

УДК 541.64:539.217

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ
ПОЛИМЕРОВ**

Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.

Проведена статистическая обработка массива опубликованных данных по коэффициентам диффузии, растворимости и проницаемости инертных и ряда многоатомных газов в полимерах различных классов при повышенных температурах. Найдены корреляционные зависимости, связывающие температурные параметры газопроницаемости полимеров с размерами газовых молекул и их силовыми постоянными потенциала Леннарда – Джонса. Показана возможность расчета энергий активации проницаемости, диффузии и теплоты растворения газов в полимерах.

Развитие процессов газоразделения с применением полимерных мембран предполагает практическое использование широкого температурного диапазона работы мембранных аппаратов, что часто требует постановки множества экспериментов для определения проницаемости всех компонентов газовой смеси при повышенных и пониженных температурах. При этом селективный газоперенос определяется такими температурными параметрами, как энергия активации проницаемости E_P (ккал/моль), энергия активации диффузии E_D (ккал/моль) и теплота растворения газов ΔH_σ (ккал/моль) в полимерах.

Известно, что температурные параметры газопроницаемости связаны простым соотношением $E_P = E_D + \Delta H_\sigma$ и в отсутствие структурных превращений в полимере коэффициент газопроницаемости P экспоненциально увеличивается с температурой [1]

$$P = D\sigma = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_\sigma}{RT}\right) \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии газа ($\text{см}^2/\text{с}$); σ – коэффициент растворимости газа ($\text{см}^3 \text{ газа}/\text{см}^3 \text{ полимера} \cdot \text{см рт. ст.}$) в полимере; P_0 , D_0 и σ_0 – предэкспоненциальные множители.

Величины E_D , являющиеся мерой энергетического барьера, который необходимо преодолеть молекуле газа для осуществления диффузионного скачка, возрастают в данном полимере с увеличением размеров молекул [1–3]. В случае инертных газов для ряда различных полимеров показано, что такая зависимость от d^n (d – диаметр атома газа, $1 \leq n \leq 2$) близка к линейной [1–5]. Показатель степени n занимает важное место в интерпретации взаимосвязи E_D с энергией межмолекулярного взаимодействия в полимерной системе. Существенный фактор, влияющий на вид функциональной зависимости $E_D \sim d^n$, – это шкала диаметров атомов инертных газов, зависящая от условий и метода их расчета [6–11], что часто приводит к различным корреляционным зависимостям такого рода [1–5]. Более определенной является взаимосвязь величин E_D и D_0 или D газов в данном полимере. Так, на примере полимеров различной природы и ряда инертных и многоатомных газов показано, что существует линейная зависимость $\lg D_0 \sim E_D$ [4, 12, 13]. Для зависимостей $\lg D \sim E_D$ требуется корректировка координат [12].

Теплоты растворения газов в полимерах ΔH_σ могут быть как отрицательными, так и положительными величинами. Для линейных аморфных полимеров и ряда газов найдены удовлетворительные линейные зависи-

Таблица 1

Характеристические величины $d_{\text{эф}}$ и $(\varepsilon/k)_{\text{эф}}$ атомов и молекул газов [21]

Газ	$d_{\text{эф}}, \text{\AA}$	$(\varepsilon/k)_{\text{эф}}, \text{К}$	Газ	$d_{\text{эф}}, \text{\AA}$	$(\varepsilon/k)_{\text{эф}}, \text{К}$
He	$1,78 \pm 0,12$	$9,5 \pm 4,1$	H ₂	$2,14 \pm 0,07$	$62,2 \pm 13,3$
Ne	$2,30 \pm 0,10$	$27,1 \pm 4,3$	O ₂	$2,89 \pm 0,09$	$112,7 \pm 11,4$
Ar	$2,97 \pm 0,08$	$122,3 \pm 7,6$	N ₂	$3,04 \pm 0,07$	$83,0 \pm 10,9$
Kr	$3,22 \pm 0,06$	$176,6 \pm 10,7$	CO ₂	$3,02 \pm 0,12$	$213,4 \pm 15,6$
Xe	$3,52 \pm 0,06$	$232,9 \pm 8,5$	CO	$3,04 \pm 0,08$	$102,3 \pm 7,0$
Rn	$3,77 \pm 0,08$	290	CH ₄	$3,18 \pm 0,14$	$154,7 \pm 15,6$

мости ΔH_c от температуры кипения $T_{\text{кип}}$ или критической температуры $T_{\text{кр}}$ газа, а также от силовых постоянных газов потенциала Ленинтарда — Джонса [1, 2, 3, 14, 15].

