

На правах рукописи

Скоробогатов Александр Михайлович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГАЗАМИ
В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь - 2007

Работа выполнена на кафедре теплофизики Тверского государственного
технического университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Твардовский Андрей Викторович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Самсонов Владимир Михайлович

доктор химических наук, доцент
Сульман Михаил Геннадьевич

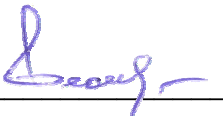
Ведущая организация: Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится «04» октября 2007 г. в 15 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д 212.263.02 в Тверском государственном
университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского
государственного университета

Автореферат разослан «03» сентября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент


Феофанова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Термодинамическое поведение стеклообразных полимеров в контакте с газами при повышенных давлениях привлекло значительное внимание в последние годы как важный фактор при рассмотрении процессов удаления низкомолекулярных соединений из полимеров, пропитки полимеров различными химическими веществами, в производстве полимерных пен, в разделении газовых смесей с применением полимерных мембран. Многие из этих процессов используют в качестве проникающего газа углекислый газ, который имеет высокую растворимость в стеклообразных полимерах даже при средних давлениях. Такая высокая растворимость может вызывать существенное набухание полимеров и значительное понижение температуры расстекловывания. Таким образом, описание сорбции, набухания и расстекловывания очень важно для использования полимеров в этих специфических условиях и моделирования подобных процессов.

Для определения критических параметров промышленного применения стеклообразных полимерных сорбентов необходимо использовать адекватную модель, учитывающую структуру полимерного сорбента и связывающую давление газовой фазы с температурой расстекловывания этого сорбента. В настоящее время исследователи ставят перед собой задачи моделирования сорбции газов на полимерных сорбентах или задачи моделирования растворения полимеров низкомолекулярными веществами в достаточно узких интервалах давления и температуры. Практически отсутствуют комплексные модели, которые позволили бы определять границу, разделяющую области высокоэластичного и стеклообразного состояния полимерного сорбента, с использованием параметров, имеющих ясный физический смысл. Поэтому актуальной задачей исследования является разработка комплексных методов моделирования процесса сорбции низкомолекулярных сорбтивов с учетом неинертности сорбента.

Целью данной работы было изучение термодинамического поведения стеклообразных полимеров (поликарбонат, полиметилметакрилат) при взаимодействии с углекислым газом в области высоких давлений. При этом

были поставлены **следующие задачи**:

- моделирование сорбции газа на полимерных сорбентах;
- моделирование сорбционной деформации полимерных сорбентов;
- расчет основных термодинамических характеристик полимеров при взаимодействии с газом в области высоких давлений;
- термодинамический анализ изменения температуры стеклования стеклообразных полимеров при сорбции газа.

Методы исследований. Для решения частных задач в диссертации применялся метод феноменологической термодинамики, а также широко используемые при проведении научных исследований методы математического анализа и математического моделирования.

Научная новизна исследования состоит в разработке:

- модели сорбции газов полимерными сорбентами в области высоких давлений;
- модели сорбционной деформации стеклообразных полимеров;
- метода расчета основных термодинамических характеристик стеклообразных полимеров;
- подхода, определяющего границу областей стеклообразного и высокоэластичного состояний полимера, контактирующего с газом при высоких давлениях.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что полученные новые научные результаты являются дальнейшим развитием теории равновесной сорбции низкомолекулярных сорбтивов неинертными стеклообразными полимерными сорбентами.

Практическая ценность работы связана с возможностью применения полученных результатов для моделирования процесса расстекловывания стеклообразных полимерных сорбентов при взаимодействии с газами в области высоких давлений, что позволит определять рабочие характеристики различных технологических процессов, в которых используются высокомолекулярные соединения.

Апробация предложенных моделей проводилась для систем «полиметилметакрилат – двуокись углерода» и «поликарбонат – двуокись

углерода». Основные результаты диссертации докладывались на Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (2006 г., Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (2005г., Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), X Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (2005г., Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), научных семинарах кафедры теплофизики Тверского государственного технического университета (2005–2007 г.г.) и в Тверском государственном университете (2007 г.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Содержит 110 страниц машинописного текста, 27 рисунков, 1 таблицу. В списке использованной литературы 113 наименований.

Основные результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, приведены в заключении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** на основе анализа современного состояния предмета исследования (деформации полимерного сорбента при сорбции) обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируется цель и научная задача, обосновывается структура работы. Отмечается, что нового вносится автором в науку и практику рассматриваемой предметной области, какие основные результаты выносятся на защиту. Дается краткая аннотация работы, а также приводятся сведения об апробации и публикации основных результатов исследований.

В **первой главе** анализируются методы описания сорбционного равновесия, широко используемые в настоящее время. Особое внимание уделено уравнениям изотерм сорбционного равновесия, применяемым для

описания процесса при повышенных давлениях (до 6 МПа). Отмечается отсутствие полностью определенных с физической точки зрения моделей, описывающих сорбционное равновесие полимерного сорбента при взаимодействии с низкомолекулярными газами.

