

УДК 541.64:532.72

**ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ
ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА С ДОБАВКАМИ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Давыдова М. Б., Ямпольский Ю. П., Гладкова Н. К.,
Дургарьян С. Г.

Определены коэффициенты проницаемости P , диффузии D , растворимости газов в мембранах поливинилтритметилсилана с добавками ацетилацетонатов переходных металлов. Показано, что вне зависимости от природы газа и металла при введении координационно насыщенных ацетилацетонатов значения σ и P возрастают, а D снижаются. Увеличение σ и P обусловлено увеличением свободного объема стеклообразной полимерной матрицы при введении ацетилацетоната.

Введение в полимер соединений, способных к специфическим взаимодействиям с теми или иными компонентам разделяемых смесей, позволяет изменять параметры переноса через мембранны (проницаемость, селективность и др.) [1–4].

В настоящей работе изучено влияние добавок ацетилацетонатов переходных металлов MtA_nL_m (Mt – переходный металл, A – ацетилацетон, L – лиганд (вода или пиридин)) на свойства переноса мембран на основе поливинилтритметилсилана (ПВТМС), а также на коэффициенты растворимости в системах ПВТМС – MtA_nL_m и полидиметилсилоксана (ПДМС) – MtA_nL_m . Ацетилацетонаты переходных металлов известны своими комплексообразующими свойствами в растворах, причем для них характерно связывание лигандов как во внутренней, так и во внешней координационной сферах [5]. Наиболее подробно были изучены следующие ацетилацетонаты: $NiA_2 \cdot 2H_2O$, FeA_3 , MnA_3 .

Полимерные мембранны (толщина 50–200 мкм) получали отливом на поверхность целлофана из растворов в общих растворителях для ПВТМС и ацетилацетонатов – бензола и толуола. Ограниченнная растворимость комплексов позволяла ввести в мембрану не более 2–5% комплекса (в отдельных случаях до 10%). При больших концентрациях комплекса выпадение из раствора крупных кристаллов предшествовало образованию мембранны, которые в результате получались макроскопически дефектными. В случае комплекса $NiA_2 \cdot 2H_2O$ повышение растворимости в бензоле достигалось предварительной дегидратацией путем вакуумирования при 50–70°. Мембранны освобождали от следов растворителя длительной откачкой до постоянного веса при 60°.

Исследовали ПВТМС, полученный анионной полимеризацией, переосажденный из раствора в толуоле и имевший $M=6 \cdot 10^5$, а также ПДМС марки СКТ с $M=7 \cdot 10^5$.

Коэффициенты диффузии D и проницаемости P определяли с помощью массспектрометрической методики [6]. Давление над мембранны варьировали в пределах 0,01–1 атм, а под мембранны поддерживали равным 10^{-5} атм. При этом времена запаздывания θ , определяемые по Дейнессу – Барреру, не зависели от давления, что позволило, несмотря на гетерофазность исследуемых мембранны, определять эффективный коэффициент диффузии газов [7]. Определение коэффициентов растворимости углеводородных газов методом обращенной газовой хроматографии проводили с использованием колонок, содержащих в качестве носителя Хроматон N.

Измерения проводили в интервале температур 20–60° в условиях бесконечного разбавления и отсутствия диффузионных ограничений, так же как в работе [8].

Мембранны ПВТМС, содержащие 0,5% и более ацетилацетонатов металлов, являются гетерофазными системами, что обнаруживается по опалесценции, не свойственной мембранны из чистого ПВТМС.

Было изучено влияние на коэффициенты проницаемости и диффузии

Таблица 1

Параметры переноса мембран ПВТМС (I) и ПВТМС+3% MnA₃(II) при 22°

Газ	$D \cdot 10^7$, см ² /с		$P \cdot 10^7$, см ³ ·см/см ² ·с·атм		σ_{ϕ} см ³ /см ³ ·атм	
	I	II	I	II	I	II
H ₂	184 [9]	—	14 [9]	18	0,08	—
He	340 [9]	—	13 [9]	17	0,04	—
N ₂	3,6 [9]	1,9	0,64 [9]	1,0	0,18	0,53
O ₂	7,6 [9]	3,7	2,5 [9]	3,9	0,33	1,1
CH ₄	1,0	0,89	1,0	2,1	1,0	2,4
C ₂ H ₆	0,13	0,064	0,58	1,0	4,4	10,0
C ₂ H ₄	0,27	0,16	0,91	1,6	3,4	15,6
C ₂ H ₂	0,78	0,36	1,8	3,3	2,4	9,2

