

УДК 541.64:539.217

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ
ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ**

Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.

Проведен корреляционный анализ опубликованных экспериментальных данных по коэффициентам газопроницаемости P , диффузии D и растворимости σ газов в ряде полидиенов, полисилоксанов, полиолефинов, галогенсодержащих и кремнийсодержащих карбоцепных полимеров, полимерных эфирах и кетонах, полиамидах и ароматических соединениях. Найдены корреляционные уравнения, связывающие свойства газа, параметры газопереноса полимера и системы газ – полимер. Показана возможность систематизации известных величин P , D и σ инертных и ряда многоатомных газов для рассмотренных полимеров и расчета этих параметров.

Одно из новых и быстро развивающихся направлений химии и физической химии полимеров связано с созданием и исследованием свойств переноса полимеров, перспективных в качестве материалов для газо-разделительных селективно-проницаемых мембран. Подобные материалы должны обладать высокими значениями коэффициентов газопроницаемости, селективностью разделения определенных газов и способностью образовывать достаточно тонкие и устойчивые мембранны. Направленный поиск таких полимерных материалов требует установления взаимосвязи между параметрами газопереноса и физико-химическими свойствами и строением полимеров.

Известен ряд корреляционных зависимостей коэффициентов диффузии D , растворимости σ и проницаемости P газов от свойств газов и полимеров [1–4]. Так, в случае P рассматривалась взаимосвязь с такими свойствами полимеров, как плотность и степень кристалличности [5], температуры стеклования и плавления [2, 6], плотность энергии когезии [7], а также со свойствами газов – критическими температурами, объемами и размерами газовых молекул [6, 8, 9]. Однако предложенные корреляционные соотношения для P не позволяют рекомендовать какой-либо единый подход к анализу газопроницаемости полимеров.

Коэффициенты диффузии газов D в полимерах обычно экспоненциально уменьшаются с увеличением размеров газовой молекулы, причем в качестве размеров могут быть выбраны критический объем, диаметр или их комбинация [10–13]. Эти корреляции для D носят скорее качественный характер, поскольку зависят еще, например, от выбора шкалы диаметров молекул. Так, только для инертных газов можно использовать десять вариантов [14–19], что, естественно, приводит к различным видам зависимостей D газа в полимере от размеров дифундирующей молекулы.

Известно также, что коэффициенты растворимости σ инертных и других постоянных газов в полиолефинах, стеклообразных ПЭТФ и поливинилtrimетилсилане (ПВТМС) экспоненциально увеличиваются с ростом их критической температуры T_{kp} или силовой постоянной потенциала Леннарда – Джонса для взаимодействий газ – газ [2, 4, 13].

В целом представляется, что известные корреляции P , D и σ носят ограниченный характер, поскольку они выполнимы для узкого круга полимеров и газов.

Настоящая работа посвящена изучению и выявлению наиболее полных корреляционных закономерностей, связывающих свойства газа, по-

Таблица I

Диаметры и силовые постоянные потенциала Леннарда – Джонса атомов и молекул газов, эффективные для процессов диффузии и растворимости газов в полимерах

Газ	<i>d</i> , Å		<i>e/k</i> , K	
	[14]	настоящая работа	[29, 30]	настоящая работа
He	1,82	1,78±0,12	10,2	9,5±4,1
Ne	2,25	2,30±0,10	27,5–32,8	21,7±4,3
Ar	3,00	2,97±0,08	93,3–116,0	122,3±7,6
Kr	3,20	3,22±0,06	179–190	176,6±10,7
Xe	3,55	3,52±0,06	229–231	232,9±8,5
Rn	3,70 *	3,77±0,08	290 **	—
H ₂	2,22	2,14±0,07	38–60	62,2±13,3
O ₂	3,00	2,89±0,09	88–107	112,7±11,4
N ₂	3,22	3,04±0,07	71,4–80,0	83,0±10,9
CO ₂	3,45	3,02±0,12	195–213	213,4±15,6
CO	3,23	3,04±0,08	92–100	102,3±7,0
CH ₄	3,30	3,18±0,14	144–149	154,7±15,6

* Данные работы [31]. ** Данные работы [32].

