

4. *Petraccone V., Ganis P., Corradini P., Montagnoli G.* // *Europ. Polymer J.* 1972. V. 8, № 1. P. 99.
 5. *Benedetti E., D'Ulivo A.* // *Chimie et industrie.* 1981. V. 63. № 7/8. P. 520.

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

Поступила в редакцию
04.11.88

УДК 541.64 : 533.7

В. Н. Белоусов, В. В. Балан, А. К. Микитаев

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИСУЛЬФОНА

Приведены результаты исследования проницаемости, диффузии и сорбции ряда газов в полисульфоне. Показано, что зависимости параметров переноса от температуры в диапазоне 293–373 К описываются линейными уравнениями аррениусовского типа при высоких коэффициентах корреляции. Полученные зависимости коэффициентов диффузии и энергий активации диффузии от размера молекул газов, а также коэффициентов сорбции и ее теплот от силовой постоянной этих газов являются линейными с надежностью, большей 0,95.

Исследование переноса газов в стеклообразных теплостойких полимерах имеет значение с точки зрения оценки возможностей использования этих полимеров как в качестве герметизирующих материалов, так и для создания селективных мембранных [1–3]. Кроме того, поскольку теплостойкие полимеры рассчитаны на длительную эксплуатацию при повышенных температурах, процессы переноса играют существенную роль в термической и термоокислительной деструкции этих полимеров. Однако количество исследований в этой области сравнительно невелико; так, для полисульфона (ПСФ) известна только работа [4], в которой изучен перенос четырех газов в экструдированных пленках при 308 К.

В данной работе приведены результаты исследования проницаемости, диффузии и сорбции He, H₂, N₂, Ar, O₂, CO₂, CH₄ в ПСФ, синтезированном на основе бисфенола А и дихлордифенилсульфона; ММ составляла (3,0–3,5) · 10⁴. Образцы готовили в виде пленок толщиной 50 мкм поливом на стекло раствора ПСФ в хлороформе. После формирования пленки досушивали в вакуумном термошкафу при 390 К до постоянного веса. Измерения проницаемости и диффузии проводили в диапазоне температур 293–373 К на газохроматографической установке по методикам, изложенным в работах [2, 5]. Параметры сорбции определяли из соотношения

$$P = DS, \quad (1)$$

где P , D и S – коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции соответственно. Перепад давления газов на образце составлял 0,1 МПа. Терmostатирование измерительной ячейки проводили в циркуляционном воздушном термостате с точностью 0,5 К. Хроматограф калибровали по всем перечисленным газам методом абсолютной калибровки прецизионным дозатором барабанного типа. Использованные газы имели содержание основного компонента не ниже 99,9% и были свободны от влаги. Экспериментальные результаты обрабатывали методами регрессионного анализа [6].

Результаты измерений проницаемости представлены на рис. 1. Для всех газов зависимости $\ln P$ от обратной температуры линейны, а зависимость P от T для ПСФ описывается уравнением аррениусовского типа

$$P = P_0 \exp \left\{ \frac{E_P}{RT} \right\}, \quad (2)$$

Параметры температурных зависимостей P , D и S для ПСФ

| Газ | $P_{298} \cdot 10^{16}$, моль·м/м ² ·с·Па | E_P , кДж/моль | $D_{298} \cdot 10^{12}$, м ² /с | E_D , кДж/моль | $S_{298} \cdot 10^4$, моль/м ³ ·Па | ΔH , кДж/моль |
|-----------------|---|------------------|---|------------------|--|-----------------------|
| O ₂ | 27,21 | 15,71 | 1,70 | 26,01 | 16,03 | -10,3 |
| N ₂ | 6,84 | 17,29 | 0,26 | 36,95 | 19,20 | -11,67 |
| Ar | 14,61 | 25,35 | 1,23 | 28,96 | 11,87 | -3,61 |
| CH ₄ | 21,28 | 11,37 | 1,61 | 20,25 | 9,19 | -8,88 |
| CO ₂ | 178,46 | 8,11 | 0,52 | 30,49 | 345,64 | -22,38 |
| H ₂ | 322,79 | 13,58 | 37,37 | 9,18 | 8,64 | 4,4 |
| He | 261,81 | 16,40 | 45,78 | 4,82 | 5,72 | 11,58 |

где P_0 — предэкспонент, E_P — энергия активации проницаемости, R — универсальная газовая постоянная. Для всех газов коэффициент корреляции r находится в интервале 0,964—0,999. Значения проницаемости исследованных газов при нормальных условиях P_{298} и энергии активации E_P приведены в таблице.

