

УДК 541(64+183.26):542.71

## О ПРИРОДЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Крыкин М. А., Тимашев С. Ф.

Развиты модельные представления о процессах переноса газов через полимерные мембранны, учитывающие специфику взаимодействия полимер – газ, а также эффекты влияния динамики движения фрагментов полимерных цепей на скорость диффузионных перемещений газовых молекул. Предложенная модель позволила качественно описать широкий круг экспериментальных данных по газопроницаемости полимерных мембран.

Выявление природы селективности трансмембранныго переноса молекул газа является одной из центральных проблем теории мембранных процессов. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по исследованию диффузионного транспорта газов через полимерные мембранны [1–5]. При этом прослеживается достаточно четкая закономерность: увеличение гибкости и лабильности полимерных цепей приводит, как правило, к росту газопроницаемости и одновременному понижению селективности мембранны.

Интерпретация имеющейся совокупности экспериментальных данных в рамках известных [2] моделей свободного объема и активированных скачков встречает подчас непреодолимые трудности. В частности, модель свободного объема предполагает возрастание коэффициентов диффузии  $D$  молекул газов в полимере с увеличением доли его свободного объема. Однако это положение теории не соответствует ряду экспериментальных данных. Например, при  $T=298$  К доля свободного объема  $\eta$  в поликарилонитриле больше, чем в полиэтилене [5], в то время как значения коэффициентов диффузии Ar в этих полимерах составляют  $2,3 \cdot 10^{-16}$  и  $3,6 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с соответственно [6, 7].

Отмеченные трудности теории привели к поиску новых эмпирических корреляционных соотношений [4] между параметрами трансмембранныго переноса молекул газов (коэффициенты проницаемости и диффузии) и характеристиками системы полимер – газ (кинетические диаметры молекул газа и глубины «потенциальных ям», отвечающих взаимодействию этих молекул). Выявленные корреляционные соотношения [4] могут служить основой для дальнейшего развития теории.

Цель настоящей работы – построение модели диффузионного транспорта молекул газа в полимерной матрице и развитие адекватных представлений о процессах такого транспорта<sup>2</sup>. В квазиравновесных условиях коэффициент газопроницаемости  $\Pi$  мембранны можно представить [8] в виде произведения  $\Pi=D\sigma$ , где  $\sigma$  – коэффициент растворимости газа в полимерной матрице. Таким образом, анализируя по отдельности кинетическую  $D$  и равновесную  $\sigma$  составляющие газопроницаемости, можно выявить

<sup>1</sup> Заметим, что в данном случае речь идет о полимерах с существенно различными температурами стеклования: у ПАН 343, у ПЭ 183 К.

<sup>2</sup> При этом мы ограничиваемся простейшим случаем, когда параметры потенциальных ям и подвижности фрагментов полимерной матрицы не зависят от концентрации пенетранта в матрице. Это имеет место, например, при диффузии молекул инертных, а также ряда простых газов (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO) в большинстве полимерных газопроницаемых материалов [1, 2].

основные факторы, определяющие параметры селективности  $\alpha_{ij} = \Pi_i / \Pi_j$  полимерной мембраны по паре газов  $i$  и  $j$ .

С точки зрения статистической механики диффузионный перенос частицы по полимерной матрице можно рассматривать как движение этой частицы в случайном поле, характеристики которого меняются во времени. Учет последнего обстоятельства имеет принципиальное значение, так как именно оно отражает перераспределение свободного объема полимера с течением времени при изменении конформации фрагментов полимерных цепей. Будем, согласно работе [9], рассматривать диффузионный перенос молекулы (атома) газа в матрице как последовательность надбарьерных переходов этой молекулы из одной потенциальной ямы в другую, расстояние  $x(t)$  между которыми – случайная функция времени. Заметим, что наличие в какой-либо точке полимерной матрицы потенциальной ямы для диффундирующей частицы может иметь различную физико-химическую природу (флуктуация плотности («дырка» свободного объема), наличие функциональной группы фрагмента цепи, дефекта структуры и т. д.) в зависимости от типа полимера. При своем движении внутри ямы частица с течением времени испытывает случайные толчки со стороны фрагментов полимерных цепей. Динамикой движения этих фрагментов определяются и стохастические характеристики функции  $x(t)$ . Будем полагать, что диффузионный скачок происходит, если полная энергия частицы достигает величины, равной высоте барьера  $\lambda(t)$ .

