

МЕМБРАНЫ

УДК 541.64:533.15

© 1992 г. В. В. Волков, А. К. Бокарев

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ РАВНОВЕСНОЙ
СОРБЦИИ ГАЗОВ В ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНЕ
И ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНЕ**

Изучены температурные зависимости растворимости SO_2 , N_2O и SF_6 в высокопроницаемых стеклообразных полимерах — поливинилтритметилсилане и поли(1-тритметилсилил-1-пропине). Для описания равновесной сорбции низкомолекулярных веществ в изученных полимерах была использована модель двойной сорбции. Анализ изотерм сорбции N_2O в первом полимере в диапазоне температур $-60\dots+60^\circ$ и SF_6 во втором в диапазоне температур $17\dots80^\circ$ показал, что температурные зависимости констант растворимости закона Генри и параметров сродства закона Лэнгмюра подчиняются выражению Вант-Гоффа. Зависимость параметра лэнгмюровской сорбционной емкости от температуры свидетельствует об уменьшении величины неравновесного свободного объема обоих полимеров с повышением температуры и исчезновении его в области стеклования полимера. Показано, что теплоты сорбции низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерах удобно вычислять из экспериментальных данных по равновесной сорбции, полученных при постоянном значении относительных давлений паров сорбата.

Стеклообразные полимеры в отличие от каучуков долгое время считались низкопроницаемыми материалами. Однако синтез и исследование газоразделительных характеристик поливинилтритметилсилана (ПВТМС) [1], моно- и дизамещенных полиацетиленов, и прежде всего поли(1-тритметилсилил-1-пропина) (ПТМСП) [2], и некоторых других полимеров в корне изменили ситуацию. В настоящее время и наименее и наиболее проницаемый полимеры (соответственно ПАН и ПТМСП) являются стеклообразными. Необычно высокие константы сорбции, диффузии и проницаемости газов и паров в стеклообразных ПВТМС и ПТМСП привлекают пристальное внимание исследователей [3—10]. Настоящая работа посвящена изучению температурных зависимостей равновесной сорбции газов в ПВТМС и ПТМСП. Ранее такого рода исследований для этих полимеров не проводили.

В работе использовали ПВТМС производства Кусковского химического завода. Характеристическая вязкость в циклогексане $1,66 \text{ др/г. ММ}$, определяемая вискозиметрическим и осмометрическим методами, составляла $M_\eta = 7,6 \cdot 10^5$ и $M_n = 5,0 \cdot 10^5$ соответственно. Пленки ПВТМС готовили поливом 5%-ных растворов полимера в толуоле на стекло, сушили в течение 2 сут на воздухе при комнатной температуре, а затем в вакууме при 60° до постоянной массы. Толщина пленок 20—70 мкм. Ранее неоднократно публиковалась величина T_c ПВТМС,

равная 170°. Однако недавно опубликованные результаты свидетельствуют о том, что расстекловыванию ПВТМС скорее соответствует релаксационный переход в области 106—140° [3].

Синтез использованного в работе ПТМСП и его характеристики описаны в работе [10]. Полимеризацию ПТМСП проводили в растворе в толуоле с использованием катализатора $TaCl_5$. Молекулярная масса полимера составляла $M_w = 5,9 \cdot 10^5$, $M_n = 1,2 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 4,72$. Характеристическая вязкость равна 4,2 дл/г. Температура стеклования по данным ДТА в вакууме 230° [10]. Пленки ПТМСП готовили поливом разбавленных (1—2%) растворов полимера в толуоле на целлофан, сушили в течение нескольких суток на воздухе при комнатной температуре, а затем в вакууме до постоянной массы. Толщина пленок 15—30 мкм.

Измерения равновесной сорбции проводили на кварцевых пружинных весах Мак-Бена с визуальной фиксацией положения образца с помощью катетометра КМ-8 [11].

При расчетах количества сорбированного полимером вещества учитывали выталкивающую силу (силу Архимеда), действующую в среде сорбата на образец полимера, а также на кварцевую спираль.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции N_2O в ПВТМС и SF_6 в ПТМСП при различных температурах. Видно, что все полученные изотермы имеют нелинейный характер и выпуклы к оси концентраций. Такое сорбционное поведение характерно для стеклообразных полимеров и может быть описано в рамках модели двойной сорбции — наиболее широко распространенной в настоящее время феноменологической модели, используемой для описания сорбции и переноса низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерах [12].

