

3. И. С. Брянцева, Н. М. Рукин, В. М. Воронцов, В. С. Хотимский, О. Б. Семенов, С. Г. Дургарьян, Н. С. Наметкин, Высокомолек. соед., А19, 2543, 1977.
 4. F. Bixhe, J. Polymer Sci., 41, 551, 1959.
 5. S. Onogi, J. Polymer Sci., C15, 381, 1966.
 6. C. Thurmond, B. Zimm, J. Polymer Sci., 8, 477, 1952.
 7. J. Manson, L. Cragg, J. Polymer Sci., 33, 193, 1958.
 8. G. Meyerhoff, M. Canto, J. Polymer Sci., 34, 503, 1959.
 9. S. W. Nawkins, H. Smith, J. Polymer Sci., 28, 341, 1958.
 10. D. E. Kline, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., 22, 455, 1956.
 11. Р. Бойтер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 98.
 12. B. Zimm, R. Rilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
 13. А. Д. Денисов, Н. П. Зорин, Ю. Г. Яновский, А. С. Комолов, Б. И. Мажнюк, И. И. Перепечко, Л. И. Ушаков, Э. И. Френкин, Методы и техника экспериментального исследования механических свойств пластмасс, Ростов-на-Дону, 1976, стр. 55.
 14. Н. С. Наметкин, О. Б. Семенов, С. Г. Дургарьян, В. С. Сказка, В. Г. Филиппова, В. Я. Николаев, Высокомолек. соед., А17, 973, 1975.
-

УДК 541.64:532.72

ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАН

**Ямпольский Ю. П., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г.,
Наметкин Н. С.**

Создание полимерных материалов, характеризующихся избирательной проницаемостью, высокопроизводительных мембран на их основе и применение их в процессах разделения, очистки, концентрирования жидких и газовых смесей привлекает большое внимание исследователей [1]. В последние годы для разделения газовых смесей были с успехом применены асимметричные мембранны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) [2, 3]. Одной из важных предпосылок для этого было детальное изучение коэффициентов проницаемости через этот полимер многих газов и определение селективности разделения различных их комбинаций [2]. В настоящей работе изучены проницаемость и диффузия различных углеводородов через сплошные и асимметричные мембранны из ПВТМС.

Проницаемость углеводородов С₁—С₄ исследовали масс-спектрометрическим методом. Масс-спектрометр МИ-1309 регистрировал изменение во времени ионного тока определенного иона в масс-спектре penetранта. Коэффициенты диффузии определяли по методу Дэйнеса-Баррера [1]. Точность измерения коэффициентов проницаемости и диффузии составляла ~10%. Были изучены мембранны из ПВТМС ($M \sim 10^6$), полученного анионной полимеризацией. Мембранны отливали из растворов толуола. Для освобождения от следов растворителя мембранны вакуумировали в течение нескольких недель при 60°. Известно [1], что наличие в полимере остаточного растворителя может оказывать влияние на коэффициенты проницаемости и диффузии, а легкость его удаления различна для мембранны разной толщины. Поэтому был изучен процесс удаления толуола из мембранны толщиной 50–250 мкм. Присутствие растворителя контролировали по полосе поглощения в УФ-области при 268 нм. Было установлено, что мембранны толщиной 150–250 мкм, доведенные в процессе откачки до постоянного веса, все еще содержат некоторое количество растворителя, которое, однако не влияет на проницаемость и диффузию (см. ниже). В то же время мембранны толщиной 50–60 мкм удается полностью освободить от растворителя за несколько суток откачки даже при комнатной температуре. Коэффициенты диффузии и проницаемости углеводородов через ПВТМС были определены при 20±1° и давлениях penetранта в пределах 20–600 тор.

ПВТМС при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии ($T=180^\circ$) [4]. Поскольку полимеры в стеклообразном состоянии могут иметь различного рода дефекты и пористость [5, 6], при диффузии

через такие полимеры нельзя заранее исключить роль молекулярного или вязкостного переноса через капиллярные сквозные поры в мембране. При вязкостном течении газа через сравнительно крупные поры в мембране поток можно представить

$$Q = \frac{\pi R^4}{16\eta d} \bar{p} \Delta p, \quad (1)$$

где R — радиус капилляра, η — коэффициент вязкости, d — толщина мембраны, а \bar{p} и Δp — среднее давление и перепад давления вдоль поры. При молекулярном течении

$$Q = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\pi R^2}{\rho d}} \Delta p, \quad (2)$$

где плотность идеального газа ρ пропорциональна молекулярной массе молекулы пенетранта. Согласно формуле (1), при $\Delta p = p_1 - p_2 \approx p_1$ (случай диффузии в высокий вакуум, что имело место в опытах) коэффициент проницаемости должен возрастать пропорционально давлению диффундирующего газа. Как видно из рис. 1, коэффициент проницаемости P углеводородов не зависит от давления. В соответствии с формулой (2) наблюдаемый коэффициент проницаемости в случае кнудсеновского течения