На основе известных экспериментальных данных проведен анализ и установлены общие закономерности физической сорбции газов полимерными сорбентами при высоких давлениях. В частности установлено, что:

- величина сорбции a плавно растет с ростом давления $p_{\text{газ}}$; изотермы имеют вид, близкий к лэнгмюровским; с ростом температуры T величина равновесной сорбции a падает;
- изостеры сорбции остаются линейными в широком интервале изменения давления $p_{\text{газ}}$ и температуры T ; фазовых переходов в сорбате не происходит; сорбированное вещество обладает особыми свойствами;
- **полимерный сорбент в процессе сорбции деформируется.**

Приведена классификация полимерных сорбентов по размеру пор, а также обозначены характеристики исследуемых полимеров. Рассмотрен ряд теорий, описывающих сорбционную деформацию сорбентов.

Проанализированы основные положения существующих теорий сорбционной деформации, рассмотрены теории граничного состояния стеклообразного состояния полимерного сорбента. Показано, что вопрос описания области стеклообразного состояния полимерного сорбента нуждается в проработке.

Во **второй главе** предложена модель описания сорбционного равновесия на полимерных сорбентах при взаимодействии с низкомолекулярными газами. Разработана модель, описывающая сорбционную деформацию. На основе этой модели проведены расчеты сорбционной деформации для систем «поликарбонат–CO₂» и «полиметилметакрилат–CO₂».

Моделирование сорбции газов на полимерных сорбентах

Расчеты сорбции для систем «поликарбонат – углекислый газ» и «полиметилметакрилат – углекислый газ» проводились в соответствии с предложенной моделью расчета величины сорбции:

$$a = \frac{Pa_{\max}K_*}{1 + K_*P}, \quad (1)$$

где $K_* = \frac{1}{Ka_{\max}}$; a – текущая величина сорбции; a_{\max} и n_a^{\max} – соответственно

предельная величина сорбции и предельная концентрация сорбированных молекул при полном заполнении микрообластей сорбента;

$$K = \frac{n_a^{\max}}{a_{\max}} kT \exp\left(-\frac{q_{st}}{RT}\right) = \frac{RT}{(V^{\max}/m)M} \exp\left(-\frac{q_{st}}{RT}\right) \neq const; \quad R - \text{универсальная газовая}$$

постоянная; k – постоянная Больцмана; V^{\max} – предельный объем заполнения

микрообластей сорбента; m – масса сорбента ($\frac{V^{\max}}{m}$ – удельный предельный

объем); M – молярная масса сорбтива; $n_a = \frac{N_A}{V_c}$ – текущее значение

концентрации сорбированных молекул и n_a можно представить как

$$n_a = a(n_a^{\max}/a_{\max}); \quad q_{st} - \text{изостерическая теплота сорбции}$$

Для расчетов были взяты экспериментальные данные, представленные на рис. 1 и 2.

Применяя методы статистического анализа с использованием линейной регрессии, можно рассчитать важнейшие характеристики - предельную величину сорбции и значение коэффициента K_* , необходимые для теоретических расчетов изотерм сорбции. В диссертации представлены результаты обработки экспериментальных данных по взаимодействию поликарбоната с углекислым газом для температур 308 К и 318 К. Расчеты показали, что для $T = 308$ К $a_{\max} = 280$ мг/г, $K_* = 1,22 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹ и для $T = 318$ К $a_{\max} = 144$ мг/г, $K_* = 1,83 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹, причем с достаточной точностью для каждой изотермы величину K_* можно было считать постоянной.

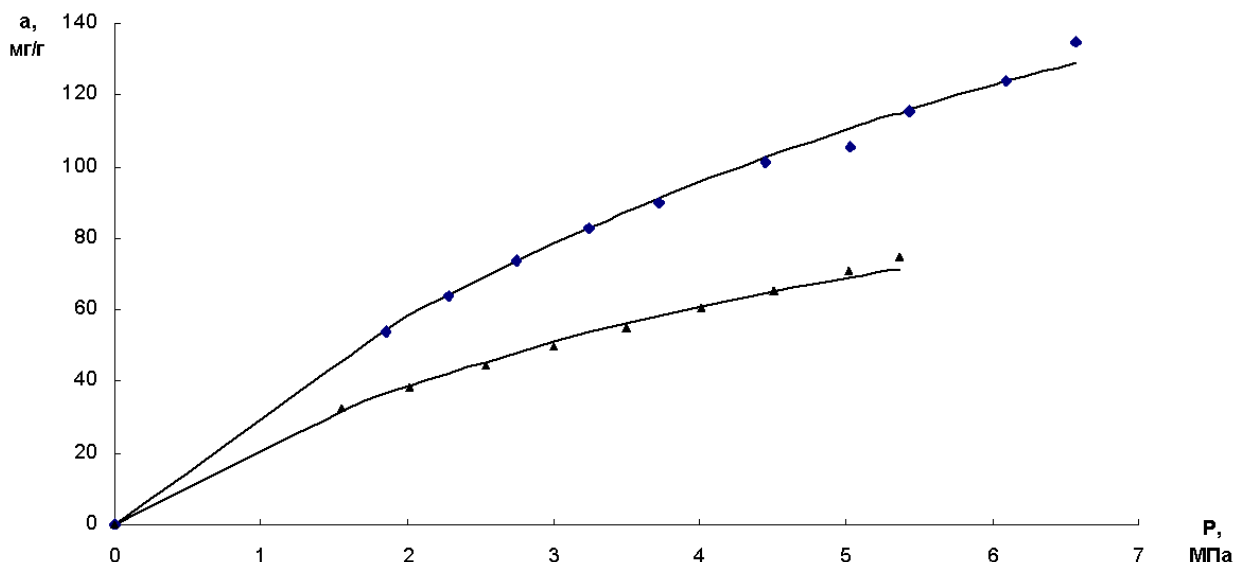


Рис. 1. Изотермы сорбции CO_2 поликарбонатным полимерным сорбентом: \blacklozenge – $T = 308\text{K}$; \blacktriangle – $T = 318\text{K}$. Точки - экспериментальные данные, кривые – результаты расчета по предложенной модели.

