

УДК 541.64:532

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Волков В. В., Дургарьян С. Г.

Установлен характер взаимосвязи трех чрезвычайно важных с позиций газопроницаемости полимеров параметров — селективности газопроницаемости F_p , доли свободного объема Ψ , принимающей участие в переносе газовых молекул, и кинетической жесткости полимерной матрицы, выраженной через температуру стеклования T_c полимера. Показано, что зависимость Ψ от T_c имеет минимум при переходе от высокоэластических полимеров к стеклообразным, поэтому одной и той же величине Ψ могут соответствовать два полимера, находящихся в различных физических состояниях (высокоэластическом и стеклообразном), и, следовательно, имеющих разную кинетическую жесткость и величину F_p . Сделано заключение о перспективности использования в качестве материалов газоразделительных мембран полимеров с высокими T_c .

При проникновении смеси простых или неконденсирующихся газов (т. е. газов, находящихся в обычных условиях ниже своих критических температур) и при умеренных давлениях не наблюдается какого-либо взаимного влияния газов на величину их потоков через мембрану, а также заметного изменения при этом свойств самой мембранны [1, 2]. Стационарный поток какого-либо из компонентов газовой смеси через мембрану в этом случае выражается формулой

$$Q = P \frac{\Delta p}{l} st, \quad (1)$$

где Q — количество вещества, прошедшее через мембрану толщиной l и площадью s за время t при перепаде парциальных давлений данного компонента по обе стороны мембранны Δp ; P — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом проницаемости.

Отношение потоков какой-либо пары газов при условии равенства перепада парциальных давлений называется коэффициентом селективности или просто селективностью F_p мембранны для компонентов i и j и равняется отношению их коэффициентов газопроницаемости

$$F_p = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

Так как растворимость газов в полимерах подчиняется закону Генри, а диффузия — законам Фика с постоянным коэффициентом диффузии, то нетрудно показать [3], что

$$P = \sigma D, \quad (3)$$

где σ — коэффициент растворимости, D — коэффициент диффузии.

Подставляя выражение (3) в выражение (2), окончательно получаем

$$F_p = \frac{\sigma_i D_i}{\sigma_j D_j} = F_{\sigma} F_D \quad (4)$$

Отсюда следует, что селективность проницаемости определяется как соотношением коэффициентов растворимости (селективностью по коэффициентам растворимости F_{σ}), так и соотношением коэффициентов диффузии (селективностью по коэффициентам диффузии F_D). Так как коэффициент растворимости является термодинамическим свойством системы пенетрант — полимер, а коэффициент диффузии — молекулярно-кинетическим

