

УДК 541.64:539.247

## О СООТНОШЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ И УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЛИМЕРАХ

Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.

Проведен анализ опубликованных данных по коэффициентам диффузии, растворимости и проницаемости углеводородов  $C_1-C_4$  в полимерах с позиции их взаимосвязи с параметрами проницаемости постоянных газов. Корреляционные зависимости, характерные для проницаемости постоянных газов, в значительной мере могут быть использованы для расчета коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости углеводородов  $C_1-C_4$  в полимерах. Относительно постоянных газов определены характеристические размеры углеводородов  $C_1-C_4$ , эффективные в диффузионном процессе. Возможности расчета иллюстрируются на примере поливинилтритметилсилана, полидиметилсилоксана, полидиенов, полиолефинов и фторированных полимеров.

Применение полимерных мембран для разделения, концентрирования и очистки разнообразных газовых смесей требует значения параметров проницаемости газообразных веществ, существенно отличающихся по своим физико-химическим свойствам. В частности, в химической и нефтехимической технологии часто требуется разделение сложных многокомпонентных смесей, содержащих постоянные газы (инертные и ряд многоатомных с низкими критическими температурами) и углеводороды  $C_1-C_4$ . Изучение селективной проницаемости смесей такого рода с необходимостью предполагает выявление общих закономерностей в процессах переноса через полимерные материалы постоянных газов и углеводородов.

Проницаемость постоянных газов через различные полимерные системы может быть описана на уровне корреляций уравнениями [1]

$$\lg D_i = K_1 - K_2 (d_{\phi}^2)_i \quad (1)$$

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

$$\lg P_i = \lg D_i + \lg \sigma_i \quad (3)$$

где  $P_i$  — коэффициент проницаемости газа,  $\text{см}^3 (\text{STP}) \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см}$  рт. ст.;  $D_i$  — коэффициент диффузии газа,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\sigma_i$  — коэффициент растворимости газа в полимере,  $\text{см}^3 \text{газа}/\text{см}^3$  полимера · см рт. ст.;  $d_{\phi}$  и  $(\varepsilon/k)_{\phi}$  — характеристическое сечение молекулы газа и характеристическая силовая постоянная потенциала Леннарда — Джонса соответственно;  $K_1 - K_4$  — изотермически постоянные величины для данного полимера. Как видно из уравнения (1), величины  $D$  постоянных газов в данном полимере экспоненциально уменьшаются с увеличением  $d_{\phi}^2$ , а значения  $\sigma$  экспоненциально увеличиваются с возрастанием  $(\varepsilon/k)_{\phi}$  (уравнение (2)). Как правило, корреляционные уравнения (1)–(3) сохраняют свою значимость при повышенных температурах с соответствующим изменением корреляционных коэффициентов  $K_1 - K_4$ . Корреляционная взаимосвязь энергий активации диффузии  $E_D$  и теплот растворения  $\Delta H_s$  различных газов в данном полимере в значительной степени обусловлена соответственно характеристиками величинами  $d_{\phi}^2$  и  $(\varepsilon/k)_{\phi}$ , а уровень энергетических параметров определяется свойствами полимерной матрицы. Указанные корреляционные закономерности носят количественный характер и индивидуальны для каждой полимерной системы. В этом смысле корреляционные коэффициенты  $K_1 - K_4$  могут рассматриваться как качественно новые диффузионные параметры полимера [1].

Проницаемость углеводородов через полимеры часто осложняется концентрационной зависимостью параметров их переноса в различных полимерах [2–5]. В условиях  $p \ll p_s$  ( $p$  – парциальное давление углеводорода над мембраной,  $p_s$  – давление насыщенного пара углеводорода) этот эффект минимален [6], и в этом случае величины  $D$  углеводородов  $C_1$  –  $C_4$  в данном полимере уменьшаются с увеличением их критического объема  $V_k$  или ММ [4], а для ряда систем  $n$ -алкан – полимер удовлетворительно описываются уравнением  $D = D_1 e^{-\alpha n}$  [7, 8] ( $n$  – число атомов углерода в молекуле,  $D_1$  – коэффициент диффузии метана). С увеличением степени ненасыщенности значения  $D$  возрастают [8].

На примере полиолефинов, полидиенов и поливинилtrimетилсилана показано, что коэффициенты растворимости углеводородов в данном полимере экспоненциально возрастают с увеличением их температуры кипения  $T_{кип}$ , критической температуры  $T_{кр}$  или силовой постоянной потенциала Леннарда – Джонса [4, 5, 9, 10]. Найдены линейные корреляции, связывающие указанные свойства газов с теплотами растворения углеводородов  $\Delta H_o$  в полимере [4, 5, 9, 10].