Согласно этой модели, предполагается, что сорбция низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерах протекает по двум механизмам.

1. «Истинное растворение», которое осуществляется путем смешения молекул низкомолекулярного вещества с фрагментами полимерных цепей в процессе их тепловой подвижности.

2. Сорбция по закону лэнгмюровского типа в микропустотах неравновесного, замороженного ниже температуры стеклования свободного объема стеклообразного полимера (этот составляющую свободного объема называют еще неотрелаксированным свободным объемом).

Параметры изотерм сорбции N_2O в ПВТМС и SF_6 в ПТМСП

T°	$k_p \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{см рт. ст.}$	$b \cdot 10^2$, $(\text{см рт. ст.})^{-1}$	$C_{H'}$, $\text{см}^3/\text{см}^3$
Сорбция N_2O в ПВТМС			
—59	13,8	5,54	24,34
—22	6,18	1,43	13,34
18	2,36	0,47	11,84
25	1,43	0,29	13,06
35	1,51	0,30	8,16
40	1,69	0,50	4,91
50	1,44	0,37	4,09
60	1,35	0,68	2,32
Сорбция SF_6 в ПТМСП			
17,5	2,18	0,96	43,77
25	2,83	0,88	39,75
40	2,15	0,67	34,61
55	1,37	0,57	34,21
63	1,34	0,47	32,15
70	1,31	0,46	28,47
81	1,27	0,33	27,55

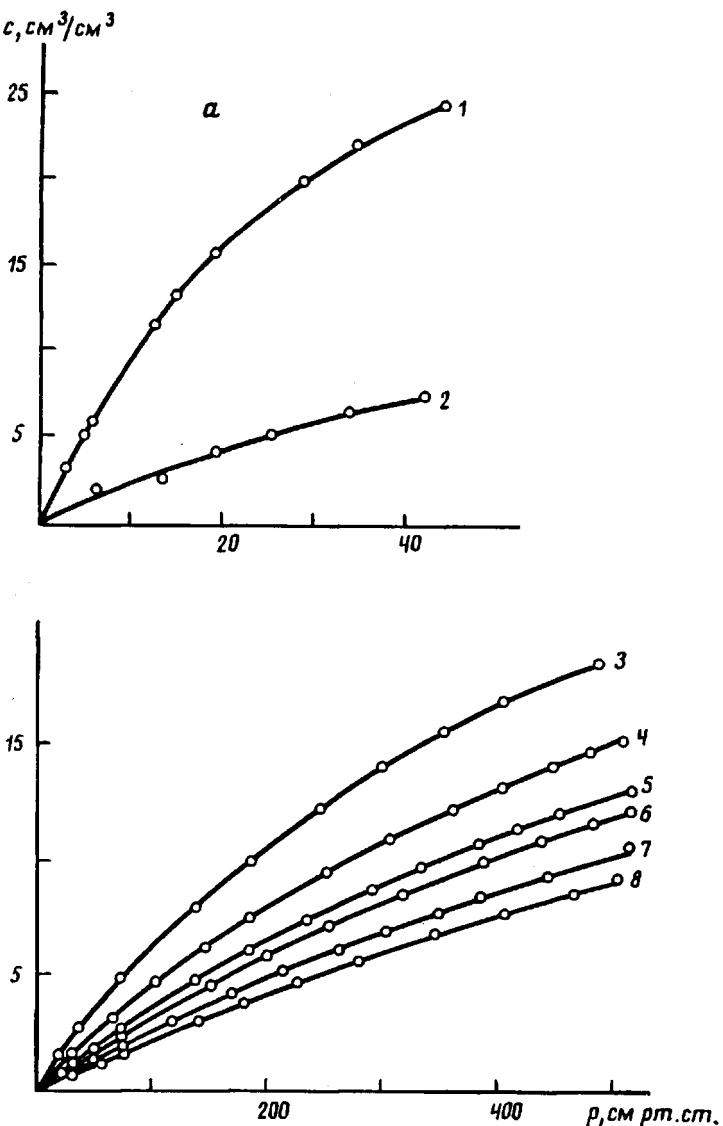


Рис. 1а

Полная концентрация сорбата в полимере равняется сумме концентраций молекул, сорбированных по каждому механизму.