лимера и системы газ – полимер и охватывающих параметры проницаемости инертных и ряда многоатомных газов в гомополимерах, находящихся в различных физических и фазовых состояниях.

Для корреляционного анализа нами были использованы опубликованные экспериментальные данные по параметрам газопроницаемости 28 гомополимеров [5, 7, 20–27] и, кроме того, собственные экспериментальные результаты по изучению диффузии Rn²²² и ряда инертных газов в ПВТМС, полидиметилсилоксане (ПДМС) и поли-4-метилпентене-1 (ПМП), полученные по радиохимическим и хроматографическим методикам [26, 28]. Рассмотрены представители таких классов полимеров, как полидиены, полисилоксаны, полиолефины, галогенсодержащие и кремнийсодержащие карбоцепные полимеры, полимерные эфиры и кетоны, полиамиды и полимерные ароматические соединения. При выборе объектов исследования мы ограничились инертными газами и рядом многоатомных газов с низкими критическими температурами, для которых можно предполагать отсутствие заметных специфических взаимодействий с полимерами. Как правило, для таких газов выполнимы условия соотношений Фика и Генри [2], что позволяет не учитывать зависимость их диффузионных параметров от концентрации, времен, координаты и истории процесса. Все рассматриваемые величины *P*, *D* и *σ* приведены к стандартным условиям. Корреляционный анализ параметров газопроницаемости проводили с использованием статистической обработки на ЭВМ. С этой целью был составлен комплекс программ, ядро которых представлял метод наименьших квадратов.

Поскольку параметры газопроницаемости полимеров связаны соотношением *P*=*D*·*σ* [2], наиболее важным, на наш взгляд, представляется поиск оптимальных корреляций для коэффициентов диффузии *D* и растворимости *σ*.

На первой стадии был проведен статистический анализ возможных зависимостей *D* только для инертных газов в рассматриваемых полимерах от диаметра их атома с использованием всех известных шкал диаметров одноатомных газов [14–19]. Оказалось, что оптимальная зависимость *D* от диаметра атома пенетранта в указанных гомополимерах соответствует уравнению

$$\lg D_i = a - b(d_\infty^2)_i, \quad (1)$$

где использована шкала диаметров инертных газов *d*_∞, взятая из работы [14] (факторы корреляции составили 0,996–1,000), *a* и *b* – корреляционные коэффициенты, постоянные для данного полимера. Средние величины диаметров инертных газов и интервал отклонений, полученные в результате статистического анализа по уравнению (1), приведены в табл. 1.

Как видно, эти значения в пределах ошибок соответствуют величинам d_∞ , приводимым в справочнике [14]. Из рис. 1, где представлены зависимости в координатах $\lg D - d_\infty^2$ для ряда полимеров, видно, что уравнение (1) справедливо для диффузии инертных газов в полимерах разных классов, находящихся в различных физических и фазовых состояниях (исключение составляет диффузия гелия в ПАН [23]). Расчет показал, что для всех рассматриваемых полимеров диффузия инертных газов