Баланс кинетической  $D$  и термодинамической  $\sigma$  компонент переноса, т. е. суперпозиция указанных выше двух тенденций, приводит к весьма сложной зависимости коэффициентов проницаемости линейных углеводородов в полимерах, например, от числа атомов углерода в молекуле [8].

Поскольку исследования процессов переноса постоянных газов и углеводородов в полимерах, как правило, проводили раздельно, то в настоящее время не существует единого подхода к оценке соотношения параметров проницаемости между этими двумя группами пенетрантов, хотя в ряде работ подчеркивается возможность существования такой взаимосвязи [6, 9, 10–12].

Нами исследованы соотношения параметров проницаемости постоянных газов и нормальных углеводородов  $C_1$  –  $C_4$  в полимерных системах с позиции корреляционных закономерностей, характерных для инертных и ряда многоатомных газов [1].

С этой целью рассмотрены опубликованные данные по величинам  $D$ ,  $\sigma$  и  $P$ , а также температурным параметрам газопереноса  $E_p$ ,  $E_D$  и  $\Delta H_o$  постоянных газов и углеводородов ( $n$ -алканы,  $n$ -алкены,  $n$ -алкины и диены) в полимерах. Основное внимание уделено экспериментальным результатам, полученным в рамках совместных исследований двух указанных групп пенетрантов, а также привлечены результаты ряда работ по раздельному изучению проницаемости углеводородов  $C_1$  –  $C_4$  и постоянных газов в аналогичных полимерах. В целом анализ охватывает представителей таких классов полимеров, как полидиены, полиолефины, галогенсодержащие карбоцепные и кремнийорганические полимеры [2–20].

Статистическую и корреляционные обработку данных проводили на ЭВМ с применением специально разработанных программ [1].

Поскольку коэффициенты диффузии углеводородных гомологов  $D$  в данном полимере экспоненциально уменьшаются с увеличением числа атомов углерода  $n$  в молекуле, например,  $n$ -алканов (рис. 1), то как экспериментальный факт можно отметить, что

$$D_{\text{CH}_4} > D_{\text{C}_2\text{H}_6} > D_{\text{C}_3\text{H}_8} > D_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \quad (4)$$

для стеклообразных полимеров (поливинилtrimетилсилана (ПВТМС) [8], поли-4-метилпентена-1 (ПМП) [8], ПС [8], ПТФЭ [17], сополимера тетрафторэтилена с гексафтормаркином (тэфлон FEP) [17]), полиолефинов [10], этилцеллюзы [19], и в основном для полимеров, находящихся в высокомодульном состоянии [3, 6, 8, 10, 18] (для  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  в полидиметилсилоксане (ПДМС) и ПИ) имеет место значительный разброс данных [3, 10, 12, 18]. Это может означать, что для  $n$ -алканов  $C_1$  –  $C_4$  величина  $n$  пропорциональна эффективному размеру газовой молекулы как кинетической частицы, диффундирующей в полимерной среде различного физического состояния. Начиная с  $C_5$ - $n$ -алканов (или, по-видимому, с  $C_6$ - $n$ -алканов, например, в ПДМС и ПИ) отмеченное выше соотношение  $D$  и  $n$  нарушается. Для более «жестких» относительно  $n$ -алканов газовых молекул

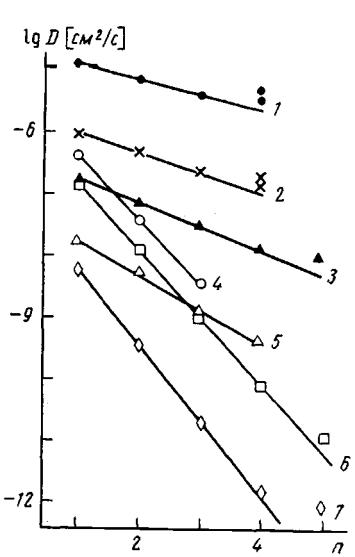


Рис. 1

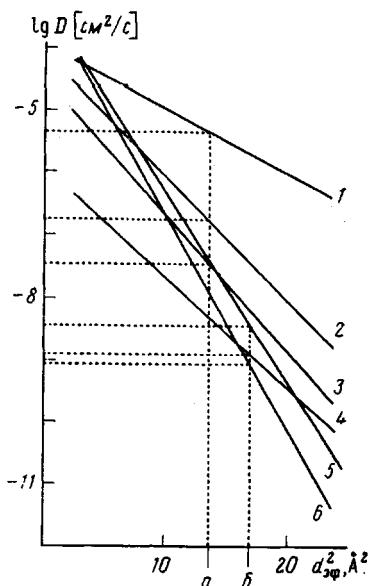


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициентов диффузии *n*-алканов в полимерах от числа *n* атомов углерода в молекуле ПДМС (1), ПИ (2), ПЭВП (3), ПМП (4), ПТФЭ (5), ПВТМС (6) и ПС (7)

