

## Учет влияния давления на проницаемость газов через полимерные мембраны

Accounting for the effect of pressure  
on the permeability of gases through polymer membranesА.А. АСКАДСКИЙ<sup>1,2</sup>, А.В. МАЦЕЕВИЧ<sup>1</sup>A.A. ASKADSKY<sup>1,2</sup>, A.V. MATSEEVICH<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup> Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия<sup>1</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia<sup>2</sup> National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

andrey@ineos.ac.ru

Предложена расчетная схема для анализа влияния давления на проницаемость различных газов через полимерные мембраны. Расчетная схема основана на предложенном уравнении, в котором энергия активации процесса проницаемости снижается при действии давления по степенной зависимости. Адекватность расчетной схемы проверена на примере проницаемости CO<sub>2</sub> через мембраны на основе полиимидов. Найдено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по увеличению проницаемости с ростом давления. Работоспособность схемы также проверена на примере трех полиимидов для двух случаев – роста и немонотонного изменения проницаемости. Проанализировано снижение проницаемости и отсутствие зависимости от давления.

**Ключевые слова:** проницаемость газов через мембраны, влияние давления на проницаемость, энергия активации процесса, полиимиды, полиамидоимиды, межмолекулярные взаимодействия

The calculation scheme is proposed for analyzing the effect of pressure on the permeability of various gases through polymeric membranes. The calculation scheme is based on the proposed equation, in which the activation energy of the permeability process decreases under the action of pressure according to a power law. The adequacy of the calculation scheme was verified on the example of CO<sub>2</sub> permeability through polyimide-based membranes. A good agreement was found between the calculated and experimental data on the increase in permeability with increasing pressure. The performance of the scheme was also tested using the example of three polyimides for two cases – growth and non-monotonic change in permeability. The decrease in permeability and the absence of dependence on pressure are analyzed.

**Keywords:** permeability of gas through membranes, effect of pressure on permeability, process activation energy, polyimides, polyamidoimides, intermolecular interactions

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-50-52

Полимерные мембраны активно используются для решения различных задач газоразделения. Различными авторами предложено несколько расчетных схем, с помощью которых возможно прогнозирование газопроницаемости полимеров [1–5]. Например, схемы Robeson с соавт. [2], Park и Paul [3], Рыжих с соавт. [4] предназначены для предсказания транспортных свойств полимеров различных классов. Для прогнозирования транспортных свойств полиимидов предназначены лишь две схемы – Velioğlu с соавт. [1] и Алентьева с соавт. [5]. Эти схемы разрабатывались с использованием различных наборов данных и метрик для оценки ошибок, что затрудняет сравнительный анализ их точности.

В работе [6] была предложена расчетная схема для анализа влияния химического строения полимерных мембран на проницаемость. В этой расчетной схеме учитывалось не только химическое строение полиимидов и полиамидоимидов, но и температура. Уравнение для расчета проницаемости в [6] выглядело следующим образом:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $P_0$  – константа,  $\Delta E$  – энергия активации процесса проницаемости,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Величину  $\Delta E$  описывали соотношением

$$\Delta E = \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,

$\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента сетчатого полимера,

$\sum_i \Delta E_i^{**}$  – энергия межмолекулярного взаимодействия, складывающаяся из энергий взаимодействия каждого атома и специфических атомных групп, которые вызывают диполь-дипольные взаимодействия или водородные связи.

Поскольку в литературе в основном имеются данные по проницаемости полиимидов для CO<sub>2</sub>, нами было проведено решение избыточной системы уравнений, построенных на основе (2) для системы полиимид/CO<sub>2</sub>. Всего было использовано 210 уравнений, решение которых привело к значениям атомных констант и параметров, описывающих специфические межмолекулярные взаимодействия, показанным в таблице 1.

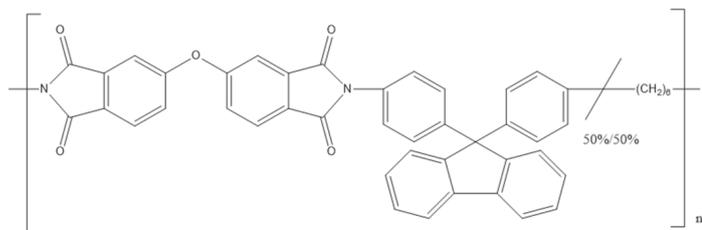
В данной работе сделана попытка учесть влияние давления на проницаемость газов. На основании большого количества проведенных различными авторами экспериментов общее уравнение (1) преобразовано к виду

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta E - \gamma P_*^n}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $\gamma$  – константа,  $P_*$  – давление,  $n$  – показатель степени.

