

УДК 541.64:547

© 1990 Р. М. Овсепян, Ю. П. Ямпольский, А. В. Геворкян

**ПРОНИЦАЕМОСТЬ ХЛОРМЕТАНОВ В СОПОЛИМЕРАХ
ХЛОРОПРЕНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Изучена проницаемость хлорметанов $\text{CH}_m\text{Cl}_{4-m}$ с $4 > m > 0$, углеводородов C_2H_2 , C_2H_6 , а также H_2 , N_2 , O_2 в полибутадиене, поливинилтриметилсилане и тройных сополимерах хлоропрен – метилметакрилат – метакриловая кислота с содержанием метилметакрилата 13,8–15% и метакриловой кислоты 0–8%. Полихлоропрен и его сополимеры характеризуются сравнительно низкими коэффициентами проницаемости хлорметанов по сравнению с полибутадиеном, но высокими по сравнению с поливинилтриметилсиланом.

Успехи мембранных разделений газов связаны главным образом с использованием мембран на основе стеклообразных полимеров. Применение таких полимеров, как полисульфон, поливинилтриметилсилан (ПВТМС), ацетат целлюлозы и т. д., для извлечения и концентрирования H_2 , O_2 и CO_2 из смесей с легкими газами стало возможно благодаря тому, что эти полимеры обладают сравнительно высокими коэффициентами проницаемости P для указанных газов, резкой зависимостью коэффициентов диффузии D от размера молекулы диффузанта, и из них могут быть получены тонкие, практически бездефектные мембранны.

Как показывает исследование влияния ММ диффузантов на их коэффициенты проницаемости в различных полимерах [1, 2], для стеклообразных полимеров и каучуков качественно различный вид зависимостей: у стекол с увеличением ММ значения P снижаются, у каучуков – возрастают. Это обстоятельство определяет стратегию выбора полимерного материала мембранны. Если задача состоит в концентрации паров органических соединений из смеси с легкими газами (воздух, метан и т. д.), то пермеат будет обогащен тяжелыми компонентами при условии, что мембрана получена из высокоэластического материала.

Однако в литературе почти отсутствуют данные о параметрах проницаемости различных по химической природе и физическим свойствам каучуков по отношению к парам органических соединений.

В настоящей работе изучены свойства переноса пленок на основе полихлоропрена (ПХП) и его сополимеров с ММА и метакриловой кислотой (МАК). Известно, что введение небольших добавок этих мономеров при эмульсионной сополимеризации хлоропрена (ХП) резко улучшает механические и пленкообразующие характеристики полимеров [3]. В качестве модельных диффузантов был выбран ряд хлорметанов от CH_4 до CCl_4 . Движение вдоль указанного ряда диффузантов позволяет закономерно варьировать размер молекулы, полярность диффузанта, склонность к образованию водородных связей и другие физические свойства и, таким образом, проследить влияние этих факторов на свойства переноса. Кроме того, были определены параметры переноса некоторых постоянных газов (H_2 , N_2 , O_2) и углеводородов (C_2H_2 , C_2H_6).

ПХП и его сополимеры, содержащие 13,8–15% ММА и различное количество МАК (0–8%), получали методом эмульсионной полимеризации по методике, описанной в работе [3]. Реакцию проводили в условиях, обеспечивающих конверсию, близкую к 100%, поэтому состав сополимера соответствовал количеству введенных в реакцию мономеров. Пленки толщиной 30–150 мкм отливали из водных латексов на

стекле. Перед измерениями пленки подвергали вакуумированию при 60° в течение недели. Коэффициенты проницаемости определяли, используя масс-спектрометрическую методику [4]. В процессе измерения давление паров над мембраной (жидких при нормальных условиях пенетрантов CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2) варьировали в диапазоне от 10 мм рт. ст. до насыщенных газов (в пределах 10–760 мм рт. ст.). Давление под мембраной составляло 10^{-3} мм рт. ст.

