

УДК 66.071.6+533.15

Полимерные газоразделительные мембраны с «инвертированной» селективностью

В. В. Тепляков

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ ТЕПЛЯКОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физикохимии мембранных процессов Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: мембранные материалы и процессы разделения газов и паров, пассивные и активные мембранные системы, мембранный катализ.

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 29, ИНХС РАН, тел. (095)955-43-46, E-mail tepl@ips.ac.ru

Введение

Мембранные технологии разделения и очистки газов разработаны и применяются, например, для разделения компонентов воздуха (получение технического азота или обогащения кислородом) и выделения водорода в процессах дегидрирования, выделения CO₂ из природного газа [1, 2]. В этих процессах традиционно используют мембраны из стеклообразных полимеров с доминирующей проницаемостью «малых» молекул газов. В свое время существовал ряд других промышленных газовых и парогазовых смесей, для которых были актуальны мембранные способы разделения. Это различные смеси паров органических соединений с воздухом, сбросовые смеси нефтехимии и нефтепереработки. В частности, мембранное выделение паров органических веществ из газовых потоков перспективно с энергетической и экологической позиций.

Особое внимание было уделено мембранам для извлечения радиоактивных инертных газов (⁸⁵Kr и ¹³³Xe) из газовых сред АЭС [3–5]. В этих процессах необходимы мембраны с предпочтительным проникновением компонентов с малым содержанием (пары органических веществ или радиоактивные газы) и относительно высокой молекулярной (атомной) массой. Мембраны из традиционных стеклообразных полимеров с малым свободным объемом, таких, например, как широко используемые ацетат целлюлозы и полисульфон, не подходят, поскольку они более селективны для «малых» молекул. Это означает, что основной объем газа должен пройти через мембрану, для чего потребуется большая площадь мембраны (большие затраты энергии). В большинстве случаев газовые смеси находятся под высоким давлением, обогащенный поток будет иметь низкое давление, и потребуется энергоемкий процесс рекомпрессии. Кроме того, все реальные смеси нефтехимической промышленности содержат углеводороды алифатического и ароматического рядов, поэтому особая роль придается устойчивости мембран к этим соединениям.

Мембраны для разделения радиоактивных газов должны быть устойчивы к различным видам ионизирующего излучения. Все это в комплексе требует применения мембран, обладающих «инвертированной» селективностью, т.е. лучше пропускающих относительно большие молекулы. К таким мембранам можно отнести мембраны на основе полимеров с низкими температурами стеклования, например полиалкилси-

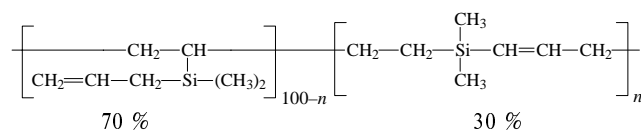
локсанов. Мембраны из полидиметилсилоксана (ПДМС) различных марок, селективные по отношению к органическим парам, используют для отделения паров некоторых органических веществ (преимущественно ароматической природы) от воздуха [6–9]: в мире работают более 50 установок подобного типа [6].

К мембранообразующим полимерам с «инвертированной» селективностью можно отнести помимо полиалкилсилоксанов и сополимеров на их основе [10, 11] такие высокоэластичные поликремнийуглеводороды, как полидиметилсилметилены и его полимергомологи [12] и поливинилаллилдиалкилсиланы [13, 14]. Особое место занимают стеклообразные полимеры с высоким свободным объемом — политриметилсиллилпропин (ПТМСП) и его германий- и углеродсодержащие аналоги [15–17]. Для успешного использования рассматриваемых мембранных методов разделения необходимы мембраны, сочетающие хорошее пленкообразование, высокие параметры разделения и устойчивость к воздействию разделяемых смесей. Устойчивость мембран достигается, как правило, сшивкой материала мембраны после ее приготовления (высокоэластичные полимеры) или регулированием микроструктуры полимера (ПТМСП и его аналоги), что потенциально может привести к ухудшению «инвертированной» селективности мембраны.

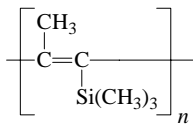
В предлагаемой статье рассмотрены основные особенности указанных мембран и природа «инвертированной» селективности газоразделения, представлены данные о полимерах для выделения радиоактивных газов и низших углеводородов.

Объекты и методы исследования

В работе проанализированы данные по газопроницаемым материалам и мембранам на основе коммерчески доступных силоксан-арилатных сополимеров (СИЛАР 46/54, производство ОАО «Владипор»), а также поливинилаллилдиметилсилана (ПВАДМС) **1** и поли(1-триметилсиллил-1-пропина) (ПТМСП) **2**, разработанных в ИНХС РАН.



1



2

Синтез ПВАДМС и ПТМСП, основные физико-химические свойства, методы получения мембран и их параметры газопроницаемости подробно описаны в работах [13–19]. ПВАДМС имеет пониженную температуру стеклования $T_{ст} = -30\text{ }^\circ\text{C}$ и способен к термосшивке (120–150 $^\circ\text{C}$, 160–230 мин) по двойным связям в аллильной группе и основной макроцепи [19].

Сшитый поливинилаллилдиметилсилан образует эластичные и прочные пленки, не растворимые в органических веществах. Механические свойства поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и ПВАДМС представлены в табл. 1, а результаты, характеризующие устойчивость сшитых мембран из этих полимеров к различным органическим веществам, — в табл. 2. В этой же таблице приведены данные об устойчивости других мембранных материалов в аналогичных условиях.

