

*Досліджено механізми дифузії в полімерних мембранах за допомогою первапорації. Показано, що механізм дифузії молекул розчинника в полімерній мембрані для ненасичених мембран складається з двох складових: дифузії через термічну активацію системи і дифузії, що протікає за допомогою вільного об'єму. Для насичених мембран дифузія протікає, в основному через структурні порожнечі*

*Ключові слова: полімер, мембрана, первапарація, термічна активація, вільний об'єм, дифузія, порожнечі, стрибок, технологія*

*Исследованы механизмы диффузии в полимерных мембранах с помощью первапарации. Показано, что механизм диффузии молекул растворителя в полимерной мембране для ненасыщенных мембран состоит из двух составляющих: диффузии через термическую активацию системы и диффузии, протекающей с помощью свободного объема. Для насыщенных мембран диффузия протекает, в основном через структурные пустоты*

*Ключевые слова: полимер, мембрана, первапарація, термическая активация, свободный объем, диффузия, пустоты, скачок, технология*

УДК 628.316.12

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.53929

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДИФФУЗИИ ВО ВРЕМЯ ПЕРВАПОРАЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ

И. А. Буртная

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра биотехники и инженерии

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

E-mail: inot-1961@yandex.ru

О. О. Гачечиладзе

Кандидат физико-математических наук, директор

ДП «Грузино-украинский дом»

пер. Музейный, 10, г. Киев, Украина, 01001

E-mail: geometec@gmail.com

## 1. Введение

Экспериментальные результаты по сорбции и первапарации органических растворителей в полимерных мембранах показывают некорректность существующих на сегодняшний день теоретических моделей диффузии молекул в полимере. Особенно явное расхождение между теорией и экспериментальными данными наблюдается во время определения коэффициентов диффузии молекул в объеме полимерных мембран. Экспериментально определенные скорости диффузии, как правило, всегда значительно превосходят результаты, полученные с помощью теоретических вычислений. Причем не имеет значения, какая модель диффузии была взята за основу. В связи с этим, очевидно следует по-другому трактовать те процессы, которые происходят в теле мембраны во время прохождения через нее молекул органических растворителей. В данной статье мы предложим оригинальную теорию процесса диффузии молекул органических растворителей в полимерных мембранах, которую подтвердим экспериментально полученными результатами.

## 2. Анализ литературных данных и постановка задачи

Для понимания процессов диффузии в полимерах необходимо рассмотреть вопросы, связанные с прохо-

ждением молекул органических растворителей через мембрану, определить основные стадии первапарации и связать их с механизмами переноса, а также найти неточности в традиционных моделях переноса, описывающих процесс протекания диффузии в полимерах для объяснения полученных экспериментальных результатов.

Для начала, вспомним основной закон диффузии или первый закон Фика для какой-либо термодинамической системы:

$$J = -D \frac{dC}{dx}, \quad (1)$$

который гласит, что поток вещества ( $J$ ) в направлении оси  $x$  пропорционален градиенту концентраций диффундирующего вещества  $\frac{dC}{dx}$ ;  $D$  является коэффициентом диффузии, который указывает величину потока при заданном градиенте концентраций, т. е. является мерой скорости, с которой система способна, при заданных условиях, снять градиенты концентраций и химических потенциалов.

Движущей силой диффузии является разность термодинамических потенциалов или в случае системы полимер – растворитель разность химических потенциалов. Путем перераспределения вещества система стремится к выравниванию локальных разностей по-

тенциалов, т. е. к термодинамическому равновесию. Будем считать, что первапорация является стационарным процессом, т. е. основные параметры процесса коэффициенты диффузии  $D$  и растворимости  $S$  являются постоянными величинами. Уравнения (1) можно записать следующим образом:

$$J = Cv_m, \quad (2)$$

где  $v_m$  – средняя скорость диффундирующей молекулы, тогда можно записать:

$$v_m = -D \frac{d \ln C}{dx}. \quad (3)$$

Исходя из представления молекулярно-кинетической теории, можно получить выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{K}{6} a^2, \quad (4)$$

где  $K$  – частота «прыжков» молекул из какого-либо равновесного положения в соседнее при заданной температуре. Учитывая возможность совершения «прыжков» одновременно сразу нескольких молекул в одни и те же соседние свободные места, этот коэффициент может принимать разные значения, в зависимости от природы растворителя и полимера;  $a$  – расстояние между макроскопическими цепями решетки или период решетки (ближний или дальний) полимера. Во время нестационарного процесса (второй закон Фика) сорбции:

$$D = \frac{\pi}{4} R^2, \quad (5)$$

где  $R$  – т. н. наклон изотермы  $\frac{M_t}{M_\infty}$  от  $t^{\frac{1}{2}}$ ,  $l$  – толщина

мембраны,  $M_t$  – масса набора мембраны во время  $t$ ,  $M_\infty$  – набранная масса при достижении равновесия. Если сравнить уравнения 4 и 5, то можно обнаружить, что во время стационарного процесса коэффициент диффузии является постоянным и зависит только от природы растворителя и полимера, тогда как при нестационарном процессе  $D$  зависит от времени [1, 2].

