

В. В. КАПАНИН, А. Е. ЧАЛЫХ, С. А. РЕЙТЛИНГЕР

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 13 VII 1971)

Селективность газопроницаемости полимеров, т. е. способность избирательно пропускать различные газы, представляет большой научный ⁽¹⁾ и технический интерес ^(2, 3). Существенное значение селективность газопроницаемости имеет при разделении газов воздуха (N_2 , O_2) с целью обогащения кислородом, при длительном хранении овощей и фруктов (O_2 , CO_2), при создании искусственных легких (O_2 , CO_2), при выделении гелия из природного газа (He , N_2 , CH_4), при разделении технических смесей газов (NH_3 , N_2 , H_2) и при решении ряда других проблем. В работе ⁽²⁾ впервые отмечено, что селективность газопроницаемости возрастает с уменьшением значений проницаемости. При этом селективность проницаемости у жестких полимеров, например нейлона, выше чем у эластического полимера — полиэтилена ⁽⁴⁾. Повышение селективности наблюдается и с ростом концентрации поперечных шивок в полимере ⁽⁵⁾. Представляло интерес выяснить влияние строения и температуры на селективность газопроницаемости полимеров. Для определения проницаемости использовались осушенные газы — гелий и азот. Для большинства полимеров проницаемость по гелию характеризуется наиболее высоким, а по азоту — наиболее низким значением, в связи с чем соотношение проницаемостей по гелию и азоту является оптимальным для характеристики селективности. Для определения проницаемости применялись образцы полимерных пленок отечественного производства.

Проницаемость определялась с помощью термостатированной ячейки, состоящей из двух стальных камер, разделенных испытуемым образцом пленки (диаметром 50 мм). В верхнюю камеру пропускалась приготовленная предварительно смесь гелия и азота, нижняя камера, объемом 2 мл, заполнялась несущим газом — водородом, поступающим в разделительную колонку хроматографа ХЛ-6, длиной 2 м, наполненную цеолитом Na — X. По хроматограмме, пользуясь предварительной калибровкой, определялось содержание гелия и азота, прошедших через пленку за время опыта в нижнюю камеру ячейки, и вычислялись коэффициенты проницаемости испытуемой пленки гелием и азотом и их отношение.

Полученные экспериментальные данные, а также некоторые данные других авторов представлены на рис. 1 в виде зависимости отношения гелиопроницаемости к азотопроницаемости от азотопроницаемости. Использование в качестве параметра приведения значения $\lg P_{N_2}$ представляет интерес, так как эта величина зависит от строения полимера ⁽⁶⁾ и, в случае использования полимерной мембраны для разделения газов, характеризует интенсивность потока газа через мембрану.

Номера у точек соответствуют данным, полученным для полимеров: 1 — полихлорвинилиден ⁽²⁾; 2, 4 — полиэтилентерефталат ⁽²⁾, 3 — поливинилфторид ⁽²⁾; 5 — поливинилхлорид; 6 — полиимид; 7 — полихлорвинилиден (пластифицир.); 8 — нитроцеллюлоза ⁽⁸⁾; 9 — полипропилен; 10 — фторопласт-26; 11 — сополимер изопрена (74%) и акрилнитрила (26%) ⁽¹⁰⁾; 12, 18, 20 — сополимер бутадиена и акрилнитрила разного

состава ⁽¹⁰⁾; 13 — полиарилат Д-4П; 14 — поликарбонат; 15 — полиизобутилен ⁽¹⁰⁾; 16 — бутилкаучук; 17 — сополимер винилхлорида с винилацетатом ⁽¹⁰⁾; 19, 37 — ацетобутиратцеллюлоза ⁽⁹⁾; 21 — полиэтиленвинилацетат ⁽¹⁰⁾; 22 — полибутадиен; 23 — СКИ-3; 24 — натуральный каучук; 25 — нитрилсиликоновый каучук ⁽²⁾; 26 — фенилсиликоновый каучук ⁽²⁾; 27 — СКС-30; 28 — СКМС-50; 29 — СКМС-30; 30, 31, 34, 35 — полиэтилен;

