

УДК 541(64+15):547.39

**ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ
АКРИЛОНИТРИЛА**

Стараникова Л. Э., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.

Исследована проницаемость и диффузия ряда газов при 20–80° через гомогенные мембранны из поливинилтритметилсилана, модифицированные радиационной прививкой акрилонитрила. Коэффициенты диффузии и проницаемости всех исследуемых газов для образцов, содержащих ПАН, ниже, чем для чистого полимера. Увеличение доли ПАН в мембранных приводит к возрастанию селективности проницаемости таких пар газов, как He – CH₄, He – N₂, He – CO₂, H₂ – CH₄. В изученной системе существует корреляционная взаимосвязь коэффициента диффузии с эффективным сечением газовых молекул и коэффициента растворимости с их характеристическими силовыми постоянными потенциала Ленинтарда – Джонсона.

Поливинилтритметилсилан (**ПВТМС**) известен как полимер, обладающий высокой селективной газопроницаемостью [1]. Сверхтонкие асимметричные мембранны на его основе применяют в различных процессах мембранныго газоразделения (например, выделение H₂ из газовой смеси с N₂ или CH₄ [2], обогащение воздуха кислородом [3]).

Поскольку способ получения асимметричных мембранны из ПВТМС основан на хорошей растворимости полимера в углеводородных растворителях, то при разделении газовых смесей, содержащих пары углеводородов (например, растворителей) повышенных концентраций, асимметричные мембранны существенно меняют свои газоразделительные характеристики.

В связи с этим представляет интерес исследование газопроницаемости полимерных систем на основе ПВТМС, модифицированного радиационной прививкой различных мономеров, в частности акрилонитрила. Такие системы малорастворимы в углеводородах [4], а ПАН обладает хотя и чрезвычайно низкими параметрами проницаемости, но характеризуется очень высоким фактором разделения α для некоторых пар газов [5] (например, $\alpha_{He/N_2}=3300$, $\alpha_{He/CO_2}=294$). Кроме того, для целей прогноза параметров газопроницаемости сложных полимерных композиций важно выявление корреляционных взаимосвязей коэффициентов диффузии газов D с эффективным сечением газовых молекул и коэффициентов растворимости σ с их характеристическими силовыми постоянными e/k [6].

С этой целью в настоящей работе исследованы проницаемость P и диффузия ряда газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, CO₂ и CH₄) через гомогенные мембранны на основе привитых сополимеров ПВТМС и ПАН.

Гомогенные пленки толщиной 80–160 мкм получали поливом 5%-ного раствора ПВТМС в толуоле на целлофановую подложку с последующим удалением следов растворителя из мембранны откачкой в вакууме при 25° до постоянного веса. Модификацию мембранны из ПВТМС проводили методом совместного облучения (⁶⁰Co, 800 рад/с) гомогенных мембранны и акрилонитрила из паровой фазы в атмосфере Ar ¹. Были получены образцы с весовым содержанием ПАН 7,4, 18,4, 22,2 и 40%. Плотность полученных образцов определяли на градиентной колонке по методике [7].

Измерения параметров газопроницаемости осуществляли на газохроматографической установке с помощью ячейки дифференциального типа в интервале температур 20–80° и перепаде парциальных давлений исследуемых газов 1 ат [8].

¹ Авторы признательны И. Н. Кожуховой за помощь в проведении эксперимента.