Таблица 2

Влияние давления на параметры переноса ацетилена через мембрану ПВТМС+10% NiA₂·2H₂O при 22°

p , атм	$P \cdot 10^7$, см ³ ·см/см ² ·с·атм	$D \cdot 10^7$, см ² /с	σ , см ³ /см ³ ·атм
0,037	3,1	0,36	8,3
0,45	3,0	0,35	8,3
0,67	3,0	0,35	8,3

через мембранны таких факторов, как природа диффундирующего газа, природа металла в ацетилацетонате, давление и температура.

В табл. 1 представлены значения P и D для различных газов и углеводородов в мембранны ПВТМС с добавками MnA₃. Из таблицы видно, что вне зависимости от природы диффундирующего газа при введении ацетилацетоната в мембрану ПВТМС значения D снижаются, а P возрастают. Аналогичным образом влияет на P , D и коэффициент растворимости газов σ введение в мембрану из ПВТМС других ацетилацетонатов.

Влияние давления иллюстрируют данные табл. 2. Независимость коэффициентов проницаемости и диффузии от давления свидетельствует о том, что для сорбции газов в мембранных с добавками ацетилацетоната, как и для мембран из чистого ПВТМС, выполняется закон Генри. Это позволяет [10] сделать оценку эффективного коэффициента растворимости

$$\sigma_{\phi} = P/D \quad (1)$$

Найденные значения представлены в табл. 1. Видно, что для всех газов введение ацетилацетонатов в ПВТМС приводит к возрастанию σ_{ϕ} в 2–3 раза. Таким образом, можно предположить, что увеличение в 1,5–2 раза коэффициентов проницаемости газов – следствие возрастания σ_{ϕ} более существенного, чем снижение коэффициентов диффузии. На величину возрастания P природа диффундирующего газа не влияет, так что факторы разделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$ при введении ацетилацетоната в полимер не изменяются. Последний вывод был подтвержден для ряда других ацетилацетонатов: CrA₃, CoA₂Py₂, NiA₂Py₂ (Py – пиридин), FeA₃.

Влияние температуры на коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости было изучено на примере мембранны ПВТМС+10% NiA₂·2H₂O и углеводородов C₂ в качестве диффузантов. Данные, полученные для ацетилена, представлены на рис. 1. Из сопоставления с данными работы [11] следует, что введение комплекса не сопровождается существенным изменением энергий активации диффузии, проницаемости и теплоты сорбции. Соответствующие значения (кДж/моль) приведены ниже для мембранны из ПВТМС (I) и ПВТМС+NiA₂·2H₂O (II)

