

*Розглянуті основні термодинамічні параметри та умови процесу розчинення органічної рідини в полімерах. Встановлена можливість, з великою долею вірогідності, передбачити розчинність полімерних мембран в рідких багатокомпонентних органічних сумішах. Представлені чіткі і однозначні роз'яснення процесу розчинення, взаємозв'язки між основними термодинамічними параметрами довільного розчинення або змішення*

*Ключові слова: полімерна мембрана, розчинність, первапорація, органічні речовини, масоперенос*

*Рассмотрены основные термодинамические параметры и условия процесса растворения органической жидкости в полимерах. Установлена возможность, с большой долей вероятности, предсказать растворимость полимерных мембран в жидких многокомпонентных органических смесях. Представлены четкие и однозначные разъяснения процесса растворения взаимосвязи между основными термодинамическими параметрами самопроизвольного растворения или смешения*

*Ключевые слова: полимерная мембрана, растворимость, первапорация, органические вещества, масоперенос*

УДК 628.316.12

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ. ЧАСТЬ 3

И. А. Буртная

Кандидат технических наук, доцент  
Кафедра биотехники и инженерии факультета  
биотехнологии и биотехники  
Национальный технический университет  
Украины «Киевский политехнический институт»  
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

О. О. Гачечиладзе

Директор  
ДП «Грузино-украинский дом»  
пер. Музейный, 10, г. Киев, Украина, 01001

### 1. Введение

Процессы масопереносу в полимерных первапорационных мембранах при разделении жидких органических смесей можно достаточно правдоподобно представить как совокупность трех основных процессов в теле мембраны во время взаимодействия двух или более компонентных органических смесей с макромолекулярной структурой полимера. Эти процессы относительно строго привязаны к трем областям полимерной мембраны: «активной зоне», являющейся пропускным и реверсным каналом для пермиата и ретенантов или области начала сорбции компонентов «средних» с материалом мембраны и десорбции остальных; «зоны фазы растворения», где происходит стремительное заселение данной области сорбированными в «активной зоне» компонентами смеси. Именно эта область ответственна за формирование эффекта набухания с одной стороны и потока пенетранта в «зону фазы испарения» с другой стороны. И наконец, «зона фазы испарения» играет роль селективного оттока растворенных молекул с последующим испарением с поверхности мембран [1, 2].

В данной статье рассмотрены основные условия растворения термодинамической системы полимер-растворитель и некоторые основные термодинамические параметры процесса растворения или смешения растворителей с материалом мембраны.

### 2. Анализ литературных данных и постановка задачи

Растворимость полимеров в органических жидкостях можно описать уравнением Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - Q,$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса или т.н. свободная энергия смешения системы жидкость-полимер, которая освобождается во время реакции растворения, являющегося частью энтальпии системы, и совершает полезную работу, не нагревая систему;  $\Delta H$  – энтальпия смешения;  $Q = T\Delta S$  связанная часть энтальпии, которая расходуется на изменение кинетической энергии системы. Связанная часть энтальпии зависит от температуры системы, в качестве коэффициента пропорциональности вводится физическая величина, характеризующая состояние термодинамической системы – энтропия. Энтропия реакции смешения характеризует упорядоченность системы, которая состоит из частиц, участвующих в реакции. Т. е. можно записать [3, 4]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Поскольку для взаимного смешения или взаимного растворения системы органическая жидкость-полимер,  $\Delta G$  должна быть отрицательной, а также учитывая тот факт, что  $\Delta S$  системы в процессе смешения незначительно увеличивается, то очевидно, что знак и величина полезной работы системы  $\Delta G$  определяется знаком и величиной изменения энтальпии системы -  $\Delta H$ . Из вышеизложенного следует, что для самопроизвольного процесса смешения или взаимного растворения пенетрантов и полимера величина и знак  $\Delta H$  и  $\Delta S$  должны удовлетворять следующим условиям:  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ ;  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$  с условием, что  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  – экзотермическое растворение;  $|\Delta H| > 0$

и  $\Delta S > 0$  с условием, что  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  - эндотермическое растворение; и, наконец,  $|\Delta H| = 0$  и  $\Delta S > 0$  - атермическое растворение [5, 6]. Изменения энтальпии системы жидкость-полимер при смешивании  $\Delta H_{\text{см}}$  является суммой выделяющегося и поглощенного при растворении тепла и определяется уравнением Гильдебранда

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}} \left[ (\Delta E_1 / V_p)^{1/2} - (\Delta E_2 / V_n)^{1/2} \right] v_n v_p, \quad (1)$$

где  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  - энергии испарения растворителя и разрыва межмолекулярных связей в полимере соответственно;  $V_{\text{см}}$  - объем общей смеси;  $V_p$  и  $V_n$  - молярные объемные доли растворителя и полимера;  $v_n$  и  $v_p$  - объемные доли растворителя и полимера в растворе.