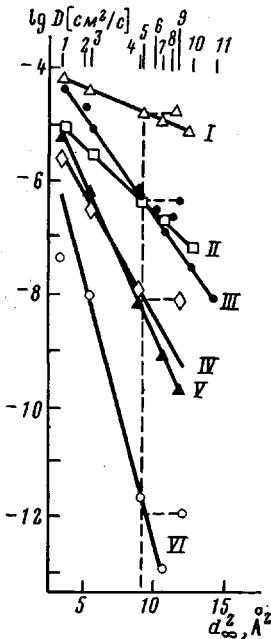


Рис. 1

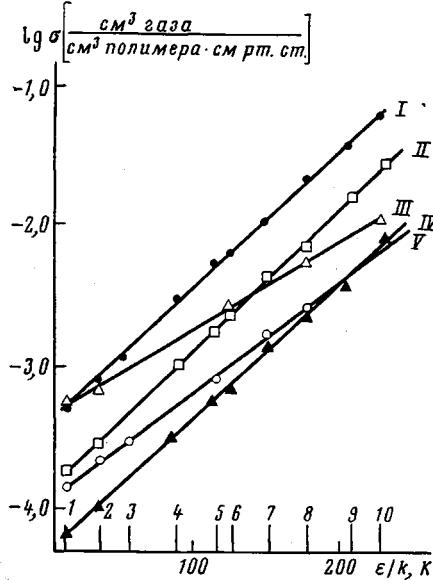


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости коэффициента диффузии He (1), H₂ (2), Ne (3), O₂ (4), Ar (5), N₂ (6), Kr (7), CH₄ (8), CO₂ (9), Xe (10) и Rn (11) в ПДМС (I), ПЭ с $\rho=0,964 \text{ г/см}^3$ (II), ПВТМС (III), полиамид-11 (IV), ПВА при $T>T_c$ (V) и ПАН (VI) от размеров их атомов и молекул d_∞^2 [14]. На примере CO₂ показана корректировка диаметров многоатомных газовых молекул

Рис. 2. Зависимости коэффициента растворимости He (1), Ne (2), H₂ (3), N₂ (4), O₂ (5), Ar (6), CH₄ (7), Kr (8), CO₂ (9) и Xe (10) в ПВТМС (I), полизопрене (II), полиамид-11 (III), ПЭ с $\rho=0,964 \text{ г/см}^3$ (IV) и ПВА при $T>T_c$ (V) от силовой постоянной ϵ/k [29]

в гомополимерах может быть количественно описана корреляционным уравнением (1). Естественно, что при этом всегда выполняется последовательность

$$D_{\text{He}} > D_{\text{Ne}} > D_{\text{Ar}} > D_{\text{Kr}} > D_{\text{Xe}} > D_{\text{Rn}} \quad (2)$$

На следующей стадии анализа были привлечены значения D для ряда многоатомных газов, опубликованные к настоящему времени, и пригодные для построения корреляционных зависимостей. Оказалось, что во всех рассмотренных полимерах наблюдается следующая последовательность:

$$D_{\text{He}} > D_{\text{H}_2} > D_{\text{Ne}} > D_{\text{O}_2} > D_{\text{Ar}} \geq D_{\text{CO}_2} \geq D_{\text{CO}} \geq D_{\text{N}_2} > D_{\text{CH}_4} > D_{\text{Kr}} > D_{\text{Xe}} > D_{\text{Rn}} \quad (3)$$

В то же время из рис. 1 видно, что диффузия многоатомных газов с учетом шкалы диаметров d_∞ , взятых из работы [14], не описывается корреляционным уравнением (1). Исходя из последовательности (3), можно предположить, что многоатомные газы (относительно инертных) должны обладать определенными характеристическими размерами, эффективными в процессе диффузии (например, характеристический диаметр молекулы водорода должен быть больше диаметра гелия и меньше диаметра неона; диаметр O₂ должен находиться между неоном и аргоном;

диаметры CO_2 , CO , N_2 и CH_4 – между аргоном и криptonом). Следовательно, для данного полимера можно провести корректировку диаметров многоатомных газов относительно инертных (на рис. 1 это показано для CO_2). Такой прием корректировки был применен для всех рассмотренных газов и полимеров. Статистическая обработка полученных характеристических диаметров многоатомных газов по уравнению (1) показала, что эти характеристические диаметры d_{eff} , соответствующие диффузии многоатомных газов в рассмотренных полимерах, имеют отклонения, не превышающие таковых для инертных газов (табл. 1), хотя абсолютные значения на 3–15% меньше величин d_∞ , приводимых в работе [14]. Из табл. 1 видно, что полученная шкала d_{eff} диаметров атомов и молекул газов, на наш взгляд, достаточно универсальна, поскольку получена для гомополимеров разных классов, различающихся по физическим и фазовым состояниям, и может рассматриваться как характеристическое свойство газа в диффузионных процессах в непористых полимерных пленках.

