

УДК 541.64 : 532.72 : 539.893

© 1990 г. М. А. Крыкин

## СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ СМЕСЕЙ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ

Развит теоретический подход к описанию экспериментальных данных по сорбции и диффузии газовых смесей в полимерах при высоких давлениях, основанный на представлениях термодинамики слабых растворов. Найдены зависимости концентраций компонентов газовой смеси в полимерной матрице от парциальных давлений этих компонентов. Получены зависимости потоков компонентов газовой смеси в полимере с учетом их взаимодействия. Взаимодействие компонентов смеси проявляется в зависимости потока одного компонента от градиента концентрации другого. Найдены выражения для парциальных коэффициентов проницаемости газовой смеси через полимерные мембранны. Полученные выражения использованы для интерпретации экспериментальных данных по разделению бинарных смесей на мембранных из поливинилметилсилина.

Изучение процессов сорбции и диффузии газов, протекающих в полимерных материалах при высоких ( $\geq 10$  МПа) давлениях, связано с решением ряда задач химической и газовой промышленности с помощью современной мембранных технологий. К настоящему времени накоплен довольно обширный экспериментальный материал, отражающий специфику этих процессов при высоких давлениях газа [1–7]. Однако имеющиеся эксперименты проведены, как правило, для отдельных компонентов газовых смесей. В то же время взаимодействие компонентов смеси как в газовой фазе, так и в полимерной матрице может качественно повлиять на ход сорбционно-диффузионных процессов в системе полимер – газ. В частности, изотерма сорбции отдельного компонента газовой смеси в общем случае определяется парциальными давлениями всех компонентов этой смеси. Диффузионный поток одного из компонентов смеси в полимерной матрице зависит от градиентов концентраций других компонентов. Последнее обстоятельство проявляется, например, при мембранных разделениях смесей [8–11].

Таким образом, в поведении системы полимер – газовая смесь в условиях высоких давлений может наблюдаться ряд закономерностей, качественно новых по сравнению с бинарной системой полимер – газ.

Для объяснения немногочисленных экспериментальных результатов по сорбции и диффузии газовых смесей в стеклообразных полимерных материалах в настоящее время используется модифицированный вариант модели двойной сорбции [5, 12]. Необходимо заметить, что такой вариант теории (предложенный в работе [12]) в значительной степени ограничен самой моделью и сводится по существу только к учету конечного «числа мест» для молекул газовой смеси в полимерной матрице.

Цель настоящей работы – развитие теоретического подхода к описанию совокупности экспериментальных данных по сорбции, диффузии и проницаемости газовых смесей в полимерах при высоких давлениях, основанного на представлениях термодинамики слабых растворов.

**Сорбционное равновесие в системе полимер – газовая смесь.** Для описания термодинамических характеристик системы полимер – газ будем в соответствии с теорией слабых растворов исходить из выражения для свободной энергии Гиббса  $G$  с точностью до членов второго порядка по чи-

лам  $n_1$  и  $n_2$  молекул 1 и 2, растворенных в матрице [13]

$$G = G_0 + n_1 \ln \frac{n_1}{eN_c} + n_2 \ln \frac{n_2}{eN_c} + n_1 \Psi_1(p, T) + n_2 \Psi_2(p, T) + \\ + \frac{n_1^2}{2N_c} \lambda_1(T) + \frac{n_2^2}{2N_c} \lambda_2(T) + \frac{n_1 n_2}{N_c} \lambda_{12}(T), \quad (1)$$

