

УДК 542.816:66.081

Буртная Инесса Анатольевна

кандидат технических наук,

доцент кафедры биотехники и инженерии

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Мурашко Михаил Михайлович

магистр

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Burtna I.

Candidate of Technical Sciences

Department of bioengineering and engineering

National Technical University of Ukraine

«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Murashko M.

master

National Technical University of Ukraine

«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

**ДИФФУЗИЯ НЕКОТОРЫХ НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В
ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ**

**DIFFUSION OF SOME NON-POLAR SOLVENTS IN POLYMER
MEMBRANES**

Аннотация: Проведены теоретические и экспериментальные исследования, что позволяют оценить механизмы процессов переноса органических неполярных растворителей в кремнийорганических полимерах. Показано, что для неполярных растворителей механизмом переноса являются

диффузия второго типа, которая зависит также от кинетики набухания, и аномальная диффузия, сорбция и перенос молекул при которой осуществляться вследствие наличия в матрице полимера микропустот. В статье представлены графики зависимости массы веществ, которые поглощаются и отдаются полимером для нескольких наиболее распространенных растворителей.

Ключевые слова: *фииковая диффузия, набухание, растворение, неполярные растворители.*

Summary: *Theoretical and experimental studies have been carried out, which makes it possible to evaluate the mechanisms of the transport of organic nonpolar solvents in organosilicon polymers. It is shown that for nonpolar solvents the transport mechanism is diffusion of the second type, which also depends on the swelling kinetics, and the anomalous diffusion, sorption and transport of molecules at which the microvoid is present in the polymer matrix. The article presents graphs of the dependence of the mass of substances that are absorbed and released by the polymer for several of the most common solvents.*

Key words: *Fikov diffusion, swelling, dissolution, non-polar solvents.*

1. Введение

Для эффективного применения полимерных мембран очень важно знать физические процессы, протекающие во время проникновения молекул жидкости в мембрану. Их можно разделить на два основные процессы: термодинамические и кинетические [1,2]. Оптимальный выбор основных термодинамических параметров позволяет подобрать для разделения органических смесей нужный полимерный материал и определить технологические параметры процесса. Феноменологический расчет кинетических параметров во многом упрощает не только выбор материала и типа мембран, но и предвидит кинетические эффекты, связанные с избирательной сорбцией и таким образом, дает возможность управлять ими [2,3].

2. Постановка задачи

Избирательная сорбция или взаимное смешение молекул пенетранта с макромолекулами полимерной мембраны, по мнению многих исследователей, является доминантным процессом, обеспечивающим полупроницаемость мембран во время перовпарации [3,4]. Одной из основных физических величин, определяющих величину скорости передвижения молекул растворителя во время сорбции, является коэффициент диффузии. При растворении полимеров с линейными гибкими макромолекулами в низкомолекулярном растворителе, первым этапом растворения является набухание полимера. Высокомолекулярный полимер поглощает растворитель, значительно увеличиваясь в объеме и массе. Причиной набухания является стремительная диффузия маленьких молекул растворителя в полимере. Большая разница в размерах молекул полимера и растворителя, а также высокая подвижность маленьких молекул вызывает их быстрое проникновение в объем полимера с образованием вокруг макромолекулярных структурных элементов сольватационных слоев. Сольватационные взаимодействия приводят к ослаблению и разрывам межмолекулярных связей между макроцепями полимера, вследствие чего цепи становятся свободными и способны совершать тепловые движения в целом с образованием «пустот» куда устремляются молекулы растворителя. В свою очередь подвижные, после набухания макромолекулы или ее сегменты растворяются в растворителе [2,3,5]. Процесс набухания характеризуется степенью набухания α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m – масса полимера после набухания; m_0 – масса полимера до соприкосновения с жидкостью.

Чем гибче цепи макромолекул, тем интенсивнее процесс набухания. Процесс во многом зависит от величины межмолекулярного взаимодействия полимера и жидкости и сопровождается тепловым эффектом. Скорость набухания определяют по тангенсу угла наклона касательных. Способность к набуханию определяют по предельной степени набухания.

