

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1979

УДК 541.64:547.1'128:532.72

**ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНЕ
И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОНИЦАЕМОСТИ**

**Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г.,
Дургарьян С. Г.**

Методом сорбции – десорбции изучена растворимость и диффузия ряда углеводородов и ксенона в поливинилтритметилсилане в области давлений 0–700 тор. Обнаружено, что для углеводородов, начиная с C_3 и выше, в указанном полимере в изученной области наблюдаются отклонения от закона Генри и зависимость коэффициента диффузии D от концентрации c сорбата. Из начальных участков изотерм сорбции и экстраполяцией $D(c)$ к $c=0$ были определены коэффициенты растворимости σ и $D(O)$ изученных газов. Полученные результаты обсуждены с привлечением литературных данных с точки зрения селективности проницаемости F_p . Показано, что селективность по σ одинакова для широкого круга рассмотренных органических полимеров и жидкостей, и специфичность F_p полимера следует связывать с его селективностью по D , которая возрастает с увеличением кинетической жесткости полимера.

Поливинилтритметилсилан (ПВТМС), находящийся в обычных условиях существенно ниже своей T_c (170°C), наряду с хорошей селективностью обладает высокими коэффициентами газопроницаемости, не свойственными большинству стеклообразных полимеров. Это позволило найти ему практическое применение в качестве материала газоразделительных мембран [1]. В данной работе на примере изучения сорбции и диффузии низших углеводородов C_1 – C_5 в ПВТМС была предпринята попытка объяснить природу переноса низкомолекулярных веществ в данном полимере.

ПВТМС, полученный анионной полимеризацией в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, имел следующие молекулярно-массовые характеристики: $M_w=608\,000$, $M_n=416\,000$. Пленки ПВТМС получали их формированием из толуольных растворов полимера различной концентрации на зеркальном стекле. Для измерения коэффициентов диффузии ниже $D=5\cdot10^{-9}\text{ см}^2/\text{сек}$ использовали пленки толщиной 64 мкм, выше – 180 мкм. В работе были применены следующие хроматографически чистые газы: этан, этилен, пропан, пропилен, n -бутан, n -пентан и ксенон. Измерения проводили на вакуумных термостатированных весах Мак-Бена. Схематическое изображение установки представлено на рис. 1. Установка снабжена приспособлением для снятия кинетики набухания. Система регистрации степени набухания аналогична описанной в работе [2]. Чувствительность этого приспособления может варьироваться в широких пределах подаваемым на катушку напряжением, а также числом полимерных пленок в пакете. В работе была использована интегральная методика сорбции. Коэффициенты диффузии пропана и n -бутана при различных концентрациях диффузантов вычисляли из начальных участков кинетических кривых десорбции по формуле

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где M_t и M_∞ – текущее и равновесное количество поглощенного сорбата, l – толщина образца, t – время. Во всех других случаях коэффициенты диффузии вычисля-

ли из кинетических кривых, измеренных в области относительных давлений, для которых выполняется закон Генри, и коэффициент диффузии практически не зависит от концентрации. При этом D рассчитывали по формуле

$$D = \frac{0,04939 \cdot I^2}{t_{1/2}}, \quad (2)$$

где $t_{1/2}$ — время, когда $M_t/M_\infty = 0,5$. Ошибка в определении коэффициента растворимости $\sigma 10\%$, коэффициента диффузии $D - 15\%$.

Были изучены изотермы сорбции ацетилена, этилена, этана, пропана и *n*-бутана в области давлений сорбата 0—700 тор. Соответствующие кривые приведены на рис. 2. Видно, что во всей изученной области давлений

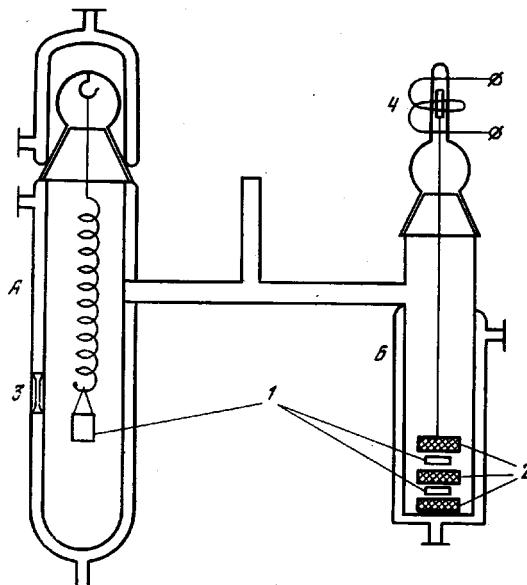


Рис. 1. Принципиальная схема установки:

А — весы Мак-Бена, **Б** — приспособление для измерения кинетики набухания: 1 — пленки полимера, 2 — металлокерамика, 3 — оптическое стекло, 4 — система регистрации степени набухания

для ацетилена, этилена и этана выполняется закон Генри. Изотермы сорбции пропана и *n*-бутана имеют S-образный характер. Область концентраций сорбата, в которой выполняется закон Генри, зависит от его природы и в первом приближении является, видимо, обратной функцией от $T - T_k$, где T — температура опыта, а T_k — температура кипения сорбата при нормальных условиях. Действительно, как видно из рис. 2, для этана отклонения от закона Генри не наблюдаются даже для концентрации $6 \text{ см}^3/\text{см}^3$, а для пропана они начинаются уже с $3 \text{ см}^3/\text{см}^3$. В то же время кинетические исследования десорбции пропана и восстановления размеров образца при различных равновесных давлениях пропана показали, что размеры образца восстанавливаются полностью к моменту, когда в полимере концентрация сорбата составляет $1,5 \text{ см}^3/\text{см}^3$, что с учетом профиля концентрации тоже дает цифру порядка $3 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

По углу наклона начальных линейных участков изотерм сорбции (рис. 2) были определены коэффициенты растворимости газов в ПВТМС. Растворимости пропилена и ксенона определяли в области, где выполняется закон Генри. Соответствующие данные приведены в табл. 1. Там же приведены полученные значения коэффициентов диффузии ацетилена, этилена, этана, пропилена, пропана, *n*-бутана и *n*-пентана в ПВТМС при 20°C . Было обнаружено, что коэффициент диффузии углевородов, начи-

ная с C_3 , зависит от концентрации. Появление концентрационной зависимости D углеводородов сопровождается и появлением набухания полимера в процессе сорбции. Зависимость D пропана и *n*-бутана от концентрации представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, зависимость носит экспоненциальный характер

$$D(c) = D(0) e^{\beta c}, \quad (3)$$

где $D(0)$ — коэффициент диффузии, экстраполированный к нулевой концентрации сорбата; β — постоянная, равная 0,18 и 0,17 для пропана и *n*-бутана соответственно.

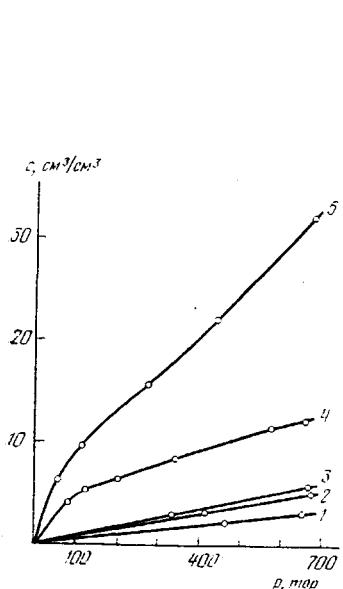


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы сорбции углеводородов в ПВТМС при 20°С: 1 — C_2H_2 ; 2 — C_2H_4 ; 3 — C_2H_6 ; 4 — *n*- C_3H_8 ; 5 — *n*- C_4H_{10}

Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии пропана (1) и *n*-бутана (2) при 20°С