где  $N_c$  — количество кинетических единиц полимерной матрицы (для высокоэластичных полимеров  $N_c$  — количество сегментов);  $G_0$  — свободная энергия Гиббса полимера;  $\Psi_{1(2)}$ ,  $\lambda_{1(2)}$  и  $\lambda_{12}$  — функции  $p$  и  $T$ . Используя формулу (1), найдем уравнения изотерм сорбции компонентов смеси в полимере. Для этого необходимо приравнять химические потенциалы компонентов 1 и 2 смеси в газовой фазе  $\mu_{1(2)}^g$  и в полимерной матрице  $\mu_{1(2)}^m = -\partial G / \partial n_{1(2)}$ . Для вычисления величин  $\mu_{1(2)}^g$  введем в рассмотрение лягушки  $f_{1(2)}$  компонентов смеси

$$\mu_{1(2)}^g = k_B T \ln \frac{f_{1(2)} v_{1(2)}^0}{k_B T} + F_{1(2)}(T) \quad (2)$$

Здесь  $v_{1(2)}^0 = (2\pi\hbar^2/m_{1(2)}k_B T)^{1/2}$ ,  $m_{1(2)}$  — масса молекулы газа 1(2),  $F_{1(2)}(T)$  — функция температуры [13]. Согласно работе [14], величины  $f_{1(2)}$  удовлетворяют уравнениям

$$k_B T \ln \frac{f_{1(2)} V}{N_{1(2)} k_B T} = - \int_{-\infty}^V \left( \frac{\partial p}{\partial N_{1(2)}} - \frac{k_B T}{V} \right) dV, \quad (3)$$

где  $N_{1(2)}$  — количество молекул сорта 1(2) в газовой фазе объемом  $V$ . В качестве уравнения состояния газовой смеси выберем уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{N k_B T}{V - v b} - \frac{a v^2}{V^2} \quad (4)$$

Здесь  $N = N_1 + N_2$ ,  $a = N^{-2} (a_{11} N_1^2 + 2a_{12} N_1 N_2 + a_{22} N_2^2)$ ,  $b = N^{-2} (b_{11} N_1^2 + 2b_{12} N_1 N_2 + b_{22} N_2^2)$ ,  $a_{ik}$  ( $b_{ik}$ ) — ван-дер-ваальсовские постоянные,  $v$  — число молей газа. Тогда на основании соотношений (2) — (4) получим

$$\mu_{1(2)}^g = k_B T \ln \left( \frac{p v_{1(2)}^0 N_{1(2)}}{N k_B T} \right) + p \left( \frac{2b_{1(2)} - b}{N_A} - \frac{2a_{1(2)} - a}{N_A^2 k_B T} \right) + F_{1(2)}, \quad (5)$$

где  $a_i = N^{-1} (a_{ii} N_i + a_{2i} N_2)$ ,  $b_i = N^{-1} (b_{ii} N_i + b_{i2} N_2)$ ,  $i = (1, 2)$ ,  $N_A$  — число Авогадро. Приравнивая химические потенциалы компонентов смеси в газовой фазе  $\mu_{1(2)}^g$  и в полимерной матрице  $\mu_{1(2)}^m$ , получим окончательно

$$\ln \frac{c_{1(2)}(p_1, p_2)}{c_{1(2)}^0(p_{1(2)})} + \gamma_{12} c_{2(1)}^0(p_{2(1)}) = \frac{p_{1(2)}}{k_B T} \left\{ \frac{p}{p_{1(2)}} \left[ \frac{2b_{1(2)} - b}{N_A} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{2a_{1(2)} - a}{N_A^2 k_B T} \right] - \left[ \frac{b_{11(22)}}{N_A} - \frac{a_{11(22)}}{N_A^2 k_B T} \right] \right\} \quad (6)$$

Здесь  $c_{1(2)}(p_1, p_2) = n_{1(2)} / V_\pi$  — концентрации молекул газов 1 и 2 в матрице, зависящие от парциальных давлений  $p_{1(2)} = p N_{1(2)} / N$ ,  $V_\pi$  — объем полимера;  $c_{1(2)}^0(p_{1(2)})$ ,  $p_{2(1)} = 0$  — значение концентрации одной из компонентов смеси 1(2) в полимерной матрице в отсутствие другой;  $\gamma_{12} = -\lambda_{12} V_\pi / N_c k_B T$ . Величина  $|\gamma_{12}|$  имеет смысл характерного объема полимерной матрицы, отвечающего области взаимного влияния двух молекул газов 1 и 2. При  $\lambda_{12} = k_B T$  этот объем соответствует объему, приходящемуся на одну кинетическую единицу полимерной матрицы.