Рис. 2. Зависимости  $\lg D_i \sim d_{\text{eff}}^2$  (уравнение (1)) для диффузии постоянных газов в полимерах ПДМС (1), ПИ (2), ПЭВП (3), ПТФЭ (4), ПМП (5) и ПВТМС (6). На примере  $C_3H_8$  (пунктиром) показано определение характеристических величин  $d_{\text{eff}}^2$  углеводородов при  $T_c < 298$  К (а),  $T_c > 298$  К (б)

$C_2 - C_4$ -*n*-алканов,  $C_2 - C_4$ -*n*-алкинов и  $C_3 - C_4$ -диенов [21] указанная выше взаимосвязь  $D$  и  $n$  должна, вероятнее всего, также выполняться.

В целом экспериментальные данные по диффузии углеводородов в различных полимерах показывают, что их величины  $D$  в данном полимере уменьшаются в ряду

$$D_{C_4H_8} > D_{C_2H_6} > D_{C_2H_4} > D_{C_3H_6} > D_{C_2H_2} > D_{C_3H_8} > D_{C_4H_{10}} \quad (5)$$

Последовательность (5) может означать, что в указанном порядке должны увеличиваться размеры молекул пенетранта, эффективные в диффузионном процессе, поскольку ММ молекул нельзя считать определяющей характеристикой (так, для всех изученных полимеров  $D_{C_4H_{10}} > D_{C_2H_6}$ ). В качестве размеров молекул указанных углеводородов можно было бы рассмотреть их диаметры или объемы, определенные различными методами [10, 21–25], но известные последовательности увеличения размеров молекул не совпадают с экспериментальной последовательностью (5). С этих позиций наиболее близкой шкалой диаметров являются величины  $d$  молекул некоторых углеводородов, представленных в работе [10], которые учитывают асимметрию газовых молекул, т. е. возможную их ориентацию в процессе диффузии. Кроме того, в работе [10] приведены значения  $d$  с учетом влияния линейных размеров мономерного звена ПЭ— $CH_2$ —, которые могут быть эффективны в диффузионном процессе. К сожалению, этот подход трудно распространить на другие полимерные материалы.

Достаточно однозначно об ориентации линейных молекул пенетранта в направлении максимального размера в процессе диффузии свидетельствуют данные по  $D$  алканов, галоидалканов, спиртов, кетонов, ароматических соединений в стеклообразных полимерах, полученные в условиях  $p \ll p_s$  [6]. С учетом этого предположения эффективные в диффузии диаметры углеводородов  $C_1 - C_4$  для данного полимера можно определить относительно  $d_{\text{eff}}$  инертных и ряда многоатомных газов [1] с использова-

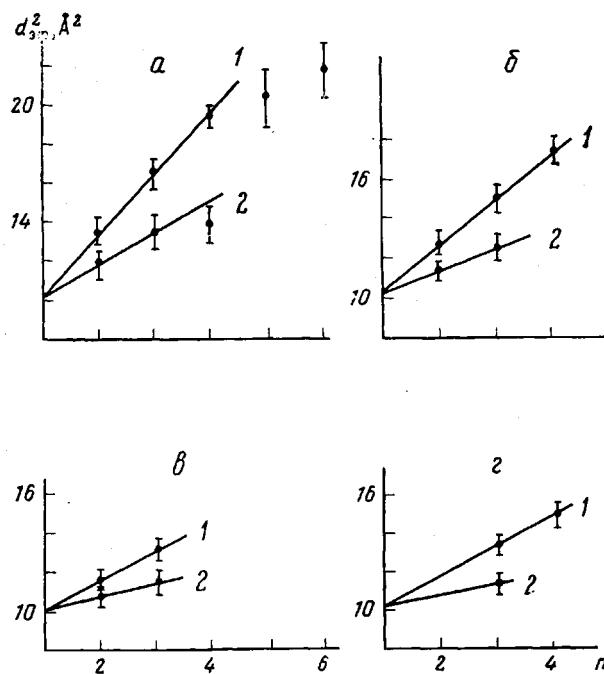


Рис. 3. Зависимости характеристических значений  $d_{\phi}^2$   $n$ -алканов (а),  $n$ -алкенов (б),  $n$ -алкинов (в) и диенов (г) от числа атомов  $n$  углерода в молекуле при диффузии в полимерах: 1 — стеклообразные полимеры; 2 — полимеры в высокоэластическом состоянии