Стадии процесса первапорации в полимерных мембранах можно представить как совокупность нескольких стадий – сорбция молекул растворителя в поверхностные слои полимера, их диффузия в объем полимера с последующим испарением с противоположной стороны мембраны.

В зависимости от природы происходящих процессов, тело мембраны схематически можно разделить на три области – активная зона, которая является чем-то, похожим на «интерфейс». К этой зоне относятся поверхностные слои полимерной мембраны, которые находятся в непосредственном контакте с органическим растворителем и где происходит интенсивный обмен сорбированными и десорбированными молекулами растворителя между жидкой фазой растворителя и поверхностным слоем полимера. Четкую границу между этими двумя фазами сложно определить. Вторую, самую широкую, область полимерной мембраны

называют зоной фазы растворения. Данную зону можно охарактеризовать как основную часть полимерной мембраны, где протекают как термодинамические, так и кинетические процессы первапорации. Наконец, третья область полимерной мембраны – зона фазы испарения, представляет собой область, где происходит окончательное рассеивание жидкой фазы растворителя с последующим испарением [3, 4]. Растворению полимера предшествует процесс «набухания» полимера. Этот процесс является важным звеном первапорации и в зависимости от степени набухания полимера можно судить с одной стороны о степени сродства полимера и растворителя, а с другой стороны, о структуре макромолекулярной решетки полимера. Для понимания этого явления вспомним, что макромолекулярные цепи полимера находятся в колебательном движении, что влияет на возникновение меняющихся во времени границ структурных элементов макромолекул, таких как сегменты. Таким образом, в полимере создаются квазипустоты или точнее энергетически «свободные» микрообласти, которые могут быть использованы как потенциальные инструменты для диффузионного переноса молекул растворителя в полимере.

Однако ситуация кардинально меняется с момента начала процесса первапорации молекул органического растворителя в теле мембраны. Как уже отмечали раньше [5], часть молекул, рассеянных вследствие энергетического взаимодействия с колеблющейся макромолекулярной решеткой, стремительно перемещаются по всему телу мембраны, вступая во взаимодействие со структурными элементами макромолекул, деформируя цепи, с тенденцией отталкивания их друг от друга. Основная часть сорбированных молекул растворителя, сосредоточенная в «активной» зоне полимера [5, 6], начинает совместное движение в полимере в виде жидкой фазы с четко выраженной границей раздела. Вследствие деформации решетки наступает эффект «набухания» полимера, что, в свою очередь, генерирует дополнительные пустоты в решетке полимера и дает возможность не только увеличить поток сорбированных молекул, но и создает дополнительные инструменты для процесса массопереноса через тело полимерной мембраны сорбированных в активной зоне полимера молекул растворителя.

Эффект «набухания» играет важную роль в процессе первапорации. Данное явление предшествует процессу растворения, однако зависит от степени растворения органического растворителя в полимерной мембране. Таким образом, степень «набухания» зависит от «сродства» полимера и растворителя. Кроме этого, степень «набухания» в полимерах одного и того же химического состава во многом зависит от структурных особенностей матрицы полимерной мембраны. Другими словами, эффект «набухания» является важным фактором первапорации, и этот факт следует учитывать.

Рассмотрим на молекулярном уровне, что происходит во время соприкосновения низкомолекулярной жидкости растворителя с матрицей полимера. В поверхностных слоях полимера, (активный слой) создается источник концентрационного градиента в направлении противоположном грани полимера. Следующий этап процесса протекает в объемных слоях полимера или в зоне фазы растворения. Необходимо

заметить, что чем более близким является «средство» полимерной мембраны с растворителем, тем шире зона фазы растворения. Данный объемный процесс можно разделить на две составляющие, первый – это поток молекул растворителя, создающий кластеры сольватации вокруг структурных составляющих матрицы полимера, обычно такими элементами являются сегменты полимера. Кластеры или центры сольватации инициируют разрушение связей между сегментами макромолекул полимера, деформируют матрицу, инициируя расширение матрицы или эффект «набухания». Вследствие расширения в матрице образуются «пустоты», куда устремляется второй поток молекул растворителя, представляющий собой жидкую фазу с четко выраженной границей разделения, которая постепенно передвигается в направлении падения концентрационного градиента, провоцируя увеличения массы полимера. Учитывая эти процессы, можно сказать, что во время «набухания» имеем совокупность двух фаз, то есть гетерогенную систему и плюс коллоидную систему в зоне фазы растворения [7]. Для оценки процесса «набухания», вводят некоторые параметры: степень «набухания»  $\alpha$ , определяет количество растворителя в граммах, которое поглощает полимер при фиксированной температуре:  $\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$ ,

где  $m$  и  $m_0$  – массы полимера до и после «набухания». При ограниченном набухании расчет  $\alpha$  проводят с применением максимального значения «набухания». Степень «набухания» показывает предельную возможность полимерной мембраны набрать в себя определенную массу растворителя. Скорость «набухания» –  $\frac{d\alpha}{d\tau}$ , где  $\tau$  – время растворения, показывает динамику протекания сорбции и/или «набухания». Часто используется такой параметр, как  $\eta_n$  – нормированный массовый коэффициент –  $\eta = \frac{M_t}{M_\infty}$ , где  $M_t$  и  $M_\infty$  представляют собой массу полимера в момент  $\tau$  после начала сорбции и после наступления равновесия, соответственно. Очевидно, что  $\eta_n$  показывает с одной стороны, в какой мере близка система к равновесному состоянию, и динамику развития кинетических процессов сорбции. Следует подчеркнуть, что все эти параметры в основном применяются и во время процесса всесторонней сорбции.