Представленные результаты свидетельствуют об адекватности выбранной модели процесса сорбции экспериментальным данным.

Аналогичный анализ экспериментальных данных для системы «полиметилметакрилат – диоксид углерода» позволил осуществить моделирование сорбции и для этой системы. Результаты моделирования представлены в диссертации. В частности, для температур $T_1=306\text{ K}$, $T_2=315\text{ K}$, $T_3=332\text{ K}$ получены следующие значения параметров модели: $a_{\max 1} = 820\text{ мг/г}$, $K_{*1} = 4,6 \cdot 10^{-8}\text{ Па}^{-1}$, $a_{\max 2} = 730\text{ мг/г}$, $K_{*2} = 3,94 \cdot 10^{-8}\text{ Па}^{-1}$, $a_{\max 3} = 680\text{ мг/г}$, $K_{*3} = 3,16 \cdot 10^{-8}\text{ Па}^{-1}$. В результате расчетов была получена следующая величина $q_{st} = 20,4\text{ кДж/моль}$, что соответствует значению теплоты, характерному для физической сорбции. Так как энергия адсорбции $-\varepsilon_p^{ad} = q_{st} - RT$, то $-\varepsilon_p^{ad} = 17,9\text{ кДж/моль}$.

Аналогичные расчеты для системы «поликарбонат – CO_2 » позволили рассчитать изостерическую теплоту сорбции, равную $q_{st} = 40,4\text{ кДж/моль}$.

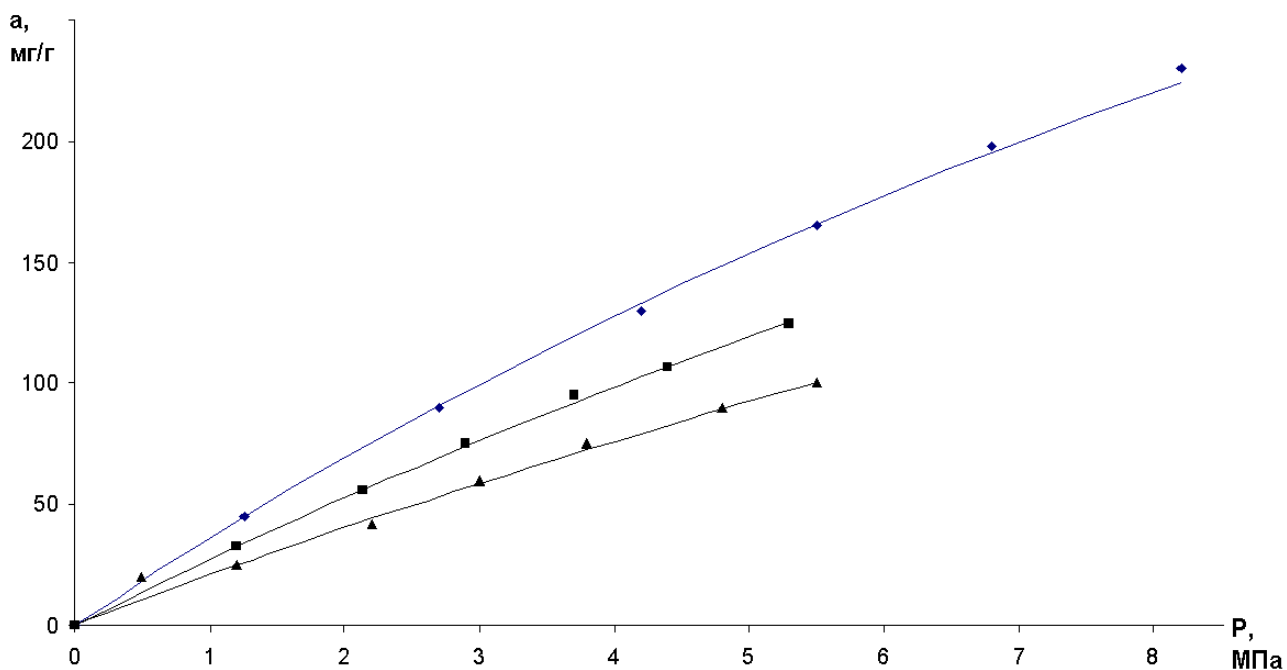


Рис. 2. Изотермы сорбции CO_2 полиметилметакрилатом (PMMA) для температур: \blacklozenge – $T = 306$ К, \blacksquare – $T = 315$ К, \blacktriangle – $T = 332$ К. Точки - экспериментальные данные, кривые – результаты расчета по предложенной модели.

Расчеты сорбционной деформации для систем «поликарбонат – углекислый газ» и «полиметилметакрилат – углекислый газ» проводились в соответствии с предложенной моделью расчета величины сорбционной деформации:

$$\frac{\Delta V}{V} = D \exp\left(\frac{-\varepsilon_p^{ad}}{RT}\right) P_{\text{газ}}, \quad (2)$$

где $\frac{\Delta V}{V}$ – относительная объемная деформация сорбента; $D = \frac{A}{M z^3} i$; i – число степеней свободы молекулы; z – фактор сжимаемости газовой фазы; A – коэффициент, характеризующий неупругость ударов сорбата о стенки сорбента.

