

УДК 541.64.547.21

## СОРБЦИЯ И ТРАНСПОРТ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИЛОКСАН- И БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

© 1996 г. Ю. П. Ямпольский\*, В. М. Сидоренко\*\*, В. И. Бондарь\*\*,  
А. В. Тарасов\*\*, И. П. Сторожук\*\*\*

\* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\* Акционерное общество "Полимерсинтез"  
600016 Владимир, ул. Фрунзе, 77

\*\*\* Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева  
125820 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 12.04.95 г.

Сорбционные и транспортные свойства широкого ряда блок-сополимеров с варьируемой химической природой высокомолекулярной (ПДМС, ПБ) и стеклообразной (поликарбонат, полиэтилен, полисульфон) фаз изучены при давлениях до 100 атм по отношению к насыщенным углеводородам  $C_1-C_6$ . По характеру изотерм сорбции, а также зависимостям коэффициентов проницаемости от химической природы и состава блок-сополимеров, а также от природы сорбата (пенетранта) сделан вывод о том, что природа жесткой фазы почти не влияет на параметры транспорта и сорбции в этих мембранных материалах.

Разделение паров органических смесей и прежде всего углеводородов различной ММ (компонентов природных и попутных нефтяных газов) является одной из актуальных и пока не решенных задач мембранный науки и технологии. Стратегия выбора материала мембран для этих процессов разделения может основываться на зависимостях коэффициентов проницаемости от ММ диффузантов – углеводородов ряда алканов. Исследования ряда авторов [1–6] показали, что в качестве материала мембран для разделения алканов  $C_1-C_4$ , равно как и при отделении любых органических паров от постоянных газов, следует отдать предпочтение полимерам, находящимся в высокомолекулярном состоянии. Существенная трудность использования каучуков в качестве материала мембран обусловлена их плохими механическими свойствами. Для улучшения этих свойств часто пытаются использовать сильно сшитые или наполненные полимеры, однако при этом заметно уменьшаются коэффициенты проницаемости без одновременного выигрыша в селективности [7].

Альтернативой данному подходу является использование в качестве материала мембран гетерофазных блок-сополимеров, содержащих жесткие (стеклообразные) и гибкие (высокомолекулярные) блоки. Синтез таких материалов описан в литературе. Ряд работ был посвящен изучению их газопроницаемости [8–10], в том числе проницаемости некоторых блок-сополимеров по отношению к углеводородам [11]. На основе некоторых блок-сополимерных материалов выпускаются

промышленные газоразделительные мембранные элементы [12].

В настоящей работе проведено систематическое исследование сорбции и массопереноса углеводородов  $C_1-C_6$  для широкого набора блок-сополимеров, отличающихся химическим строением жестких и гибких блоков. Для сравнения были изучены соответствующие гомополимеры. Объектами исследования служили ряд силоксансодержащих блок-сополимеров: поли(силоксан-арилат) (Силар), поли(силоксан-карбонат) (Карбосил), поли(силоксан-сульфон) (Сульфосил), а также частично сшитый силоксановый материал Лестосил. Также были изучены бутадиен-сульфоновые блок-сополимеры различного состава с разной ММ блоков. Кроме определения транспортных и сорбционных параметров различных блок-сополимеров, необходимого для выбора материала мембран, в работе была сделана попытка ответить на вопрос: влияет ли природа жесткой фазы на сорбцию и проницаемость блок-сополимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

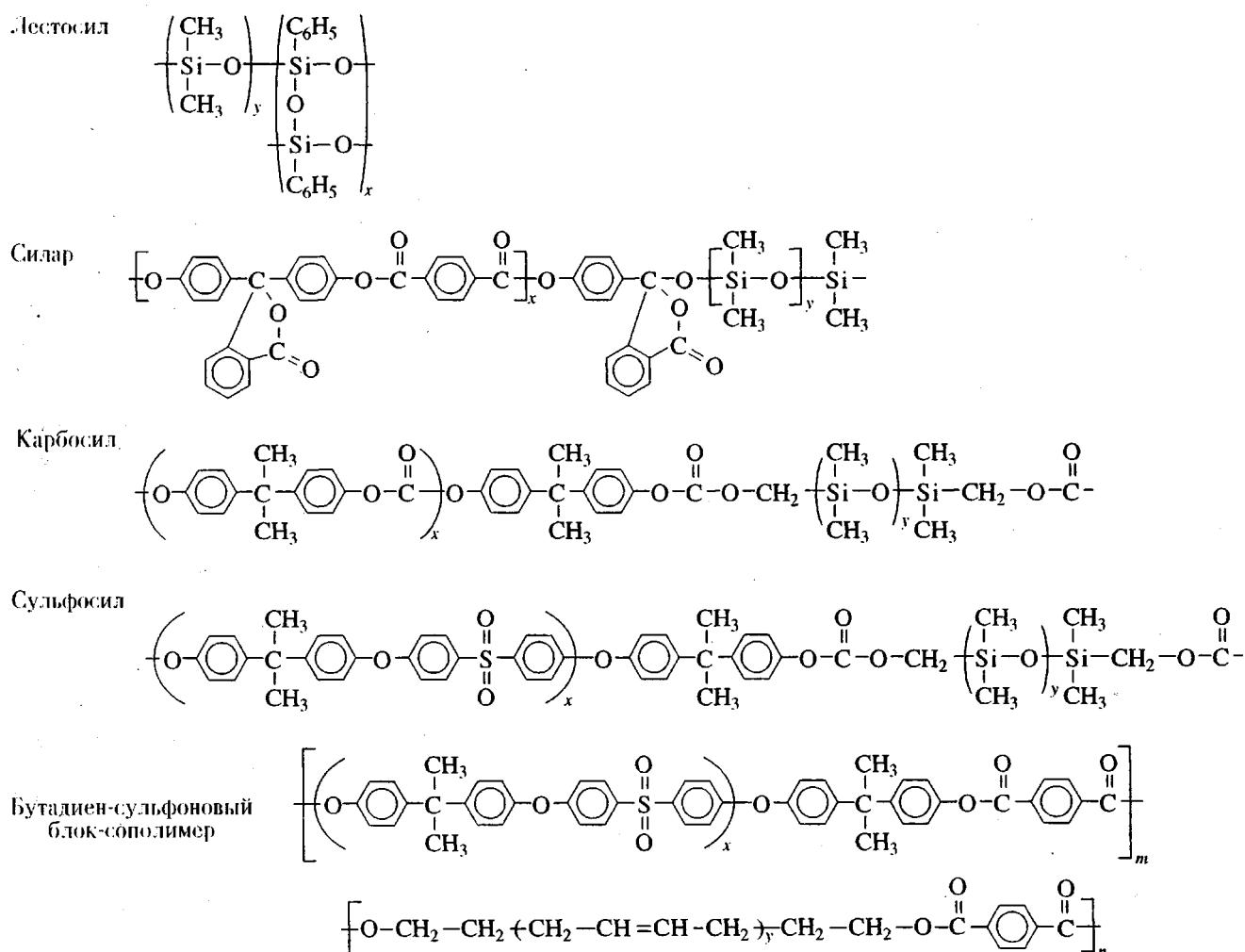
Структурные формулы изученных блок-сополимеров приведены ниже. Изученные составы блок-сополимеров, а также источники их получения представлены в табл. 1.

