

# **Мембранное материаловедение**

**проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.**

**д.х.н. Алентьев А.Ю.**

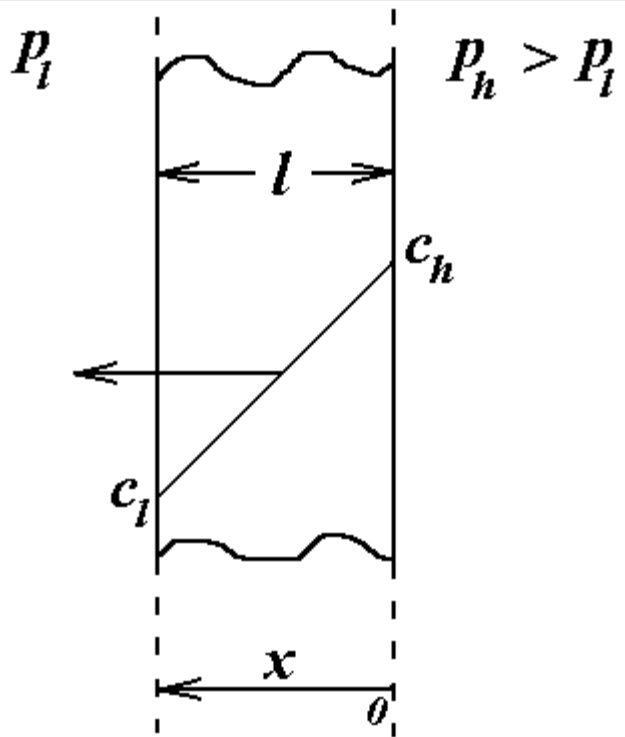
**ИНХС РАН**

**3**

**Механизм  
«растворение-диффузия»**

**Транспорт в непористых  
полимерных мембранах**

# В стационарных условиях



**1-й закон Фика:**

$$J = -D(c, x) \cdot dc(x, t)/dx$$

**Простой случай:**

$$D = \text{const},$$

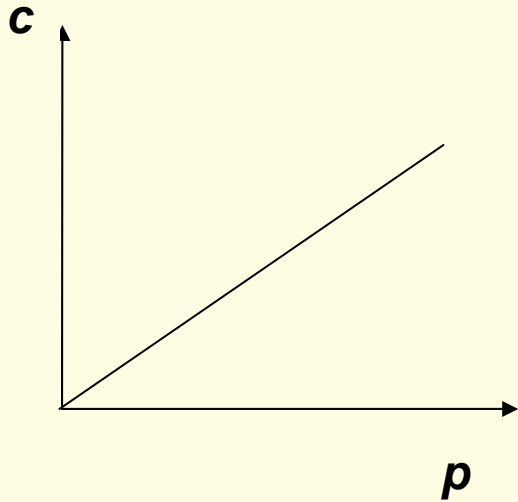
$$dc/dx = \text{const}$$

$$J = D \cdot (c_h - c_l) / l$$

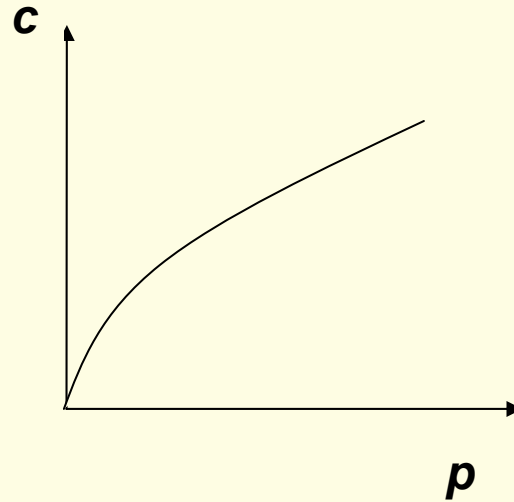
# Вывод

Поток через мембрану зависит от концентрации  $C$  на входе (т.е. от равновесия газ-сорбат) и от подвижности  $D$

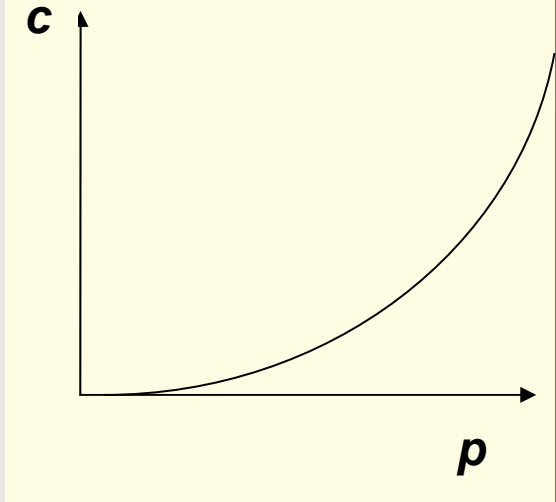
# Изотермы сорбции $C = f(p)$



**Закон Генри**



**Модель двойной сорбции (изотермы Генри + Лэнгмюра)**



**Уравнение Флори-Хаггинса**

При малых  $p$  (малых  $C$ ) **все** изотермы могут быть  
Приближенно представлены законом Генри:

$$C = Sp$$

где  $S$  коэффициент растворимости:

$$J = DS (p_h - p_l) / l$$

**D** и **S**: Свойства системы газ – мембрана;

$p_h$ ,  $p_l$ ,  $l$ : Условия эксперимента

Экспериментальные наблюдения:

$$J = P (\Delta p / l)$$

$P$  – коэффициент проницаемости.

*Следовательно:*

$$P = DS$$

$D$  – кинетический компонент проницаемости  
(подвижность)

$S$  – термодинамический компонент  
проницаемости (движущая сила)

# Вывод

---

**P, D, S –**

**свойства системы газ - полимер,  
т.е. свойства материала**

**(при определенных условиях:  
T, p, C и т.д.)**

**Размерности:**

$$[P] = [J] [l] / \Delta p$$

(моль  $\text{cm}^{-2} \text{c}^{-1}$ )  $\text{cm Pa}^{-1} \rightarrow$  моль  $\text{cm}^{-1} \text{c}^{-1} \text{Pa}^{-1} (\text{SI})$

моль  $\rightarrow \text{cm}^3 (\text{STP})$  газа

$\text{Pa} \rightarrow \text{cm pt.cm}$

$[P] \rightarrow \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \text{c} \text{cm pt.cm}.$

$10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \text{c} \text{cm pt.cm} = 1 \text{ Barrer}$

В полимерах  $P$  в пределах  $10^{-4}$  to  $10^4 \text{ Barrer}$

(для разных газов)

$$[P] = [D] [S]$$

$[D] [S] \rightarrow \text{cm}^2 \text{c}^{-1} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}^{-3} (\text{cm pt.cm})^{-1}$

$[P] \rightarrow \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} \text{cm}^{-2} \text{c}^{-1} (\text{cm pt.cm})^{-1}$

**Selectivity (ideal separation factors)**

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j = (D_i / D_j) (S_i / S_j) = \alpha^D_{ij} \alpha^S_{ij}$$



# Селективность

- Селективность (идеальный фактор разделения)
- $\alpha_{ij} = P_i/P_j = (D_i/D_j) (S_i/S_j) = \alpha^D_{ij} \alpha^S_{ij}$
- Определена при независимом проникании компонентов  $M_i$  и  $M_j$
- Применим если компоненты  $M_i$  и  $M_j$  слабо влияют друг на друга  
Обычно  $\alpha_{ij} > 1$ , т.е.  $M_i$  – «быстрый компонент»  
 $\alpha_{ij}$  также характеристика системы газ- полимер

# Селективность

При совместном транспорте  $M_i$  и  $M_j$ :

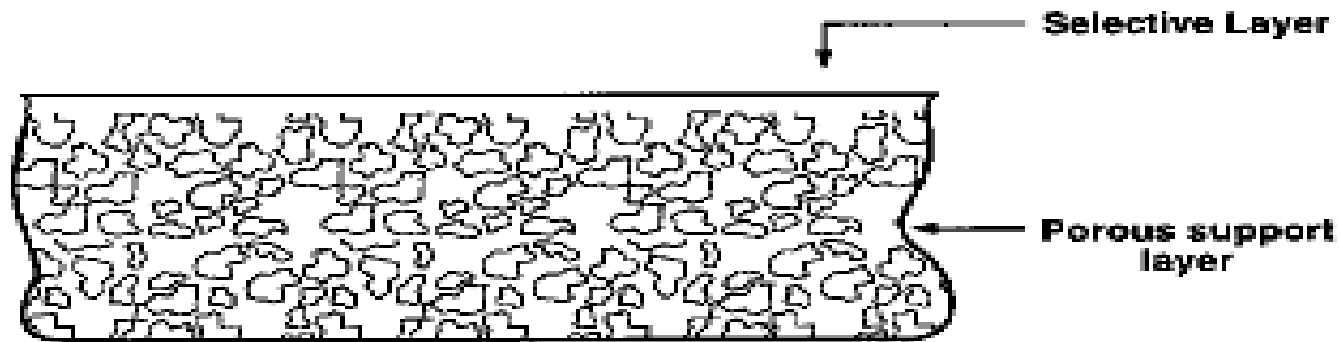
$$\alpha_{ij} = (y_i/y_j)(x_j/x_i),$$

где  $y_i$  и  $y_j$  - концентрации компонентов  $M_i$  и  $M_j$  в пермеате и  $x_j$  и  $x_i$  - их концентрации в сырье

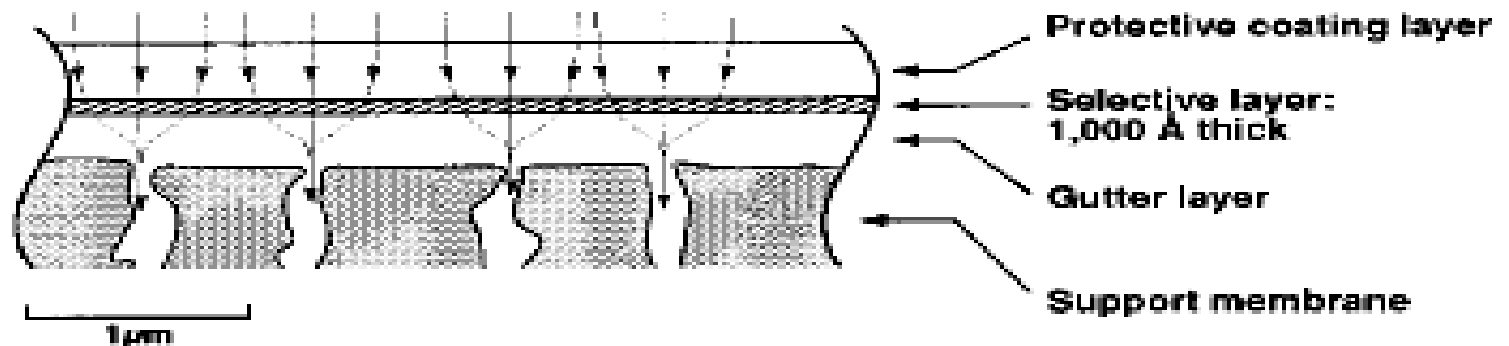
В отличие от идеального фактора разделения здесь селективность может быть характеристикой процесса

# Сложности в мембранах

(a) Flat sheet and hollow fiber Loeb-Sourirajan Anisotropic Phase Separation Membrane



(b) Multilayer Composite Membrane



# Характеристики мембран

Проницаемость  $Q$  или  $P/l$   
(толщина  $l$  неизвестна, мембрана неоднородна по толщине, роль дефектов)

$$J = Q \Delta p$$

$$[Q] = [J]/[\Delta p]$$

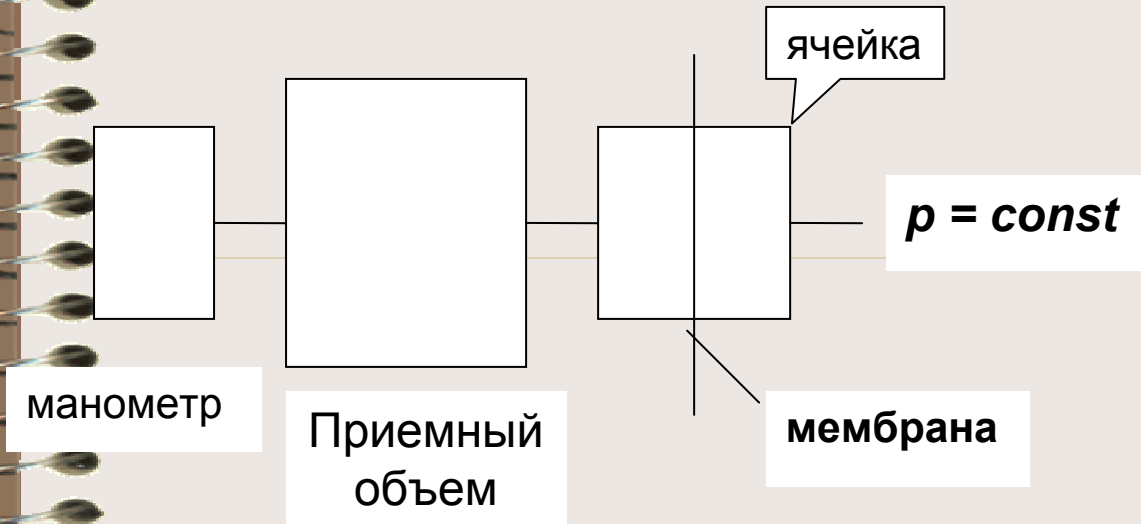
$$[Q] \rightarrow \text{см}^3(\text{STP}) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} (\text{см рт.ст})^{-1}$$

Чаще: л/м<sup>2</sup> час атм

Селективность мембран:  $\alpha_{ij} = Q_i/Q_j$

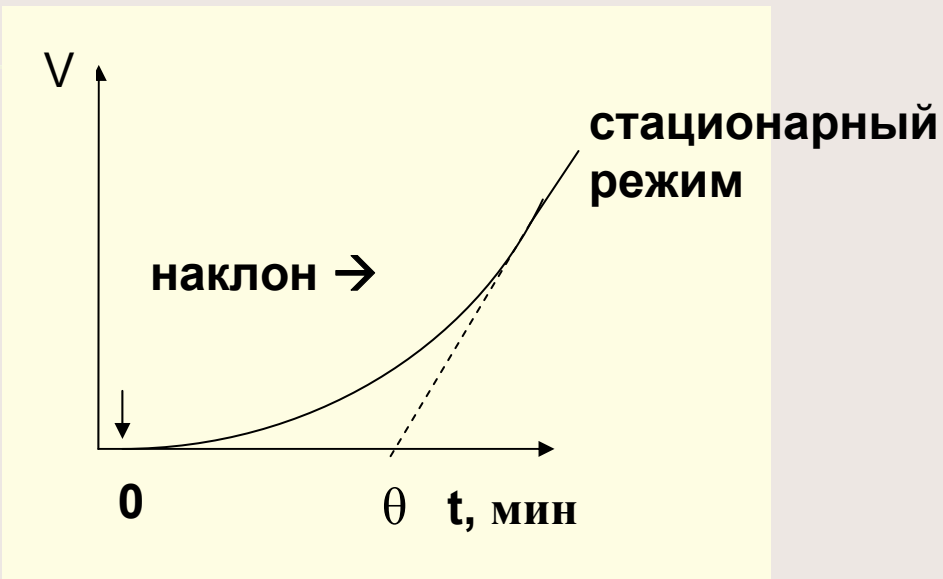
The image shows the cover of a spiral-bound notebook. The cover is a light beige or cream color with a fine, woven fabric texture. A silver metal spiral binding is visible along the left edge. The text is centered on the cover in a large, bold, black serif font.

**Методы  
измерения  
газопроницаемости**



# Интегральные методы

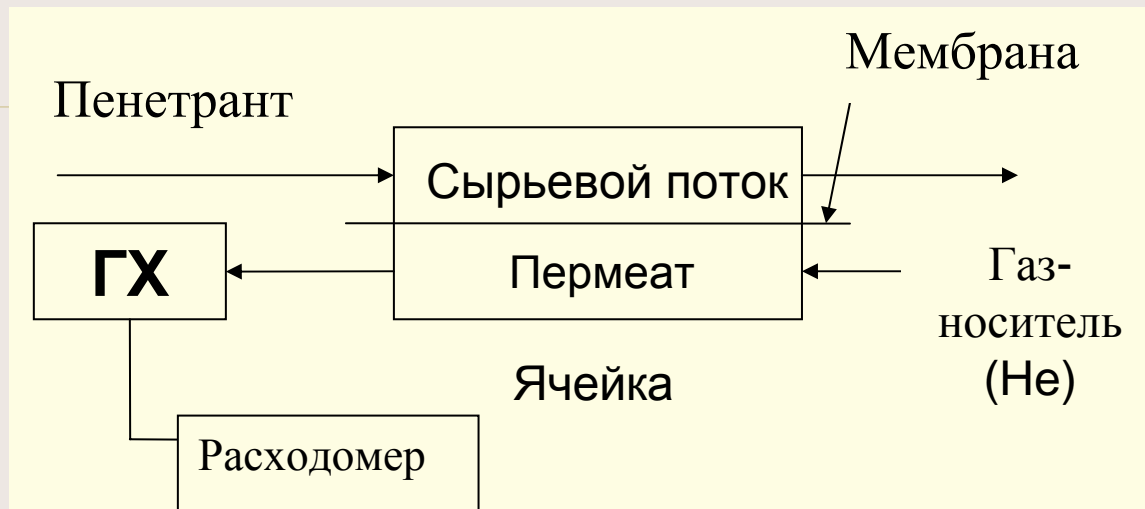
Масс-спектрометрия. барометрия и т.д.