Наиболее полная статистическая обработка была проведена нами уже с использованием величин d_{eff} . В табл. 2 представлены коэффициенты уравнения

$$\lg D_i = K_1 + K_2 (d_{\text{eff}}^2)_i \quad (4)$$

для рассмотренных полимеров, где K_1 и K_2 по аналогии с уравнением (1) – постоянные для данного полимера. Табл. 2 может служить основой для расчета коэффициентов диффузии инертных и ряда многоатомных газов в полимерах, поскольку параметры K_1 и K_2 определены с высокими факторами корреляции.

Как уже было отмечено, растворимость газов в ряде полимеров возрастает в соответствии с силовой постоянной потенциала Леннарда – Джонса ϵ/k (К). Коэффициенты растворимости σ определяют прямым или косвенным методом в подавляющем большинстве экспериментов по соотношению $\sigma = P/D$. Проведенный нами анализ накопленных к настоящему времени экспериментальных значений σ для рассмотренных полимеров показал, что в соответствии с возрастанием значений ϵ/k для газов их растворимость в любом из этих полимеров различных классов, физических и фазовых состояний сохраняет последовательность

$$\sigma_{\text{He}} < \sigma_{\text{Ne}} < \sigma_{\text{H}_2} < \sigma_{\text{N}_2} < \sigma_{\text{CO}} < \sigma_{\text{O}_2} < \sigma_{\text{Ar}} < \sigma_{\text{CH}_4} < \sigma_{\text{Kr}} < \sigma_{\text{CO}_2} < \sigma_{\text{Xe}} \quad (5)$$

Из рис. 2, где представлены зависимости $\lg \sigma$ от величин ϵ/k [29] для ряда полимеров, видно, что величины σ по последовательности (5) от гелия к ксенону в данном полимере увеличиваются по экспоненциальному закону. Статистическая обработка опубликованных данных о растворимости газов в полимерах в координатах зависимостей рис. 2 показала, что средние значения ϵ/k_{eff} (табл. 1), которые можно считать характеристическими величинами, близки к значениям ϵ/k , рассчитанным для взаимодействий газ – газ [29, 30]. В связи с этим значения ϵ/k_{eff} можно рассматривать как относительное характеристическое свойство для систем газ – полимер. В табл. 2 представлены корреляционные коэффициенты K_3 и K_4 уравнения

$$\lg \sigma_i = K_3 + K_4 (\epsilon/k_{\text{eff}})_i, \quad (6)$$

где K_3 и K_4 – постоянные для данного полимера, а величины ϵ/k_{eff} взяты из табл. 1. Величины K_3 и K_4 определены с высокими факторами корреляции, что позволяет рассчитывать растворимость инертных и ряда многоатомных газов в рассмотренных полимерах разных классов, различающихся физическими и фазовыми состояниями.

Суммирование уравнений (4) и (6) приводит к корреляционному уравнению

$$\lg P_i = \lg D_i + \lg \sigma_i = K_1 + K_2 (d_{\text{eff}}^2)_i + K_3 + K_4 (\epsilon/k_{\text{eff}})_i \quad (7)$$

для расчета газопроницаемости полимеров. С использованием корреляционных коэффициентов K_1 – K_4 и предложенных уравнений (4) и (6) можно рассчитать величины P , D и σ многих инертных и многоатомных газов для данного полимера без проведения дополнительных эксперимен-

Таблица 2

Параметры корреляционных уравнений (4) и (6) диффузии и растворимости газов в полимерах при 298 К