нием корреляционного уравнения (1). Индивидуальные корреляционные коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  этого уравнения для большой группы полимеров опубликованы в работе [1], а на рис. 2 графически представлены корреляционные уравнения (1) для постоянных газов в ряде полимеров. Как показал статистический анализ, величины коэффициентов диффузии углеводородов  $C_1$  —  $C_4$  в рассматриваемых полимерах не описываются в рамках корреляционного уравнения (1) с использованием известных шкал диаметров углеводородов из работ [10, 21—25]. Тем не менее с использованием зависимостей рис. 2 можно графически определить диаметр, который должна иметь молекула углеводорода относительно атомов и молекул ряда постоянных газов, чтобы удовлетворять условиям уравнения (1) (на рис. 2 показано для  $C_3H_8$ ). Такая корректировка, проведенная нами с помощью ЭВМ для всех рассматриваемых полимеров, приводит к двум, достаточно резко отличающимся рядам диаметров углеводородов  $C_1$  —  $C_4$   $d_{\phi}$  в соответствии с данными для двух физических состояний полимера: стеклообразного и высокоэластического. При этом каждому физическому состоянию для различных полимеров присущи свои, достаточно постоянные диаметры молекул углеводородов, эффективные в диффузионном процессе.

Увеличение числа  $n$  атомов углерода в молекуле углеводорода  $C_1$  —  $C_4$  пропорционально увеличивает сечение углеводородной молекулы, эффективное для ее диффузии в полимерной среде (рис. 3). Так, в стеклообразных полимерах (ПВТМС, ПМП, ПС и ПТФЭ) реализуется один ряд величин  $d_{\phi}^2$  углеводородов  $C_1$  —  $C_4$ , а в полимерах с низкими значениями  $T_c$ , включая частично-кристаллические (ПЭ, ПИ, ПДМС), другая шкала  $d_{\phi}^2$ . В каждом случае зависимости  $d_{\phi}^2 \sim n$  относительно метана носят линейный характер (рис. 3) и различие в величинах  $d_{\phi}$  увеличивается с ростом числа  $n$  атомов углерода в молекуле. Для  $n \geq 5$  (стеклообразные полимеры) или  $n \geq 4$  (полимеры в высокоэластическом состоянии) линейность нарушается, и дальнейшее увеличение числа атомов углерода в нормальной углеводородной молекуле в меньшей степени сказывается на увеличении ее эффективного для диффузии сечения (рис. 3). Тем не менее наблюдавшиеся линейные корреляции  $d_{\phi}^2 \sim n$  позволяют в пределах углеводородов

Таблица I

Характеристические величины диаметров  $d_{\text{эфф}}$  и силовых постоянных  $(\epsilon/k)_{\text{эфф}}$   
углеводородов  $C_1-C_4$ , эффективные для процессов проницаемости в полимерах

Углеводород	$d, \text{\AA}$ [6, 10, 21–25]	$d_{\text{эфф}}^*, \text{\AA}$		$(\epsilon/k), \text{K}$ [22, 24, 25]	$(\epsilon/k)_{\text{эфф}}^*, \text{K}$
		$T < T_c$	$T > T_c$		
$C_2H_6$	3,3–4,2	$3,18 \pm 0,14$	$3,18 \pm 0,14$	143–149	$154,7 \pm 15,6$
$C_2H_6$	3,7–5,2	$3,69 \pm 0,08$	$3,46 \pm 0,10$	216–229	$250 \pm 22$
$C_3H_8$	4,1–5,8	$4,09 \pm 0,08$	$3,67 \pm 0,15$	237–277	$305 \pm 28$
$C_4H_{10}$	4,6–6,9	$4,40 \pm 0,08$	$3,69 \pm 0,22$	263–531	$364 \pm 35$
$C_2H_4$	3,6–5,5	$3,57 \pm 0,08$	$3,38 \pm 0,06$	166–225	$225 \pm 15$
$C_3H_6$	4,1–5,4	$3,86 \pm 0,13$	$3,52 \pm 0,11$	225–299	$294 \pm 32$
$C_4H_8-1$	4,5–5,2	4,18 **	3,69 **	270–345	356 ***
$C_2H_2$	3,5–5,7	$3,38 \pm 0,06$	$3,29 \pm 0,05$	190–232	$223 \pm 23$
$C_3H_4(\text{M})$	4,0–4,8	$3,62 \pm 0,07$	3,39 **	236–302	$321 \pm 25$
$C_4H_6(\text{э})$	4,4–5,0	3,81 **	3,50 **	257–371	360 ***
$C_3H_4(\text{а})$	4,6–4,9	$3,64 \pm 0,07$	$3,36 \pm 0,06$	266–332	$335 \pm 14$
$C_4H_6(\text{б})$	5,0	3,85 **	3,45 **	253–350	327 ***

\* Данные настоящей работы.

\*\* Найдено экстраполяцией зависимостей рис. 3.