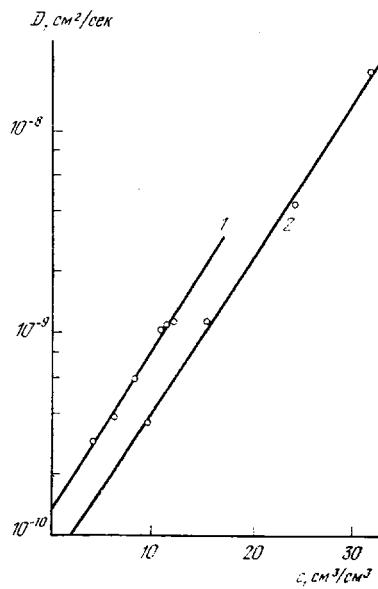


Рис. 3

Из табл. 1 видно, что коэффициент растворимости изученных газов в ПВТМС увеличивается почти на два порядка при переходе от ацетилена к *n*-бутану. Повышение растворимости можно связать с увеличением критической температуры T_{kp} или T_k газа. Более фундаментальным термодинамическим свойством, чем T_{kp} и T_k для оценки склонности газовых молекул к конденсации является силовая постоянная потенциала Леннарда — Джонса ($6-12$) ϵ/k [3]. На рис. 4 приведена зависимость коэффициентов растворимости газов в ПВТМС от ϵ/k . Видно, что все экспериментальные данные колеблются вокруг некоторой средней линии, описываемой уравнением

$$\ln \sigma = 0,024\epsilon/k - 7,36 \quad (4)$$

Ошибка в определении угла наклона $\pm 8\%$. Наклон подобной зависимости, полученной расчетным путем в работе [3], составил 0,026, а угол наклона экспериментальной зависимости $\ln \sigma - \epsilon/k$ для ПВТМС (4) равен 0,021, что находится в хорошем согласии с теоретическим значением.

На рис. 4 представлены также аналогичные корреляции других авторов для различных полимеров, находящихся при температуре опыта как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии, и для органических жидкостей. Видно, что все кривые (включая ПВТМС) статистиче-

Таблица 1

Коэффициенты растворимости при 25° С и коэффициенты диффузии
при 20° С в ПВТМС

Газ	$\varepsilon/k, ^\circ\text{K}$ [4]	$V_{\text{кр}},$ $\text{см}^3/\text{моль}$	$\sigma,$ $\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см рт. ст.}$	$D \cdot 10^9,$ $\text{см}^2/\text{сек}$
C_2H_2	185	113 [6]	0,033	51
C_2H_4	199	124 [5]	0,047	22
Xe	221	—	0,071	—
C_2H_6	243	148 [5]	0,070	8,0
C_3H_6	281 *	184 [6]	0,31	1,6
C_3H_8	284 *	200 [5]	0,40	0,13
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	410	255 [6]	2,72	0,071
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	—	311 [6]	—	0,010

* Вычислено по зависимости $\varepsilon/k = T_{\text{кр}}/1,3.$

ски параллельны. Это свидетельствует о том, что растворение газов в указанных органических средах носит общий характер и, видимо, протекает по одному механизму [3]. Прямая пропорциональная зависимость $\ln \sigma - \varepsilon/k$ для ПВТМС позволяет прогнозировать растворимости в нем неизученных сорбатов с известными газовыми характеристиками.

Кроме того, параллельность прямых рис. 4 позволяет сделать и другой интересный вывод, связанный с селективностью проницаемости.

Если за селективность проницаемости двух газов в данном материале принять величину отношения их коэффициентов проницаемости, то

$$F_p = P_i/P_j \quad (5)$$

или с учетом связи P, D и σ

$$F_p = \sigma_i D_i / \sigma_j D_j, \quad (6)$$

Из последнего равенства следует, что селективность проницаемости складывается из селективности по коэффициентам растворимости $F_o = \sigma_i / \sigma_j$ и селективности по коэффициентам диффузии $F_d = D_i / D_j$. Из данных рис. 4 вытекает, что F_o по газам различных органических полимеров и жидкостей одинакова. Следовательно, различие селективности проницаемости полимеров F_p определяется различием их селективности по диффузии F_d .

Известно, что изменение D связано с размерами диффундирующих молекул [9]. В случае ПВТМС наиболее удачная корреляция наблюдается для зависимости $\lg D - \lg V_{\text{кр}}$, где $V_{\text{кр}}$ — мольный объем диффузанта при $T_{\text{кр}}$. На рис. 5 приведены коэффициенты диффузии различных газов в ПВТМС и литературные данные для гидрированного полибутадиена и ПЭ различной степени кристалличности ($1-\alpha$), где α — объемная доля аморфной фазы [3]. Как видно из рисунка, угол наклона зависимости $\lg D - \lg V_{\text{кр}}$ для всех четырех полимеров разный и, более того, возрастает для полиэтилена с увеличением степени кристалличности. Таким образом, в отличие от F_o селективность по коэффициентам диффузии для всех рассмотренных полимеров различна. Так как σ характеризует равновесное состояние системы полимер — сорбат, а D — скорость его достижения, то различие селективности проницаемости полимеров следует связывать с их кинетическими характеристиками, например кинетической гибкостью макромолекул.