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал, позволяющий перейти к широкому анализу корреляционных зависимостей между температурными параметрами газопроницаемости полимеров и свойствами диффундирующих молекул.

В работе рассмотрены величины E_D , E_B и ΔH_c инертных и ряда многоатомных газов, характерные для представителей таких классов полимеров, как полидиены, полисилоксаны, полиолефины, галоген- и кремнийсодержащие карбоцепные полимеры, полимерные эфиры, полиамиды и полимерные ароматические соединения [4, 14, 16–22] (рассмотрены данные по 25 полимерам).

Статистическую обработку данных и корреляционный поиск проводили на ЭВМ с применением разработанного ранее комплекса программ [21].

Как было показано в работе [21], коэффициенты диффузии D и растворимости σ газов при 298 К в гомополимерах различной природы, физического и фазового состояния практически количественно описываются корреляционными уравнениями

$$\lg D_i = K_1 + K_2 (d_{\text{эф}}^2)_i \quad (2)$$

$$\lg \sigma_i = K_3 + K_4 (\varepsilon/k)_{\text{эф} i} \quad (3)$$

$$\lg P_i = \lg D_i + \lg \sigma_i = K_1 + K_2 (d_{\text{эф}}^2)_i + K_3 + K_4 (\varepsilon/k)_{\text{эф} i}, \quad (4)$$

где $d_{\text{эф}}$ и $(\varepsilon/k)_{\text{эф}}$ — характеристические диаметр газовой молекулы и силовая постоянная потенциала Ленинтарда — Джонса, эффективные в процессах проницаемости газов через полимерные мембранны (табл. 1).

Поскольку для широкого круга полимеров характерно экспоненциальное увеличение D с температурой (уравнение (1)), представляло интерес выяснить, насколько выполнимо корреляционное уравнение (2) при повышенных температурах. Для этой цели нами методом наименьших квадратов по характеристическим величинам $d_{\text{эф}}$ (табл. 1) рассчитаны корреляционные параметры K_1 и K_2 уравнения (2) в диапазоне температур 25–125° для диффузии рассматриваемых газов в известных полимерах. Оказалось, что в указанном температурном интервале корреляционное уравнение (2) сохраняет свою значимость. Это иллюстрируется табл. 2, где представлены корреляционные коэффициенты K_1 и K_2 для ряда полимеров, рассчитанные при повышенных температурах. В табл. 2 представлены ПЭ, полизопрен (ПИ), полидиметилсилоксан (ПДМС), полиамид-11, ПВА и поливинилтриметилсилан (ПВТМС). Следовательно, для данного полимера можно ожидать, что E_D инертных и ряда многоатомных газов будет увеличиваться практически пропорционально эффективной площади сечения газовой молекулы, т. е. $d_{\text{эф}}^2$ из табл. 1 в соответствии с уравнениями (1) и (2). Как видно из рис. 1, где представлены рассчитанные зависимости E_D от $d_{\text{эф}}^2$, сделанное утверждение справедливо для полимеров различного химического состава, физических и фазовых состояний. Уровень величин E_D и крутизна зависимости E_D от $d_{\text{эф}}^2$ определяются свойствами полимерной матрицы.

Таблица 2

Параметры корреляционных уравнений (2) и (3) для диффузии и растворимости газов в полимерах

Полимер	T, K	K ₁	K ₂	r	K ₃	K ₄ ·10 ²	r	Литература
ПЭ ($\rho=0,916$)	298	-4,46±0,06	-0,221±0,007	0,998	-4,20±0,08	0,85±0,04	0,995	[14]
	348	-4,07±0,02	-0,149±0,003	0,999	-3,94±0,03	0,72±0,03	0,997	
	398	-3,78±0,08	-0,095±0,009	0,983	-3,74±0,04	0,62±0,03	0,996	
ПИ	298	-4,03±0,03	-0,205±0,004	0,999	-3,87±0,09	0,90±0,05	0,999	[14]
	348	-3,72±0,07	-0,146±0,008	0,992	-3,61±0,10	0,63±0,06	0,988	
	398	-3,49±0,07	-0,098±0,008	0,985	-3,43±0,15	0,44±0,10	0,950	
ПДМС	298	-4,05±0,11	-0,104±0,005	0,989	-3,85±0,05	0,78±0,03	0,999	[22] и данные на- стоящей работы
	348	-3,97±0,03	-0,078±0,003	0,999	-3,11±0,14	0,56±0,01	0,995	
	398	-3,87±0,14	-0,063±0,005	0,990	-2,95±0,17	0,36±0,01	0,970	
Полиамид-11	298	-4,16±0,14	-0,427±0,021	0,996	-4,40±0,06	1,02±0,05	0,996	[19]
	348	-3,92±0,08	-0,313±0,011	0,998	-4,25±0,03	0,76±0,03	0,998	
	398	-3,72±0,12	-0,230±0,017	0,991	-4,12±0,04	0,56±0,03	0,994	
ПВТМС	298	-3,22±0,05	-0,347±0,006	0,999	-3,37±0,04	0,93±0,03	0,996	[20]
	348	-3,18±0,09	-0,293±0,009	0,997	-3,26±0,08	0,71±0,05	0,986	
	398	-3,11±0,12	-0,257±0,013	0,991	-3,19±0,11	0,56±0,07	0,963	
ПВА $T > T_c$	298	-3,41±0,16	-0,451±0,022	0,995	-3,94±0,04	0,77±0,03	0,997	[4, 19]
	348	-3,44±0,23	-0,269±0,030	0,971	-3,69±0,09	0,51±0,08	0,940	
	398	-3,57±0,22	-0,108±0,030	0,900	-3,53±0,14	0,37±0,08	0,900	