Отношение  $\Delta E / V$  называется плотностью когезионной энергии, которая показывает интенсивность межмолекулярного взаимодействия и эквивалентна удалению взаимно притягивающихся молекул на бесконечно большие расстояния друг от друга. Таким образом,  $\Delta E / V$  определяет суммарную энергию, необходимую для испарения единицы объема жидкости. Понятие плотности когезионной энергии ввели Гильдебранд и Скотт, разрабатывая теорию регулярных растворов, а позже для определения уровня селективной сорбции добавили величину параметра растворимости -  $\delta$ . Связь между ними имеет следующий вид:

$$\delta = (\Delta E / V)^{1/2}. \quad (2)$$

Следовательно,

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}} (\delta_p - \delta_n)^2 \cdot v_n v_p, \quad (3)$$

где  $\delta_p$  и  $\delta_n$  - параметры растворимости растворителя и полимера. Согласно теории Гильдебранда и Скотта, растворимость будет происходить при любом соотношении компонентов, если молярная энтальпия смешения  $\Delta H_{\text{см}}$  будет близка к нулю. Т. е. когда  $\delta_p \approx \delta_n$ ,  $\Delta H_{\text{см}} \rightarrow 0$  и  $\Delta G < 0$ , и тогда полимер может растворяться в данном растворителе [3, 4, 7]. Параметр растворимости, введенный Гильдебрандом, принято называть параметром растворимости Гильдебранда  $\delta_n$  [8].

Анализ литературных данных показывает необходимость проведения более глубоких исследований термодинамических процессов, протекающих в системах органическая жидкость-полимер.

### 3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является установление взаимосвязи между основными термодинамическими параметрами процесса растворения и определение предельных критериев отбора материалов полимерных мембран и органических жидкостей для их взаимного растворения.

### 4. Анализ основных термодинамических процессов и параметров

При соприкосновении жидкости с поверхностным слоем полимера происходит рассеивание молекул жидкости вследствие взаимодействия с силами молекул полимера (силы Ван дер Вальса). Эти силы, достаточны для «втягивания» молекул жидкости в поверхность полимера или адсорбции. В последующем все зависит от степени химического «сродства» молекул жидкости и полимера. Если степень «сродства» высока, то возникают ковалентные, ионные, водородные и дипольные взаимодействия, которые являются достаточными для сорбции молекул жидкости телом мембраны, тепловая колебательная энергия макроцепей полимера создает условия для миграции адсорбированных молекул в теле мембраны.

Прежде чем мы рассмотрим некоторые термодинамические параметры, договоримся - когда мы говорим о растворимости, мы имеем в виду растворение полимеров в жидких растворителях, а не наоборот. Такой подход обусловлен тем, что молекулы жидкости более подвижны, способны стремительно проникать в тело полимера и влиять на его физико-химические свойства. Однако такой подход не всегда является корректным, более подходящим будет применение термина смешения или взаимного растворения, а также будем учитывать самопроизвольность данного процесса.

Для растворения жидкостей в полимере необходимо, чтобы энергия взаимодействия между молекулами полимера и жидкости была примерно равна когезионной энергии жидкости. Термин «растворение» включает в себе рассеивание молекул жидкости полимером, с последующим временным захватом структурными элементами и/или дефектами матрицы полимера и их передвижением в «зону фазы растворения».