$$c = c_D + c_H = k_D p + \frac{c_H' b p}{1 + b p}, \quad (1)$$

где c_D и c_H — концентрации молекул, растворенных путем теплового смешения и адсорбированных в микропустотах соответственно; k_D — константа растворимости закона Генри; c_H' — параметр лэнгмюровской сорбционной емкости; p — давление сорбата в газовой фазе; b — константа сродства.

Сплошными линиями на рис. 1 даны теоретические кривые, подчиняющиеся уравнению (1), и с параметрами, представленными в таблице. Подгонку теоретических кривых под экспериментальные данные по равновесной сорбции проводили нелинейным методом наименьших квадратов с исполь-

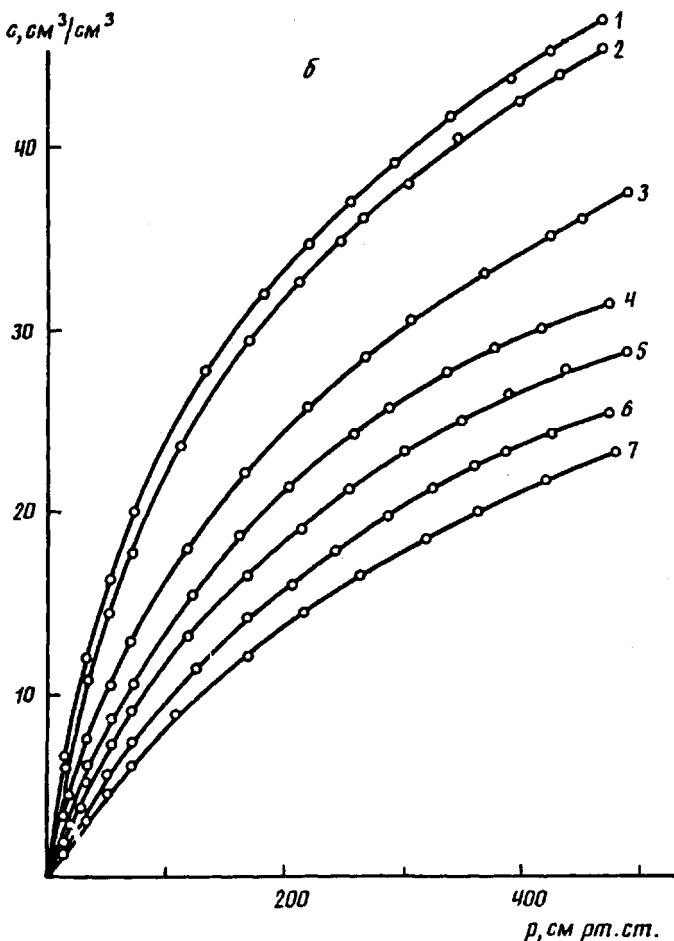


Рис. 16.

Рис. 1. Изотермы сорбции N_2O в ПВТМС (а) и SF_6 в ПТМСП (б) при различной температуре. а: $T = -59$ (1), -22 (2), 18 (3), 25 (4), 35 (5), 50 (6), 50 (7) и 60° (8); б: $T = 17.5$ (1), 25 (2), 40 (3), 55 (4), 63 (5), 70 (6) и 81° (7)

зованиеем программ FUMILI и RANDOM; при этом обе программы давали сходимые результаты.

Ряд авторов [12—24] изучал температурную зависимость параметров модели двойной сорбции для различных систем полимер — пенетрант. Поскольку параметр k_D закона Генри и константа сродства b закона Лэнгмюра являются равновесными константами, для описания их температурных зависимостей используют выражение Вант-Гоффа. Температурная зависимость k_D имеет вид [13]

$$k_D = k_{D_0} \exp \left(\frac{-\Delta H_D}{RT} \right), \quad (2)$$

где ΔH_D — энタルпия сорбции низкомолекулярного вещества, растворенного в стеклообразном полимере путем теплового смешения с фрагментами полимерных цепей.

