

УДК 541.64:547.1'128:532.72

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ  
ГАЗОВ В ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНЕ**

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

Методом сорбции – десорбции изучены температурные зависимости диффузии этилена, этана, пропилена, пропана и растворимости этих газов и ксенона в поливинилтритметилсилане в области выполнения закона Генри и в интервале температур 20–40° С. Найдено, что эти зависимости подчиняются обычным уравнениям аррениусовского типа. Обработка полученных результатов на основе существующих представлений о процессах растворения и диффузии позволила сделать предположение, что в поливинилтритметилсилане имеются микропустоты, средний размер наиболее узких участков которых равен 2 Å.

Исследование сорбции и диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах и значения коэффициентов проницаемости  $P$ , диффузии  $D$  и растворимости  $\sigma$ , определенные при одной (как правило комнатной) температуре, позволяют оценить практическую полезность данного материала для тех или иных целей. Изучение же механизма растворения и переноса невозможно без знания таких важных характеристик этих процессов, как теплота растворения  $\Delta H$ , энергия активации диффузии  $E_D$ , частотный фактор  $D_0$  и т. д. Настоящая работа посвящена изучению температурных зависимостей растворения и диффузии низших углеводородов и ксенона в поливинилтритметилсилане (ПВТМС).

Все измерения проводили на вакуумных термостатированных весах Мак-Бена сорбционно-десорбционным методом. Методики и объекты исследования описаны в работе [1]. Кинетические кривые сорбции и десорбции измеряли в области выполнения закона Генри. Все экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Была изучена диффузия этилена, этана, пропилена, пропана и растворимости этих газов и ксенона в ПВТМС в области температур 20–40° С. Соответствующие данные приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, температурные зависимости  $D$  и  $\sigma$  подчиняются обычным уравнениям аррениусовского типа

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta H/RT} \quad (2)$$

Теплоты растворения изученных газов в ПВТМС приведены в табл. 1; здесь же приведены теплоты растворения других исследованных ранее газов в ПВТМС [2]. Видно, что  $\Delta H$  всех газов имеет отрицательное значение. Известно, что теплота растворения, связанная с переходом моля газа из газовой фазы в его раствор с полимером, включает теплоту конденсации  $\Delta H_{конд}$  и теплоту смешения  $\Delta H_{см}$  [3].

Полученное на основе этих представлений теоретическое выражение зависимости  $\Delta H$  сорбата от его силовой постоянной потенциала Леннарда – Джонса (6–12)  $\epsilon/k$  имеет вид [4]

$$\Delta H = -0,0156 \epsilon/k + 0,59 \chi, \quad (3)$$

где  $\chi$  – постоянная Хаггинса, учитывающая теплоту смешения.

Величина угла наклона зависимости  $\Delta H - \varepsilon/k$  изученных газов для ПВТМС, изображенная на рис. 3, составила 0,0155. Совпадение экспериментального (0,0155) и теоретического (0,0156) наклонов свидетельствует о том, что термодинамическая модель, положенная в основу вывода выражения (3), справедлива для ПВТМС. Исключением из найденных теплот растворения значений  $\Delta H_{\text{конд}}$  газов [5] были получены  $\Delta H_{\text{см}}$  изученных газов в ПВТМС, представленные в табл. 1. Здесь же приведены