Сорбцию метана и этана при давлениях до 100 атм изучали с помощью ультрамикровесов "Sartorius 4436 MP6". Сорбцию высших углеводо-

**Таблица 1.** Источники и характеристика изученных материалов

Блок-сополимеры	Состав	Источник
Лестосил	$x : y = 97.6 : 2.4$	ВНИИСК (Петербург)
Силар	СГФ – 25–60%; $x : y$ от 9 : 91 до 23 : 77	ВНИИСК (Петербург)
Карбосил	СГФ – 55–74%; $x : y$ от 9 : 91 до 24 : 76	НПО “Пластмассы” (Москва)
Сульфосил	СГФ – 22–69%; $x : y$ от 6.7 : 93.3 до 40 : 60	РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва)
Бутадиен-сульфоновый блок-сополимер	СГФ – 20–80%; $x : y$ от 7 : 93 до 33 : 67	РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва)
ПДМС (СКТ)		Промышленный полимер
ПДМС (RP60)		“Ronne Poulenc” (Франция)
ПБ (СКД Л250)	1,4-цик 45.5% 1,4-транс 43.0% 1,2- 11.5%	Промышленный полимер

Примечание. СГФ – содержание гибкой фазы.



родов C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub> исследовали при давлениях до 1 атм с помощью стеклянных весов Мак-Бена.

Проницаемость индивидуальных углеводородов измеряли с помощью масс-спектрометричес-

кой методики [13]. Проницаемость смесей углеводородов была определена на установке хроматографического типа. Подробности методики измерений представлены в диссертации [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## Сорбция

**Силоксансодержащие блок-сополимеры.** Изотермы сорбции метана и этана при высоких давлениях в блок-сополимерах, а также для сравнения в ПДМС приведены на рис. 1. Здесь и далее представлены сорбционные ветви изотерм: изотермы десорбции в блок-сополимерах отличаются от них очень незначительно, т.е. сорбционно-десорбционный гистерезис отсутствует. Как видно из рисунка, изотермы сорбции метана во всем диапазоне давлений линейны, т.е. выполняется закон Генри. Напротив, для изотерм сорбции этана характерна нелинейная форма, причем кривые выпуклы к оси давлений. Подобные изотермы типичны для сорбции в высокоэластических материалах.

Такой же характер имеют изотермы сорбции высших углеводородов  $C_3-C_6$ , представленные на рис. 2. В координатах концентрация растворенного газа—давление кривые располагаются в порядке, отвечающем росту коэффициента растворимости  $S$  с Мм сорбата (табл. 2). В то же время для паров традиционно представление изотерм в координатах концентрация растворенного газа — активность, за которую обычно принимают отношение  $p/p_0$ , где  $p$  — давление газа, а  $p_0$  — давление насыщенных паров при температуре эксперимента. Как видно из рис. 3, в таких координатах порядок расположения изотерм противоположный. Причина этого явления будет обсуждена ниже. Таким образом, характер изотерм сорбции углеводородов  $C_1-C_6$  во всех блок-сополимерах согласуется с предположением о преимущественной сорбции в высокоэластической фазе.

Для изученных сополимеров выполняются линейные корреляции в координатах  $\lg S - T_c$  и  $\lg S - T_b$ , где  $T_c$  и  $T_b$  — критическая температура и температура кипения сорбата соответственно [14].

Сравнение изотерм сорбции в гомополимерах (ПДМС и стеклообразные полимеры — полиарилат, поликарбонат и полисульфон), а также в блок-сополимерах, позволяет проанализировать роль сорбции в жесткой фазе этих гетерофазных материалов. Экспериментальные изотермы сорбции в блок-сополимерах лежат ниже соответствующих изотерм в ПДМС, однако эти различия не могут быть полностью объяснены разницей содержания гибкой силоксановой фазы в гомо-ПДМС и блок-сополимерах. Этот эффект следует из рассмотрения коэффициентов растворимости алканов в изученных материалах (табл. 2). Экспериментальные коэффициенты растворимости  $S_p$  были сопоставлены с рассчитанными  $S_p'$  в предположении, что сорбция протекает только в эластичной фазе:

$$S_p = S_{\text{ПДМС}}', \quad (1)$$

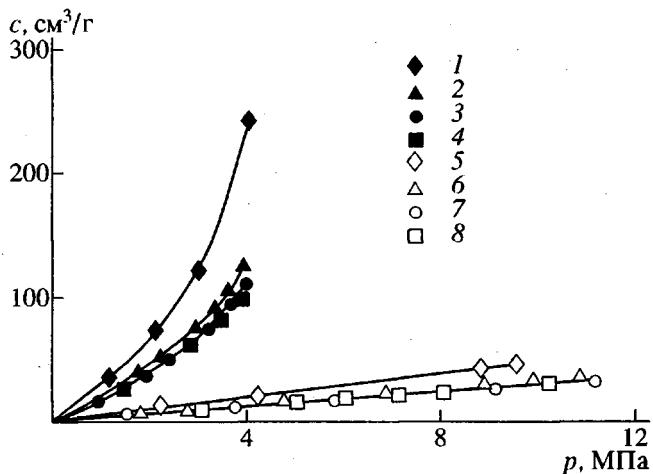


Рис. 1. Изотермы сорбции этана (1–4) и метана (5–8) в блок-сополимерах и ПДМС (1, 5); 2, 6 – Лестосил смешанный (93% ПДМС); 3, 7 – Карбосил (55% ПДМС); 4, 8 – Силар (51% ПДМС).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

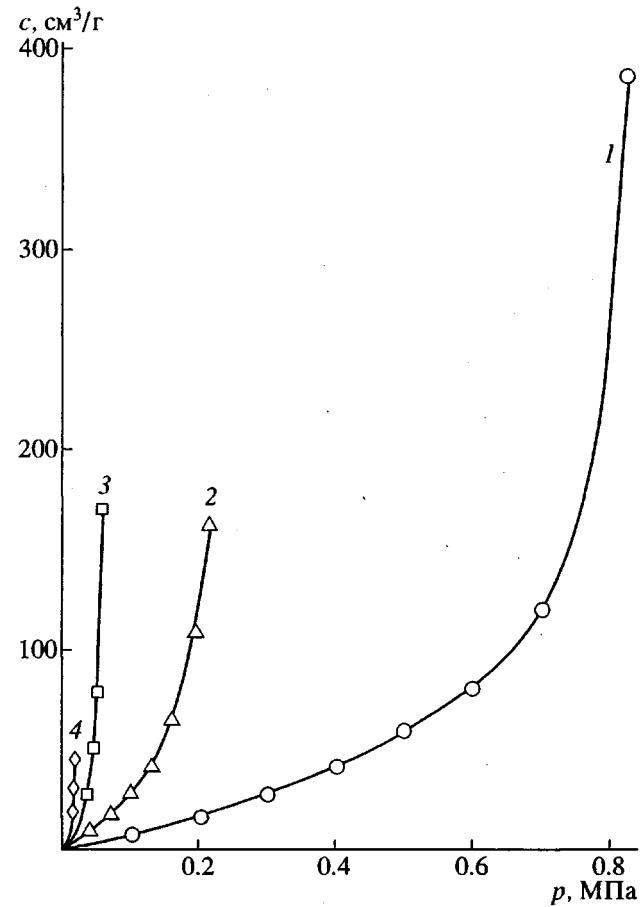


Рис. 2. Изотермы сорбции пропана (1), *n*-бутана (2), *n*-пентана (3), *n*-гексана (4) в смешанном Лестосиле в зависимости от абсолютного значения давления  $p$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Таблица 2. Коэффициенты растворимости алканов