Таким образом, энергия активации процесса проницаемости снижается по степенной зависимости от давления. Это приводит к увеличению проницаемости с ростом давления. Приведем примеры расчета влияния давления на проницаемость. Один из таких примеров основан на работе [7], в которой получена зависимость

проницаемости углекислого газа CO<sub>2</sub> от давления для полиимида следующего химического строения

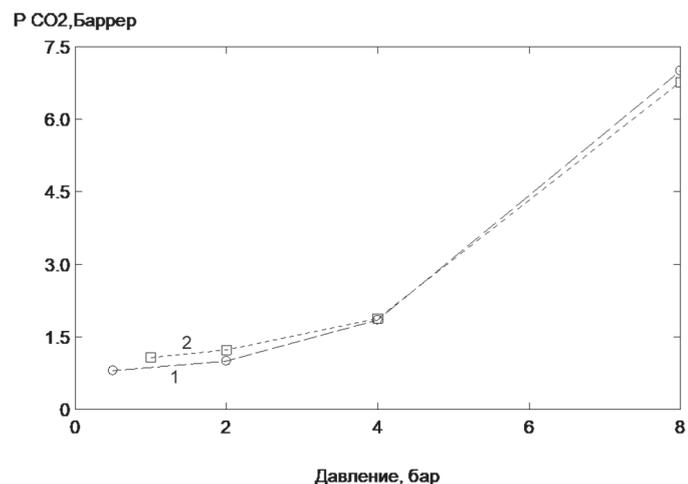


Для этого полиимида величина  $\ln P_0$  в уравнении (3) равняется 6,4, а величины  $n = 1,6$  и  $\gamma = -0,261$ .

Эта зависимость показана на рис. 1. Хорошо видно согласие расчетных данных с экспериментальными.

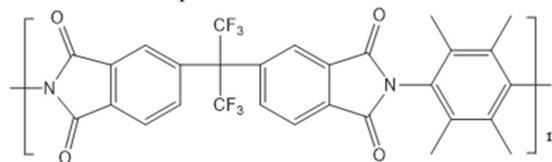
**Таблица 1. Атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия.**

Углерод	1	$\Delta E_C^{**}$	-297,77
Водород	2	$\Delta E_H^{**}$	224,80
Кислород	3	$\Delta E_O^{**}$	45,22
Азот	4	$\Delta E_N^{**}$	-418,19
Сера	5	$\Delta E_S^{**}$	107,72
Фтор	6	$\Delta E_F^{**}$	-59,82
Хлор	7	$\Delta E_{Cl}^{**}$	-423,28
Диполь-дипольное взаимодействие SO <sub>2</sub> -группы	8	$\Delta E_d^{**}$	47,19
Ароматический цикл (скелет) в основной цепи	9	$\Delta E_{ar.c,b}^{**}$	1605,28
Ароматический цикл (скелет) в боковой цепи	10	$\Delta E_{ar.c,s}^{**}$	892,94
Пара-замещение	11	$\Delta E_{p-s}^{**}$	-42,31
Мета-замещение	12	$\Delta E_{m-s}^{**}$	294,11
Орто-замещение	13	$\Delta E_{o-s}^{**}$	-753,20
Диполь-дипольное взаимодействие за счет имидной группы	14	$\Delta E_{d-i,gr}^{**}$	1551,57
Диполь-дипольное взаимодействие за счет CH <sub>3</sub> -группы	15	$\Delta E_{d,CH_3}^{**}$	-325,76
Диполь-дипольное взаимодействие за счет CF <sub>3</sub> -группы	16	$\Delta E_{d,CF_3}^{**}$	183,79
Диполь-дипольное взаимодействие за счет CO-группы	17	$\Delta E_{d,CO}^{**}$	699,85
Диполь-дипольное взаимодействие за счет Cl-группы	18	$\Delta E_{d,Cl}^{**}$	870,48
Диполь-дипольное взаимодействие за счет F-группы	19	$\Delta E_{d,F}^{**}$	0
Водородная связь за счет NHCO группы	20	$\Delta E_{h-nhco}^{**}$	667,60
Предэкспоненциальный сомножитель	21	$\ln P_0$	6,3757