Пусть  $W_\lambda(p, q, t)$  – вероятность осуществления такого события (достижение энергетической границы) за время  $t$  при начальных значениях импульса  $p$ , координаты частицы  $q$  и высоты энергетического барьера  $\lambda$ . Функция  $W_\lambda(p, q, t)$  удовлетворяет уравнению [10]

$$W_\lambda(p, q, t + \tau) = W_\lambda(p, q, \tau) + \int \Gamma(p, q \rightarrow p', q'; \lambda \rightarrow \lambda'; \tau) \times \\ \times W_{\lambda'}(p', q', \tau) dp' dq' d\lambda', \quad (1)$$

где  $\Gamma = \Gamma(p, q \rightarrow p', q'; \lambda \rightarrow \lambda'; \tau)$  – вероятность за время  $\tau$  изменения высоты ( $\lambda \rightarrow \lambda'$ ) начального энергетического барьера и перехода частицы из точки  $(p, q)$  фазового пространства в окрестность  $(p', q')$  без достижения границы (интегрирование ведется по всем возможным значениям  $p'$ ,  $q'$  и  $\lambda'$ ). Считая, что движение частицы в потенциальной яме и относительное перемещение самих ям происходят независимо друг от друга, представим величину  $\Gamma$  при малых значениях  $\tau$  в виде

$$\Gamma = \left\{ K(p, q \rightarrow p', q') \tau + \left[ 1 - \tau \int K(p, q \rightarrow p'', q'') dp'' dq'' \right] \times \right. \\ \times \delta \left( p' - p + \frac{dU}{dq} \tau \right) \delta \left( q' - q - \frac{p}{m} \tau \right) \times \\ \times \left. \left\{ \theta(\lambda \rightarrow \lambda') \tau + \left[ 1 - \tau \int \theta(\lambda \rightarrow \lambda'') d\lambda'' \right] \delta(\lambda - \lambda') \right\} \right\} \quad (2)$$

Здесь введена вероятность перехода частицы  $K(p, q \rightarrow p', q')$  в единицу времени из состояния  $(p, q)$  в окрестность  $(p', q')$  за счет столкновений с фрагментами полимерных цепей, а также вероятность  $\theta(\lambda \rightarrow \lambda')$  в единицу времени изменения высоты барьера  $\lambda \rightarrow \lambda'$ ;  $m$  и  $U(q)$  – масса и потенциальная энергия частицы в яме ( $U(q) = m\omega^2 q^2/2$ ). Подставляя выражение (2) в формулу (1) и переходя к пределу  $\tau \rightarrow 0$ , получим

$$\frac{\partial W_\lambda}{\partial t} - \{H, W_\lambda\} = \hat{K}W_\lambda + \hat{\theta}W_\lambda \quad (3)$$

$$\hat{K}W_\lambda = \int K(p, q \rightarrow p', q') W_\lambda(p', q') dp' dq' - \\ - \int K(p, q \rightarrow p', q') W_\lambda(p, q) dp' dq' \quad (4)$$

$$\hat{\theta}W_\lambda = \int \theta(\lambda \rightarrow \lambda') W_{\lambda'}(p, q) d\lambda' - \int \theta(\lambda \rightarrow \lambda') W_\lambda(p, q) d\lambda', \quad (5)$$

где  $H = p^2/2m + U(q)$  – функция Гамильтона частицы в яме,  $\{\dots\}$  – скобки Пуассона.

Выберем для оператора  $\hat{K}$  модельное представление вида [11]

$$K(v, q \rightarrow v', q') = v \left( \frac{m+M}{2M} \right)^2 |v - v'| f_M \left( \frac{m+M}{2M} v' - \frac{m-M}{2M} v \right) \delta(q - q') \quad (6)$$

Здесь  $M$  и  $v$  — масса и линейная плотность фрагментов полимерных цепей, с которыми частица испытывает столкновения;  $f_M$  — функция Maxwellла распределения этих фрагментов по скоростям.