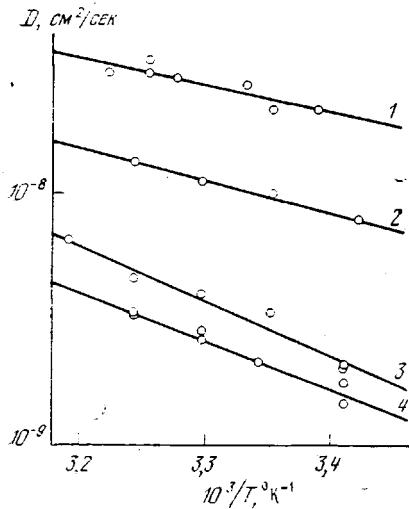


Рис. 1

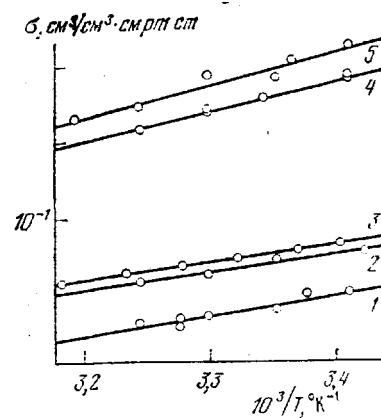


Рис. 2

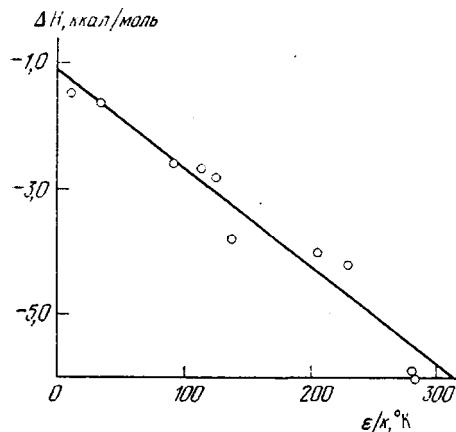


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии  $D$ : 1 –  $C_2H_4$ , 2 –  $C_2H_6$ , 3 –  $C_3H_8$ , 4 –  $C_3H_6$  (3 – значения  $D$  увеличены в 10 раз)

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов растворимости  $\sigma$ : 1 –  $C_2H_4$ , 2 –  $C_2H_6$ , 3 –  $Xe$ , 4 –  $C_3H_6$ , 5 –  $C_3H_8$

Рис. 3. Зависимость теплоты растворения газа от его силовой постоянной потенциала Леннарда – Джонса

оцененные из литературных данных значения  $\Delta H_{\text{см}}$  газов в других полимерах, находящихся при температуре опыта как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии. Как видно из табл. 1,  $\Delta H_{\text{см}}$  в ПВТМС для всех изученных газов имеют отрицательные значения, что характерно для стеклообразного состояния полимеров. В то же время в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, значения  $\Delta H_{\text{см}}$  в основном положительны. Последнее связано с затратой энергии против сил когезии на образование микрополости для размещения молекул сорбата при смешении [5]. Тогда отрицательные значения  $\Delta H_{\text{см}}$  в стеклообразных полимерах, в том числе и в ПВТМС, видимо, свидетельствуют о том, что процесс смешения в них связан с размещением молекул сорбата в уже имеющихся в полимере микропустотах. Характер этих микропустот (сообщающийся или замкнутый) может быть выявлен при изуче-

Таблица 1

Теплоты растворения газов в ПВТМС и теплоты смешения газов  
в различных полимерах \*

Газ	$e/k, ^\circ\text{К}$	ПВТМС		ПВА [6, 7]		ПЭТФ [8]	НК [9]
		$\Delta H$	$\Delta H_{\text{см}}$ ( $T < T_c$ )	$\Delta H_{\text{см}}$ ( $T < T_c$ )	$\Delta H_{\text{см}}$ ( $T > T_c$ )		
He	10	-1,45	-1,36	-0,9	2,2	0,36	1,9**
H <sub>2</sub>	33	-1,66	-1,25	-1,0	2,9	--	1,2**
N <sub>2</sub>	95	-2,62	-1,07	--	--	-4,2	2,0
O <sub>2</sub>	118	-2,69	-0,89	-4,5	0,7	-1,7	0,8
Ar	122	-2,83	-1,08	-2,0	-0,1	-1,85	1,6
CH <sub>4</sub>	148	-3,82	-1,59	--	2,7	-4,27	0,9
CO <sub>2</sub>	189	-4,93	--	--	--	--	--
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	205	-4,02	-0,63	--	--	--	--
Xe	229	-4,20	-0,92	--	--	--	--
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	243	-3,58	-0,11	--	--	--	--
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	281	-5,96	-1,45	--	--	--	1,2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	284	-6,20	-1,58	--	--	--	-1,0

\* Значения  $\Delta H$  и  $\Delta H_{\text{см}}$  (ккал/моль). \*\* По данным работы [10].