Соотношение (6) носит достаточно общий характер. Однако чтобы конкретизировать введенный параметр  $\lambda_{12}$  (или  $\gamma_{12}$ ), характеризующий

взаимное влияние компонентов газовой смеси в полимерной матрице, необходимо задаться какой-либо моделью раствора полимер – газ. Наиболее распространенной моделью растворов полимеров является решеточная модель Флори – Хаггинса (ФХ) [15–17]. Поскольку в этой модели вычисляется химический потенциал смешения каждого компонента раствора, вычислим данную величину на основании уравнения (1)

$$\Delta\mu_{1(2)}^M = k_B T \ln \phi_{1(2)} + \Psi_{1(2)} + (k_B T + \lambda_{11(22)}) \phi_{1(2)} + (k_B T + \lambda_{12}) \phi_{2(1)} \quad (7)$$

Здесь  $\phi_{1(2)}$  – объемные доли компонентов 1 и 2 в растворе. Согласно теории [15], для величин  $\Delta\mu_{1(2)}^{\text{ФХ}}$  (рассчитанных с точностью до линейных по  $n_{1(2)}/N_c$  членов) имеем

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{1(2)}^{\text{ФХ}} = & k_B T \ln \phi_{1(2)} + k_B T (1 + \chi_{13(23)}) - k_B T (1 + 2\chi_{13(23)}) \Phi_{1(2)} + \\ & + k_B T (\chi_{12} - \chi_{13} - \chi_{23} - 1) \phi_{2(1)}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\chi_{ik} = z\Delta\omega_{ik}/k_B T$  – параметры Флори – Хаггинса трехкомпонентной системы (компонент 3 – полимер),  $\Delta\omega_{ik} = \varepsilon_{ik} - 0,5(\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{kk})$  – разность энергий контактов пар компонентов  $i$  и  $k$  в решетке,  $z$  – координационное число. Сопоставляя соотношения (7) и (8), получим искомое выражение для параметра  $\lambda_{12}$  в использованной модели  $\lambda_{12}/k_B T = \chi_{12} - \chi_{13} - \chi_{23} - 2$ .

Рассмотрим теперь с точки зрения развитых концепций модель двойной сорбции. Учет конечного «числа мест» для молекул компонентов 1(2) в матрице отвечает появлению члена  $k_B T \ln \sum_{1(2)} / (\sum_{\max} - \sum_1 - \sum_2)$  [18] (вместо  $k_B T \ln \sum_{1(2)}$ ) в выражении для химического потенциала растворенного газа, где  $\sum_{1(2)} = n_{1(2)}/N_c$ ,  $\sum_{\max} = N_\pi/N_c$ ,  $N_\pi$  – число мест («ловушек») в матрице. Разлагая этот член в ряд по  $\sum_{1(2)}/\sum_{\max}$  и ограничиваясь линейным приближением, получим  $\lambda_{12} = k_B T / \sum_{\max}$  или  $\gamma_{12} = V_\pi/N_\pi$ . Это означает, что в данном случае величина  $\gamma_{12}$  имеет смысл объема полимерной матрицы, приходящегося на одну «ловушку». Заметим, что указанное сопоставление с моделью двойной сорбции справедливо лишь при относительно малых числах заполнения, когда  $\sum_{1(2)}/\sum_{\max} < 1$ .

В заключение раздела обратим внимание на довольно сложный характер зависимостей величин  $c_{1(2)}$  реальных газов от парциальных давлений смеси  $p_1$  и  $p_2$ . Данное обстоятельство представляется существенным для мембраниного разделения смесей, поскольку в квазиравновесном режиме [19] транспорта газа через мембрану потоки компонентов смеси в значительной степени определяются типом изотермы сорбции.

