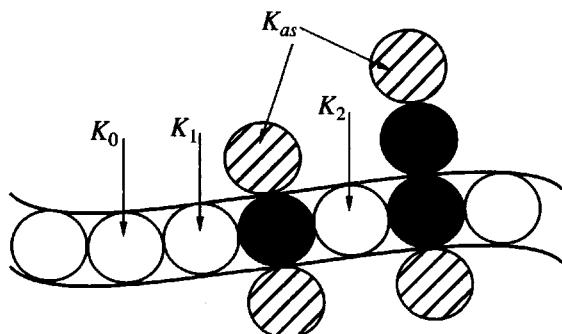
Сорбция низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерах представляет, пожалуй, наименее развитую в теоретическом отношении область термодинамики концентрированных полимерных систем. Причина такой ситуации заключается прежде всего в неравновесности самого состояния стеклообразного полимера, который лишь при достаточно большом содержании сорбата способен реализовывать равновесное поведение в смеси. Это в какой-то степени оправдывает применение простых феноменологических моделей, первоначально предложенных для описания адсорбции газов или паров на твердых поверхностях [1, 2], к случаю сорбции в полимерных стеклах. Широко известный пример такого подхода – модель двойной сорбции [3].

В настоящей работе мы следуем этой идеологии для моделирования S-образных изотерм сорбции (изотерм типа V по Brunauer [1]), которые лишь недавно были обнаружены при сорбции паров спиртов и ацетона в пленках политриметилсиллилпропина (ПТМСП) [4–6].

Необходимое условие, приводящее к изотермам такого вида – слабое сродство сорбат–сорбент, и, наоборот, заметные взаимодействия сорбат–сорбат. Но, кроме этого, сорбция должна быть кооперативной, когда занятые сорбционные центры (СЦ) повышают вероятность заполнения соседних с ними центров (см., например, работу [2]). В случае молекул спирта такая кооперативность возможна благодаря образованию между ними водородных связей.

Уникальность сорбционных и транспортных свойств ПТМСП среди других стеклообразных полимеров хорошо известна [7–14]. Причиной тому – высокая доля неравновесного свободного объема (не менее 20%), который образует сеть взаимосвязанных нанопустот или диффузионных каналов [12–14]. Интерпретация данных по диффузии газов и низших углеводородов позволила заключить, что диаметр наиболее узких участков этих каналов находится на уровне 3–4 Å [12, 14]. Вопрос о детальной структуре свободного объема ПТМСП остается открытым. Так, исследования пленок ПТМСП методом позитронной аннигиляции показали наличие бимодального распределения по диаметрам нанопустот [15, 16]. Результаты более поздней работы Consolati и др. [17] свидетельствуют в

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Департамента энергетики и Государственного Департамента США в рамках программы NIS-IPP (грант AAX-8-18801-01).



**Рис. 1.** Схема, поясняющая модель кооперативной полимолекулярной сорбции. Белые шары – незанятые первичные СЦ диффузионного канала, черные – заполненные СЦ. Заштрихованные шары – вторичные СЦ, расположенные вблизи занятых СЦ.  $K_0$ ,  $K_1$  и  $K_2$  – константы заполнения первичных СЦ;  $K_{as}$  – константа роста “боковых” ассоциатов. (Константа  $K_2$  в рамках модели не является независимой:  $K_2 = K_1^2/K_0$ .)

пользу непрерывного распределения по объемам нанопустот, причем дисперсия этого распределения уменьшается с температурой. Из результатов работы [17], в частности, следует, что при 300 К максимум распределения соответствует  $\sim 1300 \text{ \AA}^3$ , что отвечает диаметру сферических дырок 13.5 Å.

Сорбция спиртов в ПТМСП была описана в работе [4] с помощью уравнения, содержащего два вклада. Для первого из них (заполнения дырок полимера) использовали приближение Брэгга–Вильямса (названное в работе [4] уравнением Фаулера), а для второго (вклада “растворения”) – по сути дела, эмпирическое выражение. Удовлетворительная аппроксимация экспериментальных данных была достигнута с помощью шести параметров. Интересные соображения о механизме сорбции спиртов в ПТМСП, высказанные в работах [5, 6], не были, к сожалению, доведены до аппроксимации полученных S-образных изотерм.