Таблица 2

Диффузионные параметры углеводородов в различных полимерах

Углеводород	$d^2, \text{ \AA}^2$	ПВТМС				ПК [13]				ПЭ [9]			
		$D_0 \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{сек}$	$E_D, \text{ ккал}/\text{моль}$	$\lambda, \text{ \AA}$	$\Delta S^\neq$	$a, \text{ \AA}$	$E_D, \text{ ккал}/\text{моль}$	$\lambda, \text{ \AA}$	$\Delta S^\neq$	$E_D, \text{ ккал}/\text{моль}$	$\lambda, \text{ \AA}$	$\Delta S^\neq$	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	17,4	0,88	4,9	8,9	-15,2	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19,7	2,44	6,0	9,5	-13,1	-	12,2	9,5	-2,2	-	-	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	24,9 *	67,4	9,0	11,3	-6,5	2,0	-	-	-	10,7	14,0	7,9	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	26,2	78,8	10,2	12,2	-6,2	2,1	16,4	10,3	4,3	12,2	15,2	12,2	-

\* Вычислено по формуле  $d = 0,1866 V_{\text{кр}}^{1/3} Z_{\text{кр}}^{-2/3}$  [12].

нии процесса диффузии низкомолекулярных веществ через полимерную матрицу.

В табл. 2 представлены значения  $D_0$  и  $E_D$  изученных газов в ПВТМС; здесь же приведены литературные данные по  $E_D$  для 100% аморфных поликарбоната (ПК) и ПЭ. Как видно из табл. 2,  $D_0$  и  $E_D$  газов в ПВТМС имеют низкие значения и возрастают с увеличением размера диффузанта.

Полученные экспериментальные данные были обработаны в рамках модели Мирса [6] и теории активированной диффузии Эйринга [14], что позволило получить значения величины среднего единичного диффузационного скачка  $\lambda$  и энтропии активации диффузии  $\Delta S^\neq$  газов в ПВТМС. Необходимое для этого значения плотности энергии когезии  $e_{\text{ког}}$  ПВТМС было оценено по величинам его характеристической вязкости в различных растворителях [15] и составило 67 ккал/см<sup>3</sup>. Соответствующие значения  $\lambda$  и  $\Delta S^\neq$  представлены в табл. 2, где также приведены литературные данные для ПК и ПЭ.

Известно, что энтропия активации диффузии характеризует зону активации. Чем выше  $\Delta S^\neq$ , тем больше зона активации и тем большие возмущения молекула диффузанта вносит в диффузционную среду. Как видно из табл. 2, в ПВТМС и в других приведенных полимерах  $\Delta S^\neq$  имеет тенденцию к увеличению с возрастанием размера диффузанта. Кроме того, для одного и того же диффузанта  $\Delta S^\neq$  возрастает в ряду ПВТМС, ПК, ПЭ. Таким образом, вне зависимости от значений энергии активации

диффузии, возмущения, вносимые сравнительно небольшими по размерам диффузантами в полимерную матрицу, меньше для стеклообразных полимеров, нежели для высокоэластических. Это позволило предположить, что микропустоты в стеклообразных полимерах и в ПВТМС, в частности, носят сообщающийся характер и, таким образом, в них имеются готовые пути диффузии с каким-то средним диаметром  $a$ .

Применение модели Мирса для стеклообразных полимеров, строго говоря, не совсем справедливо, так как эта модель создана для жидкокристаллического состояния. Тем не менее многие авторы [6, 7, 13] использовали ее для полимеров, находящихся и в стеклообразном состоянии, а полученные при этом формальные значения  $\lambda$  и  $\Delta S^*$  позволяют проводить сравнение и интерпретацию экспериментальных результатов.

В энергию активации диффузии низкомолекулярных веществ в полимере следует включать не только образование микрополости против сил когезии полимера, но и одновременное сжатие окружающих полимерных цепей. Первый процесс характеризуется величиной  $e_{\text{ког}}$ , второй — сжимаемостью полимера  $\chi$ . Сравнение с этих позиций диффузии в ПВТМС и 100% аморфном ПЭ позволило оценить величину  $a$  в ПВТМС.

