

УДК 541.64:532.71

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ

Тепляков В. В., Иевлев А. Л., Дургарьян С. Г.

На основании ранее опубликованных и оригинальных экспериментальных данных по проницаемости инертных и многоатомных газов изучена возможность применения корреляционных зависимостей, связывающих свойства газа, системы газ — полимер и транспортные свойства полимера, к статистическим и блок-сополимерам полидиенов, полидиметилсилоксана, поливинилтриметилсилана и полиолефинов. Параметры проницаемости газов через сополимеры подчиняются корреляционным закономерностям, характерным для гомополимеров.

Перспективы применения полимеров в качестве исходных веществ для получения газоразделительных мембран предполагают исследование газопроницаемости широкого спектра модифицированных полимерных материалов. К таким материалам относятся, в частности, статистические и блок-сополимеры различной химической природы и организации фазовой структуры, варьирование которых может быть направлено на повышение селективности газопереноса и улучшение механических свойств мембранны.

Систематическому исследованию газопроницаемости сополимеров до настоящего времени уделяли гораздо меньше внимания, чем изучению газопроницаемости гомополимеров [1]. Этот может быть обусловлено тем, что сополимеры часто отличает структурная и фазовая неоднородность, так что резко возрастает количество факторов, которые необходимо контролировать в процессе исследований. Если основы математической теории диффузии в неоднородных средах развиты достаточно давно [2], то ее практическое приложение явно неудовлетворительно. Так, в подавляющем большинстве экспериментов [3—5] исследователи применяли традиционные интегральные методы определения газопроницаемости сополимеров, обладающие малой разрешающей способностью и не позволяющие анализировать нестационарную кинетику диффузии, что приводило к получению только эффективных коэффициентов диффузии D , растворимости σ и проницаемости P газов. С точки зрения феноменологии структурная и фазовая неоднородность сополимеров предполагает усложнение процесса диффузии и появление в общем случае набора различных значений D , σ и P для каждого материала.

Тем не менее для ряда сополимеров показано, что эффективные величины D газов уменьшаются с увеличением размеров молекул газа, а коэффициенты растворимости σ увеличиваются в соответствии с температурой кипения газа [1]. Кроме того, известно, что эффективные величины P , D и σ инертных газов, например в бутадиен-стирольных блок-сополимерах [6], при повышенных температурах удовлетворительно описываются уравнениями Аррениуса.

Параметры газопроницаемости сополимеров определяются как природой диффундирующего вещества, так и такими свойствами полимерного материала, как плотность энергии когезии, удельная плотность и др., и изменяются в зависимости от состава сополимера в широком диапазоне значений [1, 7, 8].

Настоящая работа посвящена изучению возможностей применения корреляционных закономерностей, связывающих свойства газа, системы газ — полимер и транспортные параметры полимера, характерных для гомополимеров [9, 10], к сложным полимерным системам на основе статистических и блок-сополимеров.

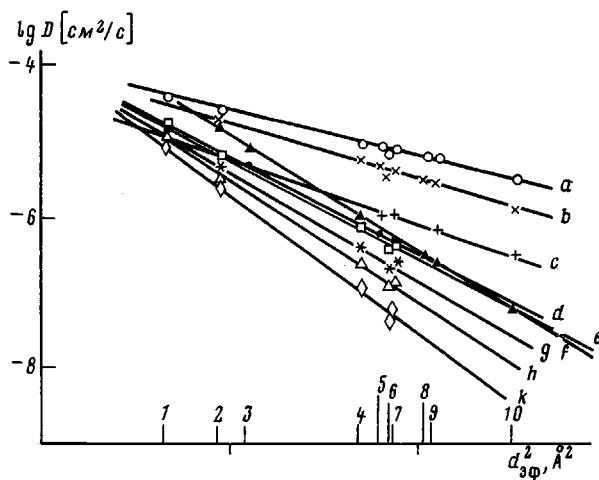


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии газов в сополимерах от квадрата их эффективного диаметра d_{eff}^2 . Полимеры: блочный сополимер ПВТМС с ПДМС типа АБ (a); блочный сополимер полиарилата с ПДМС типа (АБ)_x (38 : 62) (b); блочный сополимер полибутадиена с ИС типа АБА (59 : 41) (c); статистический сополимер бутадиена со стиролом (80 : 20) (d); статистический сополимер бутадиена с акрилонитрилом (80 : 20) (e); блочный сополимер ПВТМС с ПДМС типа АБ (83 : 17) (f); статистический сополимер бутадиена с акрилонитрилом (73 : 27) (g); статистический сополимер бутадиена с акрилонитрилом (68 : 32) (h); статистический сополимер бутадиена с акрилонитрилом (61 : 39) (k). Газы: Не (1), H₂ (2), Ne (3), O₂ (4), Ar (5), CO₂ (6), N₂ (7), CH₄ (8); Kr (9), Xe (10)

