

УДК 541.64:547.1'128

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ
ПОЛИ[1-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-1-ПРОПИНА]: ОЦЕНКА
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
И РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ¹

© 1997 г. Л. Э. Старанникова, В. В. Тепляков

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

Поступила в редакцию 17.04.97 г.
Принята в печать 14.05.97 г.

Проведен анализ опубликованных данных по параметрам газопроницаемости поли[1-(триметилсилил)-1-пропина], характеризующегося чрезвычайно высоким уровнем газопереноса. Отмечено, что в отличие от большинства стеклообразных полимеров газоразделительные свойства поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] существенно зависят от предыстории полимерного образца (выбора катализитической системы для синтеза, ММ полимера, условий изготовления и старения мембран). Представлены новые данные по проницаемости ряда газов через поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] в интервале 20–90°C. Показано, что для исследованного полимера кажущиеся энергии активации проницаемости O_2 , N_2 , CO_2 и CH_4 отрицательны, а He – положительны. Для расчета растворимости и теплот сорбции газов в поли[1-(триметилсилил)-1-пропине] впервые предложено использовать теорию "жестких сфер", что в сочетании с экспериментально измеренными коэффициентами газопроницаемости позволило охарактеризовать параметры переноса целого ряда неорганических газов и углеводородов C_1-C_4 в этом полимере.

ВВЕДЕНИЕ

Поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] (ПТМСП), впервые синтезированный в 1983 г. [1], привлекает большое внимание исследователей в области мембранных материалов для газоразделения [2–8]. Особенностью ПТМСП является чрезвычайно высокий уровень селективного газопереноса в полимерной матрице, превышающий на порядок величины, характерные для высокопропицаемых каучуков, это создает для данного полимера большие перспективы в мембранный технологии газоразделения.

ПТМСП представляет собой аморфный жесткокепченый полимер с $T_g > 300^\circ\text{C}$ [9]. Жесткость ПТМСП обусловлена наличием в основной цепи чередующихся двойных связей и присутствием объемных боковых групп, затрудняющих сегментальную подвижность макроцепи. Вследствие этого ПТМСП обладает большим неравновесным свободным объемом, который оценивается в 20–25% [6, 10]. Найдено, что для ПТМСП параметр C_H , традиционно определяемый для стекло-

образных полимеров по модели двойной сорбции и, как полагают, характеризующий неравновесный свободный объем полимера, намного выше, чем для других известных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии [3, 6, 11–13]. В связи с этим ПТМСП присущи высокие коэффициенты диффузии газов, значения которых на несколько порядков выше, чем для других стеклообразных полимеров, а также высокие коэффициенты растворимости газов.

Традиционный анализ химическая структура–газопроницаемость, характерный для мембранообразующих полимеров, в случае ПТМСП осложняется аномально широким разбросом экспериментально измеренных параметров газопереноса (например, для коэффициента проницаемости кислорода от 2.6×10^{-7} до $20.6 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с см Hg}$) [1–4, 6, 8, 13, 14]. Этот разброс обусловлен, по-видимому, различной предысторией полимерного образца. Известно, что газоразделительные свойства ПТМСП зависят от выбора катализитической системы для синтеза полимера и ММ полимерного продукта [1, 2, 14–16], от растворителя, из которого получена мембрана [8, 15]. Одной из отличительных особенностей ПТМСП является уменьшение проницаемости полимерных пленок со временем при их хранении на воздухе, в вакууме

¹ Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08197а).