Явный вид оператора  $\hat{\theta}$  можно получить, рассматривая уравнение относительного движения потенциальных ям. Будем полагать, что функция вероятностного распределения  $P(x', x, t)$  расстояния  $x'$  между ямами в момент времени  $t$  при начальном значении  $x'=x$  подчиняется уравнению [12]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x'^2} + \frac{D}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x'} \left( P \frac{\partial \Phi}{\partial x'} \right), \quad (7)$$

где  $D$  и  $\Phi(x')$  — соответственно коэффициент диффузии и потенциальная энергия взаимодействия ям. При  $t=0$  справедливо  $P(x', x, 0) = \delta(x'-x)$ . В гармоническом приближении для  $\Phi(x)$ , когда  $\Phi(x) = A(x-a)^2$ , решение уравнения (7) при малых  $t$  (но все же достаточно больших, чтобы диффузионное приближение (7) оставалось справедливым<sup>3</sup>) можно представить в виде

$$P = \delta(x'-x) + D t \delta''(x'-x) + \gamma t \delta(x'-a) \delta'(x'-x) + O(t^2) \quad (8)$$

Здесь  $\delta^{(n)}(x)$  — производная от  $\delta$ -функции порядка  $n$ ,  $\gamma = 2A D / k_B T$ . Соотношение (8) можно получить, в частности, при разложении функционала  $(P(x'), \Psi(x'))$  в асимптотический ряд по  $t$  ( $\Psi(x')$  принадлежит пространству основных функций [13]).

Явный вид ядра интегрального оператора  $\hat{\theta}$  следует из уравнений (2) и (8) и определяется соотношением

$$\hat{\theta}(\lambda \rightarrow \lambda') d\lambda' = \{ D \delta''(x'-x) + \gamma \delta(x'-x) + \gamma(x'-a) \delta'(x'-x) \} dx' \quad (9)$$

Подставляя уравнение (9) в формулу (5) и учитывая связь  $\lambda = \beta x^2$ , где  $\beta = m \omega^2 / 8$ , получим окончательно

$$\hat{\theta} W_{\lambda(x)}(p, q) = D \frac{\partial^2 W_{\lambda(x)}(p, q)}{\partial x^2} - \gamma(x-a) \frac{\partial W_{\lambda(x)}(p, q)}{\partial x} \quad (10)$$

В этом соотношении  $p$  и  $q$  выступают как параметры.

Построим теперь фоккер-планковскую аппроксимацию оператора  $\hat{K}$ , рассматривая два предельных случая:  $m \gg M$  и  $M \gg m$ . При  $m \gg M$ , следя за работой [11], получаем

$$\hat{K} W_\lambda \simeq - \frac{v}{\Omega_1} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \left( p \frac{\partial W_\lambda}{\partial p} - m k_B T \frac{\partial^2 W_\lambda}{\partial p^2} \right), \quad \Omega_1 = \frac{m-M}{2M} \gg 1 \quad (11)$$

В случае, когда  $M \gg m$ , имеем

$$\begin{aligned} \hat{K} W_\lambda &= \frac{v}{M} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+k}}{n! k!} \Omega_2^{-\frac{n+k-1}{2}} z^k W_\lambda^{(n)}(z) \times \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} |\Omega_2^{-\frac{1}{2}} u - 2z| \tilde{f}_M^{(k)}(u) u^n du, \quad z = \Omega_2^{\frac{1}{2}} p, \quad \Omega_2 = \frac{m+M}{2m} \gg 1 \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $\tilde{f}_M(u)$  — функция Maxwellла распределения по импульсам. При выводе (12) полагалось, что  $W_\lambda(p, q) = W_\lambda(-p, q)$ . Отметим, что при достаточно медленном изменении высоты барьера  $\lambda$  и относительно редких столкновениях частицы с фрагментами полимерных цепей по сравнению

<sup>3</sup> Более последовательный анализ данного вопроса с рассмотрением телеграфного уравнения вместо уравнения диффузии (7) приводит к аналогичным результатам.