Для дальнейшего анализа привлечены данные по P , D и σ , а также по энергиям активации проницаемости E_P , диффузии E_D и теплотам растворимости ΔH_σ инертных и ряда многоатомных газов, опубликованные к настоящему времени для статистических и блок-сополимеров [3–6, 11–13]. Рассмотрены сополимеры на основе полидиенов, полисилоксанов, полисиликанов и полиолефинов.

Статистическую обработку данных и расчет корреляционных зависимостей проводили на ЭВМ с применением разработанного ранее комплекса программ [9].

Как показано в работе [9], величины P , D и σ инертных и ряда многоатомных газов в гомополимерах, находящихся в различных физических и фазовых состояниях, описываются корреляционными уравнениями

$$\lg D_i = K_1 + K_2 (d_{\text{eff}}^2)_i \quad (1)$$

$$\lg \sigma_i = K_3 + K_4 (\varepsilon/k)_{\text{eff}i} \quad (2)$$

$$\lg P_i = \lg (D_i \sigma_i) = K_1 + K_2 (d_{\text{eff}}^2)_i + K_3 + K_4 (\varepsilon/k)_{\text{eff}i}, \quad (3)$$

где K_1 – K_4 – при данной температуре постоянные величины для данного полимера; d_{eff} и $\varepsilon/k_{\text{eff}}$ – характеристические диаметр и силовая постоянная потенциала Леннарда – Джонса молекулы газа. Эти характеристические величины рассчитаны в результате корреляционного поиска и статистической обработки массива экспериментальных данных по параметрам газопереноса в гомополимерах, опубликованных за последние 30 лет [9].

Использование величин d_{eff} и $\varepsilon/k_{\text{eff}}$ для ряда инертных и многоатомных газов, приведенных в работе [9], позволяет рассчитывать на основе минимальных экспериментальных данных параметры газопроницаемости полимера, например для 12 газов. Кроме того, корреляционные уравнения (1)–(3) сохраняют свою значимость также и при повышенных температурах [10], что дает возможность с минимальным экспериментальным материалом рассчитывать и температурные параметры процесса газопереноса E_P , E_D и ΔH_σ в данном полимере.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии и растворимости газов в сополимерах при 298 К (значения K_1-K_4 корреляционных уравнений (1) и (2))