Поскольку все термодинамические процессы в полимерных мембранах реализуются с помощью кинетических процессов, то важным составляющим первапорации является диффузия молекул растворителя в полимерных мембранах. Виды диффузии молекул в объеме мембраны можно условно разделить на две части: диффузия, подчиняющаяся закону Фика, и все остальные или так называемые не Фиковские диффузии. В кинетических явлениях, которые подчиняются законам Фика, предусматривается постоянство значений основных параметров, таких как коэффициенты диффузии ( $D$ ) и растворимости ( $S$ ), концентрации молекул пенетранта ( $C$ ). Среда полимера считается однородной с независимыми от времени свойствами, без учета влияния на них сорбированных молекул пенетранта, деформации решетки и «набухания» полимера. То есть представляется, что все эти величины однородны по всему сечению мембраны как при равновесном

состоянии, например  $C(x, t \rightarrow \infty) = C_{eq}(x) = \text{const}$ . Другими словами, закон Фика рассматривает систему растворитель – полимер как идеальную термодинамическую систему в равновесном состоянии. Кроме того, допускается, что все процессы, в том числе и «набухание», протекают относительно диффузии молекул пенетранта быстро [1, 3, 4].

Следующим этапом в понимания процессов диффузии является определение того, каким образом протекает массоперенос в мембранах или определение моделей диффузии. Все модели, описывающие диффузию в полимерных мембранах, можно объединить в две группы:

- молекулярные модели;
- модели «свободного объема».

Основная разница между этими моделями состоит в том, что в случае молекулярной модели для протекания диффузии необходимо затратить энергию на активацию диффундирующих молекул с одновременным образованием в соседстве вакансий. В этой модели диффузия молекул реализуется путем диффузионных «прыжков» и чаще всего называется термодиффузией. Величину коэффициента диффузии можно определить следующим выражением:

$$D = D_0 \exp(-E_a / RT), \quad (6)$$

где  $E_a$  – истинная энергия активации диффузии,  $D_0$  – предэкспоненциальная константа,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура

Энергия активации диффузии прямо зависит от квадрата диаметра столкновений молекул пенетранта [8, 9]. Энергию активации можно определить следующим выражением:

$$E_d = \pi / 4 \sigma^2 N_A \lambda (CED), \quad (7)$$

где  $E_d$  – энергия активации диффузии;  $\sigma$  – диаметр столкновений молекулы;  $\lambda$  – длина диффузионного прыжка и ( $CED$ ) – плотность когезионной энергии полимера.

Возможна другая модель термодиффузии, когда процесс активации диффузии начинается сгибанием двух соседних макромолекулярных цепей полимера симметрично, создавая «проход» для молекул пенетранта [10]. Энергия активации такого процесса  $E_d$ , состоит из двух составляющих – энергии взаимодействия между соседними цепями  $E_b$  и энергии межмолекулярных взаимодействий  $E_i$ , то есть:

$$E_d = E_b + E_i, \quad (8)$$

где  $E_i$  характеризует межмолекулярную энергию внутреннего сопротивления для возникновения изгиба цепей и создания «дырки» в структуре полимера для молекулы пенетранта;  $E_b$  представляет собой энергию, необходимую для изгиба соседних к пенетранту цепей.

В модели Паула [11], допускается нелинейная зависимость  $E_d$  от  $\sigma^2$ , а энергия активации представляет собой разность потенциальных энергий для частичного разрыва связей между четырьмя центрами сегментов полимера. Допускается, что растворенная молекула пенетранта находится внутри пустоты или ячейки,

образованной связкой (пачкой) четырех параллельных сегментов полимера. Вращательные и колебательные движения этих сегментов полимера приводят к возникновению другой пустоты рядом с молекулой пенетранта. Это приводит к перемещению молекулы во вновь созданную цилиндрическую пустоту. Другие теории диффузии предлагают рассмотреть процессы переноса как следствие иных, похожих на выше рассмотренные явления.

Модель «свободного объема» отличается от молекулярных моделей тем, что она не рассматривает диффузию как термически активированный процесс, а как результат переноса молекул через хаотично перераспределенные пустоты свободного объема в матрице полимера. Более того, модель допускает необязательную энергетическую активацию молекулы для перескока в соседнюю пустоту. Рассмотрим более подробно эту модель. Объем жидкости можно представить как объем, который занимают сами молекулы и свободное пространство между молекулами, которое обычно называют межузловым свободным объемом. В процессе переноса пригодна только та часть свободного объема, которая может продолжительно перераспределиться вследствие термических флуктуаций. Эту часть называют «дырочным» свободным объемом. Транспортный механизм состоит из двух событий: 1 – возникновение «дырки» соответствующих размеров рядом с молекулой и 2 – присутствие молекулы с достаточной энергией для преодоления притягивающих сил. Подробные обзоры моделей «свободного объема» представлены в разных научных статьях [12, 13], здесь остановимся на одной из них. По данной модели диффузия возможна, когда молекула может двигаться в пустоту, размер которой больше, чем некая критическая величина  $V_c$ . Пустоты формируются во время статистического перераспределения свободного объема внутри полимера. Свободный объем полимера  $V_f$  определяется как  $V_f = V - V_s$ , где  $V$  – объем молекулы в полимере,  $V_s$  представляет собой молекулярный объем, учитывающий пространственные размеры молекул и их термические вибрации, который не может быть занят молекулой. Вероятность того, что какое-то число полимерных сегментов со средним значением свободного объема  $V_f$  может формировать пустоту размером больше, чем критическая величина  $V_c$ , можно записать как