при  $t=0, p=0$   
 при  $t>0, p=const$   
 $D = l^2/6\theta$   
 (Daynes, 1922)  
 $S = P/D$

Permeability (at  $t>3-4 \theta$ )

# Дифференциальные методы



Стационарный режим  $\rightarrow P$

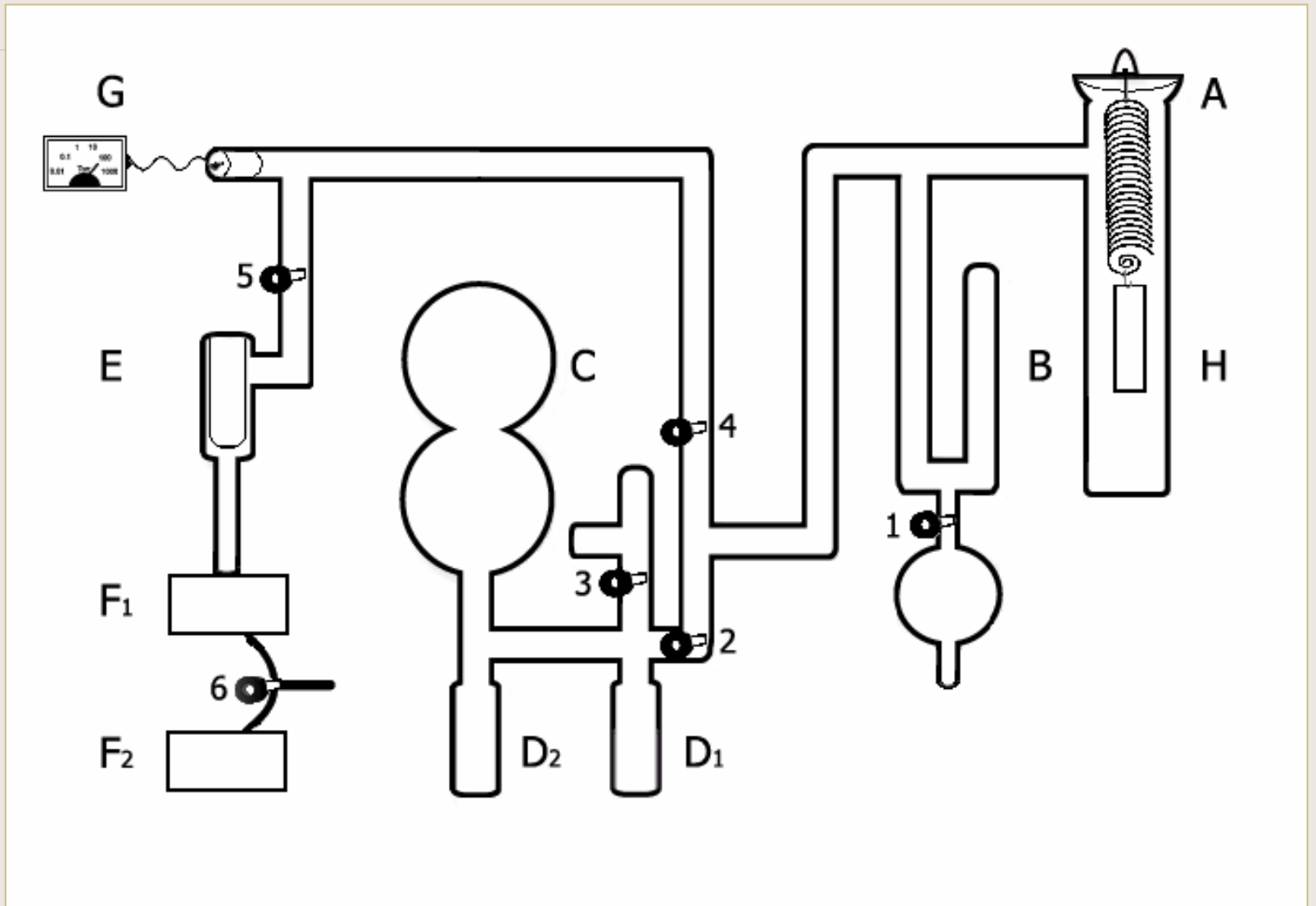
Неустановившийся режим  $\rightarrow D$

# Разные стратегии определения P, D, S

Метод	Прямое определение	Косвенное определение
Неустановившийся режим	P, D	$S=P/D$
Стационарный режим + сорбция	P, S	$D = P/S$
Изучение сорбции	S, D	$P=DS$



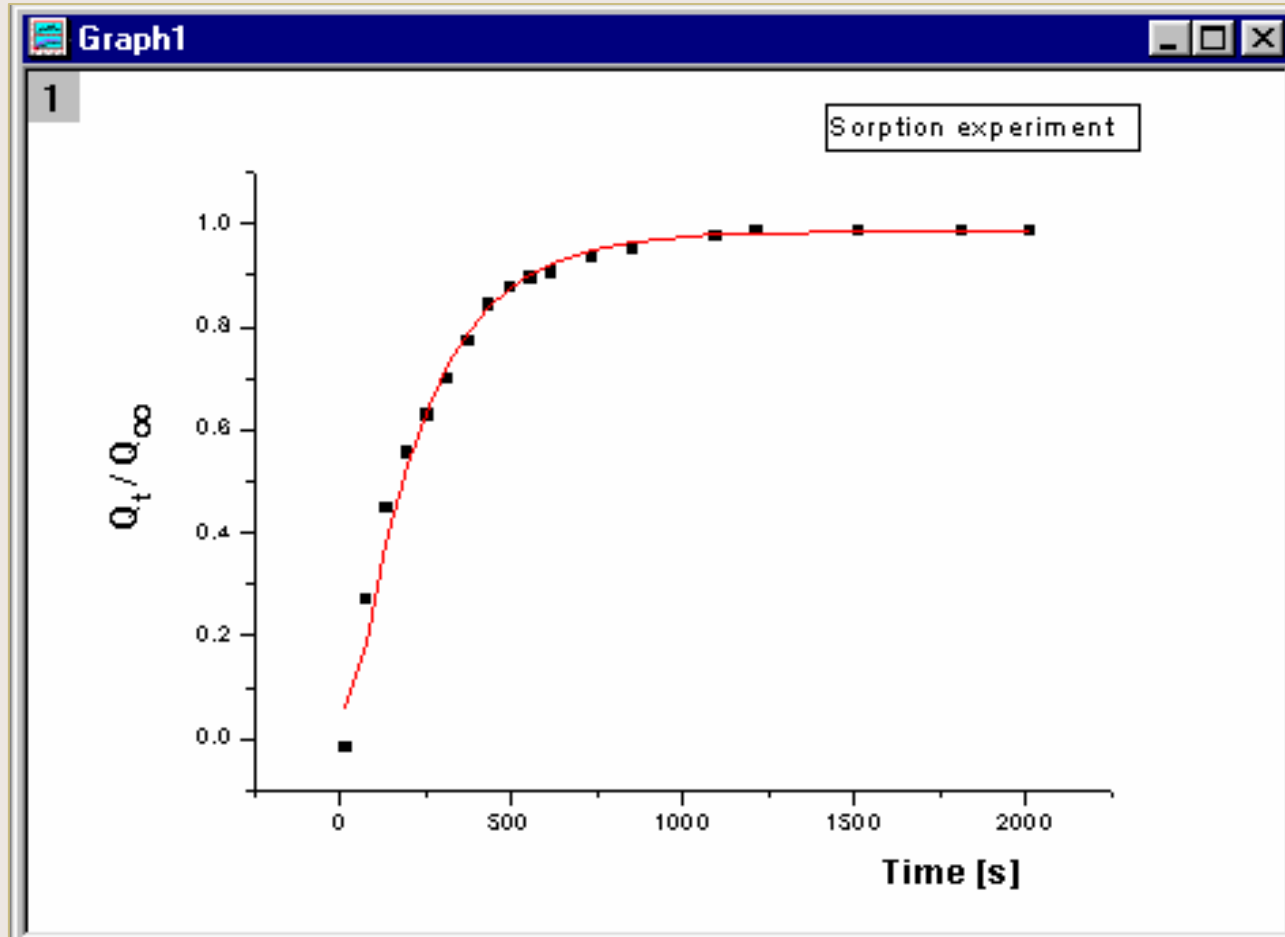
# Сорбционная установка (весы МакБена)



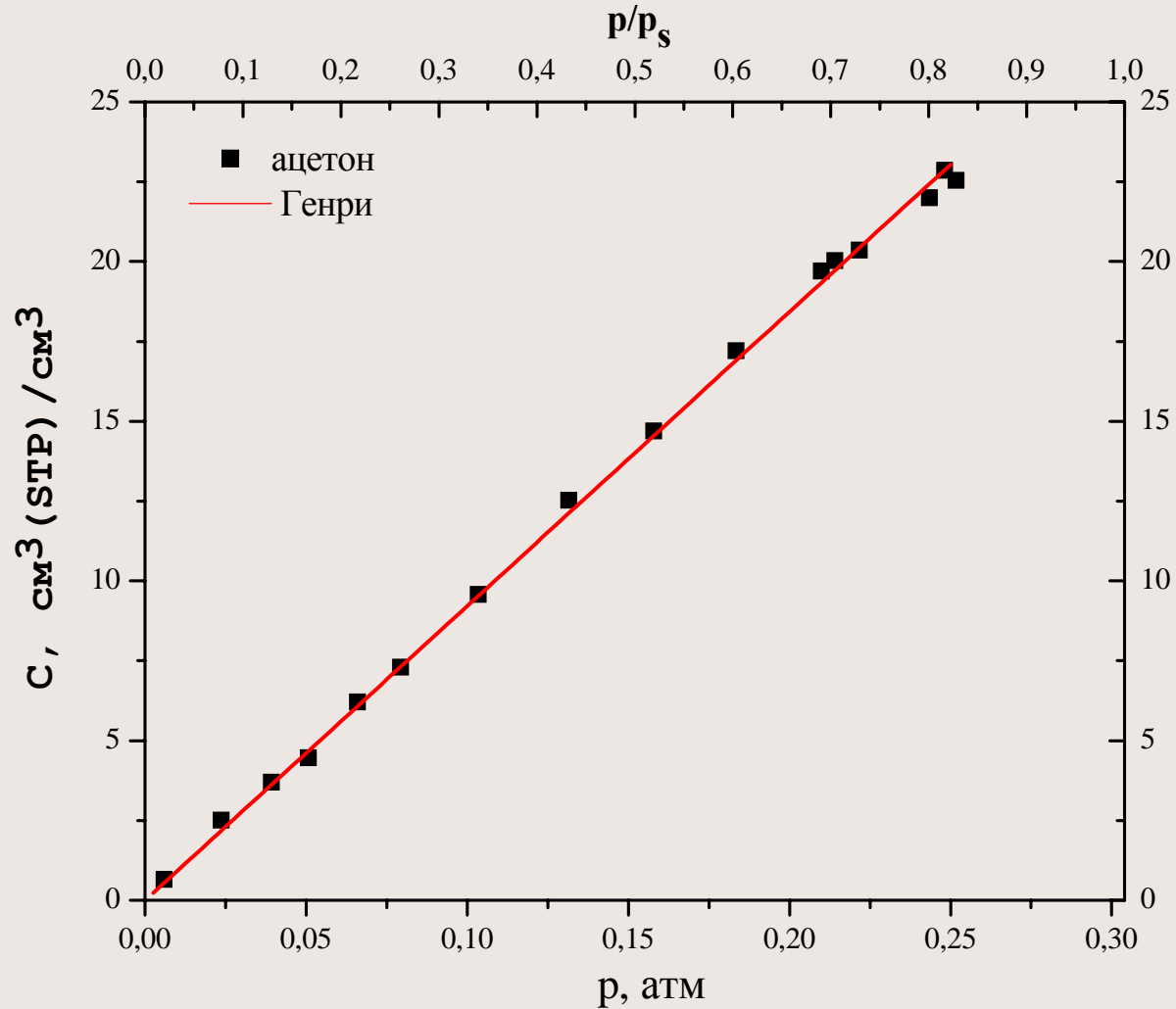
# Кинетика диффузии

Основное  
уравнение

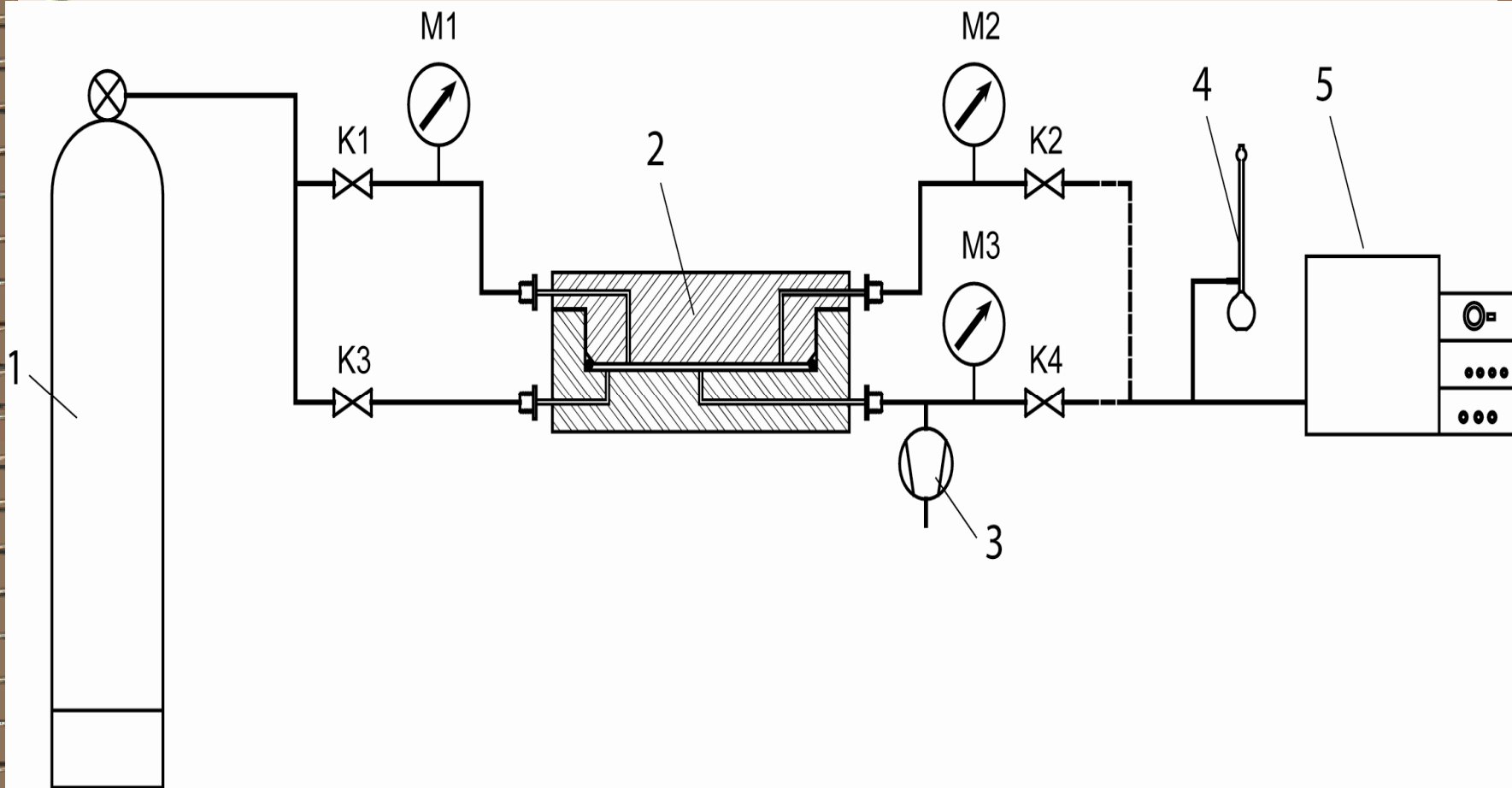
$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{i=\infty} \left[ \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left(-D \frac{(2i+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right]$$



# Экспериментальная изотерма сорбции



# Работа со смесями



# Основные Задачи Газоразделения

Смесь	Целевой компонент/процесс
$O_2/N_2$	$N_2$ (99+%) Обогащенный кислородом воздух ( $[O_2]=30-50\%$ )
$H_2/N_2$ $H_2/CO$ $H_2/CH_4$	Синтез аммиака Химия $C_1$ , синтез MeOH Нефтехимия/нефтепереработка
$CO_2/CH_4$	$CO_2$ (EOR) - нефтедобыча
$C_1/C_n$	Разделение природного газа
$H_2O/CH_4$ $H_2O/air$	Осушка различных газов
Пары (растворители, топлива)	Удаление органических паров из газов