Чем выше молекулярная масса и полярность полимера, тем медленнее устанавливается равновесное состояние набухания [6].

Если процесс растворения или сорбции протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре, то такой процесс можно отнести к экзотермическому растворению, т.е. в момент начала эффекта набухания единственным источником миграции молекул растворителя в полимере является диффузия, а движущей силой градиент концентраций или химического потенциала. После выравнивания градиента набухание и растворение прекращаются. Таким образом, можно заключить, что увеличение массы полимера в течение временного отрезка: начала набухания – конец набухания, прямо пропорциональна скорости передвижения молекул или их подвижности или коэффициенту диффузии. Перенос пенетранта через полимерный материал может быть определен как свойство этого материала пропускать через себя молекулы пенетранта и объясняется растворение – диффузным механизмом. Обычно процесс переноса можно разложить на три стадии:

- абсорбция (растворение) молекул пенетранта полимером;
- диффузия растворенных в полимере молекул через мембрану;
- десорбция диффундированных через мембрану молекул, с другой стороны в виде газа.

Диффузия – это процесс перемещения молекул (органической жидкости, паров, газов и т.п.) через систему матрицы из-за хаотического молекулярного движения, она является кинетической величиной и отражает мобильность пенетранта в полимерной фазе. Первый закон Фика устанавливает линейную зависимость между потоком субстанции диффундируемой через мембрану с концентрационным градиентом между обеими поверхностями мембраны:

$$I = -D\nabla c, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

Первый закон Фика описывает стационарное состояние, когда концентрация не меняется во времени и поток является постоянным. В одномерном измерении, когда диффузия происходит в направлении x , то отношение (2) можно записать:

$$I_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (3)$$

Знак минус указывает на то, что молекулярная диффузия всегда протекает в направлении уменьшения концентрации диффундирующего компонента. Из размерности коэффициента диффузии вытекает ее физический смысл. Коэффициент диффузии показывает, какая масса вещества диффундирует в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации равном единице, характеризуя способность данного вещества проникать вследствие диффузии в данную среду.

В случае нестационарного режима перенос вещества диффузией отличен от нуля, и концентрация диффундирующего вещества становится функцией координаты и времени, тогда необходимо применить второй закон Фика:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = -\frac{\partial I_x}{\partial x} = \frac{\partial(D\nabla c)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D(c), \quad (4)$$

где $c(x, t)$ – локальная концентрация пенетранта в точке координат x и времени t .

Это дифференциальное уравнение может быть решено путем интегрирования с учетом исходных ($t = 0$) и граничных условий ($x = 0, l$) и составит теоретическое основание для решения разных проблем обычной диффузии. Решение этого уравнения дает концентрационные профили в зоне диффузии для разных временных интервалов [7,8,9].

Для разных систем пенетрант–полимер при определенных условиях D может быть постоянной по всей толщине мембраны, тогда предыдущее уравнение преобразуется:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Диффузию в матрице полимера можно классифицировать в трех категориях, которые зависят от относительной подвижности пенетранта и полимера:

- I (случай Фика): скорость процессов диффузии гораздо меньше, чем скорость релаксации матрицы полимера. Равновесие в сорбции очень быстро достигается, граничные условия не зависят от времени и от кинетики набухания.

- II (не Фиковский случай): касается процессов быстрой диффузии по сравнению с одновременными процессами релаксации полимера. Здесь процессы сорбции более сложные из-за сильной зависимости от кинетики набухания. Эти отклонения от закона Фика обычно происходят в случае сорбции органических паров в твердых полимерах и сохраняется до $T_g + 10^\circ\text{C}$.

- III аномальная диффузия, касается процессов, когда уровень диффузии и релаксации полимера сравнимы. Сорбция и перенос молекул происходят из-за присутствия в матрице полимера микропустот. Движения пенетранта зависит от геометрической структуры полимера.

Чтобы объединить механизмы переноса и результаты сорбции был предложен закон:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n, \quad (6)$$

где M_t и M_∞ – соответственно поглощение пенетранта во времени t и при длительном времени, когда достигается равновесие; K – константа.

