

УДК 541.64:532.72

**ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ И АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССОПЕРЕНОСА ГАЗОВ  
И ПАРОВ В ПОЛИМЕРАХ**

**Смирнов С.И., Семенова С.И., Беляков В.К.,  
Каракачевцев В.Г.**

Представлены экспериментальные данные и проведен анализ условий возникновения экстремальных или аномальных температурных зависимостей коэффициентов массопереноса газов и паров, проявляющих сильное обратимое взаимодействие с активными сорбционными центрами полимерной матрицы.

Исследование температурной зависимости коэффициентов массопереноса смеси газов или паров, содержащих сильновзаимодействующий с полимером компонент, обнаруживает ряд интересных явлений. Наблюдается появление минимума на температурных кривых коэффициентов проницаемости и диффузии, а также локального максимума или аномальной зависимости (вогнутости) на кривых, характеризующих изменение коэффициентов проницаемости и селективности взаимодействующего компонента в зависимости от обратной температуры.

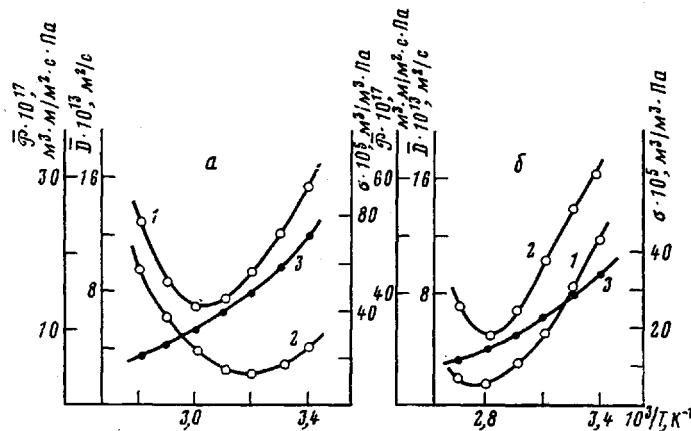


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов проницаемости  $P$  (1), диффузии  $D$  (2) и сорбции  $\sigma$  (3) аммиака в ароматическом полимере фенилонене-С2 при давлении  $2 \cdot 10^5$  (а), и  $4.5 \cdot 10^5$  Па (б)

Представляет интерес теоретический анализ этих явлений и определение условий появления экстремальных и аномальных температурных зависимостей коэффициентов массопереноса.

Минимум для температурной кривой коэффициента проницаемости  $P$  при постоянном давлении пенетранта наблюдался ранее для органических паров в ПЭ [1] и для паров воды в полиамиде и ПВС [2]. Возможность появления минимума на зависимости  $P(1/T)$ , была теоретически показана в работе [3] при записи уравнения для коэффициента проницаемости в дифференциальном виде.

Однако, как показывают исследования, минимум наблюдается не только на температурной зависимости изобарного коэффициента проницаемости, но и коэффициента диффузии. На рис. 1 такие экстремальные

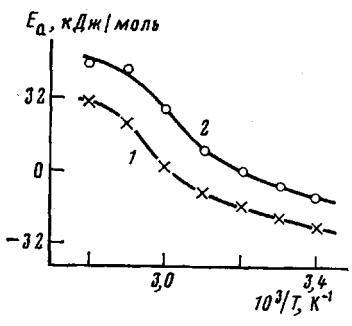


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости энергий активации проницаемости (1) и диффузии аммиака (2) в ароматическом полиамиде фенилоне-С2 при давлении  $p=2 \cdot 10^5$  Па

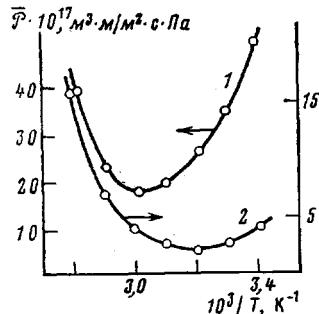


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости аммиака (1) и водорода (2) при совместном массопереносе в поли-4,4'-дифениленсульфонфталамиде при давлении аммиака  $2,0 \cdot 10^5$  Па

зависимости представлены, например, для переноса  $\text{NH}_3$  в ароматическом полиамиде фенилоне-С2. Очевидно, что подобные явления обусловлены отрицательной теплотой сорбции и пластификацией полимера пенетрантом в процессе переноса. При этом повышение температуры оказывает двойственное воздействие на диффузионные характеристики системы полимер — сорбированный газ: с одной стороны, с возрастанием температуры повышается подвижность полимерных цепей, с другой — происходит сильное ослабление пластифицирующего действия пенетранта вследствие его десорбции, что может являться превалирующим фактором и приводить к снижению коэффициента диффузии. Дальнейшее увеличение температуры снимает пластификацию полимера газом и приводит к возрастанию коэффициента диффузии  $D$ , а при определенных условиях — коэффициента проницаемости  $\bar{P}$ . При этом в точке минимума  $D(1/T)$  и  $\bar{P}(1/T)$  наблюдается изменение знака энергии активации диффузии и проницаемости (рис. 2).