Полимер	K_1	K_2	r	K_3	$K_4 \cdot 10^2$	r	Литература
ПДМС	-3,85±0,03	-0,100±0,004	0,998	-3,23±0,03	0,77±0,02	0,999	[20]
ПДМС	-4,05±0,11	-0,104±0,005	0,989	-3,35±0,05	0,78±0,03	0,999	[27]
Полифенилметилсилоксан	-3,99±0,05	-0,112±0,005	0,996	-3,34±0,03	0,79±0,02	0,999	[20]
Полибутадиен (<i>цик</i>)	-4,53±0,13	-0,104±0,018	0,985	-3,72±0,03	0,60±0,03	0,998	[25]
Полибутадиен (<i>транс</i>)	-4,29±0,16	-0,223±0,021	0,991	-4,14±0,05	0,94±0,03	0,999	[25]
Полизопрен	-4,30±0,07	-0,213±0,008	0,997	-3,84±0,02	0,99±0,02	0,999	[20]
Полизопрен	-4,03±0,03	-0,205±0,004	0,999	-3,87±0,09	0,90±0,05	0,999	[5]
Полибутадиен гидрированный	-4,15±0,02	-0,211±0,003	1,000	-4,00±0,09	0,85±0,04	0,994	[5]
ПЭ ($\rho=0,914 \text{ г/см}^3$)	-4,42±0,04	-0,225±0,005	0,999	-4,27±0,04	0,92±0,03	0,998	[20, 25]
ПЭ ($\rho=0,916 \text{ г/см}^3$)	-4,46±0,06	-0,221±0,007	0,998	-4,19±0,08	0,85±0,04	0,995	[5]
ПЭ ($\rho=0,968 \text{ г/см}^3$)	-4,71±0,06	-0,250±0,006	0,999	-4,48±0,05	0,79±0,04	0,995	[5]
Полиметилвиниловый эфир	-3,83±0,20	-0,324±0,020	0,990	-4,09±0,20	0,80±0,09	0,972	[24]
ПМП ($T>T_c$)	-3,23±0,08	-0,312±0,008	0,999	-4,04±0,03	0,95±0,02	0,999	[22] и настоящая работа
ПМП ($T<T_c$)	-2,84±0,30	-0,373±0,005	0,990	-3,57±0,05	0,79±0,03	0,985	настоящая работа
ПТФЭ	-3,52±0,07	-0,335±0,008	0,999	-3,34±0,02	0,62±0,01	0,994	[20]
ПВТМС	-3,22±0,05	-0,347±0,006	0,999	-3,37±0,06	0,93±0,04	0,996	[26] и настоящая работа
Полифениленоксид	-3,96±0,10	-0,373±0,015	0,997	-2,95±0,05	0,94±0,04	0,998	[7]
Поликарбонат	-4,24±0,40	-0,423±0,050	0,982	-3,67±0,23	1,31±0,17	0,980	[25]
ПС	-3,39±0,16	-0,462±0,036	0,994	-3,46±0,02	0,82±0,02	0,987	[24, 25]
Полиамид-11	-4,16±0,14	-0,427±0,021	0,996	-4,40±0,08	1,02±0,05	0,996	[25]
Политетрафенилглиголь-диметакрилат	-4,68±0,16	-0,446±0,022	0,998	-3,53±0,09	0,89±0,08	0,994	[20]
ПВА ($T>T_c$)	-3,40±0,21	-0,451±0,028	0,996	-3,94±0,05	0,77±0,04	0,997	[20, 25]
ПВА ($T<T_c$)	-3,15±0,25	-0,578±0,034	0,997	-4,12±0,05	1,01±0,05	0,998	[20]
ПВХ	-4,09±0,28	-0,470±0,009	0,999	-4,17±0,10	0,91±0,09	0,986	[25]
ПЭТФ	-3,73±0,21	-0,556±0,026	0,997	-4,05±0,06	0,98±0,06	0,996	[25]
Полиэтилметакрилат	-3,29±0,30	-0,471±0,050	0,982	-3,91±0,11	0,98±0,08	0,988	[25]
Полиметилвинилкетон	-3,49±0,18	-0,603±0,025	0,998	-4,13±0,08	0,74±0,07	0,992	[24]
ПАН	-3,09±0,50	-0,941±0,066	0,991	-4,18±0,21	1,47±0,14	0,990	[23]