Очевидно, что рассмотрение экспериментальных изотерм относительной деформации поликарбоната при сорбции CO_2 , представленных на рис. 3, и выражения (2) позволяет сделать расчет характеристики $-\varepsilon_p^{ad}$, являющейся важнейшей характеристикой сорбционного процесса.

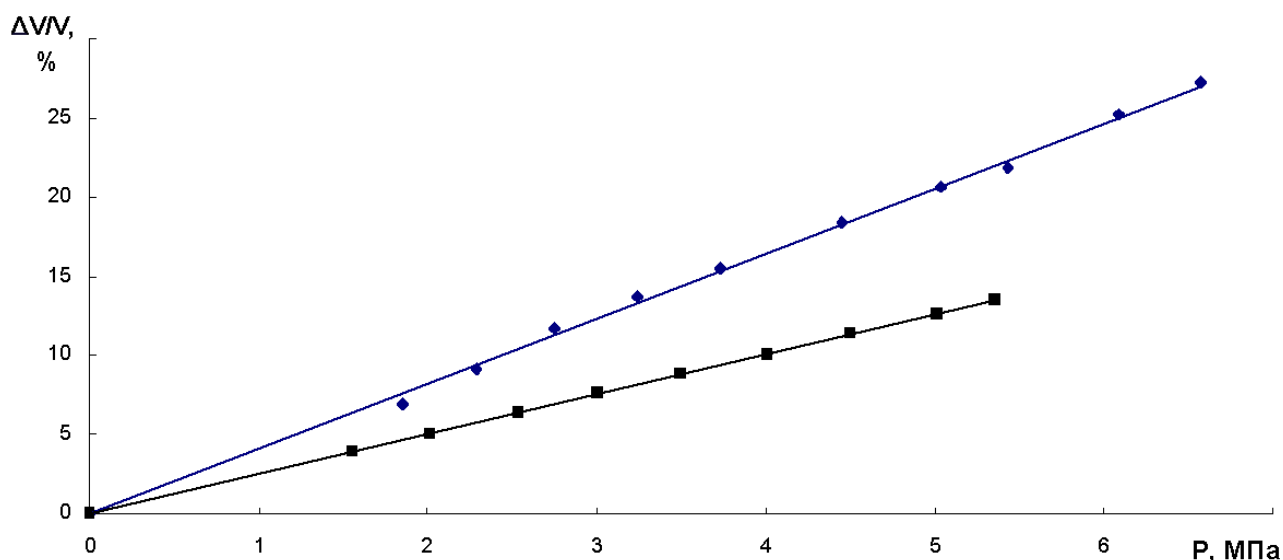


Рис. 3. Экспериментальные изотермы относительной объемной деформации поликарбоната (РС) при сорбции CO_2 : ■ – $T = 318\text{K}$; ◆ – $T = 308\text{K}$.

Обработка экспериментальных данных позволила рассчитать значение $-\varepsilon_p^{ad}$ и тем самым проверить адекватность применяемой модели. В результате было получено, что $-\varepsilon_p^{ad} = 40,4 \text{ кДж/моль}$. Данный результат вполне соответствует представлениям о физической природе процесса сорбции углекислого газа поликарбонатом.

Таким образом, для описания зависимости относительной объемной деформации поликарбоната при сорбции CO_2 от давления равновесной газовой фазы может быть использовано на практике следующее уравнение для поликарбоната:

$$\frac{\Delta V}{V} = 5,76 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{40,4 \cdot 10^3}{RT}\right) P_{\text{газ}} \quad (3)$$

В целом полученные во второй главе результаты позволяют говорить об адекватности и возможности применения предложенной модели для оценки величины сорбции и сорбционной деформации при взаимодействии инертного полимерного сорбента с низкомолекулярными газами.

В **третьей главе** рассмотрено поведение термодинамических характеристик (внутренней энергии и энтропии) стеклообразных полимерных сорбентов при взаимодействии с газами в области высоких давлений.

Термодинамическая модель процессов в набухающих полимерных сорбентах

Для термодинамического описания изменения состояния сорбента необходимо сначала получить уравнение состояния для твердого тела. В общем виде оно выглядит следующим образом:

$$P = P(V, T), \quad (4)$$

где P – некоторое результирующее давление, вызывающее набухание сорбента. При упругом всестороннем растяжении (или сжатии) развернутая форма уравнения (4) имеет вид:

$$P = K \frac{V(T, P) - V(T, 0)}{V(T, 0)}, \quad (5)$$

где (для $P=0$)

$$V(T, 0) = V(0, 0)(1 + \beta T). \quad (6)$$

Используя выражения (5) и (6), получаем следующее уравнение состояния:

$$P = K \left[\frac{V}{V_0(1 + \beta T)} - 1 \right], \quad (7)$$

где $V_0 = V(0, 0)$; $V = V(T, P)$; $K = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$ – модуль объемного расширения твердого тела, E – модуль Юнга; β – температурный коэффициент расширения; μ – коэффициент Пуассона.