$$P \propto \sim \exp[-\gamma V_c / V_f], \quad (9)$$

где  $\gamma$  является фактором перекрытия (для большинства полимеров  $\gamma \cong 1$ ).

Так как для протекания диффузии применяется т. н. «активированный объем»,  $\gamma V_c$ , то можно записать

$$D = D_0 \exp[-\gamma V_c / V_f]. \quad (10)$$

Эта теория была разработана для процесса самодиффузии идеальной жидкости с жесткими сферическими структурными элементами и пригодна для температур ниже, чем температура стеклования, когда движение макромолекулярных цепей фактически прекращаются или при высоких температурах, когда необходимо учитывать энергию активации.

Данная теория была модифицирована [14, 15] для возможности предсказания диффузии с помощью па-

раметров свободного объема полимера и пенетранта. Важная особенность этой модификации состоит в допущении проведения для молекулы пенетранта диффузионного прыжка, в который вовлечена только часть молекулы. Предлагается концепция определенной или удельной формы молекулы пенетранта, которая не учитывалась в предыдущих моделях.

Однако основным ограничением всех теорий является требование иметь значительную информацию об исследуемой системе. Например, для вычисления коэффициента диффузии пенетранта в полимере необходима информация о температурной зависимости плотности и вязкости, а также коэффициента растворимости и, как минимум, трех значений коэффициентов диффузии при разных температурах. Данная модель, по мнению авторов, имеет недостатки для описания процессов диффузии в стеклообразных и каучукообразных полимерах.

Все модели диффузии, описанные выше, а также другие исследования по данной тематике, имеют один общий недостаток – в них не учитывается влияние на процесс диффузии таких параметров, как размер, форма и химическая природа пенетранта. Например, множество моделей базируются на сферической геометрии, которая применима только для легких молекул. Игнорируются эффекты взаимодействия между полимером и пенетрантом. Более того, за основу теории «свободного объема» была взята идеальная жидкость, которая состоит из жестких сферических структурных элементов или молекул. К применению данной теории, для описания процессов диффузии в системах «растворитель – полимер», даже после ввода определенных корректирующих коэффициентов надо относиться с осторожностью, уделяя больше внимания экспериментальным данным. Наверно следует сначала разработать эмпирические уравнения, затем феноменологию процесса, поскольку фундаментальной теории, описывающей диффузию пенетранта в полимере, на сегодняшний день нельзя считать сформированной.

Особенно следует отметить тот факт, что исследование процессов диффузии во время перапарации в полимерных мембранах особенно важно, поскольку, являясь непрерывным процессом разделения двух или более компонентных смесей органических углеводородов, именно этот метод разделения может быть альтернативой конвекционным технологиям переработки нефти и других коммерчески интересных смесей жидких углеводородов.

### 3. Цель и задачи исследования

Цель, которую ставили перед собой в настоящей работе, состояла в экспериментальном определении механизмов переноса во время процесса перапарации органического растворителя в непористой полимерной мембране. Кроме этого, была поставлена задача, используя экспериментальные данные предложить новый подход в понимании моделей диффузии. Дело в том, что перапарация в отличие от сорбции, является тем технологическим процессом, который в недалёком будущем может полностью заменить конвекционные технологии в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. В связи с этим важно опре-



делить механизмы переноса в процессе первапорации именно в момент выхода полимерных мембран на рабочую мощность, поскольку, основную нагрузку, как по производительности, так и термическому воздействию, они подвергаются в это время, после начала «набухания» мембран, их насыщения и начала процесса первапорации.

В качестве моделирования рабочего процесса первапорации были выбраны непористые полимерные мембраны и органический растворитель – гексан. Следует отметить, что для сравнения проводились эксперименты сорбции.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследование временной зависимости изменения массы, объема и скорости падения уровня органического растворителя во время процесса первапорации с использованием ненасыщенных и насыщенных полимерных непористых мембран для определения механизмов переноса.

2. Определение условий применения первого закона Фика для процессов первапорации.

3. Исследование эффекта «памяти» полимерных мембран.

4. Определение причин остаточных эффектов в полимерных мембранах после завершения процесса первапорации.

5. Составление основных рекомендаций по управлению технологическим процессом первапорации с учетом высокой скорости диффузии молекул растворителя в насыщенных мембранах, стабильно высокой скорости сорбции и минимальным изменением объема мембраны.