Значение n дает нам тип механизма переноса. При $n = 0.5$ имеет место Фиковская диффузия, а при $n = 1$ диффузия II типа. Значения между величинами соответствуют случаям комбинированной диффузии.

С другой стороны, различия между экспериментальными кривыми сорбции и десорбции показывают отличие кинетики процесса от Фиковской диффузии, когда коэффициент диффузии зависит от концентрации [10].

Целью данной работы было определение физических механизмов переноса молекул в полимере с учетом динамических и кинетических эффектов,

сопровождающих избирательную сорбцию. Проведение экспериментов по сорбции и десорбции органических веществ, имеющих разные по величине молекулы и физико-химические свойства каучука - образном полимере для определения корреляции экспериментальных результатов с физической моделью механизмов переноса молекул.

3. Результаты

Для проведения экспериментов использовали полимерные гибкие, непористые, симметричные, неполярные мембраны из синтетического кремнийорганического каучука толщиной 1500 мкм. Данный тип мембран разной модификации и толщины является весьма перспективным для промышленного применения в нефтехимии. В качестве растворителей использовали вещества, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физические и термодинамические параметры растворителей

№ п/п	Наименование вещества	Структура	Полярность, дипольный момент (μ, D)	Параметры растворения Хансена ($(D_{JK}/\text{см}^3)^{1/2}$ [11])	
				$\delta_{\text{сумарный}}$	$\delta_{\text{полярный}}$
2	Гексан C_6H_{14}		0,08	14,9	0
3	Декан $C_{10}H_{22}$		0	16	0

Исходную мембрану помещали в емкость с определенным растворителем и держали фиксированные, равные промежутки времени. По истечении определенного промежутка времени, мембрану забирали из емкости и взвешивали с помощью электронных весов. Точность весов составляло 10^{-4} г. Взвешивание и процесс сорбции проводились при комнатной температуре (20°C) и атмосферном давлении. После завершения всех запланированных процессов сорбции в соответственном растворителе и взвешиваний после каждого цикла начинали процесс десорбции набухшей мембраны. Десорбцию проводили при температуре 70°C и в тех же временных интервалах. После

завершения десорбции точно таким же образом проводили следующие эксперименты с применением других растворителей. С помощью полученных данных вычисляли соответствующие значения степени набухания для процессов сорбции и строили графическую зависимость α от идентичных временных интервалов, а затем то же самое проводили с применением данных десорбции. Результаты представлены на рис. 1 и 2. Прежде чем перейдем к обсуждению результатов, необходимо дать разъяснения по поводу подбора растворителей. В качестве растворителей были выбраны два растворителя класса алканов, входящих в состав бензинов с нулевой полярностью и линейно-плоской морфологией.