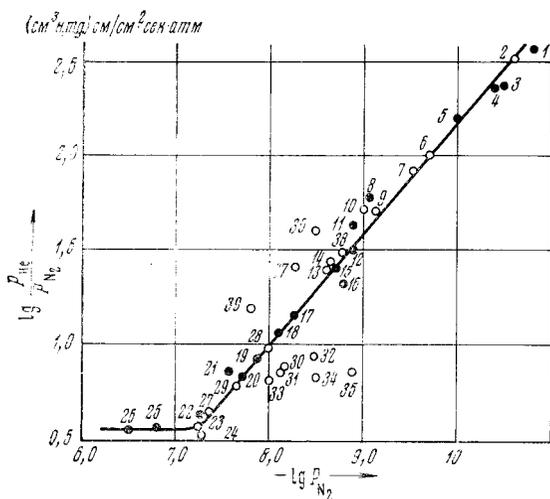


Рис. 1. Зависимость P_{He}/P_{N_2} от P_{N_2} . Светлые точки — данные авторов при 20° С

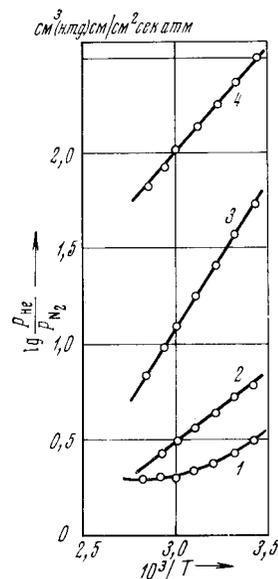


Рис. 2. Зависимость P_{He}/P_{N_2} от $1/T$

31 — полиэтилен с содержанием 5% сажи; 32 — сополимер этилена (90%) и пропилена (10%); 33 — сополимер этилена (96,5%) и винилацетата (3,5%); 36 — триацетат целлюлозы; 38 — ацетилцеллюлоза; 39 — полистирол.

Из соотношения $\lg(P_{He}/P_{N_2})$ и $-\lg P_{N_2}$ следует, что селективность газопроницаемости полимеров, независимо от их физического состояния и химической природы, повышается при уменьшении $\lg P_{N_2}$. При этом зависимость $\lg P_{He}/P_{N_2}$ от $-\lg P_{N_2}$ имеет линейный характер и может быть представлена эмпирическим уравнением вида

$$\lg P_{He}/P_{N_2} = 0,74(-\lg P_{N_2}) - B, \quad (1)$$

где B — постоянная. Низкие значения селективности P_{He}/P_{N_2} от 2 до 6 характерны для эластомеров, высокие — от 100 до 300 — для застеклованных полимеров. Повышение полярности полимеров, например увеличение содержания полярных групп в сополимерах бутадиена с нитрилом акриловой кислоты, приводит к уменьшению проницаемости с одновременным повышением селективности проницаемости полимеров. Среди исследованных полимеров минимальную селективность, наряду с максимальной проницаемостью, имеют полиорганосилоксаны. Отношение P_{He}/P_{N_2} для полиорганосилоксанов приближается к 2,64 — величине, соответствующей кнудсеновскому потоку для этих газов. Наоборот, стеклообразные полимеры типа поливинилиденхлорида по селективности проницаемости близки к неорганическим стеклам ⁽²⁾.

Приведенная на рис. 1 линейная зависимость $\lg(P_{He}/P_{N_2})$ от $-\lg P_{N_2}$ характерна, в первую очередь, для линейных аморфных полимеров. Исключением являются кристаллические полимеры, например полиэтилен, имеющие несколько меньшую проницаемость, чем следовало бы из зависи-

мости селективности проницаемости от $\lg P_{N_2}$ (см. рис. 1). В этом отношении кристаллические полимеры характеризуются значительно меньшей проницаемостью по сравнению с аморфными.

Пористые полимеры, например полистирол, этилцеллюлоза, триацетилцеллюлоза, которые характеризуются несколько большей проницаемостью, чем это следовало бы из их селективности, согласно линейной зависимости, приведенной на рис. 1. Можно предполагать, что наличие пористости полимеров способствует увеличению их проницаемости без соответствующего повышения селективности проницаемости.

На рис. 2 приведены результаты определения температурной зависимости селективности проницаемости для некоторых полимеров, из которых следует, что с повышением температуры селективность уменьшается. Для полиэтилентерефталата, полипропилена и полиэтилена зависимость линейна, для натурального каучука зависимость имеет более сложный характер.

