

13. Будгов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. С. 256.
 14. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316.
 15. Boqujoko J. S. T., Brooks B. W. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 8. S. 1603.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
6.IV 1987

УДК 541.64 : 539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРНОЙ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ МЕМБРАНЫ В РАМКАХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ежов В. К., Кушнарев С. В., Матвеев А. В.

Во многих газоразделительных процессах требования, предъявляемые к полимерным материалам, из которых изготавливают мембранны, предполагают наличие у них как высокой селективности, так и большого коэффициента газопроницаемости. Большинство существующих полимеров не обладают совокупностью таких свойств. Один из способов, модифицирующих свойства полимеров — создание композиционной мембраны, использующей лучшие свойства нескольких, обычно двух, полимерных материалов [1]. Например, в качестве подложки выбирают высокопроницаемый, иногда пористый материал, тогда как покрытие обеспечивает селективность композиционной мембраны. Поскольку газоразделительные свойства композиции в целом не могут быть лучше, чем в одном из слоев, полимерный материал для покрытия должен обладать как можно более высокой селективностью по отношению к компонентам газовой смеси.

В работе [2] уже делалась попытка теоретического предсказания пути улучшения селективности газоразделительной мембраны. Однако авторы рассматривали влияние на общую селективность только селективности по диффузии. В данной работе основное внимание уделяется разнице в сорбционных свойствах покрытия композиционной мембраны.

Предположим, что толщина селективного слоя имеет порядок нескольких характерных размеров мономерного звена полимера. Будем считать, что коэффициент разделения α_{A-B} , характеризующий селективность покрытия, в большой степени зависит от отношения концентраций c_A/c_B молекул газов A и B, которое при определенных условиях, может оказаться решающим. Пусть

$$\frac{c_A}{c_B} \sim \exp \left(\frac{U_A - U_B}{RT} \right), \quad (1)$$

где U_i — энергия взаимодействия i -газа с полимерной матрицей покрытия. При расчете U_i не учитывается эффект взаимовлияния газов в селективном слое, что имеет место при малых концентрациях газов в слое. Для газов, слабо взаимодействующих с полимерным материалом, это предположение выполнимо в достаточно большом диапазоне давлений (исключая сверхвысокие). В случае разделения сильно взаимодействующих с полимером газов рассматриваются лишь небольшие величины давления.

Как видно из формулы (1), селективность покрытия тем выше, чем больше разница энергий $\Delta U_{AB} = U_A - U_B$. Таким образом, зная свойства компонентов разделяемой смеси, можно рекомендовать такой полимерный

материал в качестве селективного слоя, свойства которого приводят к максимально возможной величине ΔU_{AB} .

Определяя величины поляризуемостей, дипольных и квадрупольных моментов, энергий ионизации молекул газа [3, 4] и мономолекулярных звеньев полимера [5, 6], а также используя [7, 8] для оценки величины U_i , рассмотрим несколько примеров.

Смесь CH_4-He . Основной вклад в энергию U_i для обоих газов вносят дисперсионная и индукционная составляющие. Даже для полимерных звеньев с высоким дипольным моментом ($\sim 4 \text{ Д}$) величина $\Delta U_{\text{CH}_4-\text{He}}$ имеет порядок 1 ккал/моль. В результате при 25° отношение $c_{\text{CH}_4}/c_{\text{He}}$ не превышает семи. Этот результат позволяет рекомендовать в качестве селективного такой слой, структура которого «чувствовала» бы разницу в конфигурации и размерах молекул He ($\sim 2,1 \text{ \AA}$) и CH_4 ($\sim 4,4 \text{ \AA}$) и позволила бы разделить данную смесь за счет диффузационного эффекта при большей, чем рассматриваемая, толщине покрытия. Такими слоями, очевидно, могут быть некоторые фторопласты, либо полимеры, сильно спищие в результате, например, ионной имплантации, радиационного облучения или полученные плазменной полимеризацией [9–11].

Смеси $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4$ и $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$. Аналогично метану U_n , определяется в основном дисперсионной U_d и индукционной U_a составляющими. Энергия $U_{\text{H}_2\text{S}}$, имея несколько большие значения U_d и U_a , чем у CH_4 и H_2 , включает также ориентационную составляющую, зависящую от величины дипольного момента звена полимера. Однако в основном $U_{\text{H}_2\text{S}}$ определяется энергией образования водородных связей средней силы ($\sim 15 \text{ ккал/моль}$). Для данных смесей звено полимерного материала селективного слоя должно содержать группы, обладающие значительным дипольным моментом (например, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CONH}$) и (или) имеющие центры водородной связи (например, S, N, O). Для таких покрытий отношение $(c_{\text{H}_2\text{S}}/c_i) \sim 10^4$.

