

4. Чистов С. Ф., Левина О. И., Лебедев Н. Е., Скороходов И. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2593.  
 5. Акдрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремпий. М.: Наука, 1968, с. 400.

Волгоградский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
4.III.1986

УДК 541.64:536.7

## ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ежов В. К., Кушнарев С. В.

Известно [1], что для создания газоразделительных мембран и некоторых видов упаковки товаров применяют полимерные материалы, структура которых неоднородна по толщине и может быть представлена в виде последовательно расположенных слоев с толщинами  $\delta_i$ , внутри которых свойства не изменяются. В связи с этим определенный интерес вызывает возможность предсказания величины проницаемости  $\Pi$  (либо плотности потока  $J$ ) газа через многослойный материал толщиной  $\delta$  по известным значениям коэффициентов газопроницаемости  $Q_i$  для каждого из слоев. Для  $i$ -слоя в стационарном состоянии  $J = Q_i \frac{\Delta P_i}{\delta_i}$  ( $\Delta P_i$  — перепад давления газа на  $i$ -слое), однако неоднородный, в том числе многослойный материал правильнее характеризовать величиной проницаемости  $\Pi = J/\Delta P$ , а не коэффициентом проницаемости  $Q$ .

До сих пор оценку параметров многослойной мембранны проводили в основном, придерживаясь концепции аддитивности, согласно которой сопротивление  $R$  переносу газа через такую мембрану складывается из сопротивлений  $R_i$  каждого отдельно взятого слоя без учета сопротивления границ между слоями [2, 3]. Величину сопротивления определяли по аналогии с сопротивлением проводника электрическому току [4]:  $J = \frac{1}{R} \Delta P$ .

Полагая, что площадь поверхности всех слоев одинакова, получим

$$R_i = \delta_i / Q_i, \quad R = 1 / \Pi \quad (1)$$

Однако в общем случае межфазная граница между слоями  $i$  и  $j$  может иметь конечную толщину  $\delta_{rij}$  [5] и создавать сопротивление  $R_{rij}$ , отличающееся от 0,  $R_i$ ,  $R_j$  [6, 7] и влияющее на величину  $R$  многослойной мембранны. Такой граничный слой характеризуется тем, что величина  $Q(x)$  в нем ( $x$  — координата по толщине) изменяется от  $Q_i$  до  $Q_j$ . Поэтому введем величину  $Q_{rij}$ , которую будем называть эффективным коэффициентом газопроницаемости граничного слоя. Приближенно его можно определить как

$$Q_{rij} \approx \frac{1}{\delta_{rij}} \int_0^{\delta_{rij}} Q(x) dx, \quad (2)$$

причем погрешность определения  $Q_{rij}$  по формуле (2) растет с увеличением разницы между  $Q_i$  и  $Q_j$ . Тогда можно записать

$$R_{rij} = \delta_{rij} / Q_{rij} \quad (3)$$

Рассмотрим влияние межфазной границы на проницаемость двуслойной полимерной мембранны, для слоев которой коэффициенты  $Q_i$  имеют постоянную величину, не зависящую от концентрации газа в  $i$ -слое, а сле-

довательно, и от давления газа перед  $i$ -слоем. Сопротивление такой мембраны при перепаде давлений  $\Delta P = (P_H - P_L)$  и без учета  $R_r$  в стационарном режиме газопереноса можно представить, используя формулу (1) следующим образом:

$$R_{(ад)} = R_1 + R_2 = \frac{\delta_1}{Q_1} + \frac{\delta_2}{Q_2} \quad (4)$$

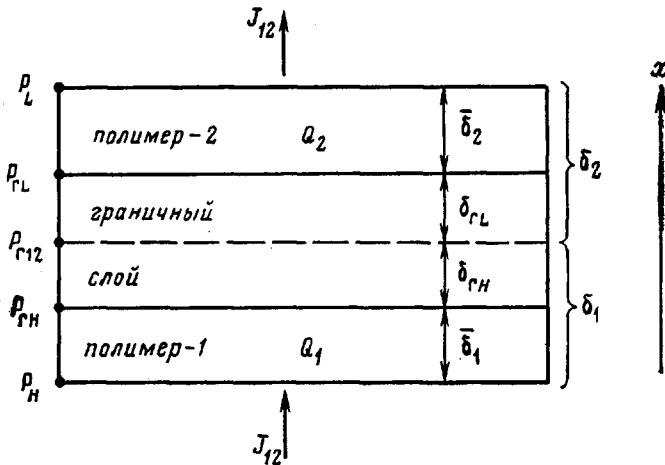
С учетом граничного слоя (рисунок) действительные эффективные толщины, в которых проявляются свойства слоев 1 и 2, будут соответствовать  $\bar{\delta}_1 = \delta_1 - \delta_{rH}$  и  $\bar{\delta}_2 = \delta_2 - \delta_{rL}$ . Сопротивление мембраны той же толщины и при том же перепаде давлений  $\Delta P$ , но учитывая  $R_r$ , определяется как

$$R_{(r)} = R_1 + R_2 + R_r = \frac{\bar{\delta}_1}{Q_1} + \frac{\bar{\delta}_2}{Q_2} + \frac{\delta_r}{Q_r} \quad (5)$$

