

УДК 541.64:546.214

ПРОНИЦАЕМОСТЬ АМОРФНЫХ ТЕФЛОНОВ AF ДЛЯ ОЗОНА¹

© 2005 г. Ю. П. Ямпольский, А. М. Поляков, А. Ю. Алентьев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 31.08.2004 г.

Принята в печать 24.03.2005 г.

Впервые измерен коэффициент проницаемости стеклообразных полимеров по отношению к озону. Измерения проведены для аморфных тефлонов AF (DuPont) – сополимеров бис-трифторметил-4,5-дифтор-1,3-диоксола и тетрафторэтилена с содержанием циклического сомономера 87 мол. % (AF2400) и 65 мол. % (AF1600) при 20–60°C и парциальных давлениях озона в смеси $O_3 + O_2$ в пределах 0–5.5 кПа. Показано, что найденные коэффициенты проницаемости не зависят от содержания озона в смеси, толщины пленки полимера (5–15 мкм) и при 20°C составляют 2160 Баррер для AF2400 и 525 Баррер для AF1600. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости качественно различны для разных сополимеров. Для AF2400 проницаемость снижается с увеличением температуры (отрицательная кажущаяся энергия активации проницаемости –9.3 кДж/моль), тогда как для AF1600 наблюдается нормальное поведение – коэффициенты проницаемости возрастают с температурой (энергия активации проницаемости 6.4–7.0 кДж/моль для пленок разной толщины). Такое различие объясняется аномально низкой энергией активации диффузии в AF2400, имеющем высокий свободный объем.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы озонирования все активнее используются для решения экологических задач (очистка сточных вод, дезинфекция питьевой воды), в электронной промышленности, в медицине. Их широкое внедрение сдерживается, однако, большим расходом энергии при генерировании озона в разряде и потерями озона при его введении в обрабатываемые жидкые фазы, связанными с низкой растворимостью озона в воде.

Эффективным подходом к решению указанной проблемы является использование мембранных контакторов [1]. Хорошо известен мембранный метод, так называемая пертракция, в котором газ вводится в жидкую фазу, диффундируя через стенки пористой или непористой мембраны, разделяющей указанные фазы. Доставка озона в жидкую фазу осуществляется при этом путем диффузии индивидуальных молекул с их последующим растворением в жидкой фазе без образования пузырька, в результате чего скорость массо-

переноса возрастает. Однако к мембранам, которые могут быть использованы в подобных контакторах, предъявляется ряд требований. Они должны быть достаточно проницаемы и при этом весьма химически стабильны при контакте с озоном. В частности, такой высокопроницаемый полимер, как ПДМС, не обнаруживает достаточной химической стабильности в условиях пертракции озона [2]. Проницаемость полисульфона заметно меняется уже через 1 ч контактирования с озоном [3]. Для преодоления этой трудности было предложено применять фторсодержащие полимеры [4, 5].

Для решения многочисленных проблем, возникающих при пертракции озона через мембранны, могут быть использованы непористые высокопроницаемые мембранны на основе аморфных тефлонов AF. Эти аморфные перфторированые полимеры отличаются высокой газопроницаемостью [6, 7], обусловленной большим свободным объемом [8], и в силу отсутствия способных к окислению связей C–H весьма стабильны при контакте с озоном [9]. Они также имеют хорошие пленкообразующие свойства, что позволяет фор-

¹ Работа была поддержана программой Международного научно-технического центра (МНТЦ), проект 2141.

E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).

Таблица 1. Свойства аморфных тефлонов AF (DuPont Co)

Полимер	Содержание циклического сомономера, мол. %	$M_w \times 10^{-5}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	Доля свободного объема, %	$P(\text{O}_2), \text{Баррер}^*$
AF2400	87	3	240	1.75	33.4	1140
AF1600	65	1	160	1.82	30.0	170

* 1 Баррер = $10^{-10} \text{ н}\cdot\text{см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с см рт. ст.}$

мовать из них мембранные, в том числе в форме полых волокон.