Смесь $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$. Этот случай отличается от предыдущего тем, что молекула CO_2 обладает одним из самых значительных по величине квадрупольным моментом. В результате в выражении для U_{CO_2} появляется член диполь-квадрупольного взаимодействия, увеличивающийся с ростом дипольного момента звена полимера (до 8 ккал/моль при $\mu \sim 4 \text{ Д}$) и сильно уменьшающий $\Delta U_{\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2}$. Поэтому для получения значительной величины $c_{\text{H}_2\text{S}}/c_{\text{CO}_2}$ следует выбирать полимеры, с одной стороны, имеющие центры водородной связи, и с другой — обладающие как можно меньшим дипольным моментом. Здесь следует заметить, что предположение о незначительном взаимовлиянии компонентов для смеси $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ может не выполняться при определенных условиях процесса разделения. Это приведет к появлению диполь-квадрупольного взаимодействия уже между молекулами газов и снизит тем самым величину отношения $c_{\text{H}_2\text{S}}/c_{\text{CO}_2}$. Следовательно, при рассмотрении сильно взаимодействующих систем полимер — смесь газов может наблюдаться экстремум в зависимости коэффициента разделения от числа активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Henis J. M. S., Tripodi M. K. // J. Membrane Sci. 1981. V. 8. № 3. P. 233.
2. Гуль В. Е., Балавенцева Е. К. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 716.
3. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., 1971.
4. Радиг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1980.
5. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.
6. Dennis G. P. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. P. 369.
7. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
8. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., 1982.
9. Stancell A. F., Spencer A. T. // J. Appl. Polymer Sci. 1972. V. 16. P. 1505.

10. Калачев А. А., Ключина Т. А., Шапиро А. М., Кофман В. Л., Артамонова С. Д., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 180.
 11. Волков В. В., Гольданский А. В., Дургарьян С. Г., Онищук В. А., Шантогорович В. П., Ямпольский Ю. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 192.

Поступила в редакцию
13.IV 1987

УДК 541.64 : 536.6

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПРИРОДА ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Оганян В. А.

Релаксационному поведению полимеров в области их стеклования посвящено большое количество работ [1–7], однако интерпретация экспериментальных данных весьма неоднозначна из-за того, что до сих пор неясна природа кинетической единицы, степень кооперативности действия релаксаторов, влияние давления, температуры и прочих параметров на величину энергии активации релаксации.

С целью выявления природы процесса стеклования и особенностей явлений, протекающих при этом, для исследований были взяты аморфные и кристаллические полимеры различных классов, резко отличающиеся между собой в структурно-морфологическом отношении. К обсуждению результатов были привлечены также данные, опубликованные в литературе отечественными и зарубежными авторами.

Объектами исследования служили ПЭНП, ПЭВП и их композиции с минеральными и полимерными наполнителями, ПС, ПК, ПВХ, ПВДФ и его сополимеры, ПАН, ПИБ, ПЭГ, сополимеры стирола с акрилонитрилом (САН), СКЭП, полисульфон и другие полимеры.

Характеристики процессов тепловой подвижности исследовали методами механической и диэлектрической релаксации [8]. Рассчитанные величины времен релаксации при различных температурах легли в основу расчетов активационных параметров зависимостей логарифмов времен релаксации процесса стеклования от обратной температуры (таблица). Типичные зависимости $\lg \tau - 1/T$ приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, в зависимости от природы полимера местонахождение области перехода от одной характерной ветви I кривой к другой II и угол наклона ветвей к оси абсцисс меняется. Пологие ветви I этих зависимостей экстраполируются к величинам порядка 10^{-11} – 10^{-13} с, что может отражать период колебаний релаксаторов, включая колебания как элементарных звеньев, так и их совокупности. Именно к этому процессу применимы уравнения типа

$$\tau_i = B_i \exp \frac{U_i}{kT}, \quad (1)$$

используемые для определения энергии активации релаксационных процессов и оценки средних размеров релаксаторов [8, 9].

Участки II кривых характеризуются большим наклоном к оси абсцисс и соответственно большими значениями энергии активации. При экстраполяции на ось ординат величины B_i приобретают абсурдные значения (таблица), лишенные всякого физического смысла, поскольку период колебаний релаксаторов не может быть меньше периода собственных колебаний единичных атомов, для которых $B \sim 10^{-13}$ с, т. е. весь ход указанных зависимостей $\ln \tau - 1/T$ не может быть описан уравнениями типа Аррениуса.