с периодом движения частицы в яме, величина  $W_\lambda$  является функцией полной энергии частицы и не зависит от  $p$  и  $q$  явно [10]. Используя равенство

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Omega_2^{-1/2} u - 2z| \hat{f}_M^{(k)}(u) u^n du &= 2|z| \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}_M^{(k)}(u) u^n du - \\ &- \Omega_2^{-1/2} \operatorname{sign} z \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}_M^{(k)}(u) u^{n+1} du + 0\left(\frac{1}{\Omega_2^\infty}\right), \end{aligned} \quad (13)$$

получим из уравнения (12)

$$\begin{aligned} \hat{K}W_\lambda &\simeq \frac{\nu\Omega_2^{-1/2}}{M} \left\{ M k_B T \Omega_2^{-1/2} \operatorname{sign} p \frac{\partial W_\lambda}{\partial p} - 2\Omega_2^{1/2} p |p| \frac{\partial W_\lambda}{\partial p} + \right. \\ &\quad \left. + M k_B T \Omega_2^{-1/2} |p| \frac{\partial^2 W_\lambda}{\partial p^2} \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

Подставим формулы (10) и (14) в уравнение (3) и введем новые канонические переменные — полную энергию частицы  $E$  и угловую переменную  $\xi$ , так что  $W_\lambda(p, q) = w_\lambda(E)$  [10]. После интегрирования (3) по переменной  $\xi$  перейдем к уравнению для среднего времени достижения границы  $\tau = \tau(E, x)$

$$\begin{aligned} -1 &= \frac{E^{3/2}}{\mu} \frac{\partial^2 \tau}{\partial E^2} + \frac{\dot{E}^{3/2}}{\mu} \left( \frac{3}{2E} - B \right) \frac{\partial \tau}{\partial E} + D \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2}, \\ \mu &= \frac{3\pi\Omega_2 m^{1/2}}{2^{7/2} \nu k_B T}, \quad B = \frac{M+m}{M k_B T}, \quad \tau(E, x) = \int_0^\infty t \frac{\partial W_{\lambda(x)}(E)}{\partial t} dt \end{aligned} \quad (15)$$

(здесь рассматривается простейший случай  $\gamma=0$ ).

Введем граничные условия для уравнения (15)

$$\begin{cases} \tau(E = \beta x^2, x) = 0 \\ \frac{\partial \tau}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \\ 0 \leq \tau(E, x) < \infty \text{ при } 0 \leq x \leq L \text{ и } 0 \leq E \leq \beta x^2, \end{cases} \quad (16)$$

отвечающие ограниченному ( $0 \leq x \leq L$ ) диффузионному движению [10] одной потенциальной ямы относительно другой. При этом фактически полагается, что потенциальная энергия взаимодействия  $\phi(x)$  имеет вид прямоугольной ямы с бесконечно высокими стенками, отстоящими на расстоянии  $2L$ .

Модельную величину  $L$  можно связать с физико-химическими параметрами системы полимер — газ: свободным объемом  $v_f$  полимера, приходящимся на кинетический сегмент полимерных цепей; характеристиками движения этих сегментов; объемом  $v^*$ , приходящимся на молекулу газа в матрице и другими. В частности, для ПАН при  $T=298$  К несмотря на большую величину  $\eta$  общей доли свободного объема ( $\eta=0,16$  [5]), доля «подвижного» свободного объема мала ( $D \rightarrow 0$ ), поскольку полимер при данной температуре находится в стеклообразном состоянии. Это означает, что величина  $x$  (или  $\lambda$ ) не изменяется в процессе термофлуктуационного накопления частицей энергии, необходимой для преодоления потенциального барьера. В данном случае величину  $x$  наиболее естественно связать (при отсутствии специфического взаимодействия диффундирующих молекул с какими-либо функциональными группами полимерной матрицы, между которыми возможны «перескоки» этих молекул) с кинетическим диаметром  $d$  молекул газа и полагать  $x=\kappa d$ , где  $\kappa \sim 1$  — числовой множитель.