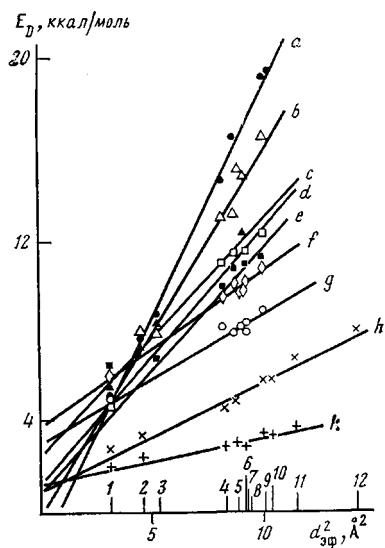


Рис. 1

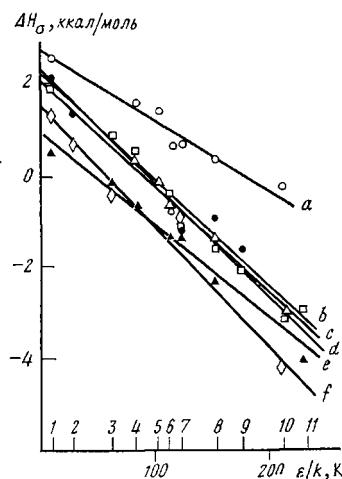


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость энергии активации диффузии E_D газов от размеров их атомов и молекул d_{3D}^2 в различных полимерах: 1 – He, 2 – H₂, 3 – Ne, 4 – O₂, 5 – Ar, 6 – CO₂, 7 – N₂, 8 – CO, 9 – CH₄, 10 – Kr, 11 – Xe, 12 – Rn; a – ПВА, b – ПВХ, c – полиамид-11, d – ПЭТФ, e – ПАН, f – ПЭ, g – ПИ, h – ПВТМС, k – ПДМС

Рис. 2. Зависимость теплот растворимости ΔH_s газов от силовой постоянной потенциала Леннарда – Джонса ε/k для различных полимеров: 1 – He, 2 – Ne, 3 – H₂, 4 – N₂, 5 – CO, 6 – O₂, 7 – Ar, 8 – CH₄, 9 – Kr, 10 – CO₂, 11 – Xe; a – ПЭ, b – ПВА, c – ПИ, d – ПВТМС, e – полиамид-11

Строго говоря, использование зависимостей рис. 1 для расчета E_D газов в полимерах возможно только в том случае, когда корреляционный коэффициент K_1 не зависит от температуры. В большинстве случаев величина K_1 изменяется с увеличением температуры (табл. 2), и, таким образом, для прогнозируемого расчета E_D рассматриваемых газов в данном полимере требуется знание полной температурной зависимости коэффициента диффузии трех-четырех газов в этом полимере. Было проведено сравнение экспериментальных и расчетных величин E_D газов для всех рассмотренных классов полимеров, различающихся также физическим и фазовым состоянием, и отмечено удовлетворительное согласие расчета и эксперимента. В качестве примера в табл. 3 представлены данные для ПЭ ($T_c = -90^\circ$) и ПВТМС ($T_c = 180^\circ$), рассчитанные с использованием величин K_1 и K_2 из табл. 2 в интервале температур 25–125°. При этом следует принять во внимание экспериментальные ошибки определения E_D , которые, к сожалению, редко публикуются исследователями, но составляют обычно ±10–20 %. Из табл. 3 видно, что с учетом ошибки определения E_D наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных величин, что дает возможность без дополнительных экспериментов с большой достоверностью описать конкретную полимерную систему по параметрам энергий активации диффузии, например, 12 газов.