Механические свойства полимеров представлены в табл. 1. Как видно, введение акриловых мономеров приводит к сильному увеличению относительного удлинения при разрыве Δl и разрушающего напряжения при растяжении S . В то же время температура хрупкости и температура стеклования меняются сравнительно слабо в диапазоне от -40 до -30° . В интервале $-40 \dots +130^{\circ}$ методом ДСК у образцов сополимеров обнаружена единственная температура стеклования, что свидетельствует об отсутствии гетерофазности у изученных сополимеров. Данные ИК-спектрального и рентгеноструктурного анализа указывают на отсутствие кристаллических фаз во всех сополимерах.

Поскольку полимеризацию осуществляли в отсутствие регуляторов ММ, сополимеры имеют спиральную структуру и практически нерастворимы в органических растворителях.

Исследование размера частиц латексов, проведенное методом рассеяния лазерного света (прибор «Наносайзер», Англия) показало, что для всех изученных сополимеров, а также ПХП характерно унимодальное распределение по размерам частиц с максимумом при 0,163 мкм.

В изученном ряду хлорметанов $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$, где $4 > n > 0$, физические свойства диффузантов варьируются в широких пределах: размер молекул от 3,758 до 5,947 Å, температура кипения в пределах от $-161,6$ до $76,8^{\circ}$, параметр потенциала Леннарда – Джонса от 148,6 до 507,9 K. Хотя крайние члены этого ряда неполярны, дипольные моменты CH_3Cl , CH_2Cl_2 и CHCl_3 составляют соответственно 1,86; 1,57 и 1,15 Д. Для этих соединений, особенно для CHCl_3 , характерно образование водородных связей. Измерения P и D для указанного ряда позволяют проследить влияние указанных факторов на диффузионные и термодинамические свойства полимеров.

При давлениях над мембраной p до 1 атм коэффициенты проницаемости и диффузии CH_4 и CH_3Cl не зависят от p . Концентрационная зависимость P и D наблюдается для CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 , причем наиболее резкая зависимость $P(p)$ характерна для CHCl_3 . Как показывают данные, представленные на рис. 1 и в табл. 2, значения P в большинстве случаев сильнее зависят от p , чем коэффициенты D . Это может указывать на то, что зависимость p от давления обусловлена главным образом нелинейностью изотермы сорбции, а не пластифицирующим эффектом паров. Действительно, эффективные коэффициенты растворимости $\sigma_{\text{eff}} = P/D$ резко возрастают с увеличением p , т. е. изотерма должна быть выпукла к оси абсцисс. Такой вид изотерм обычен для сорбции паров в полимерах выше температуры стеклования [5].

При $p < 10$ мм рт. ст. концентрационная зависимость P и D отсутствует. Для этих условий удобно проследить влияние природы пенетранта и поли-

Таблица 1
Механические свойства сополимеров ХП – ММА – МАК
(ХП : ММА = 85 : 15)

[МАК], %	T_x°	T_c°	Δl , %	S , МПа
ПХП	-40	-40	880	2,6
0	-36 ... -38	-28,3	1200	3,5
1,0	-36 ... -38	-27,9	1400	4,5
1,5	-36 ... -38	-27,6	1600	4,5
6,0	-30 ... -32	-23,9	2000	5,0
8,0	-28 ... -30	-22,9	2200	5,5

Примечание. T_x — температура хрупкости.

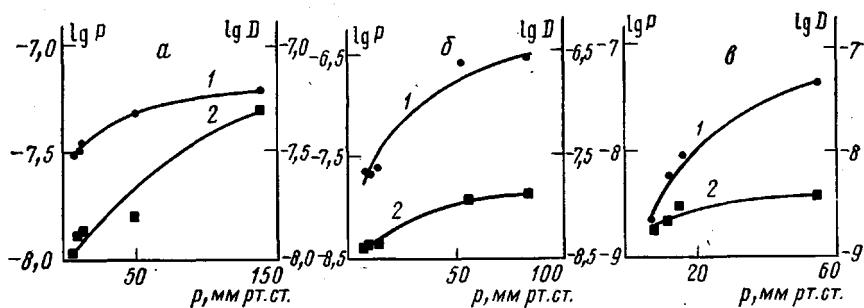


Рис. 1. Концентрационная зависимость P (1) и D (2) в сополимерах ХП – ММА – МАК с $[МАК] = 1,5\%$ для жидкых хлорметанов CH_2Cl_2 (а), $CHCl_3$ (б), CCl_4 (в)