Полимер*	Значения коэффициентов растворимости $S$ , $\text{н}\cdot\text{см}^3/\text{см}^3 \text{атм}^{**}$				
	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
ПДМС	0.47	2.9	11.5	16.1	37.8
Лестосил	0.35/0.44	2.3/2.7	7.3/10.7	17.6/15.0	21.1/34.8
Силар (51%)	0.32/0.24	1.8/1.5	9.6/5.9	20.3/8.2	25.3/19.3
Карбосил (55%)	0.32/0.26	1.8/1.6	6.6/6.3	14.4/8.9	24.5/20.8
Сульфосил (63%)	0.31/0.30	1.8/1.8	10.4/7.2	16.4/10.1	16.2/23.8

\* В скобках указано содержание высокоэластичной фазы.

\*\* В числителе дано экспериментальное значение, в знаменателе – расчетное.

где  $r$  – содержание высокоэластичной фазы. По соотношению  $S_p$  и  $S_s$  изученные сополимеры могут быть разделены на две группы.

Для Силара, Карбосила и Сульфосила значение  $S_p$  несколько ниже, чем  $S_s$ , хотя обе величины

ближки, особенно для низших углеводородов. Такое поведение согласуется с предположением о малом вкладе сорбции в жесткой фазе полимера и не противоречит близости локальных свойств отдельных фаз и соответствующих гомополимеров. Иначе ведет себя Лестосил; для него  $S_p$  в большинстве случаев заметно выше, чем  $S_s$ . Это заставляет предположить, что силоксановая фаза Лестосила отличается по свойствам от ПДМС. Последнее вызвано наличием полифенилсесквиоксановых мостиковых структур.

Располагая изотермами сорбции газов в гомополимерах, на основе принципа аддитивности можно рассчитать изотермы в блок-сополимерах и сравнить их с измеренными экспериментально. Примеры такого сравнения для сорбции метана и этана в Силаре показаны на рис. 4. Видно, что расчетная изотерма сорбции метана вогнута к оси давлений в отличие от линейной экспериментальной изотермы. То же можно сказать и об изотерме сорбции этана при малых давлениях. В обоих случаях экспериментальные кривые лежат существенно ниже, чем рассчитанные на основе предположения об аддитивной сорбции. Таким образом, можно сделать вывод, что сорбция углеводородов в гетерофазных блок-сополимерах протекает преимущественно в высокоэластической фазе, а локальные свойства отдельных фаз не совпадают со свойствами гомополимеров.

**Бутадиенсодержащие блок-сополимеры.** Закономерности сорбции углеводородов в бутадиенсодержащих блок-сополимерах качественно те же, что и в силоксансодержащих материалах, однако были отмечены количественные различия. Для ПБ и бутадиенсодержащих сополимеров наблюдаются меньшие отклонения от закона Генри (рис. 5). Коэффициенты растворимости газов в ПБ заметно ниже, чем в ПДМС, поэтому вклад сорбции в жесткой фазе относительно выше, что проявляется в S-образной форме некоторых изотерм сорбции (рис. 6).

**Модели изотерм сорбции.** Для описания изотерм сорбции в каучуках, выпуклых к оси давле-

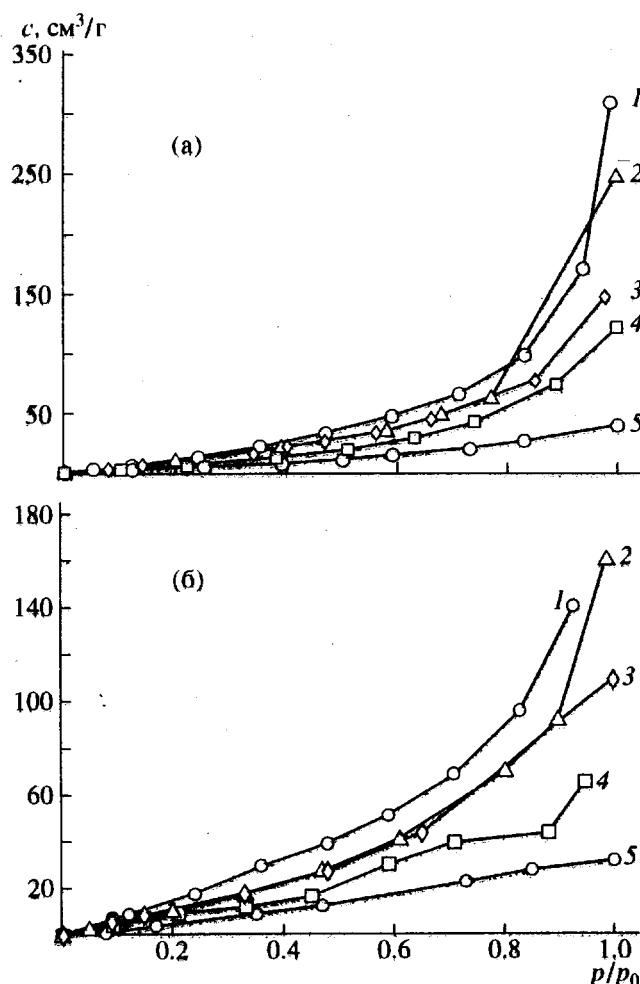


Рис. 3. Изотерма сорбции пропана (1), *n*-бутана (2), изобутана (3), *n*-пентана (4) и *n*-гексана (5) в блок-сополимерах Карбосил (55% ПДМС) (а) и Силар (51% ПДМС) (б).  $T = 20^\circ\text{C}$ .