#### 4. Экспериментальные исследования по определению механизмов переноса в полимерной мембране во время первапорации

Для проведения эксперимента была отобрана непористая полимерная мембрана на основе кремнийорганических соединений. Жесткость матрицы мембраны достигалась с помощью долговременной термообработки. В качестве растворителя применяли гексан. Этот растворитель является «хорошим» для каучукообразных полимеров, имеет линейную структуру молекулы, является неполярным, имеет среднее значение дисперсного параметра растворимости Хансена. Кроме того, гексан является алифатическим углеводородом и входит в бензиновую фракцию, поэтому представляет большой интерес определение механизма диффузии в процессе непрерывной первапорации. Как уже отмечали выше, в качестве мембран применяли непористые, симметричные, неполярные мембраны на основе синтетического кремнийорганического каучука толщиной 1500 мкм внешним диаметром 8 мм в форме трубки. Исследования проводились при температуре 25 °С и атмосферном давлении. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Исходная мембрана была подвешена на специальном держателе, который был расположен на весах.

Чувствительность весов составляла 0,1 мг. Рядом с мембраной на держателе была смонтирована специально отградуированная линейка. Расстояния между рисками было 0,5 мм. Для наблюдения и фиксации показателей на линейке было установлено увеличительное стекло (X10). Держатель с линейкой и тубусом были смонтированы на отдельном держателе, который располагался рядом с весами. Для четкости наблюдения изменения уровня гексана в мембране ее подсвечивали под определенным углом.

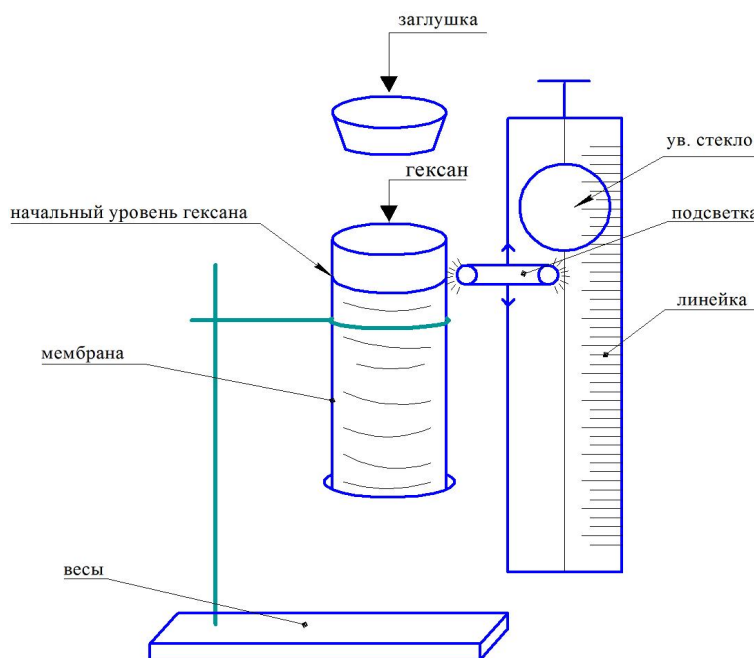


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (первапорация)

Суть первого этапа эксперимента состояла в следующем: в первапорационную мембрану длиной 0,55 м заливали гексан до уровня 0,5м и заглушали, с другого конца мембрана также была заглушена. Растворитель начинал растворяться и диффундировать в теле мембраны с последующим испарением с внешнего периметра мембраны. С момента залива гексана в мембрану проводились наблюдения изменения уровня гексана в мембране, удлинения мембраны и уменьшения ее веса. Таким образом, получали временную зависимость этих величин. Сопоставляя динамику временного изменения с учетом теории растворения, можно судить о том, какие механизмы диффузии работают во время первапорации.

Итак, что происходит в мембране, когда заливается растворитель до определенного уровня. Буквально мгновенно наблюдается очевидное падение уровня гексана, при этом масса мембраны совместно с растворителем не меняется. Однако мембрана постепенно начинает удлиняться и расширяться. Падение уровня гексана продолжается довольно резко до точки А (кривая 1, рис. 2) и потом начинает немного замедляться (отрезок АВ, кривая 1, рис. 2), тогда как удлинение мембраны, которое прямо пропорционально увеличению объема мембраны, наоборот медленно увеличивается (отрезок А'В', кривая 2, рис. 2). Что касается массы мембраны, то она фактически не меняется до точки В", которая соответствует моменту

времени, когда падение уровня гексана замедляется, а изменение объема мембраны, наоборот, возрастает, т. е. увеличивается удлинение и расширение мембраны. В промежутке времени 120–150 секунд происходит резкое уменьшение массы мембраны (отрезок В'С' кривая 3, рис. 2). В тот же промежуток времени падение уровня гексана увеличивается, а объем мембраны продолжает расти. Уровень растворителя падает до нуля, после 3,5–4 минут начала процесса первапорации (точка D, кривая 1, рис. 2).

После падения массы мембраны (отрезок С' D' кривая 3, рис. 2), ее значение становится неизменным (точка D', кривая 3, рис. 2) и превышает массу сухой мембраны на 20–22 %. Что касается объема мембраны, то происходит его уменьшение и постепенное выравнивание в точке D' (кривая 2, рис. 2), что соответствует увеличенному значению объема мембраны на 18–20 %.