# Разделение бинарной смеси

Смесь A + B:  $\alpha_{AB} > 1$

$F_0, [A]_0$



$F_r, [A]_r$

$F_p, [A]_p$

# Влияние степени извлечения

При степени извлечения

$$F_p[A]_p / F_o[A]_o \ll 1$$

$$[A]_o \approx [A]_r$$

и состав пермеата

определяется  $\alpha_{AB}$

(максимальное обогащение)

# Обогащение воздуха $O_2$

$\alpha(O_2/N_2)$	Предельная $[O_2]$ в пермеате, %
2	35
4	51
10	73
100	96



# Влияние степени извлечения

При степени извлечения

$$F_p[A]_p / F_o[A]_o \approx 1$$

$$[A]_p \approx [A]_o$$

**и ретентат содержит высокие концентрации «медленного» компонента В**

**(получение технического азота)**

# Влияние степени извлечения

При конечной степени извлечения

$$F_p[A]_p / F_o[A]_o \approx 0,1 - 0,9$$

$$[A]_o > [A]_r$$

состав пермеата зависит и от

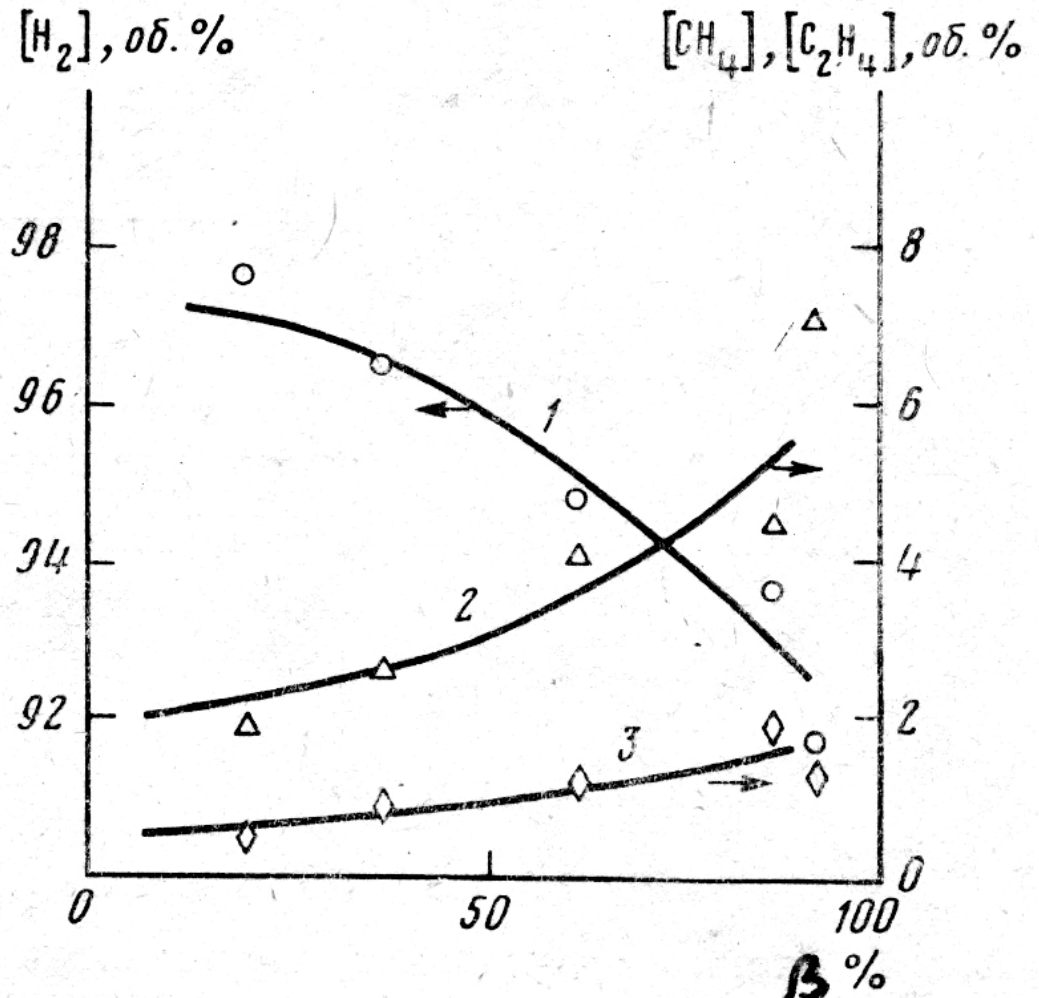
$$\alpha_{AB}$$

и от степени извлечения.

# Чистота пермеата или степень извлечения?

Разделение  
смеси

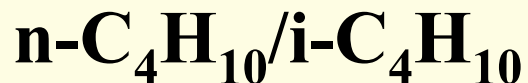
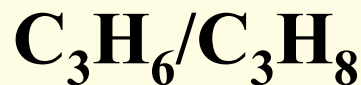
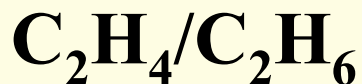
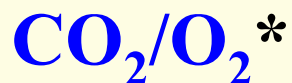
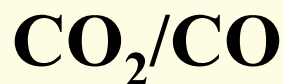
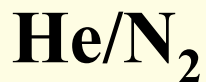
$\text{H}_2(72\%) + \text{CH}_4 +$   
 $\text{C}_2\text{H}_4$



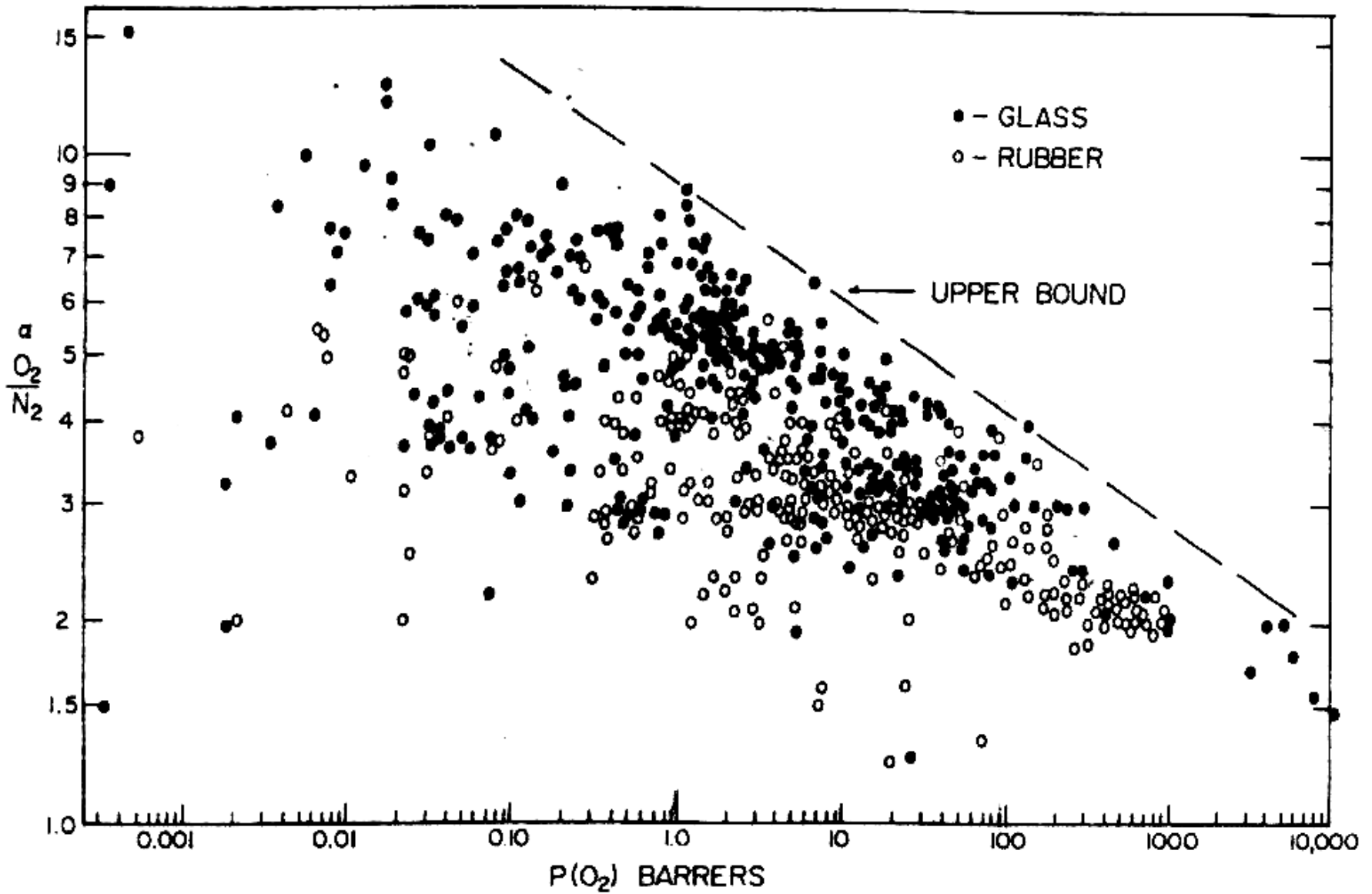
# Основные Задачи Газоразделения

Смесь	Целевой компонент/процесс
$O_2/N_2$	$N_2$ (99+%) Обогащенный кислородом воздух ( $[O_2]=30-50\%$ )
$H_2/N_2$ $H_2/CO$ $H_2/CH_4$	Синтез аммиака Химия $C_1$ , синтез MeOH Нефтехимия/нефтепереработка
$CO_2/CH_4$	$CO_2$ (EOR) - нефтедобыча
$C_1/C_n$	Разделение природного газа
$H_2O/CH_4$ $H_2O/air$	Осушка различных газов
Пары (растворители, топлива)	Удаление органических паров из газов