\*\*\* Определено по корреляционному уравнению (2) для ПВТМС.

Примечание. М — метилацетилен, э — этилацетилен, а — аллен, б — бутадиен.

$C_1-C_4$  рассчитать эффективное сечение ряда молекул, экспериментальные данные по которым отсутствуют (нами это сделано для этилацетиlena, бутена-1 и бутадиена). К сожалению, отсутствие систематических данных по диффузии постоянных газов и углеводородов в сополимерах не позволяет рассматривать с этих позиций усложненные физические и фазовые состояния сополимерной среды.

Из табл. 1 видно, что предлагаемый метод расчета приводит к величинам  $d_{\text{эфф}}$  углеводородов  $C_1-C_4$ , согласующихся с экспериментальной последовательностью (5). Указанные в табл. 1 значения  $d_{\text{эфф}}$  заметно меньше известных данных [6, 10, 21–25], что может быть связано с ориентацией молекул углеводородов в процессе диффузии в полимерной среде. При этом, по-видимому, в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, ориентация диффундирующих углеводородных молекул проявляется заметнее (характеристическое сечение  $d_{\text{эфф}}$  существенно уменьшено (табл. 1)).

Таким образом, если справедливы рассмотренные выше закономерности, то величины коэффициентов диффузии углеводородов  $C_1-C_4$  в полимерах можно рассчитать с использованием корреляционного уравнения (1) для постоянных газов в данном полимере с учетом физического состояния полимерной среды, (т. е. выбора шкалы эффективного сечения молекулы углеводорода (табл. 1)). Из табл. 2 видно хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. При этом величины  $d_{\text{эфф}}^2$  пропорциональны их энергиям активации диффузии  $E_D$  в данном полимере (табл. 3), которые также рассчитаны нами на основе данных по диффузии постоянных газов.

Как уже было отмечено, коэффициенты растворимости  $\sigma$  углеводородов  $C_1-C_4$  увеличиваются в данном полимере в порядке возрастания  $\epsilon/k$  силовой постоянной потенциала Леннарда – Джонса [4], рассчитанной для взаимодействий газ – газ [25]. К сожалению, величины  $\epsilon/k$  углеводородов, определенные различными методами [22], имеют достаточно большой разброс (табл. 1), и в связи с этим сложно обоснованно выбрать их конкретные значения. Для этих целей можно воспользоваться известными корреляционными зависимостями для постоянных газов по уравнению (2), связывающими коэффициенты растворимости  $\sigma$  постоянных газов и их характеристические величины  $(\epsilon/k)_{\text{эфф}}$  [1].

В этом случае по значению  $\sigma$  углеводорода и корреляционным коэффициентам  $K_3$  и  $K_4$  уравнения (2) для постоянных газов в конкретном по-

Таблица 2

Сопоставление расчетных и экспериментальных величин  $D$ ,  $\sigma$  и  $P^*$   
углеводородов  $C_1-C_4$  в полимерах

Углеводород	$D \cdot 10^7$	$\sigma \cdot 10^3$	$P \cdot 10^8$	$D \cdot 10^7$	$\sigma \cdot 10^3$	$P \cdot 10^8$
	эксперимент			расчет		
ПВТМС (стеклообразное состояние) * [4, 7-9, 14-16]						
$CH_4$	1,8	10	0,18	1,9	11,7	0,22
$C_2H_6$	0,13	70	0,075	0,12	90	0,10
$C_3H_8$	0,009	400	0,036	0,01	292	0,028
$C_4H_{10}$	0,001	1660	0,012	0,001	1033	0,012
$C_2H_4$	0,25	47	0,12	0,23	53	0,12
$C_3H_6$	0,031	340	0,10	0,038	231	0,09
$C_4H_8-1$	—	—	0,045	0,0052	871	0,045
$C_2H_2$	0,64	33	0,29	0,58	50	0,32
$C_3H_4(M)$	0,17	300	0,58	0,17	411	0,70
$C_4H_6(\vartheta)$	—	—	—	0,053	948	0,50
$C_3H_4(a)$	0,15	315	0,83	0,15	555	0,83
$C_4H_6(b)$	—	—	0,20	0,03	673	0,20
ПИ (высокоэластическое состояние) [3, 10, 13]						
$CH_4$	8,9	3,4	0,3	8,0	3,4	0,27
$C_2H_6$	4,0	—	—	3,3	24,2	0,79
$C_3H_8$	2,1	80	1,68	1,6	75,7	1,23
$C_4H_{10}$	1,6	—	—	1,5	257	3,9
$C_2H_4$	—	—	—	4,3	14,4	0,62
$C_3H_6$	3	62	2,05	2,7	60,3	1,63
$C_4H_8-1$	—	—	—	1,5	218	3,33
$C_2H_2$	—	—	0,99	5,7	13,8	0,80
$C_3H_4(M)$	—	—	—	4,1	105	4,33
$C_4H_6(\vartheta)$	—	—	—	2,9	237	6,9
$C_3H_4(a)$	5,0	142	5,53	4,5	141	6,4
$C_4H_6(b)$	—	—	—	3,4	119	4,1

\* Выборка средних экспериментальных значений.