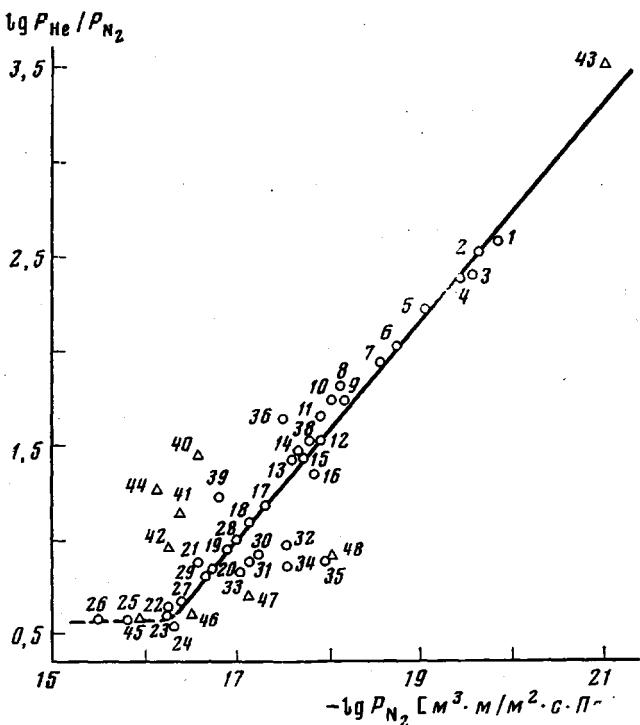


Рис. 1. Зависимость $\lg P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}$ от $\lg P_{\text{N}_2}$, [м³·м/м²·с·Па]: 1 – полихлорвинилиден; 2, 4 – ПЭТФ; 3 – ПВФ; 5 – ПВХ; 6 – полимиид; 7 – полихлорвинилиден (пластифицированный); 8 – нитроцеллюлоза; 9 – ПП; 10 – фторопласт-26; 11 – сополимер изопрена (74%) и акрилонитрила (26%); 12, 18, 20 – сополимеры бутадиена и акрилонитрила разного состава; 13 – полиарилат Д-4П; 14 – поликарбонат; 15 – ПИБ; 16 – бутилкаучук; 17 – сополимер винилхлорида с винилацетатом; 19 – ацетобутиратцеллюлоза; 21 – полиэтиленвинацетат; 22 – полибутиадиен; 23 – СКИ-3; 24 – НК; 25 – нитрилсиликоновый каучук; 26 – фенилсиликоновый каучук; 27 – СКС-30; 28 – СКМС-50; 29 – СКМС-30; 30, 31, 34, 35 – ПЭ; 31 – ПЭ с содержанием 5% сажи; 32 – сополимер этилена (90%) и ПП (10%); 33 – сополимер этилена (96,5%) и винил-апетата (3,5%); 36 – ТАЦ; 38 – ацетилцеллюлоза; 39 – ПС (данные для точек 1–39 взяты из работы [5]); 40 – ПОФ [6]; 41, 42 – ПМП [6, 7]; 43 – ПАН [8]; 44 – ПВТМС [9]; 45 – ПЭ ($\chi=0$) [11]; 46 – гидрированный ПБ ($\chi=0,29$) [11]; 47, 48 – ПЭ ($\chi=0,43$ и 0,77 соответственно) [11]

свойством той же системы, то при анализе природы селективности следует рассматривать их независимо друг от друга.

Рассмотренный подход и предложенные критерии количественной оценки величин F_a и F_b позволили установить [4], что, хотя селективность по коэффициентам растворимости вносит существенный вклад в результирующее значение селективности проницаемости, величина этого вклада одинакова для широкого круга органических полимеров (находящихся в обычных условиях как в высокогазоэластичном, так и в стеклообразном состоянии) и жидкостей. Различие селективности проницаемости разных полимеров определяется различием их селективности по коэффициентам диффузии, которая в свою очередь возрастает по S-образной кривой при переходе от высокогазоэластичных к стеклообразным полимерам по мере увеличения кинетической жесткости их цепей.

Ранее Капания с сотр. [5] нашли характер зависимости селективности газопроницаемости от величины азотопроницаемости полимера, которая, вполне естественно, отражает долю свободного объема полимера, принимающую участие в переносе газовых молекул. Селективность газопроницаемости при этом характеризовалась отношением коэффициентов проницаемости Не и N₂. Была построена зависимость $\lg P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}$ от $\lg P_{\text{N}_2}$, которая, как видно из рис. 1, имеет линейный характер. Найденная зависимость справедлива, по мнению авторов работы [5], в первую очередь для линейных аморфных полимеров. Исключение составляют кристаллические по-

лимеры (например, ПЭ), имеющие меньшую азотопроницаемость по сравнению с наблюданной селективностью, и «пористые» полимеры (ПС, триацетилцеллюлоза (ТАЦ)), характеризующиеся большей азотопроницаемостью.