Мембрана	I	II
E_P	11	7,5
E_D	24	19
ΔH_{σ}	-13	-11,5

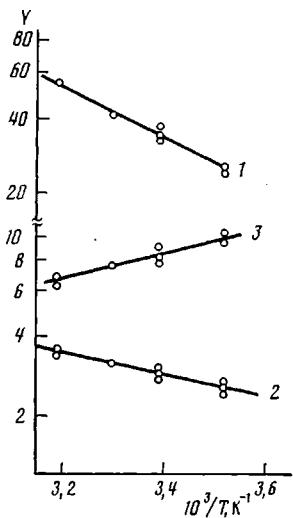


Рис. 1

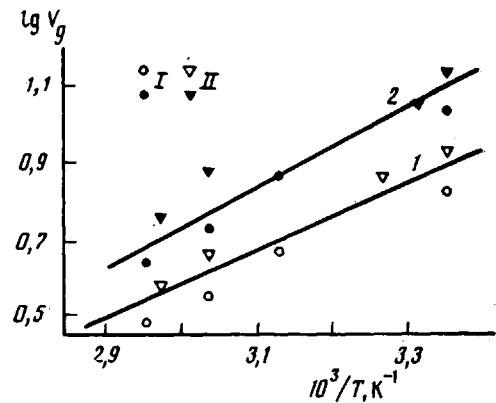


Рис. 3

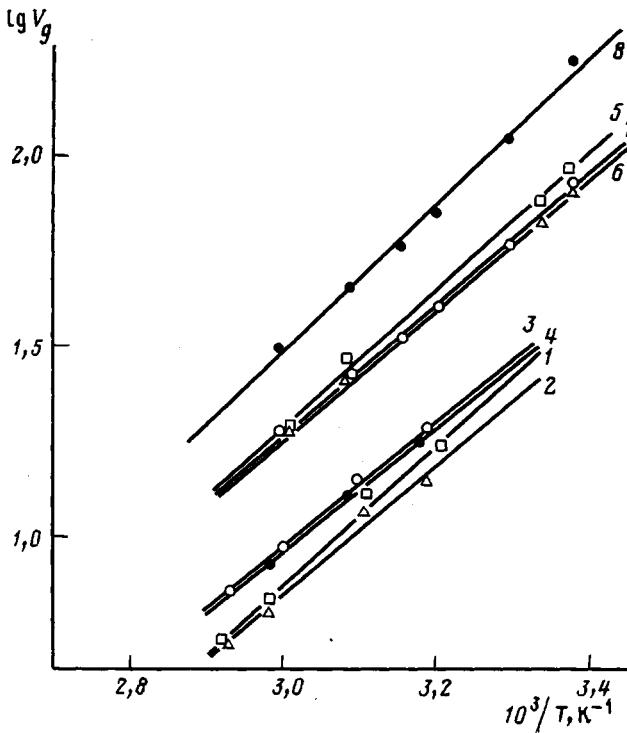


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости ацетилена в мемbrane ПВТМС+NiA₂H₂O: $Y = D \cdot 10^9$ см²/с (1), $P \cdot 10^7$ см³см²·с·атм (2), S см³/см³·атм (3)

Рис. 2. Диаграмма удерживания углеводородов С₃ на колонках с ПВТМС (1-4) и ПВТМС+NiA₂H₂O (5-8): 1, 5 – пропан, 2, 6 – пропилен, 3, 7 – аллен, 4, 8 – метилакетилен. Содержание полимера 21,2 (1-4), 10,4% (5-8), содержание комплекса 8,9% от веса полимера

Рис. 3. Диаграммы удерживания пропана (1) и метилацетилен (2) на колонках с ПДМС (содержание полимера 18%) (I) и ПДМС+NiA₂H₂O (содержание полимера 21,5%, содержание комплекса 7,6% от веса полимера) (II)

Суммируя изложенные выше результаты, можно сделать вывод о том, что введение координационно насыщенных комплексов в стеклообразный ПВТМС приводит к неспециальному изменению коэффициентов переноса газов через мембранны. Можно предположить, что изменения значений P , D и σ_{ϕ} определяются изменениями материала мембраны при введении ацетилацетоната, а не специфическими взаимодействиями диффузанта с введенной добавкой.

Снижение коэффициентов диффузии при введении в полимер наполнителя – хорошо изученное явление [12]. Наиболее подробно оно исследовано для каучуков и частично-кристаллических полимеров, температуры стеклования аморфных фаз которых лежат существенно ниже комнатных температур (температура измерения). Согласно работе [13], эффективный коэффициент диффузии в наполненном полимере можно представить как

$$D = \chi D_0, \quad (2)$$

где χ – геометрический фактор, характеризующий степень извилистости диффузионного пути в мембране; D_0 – коэффициент диффузии в ненаполненном полимере. Таким образом, отмеченное выше постоянство отношения D/D_0 для различных диффузантов находится в соответствии с формулой (2).

Для коэффициента проницаемости, согласно работе [13], справедливо соотношение

$$P = v_p \chi P_0, \quad (3)$$

где v_p – объемная доля полимерной фазы, P_0 – соответствующий коэффициент проницаемости для ненаполненного полимера. Комбинируя формулы (1)–(3), получаем

$$\sigma = v_p \sigma_0 \quad (4)$$

Для изученных в работе небольших добавок ацетилацетонатов можно принять $v_p = 1$. Следовательно, формула (4) предсказывает неизменность наблюдаемых коэффициентов растворимости при введении добавки. Это не выполняется для стеклообразного ПВТМС (табл. 1).