Примечание.  $D$ ,  $cm^2/c$ ;  $\sigma$ ,  $cm^3$  газа/ $cm^3$  полимера· $cm$  рт. ст.;  $P$ ,  $cm^3$  газа  $\times cm/cm^2 \cdot c \cdot cm$  рт. ст.

Таблица 3

Сопоставление расчетных и экспериментальных величин  $D$ ,  $\sigma$ ,  $P$ ,  $E_D$ ,  $\Delta H_\sigma$  и  $E_P$   
и углеводородов  $C_1-C_4$  в ПЭ ( $\alpha=0,57$ )

Углеводород	$D \cdot 10^7$	$\sigma \cdot 10^3$	$P \cdot 10^8$	$E_D$	$\Delta H_\sigma$	$E_P$	$D \cdot 10^7$	$\sigma \cdot 10^3$	$P \cdot 10^8$	$E_D$	$\Delta H_\sigma$	$E_P$
	эксперимент [10, 18]						расчет					
$CH_4$	1,9	1,5	0,029	10,9	+0,4	11,3	2,0	1,33	0,027	10,6	+0,5	11,1
$C_2H_6$	0,68	10,0	0,068	12,8	-1,5	11,3	0,76	8,6	0,065	11,9	-0,7	11,2
$C_3H_8$	0,32	29,5	0,095	13,3	-2,4	11,2	0,36	25,2	0,090	12,9	-1,4	11,5
$C_4H_{10}$	0,2	—	—	—	—	—	0,33	80	0,26	13,0	-2,2	10,9
$C_2H_4$	—	—	—	—	—	—	1,02	5,3	0,054	11,5	-0,4	11,1
$C_3H_6$	0,58	25,0	0,15	12,5	-2,1	10,4	0,62	20,3	0,13	12,2	-1,3	10,0
$C_4H_8-1$	—	—	—	—	—	—	0,33	68,4	0,23	13,0	-2,0	11,0
$C_2H_2$	—	—	—	—	—	—	1,40	5,06	0,071	11,1	-0,4	10,7
$C_3H_4(M)$	—	—	—	—	—	—	0,97	34,5	0,33	11,6	-1,6	10,0
$C_4H_6(\vartheta)$	—	—	—	—	—	—	0,68	74	0,50	12,0	-2,1	9,9
$C_3H_4(a)$	1,05	40,4	0,42	11,9	-2,6	9,3	1,08	45,3	0,49	11,4	-1,8	9,6
$C_4H_6(b)$	—	—	—	—	—	—	0,80	38,8	0,31	11,8	-1,7	10,1

Примечание.  $E_P$ ,  $E_D$  и  $\Delta H_\sigma$ , ккал/момъ.

лимере можно определить величину  $(\varepsilon/k)_\phi$  углеводорода (на рис. 4 показано для  $C_3H_8$ ). Как видно из рис. 4, определенные таким образом характеристические значения  $(\varepsilon/k)_\phi$  индивидуальных углеводородов достаточно постоянны в различных полимерах независимо от их физического состояния. Рассчитанные на основе опубликованных данных с помощью ЭВМ

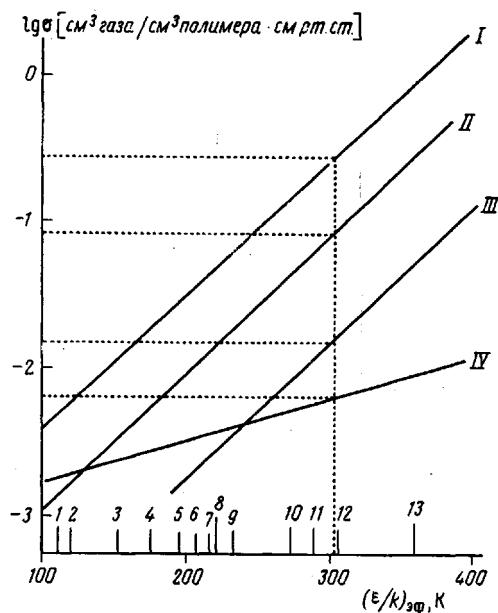


Рис. 4. Зависимости  $\lg \sigma_i \sim (\varepsilon/k)_{\text{эфф}}^i$  (уравнение (2)) для коэффициентов растворимости постоянных газов в полимерах ПВТМС (I), ПДМС (II), ПЭВП (III) и ПТФЭ (IV). Сорбируемые газы:  $O_2$  (1), Ar (2),  $CH_4$  (3), Kr (4),  $C_2H_2$  (5),  $CO_2$  (6),  $C_2H_4$  (7),  $C_2H_6$  (8), Xe (9),  $C_3H_8$  (10),  $C_3H_6$  (11),  $C_3H_4$  (12) и  $C_4H_{10}$  (13). На примере  $C_3H_8$  пунктиром показано определение характеристических величин  $(\varepsilon/k)_{\text{эфф}}$  углеводородов