Таблица 1

Физико-механические свойства мембранных материалов

| Полимер | Прочность на разрыве, 5мм/мин, 25 $^\circ\text{C}$, кг/см ² | Удлинение при разрыве, 5 мм/мин, 25 $^\circ\text{C}$, % |
|-----------------|---|--|
| ПВТМС | 250 | 3 |
| ПВАДМС (сшитый) | 150 | 80 |

ПТМСП, сохраняя двойные связи в основной макроцепи, способен к образованию *цис*- и *транс*-микроструктур, обеспечивающих различную плотность упаковки макромолекул [16], которая в свою очередь регулирует устойчивость полимера к воздействию органических веществ (табл. 3). Из табл. 3 видно, что увеличение содержания *цис*-фрагментов в макроцепи обеспечивает, по-видимому, более плотную упаковку макромолекул с образованием физической сетки, и полимер не растворяется в линейных углеводородах $\text{C}_5\text{—C}_7$.

Измерение параметров газопроницаемости проводили дифференциальным методом с газохроматогра-

Допустимое содержание углеводородов в газовой смеси, при котором возможна эксплуатация мембраны без разрушения, % от давления насыщенных паров [13]

| Полимеры | Пентан | Гексан | Бензол | Толуол | Хлороформ |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| ПВАДМС (сшитый) | 0–100 | 0–100 | 0–100 | 0–100 | 0–100 |
| ПВТМС | 0–30 | 0–30 | 0–30 | 0–30 | 0–30 |
| Полисульфон | 0–80 | 0–80 | 0–80 | 0–80 | 0–10 |
| Ацетатцеллюлоза | 0–10 | 0–10 | 0–10 | 0–10 | 0–10 |

Таблица 2

фическим анализом. Установка была снабжена двумя детекторами по теплопроводности для отдельной регистрации кинетики проницаемости и стационарных потоков чистых газов или их смесей с последующей компьютерной обработкой. Установка обладает высокой чувствительностью, позволяет проводить эксперименты в широком диапазоне температур (0–120 $^\circ\text{C}$) и давлений газов (1–5 атм).

Коэффициенты диффузии рассчитывали из экспериментальных дифференциальных кривых проницаемости по полной форме кривой с использованием метода линеаризации и линейного метода наименьших квадратов [20]. Коэффициенты проницаемости P определяли после достижения стационарного состояния проницаемости из данных газохроматографического анализа по формуле:

$$P = \frac{Q_\infty H}{A \Delta p} = \frac{C v_{яч} H}{A \Delta p} \quad (1)$$

где Q_∞ — поток газовой смеси (газ-носитель + пенетрант), выходящей из приемника при стационарной диффузии, см³/сек; H — толщина мембраны, см; A — рабочая площадь мембраны, см²; Δp — перепад парциального давления исследуемого газа по обе стороны мембраны, см рт. ст.; C — концентрация пенетранта в газовой смеси, выходящей из приемника при стационарной диффузии, объемн. доли; $v_{яч}$ — скорость газовой смеси, выходящей из приемника при стационарной диффузии, см³/сек.

Температурные параметры проницаемости (E_P , E_D и ΔH) рассчитывали по формулам:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right) \quad (2)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (3)$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

Таблица 3

Растворимость ПТМСП в органических растворителях [16] в зависимости от содержания *цис*-структуры

| Содержание <i>цис</i> -фрагментов в ПТМСП, % | Пентан | Гексан | Гептан | Октан | Циклогексан | Бензол | Толуол | CCl_4 | ТГФ |
|--|--------|--------|--------|-------|-------------|--------|--------|----------------|-----|
| 30 | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 40 | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 65 | – | – | – | + | + | + | + | + | + |
| 70 | – | – | – | + | + | + | + | + | + |

где $E_p = E_D + \Delta H$; E_D — энергия активации диффузии; ΔH — теплота растворения в процессе сорбции газа; $P = DS$; D — коэффициент диффузии; S — коэффициент растворимости газа.

Фактор разделения α , характеризующий селективность мембраны, оценивали из отношения коэффициентов проницаемости выбранной пары газов [8]:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} = \alpha_D \alpha_S \quad (5)$$

где P_A, P_B — коэффициенты проницаемости мембраны по газу A или B соответственно; D_A, D_B — коэффициенты диффузии по газу A или B соответственно; S_A, S_B — коэффициенты растворимости по газу A или B соответственно; α_D, α_S — идеальные факторы разделения (селективность) диффузии и растворимости соответственно.

Предложенная методика ориентирована на анализ газопроницаемости широкого спектра полимерных материалов, необходимых для разработки новых полимеров для газоразделительных мембран.

Для измерения газопроницаемости несшитых полимеров, а также в процессе сшивки, была разработана специальная методика [19]: вязкий раствор преполимера (несшитого полимера) заливали в металлическое кольцо с дном из металлокерамики (размер пор 0,1 мкм), раскручивали на ультрацентрифуге, помещали в диффузионную ячейку и, не вынимая образца, проводили измерения газопроницаемости с периодической термообработкой. Сшитый полимер образовывался за счет нагрева на воздухе при температурах 120–160 °С при различной продолжительности нагрева (от 15 мин до 6 ч). Металлокерамическая подложка не смачивается (органофобная), поэтому преполимер не затекает в поры.

Измерение диффузии радиоактивного криптона ^{85}Kr через полимерные пленки проводили на установке, описанной в работе [5]. Обработку образцов мембран ионизирующим излучением (γ -облучение источником ^{60}Co и экспонирование в среде ^{85}Kr) проводили в Радиовом институте им. Хлопина.

Влияние дозы облучения на параметры селективного газопереноса в мембранах на основе силоксан-содержащих сополимеров

Как видно из табл. 4 и табл. 5, мембраны из силара существенно не изменяют параметров газопроницаемости при облучении вплоть до дозы 100 Мрад. Механические свойства при этом остаются удовлетворительными. Селективность проницаемости по всем исследованным газам сохраняется.