Действительно, плотность энергии когезии и сжимаемость ПЭ равны соответственно 65 кал/см<sup>3</sup> и  $5,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/дин [11]. Сжимаемость ПВТМС, оцененная по  $e_{\text{ког}}$  (67 кал/см<sup>3</sup>), равна  $4,4 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/дин. Видно, что и  $e_{\text{ког}}$ , и  $\chi$  этих полимеров практически совпадают, но наличие сообщающихся микропустот в ПВТМС приводит к тому, что  $E_D$  в нем ниже, чем в ПЭ (табл. 2), так как при движении диффузанта диаметром  $d$  в ПВТМС в отличие от ПЭ необходимо раздвижение макроцепей всего лишь на расстояние  $d-a$ , что при прочих равных условиях требует меньших энергетических затрат. Тогда величину  $a$  можно оценить из соотношения

$$\frac{E_D(\text{ПВТМС})}{E_D(\text{ПЭ})} = \frac{d^2 - a^2}{d^2} \quad (4)$$

Соответствующие значения приведены в табл. 2. Следует отметить, что полученное таким образом значение  $a$  — это средний размер наиболее узких участков диффузионных путей, определяющих величину  $E_D$ . Влияние сообщающихся микропустот в ПВТМС среднего диаметра 2 Å на различие  $E_D$  в ПВТМС и ПЭ, естественно, сильнее оказывается на малых молекулах. Так, для кислорода, аргона и азота отношение  $E_D$  (ПВТМС) [16] к  $E_D$  (ПЭ) [9] составляет 0,50, 0,48 и 0,52 соответственно, в то время как для больших молекул (например, пропана) энергии активации диффузии в обоих полимерах очень близки.

Наличие сообщающихся микропустот и распределение их по размерам и определяет, по-видимому, селективность проницаемости газовых молекул в ПВТМС.

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

Поступила в редакцию  
7 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Волков, Э. Г. Новицкий, С. Г. Дургарьян, Н. С. Наметкин, Высокомолек. соед., А21, 92, 1979.
2. В. В. Волков, С. Г. Дургарьян, Э. Г. Новицкий, Н. С. Наметкин, Докл. АН СССР, 232, 838, 1977.
3. G. Gee, Quart. Rev. Chem. Soc., 1, 265, 1947.
4. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
5. W. H. Burgess, H. B. Hopfenberg, V. T. Stannet, J. Macromolec. Sci., B5, 23, 1971.
6. P. Mearns, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3415, 1954.
7. P. Mearns, Trans. Faraday Soc., 53, 101, 1957.
8. A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 1, 1963.
9. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 413, 1961.
10. G. J. Amerongen, J. Polymer Sci., 5, 307, 1950.

11. *Д. В. Ван Кревелен*, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
  12. *P. Рид, Т. Шервуд*, Свойства газов и жидкостей, «Химия», 1971.
  13. *S. P. Chen*, Polymer Preprints, 15, 77, 1974.
  14. *C. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйриг*, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
  15. *Ф. Ф. Ходжеванов*, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР, 1970.
  16. *А. Л. Ессеенко*, Сб. Новые аспекты нефтехимического синтеза, ИНХС АН СССР, 1978, стр. 121.
- 

## THE TEMPERATURE RELATIONSHIP OF SORPTION AND DIFFUSION OF GASES IN POLYVINYLTRIMETHYLSILANE

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

### Summary

Temperature relationships of the diffusion of ethylene, ethane, propylene, propane and solubility of these gases and xenon in polyvinyltrimethylsilane are studied in the region where the Henry law is fulfilled and in the temperature range of 20–40° by the sorption-desorption method. It has been found that these relationships undergo the conventional equations of the Arrhenius type. The treatment of the results obtained on the basis of the present views about the solubility and diffusion processes makes it possible to suppose that there are micropores in polyvinyltrimethylsilane, the average dimension of the most narrow sections of which is equal to ~2 Å.

---