Изменение эффективных коэффициентов растворимости может быть связано либо с адсорбией самим наполнителем, например цеолитом, введенным в силиконовый каучук [14, 15], либо с изменениями, которые возникают в полимере при введении наполнителя, а именно с образованием менее плотно упакованных и разупорядоченных областей вблизи частиц наполнителя [16]. Первый механизм представляется менее вероятным в силу того, что ацетилацетонаты металлов обычно не обладают развитой поверхностью, тем не менее строго исключить его рассмотренные выше данные не позволяют. Если бы изменение σ_{ϕ} было связано с адсорбией наполнителем, этот эффект проявлялся бы как в высокоэластической, так и в стеклообразной матрице полимера. С другой стороны, развивающиеся в работе [16] представления о разупорядоченности областей полимера вблизи частиц наполнителя распространяются только на матрицу стеклообразного полимера. Это обстоятельство может быть использовано для разграничения указанных эффектов.

Для уточнения механизма изменения коэффициентов растворимости при введении в полимер ацетилацетонатов был использован прямой метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Применение его для изучения сложных гетерофазных систем, такими являются наполненные полимеры, вообще говоря, более корректно, чем оценка σ_{ϕ} через коэффициенты проницаемости и диффузии.

Этим методом были определены коэффициенты растворимости различных углеводородов C_2 – C_3 в дисперсиях стеклообразный ПВТМС+ NiA_2H_2O и для сравнения высокоэластический ПДМС+ NiA_2H_2O , равно как в чистых ПВТМС и ПДМС. Определение коэффициентов растворимости проводили по формуле [17]

$$\sigma = \frac{pV_g}{p_0} \exp \left(- p_0 J_n m \frac{2B_{11} - V_1}{RT} \right), \quad (5)$$

где p_0 — стандартное давление, равное 1 атм; ρ — плотность полимерной фазы; V_g — удельный удерживаемый объем; J_n^m — поправка, учитывающая градиент давления в колонке; B_{11} — второй вириальный коэффициент; V_i — мольный объем сорбата.

В табл. 3 коэффициенты растворимости, найденные методом ОГХ, сопоставлены со значениями $\sigma_{\text{аф}}$, а также с величинами σ , измеренными весовым методом [18]. Как видно из таблицы, независимо определенные значения σ удовлетворительно совпадают друг с другом.

Введение ацетилацетона никеля увеличивает коэффициенты растворимости газов лишь в том случае, если полимерная матрица находится в стеклообразном состоянии. Для ПДМС значения практически не изменяются при переходе от ненаполненного к наполненному полимеру. Этот вывод справедлив во всем исследованном интервале температур. Как видно из рис. 2, 3 введение $\text{NiA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в стеклообразный ПВТМС приводит к существенному возрастанию удельного удерживаемого объема V_g , а значит σ для углеводородов C_3 . Наоборот, введение того же комплекса в высокоэластическую фазу ПДМС сопровождается изменением V_g , едва превышающим стандартное отклонение. Таким образом, увеличение σ при введении ацетилацетонатов металлов в ПВТМС не может быть связано с эффектами сорбции самим наполнителем. Можно сделать вывод, что наблюданное в системах, содержащих различные ацетилацетонаты переходных металлов, увеличение коэффициентов растворимости изученных газов отражает изменение сорбционных свойств матрицы стеклообразного полимера.

Согласно модельным представлениям [16], в наполненных полимерах предполагается существование разрыхленных зон в граничном слое. Наличие последних приводит к снижению средней плотности стеклообразной фазы полимера [19] и образованию микропустот в области, прилегающей к границе раздела полимер — наполнитель. Вероятность их возникновения будет тем меньше, чем более гибки цепи полимера. В результате для высокоэластического полимера с весьма гибкими цепями — ПДМС — эффекты разрыхления граничного слоя и увеличения коэффициентов растворимости отсутствуют. По-видимому, этот вывод можно распространить и на другие наполненные каучуки, для которых обычно при введении наполнителя наблюдаются небольшие изменения коэффициентов растворимости газов [19].