Для сопоставления F_d различных полимеров, на наш взгляд, удобнее воспользоваться зависимостью D предельных углеводородов от их молекулярной массы M , которая имеет вид [9]

$$D = KM^{-b_m}, \quad (7)$$

где K и b_m — постоянные.

Как правило, экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую линию в координатах $\lg D - \lg M$, что позволяет на минимальном количестве диффузантов получать достоверные углы наклонов $-b_m$ (уравнение (7)), которые являются мерой селективности по D .

Такая зависимость для предельных углеводородов C_1-C_5 в ПВТМС приведена на рис. 6. Здесь же изображены аналогичные корреляции, полученные другими авторами для полибутадиена (ПБ) и CCl_4 [11]. Как видно из рисунка, углы наклона $-b_m$ меняются, резко увеличиваясь в ря-

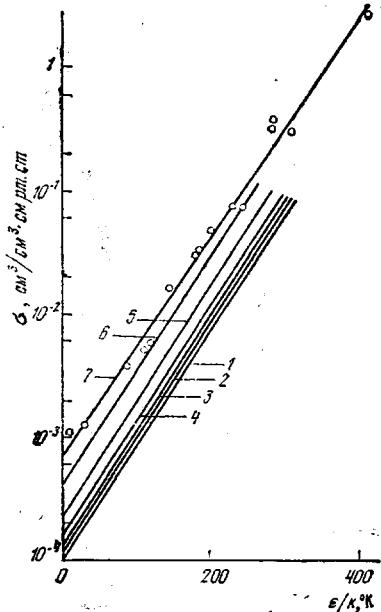


Рис. 4

Рис. 4. Корреляция коэффициентов растворимости:

1 — ПЭ, 2 — ПЭТФ [7], 3 — гидрированный полибутадиен, 4 — НК, 5 — C_6H_6 ; 6 — $n-C_7H_{16}$ [3];
7 — ПВТМС (данные настоящей работы и работы [8])

Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии от критического объема диффузанта:

I — гидрированный полибутадиен ($\alpha=0,71$), II — ПЭ ($\alpha=0,57$), III — ПЭ ($\alpha=0,23$) и IV — ПВТМС
(1 — экспериментальные данные, 2 — из работы [10])

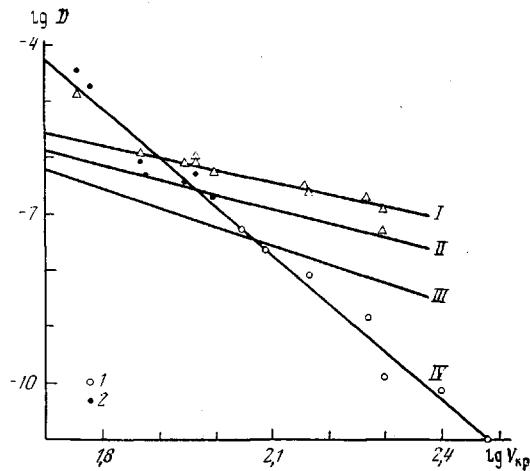


Рис. 5

ду жидкость, каучук, стеклообразный полимер. Это свидетельствует о том, что угол наклона зависимости $\lg D - \lg M$ для различных диффузионных сред зависит именно от их кинетической подвижности и его логично связывать с такой характеристикой, как кинетическая жесткость цепей, которая в свою очередь тесно связана с интенсивностью теплового движения звеньев [12]. Уменьшение теплового движения звеньев с уменьшением температуры приводит к увеличению жесткости полимера. Мерой сравнения жесткости различных полимеров может служить степень удаленности их температурного состояния от соответствующей T_c [13].