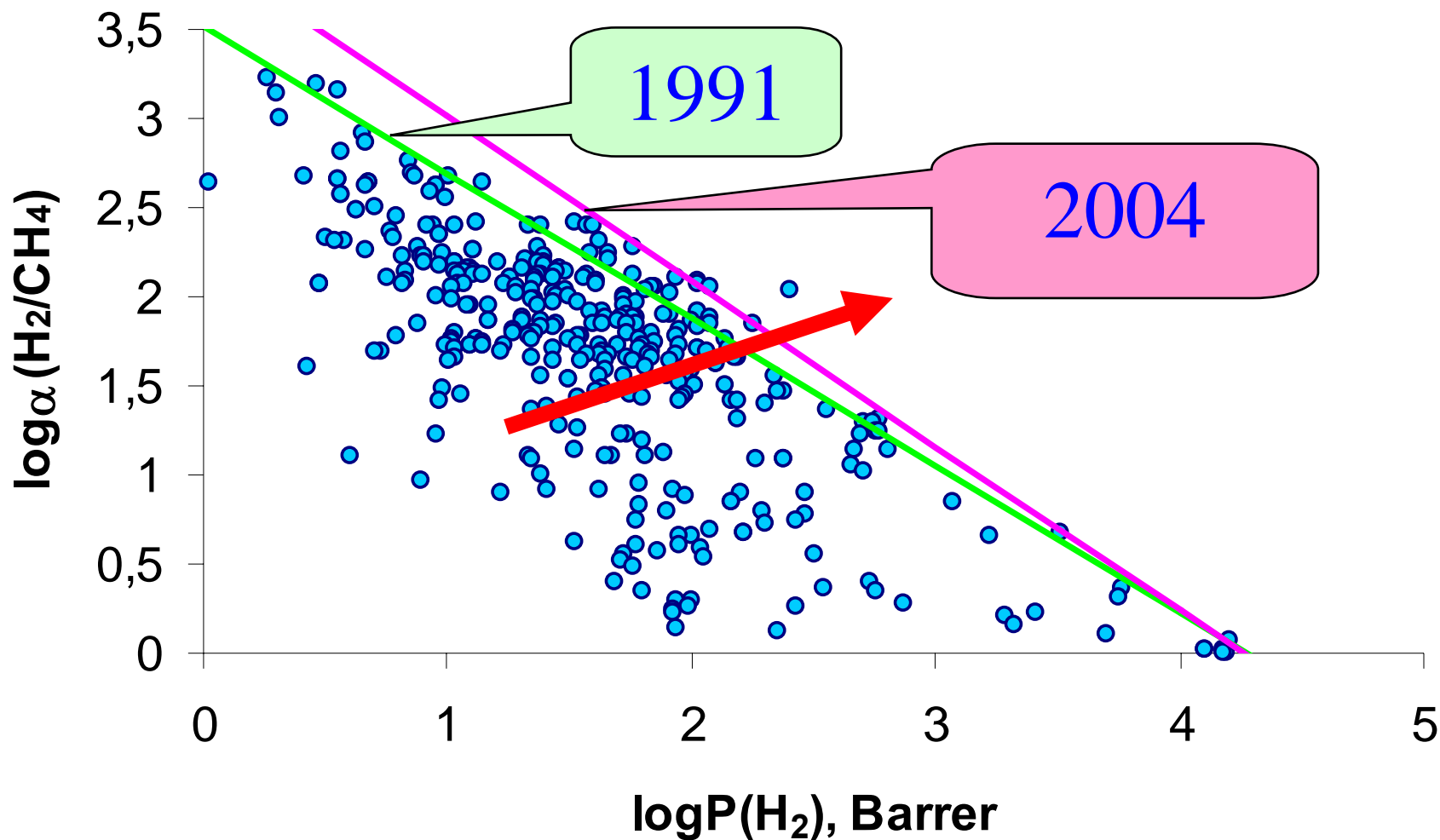
# Другие проблемы газоразделения



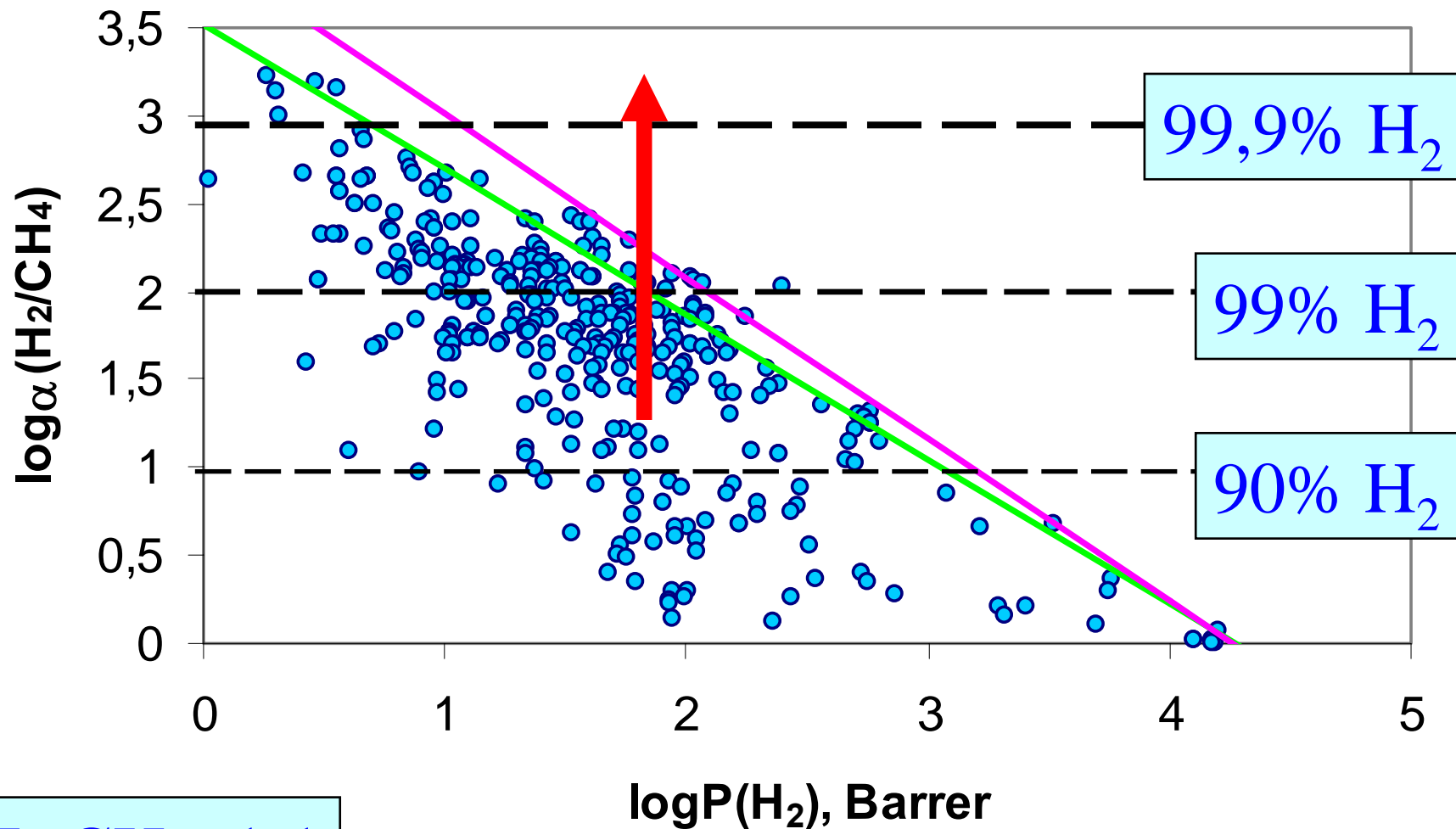
\*Нерешенные,  
крайне важные



# Диаграмма Робсона для $\text{H}_2/\text{CH}_4$



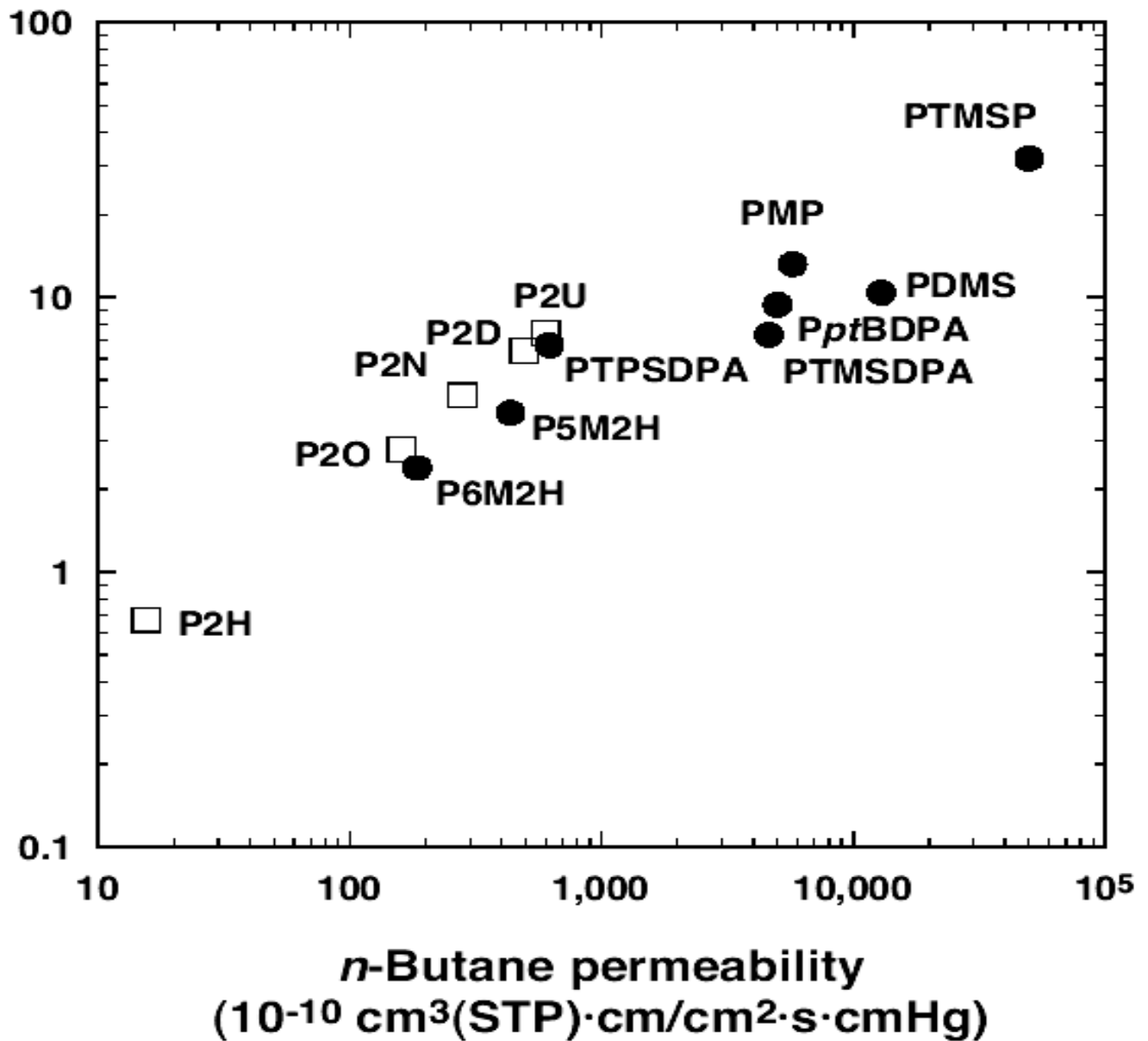
# Одностадийное обогащение смеси $H_2/CH_4$



$H_2:CH_4=1:1$



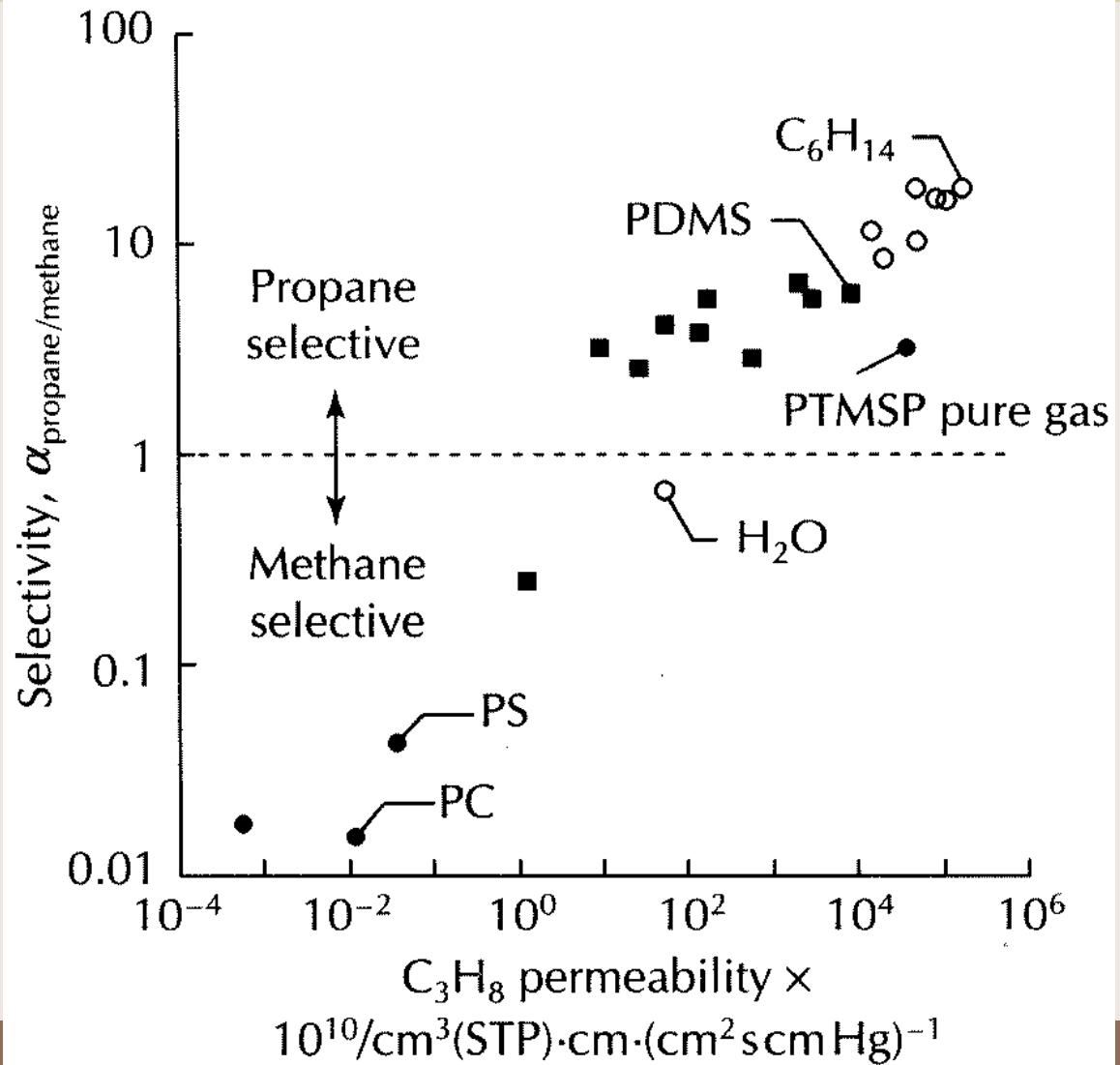
Mixed-gas selectivity  
 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$



I. Pinnau et al. Macromolecules (2004)

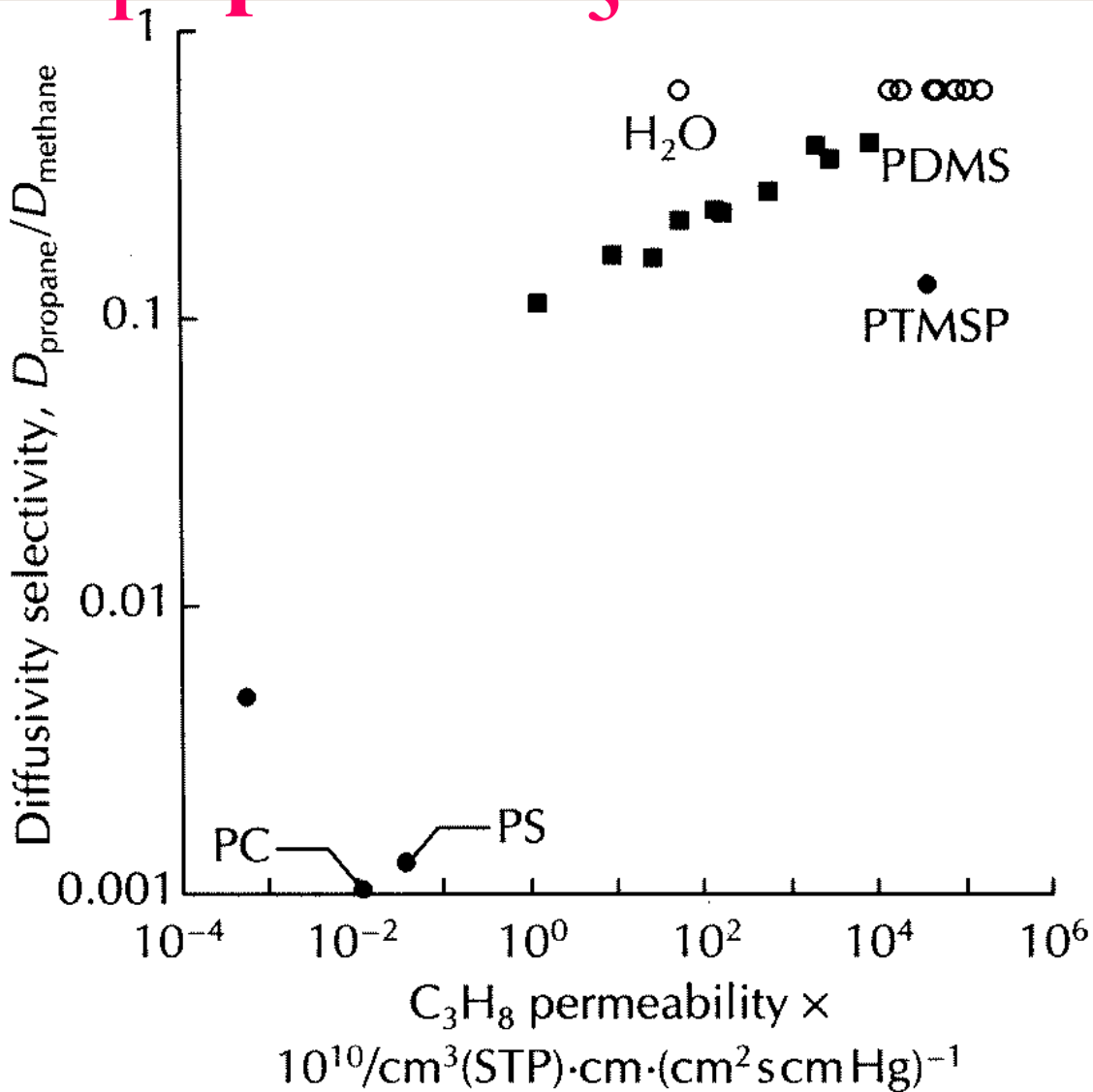
# Диаграмма для $C_3H_8/CH_4$ : $P_3/P_1$ против $P_3$

Freeman  
Pinnau



# Диаграмма для $C_3H_8/CH_4$ : $D_3/D_1$ против $P_3$

Freeman  
Pinnau



**Химическая  
структура полимера**

**Физические  
свойства  
полимеров  
( $T_g$ ,  $A_{fr}$ ,  $E_{coh}$ ,  $R_{fve}$ )**

**Характеристики  
мембраны  
( $\rho$ ,  $SED$ ,  $FFV$ )**

**Транспортные параметры  
( $P$ ,  $D$ ,  $S$ ,  $\alpha_{1,2}$ ,  $E_P$ ,  $E_D$ ,  $\Delta H_S$ )**

*Атомистическое  
моделирование*

*Аддитивные методы*

**Свойства  
газов  
( $d^2$ ,  $T_c$ ,  $\epsilon/k$ )**

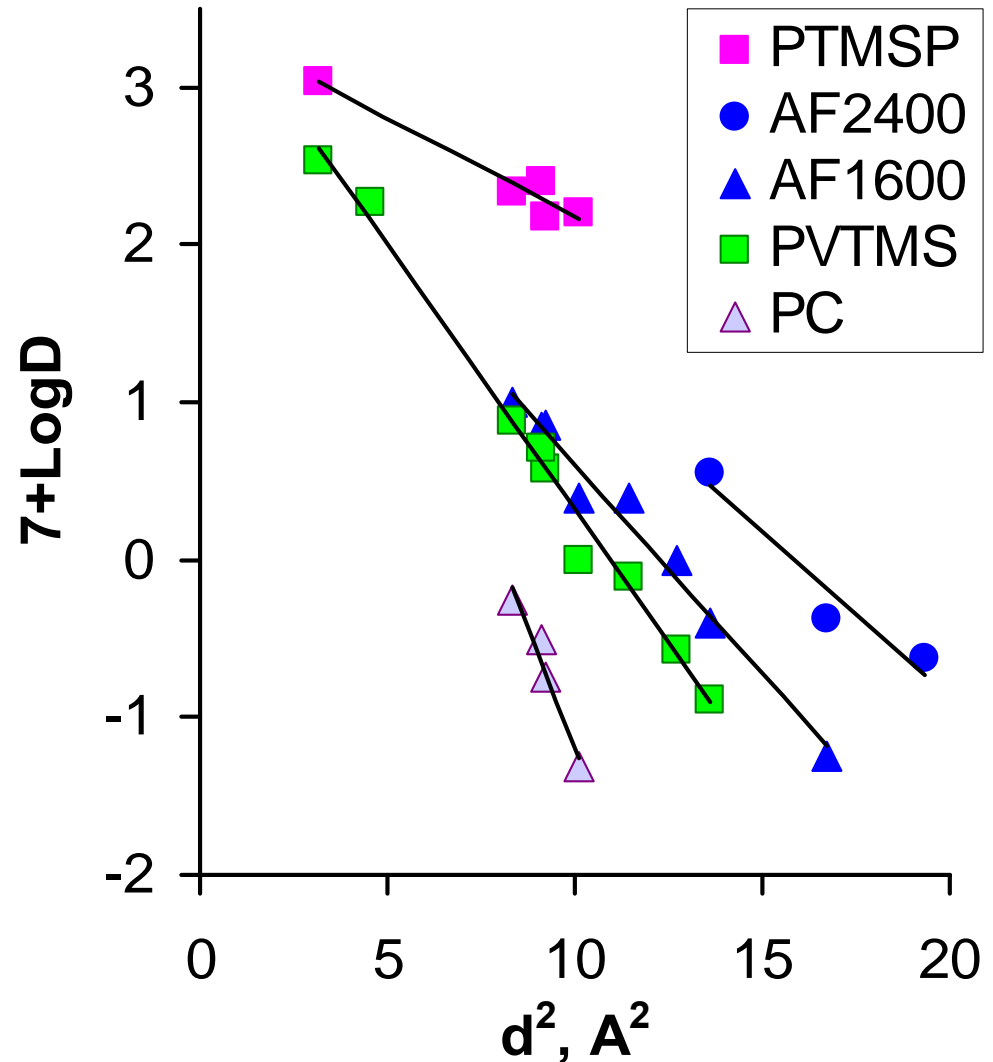
# Влияние свойств газов на проницаемость

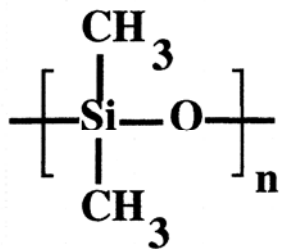
- Корреляции:
  - $D$ :
    - $d^2$  кинетическое сечение газа
    - $V_c$  критический объем
  - $S$ :
    - $\epsilon/k$  параметр Леннард-Джонса
    - $T_b$  температура кипения
    - $T_c$  критическая температура
    - $SA$  молекулярная поверхность
- $$T_c \sim T_b \sim \epsilon/k \sim SA$$

Все они взаимосвязаны, так что наблюдаются противоположные эффекты  $D$  и  $S$  на  $P$  и  $\alpha$ .