Предположение о пластификации как причине обсуждаемого явления было высказано ранее [4], но экспериментально доказано не было. Представляется, что наиболее строгим доказательством этого предположения является наличие аналогичных экстремальных температурных зависимостей для коэффициентов проницаемости и диффузии невзаимодействующих с полимером газов при их совместном переносе с пенетрантом, обуславливающим концентрационную зависимость коэффициентов массопереноса. Например, при совместном массопереносе  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$  через ароматические полиамиды для зависимости  $\bar{P}_{\text{H}_2}(1/T)$ , так же как и для  $\bar{P}_{\text{NH}_3}(1/T)$ , наблюдается минимум, несколько смещенный относительно минимума для аммиака (рис. 3).

Представляет интерес провести теоретический анализ наблюдаемых эффектов с целью определения ожидаемых значений  $T_{\min}(D)$  и  $T_{\min}(\bar{P})$ , а также условий их появления.

При постоянной температуре зависимость коэффициента сорбции от давления может быть выражена в виде  $\sigma(p) = \sigma_{p=0} \cdot f(p)$ , где  $\sigma_{p=0}$  — коэффициент сорбции, экстраполированный к нулевому давлению пенетранта, а  $f(p)$  — некоторая функция давления. Зависимость коэффициента сорбции  $\sigma_{p=0}$  от температуры можно описать уравнением  $\sigma_{p=0}(T) = \sigma_0 \exp(-\Delta H/RT)$ , где  $\Delta H$  — теплота сорбции, включающая теплоту конденсации. Таким образом, зависимость от температуры и давления концентрации растворенного в полимере пара может быть описана уравнением:

$$c(p, T) = \sigma(p, T) p = \sigma_0 \exp(-\Delta H/RT) f(p) p$$

Для систем полимер — пластифицирующий пенетрант коэффициент диффузии, как правило, можно представить экспоненциальной функ-

цией концентрации пластификатора  $\bar{D}=D_{c=0} \exp \gamma c$ , где  $D_{c=0}=\bar{D}$  при  $c, p \rightarrow 0$ . Температурная зависимость коэффициента диффузии  $D_{c=0}$  описывается уравнением  $D_{c=0}=D_0 \exp (-E/RT)$ , где  $E$  – энергия активации диффузии газа в полимере, не подверженном пластифицирующему действию пенетранта. Значение  $E$  можно определить экстраполяцией из зависимости энергии активации диффузии переноса невзаимодействующих с полимером пенетрантов от кинетического диаметра их молекул. Достаточно корректно значение  $E$  оценивается также из температурной зависимости  $\bar{D}$  при низких парциальных давлениях пенетранта или высоких температурах, когда концентрация растворенного газа незначительна.

Таким образом, зависимость коэффициентов проницаемости и диффузии от давления и температуры можно представить в виде уравнений

$$\bar{D}(T)=D_0 \exp (-E/RT) \exp \{\gamma \sigma_0 \exp (-\Delta H/RT) f(p) p\}$$

$$\bar{\mathcal{P}}(T)=D_0 \sigma_0 f(p) \exp [-(E+\Delta H)/RT] \exp \{\gamma \sigma_0 \exp (-\Delta H/RT) f(p) p\}$$

Необходимо отметить, что при изменении температуры в широком диапазоне возможно некоторое монотонное изменение параметров  $\gamma$  и  $f(p)$ , однако в узком диапазоне температурной зависимостью этих параметров можно пренебречь. Тогда из этих уравнений нетрудно определить  $T_{\min}(\bar{D})$  и  $T_{\min}(\bar{\mathcal{P}})$

$$T_{\min}(\bar{D})=-\Delta H/R \ln \{-E/[\Delta H \gamma f(p) p \sigma_0]\}$$

$$T_{\min}(\bar{\mathcal{P}})=-\Delta H/R \ln \{-(E+\Delta H)/[\Delta H \gamma f(p) p \sigma_0]\}$$