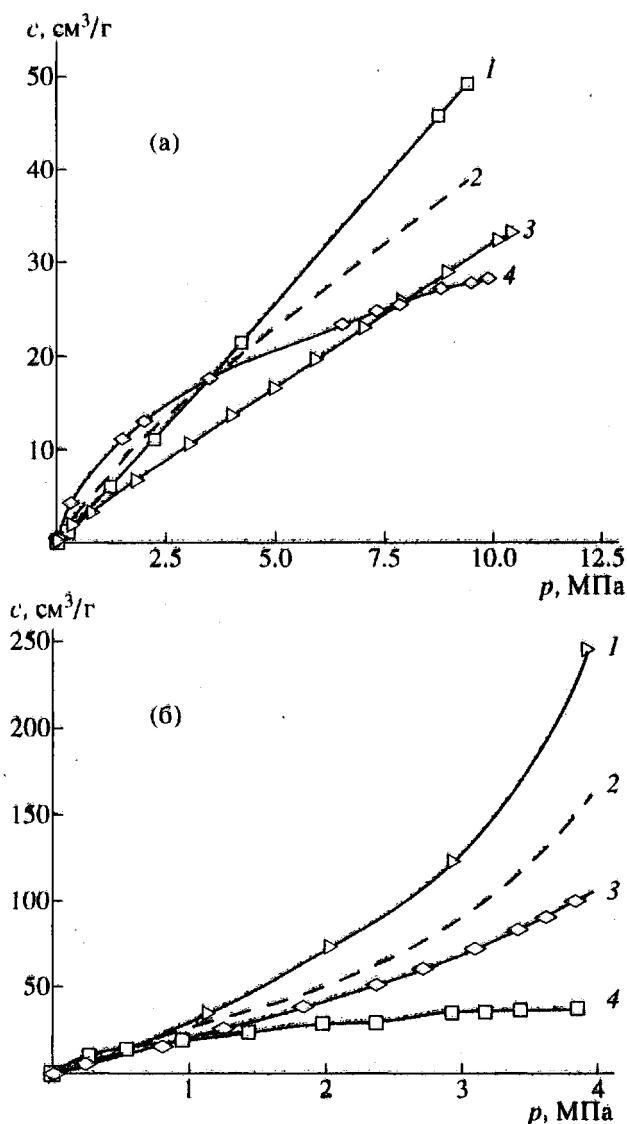


Рис. 4. Изотермы сорбции метана (а) и этана (б) в ПДМС (1), полиизобутилене (4) и блок-сополимере Силар (51% ПДМС): 2 – расчетная, 3 – экспериментальная.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

ний, можно использовать различные уравнения. Так, в работе [14] показано, что уравнение вида

$$C = K(p/p_0)/(1 - p/p_0), \quad (2)$$

основанное на законе Рауля, удовлетворительно описывает изотермы в области  $p/p_0 < 0.7$ . Традиционно для описания изотерм сорбции в высокомодульных материалах используют уравнение Флори–Хаггинса [15]. Форма изотерм сорбции углеводородов в блок-сополимерах, казалось бы, не исключает возможности использования этого уравнения. Однако применение уравнения Флори–Хаггинса для описания сорбции в блок-сополимерах наталкивается на определенные трудности.

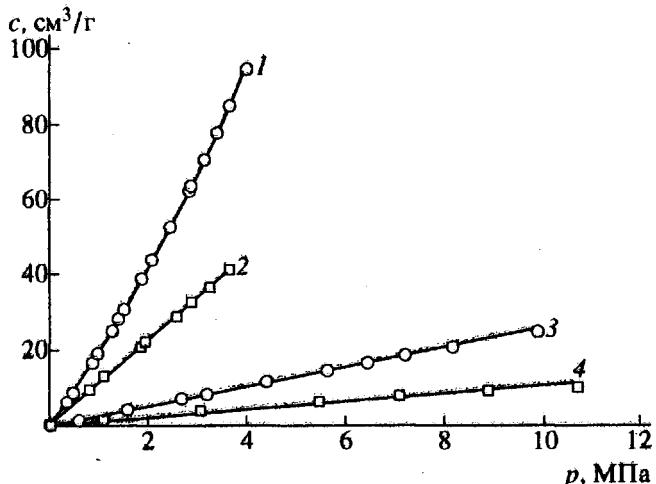


Рис. 5. Изотермы сорбции этана (1, 2) и метана (3, 4) в ПБ (1, 3) и бутадиен-сульфоновом блок-сополимере (2, 4) с содержанием ПБ 60%.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

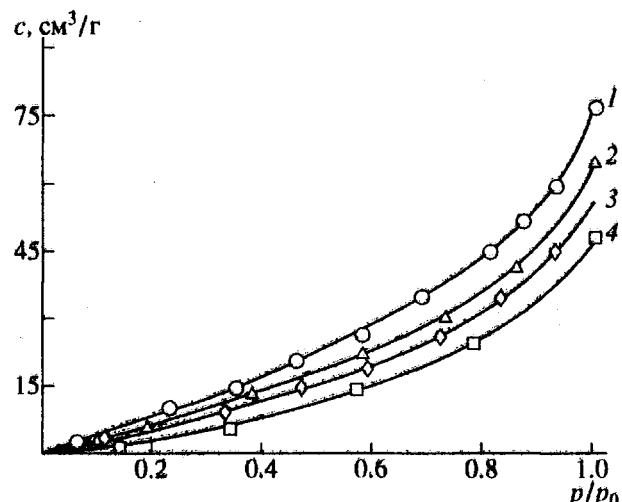


Рис. 6. Изотермы сорбции пропана (1), *n*-бутана (2), *n*-пентана (3) и *n*-гексана (4) в бутадиен-сульфоновом блок-сополимере с содержанием ПБ 60%.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Параметр Флори–Хаггинса  $\chi$ , рассчитанный для объемной доли сорбата  $\phi_1 = 0.25$  в Силаре, содержащем 51% гибкой фазы, для различных *n*-алканов приведен ниже.

	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$
$\chi_1$	0.60	0.60	0.68	0.75	1.09
$\chi_2$	0.30	0.30	0.34	0.37	0.54

Значения  $\chi_1$  соответствуют сорбции во всей массе блок-сополимера,  $\chi_2$  – избирательной сорбции в силоксановой фазе. Вторая группа значений  $\chi < 0.5$  согласуется с тем, что алканы являются хорошими растворителями для ПДМС: например, согласно работе [16], для системы ПДМС–*n*-пентан  $\chi \approx 0.45$ .

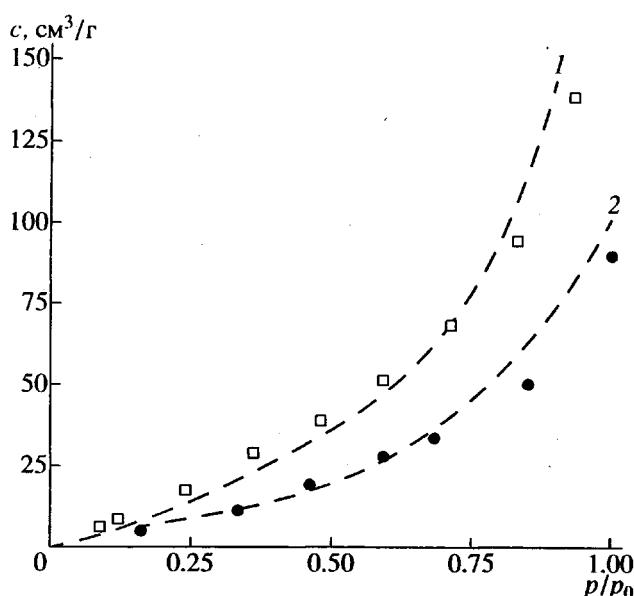


Рис. 7. Аппроксимация уравнением Флори–Хаггинаса (штриховые линии) изотерм сорбции пропана (1) и *n*-пентана (2) в блок-сополимере Силар (51% ПДМС).  $T = 20^\circ\text{C}$ .