Сополимер	K_1	K_2	r	K_3	$K_4 \cdot 10^2$	r	Литература
Статистические сополимеры							
Бутадиен : стирол = 92 : 8	-4,241 ± 0,067	-0,184 ± 0,014	0,998	-3,925 ± 0,026	0,72 ± 0,03	0,999	[5]
Бутадиен : стирол = 80 : 20	-4,001 ± 0,031	-0,253 ± 0,005	1,000	-4,159 ± 0,001	0,85 ± 0,01	1,000	
Этилен : пропилен = 40 : 60	-4,206 ± 0,079	-0,206 ± 0,011	0,997	-3,737 ± 0,022	0,68 ± 0,03	0,998	
50 : 50	-4,155 ± 0,071	-0,199 ± 0,010	0,998	-3,857 ± 0,010	0,74 ± 0,01	1,000	
60 : 40	-4,517 ± 0,058	-0,168 ± 0,008	0,998	-3,726 ± 0,022	0,63 ± 0,03	0,998	
Бутадиен : акрилонитрил = 80 : 20	-4,038 ± 0,088	-0,248 ± 0,012	0,997	-4,127 ± 0,068	1,06 ± 0,05	0,998	[11]
73 : 27	-4,047 ± 0,118	-0,282 ± 0,016	0,995	-4,189 ± 0,115	1,09 ± 0,09	0,993	
68 : 32	-3,956 ± 0,143	-0,316 ± 0,019	0,994	-4,267 ± 0,112	1,14 ± 0,09	0,994	
61 : 39	-3,972 ± 0,201	-0,357 ± 0,027	0,991	-4,312 ± 0,156	1,17 ± 0,12	0,990	
Изопрен : акрилонитрил = 74 : 26	-3,869 ± 0,157	-0,384 ± 0,024	0,996	-4,145 ± 0,080	1,05 ± 0,07	0,994	[3]
Изопрен : метакрилонитрил = 74 : 26	-3,976 ± 0,267	-0,323 ± 0,033	0,990	-4,083 ± 0,137	1,04 ± 0,12	0,987	
Блочные сополимеры							
Полибутадиен : ИС типа АБА = 73 : 27	-4,472 ± 0,230	-0,142 ± 0,022	0,990	-4,029 ± 0,130	1,10 ± 0,07	0,998	[6]
59 : 41	-4,426 ± 0,010	-0,471 ± 0,010	1,000	-4,166 ± 0,110	1,16 ± 0,06	0,999	
Полиарилат : ПДМС типа (АВ) _x = 46 : 54	-4,194 ± 0,074	-0,121 ± 0,008	0,993	-3,347 ± 0,090	0,75 ± 0,06	0,995	[13]
38 : 62	-4,088 ± 0,036	-0,109 ± 0,004	0,997	-3,286 ± 0,165	0,77 ± 0,07	0,994	
ПВТМС : ПДМС типа АБ = 80 : 20	-3,618 ± 0,175	-0,282 ± 0,012	0,996	-3,056 ± 0,054	0,76 ± 0,04	0,995	
64 : 36	-3,835 ± 0,169	-0,219 ± 0,008	0,998	-3,038 ± 0,034	0,88 ± 0,03	0,996	
62 : 38	-3,888 ± 0,073	-0,191 ± 0,020	0,995	-3,393 ± 0,052	0,84 ± 0,04	0,992	
60 : 40	-3,826 ± 0,115	-0,188 ± 0,018	0,993	-3,389 ± 0,030	0,80 ± 0,02	0,997	
ПВТМС : ПДМС типа БАБ = 30 : 70	-4,123 ± 0,143	-0,127 ± 0,024	0,980	-3,144 ± 0,061	0,74 ± 0,04	0,993	[12]

Таблица 2

Параметры газопроницаемости сополимеров, рассчитанных по уравнениям (1)–(3)