Отсюда следует, что условиями существования  $T_{\min}(\bar{D})$  является отрицательное значение  $\Delta H$ , а для появления  $T_{\min}(\bar{\mathcal{P}})$ , кроме того, необходимо условие  $|E| > |\Delta H|$ . Для экспериментального обнаружения  $T_{\min}$  нужно иметь достаточно большую величину произведения  $\gamma f(p) p \sigma_0$ , чтобы значение  $T_{\min}$  находилось в области устойчивости полимера. Поскольку  $E > E + \Delta H$  при  $\Delta H < 0$ ,  $T_{\min}(\bar{D}) < T_{\min}(\bar{\mathcal{P}})$ , т. е. точка минимума на кривой  $\bar{\mathcal{P}}(1/T)$  сдвинута относительно точки минимума на кривой  $\bar{D}(1/T)$  в область более высоких температур. Так как произведение  $f(p)p$  является возрастающей функцией давления, с повышением давления пенетранта  $T_{\min}(\bar{D})$  и  $T_{\min}(\bar{\mathcal{P}})$  сдвигаются в область более высоких температур (рис. 1).

Практически расчет ожидаемых значений  $T_{\min}$  может быть осуществлен в несколько этапов с уточнением значений параметров  $\gamma$  и  $f(p)$  на каждом шаге. Величины  $T_{\min}(\bar{D})$  и  $T_{\min}(\bar{\mathcal{P}})$ , вычисленные для переноса аммиака в фенилоне-С2, составили 313 и 337 К соответственно, что хорошо совпадает с данными рис. 1.

Появление минимума на зависимостях  $\bar{D}(1/T)$  и  $\bar{\mathcal{P}}(1/T)$  можно связать с некоторой некорректностью определения температурной зависимости при поддержании постоянного давления пара, так как с повышением температуры происходит снижение активности сорбата. Однако, как показывает анализ и подтверждает эксперимент,  $T_{\min}$  обнаруживается также для зависимостей  $\bar{D}(1/T)$  и  $\bar{\mathcal{P}}(1/T)$ , определяемых при постоянном относительном давлении пара. Необходимым условием этого является отрицательное значение парциальной мольной энталпии смешения, что характерно для переноса пенетрантов, способных к сильным локализованным взаимодействиям с активными сорбционными центрами. Отметим, что для низкокипящих газов и паров исследование температурной зависимости при условии  $p/p^0 = \text{const}$  вызывает большие экспериментальные трудности, поскольку с повышением температуры  $p^0$  резко возрастает, достигая десятков и сотен атмосфер.

Противоположный эффект наблюдается при исследовании массопереноса смеси газов, содержащих компонент, сильно взаимодействующий с активными центрами полимерной матрицы, при отсутствии эффекта пластификации полимера взаимодействующим пенетрантом. В этом случае возможна аномальная зависимость – появление локального максимума

или участка вогнутости вниз на кривых зависимости коэффициентов проницаемости и селективности от обратной температуры. На графиках температурных зависимостей, построенных в логарифмических координатах, последнее проявляется в виде экстремума кривизны кривых, что отличает подобные зависимости от наблюдавшихся нелинейных температурных зависимостей с монотонно изменяющейся кривизной [4]. На рис. 4 это, например, показано для переноса смеси двуокиси углерода и кислорода в полизифиретане с третичным азотом. Максимум на температурной кривой наиболее характерен для коэффициента селективности, однако в ряде случаев он наблюдается и для коэффициента проницаемости.

Это явление обусловлено снижением степени иммобилизации взаимодействующего пенетранта (и соответственно резким возрастанием его коэффициента диффузии) при повышении температуры, что в определенном

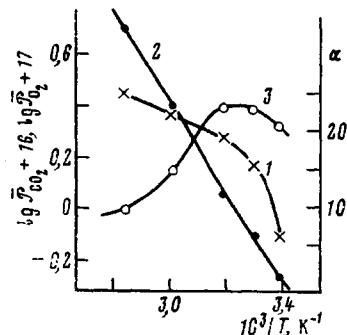


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости  $\bar{P}$   $\text{CO}_2$  (1), кислорода  $\text{O}_2$  (2) и коэффициента селективности  $\alpha$  (3) для смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в полизифиретане с третичным атомом азота ( $\bar{P}$  выражены в  $\text{m}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ )

интервале температур может оказаться превалирующим фактором по сравнению с противоположным процессом — снижением коэффициента сорбции пенетранта, взаимодействующего с активными центрами полимера. При дальнейшем повышении температуры, когда коэффициент диффузии взаимодействующего пенетранта достигнет величин, соответствующих коэффициенту диффузии свободно диффундирующих молекул, массоперенос будет определяться соотношением только двух процессов — увеличением диффузионной проницаемости полимерной среды и монотонным изменением коэффициента сорбции взаимодействующего пенетранта.