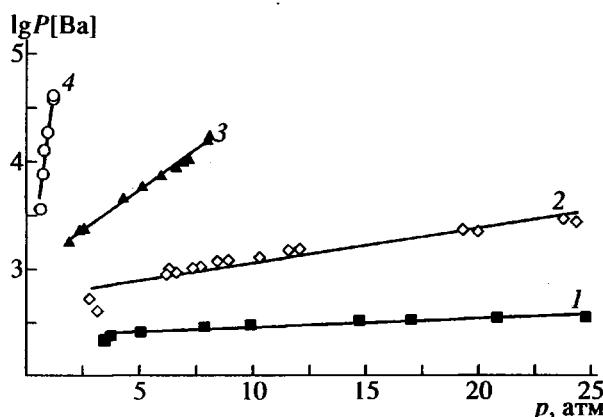


Рис. 8. Зависимость коэффициентов проницаемости в блок-сополимере Карбосил от давления *n*-алканов.

Рисунок 7 показывает, что уравнение Флори–Хаггинаса удовлетворительно описывает изотермы сорбции в блок-сополимерах. Однако отклонения расчетных и экспериментальных кривых при больших активностях  $p/p_0$  показывают, что параметр Флори–Хаггинаса зависит от состава, следовательно уравнение Флори–Хаггинаса требует корректировки.

Недавно была предложена новая обобщенная модель сорбции газов в полимерах. При этом было показано, что уравнение вида

$$C = C_0 K_u p / (1 - K_u p) \quad (3)$$

( $C_0$  и  $K_u$  — константы) хорошо описывает изотермы сорбции как газов, так и паров в эластомерах

в широком диапазоне давлений (активностей). Более подробно анализ данного уравнения и примеры его применения обсуждены в работе [17].

### Проницаемость

**Влияние природы гибкой и жесткой фаз.** Влияние химической природы высокоэластической и стеклообразной фаз блок-сополимеров на их коэффициенты проницаемости по отношению к *n*-алканам  $C_1$ – $C_5$  было изучено в условиях индивидуального переноса низших алканов и транспорта модельных смесей. На рис. 8 показана зависимость коэффициентов проницаемости от давления для Карбосила с содержанием 55% силоксановых блоков при транспорте индивидуальных углеводородов. Видно, что в полулогарифмических координатах зависимость имеет линейный характер и описывается уравнением

$$\lg P = A + Bp \quad (4)$$

Аналогичная зависимость была получена и для Силара с близким содержанием силоксановых блоков (51%). Значения параметров уравнения (4) представлены в табл. 3. Видно, что при заданном составе блок-сополимеров с химически идентичной высокоэластической фазой и разными стеклообразными фазами параметры указанного уравнения различаются не слишком сильно. Кроме того, значения  $A$ , характеризующие массоперенос алканов при низких давлениях, отвечают тому, что можно было бы ожидать для ПДМС [14]. Это согласуется с предположением, что массоперенос осуществляется по силоксановой фазе, общей для обоих сополимеров. С ростом ММ диффузанта параметр  $B$  возрастает, что коррелирует с характером изменения изотерм сорбции алканов  $C_1$ – $C_4$  и соответственно большим градиентом концентрации диффузанта при транспорте через пленку при заданном давлении. Для алканов  $C_1$ – $C_3$  наблюдается удовлетворительная корреляция между параметрами  $B$  и коэффициентами растворимости (табл. 2).

Эффект варьирования природы высокоэластической фазы при заданной стеклообразной фазе был изучен на примере Сульфосила и бутадиен-сульфонового полимера с одинаковым содержанием полисульфоновой фазы (~70%). В этих экспериментах был изучен транспорт моделирующей попутный нефтяной газ смеси *n*-алканов следующего состава (об. %).

Метан	Этан	Пропан	<i>n</i> -Бутан	<i>n</i> -Пентан
63.3	18.1	12.4	4.8	1.4

Коэффициенты проницаемости алканов, измеренные при их совместном транспорте в смеси для двух сополимеров при давлении до мембранны

**Таблица 3.** Параметры в формуле (4) для зависимости проницаемости *n*-алканов от давления

Газ	A	B	A	B
	Карбосил		Силар	
CH <sub>4</sub>	2.39	0.0066	2.32	0.0081
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.75	0.0304	2.78	0.0318
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.01	0.1454	2.77	0.1882
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.61	1.769	2.77	1.1531

**Таблица 4.** Сравнение проницаемости и селективности Сульфосила и бутадиен-сульфонового блок-сополимера с содержанием гибких блоков ~70% (давление над и под мембраной 20 и 1 атм)

Алкан	P, Ва	$\alpha_{C_i/C_1}$	P, Ва	$\alpha_{C_i/C_1}$
	Сульфосил		Бутадиен-сульфоновый сополимер	
CH <sub>4</sub>	840	1	91	1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2580	3.1	250	2.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5410	6.4	420	4.6
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	9310	11.1	880	9.5
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	12600	15.0	1500	16.1

20 атм и после мембранны 1 атм, представлены в табл. 4. Там же приведены факторы разделения  $\alpha_{i/1} = P_i/P(CH_4)$ , где  $P_i$  – коэффициент проницаемости высшего алкана. Данные табл. 4 позволяют сделать вывод, что замена силоксанодержащей на бутадиенсодержащую гибкую фазу сопровождается снижением проницаемости на порядок. При этом селективность разделения алканов остается неизменной. Такое соотношение коэффициентов проницаемости соответствует тому, что можно было бы ожидать на основе проницаемости гомополимеров – ПДМС и ПБ [18].

**Взаимное влияние пенетрантов.** В отличие от постоянных газов пары углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> и высших сильно взаимодействуют с материалом мембранны, пластифицируя его, что обусловливает концентрационную зависимость коэффициентов диффузии и проницаемости. При транспорте

смесей углеводородов можно ожидать взаимного влияния диффундирующих углеводородов на их коэффициенты проницаемости. Так, в работе [19] действительно наблюдали увеличение проницаемости бутадиен-стирольного блок-сополимера по отношению к метану при транспорте его бинарных смесей с алканами C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> по сравнению с массопереносом индивидуального метана. Скорость массопереноса высших алканов под действием присутствующего метана изменялась незначительно.