Термодинамические параметры растворения зависят от структуры полимеров, их физико-химических параметров и фазового состояния. Степень растворения растворителя в данном полимере, как отмечалось выше, зависит от величины их термодинамического или химического сродства. Химическое сродство является параметром термодинамической системы растворитель-полимер, характеризующим отклонения от состояния химического равновесия, и равняется максимально полезной работе реакции (в данном случае самопроизвольного растворения). Мерой химического сродства служит разность потенциалов Гиббса  $\Delta G$  раствора и компонентов, или между их химическими потенциалами  $\Delta \mu$ . Учитывая свойства экстенсивности термодинамических потенциалов, химический потенциал для системы с одним типом частиц равняется отношению энергии Гиббса к числу частиц в системе:  $\mu = G / N$ , т. е.  $\Delta \mu$  является разностью химических потенциалов компонентов в растворе и чистого компонента. Таким образом, при самопроизвольном растворении  $\Delta G < 0$  и  $\Delta \mu < 0$ , чем больше абсолютное значение этих величин, тем дальше система находится от равновесного состояния, и тем больше сродство компонентов системы и выше степень растворимости [6, 7].

Для растворения высокомолекулярных органических соединений в полимере необходимо разорвать связи между молекулами жидкости и образовать новые с макромолекулярными составляющими полимера. При

взаимодействии жидкости и полимера происходит разрыв или расщепление межмолекулярных связей жидкости и между макромолекулярных цепей полимера с одновременным возникновением новых связей. Величина энергии взаимодействия между полимером и жидкостью должна быть соизмерима или больше, чем энергия межмолекулярных сил, удерживающих вместе молекулы жидкости. Когезионная энергия вещества представляет собой энергию, необходимую для разделения составляющих компонентов (атомов или молекул) на бесконечные расстояния друг от друга (полимер) или его испарения (жидкость), следовательно, является прямой мерой притяжения атомов или молекул между собой.

Исходя из определения, очевидно можно заключить, что чем больше величина  $\delta_H$ , тем больше суммарная когезионная энергия растворителя и, следовательно, для разрыва межмолекулярных связей жидкости требуется более высокие значения энергии взаимодействия с полимером, которые осуществляются за счет сил трех типов. Основной вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят дисперсионные силы, которые индуцируются вследствие флуктуации атомных диполей, образованных акцепторами и донорами. Дисперсионные силы являются единственными связывающими молекулы насыщенных углеводородов. Второй тип – полярные взаимодействия, обусловленные наличием диполей – постоянных или наведенных в слабо полярных молекулах постоянными диполями других веществ. Взаимодействия третьего типа осуществляются за счет водородных связей, которые обусловлены электростатическим притяжением протоном к атому электроотрицательного элемента. Водородные связи являются частным случаем донор-акцепторных, и ковалентных связей. Поскольку плотность когезионной энергии, мерой которой является  $\delta_H$ , складывается из взаимодействия трех различных типов, то очевидно, что для описания процессов растворения можно пользоваться величиной  $\delta_H$ , только при определенных допущениях (растворения низкомолекулярных, неполярных жидкостей в неполярных полимерах). Для того, чтобы предсказать растворимость высокомолекулярных жидкостей необходимо разделить взаимодействия на три составляющие, т.е. найти параметры растворимости, отвечающие за каждый вид взаимодействия. Суммарную когезионную энергию можно представить как сумму трех компонентов:  $E_t = E_d + E_p + E_h$ . Разделив равенства на молярный

объем растворителя, получим:  $\frac{E_t}{V} = \frac{E_d}{V} + \frac{E_p}{V} + \frac{E_h}{V}$  или

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \cdot \delta_t^2, \text{ что, очевидно, идентично } \delta_H^2.$$

Таким образом, суммарный параметр растворимости или параметр растворимости Гильдебранда, можно представить как сумму трех параметров растворимости, каждый из которых представляет соответствующе типы межмолекулярных взаимодействий. Эти параметры называют параметрами растворимости Хансена [9, 10] и являются количественной мерой межмолекулярных взаимодействий, хорошо объясняют взаимную растворимость всех видов полимеров и высокомолекулярных жидкостей. Итак, параметры растворимости Хансена имеют следующий вид:

$$\delta_d = (E_d | V)^{1/2} - \text{дисперсионный параметр растворимости;}$$

$$\delta_p = (E_p | V)^{1/2} - \text{полярный параметр растворимости;}$$

$$\delta_h = (E_h | V)^{1/2} - \text{параметр растворимости водородных связей.}$$

Очевидно, что параметры растворимости Хансена (HSP) включают в себя параметр растворимости Гильдебранда, так как  $\delta_H^2 = HSP_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ . HSP более четко предсказывает растворимость полимеров в растворителях, учитывая все виды взаимодействия.