Нами были обработаны литературные данные по диффузии предельных углеводородов при различных температурах для десяти полимеров. Полученные при этом углы наклона приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, $-b_m$ меняется в широких пределах от 0,6 для CCl_4 до 6,3 для ПВТМС. На рис. 7 построена зависимость $-b_m$ от кинетической жесткости полимера. Как видно из рисунка, все данные хорошо ложатся на одну линию, плавно возрастающую с увеличением кинетической жесткости полимера и имеющую точку перегиба при переходе из высокоэластического состояния в стеклообразное. Кроме того, кривая стремится к пре-

Таблица 2

Значения $-b_M$ в разных диффузионных средах при различных температурах

Среда *	$T, ^\circ\text{K}$	$T_c, ^\circ\text{K}$	$-b_M$	Литера- тура	Среда *	$T, ^\circ\text{K}$	$T_c, ^\circ\text{K}$	$-b_M$	Литера- тура
CCl ₄	293	--	0,6	[11]	ПП	303	263	2,3	[17]
ПДМС	308	150	1,3	[14]	»	333	263	1,7	[17]
ПЭ	298	150	1,3	[3]	»	353	263	1,4	[17]
НК	298	195	1,3	[3]	ПМП	303	302	3,1	[18]
»	323	195	1,5	[11]	»	333	302	2,5	[18]
ПИБ	323	198	2,2	[11]	»	353	302	2,1	[18]
»	308	198	1,4	[15]	ПК	328	423	5,6	[19]
ПБ	298	208	1,4	[11]	»	393	423	4,0	[19]
ПБ-1	303	249	2,1	[16]	ПЭТФ	328	383	5,5	[19]
»	353	249	1,1	[16]	ПВТМС	293	443	6,3	—
»	333	249	1,5	[16]					

* ПДМС — полидиметилсилоксан, ПБ-1 — полибутен-1, ПК — поликарбонат, ПМП — полипропилен, ПИБ — полиизобутен, ПВТМС — поливинилтетраметилсилоxан.

дельным значениям как в высокоэластичной, так, видимо, и в стеклообразной области. Так как $-b_M$ характеризует селективность полимера по коэффициентам диффузии, то все вышесказанное можно отнести и к F_D .

Ранее многие авторы уже отмечали более резкую зависимость D от размера диффузанта для стеклообразных полимеров по сравнению с эластомерами [19, 20]. Эти наблюдения относились к небольшому числу

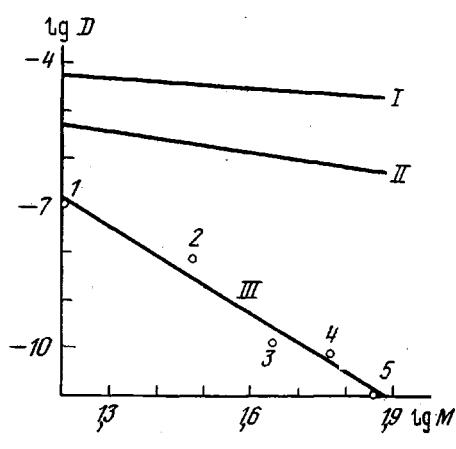


Рис. 6

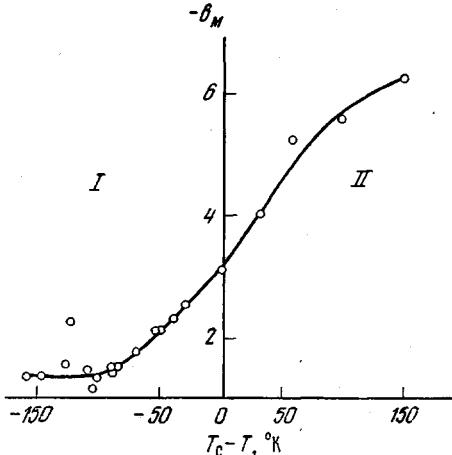


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии предельных углеводородов от молекулярной массы:
I — CCl₄ [11], II — ПБ [11], III — ПВТМС (1 — CH₄, 2 — C₂H₆, 3 — C₃H₈, 4 — n-C₄H₁₀, 5 — n-C₅H₁₂)

Рис. 7. Зависимость $-b_M$ от жесткости полимера: I — высокоэластическое состояние; II — стеклообразное состояние