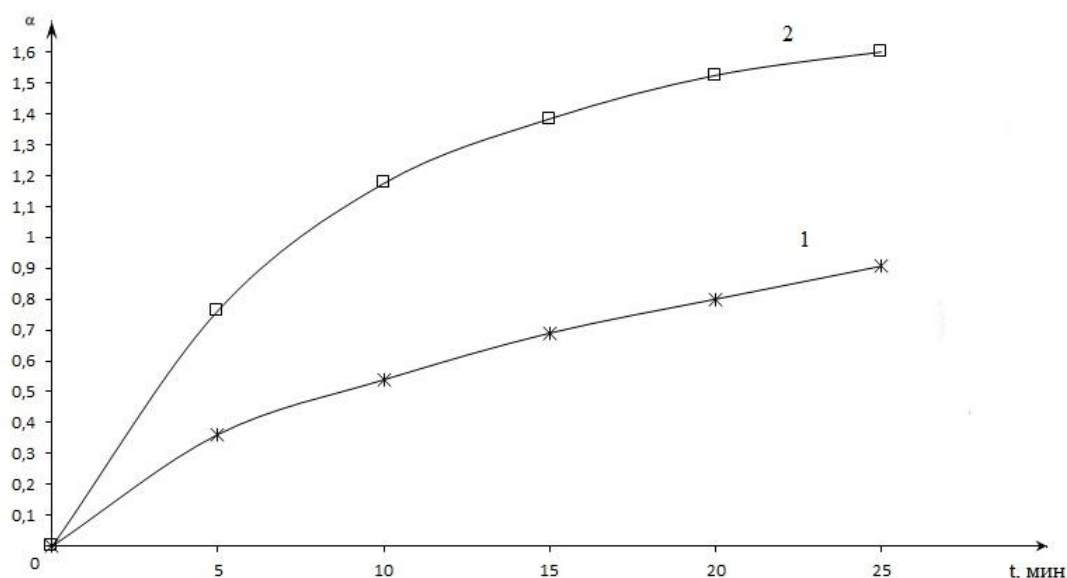


Рис. 1. График зависимости относительного изменения массы поглещенного вещества от времени: 1-декан; 2-гексан.

Анализируя графики рис.1 можно сказать, что и степень набухания мембраны и скорость набухания декан (кр. 1) и гексан (кр. 2) медленно увеличиваться. Следует отметить, что у гексана и декана величина полярного параметра растворимости Хансена равна нулю.

Кривые десорбции показали интересные результаты: продолжительность процесса десорбции для декана составила 6,5 часов, для гексана 2,5 часа. Исходя из формы кривых сорбции и десорбции, можно предположить, что для неполярных, линейных алканов (гексан, декан), наблюдаются значительные

степени набухания, особенно при растворении гексана. Однозначно можно предположить, что в случае с гексаном имеет место значительная деформация матрицы. Скорость диффузии молекул гексана превышает скорости релаксации. Таким образом, мы имеем т.н. не Фиковскую диффузию или диффузию II типа $n = 1$. Случай с деканом можно отнести к типу аномальной диффузии, когда скорость диффузии и скорость релаксации примерно равны

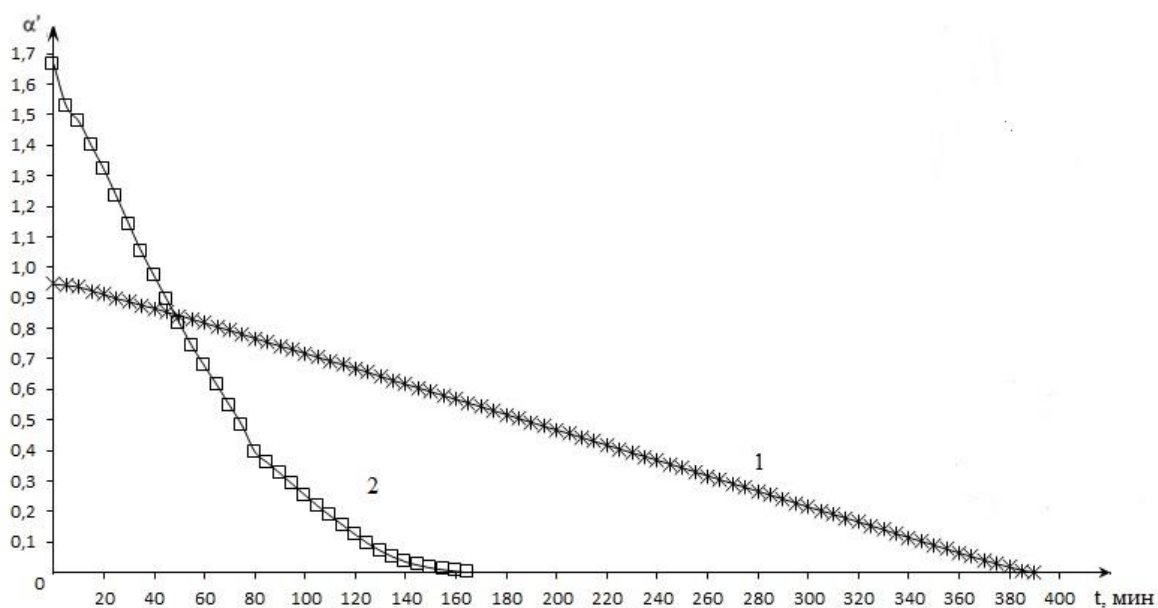


Рис. 2. График зависимости относительного изменения массы выделенного вещества от времени: 1-декан; 2-гексан.