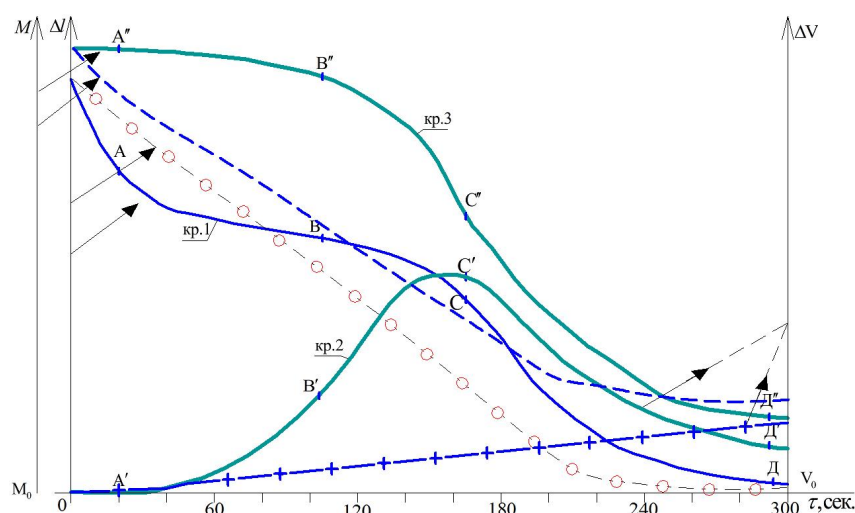


Рис. 2. Временная зависимость некоторых первапорационных параметров: кр. 1 — временная зависимость уровня падения гексана; кр. 2 — изменение объема мембраны во время первапорации; кр. 3 — изменение массы мембраны при первапорации; — — —, — + —, — ○ — кривые временной зависимости изменения массы, уровня падения гексана и изменения объема соответственно;  $M_0$  — масса сухой мембраны;  $M$  — масса мембраны с растворителем;  $\Delta l$  — изменение уровня растворителя в мембране;  $V_0$  — объем сухой мембраны;  $\Delta V$  — изменение объема мембраны в процессе первапорации

Следующий этап экспериментов состоял в проведении насыщения мембраны растворителем. Насыщение полимерных мембран наступает во время выхода мембран на рабочую производительность или когда при непрерывной подаче исходного растворителя на мембрану с ее противоположной стороны выделяется пенетрант с не меняющейся во времени массой. Для достижения состояния насыщения полимерных мембран во время эксперимента в мембрану на проток постоянно подавался растворитель до достижения насыщения [16]. После этого, дно мембраны заглушали, заливали гексан до уровня 0,5 м и закрывали.

На рис. 2 пунктирными линиями показаны кривые тех же параметров первапорации, которые рассматривали ранее. Из рис. 2 видно, что масса мембраны падает линейно без образования перегибов. Однако минимальное значение величины массы мембраны после завершения процесса первапорации превышает такое для ненасыщенной мембраны. Объем мембраны во

время всего процесса остается постоянным с незначительным плавным падением по мере завершения первапорации. Однако объем мембраны, как для исходной насыщенной мембраны, так и после завершения процесса первапорации, сдвинут в сторону большего объема по сравнению с объемом ненасыщенной мембраны. Уровень растворителя, как это видно из рис. 2, падает линейно до нуля, при этом, время падения уровня или время протекания процесса первапорации незначительно уменьшается.

## 5. Обсуждение результатов экспериментальных исследований

В начале процесса первапорации молекулы растворителя проникают в активную зону полимера, часть из них стремительно проходят через пустоты матрицы полимера и оккупируют макромолекулы. Пустоты в полимерной матрице возникают вследствие термических движений макромолекул, в том числе и колебательных и вращательных движений сегментов макромолекул. Совместное движение ансамбля макромолекулярных цепей приводит к статистическому смещению сегментов с образованием пустот. В эти пустоты могут мгновенно проникать те молекулы пенетранта, которые активируются, вследствие передачи им энергии от матрицы полимера. Если энергии активации достаточно для преодоления межмолекулярных сил в фазе пенетранта в полимере, то такие молекулы очень быстро проникают в нем.

Исходя из экспериментальных данных (смотри кривая 3, отрезок А''В'', рис. 2), учитывая незначительное уменьшения массы мембраны в момент начала процесса и резкое увеличение объема в районе точки В' средняя скорость диффузии составляет  $3 \times 10^{-2} \text{ м}^2 \times \text{сек}^{-1}$  [1]. Такие данные подтверждают поведение (падение) уровня растворителя и удлинение мембраны. То есть, вследствие стремительного передвижения молекул гексана в теле мембраны резко падает уровень гексана в мембране (кривая 1, отрезок АВ, рис. 2), в то же время происходит заметное удлинение мембраны, что свидетельствует о заметном уменьшении межмолекулярных связей макромолекул из-за сольватационных взаимодействий с молекулами растворителя, которые проникают в теле мембраны. Ослабление притягивающих сил между макромолекулами приводит к деформации решетки, а именно к тенденции скручивания сегментов, что в свою очередь приводит к увеличению объема полимера (кривая 2, отрезок В'С' рис. 2) и созданию пустот больших размеров. Процесс деформации решетки полимера дает возможность основной части молекул растворителя, которые находятся в фазовом равновесии с мак-

ромолекулярной решеткой полимера, начать процесс диффузии в теле мембраны.