При высокой подвижности ( $D \rightarrow \infty$ ) фрагментов полимерных цепей динамические эффекты уменьшения активационного барьера между смежными потенциальными ямами играют определяющую роль в кинетике диффузионных перескоков молекул газа (например, в ПЭ при  $T=298$  К).

В этом случае практически весь свободный объем полимера является подвижным и скорость перехода молекул между ямами зависит от параметра  $L$ . При  $D \rightarrow \infty$  можно ожидать  $L \simeq l = \sqrt[3]{v_f/\eta} \exp(v^*/3v_f)$ , где  $\sqrt[3]{v_f/\eta}$  — характерное расстояние между кинетическими сегментами полимерных цепей. Величина  $L$  при этом имеет смысл удвоенного среднего расстояния между флюктуирующими полостями свободного объема полимера величиной  $v^*$  и более.

В ряду полимеров, занимающих промежуточное положение по  $D$ , для оценки величины  $L$  можно ввести интерполяционную формулу  $L \simeq (lD^2 + 2dD_0^2)/(D^2 + D_0^2)$ , где  $D_0$  — характерное значение величины  $D$ , отвечающее переходу от жестко- к гибкоцепным полимерным материалам (величина  $D_0$  в общем случае зависит от конкретного ряда полимеров). Информацию о величине  $D_0$  можно получить на основе экспериментальных исследований, использующих релаксационные методики — радиоспектроскопические [14], электрохромные [15] и другие.

Решив краевую задачу (15)–(16), можно затем усреднить величину  $\tau(E, x)$  по начальному распределению  $R(E, x)$  и получить искомое значение  $\bar{\tau}$  среднего времени между двумя последовательными скачками диффундирующей частицы. Для упрощения последующего анализа заметим, что величина  $\bar{\tau}$  мало чувствительна к явному виду начального распределения  $R(E, x)$  (имеется в виду случай, когда  $\lambda/k_B T \geq 5$  и представления об активационных перескоках в матрице вообще имеют смысл). Поэтому для упрощения вида конечных формул ниже будем полагать  $\bar{\tau} \simeq \tau$  ( $E \simeq k_B T \simeq 0, \bar{x}$ ) и  $D \simeq \bar{x}^2/2\bar{\tau}$ .

Рассмотрим теперь с точки зрения развитых модельных представлений указанную выше корреляционную зависимость между газопроницаемостью и селективностью полимерных мембран. В жесткоцепных полимерах перескок диффундирующей частицы между смежными потенциальными ямами, связанный с достижением энергетической границы  $\lambda$ , осуществляется в основном за счет увеличения полной энергии этой частицы в яме при столкновениях с фрагментами полимерных цепей. Поэтому при анализе уравнения (15) для жесткоцепных полимеров положим вначале  $D=0$ . В этом случае соотношение для коэффициента диффузии молекул газа в полимерной матрице имеет вид

$$D \simeq \frac{1}{6\pi} \frac{m^2 \omega^3 d^6}{k_B T} \frac{v}{M} e^{-\frac{E^*}{k_B T}}, \quad E^* = \frac{m \omega^2 d^2}{8} \quad (17)$$

На основе уравнения (17) для отношения  $\alpha_{ij}^D$  коэффициентов диффузии  $D_i$  и  $D_j$  двух разных газов ( $i$  и  $j$ ) в заданном полимере получаем

$$\alpha_{ij}^D = \frac{D_i}{D_j} \simeq \sqrt{\frac{m_i}{m_j}} \left( \frac{d_i}{d_j} \right)^5 \exp \left[ \frac{G(d_j^2 - d_i^2)}{8k_B T} \right] \quad (18)$$

При выводе выражения (18) полагалось, что величины  $M, v$  и  $G=m\omega^2$  не зависят от типа диффундирующих частиц. Такое предположение представляется оправданным, в частности, для инертных газов. Из формул (17) и (18) следует, что с повышением высот энергетических барьеров для диффундирующих частиц (увеличение  $G$ ) наблюдается в соответствии с указанной корреляционной закономерностью уменьшение коэффициентов диффузии  $D_{ij}$  (падение газопроницаемости) при одновременном возрастании их отношения  $\alpha_{ij}^D$  (увеличение селективности).