Коэффициенты растворимости газов в полимерах изменяются с температурой, согласно уравнению (1), и могут быть определены прямыми методами или косвенно, по формуле $\sigma = P/D$ [1]. Величины ΔH_s также определяют в результате прямых экспериментов или, наиболее часто, косвенно, по формуле $\Delta H_s = \bar{E}_p - E_p$ [1]. Детального сравнения величин σ и ΔH_s косвенного и прямого определения не проводили, но отмечено хорошее совпадение для аморфных и частично-кристаллических полиолефинов [14]. В стеклообразных полимерах, например в ПВТМС [23], заметные различия характерны для величин ΔH_s легких газов, таких как гелий, кислород, аргон [20].

Поскольку основной вклад в E_p привносят значения E_D газов [1], то ошибка определения ΔH_s может быть очень значительной и достигать

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и расчетных значений E_D , ΔH_σ и E_P газов в полимерах

Газ	E_P	E_D	ΔH_σ	Газ	E_P	E_D	ΔH_σ
	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
Полиэтилен							
He	8,3/8,2	5,9/5,9	+2,4/+2,3	He	3,2/2,9	2,8/2,1	+0,4/+0,8
Ne	-/9,4	-/7,3	-/+2,1	Ne	3,1/3,6	-/3,2	-/+0,4
Ar	10,8/10,6	10,1/9,7	+0,7/+0,9	Ar	3,1/3,4	4,2/4,9	-1,1/-1,5
Kr	-/10,9	-/10,7	-/+0,2	Kr	2,8/3,0	5,7/5,6	-/-2,6
Xe	-/11,7	-/12,2	-/-0,5	Xe	2,8/2,9	7,0/6,6	-4,2/-3,7
Rn	-/12,2	-/13,4	-/-1,2	Rn	-/2,7	8,0/7,5	-/-4,8
H ₂	-/8,5	-/6,8	-/+1,7	H ₂	3,5/2,6	3,5/2,8	0/-0,3
O ₂	10,2/10,4	9,6/9,4	+0,6/+1,0	O ₂	3,0/3,4	4,3/4,7	-1,3/-1,3
N ₂	11,8/11,4	9,9/10,0	+1,9/+1,4	N ₂	3,8/4,4	4,4/5,1	-0,6/-0,7
CO ₂	9,3/9,7	9,2/9,9	+0,1/-0,3	CO ₂	1,4/1,8	4,2/5,0	-2,8/-3,3
CO	11,1/11,1	9,5/10,0	+1,6/+1,1	CO	-/4,0	-/6,1	-/-1,1
CH ₄	11,3/11,1	10,9/10,6	+0,4/+0,5	CH ₄	3,1/3,4	5,7/5,5	-2,6/-2,1

Примечание. В числителе — эксперимент (по данным [14] для ПЭ и по данным [21] для ПВТМС), в знаменателе — расчет.

$\pm 50\%$ и более. Тем не менее наблюдаемая корреляция (уравнение (3)) при 25° с учетом уравнения (1) должна сохраняться и при повышенных температурах. Нами были рассчитаны корреляционные параметры K_3 и K_4 уравнения (3) в диапазоне температур 25—125° как наиболее характерном в экспериментальном плане для всех рассмотренных полимеров. Результаты расчета, частично представленные в табл. 2, показали справедливость корреляционного уравнения (3) в этом температурном интервале.

Таким образом, с учетом уравнений (1) и (3) теплота растворения газов в полимере должна быть практически пропорциональна характеристическим величинам силовых постоянных потенциала Леннарда — Джонса (ϵ/k)_{eff} табл. 1. Действительно, корреляции такого типа с использованием величин ϵ/k из работы [24] показаны для ряда газов и углеводородов в линейных аморфных полимерах [1, 23]. Наши данные показывают (рис. 2), что эта закономерность проявляется и в полимерах различной химической природы, физических и фазовых состояний. В этом случае, так же как и для величин E_D , для более строгого прогноза ΔH_σ следует учитывать изменение корреляционного коэффициента K_3 с температурой (табл. 2). Предложенные корреляции позволяют на основе знания полных температурных зависимостей коэффициентов растворимости трех-четырех газов в полимере рассчитать величины ΔH_σ целого ряда рассмотренных газов, тем самым прогнозируя температурную зависимость их величин σ в данном полимере. Некоторые результаты расчета с использованием значений K_3 и K_4 из табл. 2, полученных при повышенных температурах, приведены в табл. 3 и иллюстрируют удовлетворительное согласие расчета и эксперимента.