Математический анализ и определение условий появления подобных аномальных и экстремальных температурных зависимостей удобно осуществить на основе модели двойной сорбции с частичной иммобилизацией пенетранта [5–7], модифицированной для описания массопереноса в системах с локализованным взаимодействием пенетранта с активными центрами полимера.

В простейшем случае, когда константу равновесия взаимодействия пенетранта с активным центром можно описать уравнением, аналогичным уравнению Лэнгмюра, концентрации и коэффициенты проницаемости могут быть вычислены по уравнениям

$$c_i = c_D + c_H = k_D p + \frac{c_0 b p}{1 + b p} \quad (1)$$

$$\bar{P}_i = D_D k_D \left[ 1 + \frac{D_H}{D_D} \cdot \frac{c_0 b}{k_D (1 + b p)} \right],$$

где  $k_D$ ,  $c_0$  и  $b$  — константы Генри, насыщения и средства соответственно, а  $D_D$  и  $D_H$  — коэффициенты диффузии свободно сорбированного и частично иммобилизованного  $i$ -го пенетранта.

Физическая интерпретация параметров  $b$  и  $c_0$  следующая:  $b$  соответствует константе равновесия обратимой реакции взаимодействия  $i$ -го пенетранта с активным центром, а  $c_0$  определяется концентрацией активных центров в соответствии с уравнением  $c_0 = v \rho / M_n$ , где  $v$  — мольный объем газа,  $\rho$  — плотность полимера,  $M_n$  — ММ полимера, приходящаяся на один сорбирующий центр.

Для упрощения анализа предположим, что давление  $p$  не очень велико (что соответствует условию отсутствия пластификации), так что членом  $b p$  в знаменателе правой части уравнения (1) можно пренебречь. Температурная зависимость констант  $k_D$  и  $b$  может быть описана в виде выражений  $k_D = k_D^0 \exp(-\Delta H_D/RT)$  и  $b = b^0 \exp(-\Delta H_H/RT)$ , где  $\Delta H_D$  и  $\Delta H_H$  — теплоты сорбции свободнодиффундирующих и частично иммобилизованных молекул пенетранта соответственно. Температурная зависимость коэффициента  $D_D$  в рамках модели активированной диффузии записывается в виде

$$D_D = \frac{1}{6} \cdot \frac{\lambda^2}{\tau_1^0 \exp(E_D/RT)},$$

где  $\tau_1^0$  — период тепловых колебаний в положении равновесия и  $E_D$  — энергия активации диффузионного перескока. Температурную зависимость коэффициента диффузии  $D_H$  можно представить в виде выражения

$$D_H = \frac{1}{6} \cdot \frac{\lambda^2}{\tau_1^0 \exp(E_D/RT) + l \tau_2^0 \exp(E_H/RT)},$$

где  $\tau_2^0$  — период колебаний молекулы, сорбированной на активном центре,  $E_H$  — энергия активации процесса отрыва  $i$ -го пенетранта от активного центра ( $E_H \geq |\Delta H_H|$ ),  $l$  — квадрат отношения длины перескока при активированной диффузии  $\lambda$  и среднеквадратичного расстояния между активными центрами.

Представленное выражение для  $D_H$  по физической сущности аналогично выражению для коэффициентов диффузии противоионов в модели рыхлого квазикристалла, предложенной для описания массопереноса в ионообменных мембранных [8]. Однако в этой модели под  $E_H$  понимается глубина потенциальной ямы вблизи функциональной группы, что верно только для безактивационных процессов.