**Диффузионный транспорт.** В общем случае парциальные диффузионные потоки компонентов 1 и 2 газовой смеси в полимерной матрице пропорциональны градиентам их химических потенциалов  $j_{1(2)} = -D_{1(2)}^0 c_{1(2)} (k_B T)^{-1} \nabla \mu_{1(2)}^M$  [20]. Используя явный вид выражений для химических потенциалов  $\mu_{1(2)}^M = \partial G / \partial n_{1(2)}$ , получим

$$j_{1(2)} = -D_{1(2)}^0 (1 + \gamma_{1(2)} c_{1(2)}) \nabla c_{1(2)} - D_{1(2)} \gamma_{12} c_{1(2)} \nabla c_{2(1)}, \quad (9)$$

где  $\gamma_{1(2)} = \lambda_{1(2)} V_\pi / N_c k_B T$ . В области высоких давлений величины  $D_{1(2)}^0$  могут зависеть от концентраций  $c_{1(2)}$ , молекул компонентов смеси. Наиболее характерно эти зависимости проявляются при снижении величин  $E_{1(2)}$  энергетических барьеров для диффузионных перескоев молекул газа (1 или 2) с увеличением концентрации последних в матрице. Наличие зависимостей  $E_{1(2)}(c_1, c_2)$  обусловлено уменьшением энергии, необходимой для образования «дырок» свободного объема, в которые возможен диффузионный перескок молекул компонентов газовой смеси. Такое уменьшение связано с перекрыванием областей возмущения полимерной матрицы рас-

творенными в ней молекулами газа. В этом случае величины  $D_i^0$  ( $i=1, 2$ ) можно представить  $D_i^0 \approx \bar{D}_i \cdot \exp(\alpha_{ik}c_1 + \alpha_{ik}c_2)$ , где  $\alpha_{ik} \approx (k_B T)^{-1} \partial E_i / \partial c_k$ . Параметры  $\alpha_{ik}$  легко оценить, используя модельные представления, развитые в работе [21].

Ниже рассмотрена простая ситуация, когда диаметры  $d$  молекул компонентов газовой смеси не слишком отличаются друг от друга (например, как у молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). В данном случае удается, не умалляя существенно общности подхода, значительно упростить вид конечных выражений для экспериментально наблюдаемых величин. В указанной ситуации имеем  $\alpha_{ik} = \alpha \delta_{ik}$  ( $\delta_{ik}$  – матрица, все элементы которой равны единице),  $\alpha \approx 10(k_B T)^{-1} d^2 \beta$ , где  $\beta$  – модуль изгиба полимерной цепи.

В гибкоцепных полимерах значение модуля  $\beta$  мало (например, в ПДМС  $\beta = 2 \cdot 10^{-8}$  Дж·м/моль [22]), так что в диапазоне давлений  $p \approx 0,1\text{--}15$  МПа  $\alpha c_{1(2)} \approx \alpha \sigma_{1(2)} p_{1(2)} \ll 1$  ( $\sigma_{1(2)}$  – коэффициенты растворимости газов 1 и 2) и величины  $D_{1(2)}^0$  практически не зависят от концентраций  $c_{1(2)}$ . При переходе к полимерам с большей жесткостью цепей величина  $\beta$  увеличивается и коэффициенты диффузии начинают зависеть от концентраций  $c_{1(2)}$  (или парциальных давлений  $p_{1(2)}$ ). Например, в ПТФЭ  $\beta = (6\text{--}9) \cdot 10^{-6}$  Дж·м/моль [23]. В данном случае зависимостью величин  $D^0$  от концентраций молекул таких газов, как N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, в интервале давлений 0,1–7 МПа пренебрегать нельзя.

Заметим, что при диффузии газов с малыми диаметрами молекул (He, H<sub>2</sub>) и сравнительно низкими значениями коэффициентов растворимости  $\alpha$  величины  $D^0$  также могут практически не зависеть в рассматриваемом диапазоне от парциальных давлений  $p_{1(2)}$ , поскольку и в этом случае  $\alpha c(\infty d^2 \sigma) \ll 1$ . Примером такой системы может служить He–H<sub>2</sub>–ПТФЭ [1].