Связь между $\lg (P_{He} / P_{N_2})$ и $\lg P_{N_2}$ полимеров может быть получена из простых соотношений, путем совместного решения уравнений температурной зависимости проницаемости для азота и гелия, предполагая ⁽⁷⁾, что при температуре стеклования полимеров их азотопроницаемость одинакова:

$$\lg P_{N_2} = \lg P_{N_2}^0 - E_{N_2}/2,3RT, \quad (2)$$

$$\lg P_{He} = \lg P_{He}^0 - E_{He}/2,3RT. \quad (3)$$

Тогда после соответствующих преобразований уравнений (2) и (3) получим

$$\lg \frac{P_{He}}{P_{N_2}} = \left(\frac{E_{He}}{E_{N_2}} - 1 \right) \lg P_{N_2} + \lg P_{He}(T_q) - \frac{E_{He}}{E_{N_2}} \lg P_{N_2}(T_q), \quad (4)$$

где E_{He} и E_{N_2} — энергии активации гелио- и азотопроницаемости соответственно, $P_{He}(T_q)$ и $P_{N_2}(T_q)$ — гелио- и азотопроницаемости при температуре стеклования полимера. Для газов He, N₂, H₂ значения коэффициентов проницаемости зависят в основном от коэффициентов диффузии, так как коэффициенты растворимости меняются мало при переходе от полимера к полимеру, а теплота растворения представляет относительно небольшую величину. Таким образом, E следует рассматривать как величину, близкую к E_D — кажущейся энергии активации диффузионного акта. Согласно современным представлениям, E_D , в общем случае, определяется работой образования «дырки» необходимых размеров, которая независимо от физического состояния полимера может рассматриваться как

$$E_D = KV, \quad (5)$$

где V — объем диффундирующей частицы, K — постоянная, зависящая от природы полимера, его физического состояния и температуры. Отсюда следует, что отношение $E_{He}/E_{N_2} \simeq V_{He}/V_{N_2}$, определяющее наклон прямой на рис. 1, не зависит от параметров, входящих в коэффициент K , а определяется лишь отношением объемов диффундирующих газов. Рассчитанное таким образом значение угла наклона прямой $\lg (P_{He}/P_{N_2}) - \lg P_{N_2}$ (0,72) находится в удовлетворительном согласии с экспериментально найденным значением (0,74).

Наблюдаемые явления могут быть рассмотрены также с точки зрения представлений о переносе газов и свободном объеме полимеров ⁽⁸⁾. С увеличением свободного объема газопроницаемость полимеров повышается, одновременно возрастает вероятность прохождения газа с большими размерами частиц — азота, по отношению к газу с меньшим размером молекул — гелию. В конечном итоге наступает момент, когда размер «дырки» при элементарном акте диффузии становится столь большим, что разде-

ления газов не наблюдается и поток газа через полимер приближается к молекулярному течению по Кнудсену. По данным, приведенным на рис. 1, это явление начинает проявляться при $\lg P_{N_2}$, равном $\sim 7,2-7,4$. Повышение температуры, приводящее к соответствующему увеличению свободного объема полимера, также, согласно сказанному выше, способствует уменьшению селективности, что и наблюдается на зависимости $\lg (P_{He} / P_{N_2})$ от $1/T$ (рис. 2).

Поступило
5 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Membranes a permeabilite selective, Paris, 1969. ² S. A. Stern, T. F. Sinclair et al., *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 2, 49 (1965). ³ V. N. Li, R. B. Long, E. Y. Henley, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 3, 18 (1965). ⁴ R. Ash, R. M. Barrer, D. G. Palmer, *Polymer*, **11**, 8, 421 (1970). ⁵ R. M. Barrer, Y. A. Barrie, P. S. Wong, *Polymer*, **9**, 12, 609 (1968). ⁶ С. А. Рейтлингер, Усп. хим. и технол. полимеров, **3**, 184 (1960). ⁷ Г. М. Бартечев, С. А. Рейтлингер, Б. Е. Рубинштейн, *ЖФХ*, **30**, 3, 532 (1956). ⁸ Diffusion in Polymers, N. Y., 1968. ⁹ P. Y. Hsieh, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1743 (1963). ¹⁰ С. Е. Роджерс, Проницаемость и химическая стойкость, В сборн. Конструкционные свойства пластмасс, М., 1967, стр. 193.