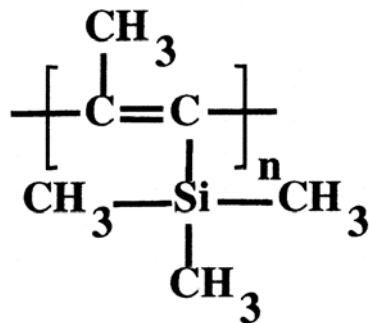
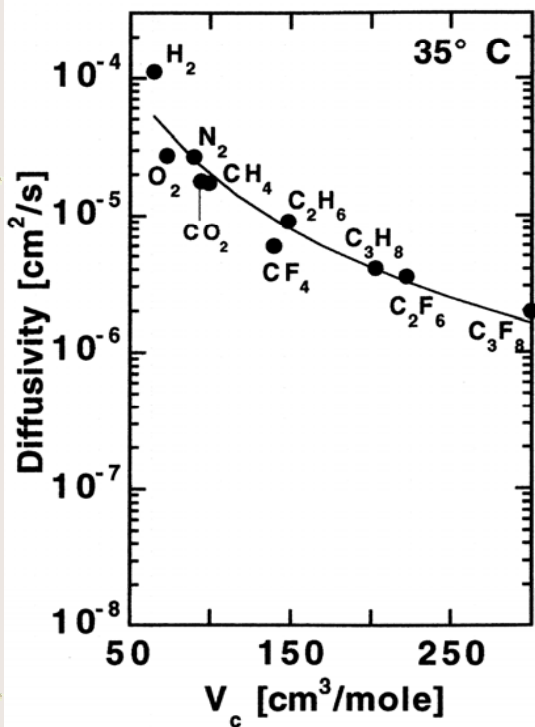
# Коэффициенты диффузии как функция газокинетического сечения газов

сечения  
газов

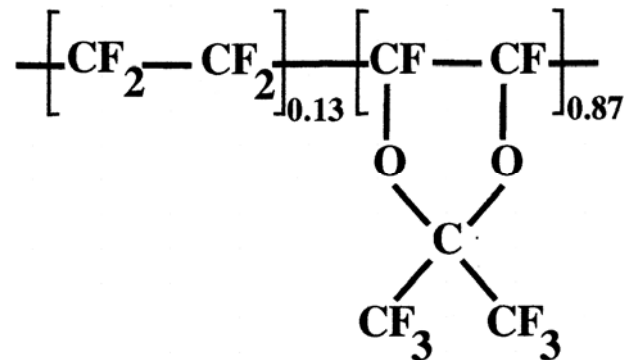
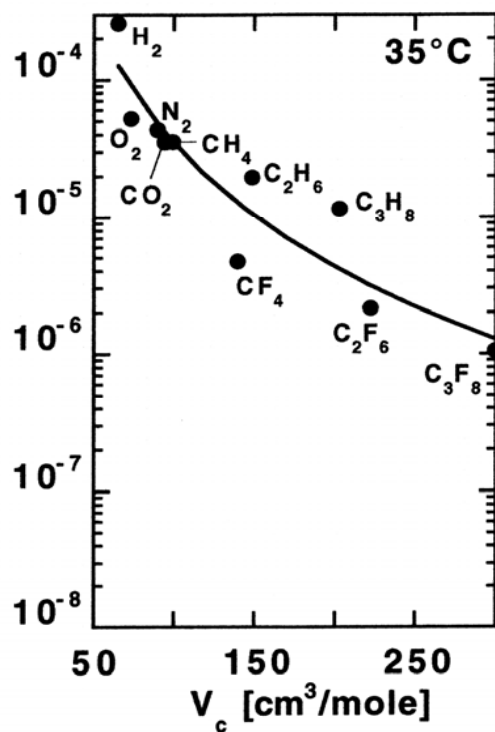