Следует подчеркнуть, что речь в этом случае идет о диффузии жидкой фазы растворителя, а скорость диффузии соответствует скорости передвижения границы раздела фаз. Внутри фазы механизмом протекания диффузии (т.н. трековая диффузия) является диффузия через свободные объемы.

Экспериментальные данные показывают, что средняя скорость такой диффузии составляет  $1,0 \times 10^{-2} \text{ м}^2 \times \text{сек}^{-1}$  [1]. Диффузия по модели свободного объема проходит медленнее, чем термически активированная диффузия, о чем свидетельствует уменьшение роста объема мембраны с одновременным уменьшением падения уровня растворителя в мембране. Т.е. во время данного процесса граница фазового раздела постепенно продвигается в теле мембраны, та часть, которая достигает зону фазы испарения мембраны, начинает испаряться. В связи с этим масса мембраны начинает резко падать (кривая 3, отрезок В"С"), уровень падения гексана замедляется, а объем мембраны начинает медленно (уменьшаться) падать (кривые 1 и 2, отрезки ВС и С'D'). Таким образом, процессы диффузии и испарения постепенно становятся стабильными, о чем свидетельствует плавный спад уровня гексана в мембране (кривая 1, отрезок СD) и массы мембраны (кривая 3, отрезок В"С"), с одновременной тенденцией восстановления ее объема (кривая 2, отрезок С'D'). Уровень растворителя полностью падает до нуля через 240–260 сек, после начала процесса перепарации, тогда как масса и объем мембраны превышают массу и объем сухой мембраны до залива в нее растворителя, что свидетельствует об остаточном присутствии в мембране молекул растворителя и необходимости проведения термической десорбции.

Ситуация и механизмы протекания перепарационного процесса в насыщенной мембране в корне отличается от процессов в ненасыщенной мембране. Во-первых, вследствие многократного прохождения жидкой фазы растворителя, в теле мембраны возникают определенного рода ориентированные сегменты макромолекул. Определенный порядок расположения сегментов является следствием взаимодействия структурных составляющих макромолекул с молекулами растворителя. Другими словами, молекулы растворителя, которые находятся в жидкой фазе во время диффузии в теле мембраны, оккупируют так называемые квазипустоты полимера, раздвигая сегменты макромолекул, создавая энергетически доступные «каналы» для остальных молекул.

Следует отметить, и это важно, что очевидно во время взаимодействия между растворителем и сегментами макромолекул происходит прилипание молекул растворителя к сегментам макромолекул и, как следствие, возникновение эффекта памяти в полимерах. Другими словами, после завершения процесса перепарации определенное время сегменты макромолекул остаются деформированными, благодаря эффекту прилипания молекул растворителя. Для того чтобы исследовать эффект временного гистерезиса, насыщенную мембрану оставляли в подвешенном состоянии после завершения процесса перепарации на 24 часа, за это время исходя из наших экспериментальных данных по сорбции, происходит почти полная десор-

бция или восстановление мембран, а затем повторяли те же манипуляции, т.е. проводили процесс перепарации с гексаном. Результаты показаны на рис. 2, как видно все кривые в большей степени совпадают с таковыми для насыщенных мембран.

Таким образом, можно однозначно сделать вывод о наличии сильного взаимодействия сегментов макромолекул с молекулами растворителя. Что касается падения уровня растворителя в насыщенной мембране, то, как видно из рис. 2, падение становится линейным, что еще раз подтверждает мнение о постоянстве основных параметров процесса переноса. Объем мембраны при этом почти не меняется, то есть при повторной перепарации почти отсутствует эффект набухания. Временной интервал выхода всех параметров (рис. 2) на постоянные значения сокращается.

Все представленные выше экспериментальные данные дают повод предположить, что во время насыщения мембран во время перепарации основным механизмом массопереноса является движение молекул растворителя через пустоты, образованные деформацией сегментов макромолекул полимерной мембраны.

Кроме этого, эксперименты по насыщению показали, что во время процесса перепарации основные параметры процесса (коэффициенты диффузии и растворимости), можно считать постоянными. Для расчета коэффициента диффузии можно воспользоваться формулой (4), поменяв коэффициент К на скорость диффузии  $v$ , (скорость перемещения линии раздела фаз), а период решетки толщиной мембраны, тогда можно записать:

$$D = \frac{v}{2} l. \quad (11)$$

Применения данной формулы для определения величины коэффициента диффузии, на наш взгляд, является корректным для насыщенных мембран.

## 6. Выводы

Процесс перепарации является наглядным для наблюдения динамики изменения некоторых параметров процесса переноса в полимерных мембранах.

1. Механизмы переноса молекул растворителя в полимерной мембране для ненасыщенных мембран можно разделить на два этапа: в начале процесса диффузия протекает сравнительно быстро и можно для ее описания использовать модель термической активации процесса, когда молекулы получая достаточную энергию активации, совершают диффузионные прыжки сквозь пустоты между разогнутых пар макромолекул. Скорость диффузии данного процесса высокая по сравнению со скоростью диффузии во время объемной сорбции.