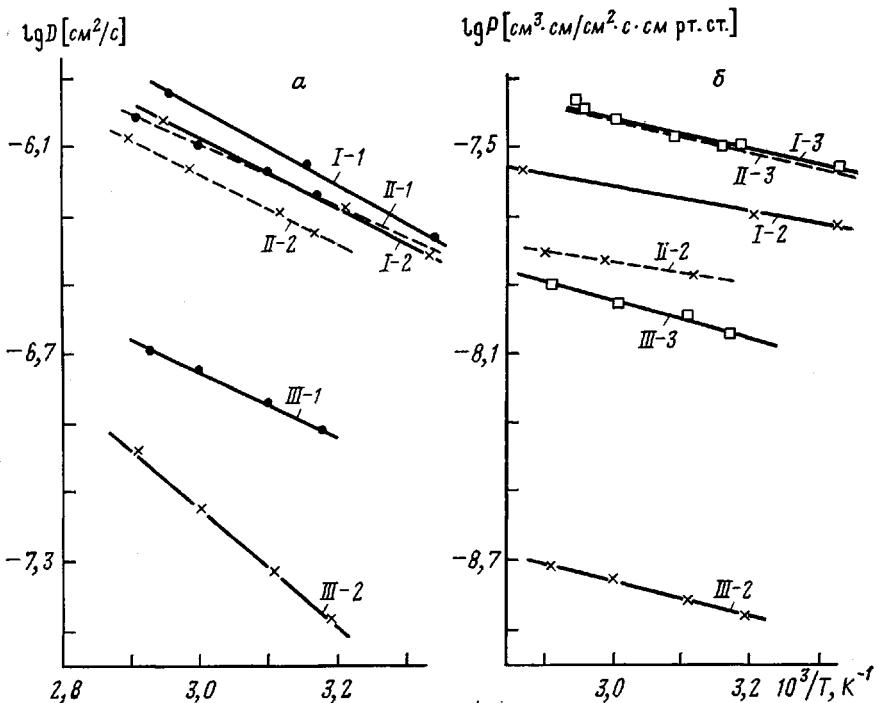


Рис. 1. Зависимости $\lg D_{\text{Ar}, \text{CO}_2}$ (а) и $\lg P_{\text{He}, \text{CO}_2}$ (б) от $1/T$ для пленок из ПВТМС с весовым содержанием ПАН 0 (I); 7,4 (II); 40 вес.% (III) при диффузии Ar (1), CO_2 (2) и He (3)

Математическую обработку результатов измерений проводили с использованием полной формы экспериментальных кинетических кривых по методу линеаризации уравнения нормированного потока проникающего газа (пенетранта) с помощью касательной в точке перегиба [9]. Расчеты выполняли на ЭВМ «Электроника Д-3-28» с использованием специально разработанных программ. Результаты обработки кинетических кривых газопроницаемости показали, что диффузионный процесс может быть описан теоретическими зависимостями в соответствии с уравнением Фика с одним постоянным коэффициентом диффузии (факторы корреляции с теоретической кривой составили 0,999).

Плотность сополимеров с увеличением содержания ПАН в образцах линейно возрастает от 0,885 (для чистого ПВТМС) до 0,982 г/см³ (для образца с весовым содержанием ПАН 40,0%). Коэффициенты проницаемости P (см³·см/см²·с·см рт. ст.) и коэффициенты диффузии D (см²/с) всех исследованных газов для образцов, содержащих ПАН, ниже, чем для исходного ПВТМС (таблица). С увеличением содержания ПАН в мембранных коэффициенты проницаемости всех газов уменьшаются (например, введение в мембрану 40 вес.% ПАН приводит к уменьшению P_{H_2} в 6 раз, P_{Ar} — в 10 раз, а P_{CO_2} — в ~16 раз) в основном вследствие уменьшения D .

Увеличение содержания ПАН в пленках до 22,2 вес.% приводит к возрастанию селективности проницаемости таких пар газов, как H_2 — CH_4 на 20%, He — N_2 и He — CO_2 в среднем на 50%, а He — CH_4 на 80% (таблица). Таким образом, радиационная прививка ПАН приводит к изменению селективности газоразделения (например, $\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$, $\alpha_{\text{He}/\text{CH}_4}$, $\alpha_{\text{He}/\text{N}_2}$, $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$) мембран на основе ПВТМС.

Температурную зависимость коэффициентов проницаемости и диффузии изучали в интервале температур 20–80°, в котором не наблюдаются фазовые переходы в компонентах мембранны [4]. На рис. 1 представлены зависимости $\lg P_{\text{He}, \text{CO}_2}$ и $\lg D_{\text{CO}_2, \text{Ar}}$ от температуры для образцов с содержанием ПАН 0; 7,4 и 40,0 вес.%. Как видно из рис. 1, в указанных системах наблюдается аррениусовская зависимость $\lg P$ и $\lg D$ от $1/T$, т. е. P и D могут быть выражены уравнениями $D = D_0 \exp(-E_b/RT)$, $P = P_0 \cdot \exp(-E_p/RT)$, где E_b и E_p — энергии активации диффузии и проницаемости, а P_0 и D_0 — предэкспоненциальные множители. Эксперимен-

Коэффициенты проницаемости, энергии активации проницаемости и коэффициенты диффузии газов, полученные для пленок из ПВТМС с различным содержанием ПАН ϕ (25°)