Цель настоящей работы – описание растворимости спиртов в ПТМСП на основе сочетания кооперативного заполнения каналов и полимолекулярной сорбции вокруг этих каналов. Формализация данного механизма приводит к уравнению изотермы, названного нами уравнением кооперативной полимолекулярной сорбции и сводящегося в соответствующих частных случаях к изотермам Изинга и БЭТ.

Кроме фундаментального интереса задача сорбции спиртов в ПТМСП важна для мембранных технологий. В частности, органофильтры свойства ПТМСП в процессе первапорационного разделения водных растворов спиртов [18] определяются сорбционной составляющей, так как селективность растворения в этом полимере превалирует над селективностью диффузии [19].

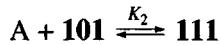
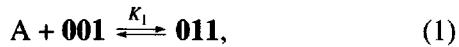
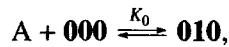
## МОДЕЛЬ

Представим себе полимерное стекло (сорбент) как матрицу, пронизанную диффузионными каналами. Для целей модельного изучения равновесной сорбции можно отвлечься от реальной топологии этих каналов и рассматривать их как линейные. Исходная матрица является жесткой структурой, так что каналы можно считать “замороженными цепями”, состоящими из элементарных звеньев – “дырок”. Дырки диффузионных каналов служат для сорбирующихся молекул первичными СЦ. Число этих центров равно числу сорбционных мест в каналах реального сорбента. Кроме первичных СЦ в полимере могут быть и другие СЦ (назовем их вторичными), которые являются менее предпочтительными для сорбции. К ним, например, относятся первоначально недоступные для молекул сорбата СЦ, которые вовлекаются в сорбцию в процессе набухания полимера. Для системы спирт–ПТМСП взаимодействия сорбат–сорбент незначительны (спирты – плохие растворители для этого полимера) в сравнении с взаимодействиями между молекулами спирта, для которых характерно образование линейных ассоциатов. Естественно поэтому полагать, что в рассматриваемом случае вторичные СЦ формируются рядом с уже занятymi первичными СЦ. Конкретная природа СЦ определяется, вообще говоря, их доступностью и характером межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–полимер.

Таким образом, модель сорбции паров спиртов в ПТМСП видится следующей. Молекулы спирта А занимают дырки диффузионных каналов – первичные СЦ. Если воспользоваться полимерной терминологией, то при этом исходный “дырочный гомополимер” превращается в бинарный сополимер, состоящий из дырок “0” и сорбированных молекул “1”. Молекулы “1” служат центрами сорбции для следующих молекул А или, что то же, вблизи молекул “1” возникают вторичные СЦ (рис. 1).

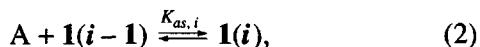
Процесс выглядит так, что из частично заполненных диффузионных каналов “ветви” молекул сорбата “прорастают” внутрь объема сорбента – образуется разветвленная (древовидная) структура.

Сорбция молекул А в каналах (основных цепях разветвленного сополимера) происходит кооперативно. Это означает, что сорбированная молекула “1” облегчает попадание молекул А в соседние с нею дырки (константы  $K_1, K_2 > K_0$ ; рис. 1). Заполнение каналов описывается следующими сорбционными равновесиями:



Здесь **010** – триада звеньев с занятым центральным звеном и пустыми звеньями справа и слева и т.д.,  $K_i$  – константы равновесия ( $i = 0, 1, 2$  в зависимости от числа прореагировавших соседей центрального звена). Набор реакций (1) характеризует модель Изинга.

Наряду с процессом (1) происходит присоединение молекул сорбата к занятим первичным СЦ с последовательным образованием димеров, тримеров и т.д.



где **1**( $i-1$ ) обозначает занятый СЦ основной цепи с ( $i-1$ ) боковыми звенями (или с ( $i-1$ ), занятыми вторичными СЦ),  $K_{as,i}$  – константа реакции образования данного ассоциата ( $i \geq 1$ ). Эта константа полагается не зависящей от окружения реагирующего звена “1” основной цепи. Согласно закону действующих масс

$$\theta_1^{(i-1)} = \theta_1^{(0)} a^{i-1} \prod_{j=1}^{i-1} K_{as,j} = \theta_1^{(0)} q^{i-1} \quad (3)$$

$$q \equiv K_{as} a, \quad (4)$$

где  $a$  – активность сорбата в объемной фазе (для идеального пара  $a = P/P_0$ ,  $P$  – давление пара над системой сорбат–полимер,  $P_0$  – давление пара чистого жидкого сорбата),  $\theta_1^{(i-1)}$  означает число

комплексов **1**( $i-1$ ), отнесенных к полному числу звеньев-дырок в полимере. Второе из равенств в выражении (3) предполагает, что все константы считаются одинаковыми.