Скорость диффузии падает во время процесса переноса молекул растворителя сорбированных в полимере и диффундирующих в виде жидкой фазы с четко выраженной границей раздела фаз. Процесс протекает по модели переноса молекул через свободные объемы полимера, которые возникают вследствие расширения полимера. Расширение полимера возникает вследствие ослабления межмолекулярных связей макромолекул

из-за заселения молекулами растворителя структурных элементов макромолекул, что приводит к скручиванию сегментов и образования пустот больших размеров. Для насыщенных мембран во время перерапорации основным механизмом массопереноса является движение молекул растворителя через пустоты, образованные деформацией сегментов макромолекул полимерной мембраны.

2. Во время насыщения мембран процесс перерапорации подчиняется первому закону Фика, а основным механизмом переноса является диффузия молекул растворителя через сегментные пустоты полимера. Пустоты возникают во время прохождения жидкой фазы растворителя в области квазипустот полимера, вследствие сильного взаимодействия молекул пенетранта с сегментами макромолекул.

3. Полимерная мембрана обладает «памятью», которая возникает во время насыщения мембраны растворителем вследствие налипания молекул растворителя на сегменты макромолекул полимера.

4. Наличие остаточной концентрации молекул растворителя в мембране после завершения процесса перерапорации, а также не возврат к исходному объему мембраны, свидетельствуют о сильных силах взаимодействия между молекулами растворителя и макромолекулами полимера. Очевидно, что энергия движения ансамбля макромолекулярной матрицы не достаточна для активации всех молекул растворителя, нельзя исключать вклад структурных дефектов роста полимеров.

5. Для управления процессами следует учитывать все вышеуказанные эффекты и вести перерапорацию, применяя тот динамический отрезок процесса, когда скорость отдачи по массе растворителя максимальна, изменение объема стремится к минимальному значению, а скорость сорбции стабильно высокая.

Целесообразным представляется развитие результатов исследования, направленное на определение влияния на процесс диффузии таких параметров, как размер, форма и химическая природа пенетранта.

#### Литература

1. Буртная, И. А. Процессы переноса в полимерных мембранах. Ч. 4 [Текст] / И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 2, № 6 (68). – С. 4–11. doi: 10.15587/1729-4061.2014.23383
2. Crank, J. Methods of measurement in Diffusion in Polymers [Text] / J. Crank, G. S. Park. – New York : Academic Press, 1968 – P. 1–39.
3. Marion, K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures [Text] / K. Marion Buckley-Smith ; The University of WAIKATO. – Hamilton, New Zealand, 2006. – P. 18–56.
4. Буртная, И. А. Процессы переноса в полимерных мембранах. Ч. 3. [Текст] / И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Т. 6, № 6 (66). – С. 4–7. – Режим доступа : <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/18713/17124>
5. Буртная, И. А. Экспериментальное определение возможных моделей диффузии во время перерапорационного процесса в полимерных мембранах. [Текст] / И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 5, № 6 (71). – С. 26–32. doi: 10.15587/1729-4061.2014.27661
6. Separation of liquid mixtures by permiion. [Text] / R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, E. C. Martin // Industrial and Engineering Chemistry. – 1961. – Vol. 53 (1). – P. 45–50. doi: 10.1021/ie50613a030
7. Shao, D. Polymeric membrane Pervaporation. [Text] / D. Shao, R. Y. M. Huang ; Department of Chemical Engineering University of Waterloo. – Ont, Canada, 2006. – P. 162–175.
8. Koros, W. J. Barrier Polymers and Structures. Chapter 1 : ACS Publications [Text] / W. J. Koros. – Washington : D.C, 1990. – P. 1–21. doi: 10.1021/bk-1990-0423.ch001
9. Meares, P. Polymers: Structure and Bulk Properties. Chapter 12. [Text] / P. Meares. – London : D. Van Nostrand Co. LTD, 1965. – P. 381
10. Brandt, W. W. Self – Diffusion and Inter diffusion in Polymers [Text] / W. W. Brandt // Journal of Physical Chemistry. – 1959. – Vol. 63. – P. 1080–1088.
11. DiBenedetto, A. T. Diffusion in amorphous polymers [Text] / A. T. DiBenedetto, D. R. Paul // Journal of Polymer Science. – 1964. – Part A, Issue 2. – P. 1001–1015.
12. Turnbull, D. Free-volume model of the amorphous phase [Text] / D. Turnbull, M. H. Cohen // Journal of Chemical Physics. – 1961. – Vol. 34, Issue 1. – P. 120–131. doi: 10.1063/1.1731549
13. Cohen, M. H. Molecular transport in liquids and glasses [Text] / M. H. Cohen, D. Turnbull // Journal of Chemical Physics. – 1959 – Vol. 31, Issue 5. – P. 1164–1169. doi: 10.1063/1.1730566
14. Prediction of diffusion Coefficients for polymers solvent systems [Text] / J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju, H. T. Liu // AIChE Journal. – 1982. – Vol. 28, Issue 2. – P. 279–285. doi: 10.1002/aic.690280217
15. Reis, R. A. Diffusion Coefficients in Polymer – Solvent Systems for Highly Concentrated Polymer Solutions [Text] / R. A. Reis, J. Oliveira, R. Nobrega // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2001. – Vol. 18, Issue 4. – P. 221–232. doi: 10.1590/s0104-66322001000400003
16. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Ч. 2 [Текст] / І. А. Буртна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2, № 11 (62). – С. 41–44. – Режим доступу : <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/11731/9873>