Расчет мембранных контакторов для озонирования невозможен без знания их коэффициентов проницаемости для озона. Между тем в литературе почти отсутствуют данные о коэффициентах проницаемости полимеров для озона (единственный пример – проницаемость ПДМС для озона, измеренная в работе [10]). В связи с этим нами было предпринято первое экспериментальное определение коэффициентов проницаемости для озона, причем в качестве исследуемых полимеров были использованы аморфные тефлоны AF2400 и AF1600.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Некоторые свойства тефлонов AF представлены в табл. 1. Пленки сополимеров отливали из раствора в перфторированном растворителе PF 5060 (3M Co). Пленки толщиной 5–20 мкм после испарения растворителя доводили до постоянной массы в вакуумном шкафу при комнатной температуре.

Проницаемость полимеров для озона измеряли на специально изготовленной установке, схема которой показана на рис. 1. Кислород из баллона 1 поступал в генератор озона ПВ-3 (2). Смесь $\text{O}_2 + \text{O}_3$, образующаяся там, направлялась в терmostатируемую ячейку, изготовленную из нержавеющей стали, и проходила над мембраной. Концентрацию озона до мембранные определяли с помощью анализатора Медозон 25/5 (4), а поток смеси – пенным расходомером (5). Затем эта газовая смесь поступала в скруббер, где проходила нейтрализация озона под действием водопроводной воды. Приемную часть ячейки промывали другим потоком кислорода. Концентрацию прошедшего через мембранные озона измеряли анализатором Циклон 5.41 (4), рассчитанным на более низкую концентрацию озона в газе. После измерения расхода этот поток также направляли в нейтрализатор озона. Установка была смонтирована с использованием кранов и коммуникаций, стабильных при контакте с озоном (производство фирмы “Berghof/Jensen”, США).

Коэффициент проницаемости в стационарном режиме вычисляли по формуле

$$P(\text{O}_3) = vc\delta/F\Delta p, \quad (1)$$

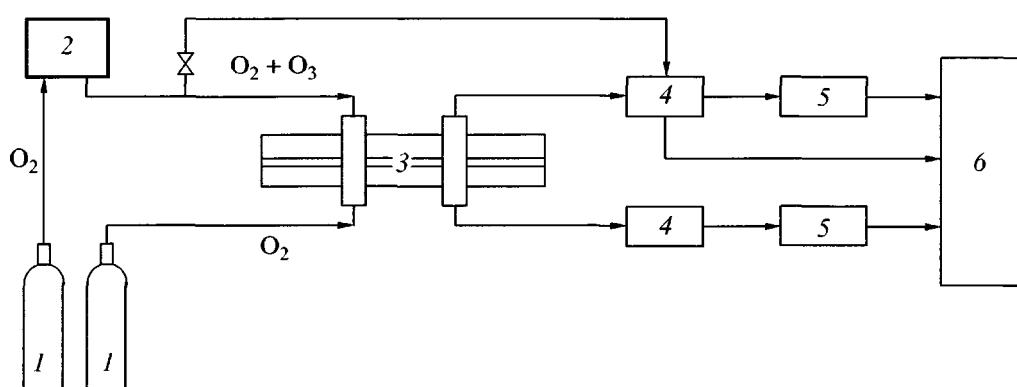


Рис. 1. Схема установки для измерения проницаемости озона: 1 – баллоны с кислородом, 2 – генератор озона, 3 – мембранные ячейка, 4 – анализаторы озона, 5 – пенный расходомер, 6 – камера для уничтожения озона.

Таблица 2. Транспортные параметры аморфных тефлонов AF при 20°C

Полимер	Метод определения	$D \times 10^6$, $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	S , $\text{n}\cdot\text{см}^3 \text{см}^{-3} \text{атм}^{-1}$	P , Баррер
AF2400	Корреляционный анализ	4.1–5.0	3.8	2050–2500
	Эксперимент	—	—	2160
AF1600	Корреляционный анализ	0.6–1.2	2.3	180–360
	Эксперимент	—	—	525

где v – скорость потока смеси $O_2 + O_3$ после мембраны, c – концентрация озона в этой смеси, δ – толщина мембраны, F – площадь ее поверхности и Δp – перепад парциального давления озона на мемbrane.