Результаты измерений коэффициентов диффузии D показали, что экспериментальные зависимости также линеаризуются в координатах $\ln D - 1/T$ с достаточно высокими коэффициентами корреляции $r=0,964-0,997$. Параметры температурных зависимостей также приведены в таблице.

В работе [7] показано, что коэффициенты диффузии связаны с характеристическими диаметрами d_{ϕ} диффундирующих газов соотношением

$$\lg D = K_1 + K_2 d_{\phi}^{-2} \quad (3)$$

Обработка экспериментальных результатов (рис. 2) показала, что при нормальных условиях эта зависимость для ПСФ выполняется с коэффициентом корреляции $r=0,97$, а полученное значение t -критерия (7,98) позволяет говорить о том, что обсуждаемая зависимость является линейной с надежностью, большей 0,999. Значения K_1 и K_2 составляют -9,035 и -0,349 соответственно.

Значения энергии активации, являющейся мерой энергетического барьера элементарного акта диффузии, для ПСФ также возрастают с увеличением диаметра диффундирующих молекул (рис. 2), т. е. пропорционально их эффективной площади поперечного сечения. Эта зависимость с надежностью, большей 0,999, описывается уравнением

$$E_D = 4,980 d_{\phi}^{-2} - 14,01 \quad (4)$$

при коэффициенте корреляции 0,963.

Температурные зависимости сорбции также линейны в координатах $\lg S - 1/T$; для изученных газов параметры температурной зависимости сорбции даны в таблице.

Известно [7], что для многих полимеров сорбция газов возрастает с увеличением постоянной Леннарда — Джонса этих газов. Зависимость ПСФ от величин $(\epsilon/k)_{\phi}$, взятых из работы [7], приведена на рис. 3. С надежностью, большей 0,99, эта зависимость является линейной в соответствии с уравнением

$$\lg S = 0,00842 (\epsilon/k)_{\phi} - 1,547 \quad (5)$$

Значения теплот сорбции (таблица) также линейно связаны с величинами $(\epsilon/k)_{\phi}$ уравнением

$$\Delta H = -0,1430 (\epsilon/k)_{\phi} + 8,5085$$

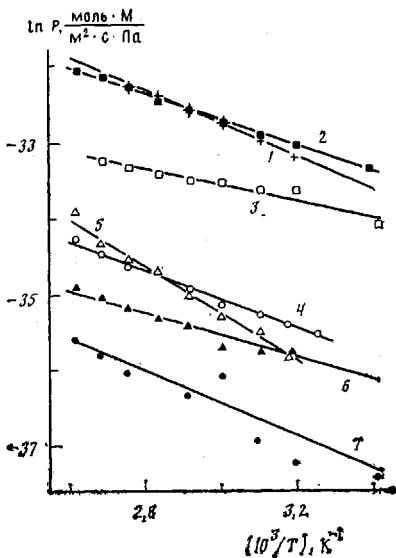


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициентов проницаемости P ПСФ для гелия (1), водорода (2), диоксида углерода (3), кислорода (4), аргона (5), метана (6) и азота (7) от температуры

Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии D (1) и энергии активации диффузии E_D (2) газов в ПСФ от диаметра их атомов $d_{\text{ат}}^2$

Рис. 3. Зависимости коэффициентов растворимости S (1) и теплоты сорбции ΔH (2) газов в ПСФ от силовой постоянной ε/k

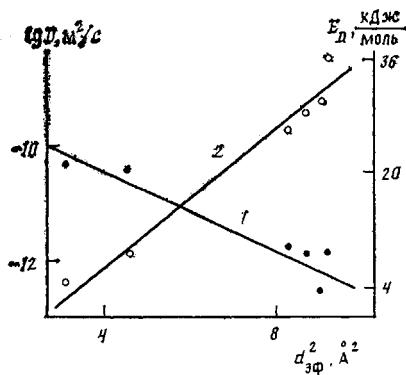


Рис. 2

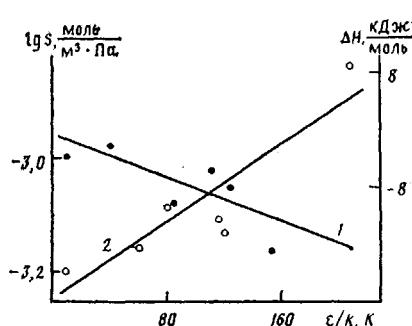


Рис. 3

Отметим, что в этом случае коэффициент корреляции ниже, чем для предыдущих уравнений ($r=0,787$), однако зависимость, приведенная на рис. 3, является значащей для доверительной вероятности 0,95.