Рассмотрим теперь ситуацию, когда величина энергетического барьера при диффузионном перескоке достаточно велика ( $\omega \rightarrow \infty$ ), так что  $D \rightarrow 0$  (см. уравнение (17)). В этом случае определяющую роль в процессах диффузионных перескоков должно играть относительное перемещение потенциальных ям (перераспределение свободного объема). Действительно, сравнительно небольшое сближение этих ям на расстояние  $h$  может приводить к значительному возрастанию коэффициента диффузии  $D$  за счет понижения потенциального барьера  $E^*$  для диффузионного скачка на величину  $\Delta E^* \sim m\omega^2 dh/8$ .

В указанной ситуации учет подвижности потенциальных ям принципиально необходим.

С повышением гибкости и лабильности фрагментов полимерных цепей возрастают амплитуды колебаний высот энергетических барьеров для молекул разных газов, что в конечном итоге нивелирует различия этих барьеров. В результате при переходе к гибкоцепным полимерам происходит одновременный рост коэффициентов диффузии молекул газа (а следовательно, и газопроницаемости мембран на основе этих полимеров) и понижение параметров селективности диффузионного транспорта (в согласии с указанной выше корреляционной закономерностью). В данном случае скачок диффундирующей частицы обусловлен в основном быстрой перераспределения свободного объема по полимерной матрице. Изменение же энергии частицы в яме за счет столкновений с фрагментами полимерных цепей будет в меньшей степени определять скорость диффузионного скачка. Поэтому для получения оценочных соотношений достаточно искать решение уравнения (15) в линейном по  $v$  приближении. Тогда для коэффициента диффузии  $D$  частицы в полимерной матрице получим  $D \approx \bar{D}/3 + Lvk_B T/M\omega$ . Поскольку величины  $\bar{D}_i$  и  $\bar{D}_j$ , для газовых молекул ( $i$  и  $j$ ), размеры которых приблизительно одинаковы, должны отличаться незначительно, параметры селективности  $\alpha_{ij}$  гибкоцепных полимеров будут определяться в основном коэффициентами растворимости газов  $i$  и  $j$  в данных полимерах.

Таким образом, развитые модельные представления, учитывающие эффекты влияния динамики движения фрагментов полимерных цепей на скорость диффузионных перемещений молекул газа в полимерных материалах, позволяют с единых позиций качественно понять широкий круг имеющихся экспериментальных данных по газопроницаемости полимерных мембран.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 270 с.
2. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 232 с.
3. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 304 с.
4. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
5. Иевлев А. Л. Дис... канд. хим. наук. М., 1985. 148 с.
6. Michaels A. S., Bixler H. J. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. P. 413.
7. Allen M., Fujii M., Stannet V., Hopfenberg H. B., Williams J. L. // J. Membr. Sci. 1977. V. 2. № 2. P. 153.
8. Крыкин М. А., Тимашев С. Ф. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 9. С. 2549.
9. Крыкин М. А., Тимашев С. Ф. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Ч. I. Черкассы. 1981. 218 с.
10. Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. М., 1972. 197 с.
11. Van Kampen N. G. // Canad. J. Phys. 1961. V. 39. P. 551.
12. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947. 168 с.
13. Владимиров В. С. Уравнения математической физики. М., 1967. 436 с.
14. Ямпольский Ю. П., Вассерман А. М., Коварский А. Л., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 1. С. 150.
15. Черняковский Ф. П., Ашиткова Н. С., Черняковская К. А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 58. № 2. С. 445.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
16.VI.1986

#### ON THE NATURE OF SELECTIVE GAS PERMEABILITY OF POLYMER MEMBRANES

Krykin M. A., Timashev S. F.

#### S u m m a r y

The model concepts about the gas transfer throughout the polymer membranes are developed taking into account the specifics of the gas-polymer interaction and effect of dynamics of the chain fragments motion on the rate of diffusional motions of gas molecules. The proposed model permits to describe the wide range of experimental data on gas permeability of polymer membranes.