Эксперименты проводили при 20–60°C, атмосферном давлении в ячейке и концентрации озона до мембраны $[O_3]_f$ в пределах 10–100 мг/л (0.005–0.05 $\text{n}\cdot\text{см}^3/\text{см}^3$). При этом концентрация озона в проникшей через мембрану смеси (пермеате) составляла 0.15–2.0 мг/л. Варьируя поток после мембраны, получали различные концентрации озона в газе, тогда как расход газа над мембраной составлял 4–12 $\text{см}^3/\text{с}$. При этом для концентраций озона в сырьевом потоке $[O_3]_f$ и в пермеате $[O_3]_p$ всегда выполнялось неравенство $[O_3]_p \ll [O_3]_f$, а отношение этих концентраций составляло 1.5–2.0%. Таким образом, во всех опытах реализовалась примерно одинаковая движущая сила процесса диффузии. Предварительные испытания показали, что измеренные для тех же пленок коэффициенты проницаемости для простых газов (O_2, N_2, CO_2) близки к значениям, найденным для указанных полимеров ранее [7]. Это означает, что полученные пленки были бездефектными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительная оценка

Чтобы рассчитать ожидаемые потоки озона, необходимые скорость потока v и толщину пленок δ , была проведена оценка коэффициентов проницаемости аморфных тефлонов по озону. Она основана на использовании уравнения

$$P = DS, \quad (2)$$

где D и S – коэффициенты диффузии и растворимости соответственно, которые могут быть найдены с помощью различных корреляций и изме-

ренных ранее в аморфных тефлонах параметров для других газов. Так, для коэффициентов диффузии часто используется корреляция [11]

$$\lg D = a + b(d^2) \quad (3)$$

(d – кинетическое сечение для диффундирующих газов). Ее использование, однако, затруднительно, так как отсутствуют достоверные значения d для озона. Другая популярная в последние годы корреляция [12, 13] связывает коэффициенты диффузии с критическим объемом V_{cr} пенетрантов. Значение V_{cr} табулировано для озона [14], однако, связь $\lg D$ и V_{cr} нелинейна и имеет место относительно большой разброс. Ситуация с коэффициентами растворимости более благоприятная. Было показано (см., например, работу [13]), что для широкого диапазона сорбатов и температур выполняется зависимость

$$\lg S = M + N(T_{cr}/T)^2 \quad (4)$$

Здесь T_{cr} – критическая температура газа, T – температура эксперимента. Для оценок коэффициентов проницаемости для озона были взяты экспериментальные значения D и S , опубликованные ранее для рассматриваемых полимеров [7, 12, 13]. В уравнении (3) мы использовали ван-дер-ваальсовы размеры молекул газов [15], так как в других шкалах d значения для озона отсутствуют. В частности, для озона в расчетах принято значение $d^2 = 11.5 \text{ \AA}^2$. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости озона в сополимерах AF представлены в табл. 2. Для сополимера AF2400 две разные оценки коэффициента диффузии удовлетворительно согласуются. Для AF1600 различия в оцененных значениях D существенно больше, соответственно более широк диапазон ожидаемых величин P .

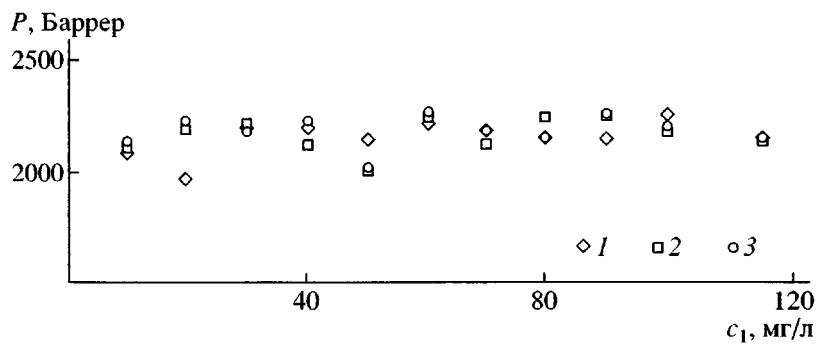


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости AF2400 для озона от концентрации озона в исходной разделяемой смеси. Толщина пленки 5 (1), 10 (2) и 15 мкм (3).