Весьма популярным в этом плане, является геометрический метод определения растворимости полимеров в жидкостях. В данном методе строится трехмерное пространство, где на оси X, Y, и Z отмеряются  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_h$  соответственно. Такое пространство часто называют пространством Хансена. Каждая точка в пространстве характеризуется конкретными значениями HSP как для растворителя, так и для полимера. В пространстве Хансена (рис. 1)  $\delta_H$  равна длине радиус-вектора точки с координатами  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_h$ . Длины радиус-векторов различных соединений могут совпадать, однако растворимости этих соединений отличаются друг от друга. Эксперименты показывают, что такие соединения отличаются разными значениями HSP и, как следствие, у них будут разные величины растворимости. Поставим вопрос, почему  $\delta_H$  не дает достоверное определение растворимости? Причина очевидна - дело в том, что  $\delta_H$  базируется на теплоте испарения, которая у разных по химической структуре растворителей бывает близкой по величине [5, 6, 8, 9]. Каждому полимеру с определенными значениями HSP в пространстве Хансена соответствует некая точка  $O(\delta_d^p, \delta_p^p, \delta_h^p)$ . Сферу, начерченную вокруг данной точки, используя ее как центр сферы с радиусом  $R_0$ , равному радиусу взаимодействия материала мембраны, называют сферой растворимости (рис. 2). Все те растворители, параметры HSP которых соответствуют в пространстве точке, которая находится внутри или на поверхности сферы, растворяют данный полимер. Использование параметров HSP для предсказания растворимости полимеров в разных растворителях, дает достоверные результаты (более 90 %) что, несомненно, упрощает поиск мембранных материалов для применения их в качестве пермеационных мембран для избирательной сорбции с последующим выделением нужного вещества из многокомпонентной смеси [3, 11].

Следует подчеркнуть, что наблюдаются определенные отклонения от ожидаемых результатов, полученных по расчетам параметров HSP, и экспериментальных данных. Например, некоторые растворители могут сорбироваться в активном слое данного полимера, однако не проникать в зону фазы растворения, хотя по значениям параметров HSP они должны хорошо растворяться. Такие отклонения могут быть связаны с размерами молекул растворителя. В случае больших по размеру и сложной пространственной формы молекул, они адсорбируются в активной зоне мембраны, не продвигаясь в ее объем. Проведенные нами эксперименты подтверждают данные предположения. Во время выделения масляной фракции из нефтяных высокомолекулярных соединений с применением полимерных мембран (при температуре 120 °C), было обнаружено, что вещества, содержащиеся в масляной фракции (в диапазоне температур кипения 320 – 400 °C), хорошо адсорбируются в активной зоне в виде дисперсной фазы и находятся в равновесном по-

ложении с дисперсной средой полимера. После вытеснения этих веществ, с помощью хорошо растворяемого пермиата, происходит их десорбция в виде жидких компонентов масла [1, 2].

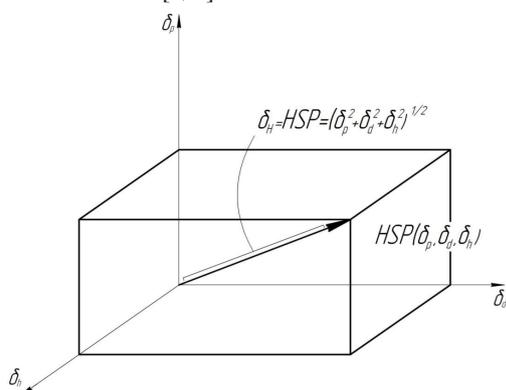


Рис. 1. Параметр растворимости Гильдебранда и его связь с параметрами Хансена

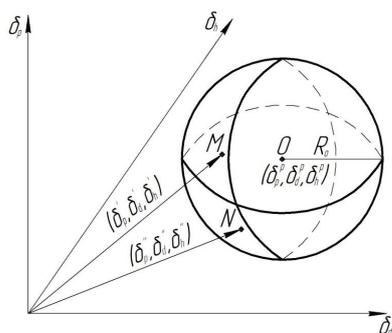


Рис. 2. Сфера растворимости Хансена

### 3. Выводы

Условием начала самопроизвольного процесса растворения или смешения термодинамической системы органическая жидкость-полимер является отрицательное значение свободной энергии данной системы.