В настоящей работе взаимное влияние углеводородов исследовали на примере транспорта многокомпонентной смеси (состав которой приведен выше) через пленки блок-сополимеров. В табл. 5 приведены коэффициенты проницаемости индивидуальных углеводородов и при их совместном массопереносе через пленку на основе Карбосила с содержанием силоксановой фазы 55%. Сравнение параметров сорбции и переноса индивидуальных газов и смесей всегда осложняется различиями давления в сопоставляемых парах экспериментов. Представленные в таблице данные получены при одинаковых или близких парциальных давлениях углеводородов до мембранны и одинаковом, равном 1 атм, полном давлении после мембранны. В то же время парциальные давления после мембранны в экспериментах с индивидуальными углеводородами и со смесью различны. Коэффициенты проницаемости углеводородов в смеси  $P_m$  в несколько раз выше, чем коэффициенты проницаемости  $P_{in}$ , найденные в опытах с индивидуальными углеводородами. Эти различия, мерой которых может служить отношение  $P_m/P_{in}$ , примерно одинаковы как для легких углеводородов (метан), так и для высших алканов. Следует отметить, что рост проницаемости не сопровождается снижением селективности, что благоприятствует мембранныму разделению многокомпонентных смесей углеводородных газов.

**Влияние состава блок-сополимеров.** В настоящей работе были изучены блок-сополимеры различной химической природы и с разным суммарным содержанием гибких и жестких блоков. Все исследованные сополимеры относятся к поликомпонентному типу, т.е. один и тот же суммарный со-

**Таблица 5.** Взаимное влияние углеводородов на проницаемость и факторы разделения в блок-сополимере Карбосил (55%)

Алкан	p <sub>2</sub> /p <sub>1</sub> , атм	P <sub>in</sub> , Ва	$\alpha_{C_i/C_1}$	p <sub>2</sub> /p <sub>1</sub> , атм	P <sub>m</sub> , Ва	$\alpha_{C_i/C_1}$	$P_m/P_{in}$
	индивидуальные алканы			модельная смесь			
CH <sub>4</sub>	13.1/1	307	1	13.3/0.33	1440	1	4.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.8/1	580	1.9	3.8/0.23	3600	2.5	6.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.6/1	1400	4.6	2.6/0.26	6600	4.6	4.7
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.6/1	3200	10.5	1.0/0.13	11800	8.2	3.7

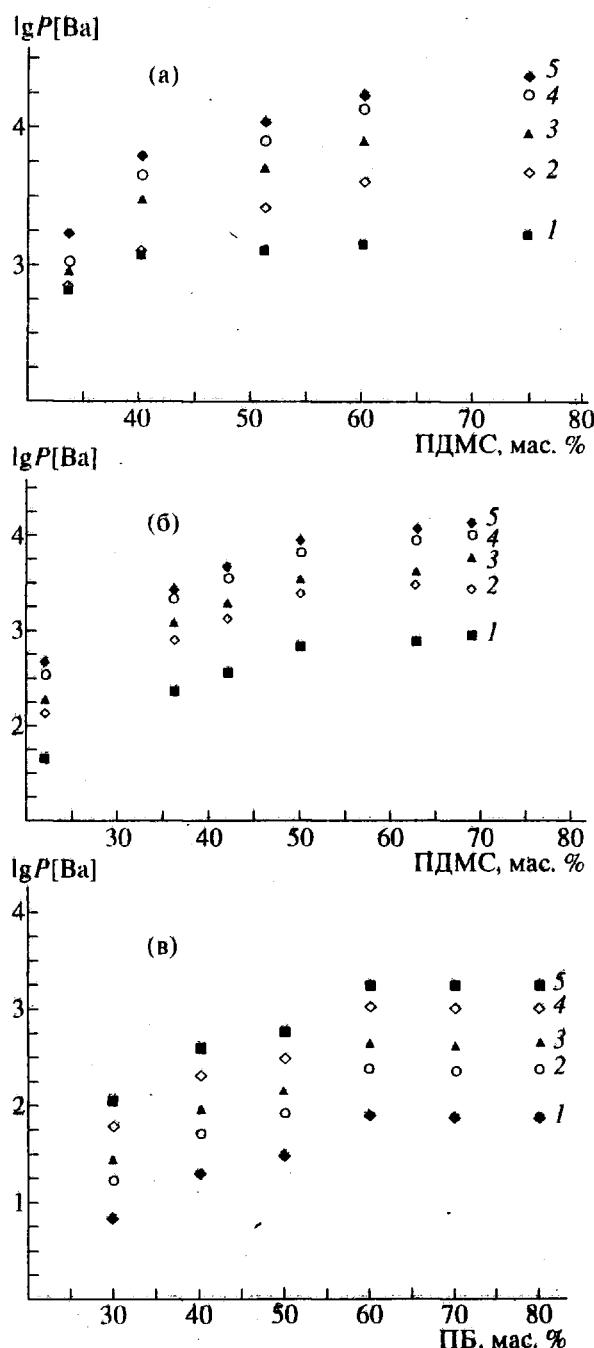


Рис. 9. Зависимость коэффициентов проницаемости метана (1), этана (2), пропана (3), *n*-бутана (4) и *n*-пентана (5) от состава блок-сополимеров Силара (а), Сульфосила (б) и бутадиен-сульфонового блок-сополимера (в).

став может быть реализован с помощью блоков различной ММ. Поиск оптимальных мембранных материалов, отличающихся улучшенной комбинацией проницаемости, селективности и механических свойств, заставляет исследовать следующие факторы: влияние суммарного состава блок-сополимера на коэффициенты проницаемости и

факторы разделения смесей углеводородов; чувствительность этих параметров к ММ блоков.

В ряде работ влияние состава блок-сополимеров на их транспортные свойства изучали в экспериментах с индивидуальными газами [8–11]. Между тем для углеводородов, для которых характерны заметные эффекты взаимного влияния при массопереносе, данные таких измерений не всегда позволяют предсказать поведение смесей при их мембранным разделении. Поэтому в настоящей работе исследования влияния состава блок-сополимеров проводили с многокомпонентной смесью углеводородов, состав которой приведен выше. Экспериментальными данными представлены на рис. 9 для Силара, Сульфосила, а также бутадиен-сульфонового блок-сополимера. Как видно, влияние содержания гибкой фазы на коэффициенты проницаемости одинаково для всех систем: с ростом ее содержания наблюдается увеличение значений  $P$ , вначале резкое, а затем все более пологое, когда содержание высокоэластичной фазы становится больше 50%. Зависимости такого рода наблюдали ранее при переносе индивидуальных пенетрантов в блок-сополимерах [11]. Однако весьма важно, что рост коэффициентов проницаемости во всех изученных системах не сопровождается снижением селективности: напротив факторы разделения возрастают при увеличении содержания высокоэластичной фазы (рис. 10). Это позволяет сделать обоснованный выбор состава блок-сополимера, оптимального для приготовления газоразделительных мембран. По комбинации проницаемости и селективности оптимальное содержание гибкой фазы должно лежать в интервале 60–70%. Дальнейшее увеличение содержания гибкой фазы нецелесообразно, так как коэффициенты проницаемости перестают зависеть от состава блок-сополимера, тогда как механические свойства для образцов с низким содержанием жесткой фазы резко ухудшаются [14].