Таким образом, полученная совокупность экспериментальных данных по температурным зависимостям коэффициентов переноса изученных газов в стеклообразном ПСФ и результаты обработки этих данных методами регрессионного анализа позволяют не только определить значения P , D и S , но и в соответствии с выводами работы [8] рассчитать параметры переноса других газов и углеводородов при известных для них значениях $d_{\text{ат}}$ и $(\varepsilon/k)_{\text{ат}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рейтлингер С. А. // Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 272.
2. Николаев Н. И. // Диффузия в мембранных. М., 1980. С. 232.
3. Болков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 30.
4. Erb A. J., Paul D. R. // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. № 1. P. 11.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. // Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 304.

6. Спиридонос В. П., Лопаткин А. А. // Математическая обработка физико-химических данных. М., 1970. С. 221.
7. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
8. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2159.

Кабардино-Балкарский
государственный университет

Поступила в редакцию
16.11.88

УДК 541.64 : 542.952.7

Э. Ф. Гумерова, С. Р. Иванова, Е. Л. Пономарева,
В. П. Будтов, Ал. Ал. Берлин, К. С. Минскер

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

В отличие от процесса термораспада деструкция ПЭ, инициируемая электрофильным комплексным катализатором NaAlCl_4 , протекает селективно с образованием изобутана и изобутилена. Варьирование условий реакции позволяет направленно осуществлять либо преимущественно процесс селективной деструкции, либо по реакции алкилирования изменение структуры линейного ПЭ с возрастанием длинноцепной разветвленности.

Термическая деструкция ПЭ протекает с заметной скоростью выше 350° и сопровождается выделением широкого набора углеводородов от C_1 до C_{10} [1]. В летучих продуктах C_1-C_4 содержится до 20 вес.% метана и этана, до 30–35 вес.% пропан-пропиленовой фракции и 30–50 вес.% фракции углеводородов C_4 (табл. 1). Набор продуктов деструкции ПЭ и их выход соответствует свободнорадикальному механизму процесса [2].

Каталитическая деструкция ПЭ в присутствии комплексных солей, формирующихся при взаимодействии хлоридов металлов I и II групп Периодической системы элементов с хлористым алюминием, протекает при $300-400^\circ$ по ионному механизму [3]. Эта относительно новая реакция представляет большой интерес. Использование простых и легко доступных катализаторов резко снижает температуру процесса (на $150-200^\circ$), значительно (в несколько раз) повышает выход газообразных углеводородов, причем в продуктах реакции содержатся в основном (до 85 вес.%) углеводороды C_4 , преимущественно изобутан и изобутилен (табл. 1).

Цель настоящей работы – выявление путей формирования C_4 -углеводородов изостроения в связи с изменениями молекулярной структуры макромолекул в ходе процесса каталитической деструкции ПЭ.

Использовали образцы ПЭВП ($M_n=18 \cdot 10^3$, $M_w=140 \cdot 10^3$) с содержанием короткоцепных разветвлений – 0,3 $\text{CH}_3/100\text{ C}$ и ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$ $0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Процесс каталитической деструкции ПЭ проводили по методике [3] при $573-643\text{ K}$ в присутствии тетрахлоралюмината натрия, активного в форме $\text{H}^+[\text{NaAlCl}_4 \cdot \text{OH}]^-$.

ММ полимера определяли вискозиметрически в *o*-дихлорбензоле при 408 K . Исходное и текущее содержание $\text{C}=\text{C}$ -связей ПЭ в ходе деструкции оценивали озонометрически [4]. ММР исходных и деструктированных образцов находили методом ГПХ (хроматограф CPC-200 «Waters», колонки стиратель, 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 «Waters», 408 K , элюент *o*-дихлорбензол). Параметры длинноцепной разветвленности определяли на основании данных ГПХ и вискозиметрии по вязкостному фактору разветвленности $g_h=h^3$, где гидродинамический фактор h описывается как функция числа узлов ветвления m [5], предполагая, что частота узлов длинноцепной разветвленности λ в исследуемом образце ПЭ не зависит от ММ, т. е. $\lambda=m/M=\text{const}$ [6]. Состав газообразных продуктов рассчитывали с помощью метода газовой хроматографии (прибор ЛХМ-80 МД-6, колонки 6% вазелинового масла на трепеле Зикуевского карьера).