или в инертной атмосфере [5, 8, 11, 17–19]. Так, в работе [17] показано, что коэффициент проницаемости изобутана уменьшается почти на 2 порядка после выдерживания пленок ПТМСП в вакууме в течение 100 дней. Влияние термического отжига на параметры газопереноса в ПТМСП изучено в работах [2, 9, 11, 15, 16, 20, 21]. Отмечено, что прогревание ПТМСП при $T \geq 100^\circ\text{C}$ в течение 15 ч приводит к уменьшению газопроницаемости (так, коэффициент проницаемости кислорода снижается на 1 порядок) и увеличению селективности газоразделения (например, α_{O_2/N_2} возрастает с 2.0 до 2.6 [2]). Уменьшение коэффициентов проницаемости газов связано в основном с уменьшением их коэффициентов диффузии. По мнению авторов [20, 21], это явление обусловлено изменением морфологии полимерного образца, т.е. уменьшением доли неравновесного свободного объема. В работе [21] показано, что в результате отжига ПТМСП в вакууме при 120°C в течение 8 ч понижается коэффициент проницаемости кислорода почти на 2 порядка, при этом плотность образца возрастает от 0.82 до 0.88 г/см³, а среднее межцепное расстояние (по данным РСА) уменьшается с 9.3 до 8.8 Å. Увеличение плотности полимерных пленок и уменьшение межцепного расстояния в ПТМСП, хранившемся при комнатной температуре в течение 4 лет, отмечено в работе [19].

Изначально высокие значения параметра C'_H для ПТМСП ставят под сомнение применение косвенных методов определения коэффициентов проницаемости и диффузии газов. Дополнительные трудности представляют и прямые методы измерения кинетики диффузии газов в ПТМСП (величины $D \sim 10^{-5}$), требующие либо разработки специальных импульсных методик исследования [22], либо использования полимерных пленок большой толщины (0.5–1 мм). Кроме того, экспериментально показано, что селективный перенос газов в ПТМСП не является аддитивным и зависит от состава разделяемой смеси [6, 23]. Все перечисленное выше в целом затрудняет систематизацию и анализ параметров газопереноса в ПТМСП и, таким образом, оценку потенциала этого полимера как мембранныго материала, а также использование его в мембранных технологиях газоразделения.

В настоящей работе сочетание экспериментальных и расчетных методов впервые позволило оценить для ПТМСП коэффициенты проницаемости P , диффузии D и растворимости S целого ряда неорганических газов и углеводородов C_1 – C_4 , а также их температурные показатели – кажущаяся энергия активации проницаемости E_P , диффузии E_D и теплоты растворения ΔH_S .

ТЕОРИЯ

Для расчетной оценки параметров растворимости газов в полимерах S и ΔH_S нами предложено использовать статистико-термодинамический подход, разработанный для разбавленных растворов неполярных газов в полярных или неполярных жидкостях [24–28]. Учитывая аналогию явлений растворимости газов в жидкостях и полимерах, мы применили к системам газ–полимер модель “жестких сфер”, которая основана на сравнении химического потенциала газа в газовой фазе и в молекулярно-растворенном состоянии [29, 30]. Согласно указанной модели, растворение газа в полимере можно рассматривать как двухстадийный процесс: образование в полимерной матрице микрополости необходимого размера для размещения молекулы сорбата и взаимодействие газовой молекулы с мономерными звенями полимера, образующими данную микрополость.

В общем случае это эквивалентно расчету обратимой работы, необходимой для внесения молекулы газа в полимерную среду, и может быть сделано в рамках теории статистической механики “жестких сфер”. Тогда процесс образования разбавленного раствора газа в полимере может быть описан уравнениями

$$\begin{aligned} RT \ln(p/x) &= \Delta G^0 = \\ &= G_c + G_i + RT \ln(31.390 \times RT/V_p) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\Delta H^0 = H_c + H_i - RT + \alpha_p RT^2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S_c + S_i - R + \\ &+ \alpha_p RT - RT \ln(31.390 \times RT/V_p) \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 – свободная энергия Гиббса, энталпия и энтропия растворения 1 моля газа в полимере; G_c , H_c и S_c – парциальные мольные свободная энергия Гиббса, энталпия и энтропия образования полости в полимерной матрице; G_i , H_i и S_i – парциальные мольные свободная энергия Гиббса, энталпия и энтропия взаимодействия газовой молекулы с мономерными звенями полимера; p/x – коэффициент Генри, V_p – мольный объем полимера, α_p – коэффициент термического расширения полимера.