Лэнгмюровская константа сродства b является константой равновесия реакции молекула газа + адсорбционное место [20]. Выражение Вант-

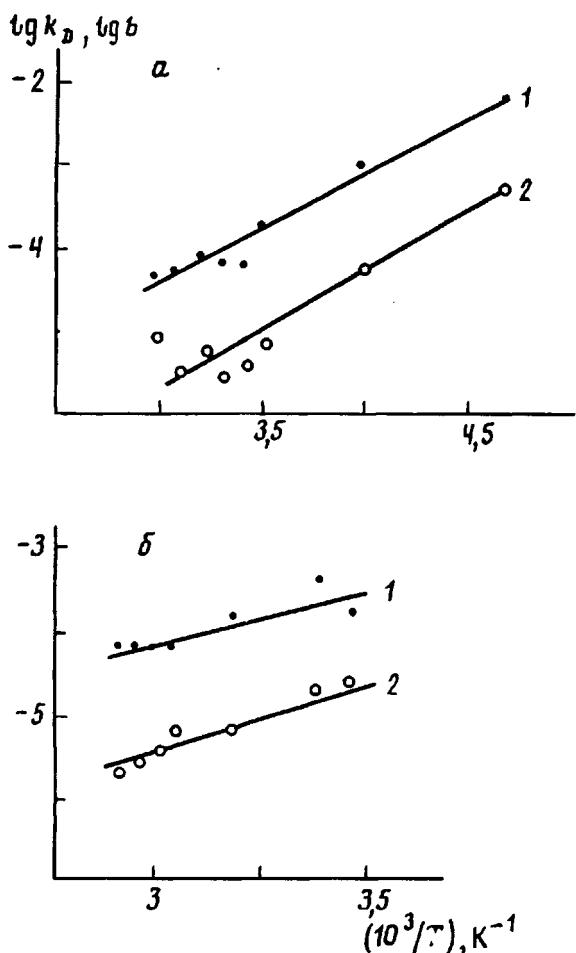


Рис. 2. Температурная зависимость параметров модели двойной сорбции k_D (1) и b (2) для системы N_2O — ПВТМС (а) и SF_6 — ПТМСП (б)

Гоффа описывает температурную зависимость параметра следующим образом [14]:

$$b = b_0 \exp \left(\frac{-\Delta H_b}{RT} \right), \quad (3)$$

(ΔH_b — энталпия сорбции молекул пенетранта, размещенных в лэнгмюровских доменах стеклообразного полимера).

Анализ данных, представленных в работах [15—17], показывает, что в основном величины ΔH_b более экзотермичны, чем ΔH_D . Однако в ряде публикаций было найдено, что различие в величинах ΔH_b и ΔH_D мало [18], а для некоторых систем пенетрант — полимер величины ΔH_b оказались менее экзотермичными, чем ΔH_D . Подобные зависимости наблюдали для сорбции паров углеводородов в этилцеллюлозе [19], CO_2 в ПВХ [18].

Майклс и др. [14] интерпретировали большую экзотермичность энталпии сорбции по закону Лэнгмюра по сравнению с энталпией сорбции по закону Генри как свидетельство того, что сорбция в первом случае происходит в имеющихся в стеклообразном полимере микропустотах, в то время как для осуществления сорбции по второму механизму необходимо затратить дополнительную энергию для раздвижения цепей полимера и образования

микрополости, достаточной для размещения молекулы низкомолекулярного вещества.

Анализ параметров изотерм сорбции N_2O в ПВТМС и SF_6 в ПТМСП показал, что температурные зависимости k_D и b могут быть аппроксимированы выражениями (2) и (4) (рис. 2), причем величины ΔH_b действительно оказались более экзотермичными, чем значения ΔH_D .