Суммирование расчетных величин E_D и ΔH_σ в соответствии с уравнениями (1) и (4) приводит к расчетным значениям E_P , которые в сравнении с экспериментальными данными также представлены в табл. 3. Это сравнение важно, так как экспериментально величины E_P определяют обычно с достаточно малой ошибкой порядка $\pm 10\%$. Как видно из табл. 3, рассчитанные величины E_P для полимеров различной природы находятся в хорошем соответствии с экспериментально определенными.

Таким образом, найденные корреляционные закономерности и предлагаемый подход к расчету температурных параметров газопроницаемости полимеров являются достаточно обоснованными и могут быть приемлемы для прогноза величин E_D , ΔH_σ и E_P инертных и ряда многоатомных газов в непористых полимерных пленках при минимальном объеме эксперимента.

Тем не менее нельзя исключить наличие отклонений от обнаруженных зависимостей, которые могут быть связаны с особенностями свойств системы газ — полимер. Так, отмечены пониженные значения ΔH_σ для систем ПАН — азот, ПАН — гелий, ПЭТФ — CO₂, повышенные значения ΔH_σ для систем полизтилметакрилат — гелий, повышенные величины E_D для системы ПАН — гелий.

В целом предлагаемый корреляционный анализ позволяет выделить корреляционные критерии, связывающие свойства газа, системы газ — полимер и температурные параметры газопроницаемости полимеров, которые являются общими для полимеров различной природы, физических и фазовых состояний. Предложенный метод расчета позволяет получить для исследованных к настоящему времени полимеров большое число дополнительных данных по величинам E_D , ΔH_σ и E_F , прогнозировать эти величины при минимальном эксперименте для новых полимерных материалов и, кроме того, использовать ЭВМ для накопления, обработки и анализа данных по температурным параметрам газопроницаемости различных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 268.
2. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980, с. 232.
3. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. Ж. техн. физики, 1954, т. 24, № 7, с. 797.
4. Lundstrom J. E., Bearman R. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 1, p. 97.
5. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карнов В. Л. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 2, с. 221.
6. Dean J. A. Lange's Handbook of Chemistry. 12th ed. N. Y.: McGraw-Hill book co., 1979, part 3, p. 3.
7. Stuart H. A. Molekulstruktur. Berlin: Springer, 1967, p. 84.
8. Hirshfelder J. O., Bird R. B., Spotz E. L. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 8, p. 968.
9. Heydweiler V. Ann. Physik, 1913, B. 42, № 16, S. 1273.
10. Cook G. A. Argon, Hélium and Rare Gases. 13th ed. N. Y.: Intersci. Publ., 1961, № 1, p. 13.
11. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. Л.: Физматгиз, 1959, с. 469.
12. Hopfenberg H. B. Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors and Liquids. N. Y.—L.: Plenum Press, 1974, v. 24, p. 86.
13. Van-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 414.
14. Michaels A. S., Bixler H. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 4, p. 393.
15. Хванг С. Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения / Под ред. Дытнерского Ю. И. М.: Химия, 1981, с. 464.
16. Hammon G. H., Ernst K., Newton J. C. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 9, p. 1989.
17. Allen S. M., Stannet V., Hopfenberg H. B. Polymer, 1981, v. 22, № 7, p. 912.
18. Allen S. M., Fujii M., Stannet V., Hopfenberg H. P., Williams J. L. J. Membr. Sci., 1977, v. 2, № 2, p. 153.
19. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. 2th ed. N. Y.: Wiley — Intersci., 1975, p. 111.
20. Евсеенко А. Л. Новые аспекты нефтехимического синтеза. М.: Наука, 1978, с. 121.
21. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1498.
22. Иевлев А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6, с. 1421.
23. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920, 927.
24. Hirshfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N. Y.: Wiley, 1954, p. 1110.

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

Поступила в редакцию
4.V.1983

TEMPERATURE PARAMETERS OF GAS PERMEABILITY OF POLYMERS

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

Summary

The statistical treatment of published data on diffusion coefficients, solubility and permeability of inert and some multyatomic gases in various polymers at elevated temperatures has been done. The correlation dependences relating the temperature parameters of gas permeability of polymers with dimensions of gas molecules and their force constants of Lennard-Jones potential were found. The possibility of calculation of activation energy of permeability, diffusion and heat of dissolution of gases in polymers was shown.