Термодинамические функции образования микрополости выражаются соотношением

$$G_c, H_c, S_c = K_0 + K_1 \sigma_{pg} + K_2 \sigma_{pg}^2, \quad (4)$$

где K_0 , K_1 и K_2 – параметры, зависящие от температуры, V_p и расстояния между центрами молеку-

лы газа и мономерного звена полимера σ_{pg} , которое принимается равным

$$\sigma_{pg} = (\sigma_p + \sigma_g)/2 \quad (5)$$

(σ_g – диаметр газовой молекулы, σ_p – диаметр мономерного звена полимера).

Величины K_0 , K_1 и K_2 определяются из уравнений [28]

$$K_0 = RT\{-\ln(1-y) + (9/2)[y/(1-y)]^2\} - (\pi p_h \sigma_p^3)/6$$

$$K_1 = -(RT/\sigma_p)\{[6y/(1-y)] + 18[y/(1-y)]^2\} + \pi p_h \sigma_p^3$$

$$K_2 = (RT/\sigma_p^2) \times \{[12y/(1-y)] + 18[y/(1-y)]^2\} - 2\pi p_h \sigma_p$$

Здесь $y = (\pi \sigma_p^3 \rho / 6)$, ρ – числовая плотность мономерных звеньев полимера, p_h – внешнее механическое давление.

Термодинамический параметр H_c в уравнении (2) описывается соотношением [28]

$$H_c = \alpha_p RT^2 [y/(1-y)] \times \{[6/(1-y)][2(\sigma_{pg}/\sigma_p)^2 - (\sigma_{pg}/\sigma_p)] + [36y/(1-y)^2][(\sigma_{pg}/\sigma_p)^2 - (\sigma_{pg}/\sigma_p) + 1/4] + 1\}$$

Полагают, что энтропия взаимодействия S_i равна нулю. Тогда в случае неполярных газов мольная энергия взаимодействия $G_i(-H_i)$ может быть представлена в рамках дисперсионной и индукционной составляющих

$$G_i = [(R\pi\rho)/(6k\sigma_{pg}^3)](5.33C_{disp} + 8C_{ind})$$

Величины C_{disp} и C_{ind} определяют из соотношений

$$C_{disp} = 4\epsilon_p \sigma_{pg}^6 = 4(\epsilon_p \epsilon_g)^{1/2}[(\sigma_p + \sigma_g)/2]^6$$

$$C_{ind} = \mu_p^2 \alpha_g,$$

где ϵ_p и ϵ_g – силовые постоянные потенциала (6–12) для мономерного звена полимера и газа, μ_p – дипольный момент мономерного звена полимера, α_g – поляризуемость молекулы газа.

Все необходимые данные для целого ряда неорганических газов и углеводородов C_1 – C_4 приведены в литературе [24, 31]. Основной же проблемой адаптации указанной модели к полимерам является неопределенность доступного для растворения газа мольного объема полимерной мат-

рицы (соответственно среднего расстояния между макромолекулами) и дисперсионной составляющей межмолекулярных взаимодействий. Мы предположили, что при растворении газа в полимере основное взаимодействие происходит между молекулой газа и мономерным звеном макроцепи (молекулярные размеры газовых молекул как правило не превышают размеры мономерных фрагментов). Тогда определенными становятся мольный объем полимера V_p , дипольный момент μ_p и коэффициент термического расширения полимера α_p , которые могут быть определены экспериментально или рассчитаны по групповым вкладам.

Для определения расстояния между центрами молекулы газа и мономерного звена полимера σ_{pg} необходимо знать размер мономерного звена полимера (см. уравнение (5)). По аналогии с процессом растворения газов в жидкостях мы провели оптимизацию по уравнениям (1)–(4) с использованием экспериментальных данных о растворимости инертных газов в 20 полимерах. Оказалось, что размер мономерного звена полимера связан с мольным ван-дер-ваальсовым объемом простым соотношением

$$(1/6)\pi N \sigma_p^3 = -10.1 + 1.01 V_w$$

Следует отметить, что в результате проведенной оптимизации удалось также рассчитать и величины ϵ_p для рассмотренных полимеров.