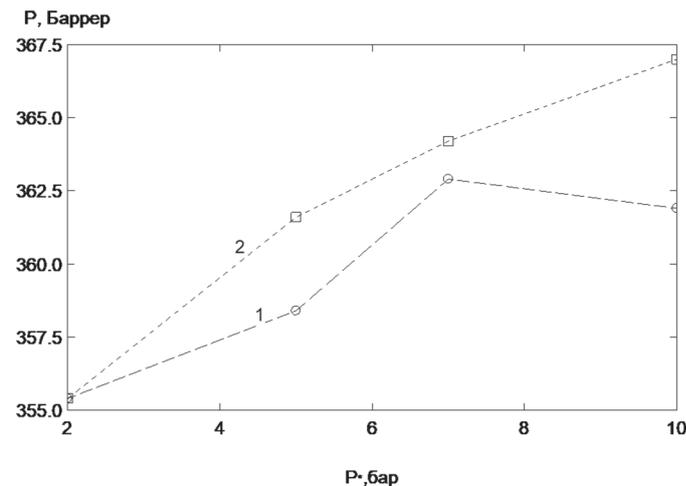


**Рис. 1. Зависимость проницаемости полиимида по CO<sub>2</sub> от давления:** 1 – экспериментальная зависимость, полученная в работе [7]; 2 – расчетная зависимость, полученная по уравнению (3).

Другой пример зависимости проницаемости от давления, показывающий увеличение проницаемости гелия с ростом давления, имеется в работе [8]. Измерение проведено для полиимида следующего химического строения:

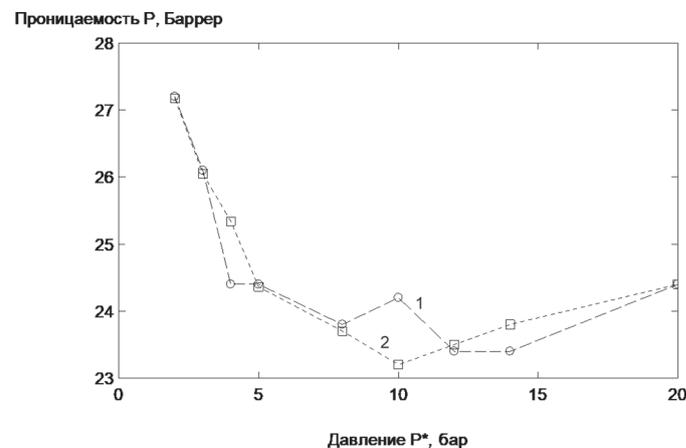


Для этого полиимида величина  $\ln P_0$  в уравнении (3) равняется 7,4, а величины  $n = 0,091$  и  $\gamma = 0,482$ . Атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия, имеются в работе [6]. Расчеты показывают, что проницаемость по гелию увеличивается с ростом давления, как это изображено на рис. 2, причем расхождение расчетных величин с экспериментальными лежит в интервале 0–1,4%.



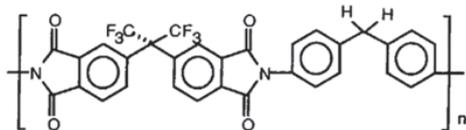
**Рис. 2. Зависимость проницаемости полиимида по гелию от давления:** 1 – экспериментальная зависимость, полученная в работе [8]; 2 – расчетная зависимость, полученная по уравнению (3).

Таким образом, предложенная расчетная схема позволяет оценивать барьерные свойства мембран на основе химического строения полимера, причем оценивается газопроницаемость с учетом как температуры, так и давления. Следует заметить, что на практике зависимости проницаемости от давления могут носить не только возрастающий характер, но и убывающий с образованием минимума. Это объясняется тем, что при действии давления, с одной стороны, проницаемость усиливается, а с другой стороны – происходит схлопывание микропор, в результате чего проницаемость снижается.



**Рис. 3. Зависимости проницаемости CO<sub>2</sub> от давления для полиимида 6FDA-MDA:** 1 – экспериментальная зависимость, 2 – расчетная зависимость.

Приведем пример зависимости проницаемости от давления, который характеризует образование минимума на зависимости проницаемости  $P$  от давления  $P^*$  [9]. В работе [9] исследовали проницаемость по диоксиду углерода для полиимида 6FDA-MDA:



В случае, когда зависимость проницаемости от давления имеет убывающую и возрастающую части, следует для каждой части воспользоваться аналогичным уравнением (3), но содержащим разные параметры  $\gamma$  и  $n$ . Проведенный нами анализ показал, что для убывающей части зависимости  $P$  от  $P^*$  действуют следующие параметры:  $\gamma = 2,346$ ;  $n = -0,128$ . Для возрастающей части –  $\gamma = 1,393$ ;  $n = 0,098$ . Зависимости, полученные в эксперименте и в расчете, показаны на рис. 3. Видно хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных.