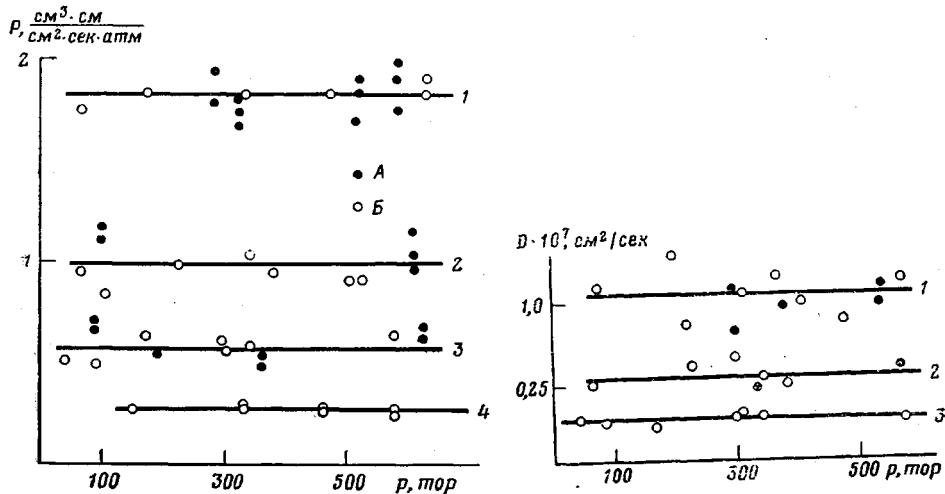


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициентов проницаемости C_2H_2 (1), C_2H_4 (2), C_2H_6 (3) и C_3H_8 (4) от давления. Здесь и на рис. 2 толщина мембранны: А — 150, Б — 60 μm .

Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии CH_4 (1), C_2H_4 (2) и C_2H_6 (3) от давления

должен был бы зависеть от толщины мембранны d , а также возрастать обратно пропорционально $M^{-1/2}$. Из рис. 1 следует, что P не зависит от толщины мембранны. Данные для углеводородов, а также для некоторых газов свидетельствуют об отсутствии корреляции между P и $M^{-1/2}$. Коэффициенты проницаемости газов через ПВТМС представлены ниже.

| Соединение | He | N_2 | O_2 | Ar | CO_2 | O_2 |
|---|--------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $P \cdot 10^7 \frac{см^3 см}{см^2 \cdot сек \cdot атм}$ | 11,1 | 0,62 | 2,9 | 2,2 | 12,7 | 5,6 |
| $M^{-1/2}$ | 0,5 | 0,19 | 0,177 | 0,158 | 0,151 | 0,125 |
| Соединение | CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | C_2H_4 | C_3H_8 | C_2H_2 |
| $P \cdot 10^7 \frac{см^3 см}{см^2 \cdot сек \cdot атм}$ | 1,0 | 0,57 | 0,27 | 0,91 | 1,1 | 1,8 |
| $M^{-1/2}$ | 0,25 | 0,18 | 0,151 | 0,189 | 0,154 | 0,196 |

Таким образом, перенос низкомолекулярных веществ через ПВТМС не связан с молекулярным или вязкостным потоком, и полученные данные свидетельствуют об отсутствии макроскопических пор в структуре мембран из ПВТМС.

Коэффициенты диффузии углеводородов через ПВТМС при различных давлениях представлены на рис. 2. Видно, что D не зависит от давления углеводородов C_1-C_2 . Это означает, что при давлениях меньше атмосферного коэффициент диффузии этих углеводородов в ПВТМС не зависит от концентрации углеводорода, растворенного в ПВТМС. Можно отметить заметное повышение D в ряду этан — этилен — ацетилен, не коррелирующее с газокинетическими сечениями этих молекул, которые в этом ряду снижаются лишь на 15% [7]. Снижение D при переходе от C_2H_2 к C_2H_6 связано с «лобовым» сопротивлением диффузии [1], так как минимальное сечение для C_2H_6 примерно на 1 Å больше, чем для C_2H_2 (оценка по ковалентным радиусам). Дальнейшее снижение D при переходе к C_2H_6 связано с вязкостным сопротивлением, так как в молекуле C_2H_6 возможно вращение вокруг связей C — C.