Предложенная статистико-термодинамическая модель была использована для оценки коэффициентов растворимости постоянных и инертных газов в ряде полимеров (например, поливинилtrimетилсилик, ПДМС, поли(4-метил-1-пентен), ПС, ПЭ) и найдено близкое соответствие рассчитанных и экспериментальных данных по растворимости газов в полимерах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали ПТМСП с $M = 1.35 \times 10^6$ ($[\eta] = 5.5$ дL/g, толуол, 25°C), синтезированный в лаборатории “Синтеза селективнопроницаемых полимеров” ИНХС РАН. Полимеризацию проводили при 80°C в толуоле в присутствии $TaCl_5$ при $[M]_0 : [\text{Кат}] = 70$ по методике, описанной в работе [1]. Пленки ПТМСП толщиной 50–150 мкм получали из 0.6%-ного раствора в толуоле путем полива на целлофан при комнатной температуре с последующим медленным испарением растворителя. Затем пленки отжигали на воздухе при 100°C в

Таблица 1. Коэффициенты и кажущаяся энергия активации проницаемости газов в ПТМСП

Газ	$P^* \times 10^7$	$P^{**} \times 10^7$	E_P
O ₂	8.17	7.73	-6.36
N ₂	5.06	4.97	-4.90
CH ₄	12.15	13.0	-6.49
CO ₂	23.56	28.0	-10.84
He	5.27	5.08	2.18

Примечание. P^* , P^{**} – коэффициенты проницаемости газа ($\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с см рт. ст.}$) при 25°C (настоящая работа, эксперимент) и 30°C [20] соответственно, E_P – кажущаяся энергия активации проницаемости газа, кДж/моль (настоящая работа, эксперимент).

течение 30 ч. Геометрическая плотность полученных образцов составляла 0.69 г/см³.

Коэффициенты проницаемости P газов (He, O₂, N₂, CO₂ и CH₄) измеряли на хроматографической установке с помощью ячейки дифференциального типа в интервале 20–90°C и перепаде парциальных давлений исследуемых газов 1 атм [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Найдено, что исследованный ПТМСП характеризуется высокими коэффициентами проницаемости газов (табл. 1), при этом селективность разделения пар газов, таких как O₂/N₂, CO₂/CH₄ и CO₂/O₂ составляет при 25°C 1.61, 1.94 и 2.88. Полученные значения P газов близки к ранее опубликованным [20]. С повышением температуры проницаемость He увеличивается, а O₂, N₂, CO₂ и CH₄ – уменьшается (табл. 1). Отрицательные величины кажущихся энергий активации проницаемости газов для ПТМСП были отмечены ранее [2, 4, 5, 6, 9, 11, 18, 20] и обусловлены, по мнению авторов, низкими энергиями активации диффузии, которые по абсолютным величинам меньше, чем теплоты растворения газов. Аналогичную температурную зависимость газопроницаемости наблюдали и для другого замещенного полиакрилена – поли(4-метил-2-пентина) [33]. Для большинства же известных полимеров проницаемость газов возрастает с повышением температуры.

Коэффициенты растворимости газов и их теплоты растворения в ПТМСП мы оценили с помощью рассмотренной выше статистико-термодинамической модели [34, 35]. Из табл. 2 видно, что рассчитанные значения S газов близки к значени-

Таблица 2. Коэффициенты растворимости и теплоты растворения газов в ПТМСП

Газ	$S^* \times 10^2$	$S^{**} \times 10^2$	ΔH_S
O ₂	2.34	2.16	-11.30
N ₂	1.66	1.95	-11.01
CH ₄	4.41	5.73	-13.94
CO ₂	13.41	12.9	-17.37
He	0.17	–	-2.05

Примечание. S^* , S^{**} – коэффициенты растворимости газа ($\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см рт. ст.}$) при 25°C (настоящая работа, расчет) и 30°C [20] соответственно, ΔH_S – теплота растворения газа, кДж/моль (настоящая работа, расчет).

ям, определенным экспериментально [20], и они значительно выше, чем у других стеклообразных полимеров.