$1 > n > 0,5$, в этом случае диффузия проходит не только вследствие кинетики набухания или процессов растворения, но вследствие наличия в полимере микропустот или примесей, которые захватывают молекулы декана и образуют кластеры. Такой вид сорбции называют дуальной. Кинетика десорбции в этом случае имеет более длинный временной «хвост». Таким образом, можно заключить, что скорость диффузии для данных растворителей имеет следующую тенденцию: В случае гексана степень взаимодействия «полимер – растворитель» очень высокая, что вызывает увеличение объема «пустот», а диффузия через них определяется доминирующим механизмом диффузии, однако нет оснований исключать дополнительную диффузию молекул через микропустоты. При растворении декана основным механизмом

диффузии остается передвижение молекул растворителя через «пустоты», но диффузия через микропустоты выражена более ярко.

4. Выводы

1. Неполлярные растворители хорошо растворяются в неполярном полимере. Причем, более низкомолекулярный гексан вызывает намного сильную деформацию матрицы и как следствие этого, высокую степень набухания полимера.
2. Основным видом диффузии при растворении неполярных растворителей: диффузия II типа (гексан) и аномальная диффузия (декан).
3. Основным механизмом диффузии для неполярных растворителей является передвижение молекул растворителя через «пустоты». Скорость диффузии молекул растворителя (гексан) превышает скорости релаксации, что вызывает сильно выраженный эффект набухания.
4. Более высокомолекулярный декан вследствие сравнительно низкой скорости диффузии по сравнению с молекулами гексана, вызывает меньше деформацию матрицы полимера следовательно, менее выражен эффект набухания. Основным механизмом диффузии для декана являются передвижение молекул растворителя через «пустоты» и диффузия через микропустоты и примеси.
5. Существенное различие коэффициентов диффузии позволяет успешно разделять органические вещества одного класса, отличающейся молекулярным весом и структурой.

Литература

1. Буртна, І. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 3. І. Буртна, О. Гачечіладзе / Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 6, №6 (66). – С.4-7.
2. Буртна, І. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 2 / І. Буртна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2, № 11 (62). – С.41-44.

3. Буртна, І. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 1 [Текст] / І. Буртная, Л. Ружинська, О. Гачечіладзе, М. Шафаренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 1, № 6 (61). – С. 4-6.
4. Shao D., Huang R.Y.M. Polymeric membrane Pervaporation. [Текст] / Department of Chemical Engineering University of Waterloo, Ont, Canada. – 2006.
5. M.H.Kloppfer and B.Flaconneche . Transport Properties of Gases in Polymers [Текст], Bibliographic Review / Oil & Gas Science and Technology. – 2001. - Vol 56, No. 3. – pp. 223-244.
6. Beth A Hiller-Chou, A review of polymer dissolution [Текст] / Prog. Polym.Sci.Cleveland, USA- 28(2003) pp. 1223-1270
7. Marion K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures [Текст] / The University of WAIKATO, Hamilton, New Zealand. – 2006. – pp.18-56.
8. M. H. Kloppfer and B.Flaconneche. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, Vol 56 (2001), No. 3, pp. 223 – 244.
9. Mohemmad Karimi, Diffusion in Polymer Solids and Solutions [Текст] / Mass Transfer in Chemical Engineering Processes, 2011, (2), pp. 17-40.
10. Mark D. Placette, Xuejun Fan A Dual Stage Model of Anomalous Moisture Diffusion and Desorption in Epoxy Mold Compounds [Текст] / 12th.Int.Conf. on Thermal, Mechanical and Multiphysics simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, EuroSimE 2011, pp 1-8.
11. Allan F. M. Barton Ph. D. Handbook of Solubility Parameters [Текст] / CRC Press, 1983, pp.153-157.