#### Благодарности

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00066, <https://rscf.ru/project/22-13-00066>.

Авторы благодарят Игоря Вадимовича Волгина за исправления и дополнения в статью.

#### Литература

1. Velioglu, S.; Tantekin-Ersolmaz, S.B.; Chew, J.W. Towards the generalization of membrane structure-property relationship of polyimides and copolyimides: A group contribution study. // *J. Memb. Sci.* 2017, V. 543. pp. 233–254, doi:10.1016/j.memsci. 2017.08.042.

- Robeson, L. A group contribution approach to predict permeability and permselectivity of aromatic polymers. // *J. Memb. Sci.* 1997. V. 132. pp. 33–54, doi:10.1016/S0376-7388(97)00031-8.
- Park, J.Y., Paul, D.R. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. // *J. Memb. Sci.* 1997. V. 125, pp. 23–39. doi:10.1016/S0376-7388(96)00061-0.
- Ryzhikh, V., Tsarev, D.; Alentiev, A.; Yampolskii, Y.. A novel method for predictions of the gas permeation parameters of polymers on the basis of their chemical structure. // *J. Memb. Sci.* 2015. V. 487, pp. 189–198. doi:10.1016/j.memsci.2015.03.055.
- Alentiev, A.Y.; Loza, K.A.; Yampolskii, Y.P. Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers: Polyimides as alternating co-polymers. // *J. Memb. Sci.* 2000. V. 167. pp. 91–106. doi:10.1016/S0376-7388(99)00271-9.
- Askadskii A.A., Matseevich A.V., Volgin I.V., and Lyulin S.V. Permeability of polyimide-based polymeric membranes with respect to helium. // *Polym. Sci., Ser. 2023. A 65 (2)*, pp. 117–137.
- Fateev N.N., Solomakhin V.I., Baiminov B.A., Chuchalov A.V., Sapozhnikov D.A., and Vygodskii Y.S.. Gas-Transport properties of Polyimides with Various Side Groups. // *Polym. Sci., Ser. C 62 (2)*, pp. 274–280.
- Wen-Hui Lin, Tai-Shung Chung. Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes // *Journal of Membrane Science.* 2001. V. 186. pp. 183–193.



## Андрей Александрович Аскадский

10.04.1937 – 02.06.2024

заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор

заведующий лабораторией полимерных материалов

Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

консультант Научно-исследовательского института строительных материалов и технологий  
НИУ МГСУ

многолетний постоянный автор журнала "ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ"

После окончания в 1959 году строительного факультета МИИТ и в 1962 году РХТУ им. Д.И. Менделеева по специальности «Технология пластических масс» Андрей Александрович пришел на работу в ИНЭОС РАН, где и остался до самого последнего дня.

Область научных интересов Андрея Александровича была неохватна, перечислим только часть:

- разработка физического подхода для количественной оценки физических свойств линейных и сетчатых полимеров на основе их химического строения;
- экспериментальное исследование структуры и свойств теплостойких ароматических полимеров разных классов;
- разработка новых методов экспериментального и теоретического анализа релаксационных свойств полимерных материалов, получение полимеров нового типа – интерполимеров;
- получение и исследование электропроводящих полимерных материалов на основе теплостойких полимеров и элементоорганических соединений;
- создание градиентных композиционных полимерных материалов, обладающих переменным модулем упругости в пределах одного и того же материала и сохраняющих упругие (а не вязкоупругие) свойства в любой точке градиента;
- исследование структуры и свойств полиакриламидных гидрогелей медицинского назначения.

Андрей Александрович Аскадский был автором более 450 публикаций, включая 27 монографий (из них 8 монографий опубликованы за рубежом).

Вся жизнь Андрея Александровича – это бесконечная преданность науке и своему делу. Он воспитал не одно поколение целеустремлённых, квалифицированных молодых ученых. Под его руководством были подготовлены к защите 32 кандидатских и 5 докторских диссертаций.

Андрей Александрович был человеком разносторонних интересов, неиссякаемой творческой энергии, жизнерадостности, отзывчивости и твердых принципов, прекрасным музыкантом, надёжным другом. *Светлая ему память...*