мера на значение P и D и коэффициента растворимости, который может быть определен по формуле $\sigma = P/D$.

В табл. 3 представлены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости при низких давлениях P_0 , D_0 и σ_0 для хлорметанов.

Для ПХП при движении вдоль ряда CH_4 – CCl_4 значения P возрастают, проходя через максимум для $CHCl_3$. Поскольку в этом ряду размер диффузанта возрастает, можно считать, что определяющее влияние оказывают термодинамические факторы. Характер зависимости сохраняется для сополимеров, однако максимум P перемещается к CH_2Cl_2 . Это свидетель-

Таблица 2

Параметры концентрационной зависимости P и D хлорметанов в ПХП и его сополимерах с ММА и МАК

Пенетрант	P_∞/P_0	D_∞/D_0	P_∞/P_0	D_∞/D_0	P_∞/P_0	D_∞/D_0	P_∞/P_0	D_∞/D_0
	ПХП		ХП – ММА – МАК [МАК] = 0%		ХП – ММА – МАК [МАК] = 1,0%		ХП – ММА – МАК [МАК] = 1,5%	
CCl_4	9,9	3,9	23,4	1,8	7,6	1,9	2,1	1,3
$CHCl_3$	29,7	3,5	–	–	13,2	3,7	13,0	2,3
CH_2Cl	19,2	4,6	5,7	1,1	1,1	1,9	2,1	4,7
CH_3Cl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 3

Коэффициенты проницаемости P , диффузии и растворимости σ для ПХП и тройных сополимеров ХП – ММА – МАК с различным содержанием МАК

Образец	$[МАК], \%$	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
		$P, \text{ см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм рт. ст.}$	$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$\sigma, \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см рт. ст.}$		
ПХП Сополимер с ПХП	–	0,92	63,3	85,8	111,6	64,6
	0	0,33	9,5	39,6	28,1	20,7
	1,0	0,17	8,5	39,3	23,4	6,0
	1,5	0,21	7,5	32,5	20,5	12,5
	8,0	0,04	2,6	4,1	2,9	–
ПХП Сополимер с ПХП	–	2,210	1,36	0,390	0,320	0,153
	0	0,660	0,36	0,184	0,065	0,050
	1,0	0,443	0,27	0,174	0,044	0,018
	1,5	0,430	0,24	0,180	0,050	0,030
	8,0	0,230	0,14	0,040	0,020	–
ПХП Сополимер с ПХП	–	0,40	47	220	349	421
	0	0,51	26	215	430	410
	1,0	0,38	31	225	530	340
	1,5	0,42	31	180	410	420
	8,0	0,17	18	103	145	–

ствует о большой роли диффузионной составляющей проницаемости, обусловленной увеличением жесткости цепи и межцепных взаимодействий при введении акриловых мономеров. Мономерные звенья МАК сильнее влияют на свойства переноса, чем звенья ММА: введение в состав сополимера 15% ММА приводит приблизительно к таким же изменениям коэффициентов проницаемости, как введение 8% МАК.

Увеличение содержания акриловых мономеров в сополимере приводит к монотонному снижению коэффициентов диффузии. Наиболее резкое снижение наблюдается для диффузантов большей ММ и объема (CHCl_3 и CCl_4). В то же время эффективные коэффициенты растворимости сравнительно слабо зависят от состава сополимера. Снижение коэффициентов диффузии газов при введении в ПХП звеньев акрилатных мономеров, может быть связано с действием двух факторов: с одной стороны, в результате сополимеризации ХП и ММА жесткость макроцепей возрастает, что отражается в увеличении температуры стеклования (табл. 1), с другой стороны, для тройных сополимеров, содержащих в мономерных звеньях МАК карбоксильные группы, возможна дополнительная физическая связка, обусловленная образованием водородных связей [6].