Таким образом, взаимное влияние диффузионных потоков компонентов газовой смеси проявляется в зависимости потока одного компонента от градиента концентрации другого. Кроме того, парциальные коэффициенты диффузии компонентов смеси в матрице зависят от обеих концентраций  $c_1$  и  $c_2$  этих компонентов.

**Проницаемость полимерных мембранных.** Рассмотрим теперь стационарную задачу о проницаемости плоской полимерной мембранны толщиной  $l$ . Пусть ось  $x$  перпендикулярна плоскости мембранны и пусть с одной из сторон этой мембранны ( $x=0$ ) находится бинарная смесь газов с парциальными давлениями компонентов  $p_1$  и  $p_2$ , а с другой ( $x=l$ ) – вакуум<sup>1</sup>. Интегрируя соотношение (9) по толщине мембранны, получим

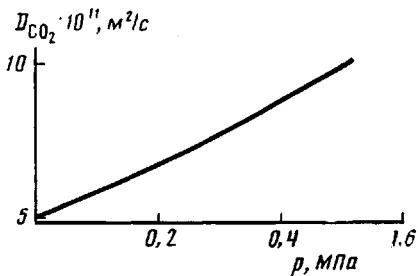
$$j_{1(2)} l = \int_0^{\tilde{c}_{1(2)}} D_{1(2)}^0(c_1, c_2) (1 + \gamma_{1(2)} c_{1(2)}) dc_{1(2)} + \gamma_{12} \int_0^{\tilde{c}_{2(1)}} D_{1(2)}^0(c_1, c_2) c_{1(2)} dc_{2(1)}, \quad (10)$$

где  $\tilde{c}_{1(2)}$  – значения концентраций  $c_{1(2)}$  у поверхности мембранны со стороны исходной газовой смеси ( $x=0$ ). Чтобы соотношение (10) сделать определенным, необходимо установить связь между величинами  $c_1$  и  $c_2$ . С этой целью разрешим уравнение (9) относительно производных  $dc_{1(2)}/dx$ , а затем от полученной автономной (не содержащей  $x$  в явной форме) системы уравнений для функций  $c_{1(2)}(x)$  перейдем к уравнению, связывающему концентрации компонентов смеси  $c_1$  и  $c_2$ . В результате получим

$$\frac{dc_2}{dc_1} = \frac{\Gamma(1 + \gamma_1 c_1) - \gamma_{12} c_2}{(1 + \gamma_2 c_2) - \Gamma \gamma_{12} c_1} \quad (11)$$

Здесь введено обозначение  $\Gamma = \bar{D}_1 j_2 / \bar{D}_2 j_1$ . С учетом уравнения (11) выражение (10) для потоков  $j_{1(2)}$  становится определенным. Уравнение (11) легко проинтегрировать, так как оно линейной заменой переменных сводится к однородному уравнению. Однако для получения

<sup>1</sup> Фактически речь идет о достаточно больших перепадах давления газа на мемbrane, когда можно пренебречь его давлением со стороны проникшей смеси по сравнению с этим перепадом.



Зависимость коэффициента диффузии  $CO_2$  в ПВТМС от давления, полученная с использованием сорбционных данных работы [24] и данных по проницаемости ПВТМС-мембранных [11].  $D_{CO_2} = 5 \cdot 10^{-11} m^2/s$  [26]

качественных результатов можно ограничиться линейной аппроксимацией функции  $c_2(c_1)$ . В этом случае вместо уравнения (11) имеем  $dc_2/dc_1 = -\Gamma$ ,  $\Gamma \approx \sigma_2/\sigma_1$ . Проводя интегрирование в формуле (10), получим окончательно

$$j_{1(2)}l = \bar{D}_{1(2)}\tilde{\sigma}_{1(2)} \left\{ \exp(\alpha_{1(2)}\tilde{\sigma}_{1(2)}) [\delta_{1(2)}\alpha_{1(2)}^{-1} - (\alpha_{1(2)}\tilde{\sigma}_{1(2)})^{-1}(1 - \delta_{1(2)}\alpha_{1(2)}^{-1})] - (\alpha_{1(2)}\tilde{\sigma}_{1(2)})^{-1}(1 - \delta_{1(2)}\alpha_{1(2)}^{-1}) \right\} \quad (12)$$