Включение в рассмотрение последних данных по проницаемости стеклообразных полимеров [6–9] и данных Майклса и Бикслера [10, 11] по проницаемости ПЭ различной степени кристалличности χ (на рис. 1 изображены треугольными значками) в принципе подтверждает найденную в работе [5] закономерность. Тем не менее обращает на себя внимание тот факт, что для некоторых стеклообразных полимеров (например, поливинилтриметилсилана (ПВТМС), поли-2,6-диметилоксифенилена (ПОФ)) наблюдаются существенно более высокие (5–7 раз) по сравнению с найденной зависимостью селективности пары Не – N₂. Кроме того, видно, что увеличение степени кристалличности ПЭ приводит не только к снижению его азотопроницаемости, но и к увеличению селективности газопроницаемости. Все эти факты требовали, на наш взгляд, дальнейшего развития представлений о природе селективности газопроницаемости. Кроме того, особый интерес представляло нахождение зависимости величины свободного объема полимера от его кинетической жесткости, что при наличии характера зависимости селективности проницаемости от свободного объема полимера [5] и от его кинетической жесткости [4] позволило бы установить взаимосвязь этих трех чрезвычайно важных с позиций газопроницаемости характеристик полимерных веществ.

В работе [12] эмпирическим путем была установлена связь энергии активации диффузии газовых молекул, нормированной по квадрату их диаметра E_D/d^2 , с долей свободного объема полимера. Однако оказалось, что характер этой зависимости может меняться на обратный в зависимости от способа вычисления доли свободного объема, т. е. от количественного выражения ее величины. Нас интересует только та доля свободного объема, которая принимает участие в переносе именно газовых молекул, и связь ее с E_D/d^2 (потому что, как будет показано ниже, характер зависимости E_D/d^2 от кинетической жесткости полимера может быть найден сравнительно легко). Поэтому возникла необходимость нахождения связи E_D/d^2 с долей свободного объема диффузионной среды по возможности в самом общем виде.

Известно [3], что

$$D = RTA \exp\left(-\frac{B}{\psi}\right), \quad (5)$$

где ψ – доля свободного объема диффузионной среды, B – минимальный размер «дырки», необходимый для перемещения диффундирующей молекулы, A – постоянная, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Логарифмируя выражение (5), получаем

$$\lg D = -\frac{B}{2,3} \cdot \frac{1}{\psi} + \lg RTA \quad (6)$$

Для случая диффузии данной газовой молекулы при постоянной температуре в различных диффузионных средах имеем выражение вида

$$\lg D = -a \frac{1}{\psi} + c, \quad (7)$$

где a и c – постоянные.

С другой стороны, Ван-Кревеленом [13] получено следующее эмпирическое выражение для логарифма коэффициента диффузии газовых молекул:

$$\lg D = -\frac{E_D}{2,3R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) - 4,0, \quad (8)$$

где θ равно 435 и 545 К для эластомеров и стеклообразных полимеров соответственно.

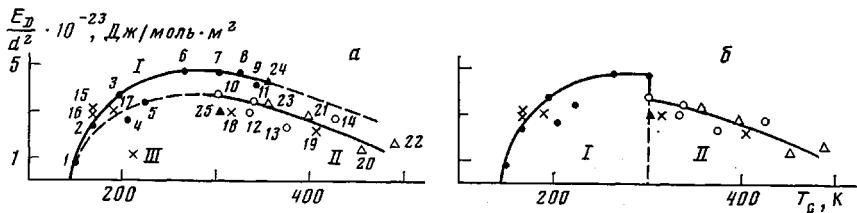


Рис. 2. Соотношение между энергией активации диффузии, размером диффундирующих газовых молекул и температурой стеклования полимера для высокоэластического и стеклообразного состояния полимеров (a) и для того состояния полимера, в котором он находится при 303 К (б): I – высокоэластическое состояние; II – стеклообразное состояние; III – частично-кристаллические полимеры; 1 – силиконовый каучук; 2 – ПБ; 3 – бутиловый каучук; 4 – полизопрен; 5 – неопрен; 6 – ПП атактический; 7 – ПВА каучукообразный; 8 – ПВХ/ацетат каучукообразный; 9 – ПЭТФ каучукообразный; 10 – ПВА; 11 – ПЭТФ; 12 – полиэтилметакрилат; 13 – ПС; 14 – поликарбонат; 15, 16 – ПЭ плотностью 0,91 и 0,96 г/см³ соответственно; 17 – ПОМ; 18 – полигиантифортхорхэтилен; 19 – ПТФЭ; 20 – ПВТМС; 21 – поливинилдиметилпропилсилен; 22 – ПОФ; 23 – ПАН высокоэластический; 24 – ПАН высокоэластический; 25 – ПМП

В обычных условиях (при комнатной температуре) выражение в скобках в обоих случаях положительно, и мы имеем как для стеклообразных, так и для высокоэластических полимеров уравнение вида

$$\lg D = -bE_D + c', \quad (9)$$

где b и c' – постоянные.