При анализе свойств переноса и термодинамических свойств полимеров обычно строят корреляции между коэффициентами растворимости σ и параметром потенциала Леннарда – Джонса ε/k , критической температурой T_{kp} или нормальной температурой кипения T_{kip} [5]. Выполнение подобных корреляций указывает на ван-дер-ваальсовый характер взаимодействий полимер – сорбат. В ряду хлорметанов от CH_4 до CCl_4 указанные величины изменяются монотонно и лежат в широком диапазоне, что открывает возможность для выяснения природы их взаимодействия с материалом мембранны. На рис. 2 представлены корреляции $\lg \sigma - T_{kip}$. Прямые получены обработкой по методу наименьших квадратов данных для неполярных молекул (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , CCl_4). Параметры линейных корреляций для полимеров разного состава близки. Как видно, значения σ для полярных и способных к образованию водородных связей сорбатов (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3) во всех случаях лежат несколько выше рассчитанных прямых (величины σ для разных полимеров различаются в 1,5–3 раза). Приблизительно одинаковые отклонения наблюдаются между экспериментальными и рассчитанными величинами для полимеров, содержащих ММА и МАК, и для ПХП, а также для сорбатов с разными дипольными моментами и склонностью к образованию водородных связей. По-видимому, отмеченное повышение коэффициентов растворимости вызвано как диполь-дипольными взаимодействиями, так и образованием водородных связей. Более однозначные данные о роли этих факторов можно получить при изучении термодинамики сорбции в этих сополимерах методом обращенной газовой хроматографии.

Поскольку коэффициенты проницаемости постоянных газов (H_2 , CH_4 , N_2 и O_2) не зависят от давления, отмеченное резкое влияние давления на проницаемость паров жидкого хлорметана (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) обуславливает повышение селективности разделения смесей «органические пары – постоянный газ». На рис. 3 представлена зависимость факторов разделения $\alpha_{i/N_2} = P_i/P_{N_2}$ (где P_i – коэффициенты проницаемости хлорметанов), причем измерения P_i и P_{N_2} проведены для индивидуальных компонентов. При переходе от бесконечно разбавленных паров к насыщенным, т. е. в диапазоне активностей $0 < p/p_s < 1$, значения P_i и α_{i/N_2} резко возрастают. Большее увеличение отмечено для хлороформа, так что порядок изменения P_i и α_{i/N_2} для разбавленных и насыщенных паров в ряду $\text{CCl}_4 - \text{CHCl}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ различен. Факторы разделения насыщенных паров хлорметанов и азота тем выше, чем больше склонность данного диффузанта к образованию водородных связей (максимальна для хлороформа).

Факторы разделения активных паров и постоянных газов, вычисленные по проницаемости индивидуальных компонентов, как правило, представляют верхнюю границу селективности мембранных разделений с помощью данного полимера. При массопереносе через мембранны двух- и многокомпонентных смесей наблюдаемые факторы разделения обычно

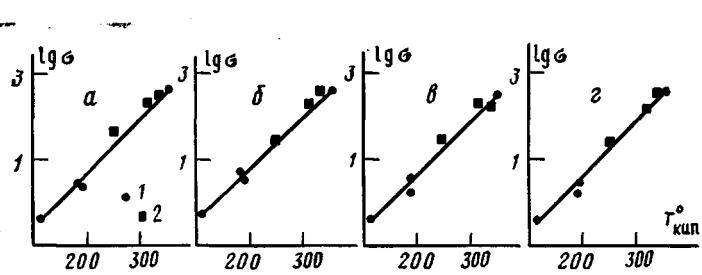


Рис. 2

Рис. 2. Корреляция $\lg \sigma - T_{\text{кип}}$ в PHX (а) и тройных сополимерах XH - MMA - MAK с $[\text{МАК}] = 0$ (б); 1,0 (в) и 1,5% (г) для неполярных сорбатов CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , CCl_4 (1) и хлорметанов CH_3Cl , CH_2Cl_2 , SCH_3 (2)