При исследовании блок-сополимеров часто делается попытка решать обратную диффузионную задачу, а именно на основании анализа зависимостей кривых  $P$ -состав,  $D$ -состав установить морфологию блок-сополимеров [11, 20, 21]. При этом традиционно делаются следующие допущения: среда считается двухфазной; локальные свойства отдельных фаз совпадают с соответствующими свойствами гомополимеров; обнаруживаемая по характеру кривой  $P$ -состав морфология не зависит от выбора газового зонда (пенетранта).

Не всегда ясно, насколько эти, лежащие в основе анализа допущения, справедливы. Пожалуй, лучше всего доступно экспериментальной проверке предположение об идентичности локальных свойств отдельных фаз и гомополимеров.

Для этой цели может быть использован, например, метод спинового зонда.

Этот метод основан на том, что вращательная подвижность введенных в материал стабильных радикалов (спиновых зондов) определяется свойствами полимерной матрицы (в частности свободным объемом) и коррелирует поэтому с коэффициентами диффузии и проницаемости газов [22, 23]. В качестве спинового зонда был использован нитроксильный радикал, полученный присоединением тетраметилпиперидиноксида (**ТЕМПО**) к олигобутадиену с  $M = 3 \times 10^3$ . Радикал вводили в бутадиен-сульфоновые сополимеры с различным содержанием гибкой фазы. Ниже представлены времена корреляции (частоты вращения  $v$ ) в таких сополимерах в зависимости от их состава.

[ПБ], мас. %	40	50	60	65	80
$v \times 10^{-9}$ , $\text{с}^{-1}$	1.0	1.6	2.2	3.4	4.2

Можно заключить, что с ростом содержания гибкой фазы частоты вращения или вращательные коэффициенты диффузии увеличиваются, а значит должны возрастать локальные коэффициенты диффузии газов. Таким образом, наблюдаемое увеличение коэффициентов проницаемости бутадиен-сульфоновых блок-сополимеров при изменении их состава (рис. 9) может быть объяснено как уменьшением извилистости диффузационных путей в материале, так и ростом локальных коэффициентов диффузии.

Другое локальное свойство, которое может быть оценено для гетерофазных полимеров, – это плотность отдельных фаз, данные о которой могут быть получены на основе рентгеноструктурного метода [24]. В настоящей работе была определена плотность высокомодульной фазы бутадиен-сульфонового блок-сополимера в зависимости от его состава. Значения плотности  $\rho$  приведены ниже.

[ПБ], мас. %	20	30	40	50	65	80
$\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$	0.983	0.980	0.956	0.945	0.943	0.943

Видно, что с ростом содержания гибкой фазы ее плотность снижается. Поскольку  $\rho = 1/V_{sp}$ , где  $V_{sp}$  – удельный объем полимера, а свободный объем можно определить как  $V_f = V_{sp} - 1.3V_w$ , где  $V_w$  – ван-дер-ваальсов объем полимера, то наблюдаемое снижение плотности эквивалентно увеличению свободного объема бутадиеновой фазы блок-сополимера. Это позволяет предполагать, что при увеличении содержания гибкой фазы локальные коэффициенты диффузии возрастают. Последний вывод находится в соответствии с данными, полученными методом спинового

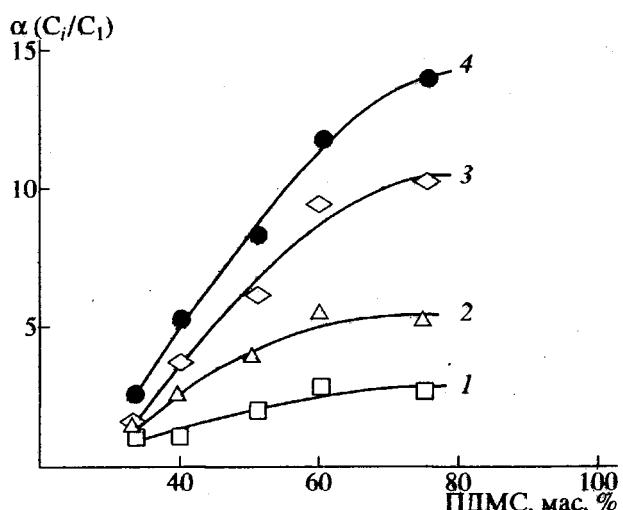


Рис. 10. Зависимость факторов разделения этана (1), пропана (2), *n*-бутана (3) и *n*-гептана (4) от состава блок-сополимера Силар.

зонда, приведенными выше. Таким образом, два независимых метода свидетельствуют об изменении локальных диффузионных свойств гибкой фазы бутадиен-сульфонового блок-сополимера. Поэтому сравнение экспериментальных кривых  $P$ -состав с данными различных моделей морфологии материала возможно лишь в самом грубом приближении.

Данные, представленные на рис. 9, позволяют кроме того рассмотреть влияние ММ диффузанта на коэффициенты проницаемости в сополимерах различного состава. Как было отмечено в работе [2], в каучуках значения  $P$  возрастают, а в стеклообразных полимерах – убывают с ростом ММ *n*-алканов. Результаты, полученные для блок-сополимеров, включающих фазы обоих типов, позволяют оценить роль стеклообразной фазы в массопереносе. Для всех изученных сополимеров коэффициенты проницаемости *n*-алканов  $C_n$  возрастают с  $n$  (табл. 6). Это показывает, что при содержании гибкой фазы от 20–30% до 100%

Таблица 6. Влияние молекулярной массы *n*-алканов на коэффициенты проницаемости различных блок-сополимеров ( $\beta = P(n\text{-C}_5\text{H}_{12})/P(\text{CH}_4)$ )

Состав, мас. %	$\beta$	Состав, мас. %	$\beta$	Состав, мас. %	$\beta$
		Силар	Сульфосил	Бутадиен-сульфоновый сополимер	
33.5	2.6	22	10.7	30	16.6
40	5.3	36	11.2	40	19.2
51	8.4	42	12.2	60	22.1
60	11.9	50	12.9	70	23.0
75	14.0	69	15.0	80	23.5

**Таблица 7.** Влияние степени полимеризации жестких блоков на коэффициенты проницаемости бутадиен-сульфонового сополимера (содержание полибутадиена 60 мас. %, давление 20 атм)

<i>n</i> -Алкан	Значения коэффициентов проницаемости <i>P</i> (Ba) при степени полимеризации		
	3	10	20
Метан	75.3	81.5	73.1
Этан	232	232	204
Пропан	428	428	387
Бутан	971	952	907
Пентан	1690	1770	1760

перенос алканов осуществляется преимущественно по этой фазе.