Повышенную проницаемость имеют Кг и Хе по сравнению с компонентами воздуха. Коэффициенты диффузии стабильного и радиоактивного криптона в изученных полимерах совпадают (табл. 6). Это означает, что на

диффузионную миграцию изотопов криптона не влияет его состояние (стабильный или радиоактивный).

В таблицах 6 и 7 приведены параметры газопроницаемости для силара (высокоэластичная полимерная матрица) и поливинилтриметилсилана (ПВТМС) — одного из высокопроницаемых полимерных стекол. Из приведенных данных видно, что селективность по растворимости газов α_S [см. уравнение (5)] практически не зависит от физического состояния полимерной матрицы, а селективность диффузии α_D зависит суще-

Таблица 4

Проницаемость Q_∞ асимметричных мембран из силара 46/54, облученных различными дозами, при 25 °С

| Доза, Мрад | Вид облучения | $Q_\infty \cdot 10^5, \text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см рт.ст.})$ | | | | | |
|------------|------------------|--|-----|------|------|----------------|----------------|
| | | He | Ar | Kr | Xe | O ₂ | N ₂ |
| 0 | γ | 7,3 | 8,4 | 14,3 | 25,0 | 9,1 | 4,7 |
| 20 | γ | 7,1 | 8,5 | 14,3 | 25,6 | 8,9 | 4,5 |
| 40 | γ | 7,0 | 8,7 | 14,0 | 24,5 | 8,6 | 4,5 |
| 60 | γ | 4,8 | 5,6 | 9,3 | 16,8 | 5,8 | 3,0 |
| 100 | γ | 5,8 | 6,7 | 10,4 | 16,5 | 7,1 | 3,5 |
| 14 | ^{85}Kr | 8,1 | 9,3 | 14,8 | 24,3 | 9,5 | 5,0 |

Таблица 5

Факторы селективности α асимметричных мембран из силара 46/54, облученных различными дозами, при 25 °С

| Доза, Мрад | Вид облучения | Фактор селективности α | | | | | |
|------------|------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|--------------------------------|
| | | Kr/N ₂ | Kr/O ₂ | Xe/N ₂ | Xe/O ₂ | Xe/Kr | O ₂ /N ₂ |
| 0 | | 3,1 | 1,6 | 5,3 | 2,7 | 1,7 | 1,9 |
| 20 | γ | 3,1 | 1,6 | 5,6 | 2,9 | 1,8 | 2,0 |
| 40 | γ | 3,1 | 1,6 | 5,5 | 2,9 | 1,8 | 1,9 |
| 60 | γ | 3,1 | 1,6 | 5,5 | 2,9 | 1,8 | 1,9 |
| 100 | γ | 3,0 | 1,5 | 4,7 | 2,3 | 1,6 | 2,0 |
| 14 | ^{85}Kr | 3,0 | 1,6 | 4,9 | 2,6 | 1,6 | 1,9 |

Таблица 6

Параметры газопроницаемости силара 46/54 при $T_{\text{ст}} = -110$ °С для силоксановой фазы

| Газы | P , баррер* | $D \cdot 10^7$, см ² /сек | $S \cdot 10^3$, см ³ (STP)/[см ³ (полимер) · см рт.ст.] |
|------------------|---------------|---------------------------------------|--|
| He | 280 | — | |
| Ar | 330 | 82,0 | 4,1 |
| Kr | 560 | 44,0 | 13,3 |
| ^{85}Kr | | 43,0 | |
| Xe | 950 | 20,0 | 45,0 |
| O ₂ | 350 | 98,0 | 3,3 |
| N ₂ | 175 | 70,0 | 1,7 |

* 1 баррер = 10^{-10} см³(STP) · см/(см² · см рт.ст.)

Таблица 7

Параметры газопроницаемости ПВТМС при $T_{\text{ст}} = +170$ °С

| Газы | P , баррер | $D \cdot 10^7$, см ² /сек | $S \cdot 10^3$, см ³ (STP)/[см ³ (полимер) · см рт.ст.] |
|----------------|--------------|---------------------------------------|--|
| He | 200 | — | |
| Ar | 33 | 4,8 | 6,9 |
| Kr | 30 | 1,4 | 21,4 |
| Xe | 17 | 0,27 | 63,0 |
| O ₂ | 40 | 7,6 | 5,8 |
| N ₂ | 10 | 3,6 | 3,0 |

ственно: в высокоэластичных полимерах уменьшение величин D в ряду $D_{O_2} > D_{Ar} > D_{N_2} > D_{Kr} > D_{Xe}$ заметно слабее (2–5 раз), чем в полимерных стеклах (до ~1,5 десятичных порядка). Это различие еще более заметно для полимеров ряда полисульфона, полиимидов [21] и др. Объяснение этому достаточно простое: учитывая, что $P = DS$, диффузионная миграция молекул в стеклообразных полимерах затруднена, и кинетическая составляющая проницаемости преобладает при сравнении диффузии «малых» и «больших» молекул.

В каучукоподобных полимерах решающей становится роль термодинамической компоненты — растворимости газов в полимере. К сожалению, так сложилось, что в литературе приводятся экспериментальные данные по проницаемости в основном постоянных газов, и очень редко приводятся результаты систематического исследования переноса таких диффузантов как криптон, ксенон, радон, C_3 – C_5 углеводороды, когда и возникает «инвертированная» (обратная) селективность разделения. Из приведенных данных видно, что, несмотря на невысокие селективности, в принципе, можно осуществить мембранное выделение радиоактивных благородных газов из воздушных сред.

Влияние степени сшивки ПВАДМС на параметры селективного газопереноса

Закономерности проницаемости газов и C_1 – C_4 -углеводородов в полимерах можно подразделить на два основных типа: для стеклообразных полимеров характерна повышенная проницаемость постоянных газов по сравнению с проницаемостью углеводородами; в высокоэластичных полимерах — обратная тенденция.