Концентрация занятых СЦ в основной цепи (или степень заполнения первого слоя) равна

$$\theta_1 \equiv \sum_{i=1}^m \theta_1^{(i-1)} = \theta_1^{(0)} / (1 - q) \quad (5)$$

Искомая величина – полная концентрация сорбированных молекул (степень заполнения) есть

$$\theta \equiv \sum_{i=1}^m i \theta_1^{(i-1)} = \theta_1^{(0)} / (1 - q)^2 \quad (6)$$

Выражения (5) и (6), конечно, справедливы только при  $m \gg 1$  и  $q < 1$ . Можно определить среднее число молекул в боковых ассоциатах (включая первичный СЦ)

$$l \equiv \theta / \theta_1 = 1 / (1 - q) \quad (7)$$

Тогда уравнение (6) можно переписать как

$$\theta = \theta_1 l \quad (8)$$

Смысл этого выражения прозрачен: полная степень заполнения равна степени заполнения основной цепи (первого слоя), умноженной на среднее число “слоев”. Осталось найти долю занятых СЦ в основной цепи  $\theta_1$ . Для этого вернемся к реакциям (1) и заметим, что модель Изинга можно рассмотреть на языке цепи Маркова. Переходные вероятности для стационарной марковской цепи должны удовлетворять равенствам

$$p_{00} + \sum_{i=1}^{i-1} p_{01}^{(i-1)} = 1, \quad p_{10} + \sum_{i=1}^{i-1} p_{11}^{(i-1)} = 1, \quad (9)$$

где  $p_{X1}^{(i-1)}$  означает условную вероятность того, что после звена X в цепи стоит звено “1” с ( $i-1$ ) боковыми звенями. Легко видеть, что если вероятность роста боковых цепей постоянна, то

$$p_{01}^{(i-1)} = p_{01} q^{i-1}; \quad p_{11}^{(i-1)} = p_{11} q^{i-1}, \quad i \geq 1 \quad (10)$$

Для краткости мы положили  $p_{01}^{(0)} = p_{01}$  и  $p_{11}^{(0)} = p_{11}$ . Величина  $q$  обозначает вероятность образования очередного сорбционного слоя и, по предположению, не зависит от “номера слоя” (размера боковой цепи). Ясно, что  $q = \theta_1^{(i)}/\theta_1^{(i-1)}$  и совпадает с введенной ранее в выражение (4) величиной. Вычисляя суммы в равенствах (9), с учетом формул (10) получаем

$$p_{00} + p_{01}l = 1, \quad p_{10} + p_{11}l = 1 \quad (11)$$

Здесь  $l$  определено выражением (7). Доля занятых СЦ в основной цепи (первом слое) выражается через переходные вероятности следующим образом:

$$\theta_1 = p_{01}l/(p_{10} + p_{01}l) \quad (12)$$

Заметим, что равенства (11) и (12) при  $l = 1$  – обычные тождества для линейного марковского сополимера [20].

Согласно уравнениям (1)

$$K_0a = \{\mathbf{010}\}/\{\mathbf{000}\} = p_{01}p_{10}/p_{00}^2 \quad (13a)$$

$$K_1a = \{\mathbf{011}\}/\{\mathbf{001}\} = p_{11}/p_{00} \quad (13b)$$

$$K_2a = \{\mathbf{111}\}/\{\mathbf{101}\} = p_{11}^2/p_{10}p_{01}, \quad (13c)$$

где фигурные скобки означают количество соответствующих триад звеньев, отнесенное к числу первичных СЦ. Это количество выражено через переходные вероятности цепи Маркова. Нетрудно убедиться, что при справедливости соотношений (10) наличие разветвления основной цепи не меняет вида выражений (13). Из трех констант независимы только две: действительно, разделив (13b) на (13a), а (13c) на (13b), получим  $K_1/K_0 = K_2/K_1$ , т.е. одно из трех уравнений (1) лишнее.