В то же время скорость этого возрастания, за меру которого в табл. 6 принято отношение значений *P* для *n*-пентана и метана, различна для разных сополимеров. Наиболее слабо влияние ММ на *P* выражено для Силара. Существенно более резкие зависимости характерны для Сульфосила и бутадиен-сульфонового сополимера. Для пары Силар–Сульфосил найденные закономерности качественно согласуются с тем, что поли(фенолфталеинфталат), являющийся гомополимером в случае Силара, имеет более высокие коэффициенты проницаемости, чем полисульфон (гомополимер в случае Сульфосила) [25, 26]. Однако различием локальных коэффициентов проницаемости не удается объяснить закономерности, наблюдаемые для пары Сульфосил–бутадиен-сульфоновый сополимер. Можно предполагать, что различия поведения этих систем обусловлены особенностями морфологии этой пары сополимеров.

Для полиблочных сополимеров  $A_nB_m$  со статистически чередующимися блоками А и В молекулярная масса блоков может оказывать влияние на транспортные свойства блок-сополимера [27]. В связи с этим были изучены образцы бутадиен-сульфонового блок-сополимера с содержанием гибких блоков 50, 60 и 70% и степенью полимеризации *x* жестких блоков 3, 10 и 20. Значения коэффициентов проницаемости углеводородов, измеренные при их совместном транспорте в виде указанной модельной смеси представлены в табл. 7. Эти данные свидетельствуют о сравнительно слабом влиянии этого фактора на транспортные свойства блок-сополимера. Приблизительно те же результаты получены для двух других изученных составов данного блок-сополимера. По-видимому, этот фактор оптимизации структуры мембранныго материала следует принимать во внимание только в связи с механическими свойствами блок-сополимеров [14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет сделать ряд выводов о связи термодинамических и транспортных свойств блок-сополимеров с их химической природой и составом.

Характер изотерм сорбции углеводородов определяется наличием в составе блок-сополимера фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии. Они выпуклы к оси давлений и могут быть удовлетворительно описаны моделями, применимыми для сорбции в каучуках. Коэффициенты растворимости алканов  $C_1$ – $C_6$  при заданных составе блок-сополимера и химической природе гибкой фазы мало меняются при изменении природы жесткой фазы.

Коэффициенты проницаемости силиксансодержащих блок-сополимеров по отношению к индивидуальным углеводородам  $C_1$ – $C_4$  экспоненциально возрастают с давлением газа над мембраной, причем показатель экспоненты тем выше, чем больше ММ алкана. Параметры указанных зависимостей мало чувствительны к изменению природы стеклообразной фазы.

Сравнение коэффициентов проницаемости, измеренных при переносе индивидуальных алканов и их смесей, моделирующих типичный состав нефтяного газа, свидетельствовали о значительном взаимном влиянии при транспорте в блок-сополимерах. Интересно, что рост проницаемости не сопровождался снижением факторов разделения, что должно благоприятствовать мембранныму разделению смесей.

Было исследовано влияние состава блок-сополимеров на их коэффициенты проницаемости, а также локальные свойства отдельных фаз. Методом спинового зонда, а также рентгеноструктурным методом показано, что подвижность низкомолекулярных веществ и свободный объем высокоэластической фазы зависит от ее содержания в блок-сополимере, что необходимо учитывать при моделировании структуры и анализе транспортных свойств материала. Во всех изученных блок-сополимерах коэффициенты проницаемости и факторы разделения возрастают при увеличении содержания гибкой фазы с 25 до 75%. С учетом механических свойств оптимальный состав блок-сополимерного материала мембран следует выбирать в области содержаний 50–70% гибкой фазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Amerongen G.J. // Rubber Chem. & Technol. 1969. V. 37. № 5. P. 1065.
2. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 616.
3. Strathmann H., Bell C.M., Kimmerle K. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. № 12. P. 1663.

4. Brennan M.S., Fell C.J.D., Fane A.G. // Int. Congress on Membranes (ICOM'87). Tokyo, 1987. P. 496.
5. Baker R.W., Yoshioka N., Mohr J.M., Khan A.J. // J. Membr. Sci. 1987. V. 31. № 2/3. P. 259.
6. Roberts D.L., Ching G.D. // Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1986. V. 25. № 4. P. 971.
7. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
8. Ward W.J., Browall W.R., Saleme R.M. // J. Membr. Sci. 1976. V. 1. № 1. P. 99.
9. Роговина Л.З., Долгоплоск С.Б., Валецкий П.М., Чалых А.Е., Нехаенко Н.А., Милешкевич В.П., Виноградова С.В., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Тез. докл. II. Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1977. С. 226.
10. Дытнерский Ю.И., Коваленко Н.Ф., Тарасов В.В., Сторожук И.П. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Москва, 1987. С. 103.
11. Ямпольский Ю.П., Гладкова Н.К., Филиппова В.Г., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1917.
12. Алексеев С.Ю., Лобоцкий И.К., Паровичников А.И., Пинчук В.В., Савинов А.В., Тарасов А.В. // Тез. докл. конф. "Мембранные методы разделения смесей". Владимир, 1991. С. 169.
13. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
14. Сидоренко В.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1991.
15. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953.
16. Orwoll R.A. // Rubber Chem. Technol. 1977. V. 50. № 3. P. 451.
17. Серегин А.В., Бондарь В.И., Ямпольский В.В., Волков В.В. Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 3. С. 535.
18. Pauli S. // Polymer. Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Interscience, 1989.
19. Odani H., Uchikura M., Kurata M. // Polym. Prepr. 1983. V. 24. P. 81.
20. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York: Acad. Press, 1978.
21. Иевлев А.Л., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1421.
22. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР, 1981. Т. 261. № 3. С. 708.
23. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
24. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982.
25. Sheu F.R., Chern R.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 5. P. 1121.
26. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // Polymer. 1991. V. 32. № 5. P. 840.
27. Крыкин М.А., Волков В.И., Сторожук И.П., Тимашев С.Ф., Сахаров С.Е., Панов В.А., Шапиро А.Б., Бурыгин Л.К., Валецкий П.М., Шелудяков В.Д. // Хим. физика. 1985. Т. 5. № 7. С. 989.

## Sorption and Transport of Hydrocarbons in Siloxane-Containing and Butadiene-Containing Block Copolymers

**Yu. P. Yampol'skii\*, V. M. Sidorenko\*\*, V. I. Bondar'\*\*, A. V. Tarasov\*\*, and I. P. Storozhuk\*\*\***

\* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

\*\* Polimersintez Research and Production Association  
ul. Frunze 77, Vladimir, 600016 Russia

\*\*\* Mendeleev University of Chemical Engineering  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125820 Russia

**Abstract**—Sorption and transport properties of various block copolymers with the controlled chemical nature of rubbery (PDMS and PB) and glassy (polycarbonate, polyarylate, polysulfone) phases were studied for saturated hydrocarbons C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub> at pressures up to 100 atm. Profiles of sorption isotherms as well as the dependences of permeability coefficients on the chemical nature and composition of block copolymers and on the nature of penetrating agent (penetrant) allowed one to conclude that transport and sorption parameters of the above membrane materials were almost independent of the nature of rigid phase.