Ранее было показано [19], что молекулярная масса исходного полимера не влияет на свойства сшитого полимера. Возможность регулирования сшивки ПВАДМС за счет времени и температуры нагрева позволила изучить влияние степени сшивки на основные параметры (проницаемость, диффузия и растворимость) селективного переноса газов и C_1 – C_4 -углеводородов. Некоторые результаты приведены в табл. 8. Как видно из табл. 8, сшивка приводит к уменьшению коэффициентов для C_2 – C_4 -углеводородов в 10–20 раз. Вероятно, основной вклад в эту тенденцию вносят коэффициенты диффузии, что вполне логично: сшивка увеличивает диффузионное сопротивление полимерной матрицы, и этот эффект наиболее сильно проявляется для больших по размерам C_2 – C_4 молекул.

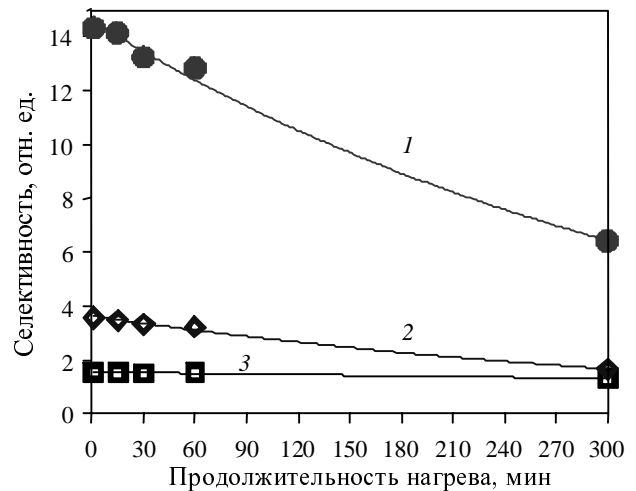


Рис. 1. Зависимость селективности разделения газов от продолжительности нагрева ВАДМС при 120 °С:

Из табл. 8 видно, что, например, для пары C_4H_{10}/C_2H_6 характерны соотношения $S_{(C_4H_{10})} > S_{(C_2H_6)}$, а коэффициенты диффузии проявляют обратную тенденцию $D_{(C_4H_{10})} < D_{(C_2H_6)}$. Увеличение степени сшивки ПВАДМС сохраняет первое соотношение и приводит к преимущественному уменьшению величин $D_{(C_4H_{10})}$, что, в свою очередь, уменьшает общую селективность разделения указанной пары (в табл. 8 и на рис. 1 показано также для пары C_4H_{10}/CH_4), сохраняя преимущественную проницаемость по бутану (рис. 1). Таким образом, сшитые мембраны из ПВАДМС могут быть использованы для выделения низших углеводородов из различных газовых потоков.

Стеклообразные полимеры с большим свободным объемом для выделения паров органических веществ из газовых смесей

В противоположность обычным стеклообразным полимерам, ПТМСП — стеклообразный полимер с большим свободным объемом, для него характерна предпочтительная проницаемость конденсируемых органических паров по сравнению с проницаемостью постоянными газами [18]. Такие же свойства характерны и для его германий- и углеродсодержащих аналогов [16]. Необычные свойства полимерного стекла ПТМСП исследуют уже более десятка лет и данные периодически суммируют в достаточно больших обзорных

Таблица 8

Газопроницаемость (P , баррер), диффузия (D , 10^{-6} см²/сек) и растворимость (S) углеводородов в ПВАДМС в зависимости от продолжительности сшивки при температуре нагрева 120 °С

| Время сшивки, мин | C_2H_6 | | C_3H_8 | | C_4H_{10} | | $S_{(C_4H_{10})}/S_{(C_2H_6)}$ | $D_{(C_4H_{10})}/D_{(C_2H_6)}$ | $P_{(C_4H_{10})}/P_{(C_2H_6)}$ | $P_{(C_4H_{10})}/P_{(CH_4)}$ |
|-------------------|----------|------|----------|------|-------------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | P | D | P | D | P | D | | | | |
| 0 | 83,7 | 1,10 | 195,1 | 0,53 | 780,8 | 0,51 | 20 | 0,46 | 9,3 | 14,3 |
| 15 | 48,7 | 0,36 | 110,7 | 0,18 | 451,2 | 0,19 | 17,6 | 0,53 | 9,3 | 14,1 |
| 30 | 38,6 | 0,30 | 84,9 | 0,13 | 338,9 | 0,14 | 18,9 | 0,47 | 8,8 | 13,2 |
| 60 | 29,4 | 0,25 | 62,4 | 0,10 | 248,8 | 0,11 | 19,2 | 0,44 | 8,5 | 12,8 |
| 300 | 8,1 | 0,08 | 10,2 | 0,02 | 39,7 | 0,02 | 19,6 | 0,25 | 4,9 | 6,4 |

рах (см. например [22]). Не вдаваясь в детали, полимерную матрицу ПТМСП можно представить как своего рода нанопористую среду с проницаемыми стенками, в которой реализуется, в основном, механизм проницаемости типа растворение—диффузия, как в обычных полимерах.

Радикальным отличием ПТМСП от обычных полимерных стекол является то, что коэффициенты диффузии газов в нем приближаются к величинам диффузии газов в пористых средах ($\sim 10^{-4}$ см²/сек), коэффициенты растворимости газов на порядок превышают известные величины для полимеров и в результате его проницаемость превышает, например, параметры газопереноса наиболее газопроницаемого каучука ПДМС на порядок и более. Несмотря на достаточно большой разброс экспериментальных данных по диффузионной миграции молекул в ПТМСП, селективность диффузии газов в такой неплотно упакованной среде [свободный объем составляет 25—30%(об.)] достаточно низка, а вклад сорбционной составляющей значительно увеличен. В результате мы имеем «инвертированную» селективность мембраны. В табл. 9 представлены данные по селективности разделения паров некоторых органических веществ и азота (основного компонента воздуха) [16] мембранами ПТМСП.