Таблица 3

Коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости газов в полимерах
(Расчет по корреляционным уравнениям (4), (6) и (7))

Газ	$P \cdot 10^6$, см ³ ·см/см ² ·с·см рт. ст.		$D \cdot 10^7$, см ² /с		$\sigma \cdot 10^3$, см ³ газа/см ³ полимера·см рт. ст.	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Полизопрен [5]						
He	—	0,35	216	213	—	0,17
Ne	—	0,48	—	77,4	—	0,24
Ar	0,23	0,25	13,6	14,6	1,68	1,72
Kr	—	0,38	—	7,2	—	5,3
Xe	—	0,45	—	2,7	—	16,9
Rn	—	0,64	—	1,2	—	55,5
H ₂	—	0,54	—	109	—	0,50
O ₂	0,23	0,26	17,3	18,4	1,35	1,41
N ₂	0,10	0,10	11,7	12,2	0,81	0,76
CO ₂	1,5	1,4	13,5	12,6	11,4	11,3
CO	0,16	0,14	12,5	12,1	1,26	1,13
CH ₄	0,30	0,27	8,9	8,0	3,4	3,36
Полидиметилсилоxан [27]						
He	2,7	2,3	370	420	0,7	0,5
Ne	—	1,9	—	250	—	0,7
Ar	4,7	4,4	108	108	4,4	4,1
Kr	8,7	8,2	67	75	12,4	10,8
Xe	15,0	13,6	45	46	33,3	29,6
Rn	—	24,5	26	30	—	82,4
H ₂	5,0	4,2	330	300	1,5	1,4
O ₂	4,9	4,2	115	122	4,2	3,5
N ₂	2,4	2,0	94	99	2,5	2,0
CO ₂	20,0	20,8	85	100	23,5	20,8
CO	—	2,8	—	98	—	2,8
CH ₄	6,9	5,8	77	80	8,8	7,3
Полиэтилен [5, 25]						
He	0,05	0,05	70	72	0,06	0,07
Ne	0,02	0,02	23	24	0,10	0,10
Ar	0,03	0,03	3,7	3,9	0,7	0,7
Kr	0,04	0,04	1,8	1,8	2,2	2,3
Xe	0,07	0,05	0,7	0,6	9,8	7,5
Rn	—	0,06	—	0,24	—	25,1
H ₂	—	0,07	—	35	—	0,20
O ₂	0,03	0,03	4,6	5,0	0,6	0,6
N ₂	0,01	0,01	3,2	3,2	0,3	0,3
CO ₂	0,13	0,16	3,7	3,3	3,4	4,9
CO	0,015	0,015	3,3	3,1	0,5	0,5
CH ₄	0,03	0,03	1,9	2,0	1,4	1,4
Полiamид-11 [25]						
He	0,016	0,016	30,2	30,8	0,05	0,05
Ne	0,003	0,003	3,3	3,7	0,08	0,08
Ar	0,0009	0,0008	0,16	0,12	0,54	0,72
Kr	—	0,0007	—	0,03	—	2,6
Xe	—	0,0003	—	0,003	—	9,6
Rn	—	0,0002	—	0,0006	—	36,5
H ₂	0,014	0,013	8,1	7,6	0,17	0,17
O ₂	—	0,001	—	0,19	—	0,57
N ₂	—	0,0002	—	0,08	—	0,28
CO ₂	0,005	0,005	0,07	0,09	7,4	6,0
CO	—	0,0003	—	0,08	—	0,44
CH ₄	—	0,0005	—	0,03	—	1,5
Поливинилtrimетилсилоxан [26]						
He	1,8	2,5	370	470	0,46	0,52
Ne *	0,72	0,66	95	87	0,76	0,76
Ar	0,33	0,30	4,8	5,1	6,9	5,8
Kr *	0,30	0,29	1,4	1,5	21,4	18,5
Xe *	0,17	0,18	0,27	0,29	63,0	61,4