Рис. 3. Зависимость факторов разделения $\alpha_{i/N_2} = P_i/P_{N_2}$ в сополимерах XH - MMA - MAK с $[\text{МАК}] = 1,5\%$. P_i - коэффициенты проницаемости CH_2Cl_2 (1), CHCl_3 (2) и CCl_4 (3)

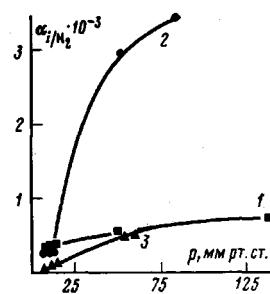


Рис. 3

снижаются. В связи с этим было изучено влияние насыщенных паров жидкых хлорметанов на коэффициенты проницаемости постоянных газов. Данные для проницаемости кислорода в присутствии насыщенных паров хлороформа возрастают незначительно. Это является следствием того, что, как было отмечено выше, концентрационная зависимость коэффициентов проницаемости хлорметанов обусловлена не пластифицированием полимера, сопровождающимся изменением подвижности макроцепей и коэффициентов диффузии газов, а нелинейностью изотерм сорбции. В результате факторы разделения паров хлороформа в смеси с кислородом и воздухом сохраняют достаточно высокие значения (табл. 4). Аналогичный вывод о сохранении высоких факторов разделения паров органических соединений и азота сделан также в работе [7] при излучении других высокоэластических полимеров.

Представляет интерес сопоставить свойства переноса изученных в работе сополимеров хлоропрена и других полимеров. Для такого сравнения в качестве каучука был выбран полибутидиен (ПБ), а в качестве стеклообразного полимера, материала газоразделительной мембранны - ПВТМС. Данные сравнения представлены в табл. 5, где сопоставляются коэффициенты проницаемости трех полимеров (в случае ПВТМС они оценены по проницаемости Q асимметричной мембранны на его основе), а также проницаемости мембранны с одинаковой толщиной рабочего слоя 0,25 мкм по отношению к различным хлорметанам. В случае каучуков значения Q оценены по коэффициентам проницаемости, измеренным в пленках с толщиной 30–60 мкм.

Приведенные в табл. 5 результаты показывают, что сополимеры ХН являются низкопроницаемыми каучуками. Значения P для них на 1–2 порядка меньше, чем для ПБ. Наблюдаемые различия коэффициентов проницаемости ПБ, с одной стороны, и PHX и его сополимеров, с другой, связаны как с диффузионными, так и с термодинамическими свойствами данных каучуков. Об этом свидетельствует сопоставление данных табл. 3 со значениями D и σ для ПБ, приведенными ниже.

Диффузант	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
$D \cdot 10^7$, $\text{cm}^2/\text{с}$	1,91	1,59	1,36	1,27	1,22
$\sigma \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см рт. ст.}$	3,7	176	770	690	1110

В то же время значения коэффициентов проницаемости стеклообразного ПВТМС по отношению к парам органических веществ еще на 1–2 порядка ниже, чем у PHX и его сополимеров. Это отражает отмеченную ранее тенденцию [2] к снижению проницаемости полимерных стекол с ростом молекулярной массы диффузанта, связанную с преобладанием роли диффузионного фактора.