Формула изменения энтропии набухающего сорбента может быть представлена в следующем виде:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (8)$$

Используя выражение (7), получаем:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\beta K V}{V_0(1 + \beta T)^2},$$

следовательно:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{\beta K V}{V_0(1 + \beta T)^2} dV \quad (9)$$

где C_V – теплоемкость полимерного сорбента при неизменном объеме.

Предполагая, что процесс изотермический, можно записать выражение (9) в интегральной форме:

$$S - S' = \frac{\beta K (V^2 - (V')^2)}{2V_0(1 + \beta T)^2}, \quad (10)$$

где S' , V' – параметры сорбента для некоторого начального состояния.

Аналогичным способом можно представить уравнение изменений внутренней энергии сорбента в дифференциальной форме:

$$\begin{aligned} dU &= TdS + PdV = C_V dT + \left(\frac{\beta KTV}{V_0(1 + \beta T)^2} + P \right) dV = \\ &= C_V dT + \left(\frac{(V - V_0)(2\beta KT + K) - \beta^2 KT^2 V_0}{V_0(1 + \beta T)^2} \right) dV \end{aligned} \quad (11)$$

и в интегральном виде, считая процесс изотермическим:

$$U - U' = \frac{K(1 + 2\beta T)}{(1 + \beta T)^2} \frac{[(V - V_0)^2 - (V' - V_0)^2]}{2V_0} - \frac{K\beta^2 T^2}{(1 + \beta T)^2} (V - V') \quad (12)$$

где U' , V' – параметры сорбента для некоторого начального состояния.

Используя исходные данные по системе «поликарбонат – углекислый газ» и «полиметилметакрилат – углекислый газ», полученные выше выражения для определения изменений энтропии (10) и внутренней энергии (12), можно рассчитать зависимости этих важнейших термодинамических функций от величины сорбированного вещества.

Упрощенная термодинамическая модель процессов в набухающих полимерных сорбентах

Приведенная в предыдущем разделе модель громоздка и тяжела для проведения расчетов, поэтому рассмотрим возможные варианты упрощения этой модели без значительной потери точности вычислений. Для этого преобразуем полученные выражения с использованием приближения первого порядка:

$$(1 + \beta T)^{-1} = 1 - \beta T + (\beta T)^2 - (\beta T)^3 + (\beta T)^4 + \dots \approx 1 - \beta T ;$$

тогда выражение (7) примет следующий вид:

$$P = K \left[\frac{V}{V_0} (1 - \beta T) - 1 \right],$$

а выражения (10) и (12) соответственно:

$$S - S' = C_V \ln \left(\frac{T}{T'} \right) + \frac{\beta K (V^2 - (V')^2)}{2V_0} \quad (13)$$

и

$$U - U' = C_V (T - T') + \frac{K [(V - V_0)^2 - (V' - V_0)^2]}{2V_0} \quad (14)$$

Проведенный сравнительный анализ полученных моделей показал, что использование упрощенной модели с применением приближения первого порядка дает результат с погрешностью не более 2% при вычислении изменения внутренней энергии и не более 6% при вычислении изменения энтропии сорбента. Анализ погрешностей показал пригодность использования упрощенной модели для оценочных вычислений энергетических характеристик деформирующихся полимерных сорбентов.

Таким образом, для оценочных расчетов изменения основных термодинамических величин стеклообразного полимерного сорбента при взаимодействии с низкомолекулярными газами и парами целесообразно использовать упрощенную модель.

В **четвертой главе** предложена модель, описывающая граничное условие области стеклообразного состояния полимерного сорбента при взаимодействии с газами в области высоких давлений.

Энергетическая модель расстекловывания стеклообразного полимерного сорбента

Изменение внутренней энергии стеклообразного полимерного сорбента можно выразить формулой (14). Предположим, что расстекловывание полимерного сорбента происходит при некотором критическом значении U' . При нормальных условиях, когда сорбент не взаимодействует с молекулами

сорбата, расстекловывание обусловлено увеличением внутренней энергии до критического значения лишь за счет нагревания твердого тела и его термодформации. В случае, когда происходит взаимодействие сорбент – сорбат, изменение внутренней энергии обусловлено дополнительно сорбционной деформацией полимерного сорбента, что в общем случае понижает температуру стеклования.

Сформулируем критерий изменения температуры стеклования. Формула (14) включает в себя две составляющие – тепловую ($C_V(T - T')$) и деформационную ($\frac{K[(V - V_0)^2 - (V' - V_0)^2]}{2V_0}$). При взаимодействии стеклообразного полимерного сорбента с сорбатом деформационная составляющая увеличивает свое влияние, вследствие чего критическое значение внутренней энергии достигается при меньших температурах. Если расстекловывание чистого полимера (т.е. без контакта с сорбатом) происходит при некоторой критической внутренней энергии U' , то примем, что, контактируя с сорбатом при различных температурах и давлениях, аналогичный процесс происходит при такой же величине U . Поэтому критерий расстекловывания можно записать следующим образом:

$$U - U' = 0,$$

или, используя формулу (14),

$$0 = C_V(T - T'_g) + \frac{K[(V - V_0)^2 - (V'_g - V_0)^2]}{2V_0}, \quad (15)$$

где V, T – термодинамические характеристики сорбента — граничные значения для области стеклообразного состояния полимерного сорбента, V'_g, T'_g – параметры сорбента при расстекловывании в условиях отсутствия взаимодействия с сорбатом ($T, P=0$), V_0 – объем сорбента для случая $T=0, P=0$. На основе выражений (2) и (15) получим уравнение, описывающее зависимость температуры расстекловывания T_g полимера, контактирующего с сорбатом, от давления сорбтива P_g :

$$0 = C_V(T_g - T'_g) + \frac{K \left[\left(V_0 D \exp \left(\frac{-\varepsilon_p^{ad}}{RT_g} \right) P_g \right)^2 - (V'_g - V_0)^2 \right]}{2V_0}. \quad (16)$$