Таблица 9

Селективность разделения паров некоторых органических веществ и азота мембранами ПТМСП

| Пенетранты | Активность паров, p/p_s^* | Селективность |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------|
| Толуол/азот | 0,05 | 200 |
| CH ₂ Cl ₂ /азот | 0,05 | 42 |
| Ацетон/азот | 0,05 | 32 |

* p — парциальное давление пара; p_s — давление насыщенного пара

Систематические исследования ПТМСП с варьированием его микроструктуры [16] показали, что параметры переноса и стабильность полимерной матрицы существенно зависят от соотношения *цис*-/*транс*-фрагментов полимерной макроцепи. По-видимому, контроль микроструктуры на стадии синтеза ПТМСП и его аналогов позволит контролировать и воспроизводимость свойств селективного газопереноса в этом полимере. Таким образом, ПТМСП и его аналоги можно рассматривать как мембранные материалы с большим практическим потенциалом. Так, оригинальные мембранные модули из ПТМСП были использованы в гибридной схеме для извлечения паров толуола из воздушных смесей [23].

Взаимосвязь физико-химических свойств молекул пенетранта и их параметров переноса в полимерах

Как видно из приведенных выше данных, масса молекулы не является существенным параметром в процессах активированной диффузии газов в полимерах: $P_{(C_4H_{10})} > P_{(CH_4)}$, $P_{(C_4H_{10})} > P_{(N_2)}$, $P_{(O_2)} > P_{(N_2)}$, $P_{(CO_2)} > P_{(CH_4)}$, $P_{(He)} > P_{(CH_4)}$ и т.д.

В общем случае коэффициенты проницаемости газов изменяются от одного выбранного параметра,

например сечения газовой молекулы, сложным образом, приводя к различному виду зависимостей. Поиск корреляционных закономерностей еще более усложняется для сополимеров, отличающихся структурной и фазовой неоднородностью. При этом резко увеличивается число факторов, которые необходимо учитывать при оценке газопроницаемости этих материалов. В целом, при рассмотрении опубликованных данных о переносе газов через полимеры невозможно выделить какой-либо единый подход для описания зависимостей коэффициентов проницаемости от характеристики газовых молекул.

Тем не менее показано, что D газов экспоненциально уменьшаются с увеличением размера газовой молекулы, для оценки которого могут быть выбраны критический объем, диаметр или их комбинация [24—26]. Существующие корреляции коэффициентов диффузии от размера молекул носят качественный характер, так как зависят от выбора шкалы диаметров. Например для инертных газов можно использовать десять различных шкал, полученных из потенциала {6-12}, по измерениям вязкости, при высоких плотностях и температурах и т.д. [27—30], что приводит к различному виду отмеченных выше зависимостей.

Проблема неопределенности размеров газовых молекул в процессе диффузии через полимерную матрицу в значительной мере решается в работе [31]. Авторы на основе анализа диффузии постоянных и инертных газов через большое количество полимеров (более 100), находящихся в различных физических и фазовых состояниях, предложили статистически обоснованное корреляционное уравнение:

$$\lg D_i = K_1 - K_2(d_{эф}^2)i \quad (6)$$

где K_1 и K_2 — изотермически постоянные коэффициенты, индивидуальные для каждого полимера; $d_{эф}^2$ — характеристический диаметр газовой молекулы, определенный относительно диффузии аргона (за основу для аргона принят высокотемпературный диаметр Стюарта [32]).

Эффективные сечения диффундирующих молекул, выраженные через их характеристический диаметр, являются константами для ряда инертных и неорганических газов и не зависят от природы полимерного вещества. Селективность диффузии определяется величиной K_2 и качественно согласуется с изменением плотности энергии когезии полимера [31]. В работе [33] исследованы соотношения параметров проницаемости постоянных газов и нормальных углеводородов C₁—C₄ в полимерных системах с позиции корреляционных закономерностей, характерных для инертных и ряда многоатомных газов.

Поскольку коэффициенты диффузии углеводородных гомологов D в данном полимере экспоненциально уменьшаются с увеличением числа атомов углерода n в молекуле, например, n -алканов, то как экспериментальный факт можно отметить, что

$$D_{CH_4} > D_{C_2H_6} > D_{C_3H_8} > D_{C_4H_{10}}$$

для стеклообразных полимеров ПВТМС, ПТФЭ, сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (тефлон FEP), полиолефинов, этилцеллюлозы и в основном, для высокоэластичных полимеров (для C₄H₁₀ в ПДМС и ПИ) наблюдается значительный

разброс данных [30]. Это может означать, что для *n*-алканов C_1-C_4 величина *n* пропорциональна эффективному размеру газовой молекулы как кинетической частицы, диффундирующей в полимерной среде различного физического состояния. Для более жестких относительно *n*-алканов газовых молекул C_2-C_4 -алкенов, C_2-C_4 -*n*-алкинов и C_3-C_4 -диенов указанная выше взаимосвязь *D* и *n* также выполняется.

Величины *D* углеводородов в различных полимерах уменьшаются в ряду:

$$D_{C_4H_4} > D_{C_2H_2} > D_{C_2H_4} > D_{C_3H_4} > D_{C_2H_6} > D_{C_3H_6} > D_{C_3H_8} > D_{C_4H_{10}}$$

Эта последовательность может означать, что в указанном порядке должны увеличиваться размеры молекул пенетранта, эффективные в диффузионном процессе. Известные последовательности увеличения размеров молекул, определенные различными методами, не совпадают с экспериментальной последовательностью. С этих позиций наиболее близкой шкалой диаметров являются величины $d_{эф}$ молекул некоторых углеводородов, представленные в работе [31], которые учитывают асимметрию газовых молекул, т.е. возможную их ориентацию в процессе диффузии. Достаточно однозначно об ориентации линейных молекул пенетранта в направлении максимального размера в процессе диффузии свидетельствуют данные по диффузии алканов, галоидалканов, спиртов, кетонов, ароматических соединений в стеклообразных полимерах, полученные в условиях $p \ll p_S$ [34].