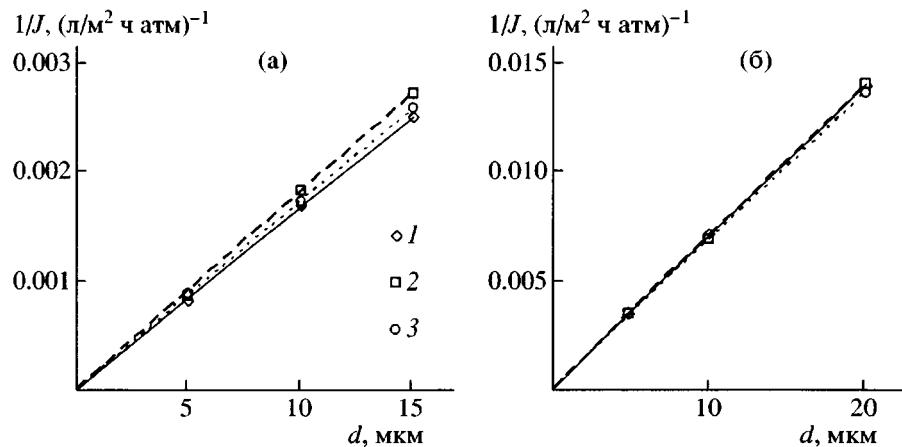


Рис. 3. Зависимость проницаемости AF2400 (а) и AF1600 (б) для озона от толщины пленки. Концентрация озона в разделяемой смеси 100 (1), 50 (2) и 10 мг/л (3).

Проницаемость AF2400

На рис. 2 представлены коэффициенты проницаемости сополимера AF2400 при различном парциальном давлении озона. Видно, что для пленок разной толщины в пределах экспериментального разброса значения $P(O_3)$ не зависят от концентрации озона в исходной смеси. Величины $P(O_3)$ согласуются со сделанной выше оценкой по корреляциям для коэффициентов диффузии и растворимости. Следует отметить, что измеренные коэффициенты проницаемости для системы озон–AF2400 следует рассматривать как весьма высокие, позволяющие ожидать высоких скоростей массопереноса озона в мембранах на основе этого полимера.

Рисунок 3 показывает, что проницаемость пленок AF2400 для озона обратно пропорциональна толщине пленок. Это означает, что коэффициент проницаемости, рассчитываемый по

формуле (1), не меняется при изменении толщины пленки, а полученные данные могут быть использованы для оценки потоков озона через мембранны.

Неожиданный результат был получен при изучении температурной зависимости проницаемости. Как видно из рис. 4а, коэффициент проницаемости этого материала для озона увеличивается

Таблица 3. Энергии активации проницаемости для озона аморфных тефлонов AF2400 и AF1600

Полимер	$[O_3]$, н·см ³ /см ³	E_a , кДж/моль
AF2400	0.047	-9.18
	0.023	-9.43
	0.005	-9.26
AF1600	0.047	6.37
	0.023	7.00
	0.005	6.61

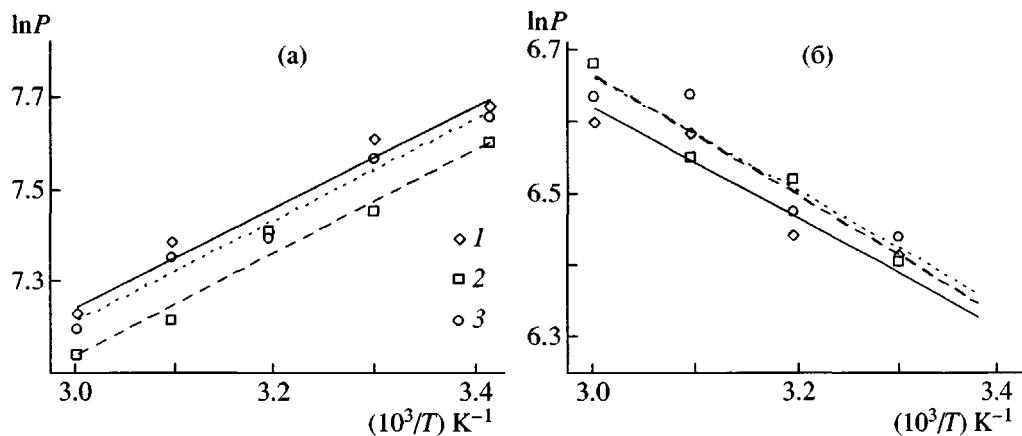


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента проницаемости в AF2400 (а) и AF1600 (б) для озона при концентрации озона в разделяемой смеси 100 (1), 50 (2) и 10 мг/л (3).