Проведен анализ полученной модели, получена оценка влияния основных параметров модели:

- потенциальной энергии молекул сорбата (ε_p^{ad});
- комплексной константы, используемой в модели сорбционной деформации (D);
- теплоемкости стеклообразного полимерного сорбента (C_V).

В предложенной модели принято предположение о фиксированном значении теплоемкости сорбента ($C_V=const$), что является приближением, особенно вблизи границы области стеклования. В общем случае температурная зависимость теплоемкости полимера описывается достаточно сложным законом, а в момент расстекловывания отмечается скачкообразное изменение величины теплоемкости.

На рис. 4 приведены результаты расчета изменения температуры стеклования полиметилметакрилата, взаимодействующего с диоксидом углерода, и экспериментальные данные. Расчеты выполнены на основе следующих значений параметров уравнения (16): $-\varepsilon_p^{ad} = 17,9$ кДж/моль, $D = 8,4 \cdot 10^{-12}$ Па⁻¹, значение теплоемкости полимера при $t=20$ °С: $C_V = 1,7$ Дж / (К·г).

Необходимо отметить, что для полиметилметакрилата наблюдается резкое снижение теплоемкости в области температур 340-380 К. В связи с этим было принято решение использовать в качестве параметра модели зависимость теплоемкости сорбента от температуры, график которой приведен на рис. 5.

Предложенная энергетическая модель стеклообразного состояния полимерного сорбента была опробована на результатах расчетов параметров модели сорбционной деформации поликарбоната, полученных во второй главе диссертационной работы. Для этого построена граница стеклообразного состояния поликарбоната с использованием модели, значения параметров которой: $-\varepsilon_p^{ad} = 40,4$ кДж/моль, $D = 5,76 \cdot 10^{-15}$ Па⁻¹, значение теплоемкости поликарбоната при температуре $t=20$ °С: $C_V = 1,17$ Дж / (К·г). Результат моделирования приведен на рис. 6. Форма зависимости теплоемкости поликарбоната от температуры представлена на рис. 7.

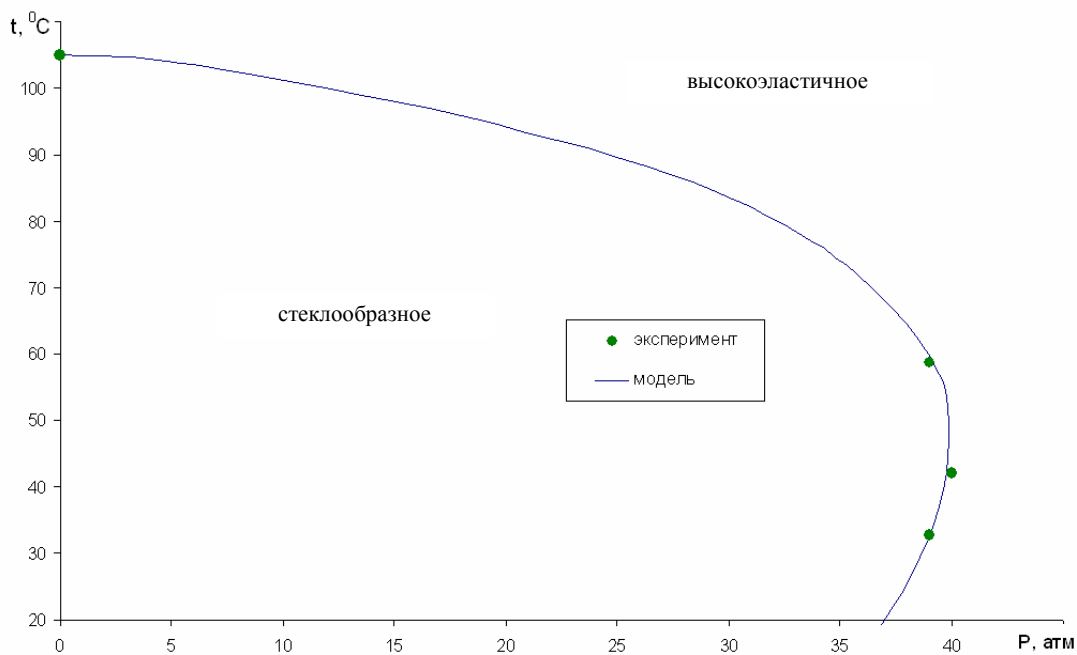


Рис. 4. Граница области стеклообразного состояния полиметилметакрилата, взаимодействующего с диоксидом углерода.