Анализ полученных данных по растворимости газов в ПТМСП показывает, что с ростом величины силовой постоянной потенциала Леннарда–Джонса (ε/κ)_{эфф} наблюдается закономерное увеличение S и уменьшение ΔH_S газов (рис. 1). Величины (ε/κ)_{эфф} взяты из работы [36].

Коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии газов для ПТМСП были получены из уравнений $D = P/S$ и $E_D = E_P - \Delta H_S$. Как видно из табл. 3, коэффициенты диффузии газов в ПТМСП существенно превышают величины D газов, характерные для других стеклообразных полимеров и имеют тот же порядок, что и D газов в

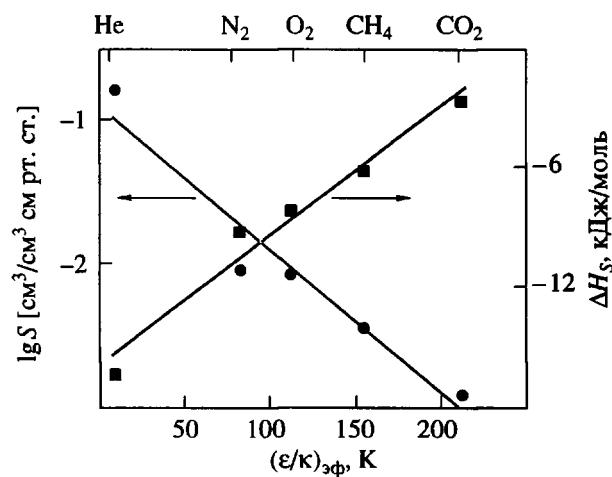


Рис. 1. Зависимости $\lg S$ при 25°C и ΔH_S газов в ПТМСП от $(\varepsilon/\kappa)_{\text{эфф}}$.

Таблица 3. Коэффициенты и энергии активации диффузии газов в ПТМСП

Газ	$D^* \times 10^5$	$D^{**} \times 10^5$	E_D
O ₂	3.49	3.58	4.94
N ₂	3.05	2.55	6.11
CH ₄	2.76	2.27	7.45
CO ₂	1.76	2.17	6.53
He	31.0	—	4.23

Примечание. D^* , D^{**} – коэффициенты диффузии газа ($\text{см}^2/\text{с}$) при 25°C (настоящая работа, расчет) и 30°C [20] соответственно, E_D – энергия активации диффузии газа, кДж/моль (настоящая работа, расчет).

высокоэластическом ПДМС [37]. Таким образом, необычно высокий уровень проницаемости газов в ПТМСП обусловлен как высокими значениями D (кинетическая составляющая газопроницаемости), так и повышенными величинами S (термодинамическая составляющая газопроницаемости).

Для ПТМСП присущи низкие энергии активации диффузии газов (табл. 3). Это свидетельствует о низком энергетическом барьере при миграции газов в ПТМСП, а также о слабом влиянии температуры на структуру и свободный объем этого полимера. Полученные значения E_D газов подтверждают механизм активированной диффузии в ПТМСП.

Анализ литературы показывает, что для ПТМСП, как и для других полимеров, наблюдается взаимосвязь коэффициентов диффузии газов и эффективного сечения $d_{\text{эфф}}^2$ диффузанта [4, 6, 20]. По-

лученные нами данные указывают на то, что с увеличением размера диффузанта происходит уменьшение D и повышение E_D газов. Некоторые отклонения от этих зависимостей наблюдаются для CO₂ (так, $D_{\text{CO}_2} < D_{\text{N}_2}$ и D_{CH_4}). Данные работ [6, 20] подтверждают этот факт, однако объяснение ему пока не найдено.