Сравнивая уравнения (9) и (7), получаем

$$-bE_D + c' = -a \frac{1}{\psi} + c \quad (10)$$

Откуда окончательно получаем следующее соотношение:

$$E_D \sim \frac{1}{\psi} \quad (11)$$

Чем больше доля свободного объема диффузионной среды, тем меньше энергия активации диффузии данной газовой молекулы, и наоборот, чем меньше доля свободного объема диффузионной среды, тем больше энергия активации диффузии. Найденное соотношение должно быть справедливо и для E_D/d^2 .

Характер зависимости E_D/d^2 от кинетической жесткости полимерной матрицы может быть найден из эмпирических кривых зависимости E_D/d^2 от температуры стеклования T_c полимера, построенных Ван-Кревеленом [13] для высокоэластического и стеклообразного состояния полимеров и приведенных на рис. 2, а. Известно [14], что T_c может служить показателем кинетической жесткости полимерных цепей. Действительно, чем выше T_c какого-либо полимера, тем меньше при данной выбранной (например, комнатной) температуре тепловое движение отдельных фрагментов его цепей и, следовательно, выше кинетическая жесткость полимера, и наоборот, с уменьшением T_c полимера снижается кинетическая жесткость его цепей. Эта зависимость справедлива, строго говоря, для аморфных линейных неполярных полимеров.

На рис. 2, а изображены также (треугольниками) опубликованные в последние годы данные для таких интересных с позиций газоразделения стеклообразных полимеров, как ПАН [8], ПВТМС [15, 16], ПОФ [17], поли-4-метилпентен-1 (ПМП) [6, 18]. В этот рисунок также включены данные для поливинилдиметилпропилсилина ($T_c=393$ К), полученные нами из величины энергии активации диффузии аргона ($E_D=32,22$ кДж/моль), определенной по хроматографической методике в дифференциальном режиме в области температур 290–360 К. Видно, что все эти данные хорошо ложатся на соответствующие кривые. Исключение составляет

только ПМП, величина E_D/d^2 которого лежит существенно ниже ветви высокомодулем состояния.

Найденная Ван-Кревеленом закономерность [13] еще раз наглядно подтвердила правило, что энергия активации диффузии в стеклообразном состоянии ниже, чем в высокомодулем. Не менее интересно, на наш взгляд, рассмотреть ход зависимости E_D/d^2 от T_c для того состояния полимера, в котором он находится в обычных условиях (скажем, при температуре, близкой к комнатной). В качестве точки отсчета удобно выбрать T_c ПВА (303 К). Тогда все полимеры, имеющие T_c ниже 303 К, будут находиться в высокомодулем состоянии, а полимеры, имеющие T_c выше этой температуры, будут находиться в стеклообразном состоянии.

На рис. 2, б приведена такая зависимость. При этом точки 8, 9 и 24 на рисунке отсутствуют, так как соответствующие им полимеры при температуре 303 К находятся в стеклообразном состоянии. Видно, что зависимость E_D/d^2 от T_c в этом случае представляет собой непрерывную кривую, вогнутую к оси абсцисс и с максимумом в области T_c ПВА; другими словами, по мере уменьшения кинетической жесткости в высокомодулем области и увеличения ее в стеклообразной величина отношения E_D/d^2 уменьшается.