Решение системы двух уравнений (13a) и (13b) совместно с условиями (11) дает

$$p_{10} = W^2/(K_0al + W); \quad p_{01} = K_0a/(K_0al + W), \quad (14)$$

где

$$W = \frac{1}{2}[1 - K_1al + \sqrt{(1 - K_1al)^2 + 4K_0al}] \quad (15)$$

Подставляя равенства (14) в формулу (12), получим

$$\theta_1 = K_0al/(K_0al + W^2) \quad (16)$$

При  $l = 1$  это выражение дает степень заполнения обычной модели Изинга [21]. Видно, что модификация изинговского вклада в рассматриваемой модели формально состоит в замене активности  $a$  на эффективную величину  $\tilde{a} = al$ . Если ее выразить из формулы (16), то получим

$$K_0al = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \left( \frac{\sqrt{B} - 1 + 2\theta_1}{2\theta_1\sigma} \right)^2, \quad (17)$$

где

$$B = 1 + 4\theta_1(1 - \theta_1)(\sigma - 1); \quad \sigma \equiv K_1/K_0$$

Показатель степени в правой части уравнения (17) равен числу ближайших соседей (координационному числу) в линейной модели Изинга. Заметим, что если этот показатель больше двух, выражение (17) при  $l = 1$  есть не что иное как известное квазихимическое приближение модели Изинга (см., например, работу [22]).

Окончательное выражение для  $\theta$  получим, подставляя равенство (16) в формулу (8) и учитывая определение (7)

$$\theta = \frac{c}{c_m} = \frac{K_0a}{(1 - K_{as}a)(K_0a + W^2(1 - K_{as}a))}, \quad (18)$$

где  $c$  – число сорбированных молей, а  $c_m$  – максимальное число молей сорбата в каналах (“монослое”), отнесенных на 1 г или 1 моль звеньев полимера. Полученное уравнение и есть уравнение кооперативной полимолекулярной сорбции.

В отсутствие кооперативного эффекта ( $\sigma = K_1/K_0 = 1$ ) величина  $W = 1$  и уравнение (18) переходит в уравнение БЭТ. Заметим, что в уравнении БЭТ константа  $K_{as}$  поначалу отсутствовала, но вскоре появилась благодаря Anderson [23] и позже включалась в него Brunauer с соавт. [24]. В другом частном случае, когда  $K_{as} = 0$ , выражение (18) переходит в уравнение изотермы Изинга.

Уравнение (18) можно интерпретировать на языке модели двойной сорбции (МДС) [3]. Для этого представим выражение (18) в виде

$$c = c_m[\theta_1 + \theta_1(l-1)] \quad (19)$$

Здесь первое слагаемое в рамках нашей модели равно концентрации молекул сорбата в каналах (основных цепях), сорбция в которых как раз соответствует заполнению дырок, т.е.  $c_H$  – вклад МДС. Второе слагаемое соответствует заполнению второго и последующих слоев, и его можно интерпретировать как вклад растворения (вклад  $c_D$ ). Величина  $c_m$ , очевидно, эквивалентна параметру  $c'_H$  МДС.

Уравнение (18) содержит четыре параметра:  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_{as}$  и  $c_m$ . Остановимся на их смысле. Константа равновесия  $K_0$  есть мера сродства сорбата к полимеру и пропорциональна константе Генри. Действительно, если определить коэффициент растворимости как

$$S = c/a, \quad (20)$$

то из выражения (18) получим константу Генри (в единицах давления насыщения  $P_0$ )

$$S|_{a \rightarrow 0} = c_m K_0 \quad (21)$$

Параметр кооперативности  $\sigma \equiv K_1/K_0$  отражает взаимодействие сорбированных молекул, являющихся соседями по основной цепи. Случай  $\sigma > 1$  отвечает притяжению между ними, что способствует росту длинных последовательностей из прореагировавших звеньев "1". При  $\sigma = 1$  притяжение отсутствует, и мы приходим к случаю Ленгмюра. Наконец, при  $\sigma < 1$  мы имеем "отрицательный" кооперативный эффект, и в пределе  $\sigma \rightarrow 0$  основная цепь будет представлять собой чередующийся сополимер.