Здесь  $\alpha_1 = \alpha(1 + \Gamma)$ ,  $\alpha_2 = \alpha(1 + \Gamma^{-1})$ ,  $\delta_1 = \gamma_1 + \gamma_{12}\Gamma$ ,  $\delta_2 = \gamma_2 + \gamma_{12}\Gamma^{-1}$ . Вместе с изотермами сорбции (6) соотношение (12) определяет парциальные коэффициенты проницаемости  $\Pi_{1(2)}$  компонентов газовой смеси:  $\Pi_{1(2)} = j_{1(2)}l/p_{1(2)}$ . Для дальнейшего анализа и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными вычислим величины  $\Pi_{1(2)}$  в линейном по параметрам  $\alpha$  и  $\gamma$  приближении, считая газовую смесь идеальной. На основании формулы (12) с учетом соотношения (6) имеем

$$\Pi_{1(2)} \cong \Pi_{1(2)}^0 \left[ 1 + \frac{\alpha - \gamma_{1(2)}}{2} \sigma_{1(2)} p_{1(2)} + \frac{\alpha - \gamma_{12}}{2} \sigma_{2(1)} p_{2(1)} \right], \quad (13)$$

где  $\Pi_{1(2)}^0 = \bar{D}_{1(2)}\sigma_{1(2)}$  — значения парциальных коэффициентов газопроницаемости мембранны в пределе низких давлений, когда взаимным влиянием компонентов смеси при трансмембранным переносе можно пренебречь.

Таким образом, парциальные коэффициенты газопроницаемости  $\Pi_{1(2)}$  мембранны в зависимости от величин  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\sigma$  могут как уменьшаться, так и увеличиваться при повышении давления газовой смеси. Следовательно, меняя парциальные давления исходной смеси, можно добиться не только увеличения производительности мембранны, но и одновременного повышения ее селективности. Проиллюстрируем это на примере разделения бинарных смесей  $CO_2-N_2$  и  $CO_2-O_2$  в диапазоне давлений 0,1–3 МПа с помощью мембранны из поливинилtrimетилсилана (ПВТМС). Согласно экспериментальным данным работы [11], в указанном интервале давлений коэффициенты проницаемости ПВТМС-мембранны отдельно по  $N_2$  и  $O_2$  не зависят от величин давлений этих газов. Следовательно,  $0,5(\alpha - \gamma_{N_2(O_2)})\sigma_{N_2(O_2)}p_{N_2(O_2)} \ll 1$ .

В то же время для  $CO_2$  наблюдается практически линейное увеличение коэффициента проницаемости с ростом  $p_{CO_2}$ . Сопоставление экспериментальных данных по проницаемости мембранны только по  $CO_2$  ( $O_2$  и  $N_2$  отсутствуют) с уравнением (13) дает значение величины  $0,5(\alpha - \gamma_{CO_2})\sigma_{CO_2} = 0,187$  МПа $^{-1}$ . Для сравнения укажем, что значение аналогичного параметра в ПТФЭ составляет 0,23 МПа $^{-1}$  [23].