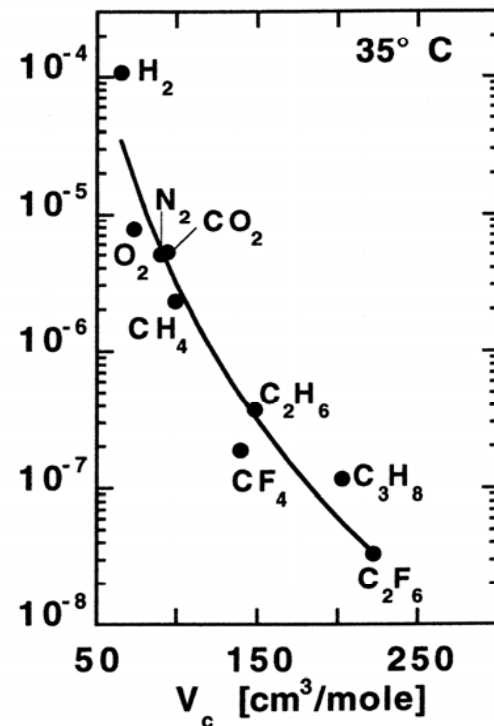
PDMS

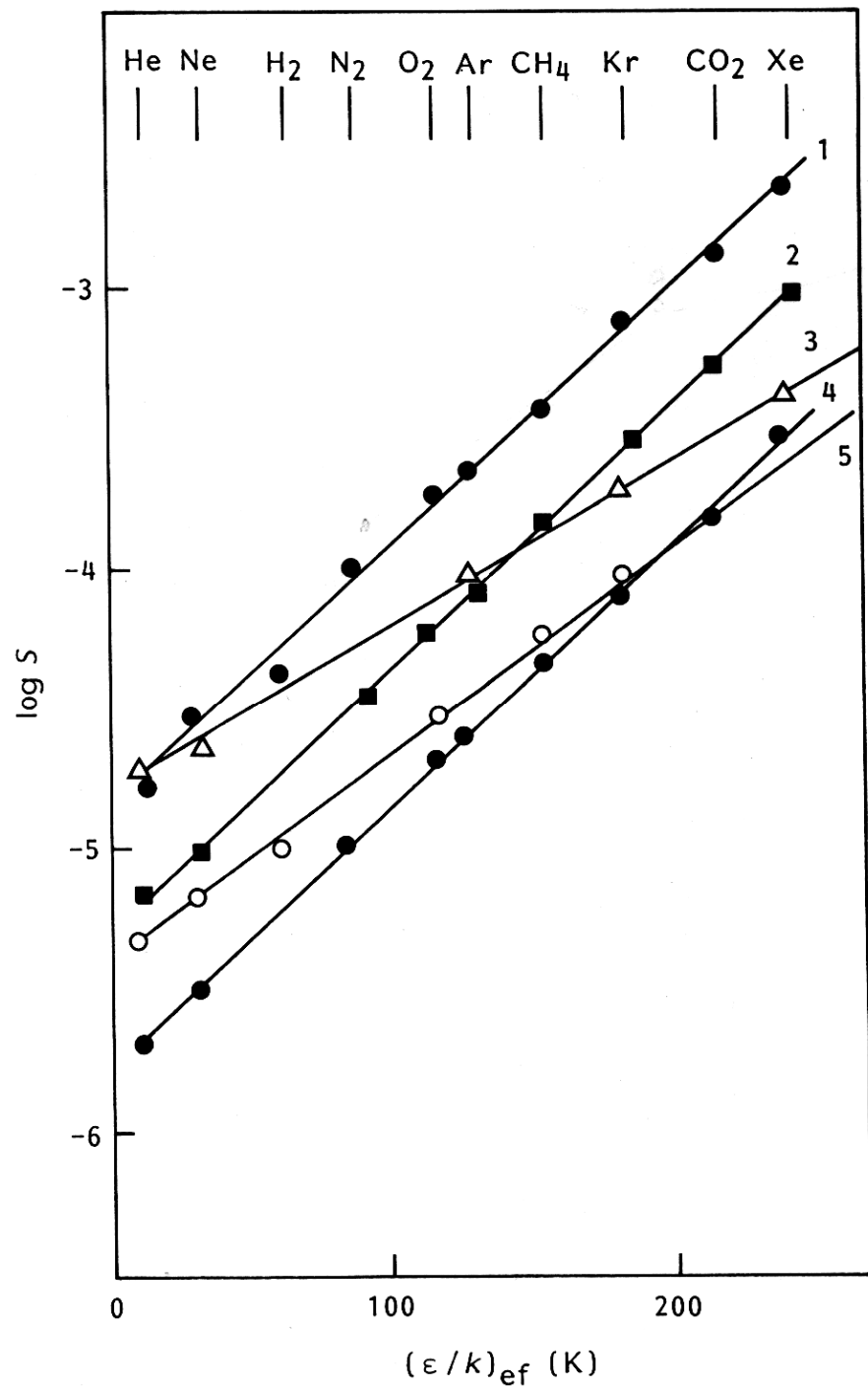


PTMSP

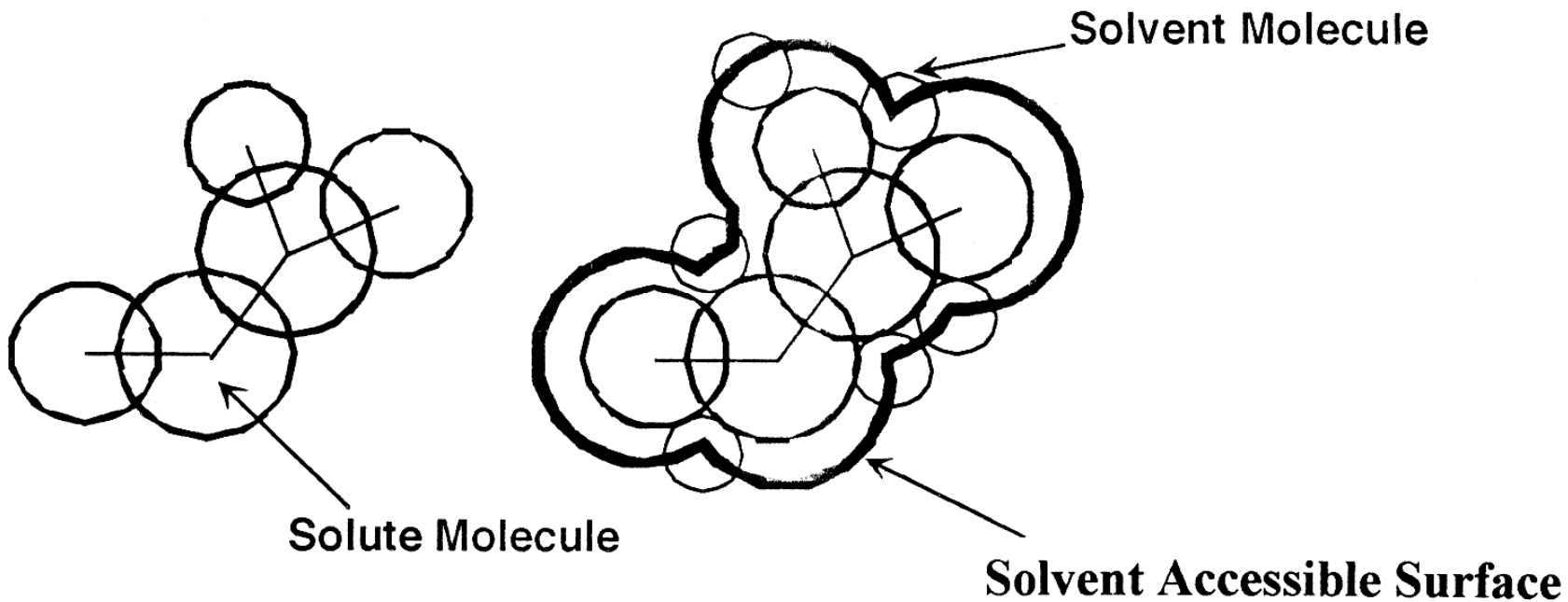


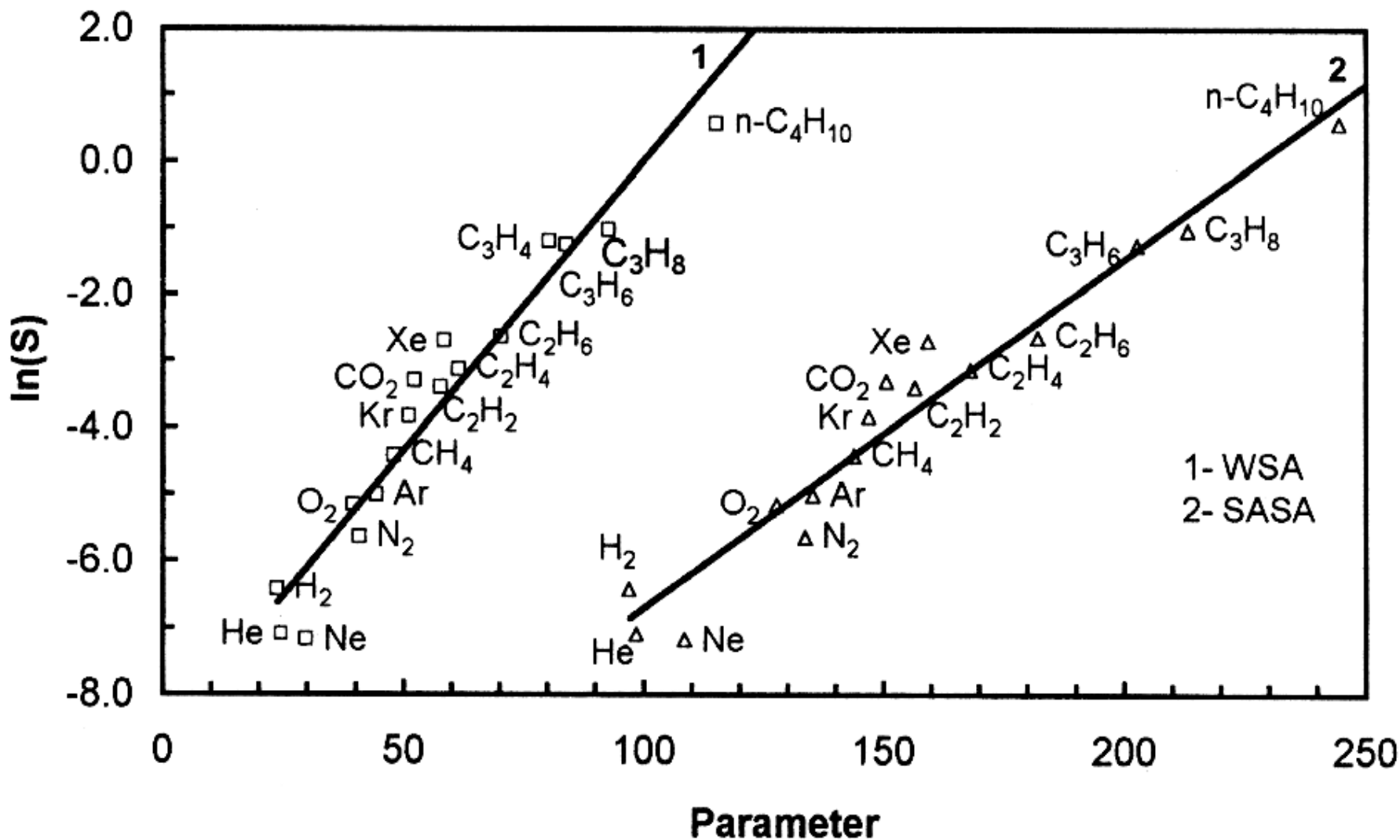
TFE/BDD87





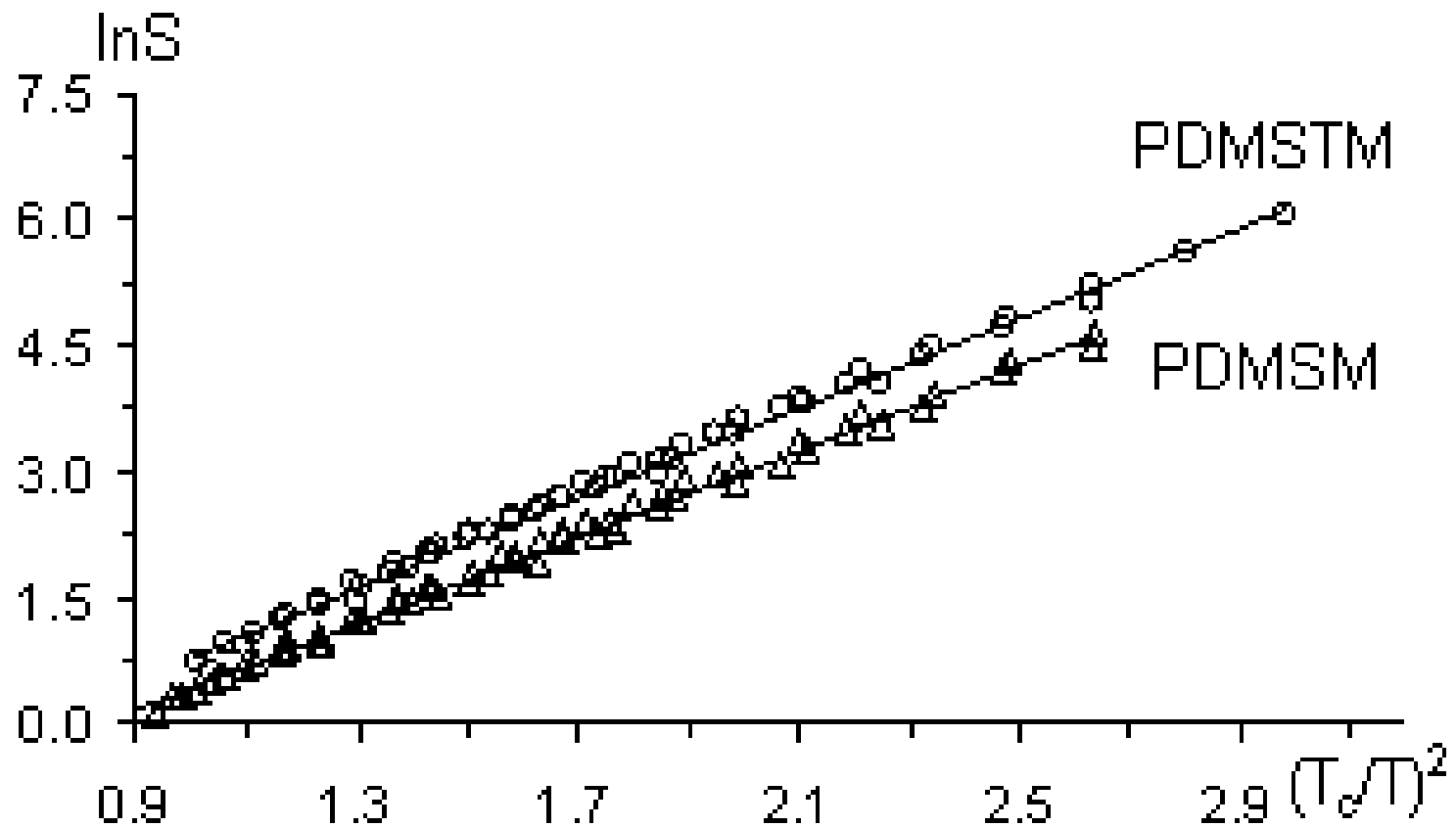






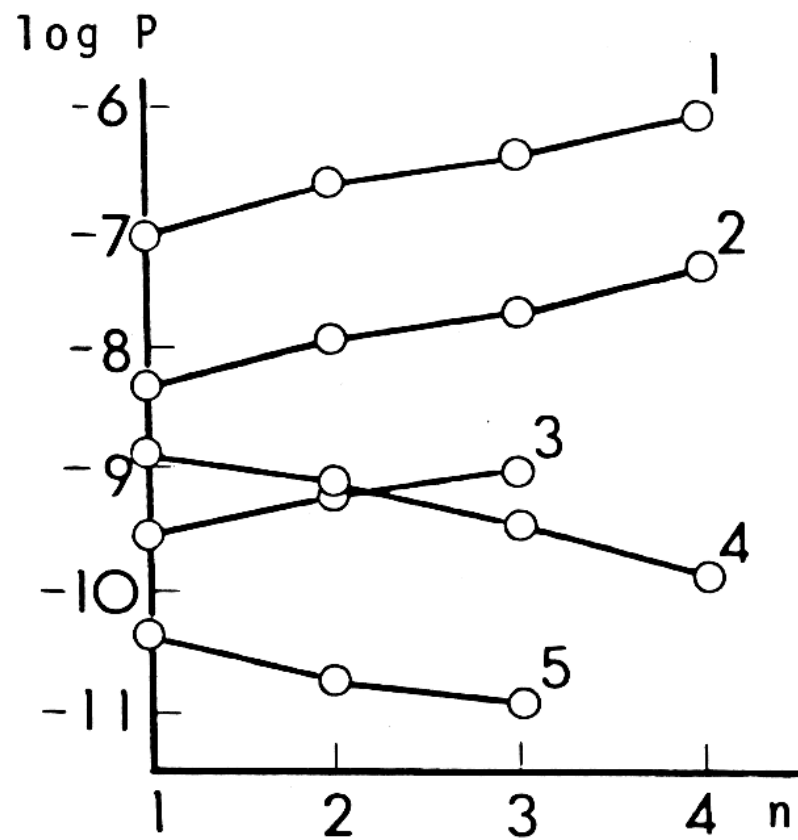
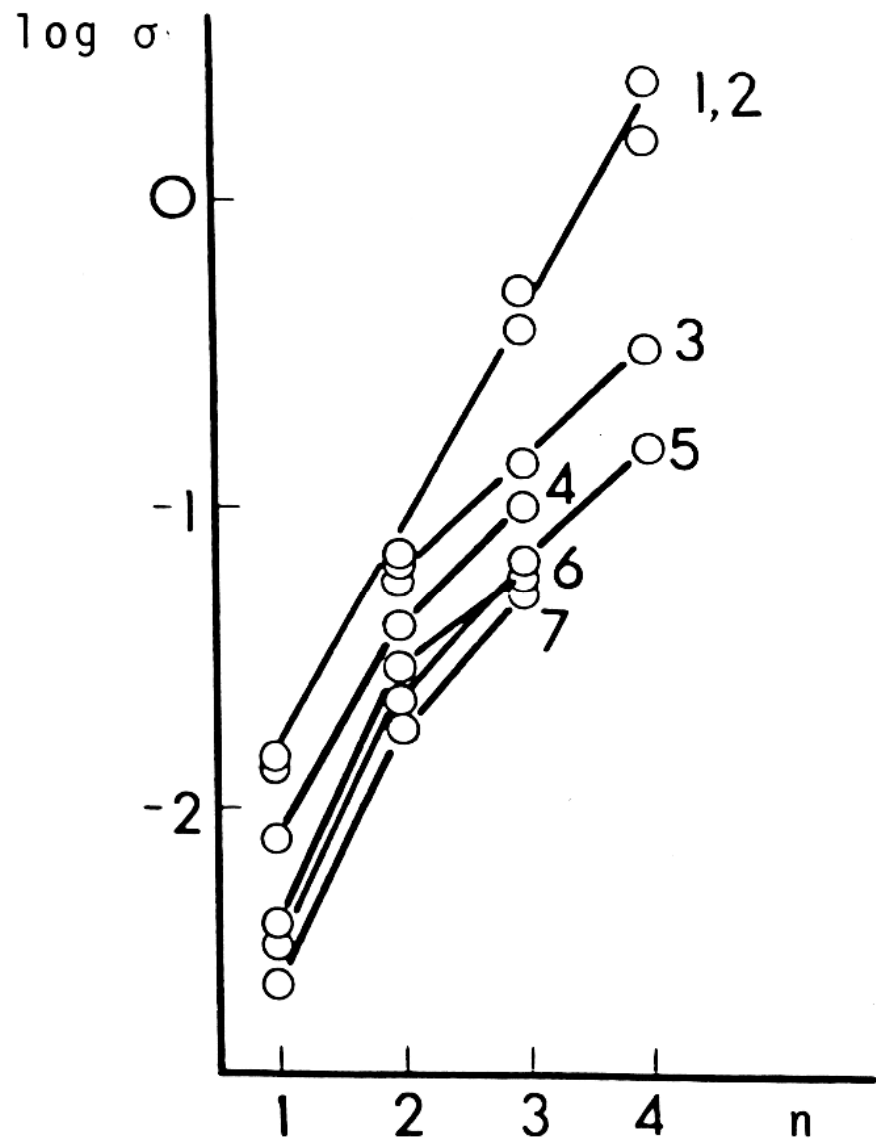
Van der Waals surface area (UNIFAC) – WSA  
 Solvent accessible surface area - SASA

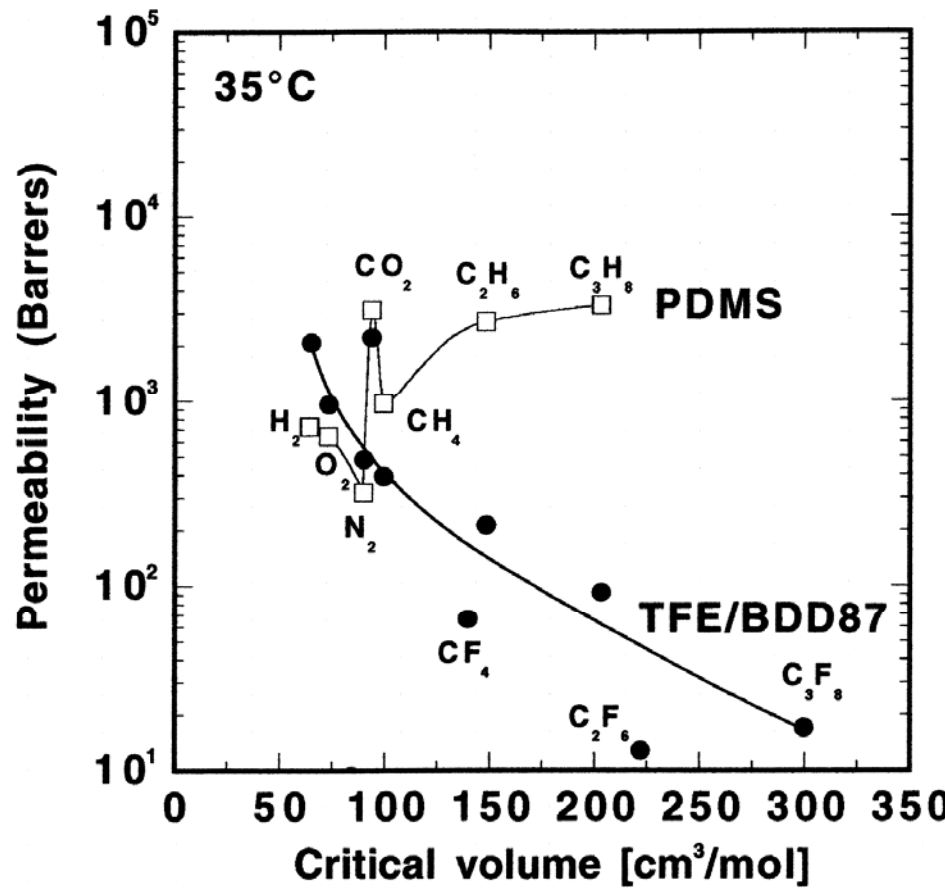
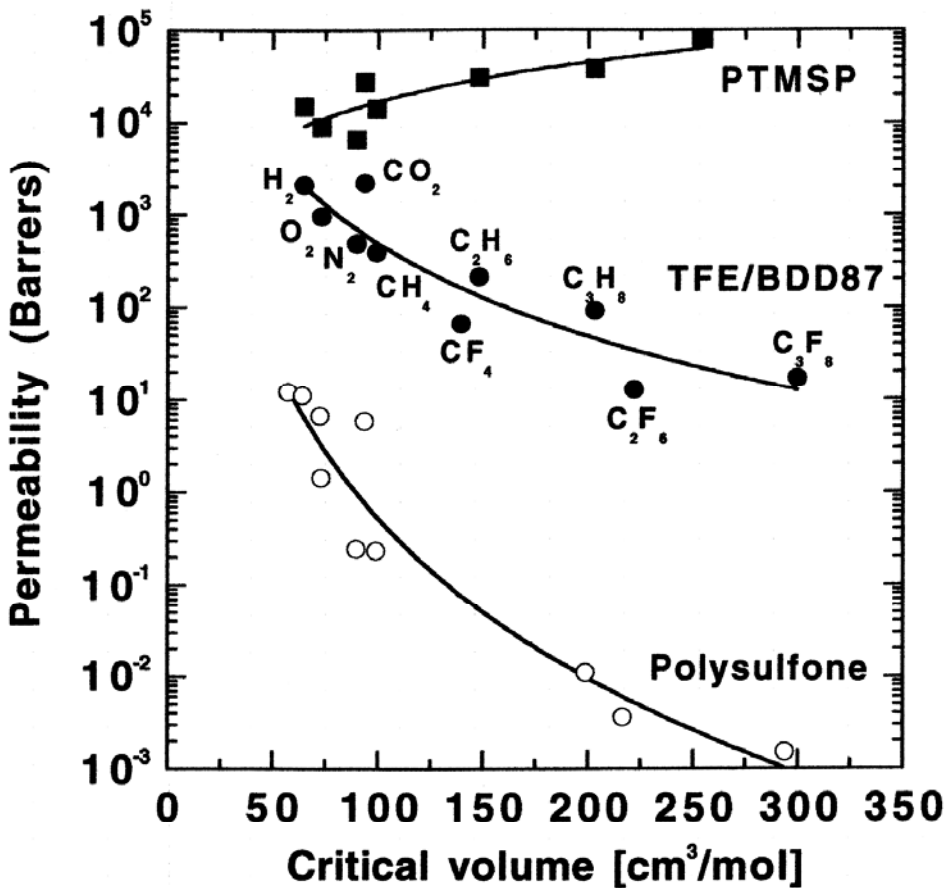
# “Новая” корреляция с $T_c$



# Причины

- $S = S_0 e^{-\Delta H_s/RT} = e^{\Delta S_s/R} e^{-\Delta H_s/RT}$  (Barrer)
- $\Delta S_s = R \ln S_0 = a \Delta H_s + b$  (Lefler)
- $\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m \cong \Delta H_c$
- (для больших молекул)
- $\Delta H_c = -c - dT_c^2$  [K<sup>2</sup>] (Stull et al)
- $\ln S = M + N(T_c/T)^2$  или
- $\ln S = M_1 + N_1 T_c^2$