значения  $(\varepsilon/k)_{\text{эфф}}$  углеводородов, приведенные в табл. 1, оказались близкими к величинам  $\varepsilon/k$ , определенным для взаимодействий газ — газ [22, 24, 25].

Насколько достоверна экстраполяция уравнения (2) для постоянных газов к углеводородам  $C_1$  —  $C_4$ , можно видеть из табл. 2, где приводится сравнение рассчитанных и экспериментальных значений  $\sigma$  для стеклообразного и высокоэластического состояния полимера. Кроме того, как и в случае постоянных газов, теплоты растворения углеводородов  $\Delta H_\sigma$  в данной полимерной системе могут быть связаны с их величинами  $(\varepsilon/k)_{\text{эфф}}$  линейной корреляцией [9]. Сопоставление расчетных значений  $\Delta H_\sigma$ , исходя из данных по  $K_3$  и  $K_4$  (уравнение (2)) для постоянных газов [1], с экспериментально определенными, приведено в табл. 2.

На основе рассмотренных выше закономерностей коэффициенты проницаемости углеводородов  $C_1$  —  $C_4$  в области парциальных давлений  $p \ll p_s$  могут быть рассчитаны по уравнению (3) с корреляционными коэффициентами  $K_1$  —  $K_4$  для постоянных газов [1], а энергии активации проницаемости определяются по формуле  $E_P = E_D + \Delta H_\sigma$ . Именно эти величины определяют в эксперименте обычно с наименьшей ошибкой. Поэтому срав-

Таблица 4

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных, полученных с помощью системы уравнений (6) для ПДМС

Газ	$P \cdot 10^8$		Газ	$P \cdot 10^8$	
	эксперимент [26]	расчет		эксперимент [16]	расчет
He *	2,7	2,7	$C_2H_6$	24,6	24,5
Ne	—	2,0	$C_3H_8$	42,1	47,9
Ar *	4,7	4,7	$C_4H_{10}$	92—138 **	154
Kr	8,7	9,0	$C_2H_4$	20,4	17,5
Xe *	15,0	15,0	$C_3H_6$	32,4	53,6
Rn	—	28,0	$C_4H_8$ —1	—	132
$H_2$	5,0	5,1	$C_2H_2$	26,4	20,3
$O_2$	4,8	4,5	$C_3H_4$ (м)	161	123
$N_2$	2,3	1,9	$C_4H_6$ (з)	—	220
$CO_2$	20,0	28,0	$C_3H_4$ (а)	201	175
CO	—	2,8	$C_4H_6$ (б)	—	123
$CH_4$	6,8	6,2			

\* Значения  $P$ , использованные в решении системы уравнений (6).

\*\* Данные работ [3, 16].

нение экспериментальных и расчетных величин  $P$  и  $E_P$  углеводородов в различных полимерах (табл. 2 и 3) иллюстрирует достаточную достоверность предлагаемого подхода. Этот факт отмечен для всех рассмотренных в работе гомополимеров.

Кроме того, если известны только величины  $P$  ряда постоянных газов в полимере, то в рамках предлагаемого анализа проницаемость углеводородов можно рассчитать с использованием системы уравнений

$$\begin{cases} \lg P_i = A + K_2(d_{\text{аф}}^2)_i + K_4(\varepsilon/k)_{\text{аф}i} \\ \lg P_j = A + K_2(d_{\text{аф}}^2)_j + K_4(\varepsilon/k)_{\text{аф}j} \\ \lg P_k = A + K_2(d_{\text{аф}}^2)_k + K_4(\varepsilon/k)_{\text{аф}k}, \end{cases} \quad (6)$$