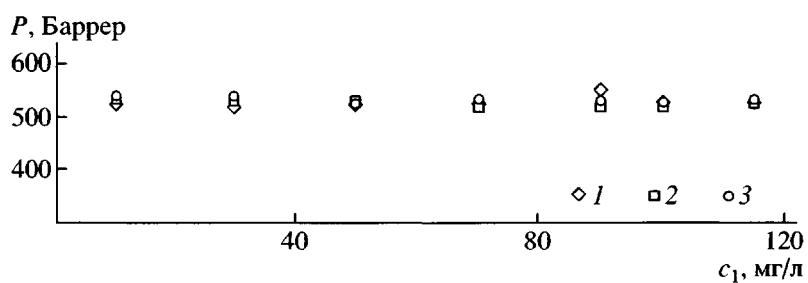


Рис. 5. Зависимость коэффициента проницаемости AF1600 для озона от концентрации озона в исходной разделяемой смеси. Толщина пленки 5 (1), 10 (2) и 20 мкм (3).

при снижении температуры. Такая закономерность наблюдается при различной концентрации озона в исходной озONO-кислородной смеси. Найденные величины кажущейся отрицательной энергии активации, приведенные в табл. 3, очень слабо зависят от концентрации озона в сырьевом потоке. Мы обсудим это необычное поведение аморфного тефлона AF2400 ниже.

Среднее значение коэффициента проницаемости AF2400 для озона при 20°C приведено в табл. 2. Оно хорошо совпадает с результатами оценки $P(O_3)$ для этого полимера.

Проницаемость AF1600

Аналогичные данные были получены для сополимера AF1600. Из рис. 5 следует, что и для этого сополимера найденные коэффициенты проницаемости для озона не зависят от его концентрации в сырьевом потоке. Рисунок 3б свидетельствует о том, что коэффициенты проницаемости не зависят от толщины мембранны. Среднее

значение коэффициента проницаемости AF1600 для озона при 20°C приведено в табл. 2. В данном случае результаты оценки и эксперимента различаются более заметно.

Существенные отличия от рассмотренных выше данных были получены для температурной зависимости коэффициента проницаемости AF1600 для озона. Из рис. 4б следует, что для этого полимера наблюдается нормальная аррениусовская зависимость, т.е. коэффициент проницаемости увеличивается с ростом температуры. Найденные значения энергий активации проницаемости приведены в табл. 3.

С учетом формулы (2), и аррениусовской зависимости для коэффициента диффузии

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (5)$$

и вант-гоффовской зависимости для коэффициента растворимости

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (6)$$

энергия активации проницаемости E_p в выражении

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (7)$$

может быть представлена как сумма

$$E_p = E_D + \Delta H_s, \quad (8)$$

причем $E_D > 0$ и $\Delta H_s < 0$. Для большинства полимеров энергия активации диффузии по абсолютной величине превышает ΔH_s , поэтому наблюдаемые значения E_p положительны.

Известны, однако, исключения из этого правила. Отрицательные энергии активации проницаемости могут наблюдаться в двух случаях.

1. Пенетранты с очень большой (резко отрицательной) величиной теплоты сорбции ΔH_s . Такое поведение преимущественно относится к крупным органическим молекулам (например, пластификаторам). Для газов это не характерно, за исключением, быть может, CO_2 .

2. Полимеры с необычно большим свободным объемом, в которых резко уменьшается энергия активации диффузии.

Так, полиглицидилсилилпропин (ПГСП), полимер, отличающийся рекордно высокой газопроницаемостью и долей свободного объема около 30%, обнаруживает отрицательные энергии активации проницаемости [16, 17], которые были объяснены низкими энергетическими барьерами диффузии (малыми значениями E_D). Аморфный тефлон AF2400 имеет ряд структурных особенностей, сближающих его с ПГСП. Методами аннигиляции позитронов, обращенной газовой хроматографии и ЯМР ^{129}Xe показано [7, 18, 19], что в данном полимере присутствуют необычно крупные элементы свободного объема (диаметр до 1.5 нм). Этот вывод подтвержден методом компьютерного моделирования [8]. В то же время в AF1600 размер элементов свободного объема значительно меньше и приближается к значениям, характерным для обычных стеклообразных полимеров.