Газ	D	E_D	σ	ΔH_σ	P	E_P	D	E_D	σ	ΔH_σ	P	E_P
	эксперимент						расчет					
Статистический сополимер бутиadiена с акрилонитрилом (68:32) [11]												
He	112	5,2	0,09	2,2	0,1	7,4	111	5,3	0,07	2,6	0,08	7,9
Ne	—	—	—	—	—	—	23,4	7,5	0,11	2,1	0,026	9,6
Ar	—	—	—	—	—	—	1,8	11,2	1,34	-0,4	0,024	10,8
Kr	—	—	—	—	—	—	0,6	12,8	5,57	-1,8	0,033	11,0
Xe	—	—	—	—	—	—	0,13	15,0	24,4	-3,3	0,032	11,7
Rn	—	—	—	—	—	—	0,04	16,8	109	-4,8	0,039	12,0
H ₂	38,5	7,0	0,30	1,2	0,12	8,2	39,5	6,8	0,28	1,2	0,11	8,0
O ₂	2,8	10,3	0,84	0,2	0,023	10,5	2,6	10,7	1,04	-0,2	0,027	10,5
N ₂	1,52	11,7	0,40	0,6	0,006	12,3	1,4	11,6	0,48	0,6	0,007	12,2
CO ₂	1,07	12,0	17,4	-3,0	0,19	9,0	1,4	11,5	14,6	-2,8	0,21	8,7
CO	—	—	—	—	—	—	1,3	11,6	0,8	0,1	0,01	11,8
CH ₄	—	—	—	—	—	—	0,7	12,5	3,14	-1,3	0,02	11,3
Блочный сополимер полиарилата с ПДМС типа (АБ) _z (46:54) [13]												
He	240	2,0	0,6	1,1	1,4	3,1	265	1,5	0,5	1,5	1,4	3,0
Ne	—	—	—	—	—	—	146	2,2	0,7	1,1	1,1	3,3
Ar	54	2,9	3,2	-0,8	1,7	2,1	55	3,4	3,7	-1,2	2,0	2,2
Kr	36	3,8	8,3	-2,3	3,0	1,5	36	3,9	9,4	-2,5	3,4	1,4
Xe	21	5,0	24,4	-4,0	5,0	1,0	20	4,6	24,7	-3,9	5,0	0,7
Rn	—	—	—	—	—	—	12	5,2	66,0	-5,3	8,1	-0,1
H ₂	170	2,3	1,3	0,6	2,2	2,9	180	2,0	1,3	0,2	2,3	2,2
O ₂	66	3,1	2,7	-1,0	1,8	2,1	63	3,2	3,1	-1,0	2,0	2,2
N ₂	50	3,2	1,8	-0,1	0,9	3,1	50	3,5	1,9	-0,3	0,9	3,2
CO ₂	44	2,4	20,0	-3,4	8,8	-1,0	50	3,5	17,7	-3,4	8,8	0,1
CO	—	—	—	—	—	—	49	3,6	2,6	-0,7	1,3	2,8
CH ₄	39	3,6	5,9	-2,0	2,3	1,6	38	3,8	6,4	-2,0	2,5	1,8
Блочный сополимер ПВТМС с ПДМС типа АБ (80:20) (данные настоящей работы)												
He	250	2,3	1,2	1,6	2,3	3,9	309	2,2	1,04	0,4	3,2	2,6
Ne	—	—	—	—	—	—	77	3,3	1,42	0,06	1,09	3,3
Ar	8,5	4,3	8,2	0	0,7	4,3	7,7	5,1	7,5	-1,65	0,58	3,4
Kr	—	—	—	—	—	—	2,9	5,8	19,3	-2,6	0,56	3,2
Xe	0,7	7,4	53	-4,3	0,4	3,1	0,75	6,9	51,8	-3,6	0,4	3,3
—	—	—	—	—	—	—	0,24	7,8	141	-4,7	0,33	3,1
H ₂	164	3,2	2,4	-0,3	2,3	2,9	123	2,9	2,6	-0,6	3,2	2,4
O ₂	12,0	4,9	4,4	-1,8	0,8	3,1	10,7	4,8	6,3	-1,5	0,7	3,4
N ₂	5,0	5,7	3,4	-2,0	0,2	3,7	6,1	5,3	3,8	-0,9	0,22	4,3
CO ₂	9,0	4,3	30	-2,8	2,7	1,5	6,3	5,2	36,8	-3,3	2,3	2,0
CO	—	—	—	—	—	—	6,0	5,3	5,3	-1,3	0,31	4,0
CH ₄	2,5	6,6	20	-2,8	0,33	3,8	3,4	5,7	13,2	-2,2	0,45	3,5

Примечание. Величины в таблице имеют следующие размерности:
 $E_D, \Delta H_\sigma, E_P \left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right]; D \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right] \cdot 10^3; P \left[\frac{\text{см}^3(\text{STP}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт.ст.}} \right] \cdot 10^3; \sigma \left[\frac{\text{см}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{см рт.ст.}} \right] \cdot 10^3.$

Как отмечено выше, величины D газов в сополимерах, полученные в основном интегральным методом, могут характеризоваться только как эффективные, так что требуется обоснование для их использования при корреляционном анализе. Таким обоснованием могут служить данные работы [12], где на примере силан-силиксановых блок-сополимеров в широком интервале составов показано, что проницаемость инертных и ряда многоатомных газов может быть с большой достоверностью описана как процесс с одним постоянным коэффициентом диффузии. Силан-силиксановые блок-сополимеры регулируемого состава [14] сочетают в себе свойства стеклообразного поливинилтриметилсилана (ПВТМС) ($T_c=170^\circ$) и высокоеэластического полидиметилсиликсана (ПДМС) ($T_c=-120^\circ$). Эти вещества с точки зрения их структуры могут рассматриваться как дисперсии, и в зависимости от баланса компонентов непрерывной фазой может быть либо ПВТМС, либо ПДМС [12].