По поводу параметра  $K_{as} \leq 1$  заметим, что его введение в уравнение БЭТ позволило заметно расширить диапазон относительных давлений, в котором оно оказывалось справедливым [23, 24]. Простой смысл этого параметра следует из формулы (19): отношение числа молекул в боковых группах к общему числу сорбированных молекул равно  $(l-1)/l = K_{as}a$ , т.е.  $K_{as}$  равен максимальной доле молекул сорбата в боковых цепях (в терминологии МДС – максимальной доле молекул, растворенных не по механизму ленгмюровской сорбции). Параметр  $c_m$  – "емкость каналов" – мера не-

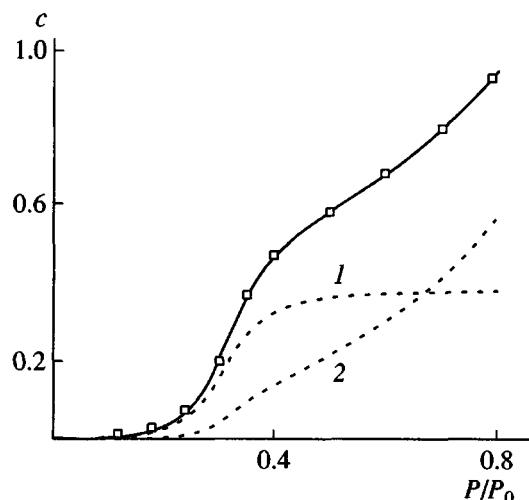


Рис. 2. Аппроксимация изотермы сорбции MeOH в ПТМСП по уравнению (18). Экспериментальные данные взяты из работы [4],  $T = 298$  К. Штриховые кривые представляют вклады в общую сорбцию: 1 – доля MeOH в "основной цепи", 2 – доля MeOH в "боковых цепях". Сорбция с выражена в моль MeOH/моль звеньев ПТМСП.

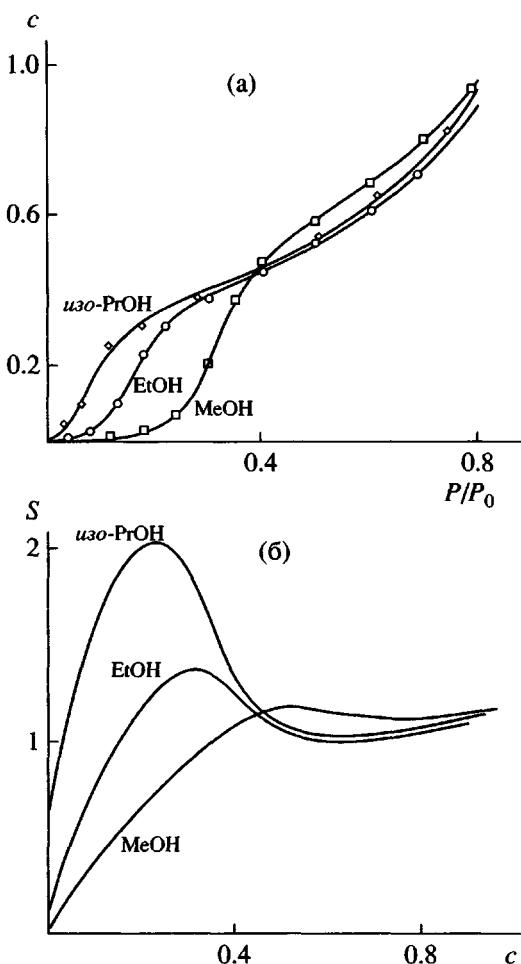
равновесного свободного объема полимерного стекла (в полной аналогии с параметром  $c'_H$  МДС). Это обсуждение будет продолжено в следующем разделе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Сорбция MeOH, EtOH и изо-PrOH

С помощью уравнения (18) были обработаны экспериментальные изотермы сорбции MeOH, EtOH и изо-PrOH в ПТМСП [2]. Результаты аппроксимации представлены на рис. 2 и 3, а значения полученных параметров приведены в таблице.

Типичную S-образную изотерму сорбции спиртов представляет система MeOH-ПТМСП (рис. 2). Кривая при малых  $P/P_0$  вогнута, что характеризует слабое взаимодействие сорбат-сорбент: при этом происходит заполнение СЦ полимера в основном изолированными молекулами спирта. Кооперативность заполнения ( $\sigma > 1$ ) приводит к образованию линейных кластеров в каналах полимера, что вызывает резкое увеличение сорбции. Далее, ввиду конечного числа СЦ в каналах кривизна изотермы меняется и каналы оказываются почти полностью заполненными (рис. 2, кривая 1). При более высоком относительном давлении происходит главным образом формирование "боковых" ассоциатов (рис. 2, кривая 2), а изотерма снова становится вогнутой. Сравнение



**Рис. 3.** Аппроксимация экспериментальных изотерм сорбции [4] с помощью уравнения (18) (а) и расчетная зависимость коэффициента растворимости спиртов в ПТМСП  $S = c(P/P_0)^{-1}$  от концентрации (б). Параметры уравнения (18) приведены в таблице. Величины  $c$  и  $S$  выражены в моль спирта/моль звеньев ПТМСП.