Еще раз обратим внимание на тот факт, что значения σ и D в стеклообразном ПВТМС по-разному изменяются при введении наполнителя. На первый взгляд снижение плотности и увеличение свободного объема должно было бы приводить также и к увеличению коэффициентов диффузии. Следует, однако, иметь в виду, что на коэффициенты диффузии должны оказывать противоположное действие два фактора — эффект увеличения извилистости диффузационного пути и эффект снижения средней плотности.

Таким образом, введение координационно насыщенных ацетилацетонатов переходных металлов в стеклообразную матрицу ПВТМС не сопровождается специфическими взаимодействиями в ходе газопереноса

Таблица 3

Коэффициенты растворимости ($\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{атм}$) по данным метода ОГХ σ , оцененные косвенным методом $\sigma_{\text{аф}}$ и весовым методом σ_b [18]

Углеводород	σ	$\sigma_{\text{аф}}$	σ_b	σ	$\sigma_{\text{аф}}$	σ	σ
	ПВТМС			ПВТМС+ $\text{NiA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		PДМС	PДМС+ $\text{NiA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Этан	7,2	4,4	5,3	12,0	10,6	2,1	2,2
Этилен	3,6	3,4	3,6	8,3	6,9	1,3	1,3
Ацетилен	—	2,4	2,5	8,1	8,6	1,3	1,7
Пропан	28,8	30,4	—	72,4	—	8,2	6,5
Пропилен	24,0	23,6	—	63,2	—	8,0	6,0
Аллен	30,9	34,6	23,9	64,5	—	11,6	11,7

через мембрану. В то же время введение ацетилацетонатов приводит к возрастанию коэффициентов проницаемости при неизменных факторах разделения. Этот результат может представить интерес при выборе стратегии создания высокопроизводительных и селективных газоразделительных мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пэрри Э., Стразик У. Ф.* Пат. 3773844 США // РЖХим. 1975. 4T408П.
2. *Kawakami M., Yamashita Y., Yamasaki M., Iwamoto M., Kagawa S.* // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1982. V. 20. P. 251.
3. *McCandless F. P.* // Industr. and Engng Chem. Process Design and Developm. 1973. V. 12. № 3. P. 354.
4. *McCall D. W., Douglass D. C., Blyler L. L., Johnson G. E., Jelinski C. W., Bair H. E.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 9. P. 1644.
5. *Некипелов В. М., Замараев К. И.* // Журн. структ. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 133.
6. *Ямпольский Ю. П., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г.* // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
7. *Hopfenberg H. P., Frisch H. L.* // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1969. V. 7. № 6. P. 405.
8. *Yampolskii Yu. P., Durgarjan S. G., Kaliuzhnyi N. E.* // J. Chromatogr. 1984. V. 286. P. 97.
9. *Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г.* // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.
10. *Роджерс К.* // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
11. *Ямпольский Ю. П., Гладкова Н. К., Филиппова В. Г., Дургарьян С. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1917.
12. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 183.
13. *Van Amerongen G. J.* // Rubber Chem. and Technol. 1964. V. 37. № 5. P. 1065.
14. *Paul D. R., Kemp D. K.* // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1973. № 41. P. 79.
15. *Kemp D. K., Paul D. R.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 3. P. 485.
16. *Lipatov Yu. S., Lebedev E. V.* // Macromolec. Chem. Suppl. 1979. V. 2. P. 51.
17. *Kawakami M., Kagawa S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. № 1. P. 75.
18. *Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 920.
19. *Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Мамуня Е. П.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 282. № 2. С. 384.

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

Поступила в редакцию
22.IX 1986

PERMEABILITY THROUGHOUT MEMBRANES PREPARED FROM POLYVINYL TRIMETHYLSILANE WITH TRANSITIONAL METALS ACETYLACETONATES ADDITIVES

Davydova M. B., Yampol'skii Yu. P., Gladkova N. K., Durgar'yan S. G.

Summary

The coefficients of permeability P , diffusion D and solubility σ of gases in membranes prepared from polyvinyl trimethylsilane with transitional metals acetylacetone additives have been determined. For gases and metals of any nature introducing of coordination-saturated acetylacetone is shown to result in increase of σ and P values (due to an increase of the free volume of the glassy polymer matrix) and decrease of D value.