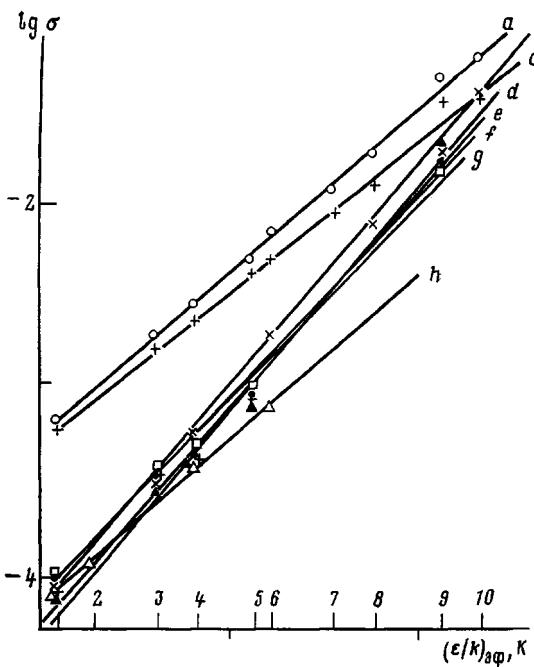


Рис. 2. Зависимость коэффициента растворимости σ (выражен в $\text{см}^3/\text{газа}/\text{см}^3 \cdot \text{полимер}\cdot\text{см}$ рт. ст.) газов в сополимерах от силовой постоянной (ϵ/k) потенциала Лениндарда – Джонса. Полимеры: блочный сополимер ПВТМС с ПДМС типа АБ (83 : 17) (a); блочный сополимер полибутилдиена с ПС типа АБА (59 : 41) (b); блочный сополимер полиарилата с ПДМС типа (АБ)_x (38 : 62) (c); статистический сополимер полибутилдиена с акрилонитрилом (61 : 39) (d); статистический сополимер полибутилдиена с акрилонитрилом (68 : 32) (e); статистический сополимер бутадиена с акрилонитрилом (73 : 27) (f); статистический сополимер полибутилдиена с акрилонитрилом (80 : 20) (g); статистический сополимер полибутилдиена с ПС (80 : 20) (h). Газы: He (1), Ne (2), H₂ (3), N₂ (4), O₂ (5), Ar (6), CH₄ (7), Kr (8), CO₂ (9), Xe (10)

На рис. 1 представлены корреляционные зависимости, построенные по уравнению (1), для диффузии газов в сополимерах различной природы и организации фазовой структуры: статистических сополимеров бутадиена с акрилонитрилом различного состава [11], бутадиена со стиролом [5], блочных сополимеров полибутилдиена с ПС [6], полиарилата с ПДМС типа (АБ)_x [13] и ПВТМС с ПДМС типа АБ [12].

Как видно из рис. 1, несмотря на сложный композиционный состав сополимеров, эффективные коэффициенты диффузии инертных и ряда многоатомных газов закономерно уменьшаются с увеличением их характеристического размера d_{Φ}^2 , сохраняя последовательность

$$D_{\text{He}} > D_{\text{H}_2} > D_{\text{Ne}} > D_{\text{O}_2} > D_{\text{Ar}} \geq D_{\text{CO}_2} \geq D_{\text{N}_2} > D_{\text{CO}} > D_{\text{CH}_4} > D_{\text{Kr}} > D_{\text{Xe}},$$

характерную для гомополимеров [9]. Табл. 1, где приведены значения корреляционных коэффициентов K_1 и K_2 , рассчитанных для рассматриваемых полимерных систем, демонстрирует высокие факторы корреляции уравнения (1), что позволяет прогнозировать значения D газов в сополимере на основе этих величин, определенных для 3–4 газов.

Кроме того, проведенный анализ корреляционных зависимостей по уравнению (1) в рассмотренных сополимерах при повышенных температурах показал, что, как и в случае гомополимеров [10], уравнение (1) в этих условиях выполняется. При этом, как и следовало ожидать, коэффициенты K_2 уменьшаются по абсолютной величине с увеличением температуры. Использование предлагаемых корреляционных закономерностей позволяет реализовать для сополимеров расчетный прогноз величин E_D на основе знания температурных зависимостей диффузии 3–4 газов в данной полимерной системе (табл. 2).

Таким образом, из представленных данных видно, что взаимосвязь параметров диффузии газов в данном сополимере в определяющей степени обусловлена характеристическими размерами газовых молекул [9], а уровень диффузионных параметров определяется свойствами полимерной матрицы. Этот факт позволяет на основе минимального экспериментального материала полностью описать конкретный сополимер по диффузионным параметрам D и E_p , например 12 газов (табл. 2). При этом следует учитывать методические особенности расчета, описанные в работах [9, 10].