изотерм сорбции трех спиртов (рис. 3а) показывает, что по мере увеличения углеводородного радиала сорбция спирта возрастает, а первый "кооперативный перегиб" и второй "БЭТ-перегиб" сдвигаются в сторону меньших  $P/P_0$ . Концентрационная зависимость рассчитанного коэффициента растворимости показана на рис. 3б. Максимум и минимум кривой растворимости соответствуют (но не равны) концентрациям, при которых имеют место перегибы на изотермах. Константы Генри (см. уравнение (21)) для MeOH, EtOH и изо-PrOH равны соответственно 0.03, 0.12 и 0.65 моль/моль. В таблице также приведены параметры для изотермы сорбции EtOH в свежеприготовленных пленках ПТМСП ( $T = 303$  К) по данным Doghieri и Sarti [5]. Они получились очень близкими к па-

метрам уравнения (18) для данных Nakanishi и др. [4]. Отличие касается только величины  $K_{as}$ , что может быть связано с более узким диапазоном  $P/P_0 \leq 0.5$  в работе [5].

### Десорбция BuOH

Изотерма десорбции BuOH была получена методом динамической десорбции [25]. Толщина исходной мембранны около 100 мкм. В ходе квазивновесной сушки насыщенного жидкостью образца измеряли уменьшение его массы, а по относительной скорости испарения сорбата рассчитывали активность пара (пар предполагался идеальным). Максимальная погрешность определения концентрации не превышала  $\pm 0.08$  моль/моль. Экспериментальная и расчетная изотермы десорбции представлены на рис. 4а. Характер изотермы здесь тот же, что и для низших спиртов, но кооперативность выражена слабее. Вклады в коэффициент растворимости молекул BuOH в ПТМСП (рис. 4б) ясно показывают, что максимум растворимости связан с кооперативным заполнением каналов, тогда как минимум при более высоких концентрациях обусловлен наложением механизма полимолекулярной сорбции. Обратим внимание на линейную зависимость вклада "боковых ассоциатов" – угловой коэффициент равен  $K_{as}$ . Это прямо следует из выражения (19).

Увеличение средства спирт–ПТМСП в ряду MeOH, EtOH, изо-PrOH и BuOH отражается ростом константы  $K_0$  и уменьшением кооперативного эффекта  $\sigma$  (таблица). Параметр  $c_m'$  можно связать с объемной долей дырок в каналах

$$f = c_m' \frac{\rho_p}{\rho}, \quad (22)$$

где  $c_m'$  выражена в г/г полимера,  $\rho_p$  – плотность полимера,  $\rho$  – плотность сорбата в заполненных каналах. Формула (22) предполагает, что объем дырки (звена канала) соответствует объему молекулы данного сорбата.

Величина  $f$  может служить оценкой доли неравновесного свободного объема стеклообразного полимера. В рамках МДС обычно вместо плотности  $\rho$  используют плотность равновесного жидкого сорбата  $\rho_{iq}$ . Рассчитанные в таком допущении доли свободного объема указаны в таблице ( $\rho_p$  брали равной 0.75 г/см<sup>3</sup> для данных [4] и для наших данных по BuOH и 0.78 г/см<sup>3</sup> для данных [5]). За исключением лишь случая BuOH, они оказались заметно ниже типичных значений  $f = 0.2–0.26$  [12–14]. По-видимому, это свидетельствует о том, что со-

Параметры уравнения изотермы (18) для системы спирт–ПТМСП и значения доли неравновесного свободного объема  $f$

Спирт	$K_0$	$\sigma$	$K_{as}$	$c_m^*$	$R^2**$	$f^{***}$	Литература
MeOH	0.069	35.202	0.745	0.388	0.9999	0.11	[4]
EtOH	0.380	14.112	0.802	0.321	0.9999	0.13	[4]
EtOH	0.386	14.657	0.933	0.320	0.9996	0.13	[5]
изо-PrOH	2.021	5.226	0.826	0.321	0.9995	0.17	[4]
BuOH	3.564	2.355	0.845	0.338	0.9993	0.21	Настоящая работа

\* Выражена в моль (сорбата)/моль (звеньев полимера).