Параметр	ΔH_D , кДж/моль	ΔH_b , кДж/моль
N_2O —ПВТМС	$-11,3 \pm 2,9$	$-12,1 \pm 3,3$
SF_6 —ПТМСП	$-10,9 \pm 2,9$	$-14,2 \pm 0,8$

Однако в случае системы N_2O —ПВТМС речь может идти только о тенденции, так как с учетом ошибки определения эти параметры оказались близкими. Последнее может быть связано с относительно низкой растворимостью N_2O в ПВТМС в условиях эксперимента и, следовательно, с возможностью недостаточно хорошего разрешения параметров C_H' и b , входящих в уравнение (1) в виде произведения. В частности, это проявляется и в больших ошибках при расчете параметра ΔH_b для системы N_2O —ПВТМС по сравнению с системой SF_6 —ПТМСП.

Наиболее противоречивый характер у разных авторов носят модельные представления о температурной зависимости параметра лэнгмюровской сорбционной емкости C_H' . Так, в ряде работ [20—22] выдвинута посылка, что C_H' не зависит или слабо зависит от температуры. Пэйс и Дэтинер [20, 21] однозначно принимают, что величина C_H' постоянна ниже T_c . Они считают, что объемная доля замороженных ниже T_c микропустот должна быть (по крайней мере в первом приближении) независимой от температуры, чтобы можно было объяснить низкие коэффициенты термического расширения полимерных стекол. Хотя авторы работ [20, 21] не отрицают некоторого уменьшения величины C_H' с ростом температуры, тем не менее они объясняют это пластифицирующим эффектом. Действие этого эффекта возрастает по мере приближения температуры эксперимента к T_c полимера, что выражается в понижении наблюдаемой величины C_H' с ростом температуры. Возможность такого объяснения уменьшения величины C_H' с увеличением температуры обсуждена также Петропулосом [17].

Однако в большинстве работ [13, 15, 16, 19, 23] считают, что C_H' является сильно убывающей функцией от температуры. Корос и Пол [12] на примере системы CO_2 —ПЭТФ рассмотрели количественную зависимость между лэнгмюровской сорбционной емкостью C_H' и величиной $(V_s - V_p)$, где V_s —удельный объем стеклообразного полимера при температуре T , а V_p —гипотетический «равновесный» удельный объем при той же температуре T , полученный экстраполяцией линейной зависимости V от температуры для $T > T_c$ в область $T < T_c$. Было предложено следующее соотношение для параметра лэнгмюровской сорбционной емкости [12]:

$$C_H' = [(V_s - V_p)/V_s]\rho^*, \quad (4)$$

где C_H' равняется общему числу молей сорбата, требуемого для насыщения лэнгмюровских пустот одного кубического сантиметра стеклообразного полимера; ρ^* —молярная плотность газа, сорбированного внутри этого объема.

Было высказано предположение [12], что плотность CO_2 , сорбированного по лэнгмюровскому механизму в ПЭТФ, близка по значению к плотности CO_2 , сорбированного на древесном угле и цеолитах 4 и 5 Å. При этом плотность CO_2 уменьшается на ~20% при увеличении температуры с 35 до 85° подобно тому, как это имеет место для цеолитов и древесного угля.