Следовательно, вычитая равенство (5) из соотношения (4) и приняв, например, что  $Q_2 > Q_r > Q_1$ , получим

$$R_{(ад)} - R_r = \delta_{rH} \frac{(Q_r - Q_1)}{Q_1 Q_r} - \delta_{rL} \frac{(Q_2 - Q_r)}{Q_2 Q_r} \quad (6)$$

Отсюда видно, что величина сопротивления двуслойной мембраны  $R_{(ад)}$ , определенная в рамках концепции аддитивности, может быть как меньше, так и больше величины  $R_{(r)}$ , определенной с учетом  $R_r$ . Разность (6) при соответственных толщинах  $\delta_{rH}$  и  $\delta_{rL}$  растет с уменьшением различия между



Уменьшение эффективных толщин слоев в двуслойной мембране с граничным слоем толщиной  $\delta_r$

и  $Q_2$  и  $Q_r$  и с увеличением различия между  $Q_1$  и  $Q_r$ . Аналогичный вывод можно сделать для проницаемости и плотности потока газа через двуслойную мембрану, имея в виду, что  $J_{(ад)} = \Delta P / R_{(ад)}$ ,  $J_{(r)} = \Delta P / R_{(r)}$ .

Таким образом, при постоянных значениях коэффициентов газопроницаемости слоев несовпадение экспериментально измеренной  $J$  двуслойной мембраны с  $J_{(ад)}$ , рассчитанной по концепции аддитивности, возможно объяснить влиянием межфазной границы.

Такой подход позволяет иначе интерпретировать некоторые экспериментальные данные. Например, в работе [8] для разделения смеси  $O_2 - N_2$  рассматривалось использование двуслойных мембран, включающих подложку из обычного полимерного материала и покрытие, полученное при помощи плазменной полимеризации какого-либо мономера. Коэффициент газопроницаемости покрытия  $Q_p$  рассчитывали по измеряемым потокам газа через подложку и двуслойную мембрану (им соответствуют коэффи-

циенты газопроницаемости  $Q_0$  и  $Q$ ) в рамках концепции аддитивности. Считалось, что  $\delta_0 \gg \delta_{\text{п}}$ , и поэтому  $\delta \approx \delta_0$ . В случае, когда для одного и того же покрытия используются разные подложки, величина

$$Q^* \equiv \frac{Q Q_0}{Q_0 - Q} = \frac{\delta_0}{\delta_{\text{п}}} Q_{\text{п}}, \quad (7)$$

оказалось бы, должна меняться только вследствие изменения отношения  $\delta_0/\delta_{\text{п}}$  (в работе [8] такое изменение не превышает 2–6 раз). Однако как видно из табл. 1, практически эта величина может различаться для разных подложек по  $N_2$  в 2250 раз, по  $O_2$  – в 6500 раз. Такое несоответствие можно объяснить, если учитывать влияние межфазного сопротивления, при этом величина  $Q^*$  должна определяться вместо выражения (7) по формуле

$$Q^* = \frac{\bar{\delta}_0 / \bar{\delta}_{\text{п}}}{(1/Q_{\text{п}}) + (R_{\text{г}} / \bar{\delta}_{\text{п}})} \quad (8)$$

Из нее видно, что  $Q^*$  изменится с переменой подложки вследствие изменения величины  $R_{\text{г}}$  и соответствующих толщин слоев.

Таблица 1

**Параметры мембран, полученных плазменной полимеризацией 4-винилпиридина (ВП) на полимерные подложки**

Мембрана	$\delta_0 \cdot 10^4$ , м	$Q^* \cdot 10^{-7}$ , $\frac{\text{м}^3 \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$	
		$N_2$	$O_2$
ВП : НК	1,6	3,14	50,00
ВП : ПДМС	4,2	67,70	879,60
ВП : ПУ	0,7	0,09	0,27
ВП : ароматический полисульфон	1,5	0,03	0,14