Таблица 3 (продолжение)

Газ	$P \cdot 10^6$, $\text{см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см}$ рт. ст.		$D \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$		$\sigma \cdot 10^3$, $\text{см}^3 \text{газа}/\text{см}^3$ полимера-см рт. ст.	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Rn *	—	0,15	0,08	0,07	—	207
H ₂	2,0	2,5	180	160	1,1	1,6
O ₂	0,44	0,37	7,6	7,6	5,8	4,7
N ₂	0,11	0,09	3,6	3,8	3,0	2,5
CO ₂	1,9	1,6	5,0	4,0	38,0	40,5
CO	—	0,14	—	3,7	—	3,8
CH ₄	0,18	0,21	1,8	1,9	10,0	11,6
Поливинилацетат [20, 25]						
He	0,2	0,2	128	148	0,15	0,14
Ne	0,04	0,03	26,1	16,0	0,16	0,19
Ar	0,004	0,004	0,4	0,4	1,10	1,00
Kr	0,002	0,002	0,08	0,08	2,5	2,6
Xe	—	0,0007	—	0,01	—	7,2
Rn	—	0,0003	—	0,002	—	19,7
H ₂	0,09	0,12	26,3	33,8	0,35	0,35
O ₂	0,005	0,006	0,6	0,7	0,82	0,85
N ₂	—	0,0014	—	0,38	—	0,50
CO ₂	—	0,015	—	0,29	—	5,1
CO	—	0,002	—	0,27	—	0,7
CH ₄	0,001	0,002	0,03	0,10	2,0	1,8

* Экспериментальные данные настоящей работы.

тальных исследований. Как видно из табл. 3, знание величин D и σ для трех-четырех газов позволяет с большой достоверностью прогнозировать параметры газопереноса, например, 12 газов. При этом можно получить дополнительную информацию о величинах P , D и σ для такого газа, как, например, радон, которые трудно определить экспериментальным путем. Следует отметить, что для более обоснованного прогноза лучше использовать газы с большим различием в значениях $\varepsilon/k_{\text{эф}}$ и $d_{\text{эф}}$ (табл. 1) (например, He, Ar, Xe или H₂, O₂ и CO₂ и т. п.).