Имея набор экспериментально найденных значений P и расчетных величин S и D газов для ПТМСП и используя корреляционные зависимости коэффициентов диффузии и растворимости газов от $d_{\text{эфф}}^2$ и $(\varepsilon/k)_{\text{эфф}}$, мы оценили параметры газопереноса для целого ряда неорганических газов и углеводородов C₂–C₄. На рис. 2 в виде трехмерных рельефов представлены зависимости газопроницаемости ПТМСП от молекулярных свойств газов при –25°C и 75°C. Видно, что исследованный полимер является перспективным

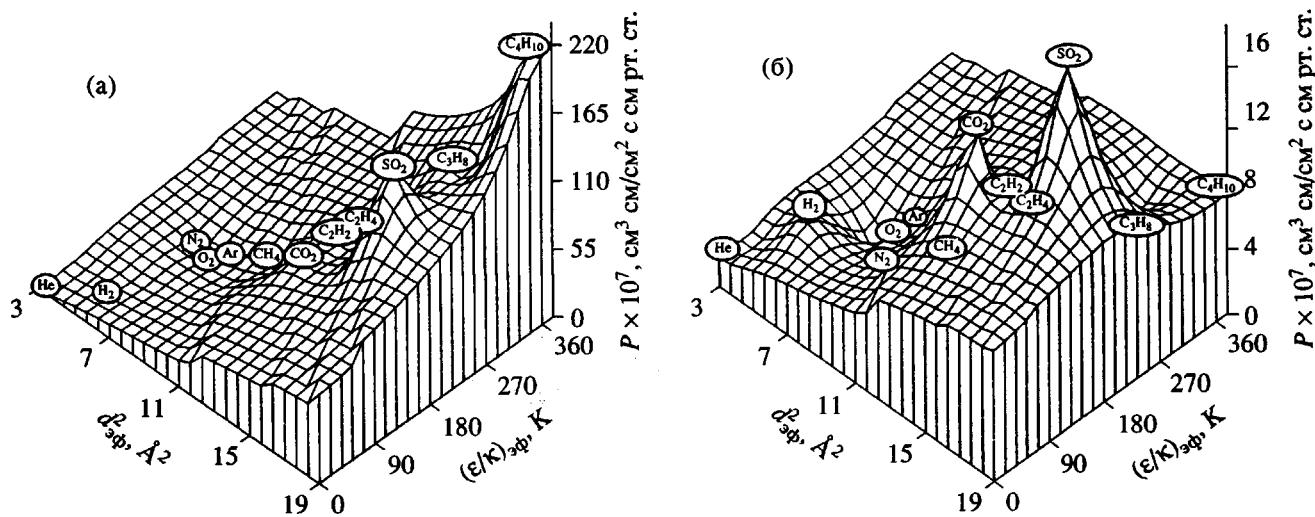


Рис. 2. Рельефы газопроницаемости для ПТМСП при –25°C (а) и 75°C (б).

материалом для газоразделительных мембран. В частности, для разделения смесей, содержащих углеводороды, процесс целесообразно проводить при низких температурах, а выделение кислых газов из смесей – при повышенных температурах.

Итак, на примере ПТМСП показано, что предложенный подход, основанный на комбинации экспериментальных и расчетных данных по газопроницаемости, может быть использован для оценки газоразделительных свойств новых высокопроницаемых полимеров мембранных назначения.