Φ , вес. %	$P \cdot 10^8$, $\text{cm}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см}$ рт. ст.									
	He	H ₂	Ne	Ar	O ₂	N ₂	Kr	Xe	CO ₂	CH ₄
0	2,63/2,93	3,02/2,75	0,58/0,74	0,39/0,30	0,50/0,37	0,12/0,40	0,21/0,27	0,12/0,16	1,90/1,53	0,22/0,24
7,4	2,39/2,31	2,18/2,14	0,57/0,58	0,30/0,23	0,35/0,28	0,11/0,08	0,12/0,20	0,07/0,12	1,13/1,13	— /0,16
18,4	1,65/1,58	1,45/1,41	0,28/0,35	0,14/0,13	0,20/0,16	0,05/0,04	0,08/0,10	0,04/0,06	0,93/0,72	0,08/0,08
22,2	1,26/1,08	0,98/0,97	0,25/0,28	0,11/0,10	— /0,13	0,04/0,04	— /0,09	— /0,05	0,63/0,49	0,06/0,07
40,0	0,74/0,75	0,52/0,52	— /0,17	0,04/0,04	— /0,05	— /0,02	— /0,03	— /0,01	0,12/0,12	— /0,02
E_P , кДж/моль										
0	9,6/10,9	10,5/9,6	15,0/13,4	10,9/13,0	9,6/13,0	12,5/16,7	13,0/11,7	16,3/11,7	3,8/7,1	13,8/13,0
7,4	11,3/10,9	11,7/9,2	13,8/16,7	17,6/17,6	15,9/17,1	19,2/24,7	20,1/16,3	20,1/16,7	6,3/6,3	— /18,4
18,4	9,6/11,3	10,0/10,5	17,1/15,9	— /15,9	13,8/15,5	19,6/21,3	13,8/13,8	15,5/13,8	4,6/5,9	16,7/15,9
22,2	11,7/15,5	15,9/14,2	19,6/18,8	18,8/18,8	— /18,4	22,6/23,0	— /17,6	— /17,6	9,6/11,7	20,5/18,8
40,0	10,0/10,9	11,3/10,9	— /15,5	17,6/17,6	— /17,1	— /21,7	— /17,6	— /18,8	9,6/11,7	— /18,8
$D \cdot 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$										
0	— /36,6	— /11,5	— /6,4	0,44/0,35	0,62/0,53	0,24/0,26	0,10/0,10	0,013/0,019	0,39/0,38	0,11/0,13
7,4	— /26,6	— /8,4	— /4,7	0,34/0,27	0,58/0,40	0,16/0,20	0,08/0,08	0,008/0,014	0,29/0,21	— /0,10
18,4	— /47,2	— /13,5	— /7,1	0,32/0,32	0,49/0,49	0,25/0,23	0,10/0,08	0,014/0,013	0,20/0,24	0,10/0,10
22,2	— /19,1	— /6,1	— /3,4	0,26/0,20	— /0,30	0,19/0,15	— /0,06	— /0,011	0,09/0,16	— /0,07
40,0	— /4,7	— /1,4	— /0,8	0,07/0,04	— /0,06	— /0,03	— /0,01	— /0,002	0,02/0,03	— /0,01

Примечание. В числителе — экспериментальные данные, в знаменателе — расчетные.

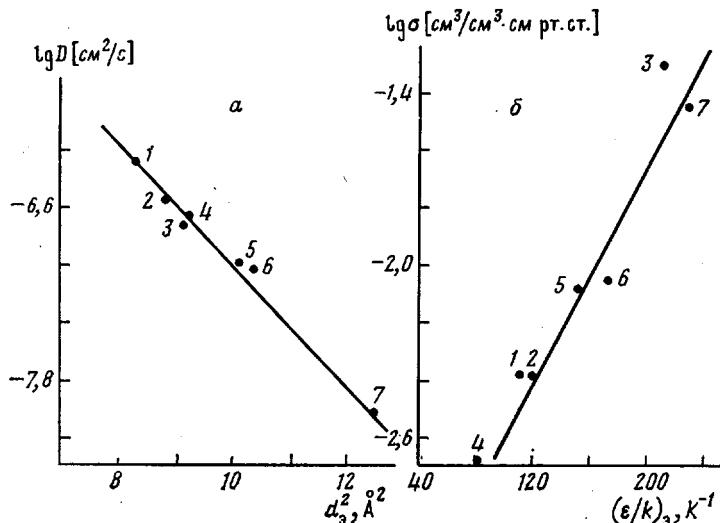


Рис. 2. Зависимости $\lg D$ от d_9^2 (а) и $\lg \sigma$ от $(\varepsilon/k)_3$ (б) для образца, содержащего 18,4 вес.-% ПАН при 25° для O_2 (1), Ar (2), CO_2 (3), N_2 (4), CH_4 (5), Kr (6) и Xe (7). Прямые линии построены по корреляционным соотношениям с коэффициентами K_1 , K_2 и K_3 , K_4

тально полученные значения температурных параметров газопроницаемости исследованных систем газ — полимер представлены в таблице. Как видно, величины E_p для большинства исследуемых газов в привитых сополимерах выше, чем энергии активации проницаемости газов через ПВТМС.

Для проверки корреляционных уравнений, выведенных в работе [6], проанализированы зависимости в координатах $\lg D_i \sim (d_9^2)_i$ и $\lg \sigma_i \sim (\varepsilon/k)_{9,i}$ с использованием статистически рассчитанных величин газовых молекул d_9^2 и $(\varepsilon/k)_9$ из [6]. В исследованных полимерных системах наблюдается закономерное уменьшение коэффициентов диффузии с увеличением характеристического размера газовых молекул d_9^2 (рис. 2, а), а также увеличение коэффициентов растворимости с возрастанием величины $(\varepsilon/k)_9$ (рис. 2, б).