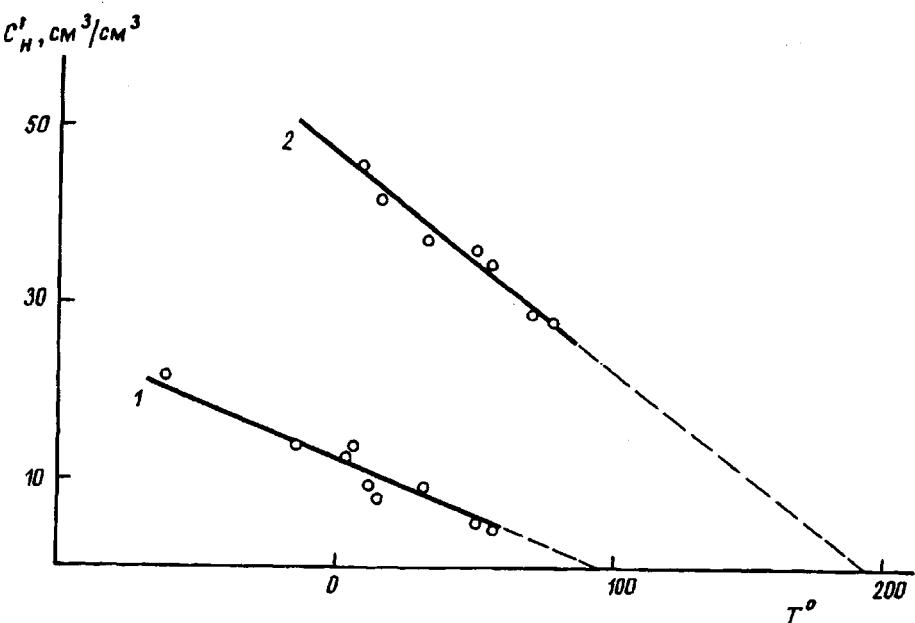


Рис. 3. Зависимость параметров лэнгмюровской сорбционной емкости от температуры. 1 — N_2O — ПВТМС, 2 — SF_6 — ПТМСП

Таким образом, величина лэнгмюровской сорбционной емкости, по мнению авторов работы [12], связана как с величиной неотрелаксированного свободного объема стеклообразного полимера, так и с плотностью сорбированного вещества. Плотность жидкого N_2O изменяется от 1,1 до 0,78 г/см³ при изменении температуры от -88 до $+15^\circ$ [24], поэтому можно предположить, что в диапазоне температур $-60 \dots +60^\circ$ уменьшение плотности N_2O составит величину порядка 30%, при этом параметр C'_H уменьшается в 6 раз (таблица). Следовательно, основной вклад в изменение параметра C'_H вносит изменение с температурой величины неравновесного свободного объема ПВТМС.

Зависимость параметра лэнгмюровской сорбционной емкости C'_H от температуры, представленная на рис. 3, свидетельствует о том, что с повышением температуры величина неравновесного свободного объема ПВТМС и ПТМСП уменьшается. Экстраполяция найденных линейных зависимостей C'_H от T к нулевым значениям C'_H дает величины 94 и 193° для ПВТМС и ПТМСП соответственно. Эти величины оказались близки к соответствующим температурам стеклования ПВТМС и ПТМСП, что отражает тот факт, что в области стеклования полимера исчезает неравновесный свободный объем в результате размораживания сегментальной подвижности, и весь свободный объем полимера при температурах выше T_c является равновесным, образованным в результате тепловой подвижности полимерных цепей.

На рис. 4 представлены изостерические теплоты сорбции ΔH , изученных сорбатов в ПВТМС и ПТМСП, рассчитанные из экспериментальных изотерм сорбции (рис. 1) аналогично работе [13]. Данные по равновесной сорбции SO_2 в ПВТМС взяты из ранее опубликованной работы [11].

Как видно из рис. 4, зависимости ΔH , от равновесной концентрации сорбата в полимере имеют сложный характер и скорее всего описываются кривыми с минимумом, что хорошо видно для системы N_2O — ПВТМС. Можно предположить, что в случае ПТМСП этот минимум еще не достигнут.

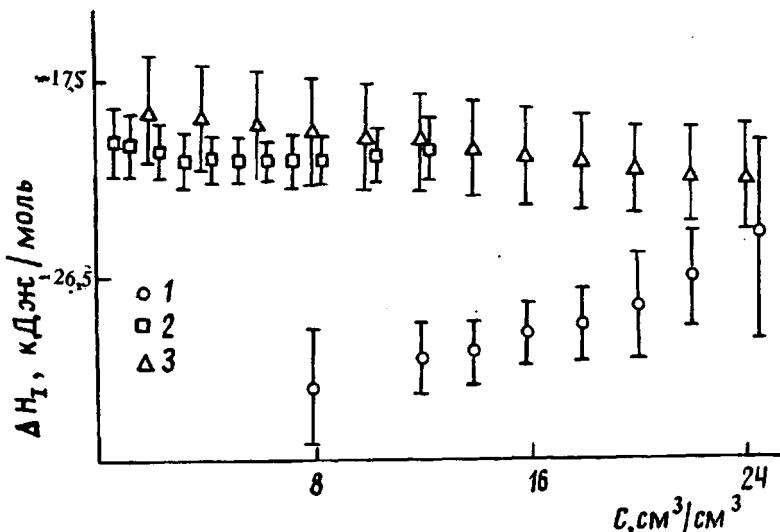


Рис. 4. Зависимость изостерических теплот сорбции от равновесной концентрации сорбата в полимере. 1 — SO_2 — ПВТМС, 2 — N_2O — ПВТМС, 3 — SF_6 — ПТМСП