Степень растворения растворителя в данном полимере, зависит от величины их термодинамического или химического сродства.

При самопроизвольном растворении  $\Delta G < 0$  и  $\Delta \mu < 0$ , чем больше абсолютное значение этих величин, тем дальше система находится от равновесного состояния и тем больше сродство компонентов системы и выше степень растворимости.

Согласно формуле Гильдебранда  $\Delta H_{CM} = V_{CM}(\delta_p - \delta_n)^2 \cdot v_n v_p$ , растворимость будет происходить при любом соотношении компонентов, если молярная энтальпия смешения  $\Delta H_{CM}$  будет близка к нулю, т.е. когда  $\delta_p \cong \delta_n$   $\Delta H_{CM} \rightarrow 0$  и  $\Delta G < 0$ , и тогда полимер может растворяться в данном растворителе.

Суммарный параметр растворимости или параметр растворимости Гильдебранда, можно представить как сумму трех параметров растворимости, каждый из которых представляет соответствующе типы межмолекулярных взаимодействий. Эти параметры называют параметрами растворимости Хансена или:  $\delta_H^2 = HSP_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ .

Геометрический метод определения растворимости полимеров в жидкостях достоверно описывается в пространстве Хансена, с помощью параметров HSP, которые включают в себе параметр Гильдебранда. Процент точного предсказания растворимости более 90 %.

В следующей части статьи мы рассмотрим процессы деформирования макроструктуры полимера во время растворения, а также эффект набухания.

### Литература

1. Буртная, И. Процес переносу в полімерних мембранах. Частина 1 [Текст] / И. Буртная, Л. Ружинская, О. Гачечиладзе, Н. Шафаренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 1, № 6 (61). – С. 4-6.
2. Буртна, І. Процес переносу в полімерних мембранах. Частина 2 / І. Буртна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2, № 11 (62). – С. 41-44.
3. Hansen, C. M. The universality of the solubility parameter [Текст] / C. M. Hansen // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1969. – № 8(1). – P. 2-11.
4. Hancock, B. C. The use of solubility parameters in pharmaceutical dosage form design [Текст] / B. C. Hancock, P. York and R. C. Rowe // International Journal of Pharmaceutics. – 1997. – № 148 (1). – P. 1-21.
5. Mundal, S. Separation of methanol-benzene and methanol-toluene mixtures by pervaporation [Текст] / S. Mundal and V. G. Pangarka // Journal of Membrane Science. – 2002. – № 201 (1-2). – P. 175-190.
6. Pal, S. M. Acrylonitrile based copolymer membranes for the separation of methanol from a methanol-toluene mixture through pervaporation [Текст] / S. M. Pal and V. G. Pangarkar // Journal of Applied polymer science. – 2005. – № 96 (1). – P. 243-252.
7. Orme, C. J. Pervaporation of water-dye, alcohol-dye and water-alcohol mixtures using a polyphosphazene membrane [Текст] / C. J. Orme, M. K. Harrup, J. D. McCoy // Journal of Membrane Science. – 2002. – № 197 (1-2). – P. 89-101.
8. Hildebrand, J. H. Solubility of nonelectrolytes [Текст] / Hildebrand J. H. and R. L. Scott. - New York : Dover Publication, Inc, 1963.
9. Hansen, C. M. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of c60 fullerene in organic solvents and in polymers [Текст] / C. M. Hansen and A. L. Smith // Carbon. – 2004. – № 42 (8-9). - P. 1591-1597.
10. Yamaguchi, T. Solubility and pervaporation properties of filling polymerized membrane prepared by plasma-graft polymerization for pervaporation of organic-liquid mixtures [Текст] / T. Yamaguchi, S. Nakao and S. Kimura // Ind. Eng. Chem. Res. – 1992. – № 31. – P. 1914-1919.
11. Frank, T. C. Quickly screen solvents for organic solids [Текст] / J. R. Frank, T. C. Downey and S. K. Gupta // Chemical Engineer Progress. – 1999. – № 95. – P. 41-61.