полимеров и поэтому имели частный характер. Обработка широкого круга литературных, а также собственных данных позволила нам впервые проследить влияние на D размеров диффузанта при переходе от высокоэластического к стеклообразному состоянию. Данные, приведенные в табл. 2 и на рис. 7, свидетельствуют о том, что усиление зависимости D от размера диффузанта при переходе от эластомера к стеклообразному полимеру происходит плавно и в основном, видимо, за счет увеличения кинетической жесткости полимерных цепей. Такое простое выражение

жесткости полимера как степень удаленности от T_c справедливо, строго говоря, только для линейных аморфных полимеров. Как видно из рис. 5, даже увеличение степени кристалличности и сопровождающее его напряжение макроцепей аморфной фазы ведет к заметному увеличению F_p . Еще сложней обстоит вопрос для полимеров, имеющих водородные связи, полярные группы, спивки и т. п.

Пределом, к которому стремится $-b_m$ в высокоэластической области, является F_p органических жидкостей, а в стеклообразной — гипотетическая селективность при отсутствии теплового движения в полимере. Такая селективность определяется величиной свободного объема при абсолютном нуле и приблизительным распределением его элементов по размерам, что описывается существующими теориями свободного объема [21].

Таким образом, специфичность селективности проницаемости рассмотренного широкого круга полимерных материалов определяется диффузионным фактором и зависит от кинетической жесткости полимера.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
7 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Чекалов, О. Г. Талакин, Диффузионные способы газоразделения на полимерных мембранных, ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1978.
2. К. Б. Заборенко, М. Л. Мелихов, В. А. Портяной, Радиохимия, 7, 319, 1965.
3. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
4. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, N. Y., 1954, p. 1110.
5. Д. В. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
6. Р. Рид, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, «Химия», 1971.
7. A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 1, 1963.
8. В. В. Волков, С. Г. Дургарьян, Э. Г. Новицкий, Н. С. Намёткин, Докл. АН СССР, 232, 838, 1977.
9. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
10. В. В. Тепляков, А. Л. Евсеенко, Э. Г. Новицкий, С. Г. Дургарьян, Пласт. массы, 1978, № 5, 49.
11. А. Е. Чалых, Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
12. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 191.
13. Г. Ф. Л. Эллерс, Сб. Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», 1967, стр. 10.
14. В. В. Архангельский, А. Е. Чалых, В. М. Рудой, В. А. Огарев, Высокомолек. соед., B19, 891, 1977.
15. S. Prager, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4072, 1951.
16. H. Tschauder, D. Rudorfer, Mitt. Chem. Forschungsinstit. Wirtsch. Österr., 27, 209, 1973.
17. H. Tschauder, D. Rudorfer, Mitt. Chem. Forschungsinstit. Wirtsch. Österr., 27, 89, 1973.
18. H. Tschauder, D. Pesta, D. Rudorfer, Mitt. Chem. Forschungsinstit. Wirtsch. Österr., 28, 19, 1974.
19. S. P. Chen, Polymer Preprints, 15, 77, 1974.
20. A. Aitken, R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 51, 116, 1955.
21. J. Cranke, G. S. Park, Diffusion in Polymers, N. Y., 1968.

DIFFUSION AND SORPTION OF HYDROCARBONS IN POLYVINYLTRIMETHYLSILANE AND THE SELECTIVITY OF PERMEATION

Volkov V. V., Nametkin N. S., Novitsky E. G., Durgarian S. G.

Summary

Solubility and diffusion of acetylene, ethylene, ethane, propane, propylene, *n*-butane, *n*-pentane and xenon are studied in polyvinyltrimethylsilane in the region of pressures 0–700 torr by the sorption – desorption method. It has been found that for hydrocarbons C_3 and above in the region studied there are deviations from the Henry law and the diffusion coefficient D vs. sorbate concentration c relationship in the polymer under study. By the initial sections of sorption isotherms and by extrapolating $D(c)$ to $c=0$, the coefficients of solubility σ and $D(0)$ of the gases under study are determined. The results obtained are discussed together with literature data from the viewpoints of selectivity of permeation F_p . It is shown that the selectivity by σ is the same for a wide circle of the organic polymers and liquids considered, and the specificity F_p of polymer should be related to its selectivity according to D , which increases by increasing the polymer kinetic rigidity.