Это согласуется со значительно более высокой долей неравновесного свободного объема в ПТМСП по сравнению с ПВТМС [4, 10]. Что касается системы SO_2 — ПВТМС, к сожалению, в работе [11] оказалось недостаточно данных для оценки изостерических теплот сорбции при более низких равновесных концентрациях сорбата в полимере. Следует отметить, что экстремальные зависимости с минимумом для изостерических теплот сорбции газов и паров в стеклообразных полимерах наблюдали также в работе [16]. В случае стеклообразных полимеров изостерические теплоты сорбции отражают перераспределение сорбата между популяциями молекул, сорбированных по закону Генри и Лэнгмюра, при фиксированной равновесной концентрации сорбата в полимере и изменении давления и температуры.

Теплота сорбции SO_2 в ПВТМС была определена также из данных по равновесной растворимости SO_2 в диапазоне температур $-40 \dots +20^\circ$, полученных при постоянном значении относительных давлений паров сорбата $p/p_0 = 0,1$, где p_0 — давление насыщенных паров сорбата при температуре эксперимента. Аналогичные измерения были выполнены и для системы N_2O — ПВТМС в диапазоне температур от -90 до -20° , при $p/p_0 = 0,05$. Выбранный диапазон температур и относительных давлений паров определялся как практическим интересом, так и возможностями использованной методики измерения. Экспериментальные данные представлены на рис. 5, где σ — эффективный коэффициент растворимости, равный C/p .

Как видно из рис. 5, для обеих изученных систем зависимость логарифма коэффициента растворимости от обратной температуры носит линейный характер в достаточно широкой области температур (в сумме 110°), что позволяет с хорошей точностью вычислять теплоты сорбции. Так, для изученных сорбатов в ПВТМС они равны:

Сорбат p/p_0	SO_2 0,1	N_2O 0,05
ΔH , кДж/моль	$-28,47 \pm 0,42$	$-20,52 \pm 0,42$

Значения теплот сорбции, определенные при постоянных p/p_0 , оказались достаточно близкими к величинам теплот сорбции, полученным другими методами в области достаточно низких концентраций сорбата (рис. 4). Этот факт представляется важным, поскольку определение теплот растворо-

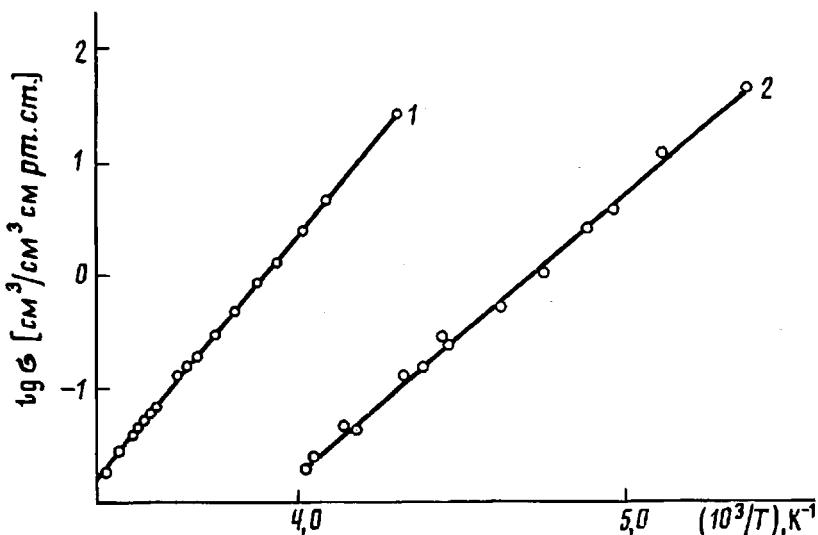


Рис. 5. Зависимость растворимости SO_2 в ПВТМС (1) и N_2O в ПВТМС (2) от температуры при постоянном значении относительных давлений паров сорбата $p/p_0 = 0,1$ (1) и 0,05 (2)

рения данным методом требует от экспериментатора измерения только одной точки при данной температуре, что существенно повышает скорость исследований. Следует отметить, что такой подход для определения теплот сорбции низкомолекулярных веществ стеклообразными полимерами предложен, по-видимому, впервые.