где  $A = K_1 + K_3$ , а  $d_{\text{аф}}$  и  $(\varepsilon/k)_{\text{аф}}$  из табл. 1 работы [1] (постоянные газы) и табл. 1 настоящей работы (углеводороды);  $P_i$ ,  $P_j$  и  $P_k$  – коэффициенты проницаемости постоянных газов. Действительно, решение системы (6) приводит к получению всех необходимых корреляционных коэффициентов для расчета величин  $P$  постоянных газов и углеводородов. Так, с использованием значений  $P$  для трех инертных газов в ПДМС ( $P_{\text{He}} = 2,7 \cdot 10^{-8}$ ,  $P_{\text{Ar}} = 4,7 \cdot 10^{-8}$  и  $P_{\text{Xe}} = 15,0 \cdot 10^{-8}$ , см<sup>2</sup> газ·см<sup>2</sup>·с·см рт. ст. [26]) решение системы (6) приводит к следующим корреляционным коэффициентам:  $A = K_1 + K_3 = -7,225$ ;  $K_2 = -0,1355$ ;  $K_4 = 0,00896$ . Сопоставление расчетных и экспериментальных данных из работы [16], где определены величины  $P$  для углеводородов  $C_1$  –  $C_4$  для такого же материала, приведено в табл. 4. Как видно, этот метод расчета также можно считать приемлемым.

Следует отметить, что в табл. 2–4 приведены параметры переноса через полимеры ряда углеводородов (этилацетилен, бутен-1, бутадиен), которые представляют собой прогнозируемые величины, рассчитанные с учетом всех рассмотренных выше закономерностей с использованием характеристических значений  $d_{\text{аф}}$  и  $(\varepsilon/k)_{\text{аф}}$  этих молекул. Что касается влияния концентрационной зависимости параметров проницаемости углеводородов на показанные выше корреляционные закономерности, можно полагать, что наиболее обоснованную экспериментальную информацию по этому вопросу следует ожидать из исследований проницаемости постоянных газов и углеводородов через различные полимеры при их совместном переносе.

Таким образом, проведенный корреляционный анализ коэффициентов переноса постоянных газов и углеводородов в полимерах демонстрирует возможность корреляционной взаимосвязи этих параметров, что позволяет на основе величин  $P$ ,  $D$  и  $\sigma$  постоянных газов достаточно достоверно прогнозировать проницаемость углеводородов  $C_1$  –  $C_4$  в конкретных полимерных материалах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1498.
2. Бэр Э. Конструкционные свойства пластмасс. М.: Химия, 1967, с. 193.
3. Crank J., Park H. Diffusion in Polymers. L.– N. Y.: Acad. Press, 1968, p. 568.
4. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920, 927.
5. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 268.
6. Berens A. R., Hopfenberg H. B. J. Membr. Sci., 1982, v. 10, № 2/3, p. 283.
7. Ямпольский Ю. П., Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., Волков В. В., Новицкий Э. Г. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига, 1977, с. 207.
8. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 616.
9. Волков В. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1979. 17 с.
10. Michaels A. S., Bixler H. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 3, p. 393.
11. Ямпольский Ю. П., Вассерман А. И., Коварский А. Л., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 1, с. 150.
12. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г. Докл. АН СССР. 1981, т. 261, № 3, с. 708.
13. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. N. Y.: John Wiley Intersc., 1975. p. III–229.

14. Ямпольский Ю. П., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 632.
15. Дургарьян С. Г., Новицкий Э. Г., Ямпольский Ю. П., Наметкин Н. С. Журн. прикл. химии, 1979, т. 11, № 5, с. 1132.
16. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1981, ч. II, с. 27.
17. Yi-Yan N., Felder R. M., Koros W. J. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 8, p. 1755.
18. Flynn J. H. Polymer, 1982, v. 23, № 9, p. 1325.
19. Hsiech P. Y. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, № 9, p. 1743.
20. Yasuda H., Rosengren K. I. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 10, p. 2839.
21. Жданов А. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИВТ АН СССР, 1971. 18 с.
22. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982, с. 586.
23. Stuart H. A. Molekulstruktur. Berlin: Springer, 1967, p. 84.
24. Encyclopedie des Gaz, L'Air Liquide. Paris: Elsevier scientific Publishing Company, 1976.
25. Hirshfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B. Molekular Theory of Gases and Liquids. N. Y.: John Wiley, 1954, p. 1219.
26. Иевлев А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6, с. 1421.

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

Поступила в редакцию  
5.VII.1984

### ON THE RATIO OF PERMEABILITY PARAMETERS FOR CONSTANT GASES AND HYDROCARBONS IN POLYMERS

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

#### Summary

The published data on coefficients of diffusion, solubility and permeability of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons in polymers are analysed from the view-point of their correlation with permeability parameters of constant gases. The correlation dependences characterizing the permeability of constant gases can be used for calculation of coefficients of diffusion, solubility and permeability of hydrocarbons in polymers. The characteristic dimensions of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons being effective in the diffusion process have been determined relatively the constant gases. The possibilities of the calculation are shown for polyvinyltrimethyl silane, polydimethylsiloxane, polydienes, polyolefines and fluorinated polymers.