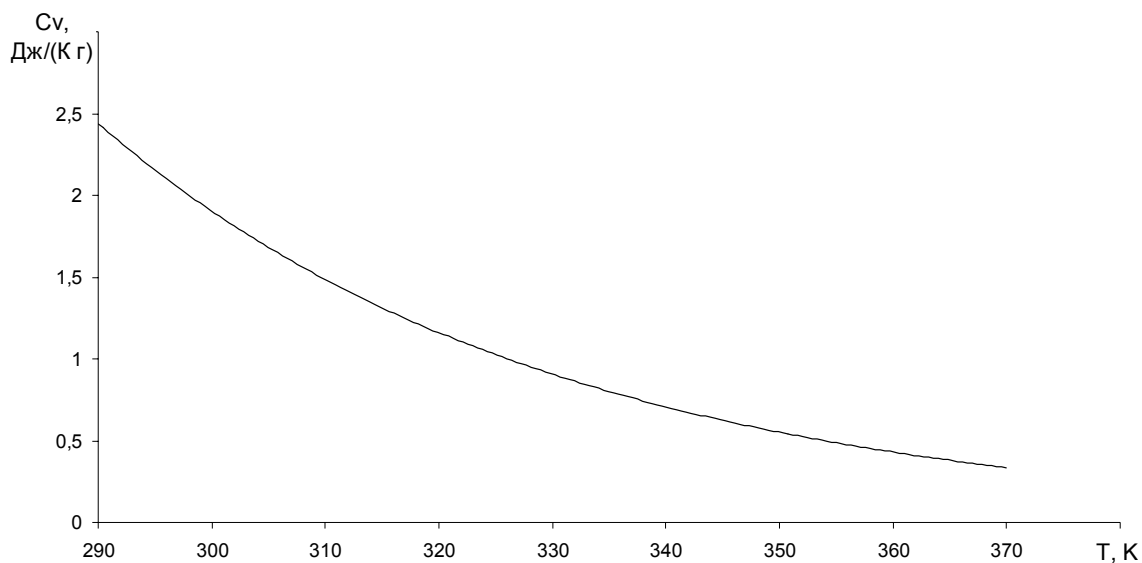


Рис. 5. График зависимости теплоемкости полиметилметакрилата от температуры.

На основании полученных результатов можно говорить о возможности применения предложенной модели для моделирования границы области стеклообразного состояния полимерного сорбента, а также для определения условий расстекловывания стеклообразных полимерных сорбентов

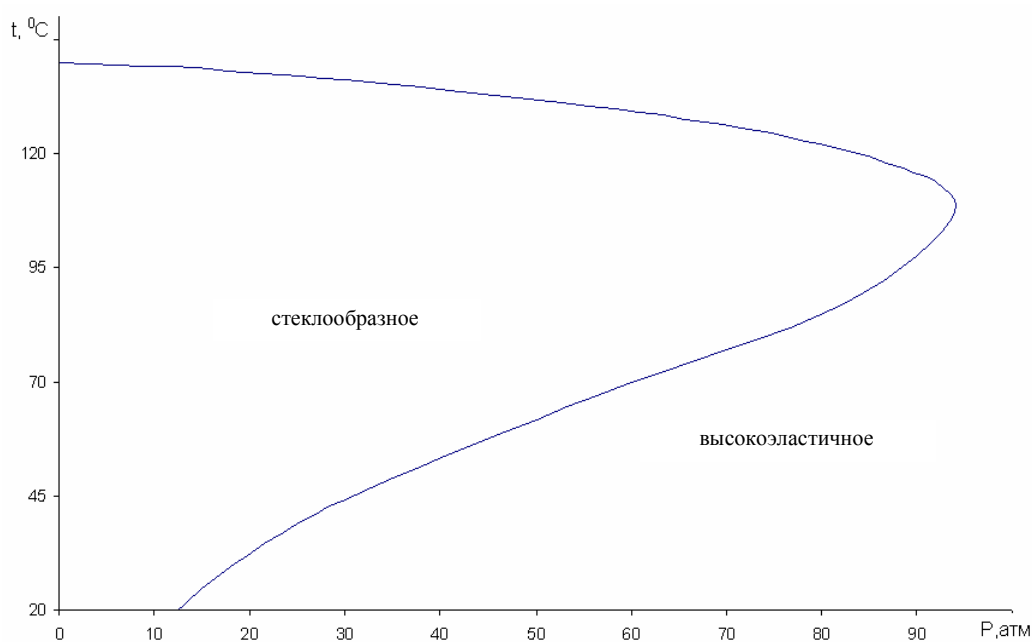


Рис. 6. Граница области стеклообразного состояния поликарбоната, взаимодействующего с диоксидом углерода.