Оценка плотности потока  $J$  газа через многослойную полимерную композицию и влияния межфазной границы осложняется, если коэффициенты газопроницаемости слоев зависят от концентрации газа в полимере. В этом случае наблюдается эффект асимметрии проницаемости [1–3], заключающийся в зависимости величины проницаемости от порядка расположения слоев в мембране. Более высокое значение величин проницаемости двухслойного материала получали для такой комбинации слоев, при которой газ первоначально проникал через активный слой – полимер с более сильной зависимостью  $Q$  от давления газа. Этот результат можно получить из модели сопротивления газопереносу. Сопротивление такого слоя

$$R(P_H) = \frac{\Delta P}{J(P_H)} = \frac{\delta}{Q(P_H)} \quad (9)$$

зависит от давления  $P_H$  газа перед этим слоем. Для внутренних слоев давление  $P_H$  представляет некоторую гипотетическую величину, являющуюся отражением величины концентрации газа перед этими слоями. Асимметрия проницаемости двухслойной мембранны выражается неравенством  $J_{12} \neq J_{21}$ . Например, условие выполнимости  $J_{21} > J_{12}$  (или  $R_{21} < R_{12}$  при одинаковом  $\Delta P$ ) с учетом соотношения (9) имеет вид

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} \frac{Q_1(P_{21})}{Q_2(P_{12})} \frac{Q_1(P_H)}{Q_2(P_H)} \frac{[Q_2(P_H) - Q_2(P_{12})]}{[Q_1(P_H) - Q_1(P_{21})]} > 1 \quad (10)$$

Отсюда видно, что при некотором соотношении  $\delta_2/\delta_1$  и при условии  $Q_1 > Q_2$  для любого давления у комбинации полимер-2 – полимер-1 всегда будет

более высокая проницаемость, если изменение  $Q_2$  с ростом давления больше изменения  $Q_1$ , т. е. если полимер-2 является активным слоем. В такой мемbrane влияние граничного слоя на общую проницаемость выражается в изменении величины давления газа перед вторым слоем по сравнению с предполагаемой по концепции аддитивности (рисунок). Разница между сопротивлениями  $R_{(ад)}$  и  $R_{(г)}$  имеет вид

$$R_{(ад)} - R_{(г)} = r_1 - r_2, \quad (11)$$

где  $r_1 = \frac{[\delta_{\Gamma H} Q_{\Gamma}(P_{\Gamma H}) Q_2(P_{\Gamma L}) + \delta_{\Gamma L} Q_{\Gamma}(P_{\Gamma H}) Q_1(P_H)] - \delta_{\Gamma} Q_1(P_H) Q_2(P_{\Gamma L})}{Q_1(P_H) Q_2(P_{\Gamma L}) Q_{\Gamma}(P_{\Gamma H})}$   
 $r_2 = \frac{[Q_2(P_{\Gamma}) - Q_2(P_{\Gamma L})]}{Q_2(P_{\Gamma}) Q_2(P_{\Gamma L})} \delta_2$

Следовательно, если  $Q_2$  увеличивается с ростом давления газа, то для комбинации слоев «пассивный – активный» более вероятно, что плотность потока  $J_{(ад)}$ , рассчитанная в рамках концепции аддитивности, будет больше  $J_{(г)}$ , полученной с учетом влияния межфазной границы. Противополож-

Таблица 2  
Перенос паров воды при 25° через двуслойную мембрану

Мембрана	$\Delta P$ , кПа	$J_{H_2O} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с	
		$J_{(г)}$	$J_{(ад)}$
Активный слой (ПА-6)	3,06	89,2	80,5
	2,66	38,4	35,0
	2,00	10,4	9,1
Пассивный слой (ЭЦ)	3,06	26,2	35,0
	2,66	18,1	21,5
	2,00	7,9	8,0

ный эффект должен наблюдаться для комбинации слоев «активный – пассивный» в мембране. Такое поведение наблюдается (табл. 2) при проницаемости паров воды через двуслойную мембрану из этилцеллюлозы (ЭЦ) и ПА-6 [2].

В заключение отметим, что газопроницаемость – это свойство системы полимерный материал – проникающий газ. Лишь с учетом взаимосвязи свойств всех составляющих такой системы, изменений, которые происходят при изменении условий процесса, можно правильно предсказать значения газопроницаемости полимерных материалов, особенно многослойных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980.
2. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M. // Industr. and Engng Chem. 1957. V. 49. № 11. Р. 1933.
3. Махмутов Ф. А., Назаров В. Г., Беляков В. К., Манин В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 387.
4. Henis J. M. S., Tripodi M. K. // J. Membr. Sci. 1981 V. 8. № 3. Р. 233.
5. Джейлок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М., 1984. С. 23.
6. Шервуд Т., Пиэфорд Р., Уилки Ч. // Массопередача. М., 1982. С. 207.
7. Абрамзон А. А., Островский М. В. // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. № 4. С. 789, 793.
8. Kawakami M., Yamashita Y., Iwamoto M., Kagawa S. // J. Membr. Sci. 1984. V. 19. № 3. Р. 249.

Поступила в редакцию  
18.III.1986