Если предположить, что из изученных каучуков могут быть получены

Таблица 4

Влияние насыщенных паров CHCl_3 на коэффициенты проницаемости O_2 и селективность $\alpha(\text{CHCl}_3/\text{O}_2)$ и $\alpha(\text{CHCl}_3/\text{воздух})$, 25° (Сополимер ХП – ММА – МАК, [МАК] = 1,5%)

p_{O_2} , см рт. ст.	$P * 10^9$	$\alpha(\text{CHCl}_3/\text{O}_2)$	$\alpha(\text{CHCl}_3/\text{воздух})$	p_{O_2} , мм рт. ст.	$P * 10^9$	$\alpha(\text{CHCl}_3/\text{O}_2)$	$\alpha(\text{CHCl}_3/\text{воздух})$
индивидуальный перенос O_2				перенос O_2 в присутствии CHCl_3			
177	0,40	770	1900	177	0,66	480	1200
218	0,60	510	1300	184	0,46	670	1700
221	0,48	640	1600	195	0,62	500	1200
275	0,47	660	1600	470	0,61	510	1200

* Выражен в $\text{см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см}$ рт. ст.

Таблица 5

**Проницаемость сополимера ХП – ММА – МАК с [МАК] = 1,5%,
полибутадиена и поливинилтриметилсила**

Полимер (мембрана)	N_2	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
$P * 10^9$, $\text{см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см}$ рт. ст.						
ПВТМС ПБ (ХП – ММА – МАК)	1,1 1,9 0,06	1,3 7,1 0,21	8,1 280 7,5	6,6 2400 32,5	0,34 880 20,5	0,044 1360 12,5
$Q^{**} \cdot 10^4$, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см}$ рт. ст.						
ПВТМС ПБ (ХП – ММА – МАК)	0,59 0,76 0,024	0,56 2,84 0,084	3,5 110 3,0	2,9 960 13,0	0,15 350 8,2	0,019 540 5,0

* Оценка по значениям Q .

** Оценка проницаемости для мембран с эффективной толщиной 0,25 мкм (по значениям P_i).

бездефектные мембранны с рабочими слоями порядка 1 мкм, и коэффициенты проницаемости для таких тонких слоев полимера и толстых пленок совпадают, то, как видно из сравнения значений Q для ПВТМС и для каучуков, мембранны на их основе должны обладать высокой производительностью. Для них характерны также более высокие факторы разделения α_{i/N_2} по сравнению с мембраной на основе стеклообразного полимера.

Таким образом, при поиске материала мембран для выделения паров органических соединений из смесей с воздухом и другими постоянными газами предпочтение следует отдать высокоэластическим полимерам. Выбор конкретного полимера определяется возможностью получения из него композитной мембранны с достаточно тонкими рабочими слоями, его стабильности при контакте с разделяемой смесью и неизменностью свойств во времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 616.
- Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 4. С. 435.
- А. с. 901271 СССР // Б. И. 1982. № 4. С. 77.
- Ямпольский Ю. П., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. // Завод. лаб. 1980. № 3. С. 193.
- Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
- Battenstein B., Ritter H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. В. 7. № 12. S. 767.
- Baker R. W., Yoshioka N., Mohr J. M., Khan A. J. // J. Membr. Sci. 1987. V. 31. № 2/3. P. 259.

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

Поступила в редакцию
28.07.88

R. M. Ovsepyan, Yu. P. Yampol'skii, A. V. Gevorkyan

**PERMEABILITY OF CHLOROMETHANES IN COPOLYMERS
OF CHLOROPRENE WITH METHYL METHACRYLATE
AND METHACRYLIC ACID**

S u m m a r y

Permeability of $\text{CH}_m\text{Cl}_{4-m}$ chloromethanes ($0 < m < 4$), C_2H_2 and C_2H_6 hydrocarbons and H_2 , N_2 , O_2 in polybutadiene, polyvinyltrimethylsilane and chloroprene – methyl methacrylate – methacrylic acid terpolymers with 13.8–15% of methyl methacrylate and 0–8% of methacrylic acid has been studied. Polychloroprene and its copolymers are characterized by comparatively low coefficients of permeability of chloromethanes comparing with polybutadiene, but rather high comparing with polyvinyltrimethylsilane.