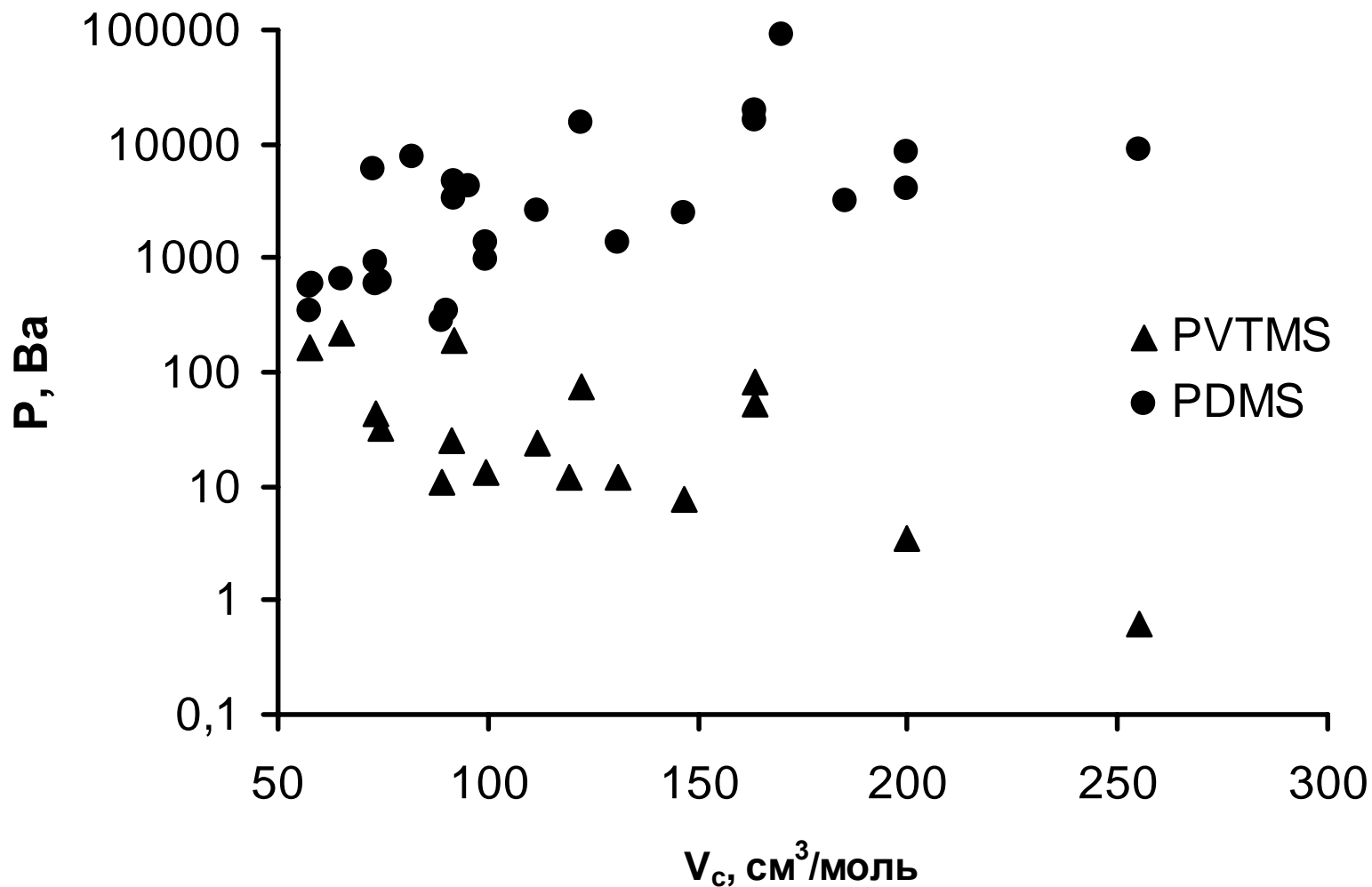




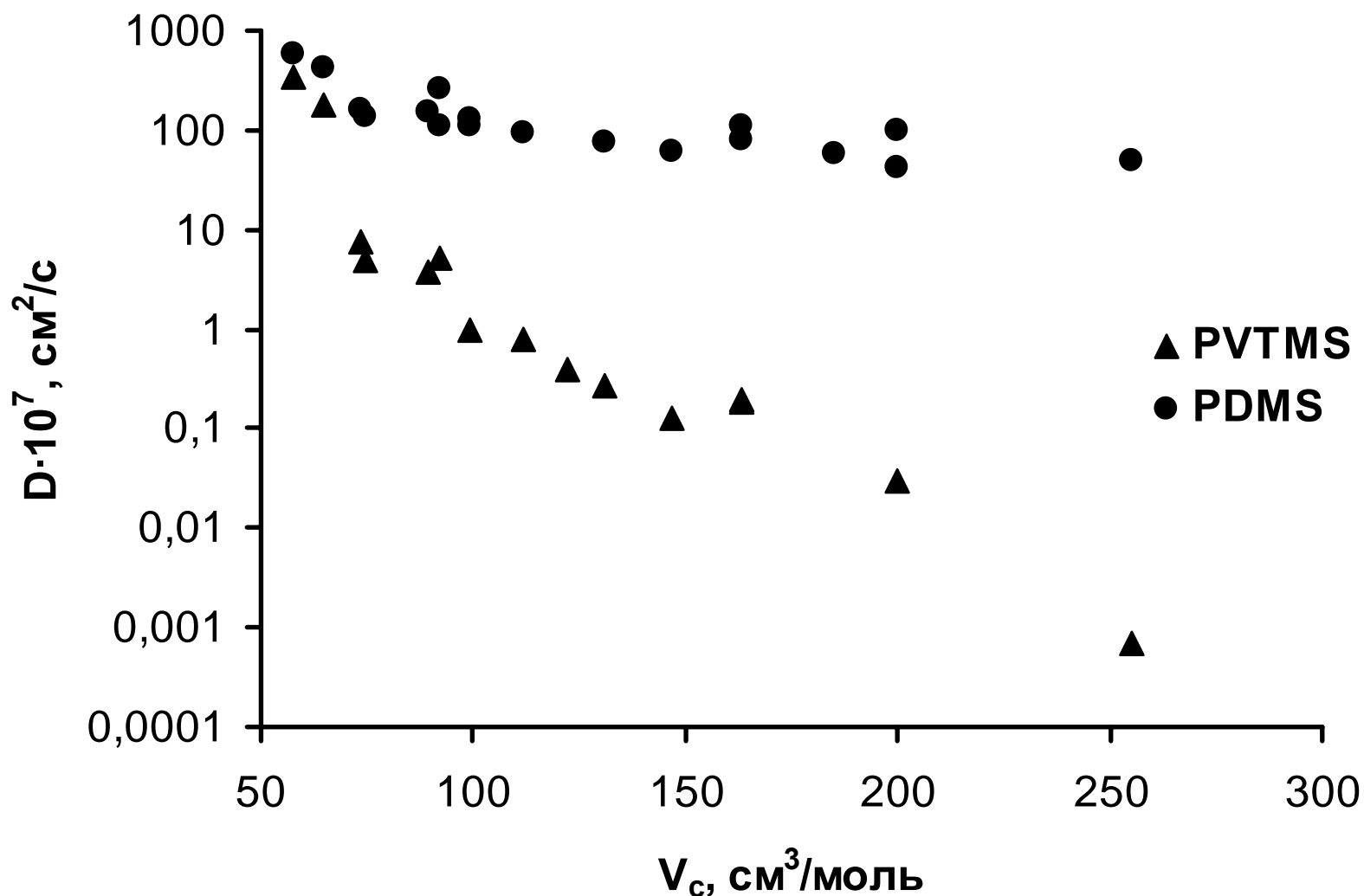
1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$



# Стекло (PVTMS) и каучук (PDMS): разное поведение



# Стекло (PVTMS) и каучук (PDMS): разное поведение





# Эффекты физических свойств полимеров

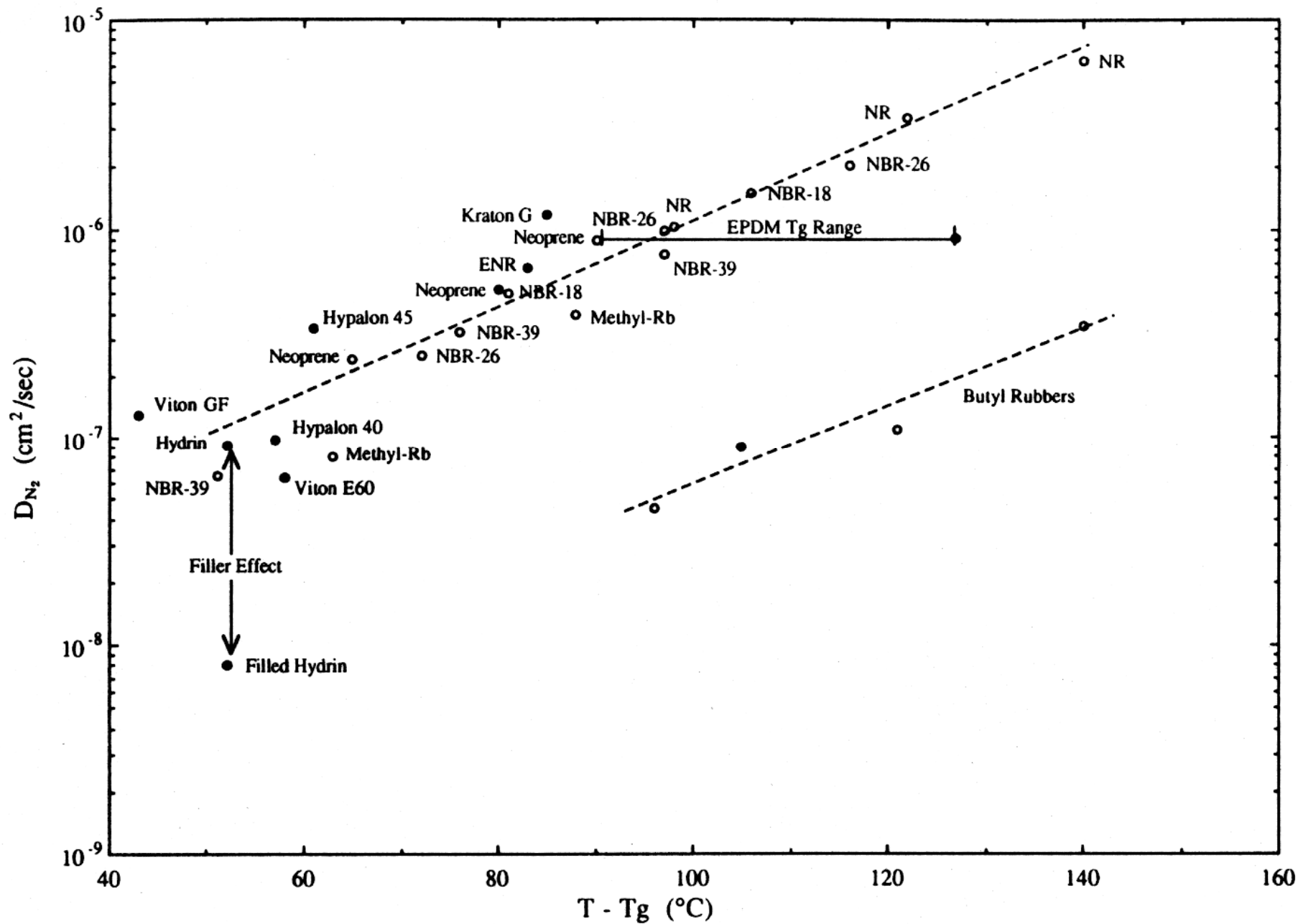
- 1. **Каучуки**
- 2. **Стеклообразные полимеры**

# Влияние температуры стеклования: каучуки

<b>-SiR<sub>2</sub>O-</b>	<b>T<sub>g</sub>, К</b>	<b>P</b>	<b>D</b>	<b>S</b>	<b>α(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)</b>
<b>R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub></b>	<b>150</b>	<b>4600</b>	<b>26</b>	<b>1.7</b>	<b>3.2</b>
<b>R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub> R<sub>2</sub>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></b>	<b>153</b>	<b>1500</b>	<b>10</b>	<b>1.5</b>	<b>3.0</b>
<b>R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub> R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub></b>	<b>203</b>	<b>1200</b>	<b>5</b>	<b>2.3</b>	<b>6.9</b>
<b>R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub> R<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	<b>245</b>	<b>200</b>	<b>2</b>	<b>1.1</b>	<b>6.5</b>

**P - Баррер, D·10<sup>6</sup> - см<sup>2</sup>/с, S·10<sup>2</sup> - см<sup>3</sup>(STP)/см<sup>3</sup> (см Hg);**

**A.S.Stern, 1986**



# Силоксаны и их структурные аналоги

Полимер	T <sub>c</sub> , К	P, Баррер		
		He	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
-SiMe <sub>2</sub> O-	150	350	3250	950
-SiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	181	98	550	130
-CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	199	8.4	5.2	0.8

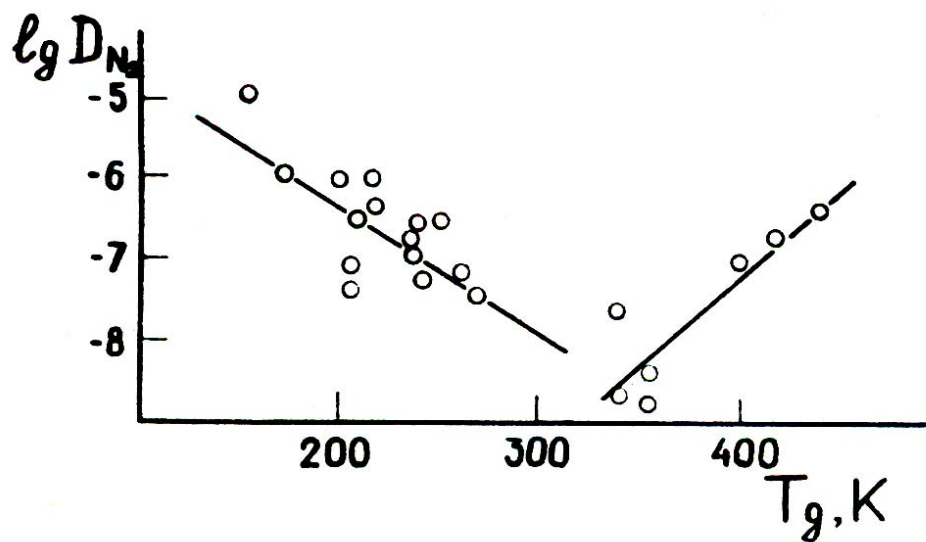
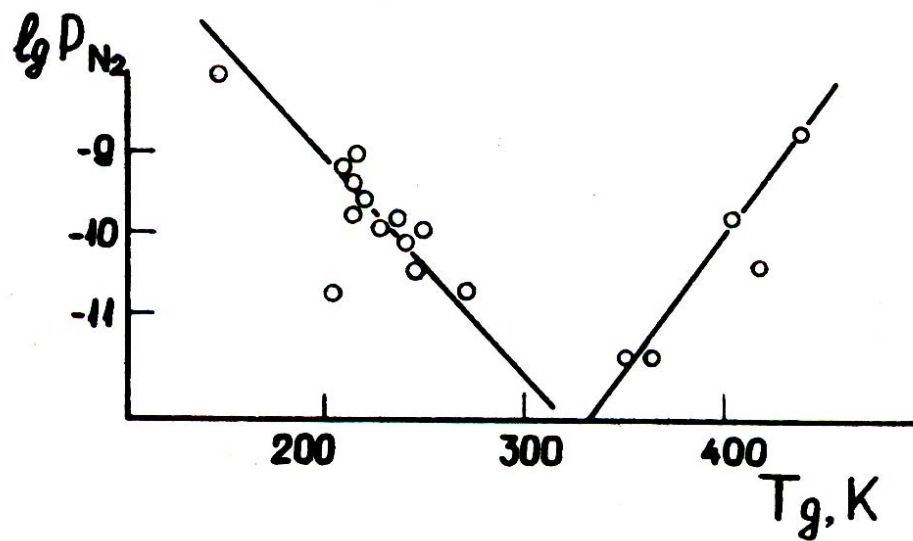
Снижение гибкости основной цепи приводит к уменьшению проницаемости и росту селективности

# Влияние гибкости боковых цепей (-CH<sub>2</sub>-CH(PhR)-)

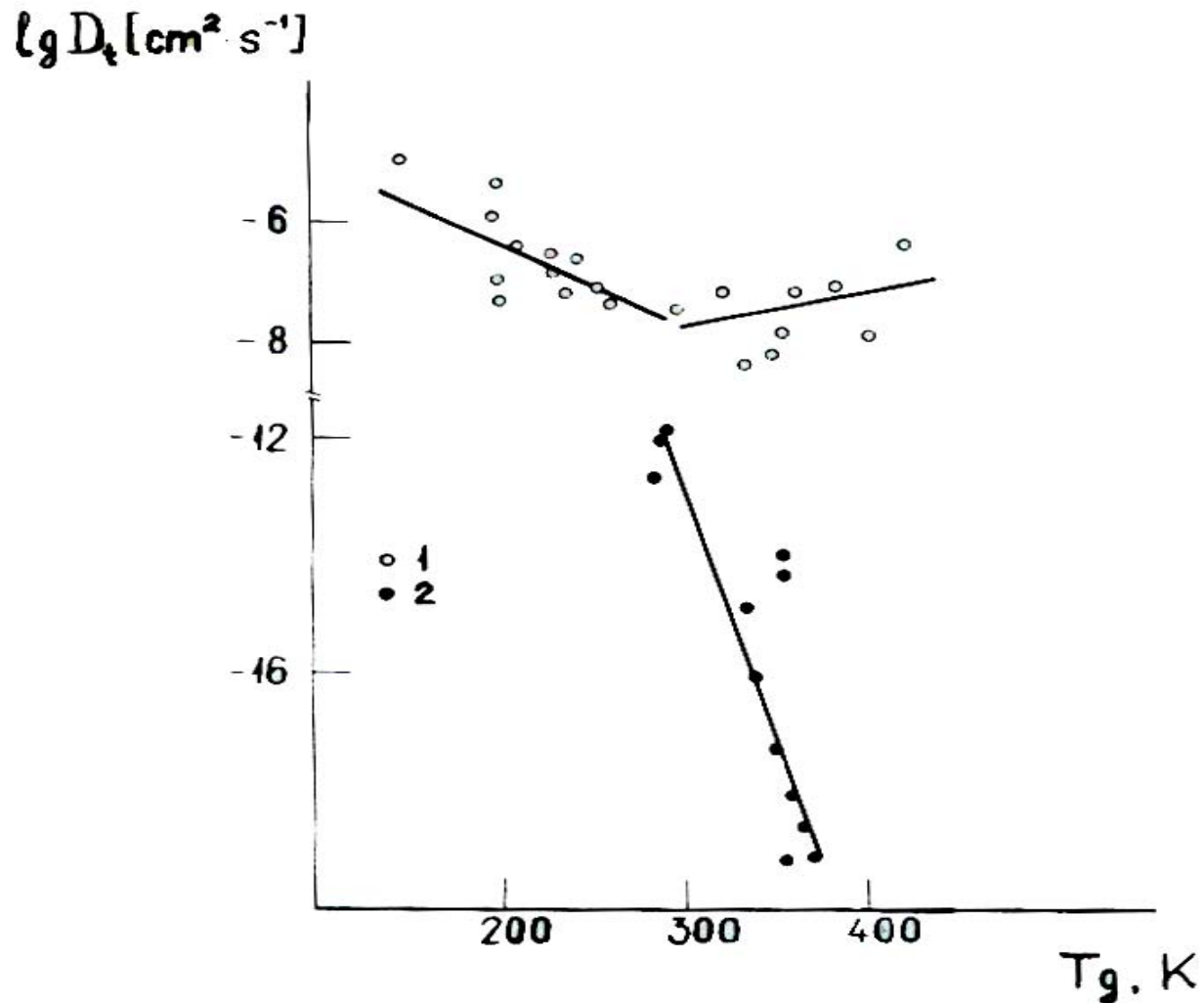
R	T <sub>g</sub> ,K	P(O <sub>2</sub> ) Barrer	α(O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
H	373	1.2	5.5
SiMe <sub>3</sub>	409	14	3.4
Si(Me) <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>	309	40	3.0
Si(Me)(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	325	71	2.8
Si(Me) <sub>2</sub> OSi(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	314	110	2.6