Параметры этих корреляционных зависимостей могут быть определены по экспериментальным данным с использованием системы трех уравнений

$$\begin{aligned} \lg P_i &= \lg D_i + \lg \sigma_i = K_1 + K_2 (d_9^2)_i + K_3 + K_4 (\varepsilon/k)_{9,i} \\ \lg P_j &= \lg D_j + \lg \sigma_j = K_1 + K_2 (d_9^2)_j + K_3 + K_4 (\varepsilon/k)_{9,j} \\ \lg P_k &= \lg D_k + \lg \sigma_k = K_1 + K_2 (d_9^2)_k + K_3 + K_4 (\varepsilon/k)_{9,k}, \end{aligned} \quad (1)$$

где корреляционные коэффициенты K_1-K_4 , постоянные при данной температуре, индивидуальны для каждой полимерной системы.

Выбор P в качестве определяющего параметра обусловлен тем, что коэффициенты проницаемости получены по максимальному количеству газов и, кроме того, ошибка в определении P (~5%) меньше, чем при вычислении D и σ (~10–20%). Для большей достоверности рассматривали несколько сочетаний по трем газам с учетом методических указаний работы [6].

Корреляционные коэффициенты K_2 , K_4 , K_1+K_3 определяли при решении системы уравнений (1), используя экспериментально найденные значения P_i , P_j и P_k при 25°. Далее, подставив в уравнение $\lg D_{i,j,k} = K_1 + K_2 (d_9^2)_{i,j,k}$ значения $D_{i,j,k}$, вычислили K_1 , а затем соответственно K_3 . Так, например, для образца, содержащего 18,4 вес.% ПАН, $K_1=-3,114$, $K_2=-0,384$, $K_3=-3,566$, $K_4=0,0096$.

Из рис. 2 видно достаточное соответствие между экспериментально найденной зависимостью $\lg D \sim (d_9^2)$ и $\lg \sigma \sim (\varepsilon/k)_9$ и расчетной (по корреляционным коэффициентам).

Аналогично, используя значения $P_{i,j,k}$ и $E_{P_{i,j,k}}$, определяли K_1-K_4 для повышенных температур, а затем, с учетом этих коэффициентов, рассчитывали коэффициенты проницаемости, диффузии и энергии активации проницаемости для всех исследуемых газов. Из таблицы видна достаточная сходимость между экспериментальными и расчетными данными для P и E_P .

Поскольку в изученной системе ПВТМС — ПАН эффективные величины D и σ связаны на уровне корреляций с такими свойствами газовых молекул, как размер d_s^2 и силовая постоянная потенциала Леннарда — Джонса (ϵ/k), корреляционный подход в предложенном виде можно использовать для быстрого и достаточно достоверного прогноза по параметрам проницаемости привитых сополимерных систем различного состава. Совокупность полученных экспериментальных и расчетных данных позволяет оценить изменения параметров газопроницаемости в системах ПВТМС — ПАН, связанные с увеличением содержания привитого полимера.

Литература

1. Волков В. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1979. 21 с.
2. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г. Нефтехимия, 1983, т. 23, № 5, с. 278.
3. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. В кн.: Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982, вып. 122, с. 108.
4. Кожухова И. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1977. 133 с.
5. Allen S. M., Fajii M., Stannett V., Hopfenberg H. B., Williams J. L. J. Membr. Sci., 1977, v. 2, № 2, p. 153.
6. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1498.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, с. 441.
8. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Пласт. массы, 1978, № 5, с. 49.
9. Швыряев А. А., Бекман И. Н. Вестн. МГУ. Химия, 1981, т. 22, № 5, с. 417.

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

Поступила в редакцию
10.X.1984

GAS PERMEABILITY OF POLYVINYLTRIMETHYLSILANE MODIFIED BY IRRADIATION-INDUCED GRAFTING OF ACRYLONITRILE

Starannikova L. E., Teplyakov V. V., Durgar'yan S. G.

Summary

Gas permeability and diffusion at 20–30° through homogeneous polyvinyltrimethylsilane membranes modified by acrylonitrile grafting have been studied. Coefficients of diffusion and permeability of all gases under study for the samples containing PAN are lower than for pure polymer. An increase of PAN content in membranes results in increasing of selectivity of permeability for He–CH₄, He–N₂, He–CO₂, H₂–CH₄ gas pairs. The correlation of the coefficient of diffusion with the effective cross-section of gas molecules and of the coefficient of solubility with their strength constants of the Lennard-Jones potential is observed.