Увеличение числа *n* атомов углерода в молекуле углеводорода C_1-C_4 пропорционально увеличивает сечение углеводородной молекулы, эффективное для ее диффузии в полимерной среде. В работе [30] показано, что относительно диффузии аргона в стеклообразных полимерах (ПВТМС, ПС и ПТФЭ) реализуются повышенные величины $d_{эф}^2$ углеводородов C_2-C_4 , а в каучукоподобных полимерах, включая частично-кристаллические (ПЭ, ПИ, ПДМС), «работают» более низкие сечения $d_{эф}^2$. В каждом случае зависимости $d_{эф}^2$ от *n* носят линейный характер и различие в величинах $d_{эф}^2$ возрастает с ростом числа *n* атомов углерода в молекуле. Для $n \geq 5$ (стеклообразные полимеры) или $n \geq 4$ (полимеры в высокоэластичном состоянии) линейность нарушается, и дальнейшее увеличение

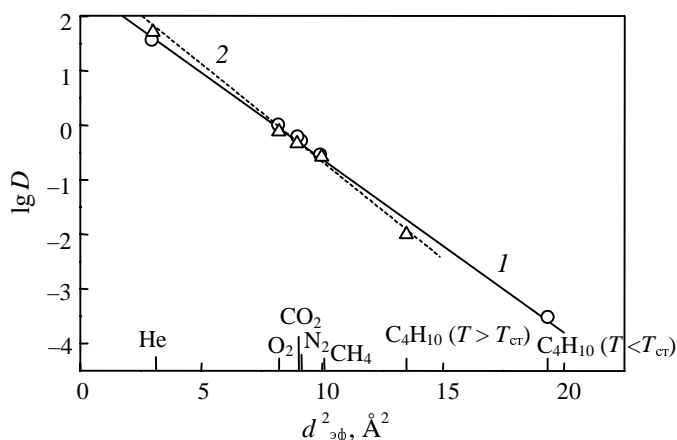


Рис. 2. Зависимости диффузии газов от сечения $d_{эф}^2$ атомов и молекул для:

1 — ПВТМС; 2 — ПВАДМС

числа атомов углерода в нормальной углеводородной молекуле в меньшей степени сказывается на увеличении ее эффективного для диффузии сечения. Энергии активации диффузии газов и углеводородов E_D пропорциональны указанным эффективным сечениям.

Описанные выше корреляции вполне проявляются в рассмотренных нами высокоэластичных ПВАДМС и стеклообразных ПВТМС полимерах (рис. 2 и 3). Так, величины *D* газов и C_1-C_4 -углеводородов экспоненциально уменьшаются с увеличением сечения диффузанта, при этом значения E_D линейно возрастают.

Более того, если принять плотность энергии когезии (ПЭК) как меру межмакромолекулярных взаимодействий, то в ряду полимеров на рис. 3 значения ПЭК [Дж/см³] изменяются как

$$220(\text{ПДМС}) < 290(\text{ПВТМС}) < 380(\text{ПВАДМС}) < 420(\text{ПВАц})$$

В такой же последовательности увеличивается энергия активации диффузии неорганических газов и углеводородов (рис. 3).

Это означает, что уровень величин E_D определяется силой межмакромолекулярного взаимодействия, а кинетическая компонента массопереноса в новых полимерах подчиняется известным корреляциям.

Коэффициенты растворимости газов в гомополимерах (ПИ, ПЭ, ПВТМС, полиэтилентерефталате и др.) [35–37] по аналогии с растворимостью газов в органических жидкостях [38] экспоненциально увеличиваются с ростом $T_{кр}$ газа, температуры кипения ($T_{кип}$) или силовой постоянной потенциала Леннарда–Джонса (ϵ/k), рассчитанной для взаимодействий газ–газ.

Для ряда полимеров (около 100) в работе [31] предлагаются количественные корреляционные зависимости коэффициента растворимости газов S_i от $(\epsilon/k)_{эф}$ вида:

$$\lg S_i = K_3 + K_4 \left(\frac{\epsilon}{k} \right)_{эф i} \quad (7)$$

где K_3 и K_4 — изотермически постоянные коэффициенты, индивидуальные для каждого полимера; $(\epsilon/k)_{эф}$ — характеристическая величина силовой постоянной потенциала Леннарда–Джонса. Величина корреляционного коэффициента K_4 характеризует

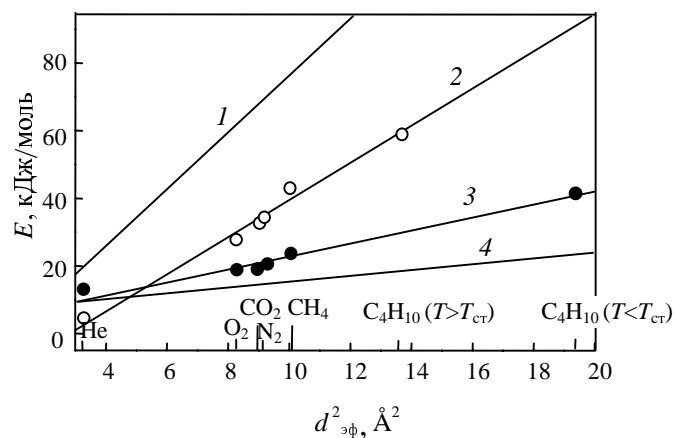


Рис. 3. Зависимости энергии активации диффузии E_D газов от сечения $d_{эф}^2$ атомов и молекул для:

1 — ПВАц; 2 — ПВАДМС; 3 — ПВТМС; 4 — ПДМС

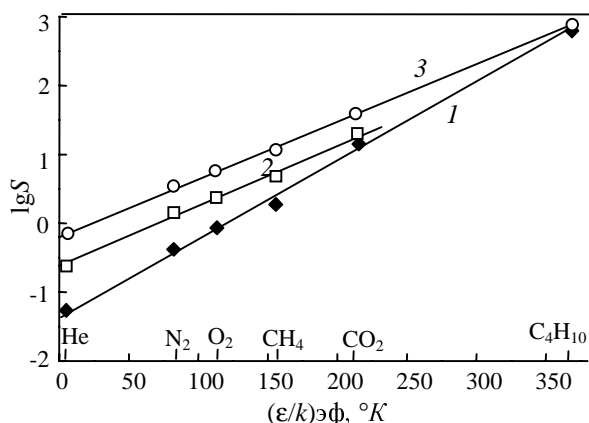


Рис. 4. Зависимости коэффициентов растворимости газов от силовой постоянной потенциала {6-12} $(\epsilon/k)_{эф}$ для:

1 — ПВАДМС; 2 — сополимера (ВАДМС : ВТМС = 10 : 90); 3 — ПВТМС

наклон прямых (7), связана с селективностью растворимости и изменяется в узких пределах. Отмечено, что для постоянных газов, теплоты растворения ΔH_S в данной полимерной системе связаны с их величинами $(\epsilon/k)_{эф}$ линейной корреляцией [32].

Отмеченные выше корреляции для термодинамической компоненты проницаемости (растворимости газов и углеводородов в полимерах) полностью реализуются в исследованных полимерах ПВАДМС и ПВТМС (рис. 4, 5).

Сумма уравнений (6) и (7) приводит к общему корреляционному выражению для коэффициента газопроницаемости:

$$\lg P_i = \lg D_i + \lg S_i = K_1 - K_2(d^2_{эф})_i + K_3 + K_4 \left(\frac{\epsilon}{k} \right)_{эф} \quad (8)$$

В уравнении (8) учитывается взаимосвязь параметров газопереноса (P , D , S) со свойствами молекул диффузантов [$d^2_{эф}$, $(\epsilon/k)_{эф}$] и природой полимерной среды (постоянные K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , свойственные данному полимерному материалу).

На основе рассмотренных выше закономерностей коэффициенты проницаемости углеводородов C_1-C_4 в области парциальных давлений $p \ll p_s$ могут быть

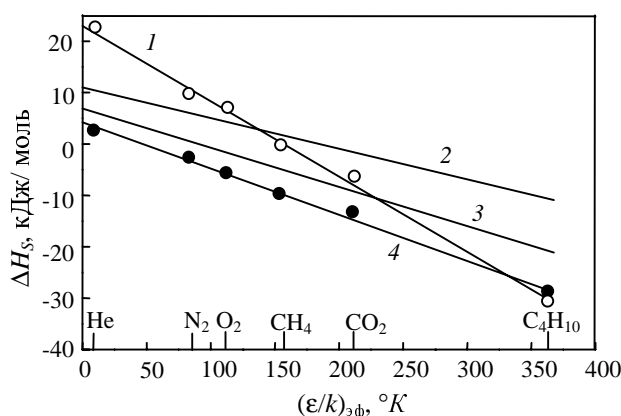


Рис. 5. Зависимости мольных теплот растворения газов от силовой постоянной потенциала {6-12} $(\epsilon/k)_{эф}$ для:

1 — ПВАДМС; 2 — ПЭ; 3 — натуральный каучук; 4 — ПВТМС

рассчитаны по уравнению (8) с корреляционными коэффициентами K_1-K_4 для постоянных газов [31].

Рассмотренный анализ корреляций коэффициентов переноса постоянных газов и углеводородов в полимерах демонстрирует возможность взаимосвязи этих параметров, что позволяет на основе величин P , D и S постоянных газов достаточно достоверно прогнозировать проницаемость углеводородов C_1-C_4 и «тяжелых» инертных газов в конкретных полимерных материалах. Примеры прогноза коэффициентов проницаемости для сшитого и несшитого ПВАДМС приведены на рис. 6. Отклонение экспериментальных величин P от значений, определенных по уравнению (8), составили в среднем 7,1% для несшитого и 7,8% для сшитого ПВАДМС.

Заключение

Таким образом, в работе рассмотрены закономерности проницаемости и диффузии неорганических газов (включая инертные газы) и C_1-C_4 углеводородов в кремнийсодержащих полимерах: полиарилатсилоксанах, сшиваемых поливинилаллилдиметилсиланах (ПВАДМС) и стеклообразных полимерах с высоким свободным объемом (ПТМСП), обладающих «инвертированной» селективностью. Показано, что прони-

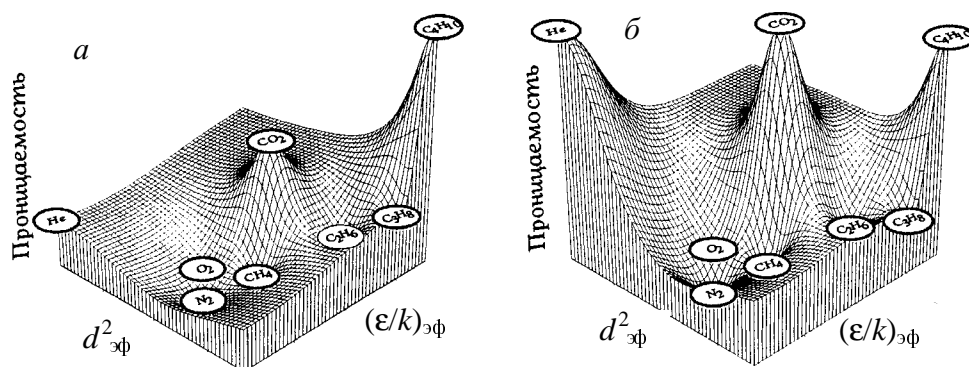


Рис. 6. Рельеф селективности газоразделения:

а — для несшитого ПВАДМС; б — для сшитого ПВАДМС

цаемость низших углеводородов, например для ПВАДМС, увеличивается на порядок с увеличением атомов углерода в ряду алканов C_1 — C_4 и превышает проницаемость азота и кислорода. Рассмотрено влияние свойств диффузантов на параметры разделения газов и показано, что к доминирующим свойствам пенетранта можно отнести величину силовой постоянной потенциала {6-12} и размер мигрирующей молекулы. Первый параметр определяет термодинамическую компоненту газопереноса (коэффициент растворимости); второй регулирует кинетическую составляющую (коэффициент диффузии). Баланс вкладов этих компонент и предопределяет появление обратной селективности разделения — доминирующую проницаемость «больших» молекул по сравнению с «малыми», что справедливо и для радиоактивных благородных газов.

Рассмотренные мембранные материалы представляют интерес для создания мембранных процессов выделения бутана и других углеводородов из различных технологических потоков химических и нефтехимических производств, а также выделения радиоактивных инертных газов из воздушных сред.

Автор благодарен В.С. Хотимскому за плодотворное обсуждение содержания статьи. Работа выполнена при частичной поддержке гранта НАТО (наука для мира) SfP 973991.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сапрыкин В.Л. Мембранное газоразделение, химическая технология, 1991, № 4—6; 1992, № 1—4.
2. May-Britt Hagg. Separation and Purification Methods, 1998, v. 27, № 1, p. 51—168.
3. Боженко Е.И., Махмутов Ф.А., Бекман И.Н. и др. Пласт. массы, 1983, № 2, с. 51—52.
4. Никонов В.Н., Казанкин Ю.Н., Боженко Е.И. и др. Радиохимия, 1984, т. 26, № 3, с. 332—336.
5. Бекман И.Н., Боженко Е.И., Иевлев А.Л. и др. Там же, 1984, т. 26, № 3, с. 337—341.
6. Profile of the International Membrane Industry. Eds. D. Sleeman, D Barrett. Elsevier Science Ltd., U.K., 1996, 174 p.
7. Blume I., Schwerig P.J.F., Mulder M.H.V., Smolders C.A. J. Membr. Sci., 1991, v. 61, p. 85.
8. Suwandi M.S., Stern S.A. J. Polym. Sci., Pol. Physics ed., 1973, v. 11, p. 663.
9. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. J. Polym. Sci., Part B: Pol. Phys., 1987, v. 25, p. 1263.
10. Семенова С.И. Мембраны, 2002, т. 13, с. 37—51.
11. Baker R.W. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, v. 41, p. 1393—1411.
12. Соловьев С.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. ИНХС РАН, Москва, 2005.
13. Патент СССР № 1460063, 1989.
14. Kim T.J., Bryantseva I.S., Khotimsky V.S., Teplyakov V.V. Book of Abstracts, Euromembrane 99, v. 2, p. 132—133.
15. Патент РФ № 1690365, 1998.
16. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G. e. a. J. Polym.Sci., Part A: Polym Chem., 2003, v. 41, № 14, p. 2133—2155.
17. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г. и др. Высокомолек. соед., сер. А, 2003, т. 45, № 8, с. 1259—1267.
18. Teplyakov V.V., Roizard D., Favre E., Khotimsky V.S. J. Membr. Sci., 2003, v. 220, p. 165—175.
19. Taek-Joong Kim, Bryantseva I.S., Borisevich O.B. e. a. J. Appl. Polym. Sci., 2005, v. 96, № 3, p. 927—935.
20. Тэк-Чжун Ким, Хотимский В.С., Тепляков В.В. МИФИ, Москва, препринт 009-2000, 50 с.
21. Тепляков В.В. Дис. ... докт. хим. наук. ИНХС РАН, Москва, 1992.
22. Nagai K. e. a. Prog. Polym. Sci., 2001, v. 26, p. 721—798.
23. Roizard D., Teplyakov V.V., Favre E. e. a. Desalination, 2004, v. 162, p. 41—46.
24. Park G.S. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, № 9, p. 1007—1013.
25. Kokes P.J., Long F.A. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 21, p. 6142—6146.
26. Heydeweller A. Ann. der Phys., 1913, Bd. 42, № 16, S. 1273—1286.
27. Hirschfelder J.O., Bord R.S., Spotz E.L. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 968—981.
28. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. М.: Физматгиз, 1959, с. 524.
29. Cook G.A. Argon, Helium and rare gases, N.Y.-L. Intersci., 1961, v. 1, p. 390.
30. Teplyakov V., Meares P. Gas Separation and Purification, 1990, v. 4, № 2, p. 66—74.
31. Stuart H.A. Molekulstruktur, Springer-Verlag, 1967, S. 562.
32. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. Высокомолек. соед., 1986, А28, № 3, с. 564—572.
33. Berens A.R., Hopfenberg H.V. J. Membr. Sci., 1982, v. 10, № 2/3, p. 283.
34. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранное разделение. М.: Химия, 1981, с. 464.
35. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. Высокомолек. соед., 1978, Б-20, № 8, с. 623—635.
36. Волков В.В., Наметкин Н.С., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. Там же., 1979, А21, № 4, с. 920—926.
37. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. М.: Химия, 1982, 702 с.