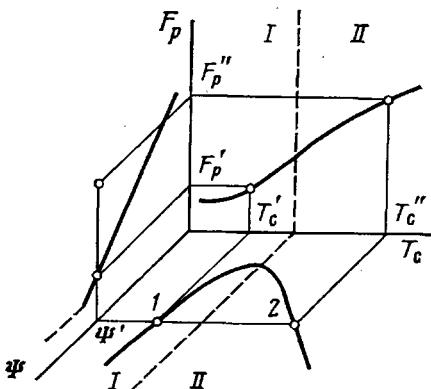
Рис. 3. Соотношение между селективностью проницаемости, долей свободного объема и температурой стеклования полимера: I – высокомодулем, II – стеклообразное состояние

Отсутствие разрыва кривой в точке T_c ПВА объясняется тем, что переход из высокомодулем состояния в стеклообразное и наоборот происходит не скачкообразно, а плавно в некоторой области температур (10–20°), средняя точка которой называется температурой стеклования полимера. Поэтому любая характеристика полимера и, в частности E_D низкомолекулярных веществ, проходит в этой области через все промежуточные между обоими состояниями значения.

Так как, согласно формуле (11), величина E_D связана обратной зависимостью с ψ , зависимость доли свободного объема от T_c полимера должна в свою очередь изображаться некой кривой с минимумом в области перехода от высокомодулем полимеров к стеклообразным. Такой экстремальный характер зависимости величины ψ от T_c при переходе от высокомодулем полимеров к стеклообразным связан, по-видимому, с появлением вклада неравновесного свободного объема в общую величину ψ стеклообразных полимеров [19] и с возрастанием его величины по мере увеличения T_c полимера. Так как T_c полимера, как было сказано выше, может служить показателем кинетической жесткости полимера, то такой же кривой с минимумом должна описываться в общем случае и зависимость величины доли свободного объема полимера от кинетической жесткости его цепей.

На рис. 3 графически представлена взаимосвязь селективности проницаемости F_p , доли свободного объема ψ и кинетической жесткости полимера, выраженной через T_c . Видно, что одной и той же доле свободного объема полимера ψ' , принимающей участие в переносе газовых молекул, могут соответствовать два полимера 1 и 2 с различной кинетической жесткостью цепей $T_c' < T_c''$, которым в свою очередь соответствует различная селективность проницаемости $F_p' < F_p''$. В координатах $F_p - \psi$ это выразится в том, что оба полимера, обладая одинаковой долей свободного объема и находясь на одной вертикальной прямой, могут оказаться существенно различными по величине селективности проницаемости.

Именно этим фактом объясняется, на наш взгляд, появление на рис. 1 слева от найденной авторами работы [5] зависимости селективности про-



ницаемости от величины свободного объема полимера ряда таких стеклообразных жесткоцепных полимеров, как ПВТМС, ПОФ, ТАЦ и др. Причем, согласно рис. 3, эти отклонения должны быть наиболее существенны для неполярных полимеров с высокими T_c . Последнее заключение наводит на следующий важный в практическом отношении вывод, что стеклообразные полимеры с высокими T_c являются весьма перспективными с позиций газопроницаемости материалами.

Действительно, как видно из рис. 1, такие стеклообразные полимеры, как ПВТМС ($T_c=443$ К), ПОФ ($T_c=490$ К), обладая высокими абсолютными значениями коэффициентов газопереноса, характерными для наиболее проницаемых высокоэластических полимеров, в то же время проявляют существенно более высокие селективности газопроницаемости.

В некотором роде исключением, на первый взгляд, представляется ПМП. Как видно из рис. 1, этот полимер проявляет отклонения, характерные, как было показано выше, для жесткоцепных полимеров, хотя имеет при этом сравнительно низкую температуру стеклования ($T_c=302$ К). Однако известно, что ПМП является частично-кристаллическим полимером и при этом единственным из 39 рассмотренных Вундерлихом [20] полимеров различных классов, уменьшающим в результате кристаллизации свою плотность при комнатной температуре, и без того одну из самых низких среди известных полимеров. Именно этим уникальным фактом, по-видимому, объясняются наблюдаемые для ПМП неожиданные, на первый взгляд, величины коэффициентов переноса и селективностей газопроницаемости, а также энергий активации диффузии газовых молекул (рис. 2).