Перейдем теперь к анализу экспериментов по бинарным смесям  $CO_2-N_2$  и  $CO_2-O_2$ . С учетом изложенного выше, согласно формуле (13), для парциальных коэффициентов проницаемости ПВТМС-мембранны по  $CO_2$ ,  $N_2$  и  $O_2$  имеем

$$\Pi_{CO_2} \cong \Pi_{CO_2}^0 \left[ 1 + \frac{\alpha - \gamma_{CO_2}}{2} \sigma_{CO_2} p_{CO_2} + \frac{\alpha - \gamma_{CO_2/N_2(O_2)}}{2} \sigma_{N_2(O_2)} p_{N_2(O_2)} \right] \quad (14)$$

$$\Pi_{N_2(O_2)} \cong \Pi_{N_2(O_2)}^0 \left[ 1 + \frac{\alpha - \gamma_{CO_2/N_2(O_2)}}{2} \sigma_{CO_2} p_{CO_2} \right] \quad (15)$$

Сопоставление уравнений (14) и (15) с экспериментальными данными [11] дает  $0,5(\alpha - \gamma_{CO_2/N_2})\sigma_{CO_2} \approx 0,157$  МПа<sup>-1</sup>,  $0,5(\alpha - \gamma_{CO_2/O_2})\sigma_{CO_2} \approx 0,15$  МПа<sup>-1</sup>,  $0,5(\alpha - \gamma_{CO_2/N_2(O_2)})\sigma_{N_2(O_2)} p_{N_2(O_2)} \ll 1$ , т. е. последним членом в формуле (14) можно пренебречь. Таким образом, выражения (14) и (15) показывают, что с увеличением давления  $p_{CO_2}$  происходит одновременный рост производительности и селективности мембранных по парам газов  $CO_2-N_2$  и  $CO_2-O_2$ . Обратим внимание на следующий нетривиальный результат: парциальные коэффициенты проницаемости мембранных по  $O_2$  и  $N_2$  зависят от парциального давления  $CO_2$ .

Найденные значения входящих в выражения (14) и (15) параметров позволяют оценить величины  $\alpha$ ,  $\gamma_{CO_2/N_2}$  и  $\gamma_{CO_2/O_2}$ . Такую оценку можно провести, зная параметры изотермы сорбции  $\sigma_{CO_2}$  и  $\gamma_{CO_2}$ . Последние можно получить на основании обработки экспериментальных данных [24] с учетом явного вида уравнения изотермы сорбции  $c \exp(\gamma c) = \sigma p$  в исследуемом интервале давлений  $p_{CO_2} = 0,1-0,6$  МПа. В результате имеем  $\sigma_{CO_2} = 1,22 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>·Па,  $\gamma_{CO_2} = 9,6 \cdot 10^{-28}$  м<sup>3</sup>. Используя значения параметров, входящих в формулы (14) и (15), получим искомую оценку:  $\alpha = 14,7 \cdot 10^{-28}$  м<sup>3</sup>,  $\gamma_{CO_2/N_2} = 10,4 \cdot 10^{-28}$  м<sup>3</sup>,  $\gamma_{CO_2/O_2} = 10^{-27}$  м<sup>3</sup>. Для сравнения приведем значения  $\gamma_{CO_2}$  и  $\alpha$  в ПЭТФ:  $\gamma_{CO_2} = 7,8 \cdot 10^{-28}$  м<sup>3</sup>,  $\alpha = 10^{-27}$  м<sup>3</sup> [25]. Полученные величины  $\gamma_{CO_2/N_2(O_2)}$  позволяют оценить характерное расстояние  $R$  между молекулами  $CO_2$  и  $N_2(O_2)$ , на котором проявляется их взаимодействие в матрице ПВТМС. Полагая  $R \approx 2(3\gamma_{CO_2/N_2(O_2)}/4\pi)^{1/6}$ , получим  $R \approx 1,2$  нм. Наконец по параметру  $\alpha$  можно оценить величину модуля изгиба полимерной цепи  $\beta$  в ПВТМС:  $\beta \approx 4 \cdot 10^{-6}$  Дж·м/моль.

Найденные значения параметров  $\alpha$ ,  $\sigma_{CO_2}$  и  $\gamma_{CO_2}$  дают возможность предсказать вид зависимости коэффициента диффузии  $CO_2$  в ПВТМС:  $D_{CO_2} = D_{CO_2} \exp[\alpha c(p_{CO_2})] (1 + \gamma_{CO_2} c(p_{CO_2}))$  от давления газа  $p_{CO_2}$  (рисунок). Как и следовало ожидать, величина  $D_{CO_2}$  в стеклообразном ПВТМС растет с повышением давления газа.