Авторы выражают благодарность В.С. Хотимскому за предоставление образца ПТМСП и за полезное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 25. P. 7473.
2. *Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 4. P. 1605.
3. *Ichiraku Y., Stern S.A., Nakagawa T.* // J. Membr. Sci. 1987. V. 34. № 1. P. 5.
4. *Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Zh., Higashimura T.* // Polymer. 1988. V. 29. № 11. P. 2041.
5. *Odani H., Masuda N.* // Polymers for Gas Separation / Ed. by Toshima N. New York: VCH Publ. 1992. Ch. 3/4.
6. *Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M.* // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. № 1/2. P. 67.
7. *Platé N.A., Yampol'skii Y.P.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Poul D.R., Yampol'skii Y.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. Ch. 4.
8. *Robeson L.M., Burgoyne W.F., Langsam M., Savoca A.C., Tien C.F.* // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 4970.
9. *Nakagawa T., Saito T., Asakawa S., Saito Y.* // Gas Separation Purification. 1988. V. 2. P. 3.
10. *Volkov V.V.* // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 457.
11. *Nakagawa T., Fujisaki S., Nakano H., Higuchi A.* // J. Membr. Sci. 1994. V. 94. № 2. P. 183.
12. *Bondar V.I., Kukharskii Yu.M., Volkov V.V.* // 5th Int. Symp. on Solubility Phenomena. Moscow, 1992. P. 227.
13. *Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. № 1. P. 13.
14. *Higashimura T., Masuda T., Takada K., Matsuya H.* // Pat. 2 135 319 A. UK. 1983.
15. *Tanaka A., Nitta K., Maekawa R., Masuda T., Higashimura T.* // Polym. J. 1992. V. 24. № 11. P. 1173.
16. *Savoca A.C., Surnamer A.D., Tien C.-F.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 23. P. 6211.
17. *Shimomura H., Hakanishi K., Odani H., Kurata M., Masuda T., Higashimura T.* // Kobunshi Ronbunshu. 1986. V. 43. № 11. P. 747.
18. *Asakawa S., Saitoh Y., Waragai K., Nakagawa T.* // Gas Separation Purification. 1989. V. 3. P. 117.
19. *Yampol'skii Yu.P., Shishatskii S.M., Shantorovich V.P., Antipov E.M., Kuzmin N.N., Rykov S.V., Khodjaeva V.L., Platé N.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. № 11. P. 1935.
20. *Nakagawa T.* // Proc. 4th BOC Priestly Conf. Leeds, Royal Soc. Chem. 1986. P. 351.
21. *Tasaka S., Inagaki N., Igawa M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 6. P. 691.
22. *Beckman I.N.* // Polymeric Gas Separation Membranes // Ed. by Poul D.R., Yampol'skii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. Ch. 7.
23. *Toy L.G., Pinnau I., Baker R.W.* // Pat. 5 281 255. USA. 1994.
24. *Ligni C.L., Veen N.C.* // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. P. 391.
25. *Reiss H., Frisch H.L., Lebowitz J.L.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 11. № 2. P. 369.
26. *Reiss H., Frisch H.L., Helfand E., Lebowitz J.L.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 1. P. 119.
27. *Pierotti R.A.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 9. P. 1840.
28. *Pierotti R.A.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 1. P. 281.
29. *Teplyakov V.V.* // Proc. Int. Conf. Euromembrane'95. Bath, 1995. V. 2. P. 259.
30. *Teplyakov V.V.* // Proc. Int. Congr. on Membranes (ICOM'96). Jokohama, 1996. P. 298.
31. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* // Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: Wiley, 1954. P. 1110.
32. *Тепляков В.В., Евсеенко А.Л., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г.* // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.
33. *Morisato A., Pinnau I.* // Proc. Int. Congr. on Membranes (ICOM'96). Jokogama, 1996. P. 346.
34. *Starannikova L.E., Teplyakov V.V.* // IIInd Int. Symp. Progress in Membr. Sci. and Technol. Enschede, 1994. P. 56.
35. *Starannikova L.E., Teplyakov V.V.* // Proc. Int. Congr. on Membranes (ICOM'96). Jokogama, 1996. P. 334.
36. *Teplyakov V.V., Mears P.* // Gas Separation Purification. 1990. V. 4. № 2. P. 65.
37. *Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 6. P. 1263.

Gas Permeability of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: Evaluation of Experimental Data and Calculation Methods

L. E. Starannikova and V. V. Teplyakov

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

The published data on the parameters of gas permeability of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], which has extremely high gas transfer characteristics, were analyzed. In contrast to most glassy polymers, the gas separation properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] markedly depend on the prehistory of the polymer sample (catalytic system used in the synthesis, molecular mass of a polymer, and the conditions of preparation and aging of membranes). New data on the permeability of a number of gases over the temperature range 20–90°C are presented. It was shown that for the polymer studied, the apparent activation energies of permeability for O₂, N₂, CO₂, and CH₄ are negative, whereas, in the case of He, the apparent activation energy is positive. It is suggested for the first time to calculate the solubility and the heats of sorption of gases in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] in terms of the hard sphere theory. In combination with the experimental values of the gas permeability coefficients, this theory allowed us to estimate the parameters of gas transport across this polymer for a number of inorganic gases and C₁–C₄ hydrocarbons.