Таким образом, температурная зависимость коэффициента проницаемости пенетранта, обратимо взаимодействующего с полимером, может быть описана уравнением

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{P}}_i(T) = & \left[ D_D^0 k_D \exp \frac{-(E_D + H_D)}{RT} \right] \times \\ & \times \left\{ 1 + \frac{c_0 b^0}{k_D^0} \exp \frac{-(\Delta H_H - \Delta H_D)}{RT} \Big/ \left[ 1 + \frac{l \tau_2^0}{\tau_1^0} \exp \left( \frac{E_H - E_D}{RT} \right) \right] \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

Первый сомножитель правой части этого уравнения (2) представляет собой монотонную вогнутую кверху функцию обратной температуры, поэтому вогнутость вниз или локальный максимум на температурной зависимости  $\bar{\mathcal{P}}_i(1/T)$  может быть обусловлен только вторым сомножителем. Нетрудно показать, что для этого сомножителя возможно существование максимума при температуре, определяемой выражением

$$T_{\max} = (E_H - E_D)/R \ln \left[ \frac{\tau_1^0}{l \tau_2^0} \cdot \frac{-(\Delta H_H - \Delta H_D)}{(E_H - E_D) + (\Delta H_H - \Delta H_D)} \right]$$

Поскольку при локализованной сорбции величина  $\Delta H_H$  всегда отрицательна (при этом  $\Delta H_H < \Delta H_D$ ), из последнего уравнения следует, что для существования максимума второго сомножителя правой части уравнения (2) необходимо выполнение условий  $E_H > E_D$  и  $E_H + \Delta H_H > E_D + \Delta H_D$ . Так как в отсутствие эффекта пластификации член  $E_D + \Delta H_D$ , как правило, положителен, из последнего неравенства вытекает, что для существования максимума второго сомножителя правой части уравнения (2) требуется выполнение условия  $E_H > |\Delta H_H|$ . Это соответствует обратному взаимодействию, протекающему с энергией активации.

Принимая во внимание температурную зависимость первого сомножителя правой части уравнения (2), нетрудно показать, что для существования локального максимума на температурной кривой  $\bar{\mathcal{P}}_i(1/T)$  необходимо

(но недостаточно) выполнение условия  $E_{D_i} < |\Delta H_{H_i}|$ , что возможно только при сорбции, сопровождаемой сильным межмолекулярным взаимодействием.

Температурную зависимость коэффициента проницаемости  $\bar{\mathcal{P}}_i$ , невзаимодействующего с полимером сокомпонента газовой смеси при отсутствии взаимодействия между  $i$ - и  $j$ -м компонентами можно описать обычным уравнением  $\bar{\mathcal{P}}_i = \mathcal{P}_i^0 \exp(-E_{\mathcal{P}_i}/RT)$ , где  $E_{\mathcal{P}_i}$  — энергия активации проницаемости  $j$ -го компонента. Несложно показать, что необходимым условием существования максимума для температурной зависимости коэффициента селективности  $\alpha = \bar{\mathcal{P}}_i(T)/\bar{\mathcal{P}}_j(T)$  является неравенство  $E_{D_i} - E_{\mathcal{P}_i} < |\Delta H_{H_i}|$ .

Поскольку значения  $E_{D_i}$  и  $E_{\mathcal{P}_i}$ , как правило, близки (нередко  $E_{\mathcal{P}_i} > E_{D_i}$ ) экспериментально несложно обнаружить максимум для температурной зависимости коэффициента селективности при исследовании массопереноса с локализованным взаимодействием.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sobolev I., Meyer J. A., Stannett V., Szwarc M. Industr. and Engng Chem., 1957, v. 49, № 3, p. 441.
2. Myers A. W., Meyer J. A., Rogers C. E., Stannett V. Tappi, 1961, v. 44, № 1, p. 58.
3. Crank J., Park G. S. Diffusion in polymers. Ch. 8. L.—N. Y.: Acad. Press, 1968. 446 p.
4. Роджерс К. Растворимость и диффузия. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
5. Petropoulos J. H. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 10, p. 1797.
6. Paul D. R., Koros W. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 3, p. 675.
7. Stern S. A., Frisch H. L. Annual Rev. Mater. Sci., 1981, v. 11, p. 523.
8. Николаев Н. И. Диффузия в мембранных. М.: Химия, 1980, с. 171.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
25.X.1982

#### EXTREMAL AND ANOMAL TEMPERATURE DEPENDENCE OF COEFFICIENTS OF MASS TRANSFER OF GASES AND VAPORS IN POLYMERS

Smirnov S. I., Semenova S. I., Belyakov V. K.,  
Karachevtsev V. G.

#### Summary

Experimental data are presented, and conditions of appearance of extremal and anomalous temperature dependences of coefficients of mass transfer of gases and vapors characterized by strong reversible interaction with active sorption centres of a polymer matrix are analysed.