Можно ожидать, что коэффициенты растворимости газов σ (термодинамическая компонента газопереноса) в сополимерах должны подчиняться основным корреляционным закономерностям, присущим гомополимерам [9, 10]. Действительно, графическое представление (рис. 2) корреляционного уравнения (2) показывает, что величины σ газов закономерно увеличиваются в данной системе с увеличением характеристических значений силовых постоянных $(\varepsilon/k)_{\text{eff}}$, найденных для гомополимеров [9]. Высокие факторы корреляции уравнения (2), полученные для рассматриваемых сополимеров (табл. 1), также позволяют прогнозировать для данного сополимера значения σ газов на основе величин σ , найденных для 3–4 газов в этой системе. Результаты расчета для некоторых сополимеров представлены в табл. 2. Кроме того, поскольку оказалось, что уравнение (2) сохраняет свою значимость при повышенных температурах (при этом величины K_4 уменьшаются с увеличением температуры), то в табл. 2 представлены также значения теплот растворения газов ΔH_σ в ряде сополимеров, рассчитанных по методике работы [10].

Поскольку, как показано выше, в сополимерах различной природы и организации фазовой структуры параметры диффузии и растворимости газов описываются с достаточной достоверностью корреляционными уравнениями (1) и (2), то в этих системах должно быть также выполнимо корреляционное уравнение (3) для коэффициентов газопроницаемости. Сопоставление экспериментальных данных P и E_p газов в ряде сополимеров с рассчитанными для этих систем значениями P и E_p по уравнению (3) также приведено в табл. 2.

Как видно из табл. 2, отклонение расчетных данных от экспериментальных в основном не превышает 20%, т. е. сопоставимо с уровнем экспериментальных ошибок [9, 10]. Более заметные отклонения (~30%) отмечены для параметров переноса гелия и водорода в силан-силоксановом блок-сополимере с высоким содержанием силанового блока. Этот факт отмечен также и для чистого ПВТМС [9, 10]. Как и в случае гомополимеров, в сополимерах наибольшие отклонения характерны для величин ΔH_σ некоторых газов, что по всей вероятности может быть связано с особенностями косвенного определения этих величин [10].

Таким образом, корреляционные уравнения (1)–(3), связывающие свойства газа, системы газ – полимер и транспортные параметры полимерного материала, найденные для гомополимеров [9, 10], могут быть с успехом применены для анализа параметров газопроницаемости сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 268 с.
- Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Univ. Press, 1956, p. 347.
- Van Amerongen G. J. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 307.
- Pasternak R. A., Burns G. L., Heller J. Makromoleküles, 1971, v. 4, № 4, p. 470.
- Paul D. R., Benedetto A. T. J. Polymer Sci. C, 1965, v. 10, № 1, p. 17.
- Odani H., Taira K., Nemoto N., Kuraba M. Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto), 1975, v. 53, № 2, p. 216.
- Васенин Р. М., Бабаевский П. Г., Чалых А. Е. Пласт. массы, 1977, № 4, с. 20.
- Robeson L. M., Noshay A., Matzner M., Merriam Ch. N. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, B. 29/30, № 355, S. 47.
- Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1498.
- Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2159.
- Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook, 2th ed. N. Y., 1975, p. 111.
- Иевлев А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6, с. 1421.

13. Никонов В. Н., Бекман И. Н., Шевырлев А. А., Иевлев А. Л., Тепляков В. В.
Радиохимия, 1984, т. 26, № 3, с. 315.
14. Гладкова Н. К., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1466.

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

Поступила в редакцию
18.VIII.1983

GAS PERMEABILITY OF COPOLYMERS

Teplyakov V.V., Ievlev A.L., Durgar'yan S.G.

S u m m a r y

Basing on earlier published and original experimental data on the permeability of inert and multiatomic gases the possibility of application of correlational dependences relating the properties of a gas, gas – polymer system and transport properties of a polymer to random and block copolymers of polydienes, polydimethylsiloxane, polyvinyltrimethylsilane and polyolefines has been studied. Parameters of permeability of gases through copolymers obey the correlational regularities being characteristic for homopolymers.