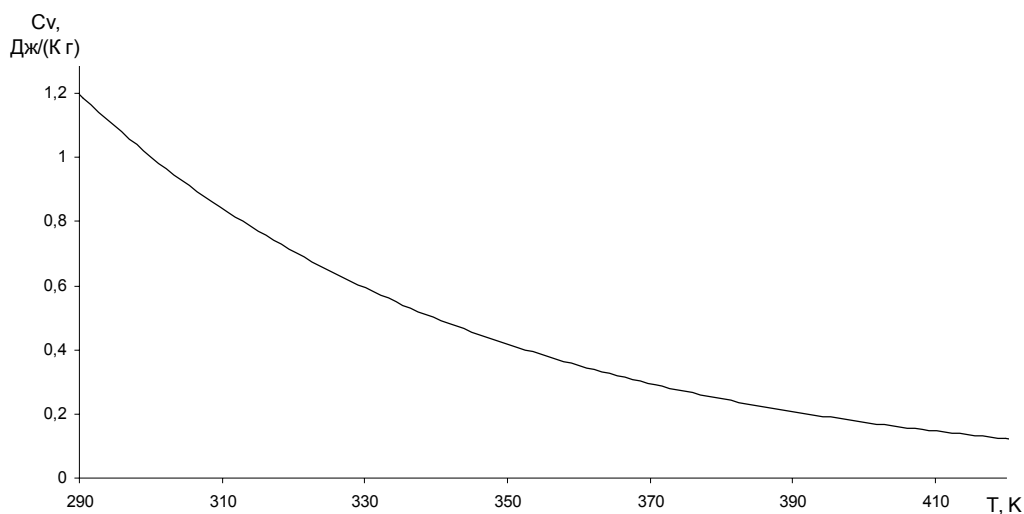


Рис. 7. График зависимости теплоемкости поликарбоната от температуры.

Развитие энергетической модели расстекловывания стеклообразного полимерного сорбента

Как видно из приведенного выше анализа энергетической модели расстекловывания стеклообразного полимерного сорбента, необходимо учитывать характер поведения величины теплоемкости как функции температуры.

Для этого тепловую составляющую изменения внутренней энергии полимерного стеклообразного сорбента при взаимодействии с газами запишем следующим образом:

$$\int_{T'}^T C_V(T) dT, \quad (17)$$

где $C_V(T) \neq const$.

Изменение внутренней энергии набухающего полимерного сорбента при этом будет иметь вид:

$$U - U' = \int_{T'}^T C_V(T) dT + \frac{K[(V - V_0)^2 - (V' - V_0)^2]}{2V_0} \quad (18)$$

Таким образом, область стеклообразного состояния полимерного сорбента, взаимодействующего с газом, может быть рассчитана из уравнения:

$$0 = \int_{T_g'}^{T_g} C_V(T) dT + \frac{K[(V - V_0)^2 - (V_g' - V_0)^2]}{2V_0} \quad (19)$$

Используя выражение (17), можно провести более точные расчеты и скорректировать поведение границы области стеклообразного состояния полимера.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе метода феноменологической термодинамики предложено уравнение равновесной сорбции углекислого газа стеклообразными полимерными сорбентами поликарбонатом и полиметилметакрилатом в области высоких давлений. Проведенные расчеты показали их хорошее соответствие экспериментальным данным в области давлений равновесной газовой фазы до 6 МПа.

2. Проведенный термодинамический анализ позволил установить взаимосвязь удельного объема стеклообразного полимера, температуры и давления, деформирующего сорбент в процессе сорбции. Получены формулы расчета изменения энтропии и внутренней энергии полимера.

3. Выявлена неинертность стеклообразных полимеров поликарбоната и полиметилметакрилата при сорбции углекислого газа, выраженная через

изменение термодинамических функций (энтропии и внутренней энергии) для $T=308\text{K}$ и $T=318\text{K}$ в области давлений равновесной газовой фазы до 6 МПа.

4. Предложена модель упругой сорбционной деформации стеклообразных полимеров. Проведенные по ней расчеты для систем «поликарбонат – CO_2 » и «полиметилметакрилат – CO_2 » показали хорошее соответствие экспериментальным данным.

5. Проанализирована новая модель изменения температуры стеклования T_c стеклообразного полимерного сорбента в процессе сорбции. Рассчитаны граничные условия существования стеклообразного состояния поликарбоната и полиметилметакрилата, взаимодействующих с CO_2 в широкой области температур и давлений. Показана адекватность предложенной модели.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А. М. Скоробогатов, А. В. Твардовский. Исследование сорбционной деформации стеклообразных полимерных сорбентов при взаимодействии с газами в широком интервале давлений и температур // Вестник Тверского государственного технического университета. – 2004. – Вып. 5. – С. 105-109.
2. А. М. Скоробогатов, А. В. Твардовский. Моделирование сорбционной деформации стеклообразных полимерных сорбентов при взаимодействии с газами в области высоких давлений // Инженерно-физический журнал.- 2006.- Т. 79.- №5.- С. 175-179.
3. А. М. Скоробогатов, А. В. Твардовский. Расчет изменения основных термодинамических характеристик стеклообразных полимерных сорбентов при сорбции неинертных газов // Сб. статей: «Математические методы и информационные технологии в экономике, социологии и образовании».- Пенза, 2006.- С. 286-288.
4. А. М. Скоробогатов, А. В. Твардовский. Моделирование изменения основных термодинамических характеристик полимерных сорбентов при взаимодействии с неинертными газами в широком интервале давлений и температур // Инженерно-физический журнал.- 2007.- Т. 80.- № 3.- С. 198-200.

5. А. М. Скоробогатов, А. В. Твардовский. Изменение основных термодинамических характеристик для полиметилметакрилата (РММА) при взаимодействии с диоксидом углерода // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.- 2007.- Т. 50.- №6.- С. 27-29.
6. А. М. Скоробогатов, А. В. Твардовский. Термодинамическое описание сорбционной деформации стеклообразных полимерных сорбентов //Материалы X Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции и адсорбционной селективности».- М.: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2005.- С.9.
7. А.М. Скоробогатов, А.В.Твардовский. Расчет основных термодинамических характеристик стеклообразных полимерных сорбентов при сорбции газов //Материалы X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии».- М.: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2006. С. 176.