Тем не менее, предложенные корреляции не исключают проявления особых свойств системы газ — полимер. Так, можно отметить ряд отклонений: повышенные значения σ для азота и пониженные, величины D для гелия в ПАН, повышенные — для гелия в полиэтилметакрилате, повышенные величины σ и пониженные значения D для CO₂ в ПЭТФ. Кроме того, как видно из табл. 2, для полизопрена существует два типа данных, различающихся в ~2 раза. Эти отклонения могут быть связаны с целым рядом факторов — с различием в строении изучаемых полимеров, с предысторией получения полимерных пленок и мембран, с особенностями свойств системы газ — полимер и с уровнем проведения диффузионного эксперимента. Рассмотренные корреляционные закономерности, связывающие характеристические свойства газа, системы газ — полимер и параметры газопереноса полимеров, позволяют прогнозировать величины P , D и σ для инертных и ряда многоатомных газов в полимере при минимуме экспериментальных данных. Такая систематизированная информация может оказаться полезной для создания достаточно глубоких теоретических построений возможных механизмов селективного транспорта газов в полимерах. Предложенный подход позволяет получить для исследованных к настоящему времени полимеров большое число дополнительных данных, логично планировать исследования полимерных материалов для газопроницаемых мембран и, кроме того, использовать ЭВМ для накопления, обработки и анализа данных по газопроницаемости с целью выявления существенных факторов, влияющих на параметры селективного газопереноса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crank J., Park G. S. Diffusion in polymer. N. Y.: Acad. Press, 1968, p. 445.
2. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 268.
3. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980, с. 231.
4. Хванг С. Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981, с. 463.
5. Michaels A. S., Bixler H. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 153, p. 393, 413.
6. Li C. C. AIChE J., 1974, v. 20, № 5, p. 1015.
7. Hamon G. H., Ernst K., Newton J. C. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 7, p. 1989.
8. Peterlin A. J. Macromol. Sci. B, 1975, v. 11, № 1, p. 57.
9. Sarge T. W. Industr. and Engng Chem., 1947, v. 19, № 16, p. 396.
10. Park G. S. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, № 9, p. 1007.
11. Kokes P. J., Long F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 21, p. 6142.
12. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л. Высокомолек. соед., 1961, т. 2, № 2, с. 211.
13. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920.
14. Stuart H. A. Molekulstruktur. Berlin: Springer, 1967, p. 84.
15. Dean J. A. Lange's Handbook of Chemistry. N. Y.: McGraw-Hill Book Co., 1979, part 3, p. 3.
16. Hirshfelder J. O., Bird R. B., Spotz E. L. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 968.
17. Heydweiller A. Ann. der Phys., 1913, B, 42, № 16, S. 1273.
18. Cook G. A. Argon, Helium and the Rare Gases. N. Y.—L.: Intersci., 1961, v. 1, p. 13.
19. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. М.: Физматгиз, 1959, с. 469.
20. Lundstrom J. E., Berman R. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 1, p. 97.
21. Allen S. M., Stannet V., Hopfenberg H. B. Polymer, 1981, v. 22, № 7, p. 912.
22. Yasuda H., Rosengren K. J. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 10, p. 2839.
23. Allen S. M., Fujii M., Stannet V., Hopfenberg H. P., Williams J. L. J. Membr. Sci., 1977, v. 2, № 1, p. 153.
24. Odani H., Tatra K., Nemoto N., Kuraba M. Bull. Inst. Chem. Res., 1975, v. 53, № 2, p. 216.
25. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. N. Y., 1975, part III, p. 229.
26. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Пласт. массы, 1978, № 5, с. 49.
27. Иевлев А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6, с. 1421.
28. Бекман И. Н., Швыряев А. А. Радиохимия, 1982, т. 24, № 1, с. 126.
29. Hirshfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B. Molecular Theory of Gases and Liquids, N. Y.: John Wiley, 1954, p. 1110.
30. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей, Л.: Химия, 1982, с. 586.
31. Аворин В. В., Красикова Р. Н., Нефедов В. Д., Торопова М. А. Успехи химии, 1982, т. 51, № 1, с. 80.
32. De Ligni C. L., Van der Veen N. G. Chem. Engng Sci., 1972, v. 27, № 2, p. 391.

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

Поступила в редакцию
25.1.1983

CORRELATION ANALYSIS OF PARAMETERS OF GAS PERMEABILITY OF POLYMERS

Teplyakov V. V., Durgaryan S. G.

Summary

The correlation analysis of published experimental data on coefficients of gas permeability P , diffusion D and solubility σ of gases in the range of polydienes, polysiloxanes, polyolefines, halogen- and silicon-containing carbochain polymers, polymeric esters and ketones, polyamides and aromatic compounds has been accomplished. The correlation equations relating properties of a gas, parameters of gas transfer of a polymer and of a gas — polymer system are found. The possibility of systematization of known values P , D and σ of inert and some multyatomic gases for studied polymers and of calculation of these parameters is shown.