\*\*  $R^2 \equiv 1 - \sum_i (c_i^{\text{exp}} - c_i^{\text{theor}})^2 / \sum_i (c_i^{\text{exp}})^2$ .

\*\*\* Расчет по формуле (22) при  $\rho = \rho_{liq}$ .

стояние сорбатов отлично от равновесных жидкостей. Если ориентироваться на величину  $f=0.2$ , то окажется, что степень упаковки MeOH, EtOH и изо-PrOH в каналах ПТМСП меньше на 45, 35 и 15% значений, отвечающих чистым жидкостям. Следует иметь в виду, что для системы спирт–ПТМСП наблюдается сорбционный гистерезис (в частности, для EtOH–ПТМСП – при  $P/P_0 > 0.1$  [4, 5]), так что значение  $f$ , полученное при десорбции BuOH, будет ниже в условиях сорбции. Отметим также, что известные из литературы высокие значения величины  $f$  были получены для систем с хорошим сродством сорбат–ПТМСП, для кото-

рых характерен ленгмюровский тип изотермы при малых  $P/P_0$ . Отсюда следует, что природа сорбата (например, углеводороды или спирты) оказывает существенное влияние на рассчитываемую величину доли неравновесного свободного объема. Поэтому допущение, что  $\rho = \rho_{liq}$  требует более критического анализа для каждой конкретной системы сорбат–полимер.

Заметим, кстати, что значение константы  $K_{as} < 1$  означает, что и в полимолекулярной области вплоть до  $P/P_0 = 1$  сорбат не достигает состояния чистой жидкости. Уравнение (18) расходится не

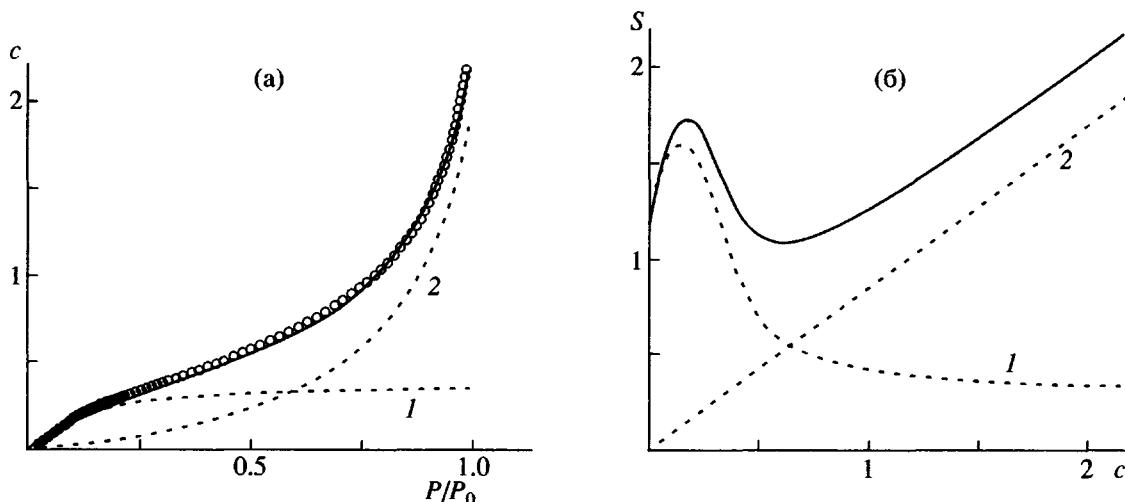


Рис. 4. Изотерма десорбции BuOH из набухшего ПТМСП (300 К) (а), а также коэффициент растворимости (расчетный) в системе BuOH–ПТМСП (сплошная кривая) и вклады в него сорбции в “основной цепи” (1) и в “боковых цепях” (2) (б). а: точки – метод динамической десорбции, линия – уравнение (18), кривые 1 и 2 – сорбция BuOH в “основной цепи” и в “боковых цепях” соответственно. Величины  $c$  и  $S$  выражены в моль BuOH/моль звеньев ПТМСП.

при  $P = P_0$ , как обычное уравнение БЭТ, а при давлении, равном  $P_0^* = P_0/K_{as}(>P_0)$ . Иначе говоря, максимальное число сорбционных слоев  $l_{\max}$  при  $K_{as} < 1$  конечно. В частности, для ВиОН в ПТМСП оно получается равным 6.5. Такой сорбат вряд ли похож на настоящую жидкую фазу (см. также работу [24], где допускается возможность дополнительной сорбции при  $P > P_0$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящей работе мы обсудили возможную модель сорбции спиртов в ПТМСП и получили уравнение изотермы, обобщающее известные уравнения Изинга и БЭТ. Сформулируем приближения, лежащие в его основе.