Таким образом, в области высоких давлений при диффузионном транспорте газовых смесей в полимерных материалах наблюдается взаимное влияние компонентов этих смесей, которое может существенно изменить сорбционно-диффузионные характеристики системы полимер – газовая смесь. Развитый подход позволяет качественно учесть эти изменения. Кроме того, он может служить основой для прогнозирования и оптимизации разделительных характеристик мембранных систем различного типа.

Автор выражает благодарность А. Е. Чалыху за обсуждение работы и полезные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тигина О. Н. Дис. .... канд. хим. наук. М.: Гос. ин-т азотной пром-сти, 1984. 165 с.
2. Ломакин В. В., Крыкин М. А. // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 3. С. 323.
3. Крыкин М. А., Ломакин В. В., Тигина О. Н., Агеев Е. П., Тимашев С. Ф., Савельева Н. Н., Струсовская Н. Л. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 878.
4. Крыкин М. А., Ломакин В. В., Агеев Е. П., Тимашев С. Ф., Савельева Н. Н., Струсовская Н. Л. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2731.
5. Chern R. T., Koros W. J., Yui B., Hopfenberg H. B., Stannet V. T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 6. P. 1061.
6. Wissinger R. G., Paulaitis M. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 12. P. 2497.
7. Raucher D., Sefcik M. D. // Ind. Gas Sep. Symp. Washington, 1983. P. 111.
8. McCandless F. P. // Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development. 1972. V. 11. № 4. P. 470.
9. Семенова С. И., Смирнов С. И., Беляков В. К., Каракевичев В. Г., Дубяга В. П. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владивосток, 1977. С. 242.
10. Волгин В. Д. // Теорет. основы хим. технологии. 1978. Т. 12. № 2. С. 285.
11. Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Докучаев Н. Л. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Т. 3. М., 1987. С. 44.
12. Koros W. J., Chern R. T., Stannet V., Hopfenberg H. B. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 10. P. 1513.
13. Ландай Л. Д., Лишниц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. 567 с.
14. Темкин М. И. // Журн. физ. химии. 1943. Т. 17. С. 414.

15. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 548.
16. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
17. Masi P., Paul D. P., Barlow J. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 1. P. 15.
18. Гуревич Ю. Я. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 7. С. 1077.
19. Крыкин М. А., Тимашев С. Ф. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 9. С. 2549.
20. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964. 456 с.
21. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 10. P. 1675.
22. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 453.
23. Крыкин М. А., Барвинский И. А., Смирнов С. И., Ломакин В. В., Бондарь В. И., Тарасов А. В., Копытова И. Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1036.
24. Волжев В. В., Бокарев А. К., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 641.
25. Тишина О. Н., Крыкин М. А., Голубев И. Ф. // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 5.
26. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.

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

Поступила в редакцию  
20.09.88

**M. A. Krykin**

**SORPTION AND DIFFUSION OF GASES MIXTURES IN POLYMERS  
UNDER HIGH PRESSURES. MUTUAL INFLUENCE OF COMPONENTS**

**S u m m a r y**

The theoretical approach to description of experimental data on sorption and diffusion of gaseous mixtures in polymers under high pressures has been developed on the basis of concepts of the dilute solutions thermodynamics. The dependences of concentrations of gaseous mixture components in a polymer matrix on partial pressures of these components were found. The dependences of flows of gaseous mixture components in a polymer were derived taking into account their interaction. The interaction of components was shown to manifest as a dependence of the one component flow on the concentration gradient of another one. The expressions for partial coefficients of permeability of a gaseous mixture throughout polymer membranes were derived. These expressions were used for interpretation of experimental data on separation of binary mixtures on polyvinyltrimethylsilane membranes.