Таким образом, изучение температурной зависимости равновесной сорбции газов в ПВТМС и ПТМСП показало, что полученные результаты удовлетворительно описываются в рамках модели двойной сорбции. Найденные температурные зависимости параметра лэнгмюровской сорбционной емкости C_H' для ПВТМС и ПТМСП согласуются с подходами, развиваемыми Коросом и Полом [12], и позволяют трактовать этот параметр в терминах неравновесного, неотрелаксированного свободного объема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Дургарьян С. Г.//Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 5. С. 1118.
- Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K.//J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7473.
- Платэ Н. А., Антипов Е. М., Тепляков В. В., Хотимский В. С., Ямпольский Ю. П.// Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1123.
- Volkov V. V.//Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 457.
- Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T.//Polymer. 1988. V. 29. P. 2041.
- Odani H., Shimomura K., Nakanishi T., Masuda T., Higashimura T.//Preprints. Japan-U. S. Polymer Symposium. Kyoto, 1985. P. 251.
- Ishiraku Y., Stern S. A., Nakagawa T.//J. Membr. Sci. 1987. V. 34. P. 5.
- Langsam M., Robeson L. M.//Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 1. P. 44.
- Witchey-Lakshmanan L. C., Hopfenberg H. B., Chern R. T.//J. Membr. Sci. 1990. V. 48. P. 321.
- Plate N. A., Bokarev A. K., Kaluzhnyi N. E., Litvinova E. G., Khotimskii V. S., Volkov V. V., Yampol'skii Yu. P.//J. Membr. Sci. 1991. V. 60. P. 13.
- Волков В. В., Бокарев А. К., Дургарьян С. Г.//Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1294.
- Koros W. J., Paul D. R.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 1947.

13. Koros W. J., Paul D. R., Huvard G. S.//Polymer. 1979. V. 20. P. 956.
14. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A.//J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 1. P. 1.
15. Barrie J. A., Williams M. J. L., Munday K.//Polym. Eng. Sci. 1980. V. 20. P. 20.
16. Casur E., Smith T. G.//J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 31. P. 1425.
17. Petropoulos J. H.//Adv. Polym. Sci. 1985. V. 64. P. 93.
18. Barrer R. M., Barrie J. A., Slater J.//J. Polym. Sci. 1958. V. 27. P. 177.
19. Chan A. H., Koros W. J., Paul D. R.//J. Membr. Sci. 1978. V. 3. P. 117.
20. Pace R. J., Datyner A.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 1103.
21. Pace R. J., Datyner A.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 10. P. 1657.
22. Stern S. A., De-Meringo A. H.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 4. P. 735.
23. Koros W. J., Paul D. R.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 10. P. 1655.
24. Encyclopedia des Gas — Gas Encyclopedia. Amsterdam, 1976. P. 1150.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
27.12.91

V. V. Volkov, A. K. Bokarev

**TEMPERATURE DEPENDENCES OF EQUILIBRIUM SORPTION
OF GASES IN POLYTRIMETHYLSILYLPROPINE
AND POLYVINYLTETRAMETHYLSILANE**

S u m m a r y

Temperature dependences of solubility of SO₂, N₂O and SF₆ in high-permeable glassy polyvinyltrimethylsilane and poly-1-trimethylsilyl-1-propine have been studied. Equilibrium sorption of low-molecular compounds in these polymers is described using the double sorption model. Analysis of isotherms of sorption of N₂O in the first polymer in the -60-+60° range and of SF₆ in the second polymer in the 17-80° range shows that temperature dependences of solubility constants of the Genry law and of affinity parameters of the Langmuir law obey the Van't Hoff expression. The dependence of the Langmuir sorptional capacity parameter on temperature points out the decrease on non-equilibrium free volume of both polymers with increase of temperature and its disappearance in the glass transition region. The heats of sorption of low-molecular compounds in glassy polymers can be calculated from experimental data on equilibrium sorption obtained at the constant value of relative pressures of sorbate vapors.