Приведенные соображения позволяют предположить, что отмеченное для AF2400 снижение коэффициента проницаемости для озона с ростом температуры и отрицательные энергии активации обусловлены преобладающим влиянием

теплоты сорбции, т.е. снижением движущей силы процесса при более высоких температурах.

В заключение следует отметить, что, несмотря на качественно различный характер температурных зависимостей коэффициентов проницаемости для озона в рассмотренных сополимерах AF, значения энергии активации E_p невелики, так что во всем потенциально возможном интервале рабочих температур мембранных аппаратов 0–80°C скорость транспорта озона будет изменяться не более чем в 1.5–2 раза.

Таким образом, впервые экспериментально определены коэффициенты проницаемости для озона для двух стеклообразных аморфных тефлонов AF. Существенно более высокий коэффициент проницаемости, найденный для AF2400, заставляет отдать предпочтение этому сополимеру, как материалу пертракционных мембран для введения озона в водную фазу. Полученное значение $P(\text{O}_3)$ может быть использовано при расчете мембранных контакторов. С учетом обнаруженных отрицательных кажущихся энергий активации проницаемости, процесс пертракции желательно проводить при более низких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shin W.T., Mirmoran A., Yiacoimi S., Tsouris C. // Sep. Purif. Technol. 1999. V. 15. P. 271.
- Shanbag P.V., Guha A.K., Sirkar K.K. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 11. P. 4388.
- Choi S.-H., Lee M.-K., Oh S.-J., Koo J.-K. // J. Membr. Sci. 2003. V. 221. № 1. P. 37.
- Mori Y., Nakatani K., Mizuno K., Takahashi K. // Kemicaru Enjiniyaringu. 2000. V. 45. № 8. P. 581.
- Meerhoff D.E., Englehardt J.D. // Sep. Sci. Technol. 2000. V. 35. № 13. P. 2019.
- Nemser S.M., Roman I.C. Pat. 5,051,114 USA, 1991.
- Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Plate N.A. // J. Membr. Sci. 1997. V. 126. № 1. P. 123.
- Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lerbret A., Heuchel M., Yampolskii Yu. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 22. P. 8528.
- Nemser S.M. 16 Ann. Membrane Technol / Separation Planning Conf., USA, 1998.
- Shanbhag P.V., Sirkar K.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. P. 1263.

11. Теляков В.В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 22. № 6. С. 693.
12. Merkel T.C., Bondar V., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 25. P. 8427.
13. Alentiev A.Yu., Shantarovich V.P., Merkel T.C., Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 25. P. 9513.
14. Рид Р., Шеревуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
15. Ronova I.A., Rozhkov E.M., Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 6. P. 425.
16. Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T. // Polymer. 1988. V. 29. № 11. P. 2041.
17. Старанникова Л.Э., Теляков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1690.
18. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.
19. Golemme G., Nagy J.B., Fonseca A., Algieri C., Yampolskii Yu. // Polymer. 2003. V. 44. № 17. P. 5039.

Permeability of Amorphous AF Teflons to Ozone

Yu. P. Yampol'skii, A. M. Polyakov, and A. Yu. Alent'ev

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The permeability of glassy polymers to ozone was measured for the first time. The measurements were made on amorphous AF Teflons (DuPont), the copolymers of *bis*(trifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole) and tetrafluoroethylene with a cyclic comonomer content of 87 (AF2400) and 65 (AF1600) mol %, at 20–60°C and an ozone partial pressure of 0–5.5 kPa in an ozone–oxygen mixture. It was shown that the obtained permeability coefficients depended neither on the amount of ozone in the mixture nor on the polymer film thickness a (5–15 μm) and were equal to 2160 and 525 Barrer (at 20°C) for Teflon AF2400 and AF1600, respectively. The temperature dependences of permeability coefficients are qualitatively different for individual copolymers. The permeability of Teflon AF2400 decreased with increasing temperature (the apparent activation energy of permeability is negative, –9.3 kJ/mol), whereas normal behavior was observed for Teflon AF1600, i.e., the permeability coefficient grew with temperature (activation energy of permeability is 6.4–7.0 kJ/mol for films of various thickness). This difference is due to an abnormally low activation energy of diffusion in AF2400, which has a high free volume.