Kawakami, 1988

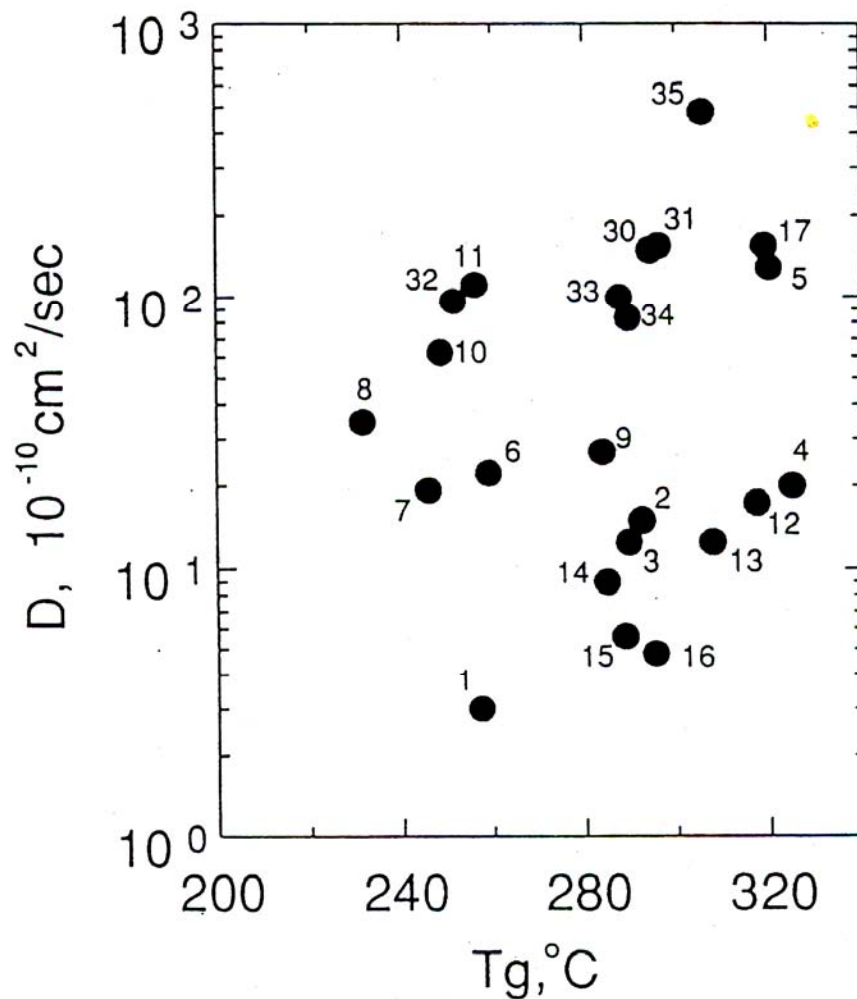
# Влияние $T_c$ в каучуках и стеклах



# Осложнения для крупных диффузантов

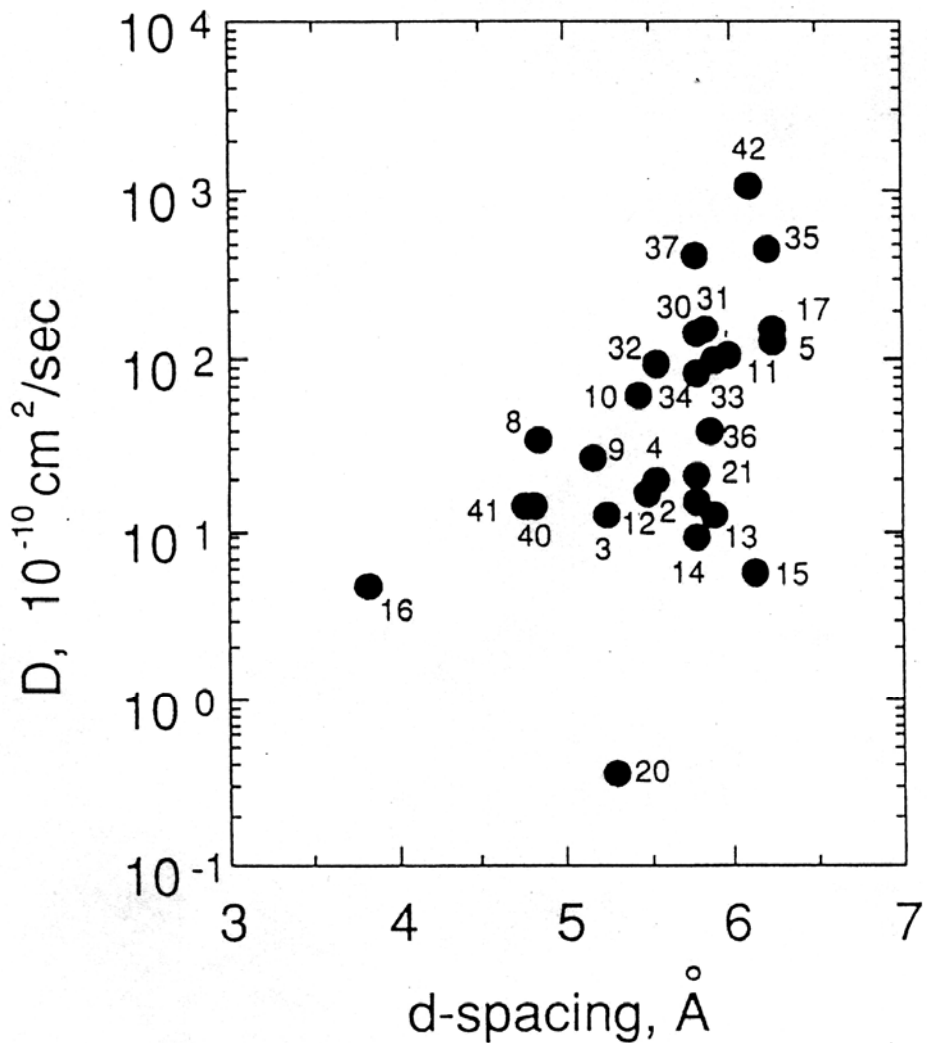


# Модель плохо работает для ПОЛИИМИДОВ

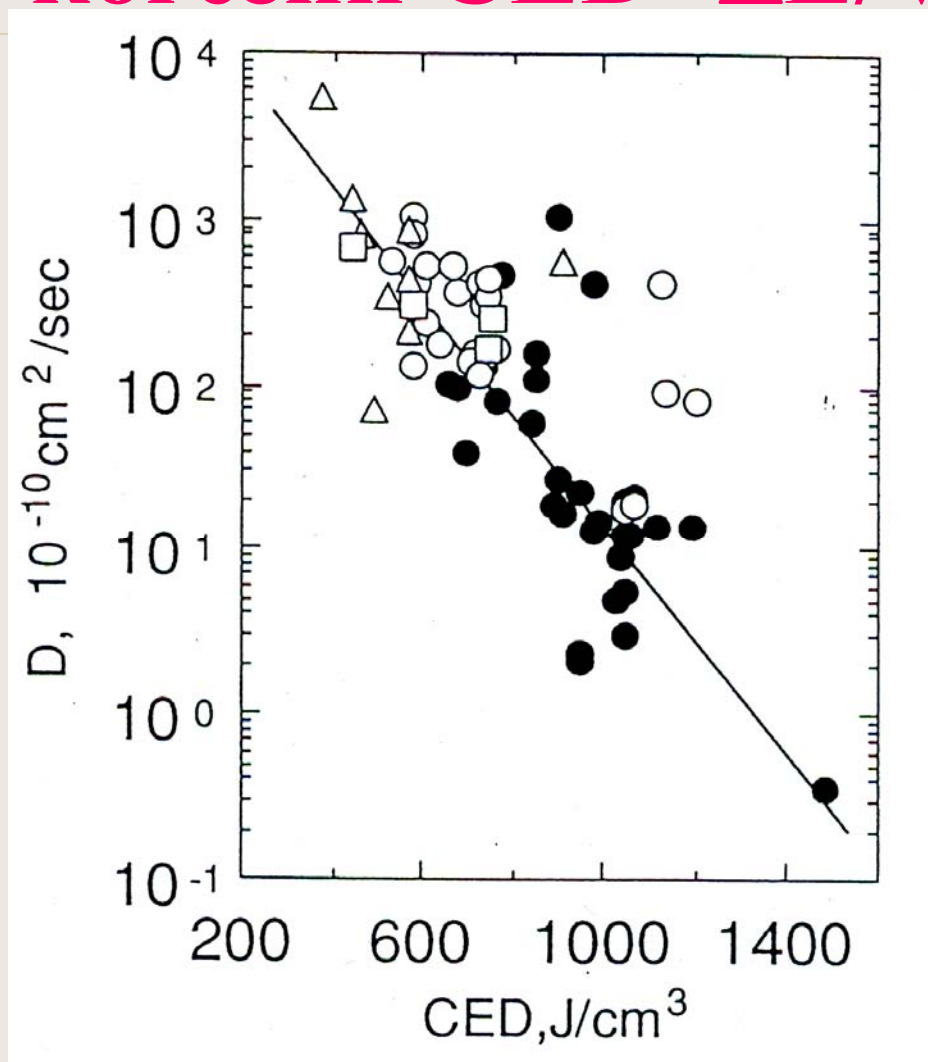




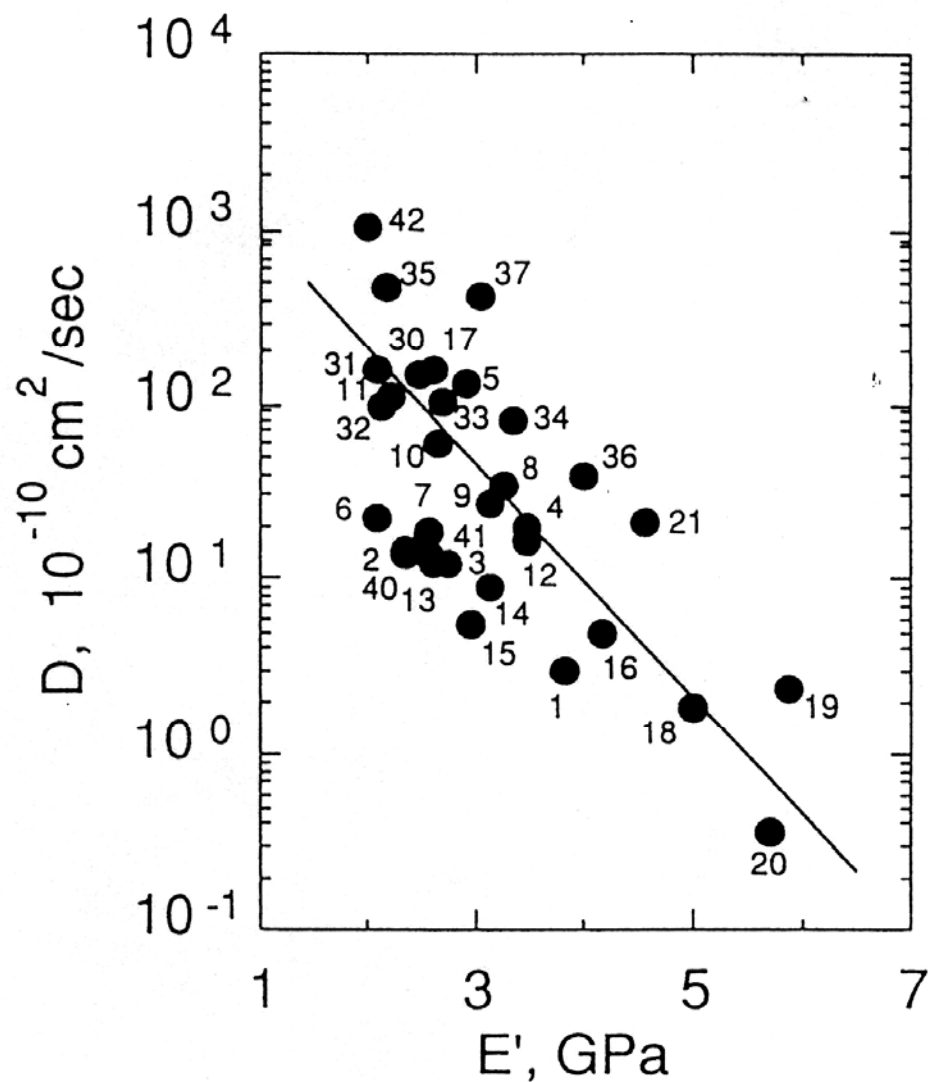
# Влияет ли межцепное расстояние?



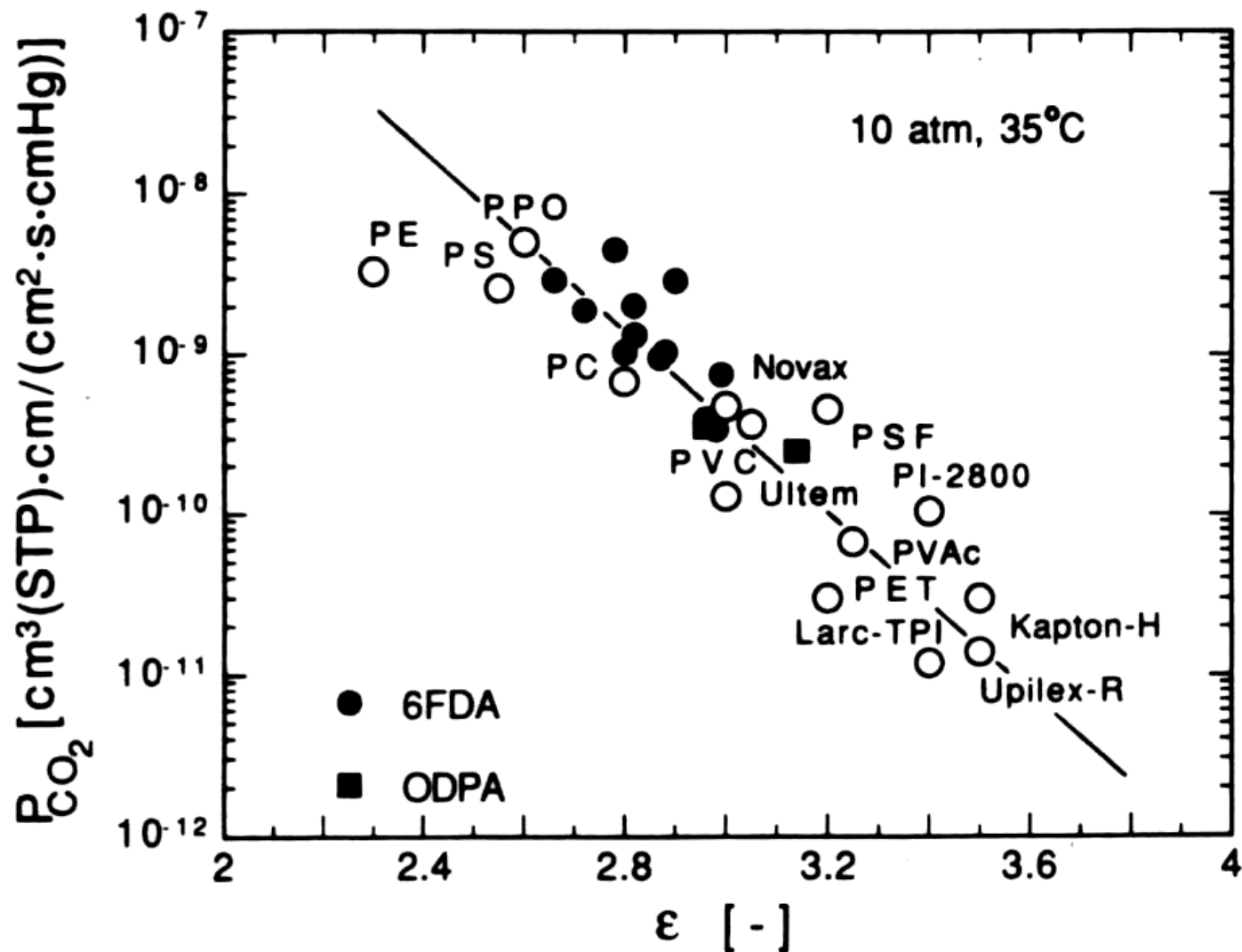
# Влияние плотности энергии когезии $SED = \Delta E/V$



# Влияние модуля Юнга



# Влияние диэлектрической проницаемости



# Выводы

- В стеклообразных полимерах отсутствует прямая связь  $R$  и  $D$  с физическими свойствами полимеров.
- Необходимо искать связи с химическим строением мономерного звена.
- Другой путь – моделирование наноструктуры полимера, свободного объема

**Химическая  
структура полимера**

**Физические  
свойства  
полимеров  
( $T_g$ ,  $A_{fr}$ ,  $E_{coh}$ ,  $R_{fve}$ )**

**Характеристики  
мембраны  
( $\rho$ ,  $SED$ ,  $FFV$ )**

**Транспортные параметры  
( $P$ ,  $D$ ,  $S$ ,  $\alpha_{1,2}$ ,  $E_P$ ,  $E_D$ ,  $\Delta H_S$ )**

*Атомистическое  
моделирование*

*Аддитивные методы*

**Свойства  
газов  
( $d^2$ ,  $T_c$ ,  $\epsilon/k$ )**