Коэффициенты диффузии $D \cdot 10^7$, см²сек⁻¹ углеводородов в ПВТМС и других полимерах

| Углеводород | Полимер | | | | Углеводород | Полимер | | | |
|---------------|--------------|-------------|---------------------------------|--------------------------|-------------|--------------|-------------|---------------------------------|---------------------------|
| | НК [8—10] | ПИБ [11] | ПЭ низкой плотности [11, 12] | ПВТМС (данная работа) | | НК [8—10] | ПИБ [11] | ПЭ низкой плотности [11, 12] | ПВТМС (данная работа) |
| CH_4 | 12 | 0,05 | 0,4—1,8 | 1,0 | C_2H_4 | 11 | — | — | 0,27 |
| C_2H_6 | 5 | 0,025 | 0,68 | 0,13 | C_2H_2 | 4,7 | — | — | 0,78 |
| C_3H_8 | 4,2 | 0,017 | 0,26 | 0,001— 0,004* | C_3H_6 | — | — | — | 0,02—0,04 |
| $n-C_4H_{10}$ | 2,4 | 0,012 | — | 0,0006— 0,001* | | | | | |

* Данные кинетики десорбции [14]; диапазон значений D характеризует его концентрационную зависимость при малых давлениях.

Представляет интерес сопоставить коэффициенты диффузии низших углеводородов в ПВТМС и других полимерах. Это сделано в таблице, из которой видно, что коэффициенты диффузии начальных членов гомологических рядов алканов в ПВТМС оказываются в диапазоне коэффициентов диффузии этих углеводородов в полимерах в высокоэластичном состоянии — натурального каучука (НК), полизобутилена (ПИБ). В то же время коэффициенты диффузии в ПВТМС последующих членов ряда (пропана, бутана) на несколько порядков меньше, чем в эластомерах. Резкая зависимость коэффициента диффузии от размера молекулы пенетранта характерна и для других полимеров в стеклообразном состоянии [13]. Значения P для углеводородов в ПВТМС заметно ниже, чем в каучуках (НК [8], полидиметилсилоксан [15]). В то же время проницаемость и диффузия молекул меньших размеров через ПВТМС и каучуки характеризуются сравнимыми значениями P и D . Это можно проиллюстрировать данными для натурального каучука [8, 16].

| Газ | He | H ₂ | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₂ |
|--------------------|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $P_{НК}/P_{ПВТМС}$ | 0,18 | 0,26 | 0,8—2,0 | 0,51 | 0,67 | 3,8 | 17 | 10 | 64 |

Это интересное обстоятельство, по-видимому, может быть связано с различиями механизма диффузии небольших и более крупных молекул через ПВТМС, а также с особенностями структуры ПВТМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
- 2 В. Ф. Густов, Л. Н. Чекалов, О. Г. Талакин, Д. А. Иващенко, С. Г. Дургарьян, Э. Г. Новицкий, Труды I Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей, Москва, 1973, стр. 123.
3. Франц. пат. 2082095, 1971.
4. И. Е. Черняков, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР, 1969.
5. W. R. Vieth, J. A. Eilenberg, J. Appl. Polymer Sci., 16, 945, 1972.
6. С. А. Рейтлингер, М. В. Цилипогтина, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 1495, 1977.
7. А. Г. Жданов, Кандидатская диссертация, Москва, ИВТ АН СССР, 1971.
8. R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
9. G. L. Van Amerongen, J. Polymer Sci., 5, 307, 1950.
10. A. Attkens, R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 51, 116, 1955.
11. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 2, 857, 1960.
12. A. S. Michaels, H. J. Bizzler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
13. P. J. Hsieh, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1743, 1963.
14. Ю. П. Ямпольский, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. В. Волков, Э. Г. Новицкий, Диффузионные явления в полимерах, тезисы докладов III Всесоюзной конференции, Рига, 1977, стр. 207.
15. Б. И. Голиков, А. Е. Чалых, То же, стр. 115.
16. К. Роджерс, Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», 1967.

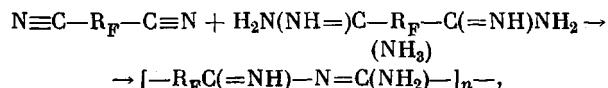
УДК 541.(64+24)

ВЛИЯНИЕ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИПЕРФТОРОКСААЛКИЛЕНИМИДОИЛАМИДИНОВ

Давтян М. М., Машинская С. Г., Круковский С. П.,
Меньшов В. М., Пономаренко В. А.

Одним из характерных свойств гетероцепных полимеров является их способность к обменным реакциям. Гетероцепные полимеры могут подвергаться обменным реакциям при синтезе, переработке, хранении и эксплуатации. Для многих гетероцепных полимеров эти реакции подробно изучены [1–5].

Однако до последнего времени в литературе не было сведений об обменных реакциях гетероцепных фторсодержащих полимеров, в частности полиперфторимидоиламидинов, при умеренных (<100°) температурах*. Полиимидоиламидины образуются в результате полиприсоединения амиака или диамидинов перфторкарбоновых кислот к динитрилам [6]



где R_F – перфторалкилен, перфтороксаалкилен.

Ранее нами было показано, что между имидоиламидинами и амидинами [7], а также между двумя различными имидоиламидинами [8] имеют место обменные реакции

* Выше 100° полиимидоиламидины могут конденсироваться с выделением NH_3 и образованием спиртов полимеров с триазиновыми циклами.