1. Каналы в ПТМСП – суть линейные цепи, заполнение которых подчиняется статистике Маркова.

2. Боковые ассоциаты растут от занятых СЦ основной цепи, при этом вероятность разветвления основной цепи не зависит от того, заполнены или нет соседние с ними СЦ.

3. Константа ассоциации не меняется в ходе роста боковых цепей.

4. Взаимодействия между боковыми группами отсутствуют.

Допущение 1 о линейной геометрии каналов является вполне приемлемым при рассмотрении сорбции, но может оказаться неудовлетворительным при моделировании процессов переноса. Приближения 3 и 4 те же, что и в модели БЭТ. Условие 3 не является принципиальным и при необходимости может быть заменено физически более оправданным. Учет “горизонтальных” взаимодействий во втором и последующих сорбционных слоях, напротив, нетривиальная задача и требует более детального подхода.

Предложенная простая модель верно, на наш взгляд, отражает механизм сорбции в полимерных стеклах и в отсутствие более строгих подходов может быть неплохой альтернативой. Полученное уравнение изотермы позволило с высокой точностью аппроксимировать литературные и собственные экспериментальные данные. Отметим, что это уравнение не ограничено системой спирт–ПТМСП и может быть полезным для других (не обязательно полимерных) сорбционных систем.

Авторы благодарят Е.И. Школьникова за предоставленные данные по десорбции ВиОН и полезную дискуссию.

Один из авторов (А.О. Малахов) благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проекта 98-03-33332a).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
- Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
- Vieth W.R., Howell J. M., Hsieh J.H. // J. Membrane Sci. 1976. V. 1. P. 177.
- Nakanishi K., Odani H., Kurata M., Masuda T. // Polym. J. 1987. V. 19. № 2. P. 293.
- Doghieri F., Biavati D., Sarti G.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 7. P. 2420.
- Doghieri F., Sarti G.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 14. P. 2245.
- Takada K., Matsuya M., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 1605.
- Ichiraku Y., Stern S.A., Nakagawa T. // J. Membrane Sci. 1987. V. 34. P. 5.
- Witchey-Lakshmanan L.C., Hopfenberg H.B., Chern R.T. // J. Membrane Sci. 1990. V. 48. P. 321.
- Odani H., Uyeda T. // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 467.
- Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P. // J. Membrane Sci. 1991. V. 60. P. 13.
- Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M. // J. Membrane Sci. 1994. V. 86. P. 67.
- Morisato A., Freeman B.D., Pinna I., Casillas C.G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 11. P. 1925.
- Volkov V.V. // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 457.
- Consolati G., Genco I., Pegoraro M., Zanderighi L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 2. P. 357.
- Shantorovich V.P., Azamatova Z.K., Novikov Yu.A., Yampol'skii Yu.P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3963.
- Consolati G., Rurali R., Stefanetti M. // Chem. Phys. 1998. V. 237. P. 493.
- Ishihara K., Nagase Y., Matsui K. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 43.
- Волков В.В. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1994. № 2. С. 208.
- Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
- Silberberg A., Simha R. // Biopolymers. 1968. V. 6. № 3. P. 479.

22. Хониг Дж. // Межфазовая граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 316.
23. Anderson R.B. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 4. P. 686.
24. Brunauer S., Skalny J., Bodor E.E. // J. Col. Interface Sci. 1969. V. 30. № 4. P. 546.
25. Shkol'nikov E.I., Volkov V.V. // Euromembrane 99. Leuven, Belgium, 1999. V. 2. P. 482.

## Cooperative Multimolecular Sorption Equation: Application to an Alcohol–Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) System

A. O. Malakhov and V. V. Volkov

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

**Abstract**—A model was suggested to explain the sorption of alcohols in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). According to this model, the cooperative filling of channels (interrelated nanovoids) of the polymer is combined with the “growth” of the associates of sorbed molecules within the sorbent bulk. Based on this model, the isotherm equation was deduced, and, in particular cases, reduced to the Ising and BET isotherms. This equation was used to approximate the sorption isotherms of MeOH, EtOH, and *iso*-PrOH and the desorption isotherm of BuOH. The parameters of this equation were determined, and their meaning was discussed.