Увеличение селективности проницаемости ПЭ с возрастанием его степени кристалличности (рис. 1) может быть, на наш взгляд, объяснено изменением кинетической жесткости полимера в результате кристаллизации. Известно [1], что закристаллизованный полимер приобретает значительно большую жесткость, чем жесткость того же полимера в аморфном состоянии. При высоких степенях кристалличности возрастает доля макромолекул, принадлежащих более чем одной кристаллической области. Такие молекулы обладают обедненным набором конформаций и увеличение их доли в полимере ведет к возрастанию кинетической жесткости межкристаллических областей и всего полимера в целом. Так как в частично-кристаллических полимерах диффузия протекает по межкристаллическим областям, увеличение их кинетической жесткости должно приводить, согласно рис. 3, к возрастанию селективности проницаемости полимера. Отсюда следует, что увеличение степени кристалличности полимера должно приводить не только к снижению его коэффициентов проницаемости, но и к одновременному возрастанию селективности газопроницаемости, что и наблюдается на практике в случае ПЭ (рис. 1).

Таким образом, проведенный анализ позволил установить, что зависимость величины доли свободного объема полимера, принимающей участие в переносе газовых молекул, от кинетической жесткости полимера носит экстремальный характер и имеет минимум при переходе от высокоэластических полимеров к стеклообразным. Другими словами, одной и той же доле свободного объема могут соответствовать два полимера, находящиеся в различных физических состояниях (высокоэластическом и стеклообразном) и, следовательно, имеющие разную кинетическую жесткость цепей. Это приводит к тому, что при одинаковых величинах констант газопереноса стеклообразный полимер должен иметь большую величину селективности газопроницаемости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer J. A., Rogers C. E., Stanpett V., Szwarc M. Tappi, 1957, v. 40, № 4, p. 142.
2. Стерн С. А. В кн.: Технологические процессы с применением мембран/Под ред. Лэйси Р. Е. и Лоэба С. М.: Мир, 1976, с. 303.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 272.
4. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920.

5. Кананин В. В., Чалых А. Е., Рейтлингер С. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 1, с. 147.
6. Yasuda H., Rosengren K. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 11, p. 2839.
7. Кананин В. В., Рейтлингер С. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 770.
8. Allen S. M., Fujii M., Stannett V., Hopfenberg H. B., Williams J. L. J. Membr. Sci., 1977, v. 2, № 2, p. 153.
9. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Ноевичкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Пласт. массы, 1978, № 5, с. 49.
10. Michaels A. S., Bixler H. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 393.
11. Michaels A. S., Bixler H. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 413.
12. Aharoni S. M. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 1, p. 223.
13. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 416.
14. Эллерс Г. Ф. Л. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс/Под ред. Бэра Э. М.: Химия, 1967, с. 7.
15. Евсеенко А. Л. В кн.: Новые аспекты нефтехимического синтеза/Под ред. Наметкина Н. С. и Розовского А. Я. М.: ИНХС АН СССР, 1978, с. 121.
16. Волков В. В., Наметкин Н. С., Ноевичкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 927.
17. Stallings R. L., Hopfenberg H. B., Stannett V. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 41, p. 23.
18. Tschamler H., Pesta D., Rudorfer D. Mitt. Chem. Forsch Wirt. Öester Öester Kunststofflin, 1974, v. 28, № 1, p. 19.
19. Чалых А. Е., Ненахов С. А., Салманов В. А., Михайлова С. С., Толстая С. Н., Ходан А. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1488.
20. Бундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, с. 624.

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

Поступила в редакцию
15.VII.1981

SELECTIVITY OF GAS PERMEABILITY OF POLYMERS

Volkov V. V., Durgar'yan S. G.

Summary

The character of the intercalation of three very important from the viewpoint of gas permeability of polymers parameters: selectivity of gas permeability F_P , fraction of the free volume ψ participating in the gas molecules transfer and kinetic rigidity of the polymer matrix expressed in terms of the glass transition temperature T_g has been established. The dependence of ψ on T_g is shown to have the minimum at the transition from rubber-like to glassy state. Therefore two polymers being in different physical states — rubber-like and glassy — and having different kinetic rigidity and F_P value can have the same ψ value. The advantage of the usage of polymers with high T_g for permselective membranes is concluded.