

Профессор  
Бекман Игорь Николаевич

## МЕМБРАНЫ В МЕДИЦИНЕ

Курс лекций

### Лекция 11. МЕТОД ПРОНИЦАЕМОСТИ

#### 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА И ЕГО НАЗНАЧЕНИЕ

Метод проницаемости основан на изучении диффузии одного или нескольких газов сквозь твердое тело. В качестве образцов обычно используют тонкие мембраны из исследуемого вещества и измеряют такие параметры, как поток газа через материал, количество газа, продиффундировавшего через мембрану, распределение концентрации зонда по толщине мембраны и изменение этих параметров во времени. Метод позволяет в одном эксперименте определить коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости.

К недостаткам метода относят его высокую чувствительность к макродефектам: проницаемость иногда осуществляется одновременно по нескольким механизмам, таким как объемная диффузия по матрице мембраны и фазовая проницаемость (при наличии в мембране макродефектов возможно возникновение молекулярного потока Кнудсена или ламинарного потока Пуазейля).

Для проведения эксперимента обычно применяется ячейка, разделенная мембраной из исследуемого вещества на две камеры: резервуар и приемник. Согласно классической схеме, в начальный момент времени в резервуар запускается газ и изучается процесс его перехода в приемник. На первой стадии перенос через мембрану представляет собой нестационарный процесс, и лишь спустя некоторое время достигается стационарное состояние потока. Существуют и более сложные схемы проведения диффузионного эксперимента: задание переменной концентрации на входе в мембрану, линейный нагрев в ходе диффузии и т.п.

Как правило, метод проницаемости применяют для решения двух задач:

1. Определения коэффициентов диффузии и растворимости газов или паров в различных материалах.
2. Разделение сложных газовых смесей. В последнем случае используется различие в значениях константы проницаемости  $P$  для различных газов (фактор селективности  $\alpha = P_1/P_2$ , где  $P_1$  и  $P_2$  - проницаемости газов 1 и 2, зависящие от радиуса диффузанта и параметров взаимодействия газ-газ и/или газ-твердое тело).

В методе газопроницаемости (ГП) имеется возможность сравнительно простого перехода от интегральных (высокой чувствительностью) к дифференциальным (с малой инерционностью) методам. Парциальное давление газа на входе в мембрану необязательно должно быть постоянным: в ходе эксперимента его можно изменять по специальным образом подобранной функции (например, в виде синусоиды). Аппаратура для ГП является достаточно универсальной: без какой-либо модификации она позволяет переходить от метода проницаемости к сорбционному или десорбционному методам, а также к методу термодесорбционной спектроскопии.

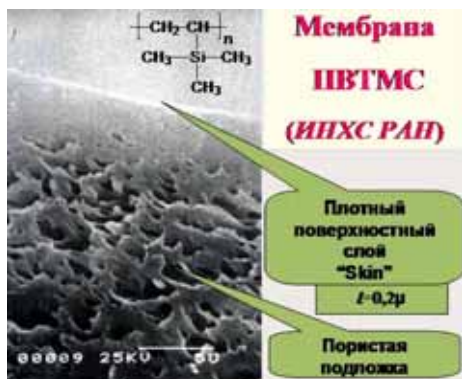


Рис. 1. Поперечный разрез асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана.

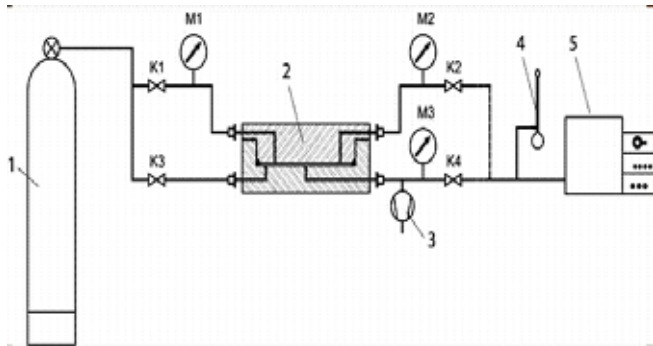
Хорошо известно, что по своим диффузионным свойствам мембраны могут существенным образом отличаться от материала, из которого они изготовлены. Поэтому, если целью экспериментов по ГП является получение надежных значений диффузионных параметров, то серьезное внимание следует уделить качеству приготовления образцов. Важно, чтобы мембрана обладала однородной структурой как по толщине, так и по поверхности.

Для получения сравнимых результатов из параллельных экспериментов следует добиваться одинаковой площади мембраны, т.е. абсолютная величина площади мембраны входит в формулу для расчета константы проницаемости. Добиться этого достаточно трудно, особенно при использовании уплотняющих прокладок. Поэтому следует рекомендовать включение в аппаратуру для исследования проницаемости специальных

устройств, точно фиксирующих площадь поверхности мембраны. Площадь мембраны может также оказать влияние на расчетную величину константы проницаемости, если листовая материал, из которого вырезали мембрану, содержит какие-либо дефекты, неравномерно распределенные в образце и отличающиеся по проницаемости от основного материала. При наличии таких дефектов коэффициент проницаемости будет увеличиваться с ростом площади испытываемой мембраны. Поэтому следует стремиться к минимальным размерам образца, что, однако, ограничено чувствительностью аппаратуры.

Поскольку в формулы для расчета коэффициента диффузии входит квадрат толщины мембраны, то для достижения достаточной точности эксперимента необходимо свести к минимуму разброс по толщине. Следует также тщательно измерять толщину мембраны. Измерения проводят или микрометром, или путем исследования на микроскопе среза мембраны, причем за толщину принимают данные из ста измерений, в точках, случайным образом распределенных по поверхности мембраны. Отметим, что при использовании толстых мембран возможно разупорядочение линий диффузионного потока на концах мембраны, приводящие к увеличению скорости проницаемости. Связанная с этим ошибка мала, когда толщина мембраны составляет менее 10% ее диаметра.

Отливку пленок полимера из раствора или расплава следует проводить на плоской горизонтальной поверхности: на выставленном по уровню зеркале с бортиками, на ртути и т.п. Наиболее распространенным является фильтрации полимерного раствора на подложку с последующим медленным испарением растворителя через фильтровальную бумагу. Высота отливочного кольца должна быть больше его радиуса, чтобы избежать двояковыпуклости мембраны. Серьезную проблему представляет удаление последних следов растворителя. В работе следует использовать растворители с низким молекулярным объемом, которые обладают сравнительно высоким коэффициентом диффузии и удаляются при вакуумной сушке. Однако, если полимер растворяется только в растворителях с высокими молекулярными весами, то прибегают к их экстракции низкомолекулярными веществами. Другим методом приготовления является полимеризация в форме. При использовании сшитых полимеров делают срезы с блочного материала. Мембраны часто готовят методами экструзии, прокатки и прессования. При этом в мембране могут возникнуть напряжения, которые будут релаксировать в процессе эксперимента. Поэтому мембраны нужно тщательно отжигать до начала опытов.



**Рис. 2.** Установка для изучения газопроницаемости полимеров с газохроматографическим окончанием.

Установка для метода проницаемости обычно состоит из системы напуска исследуемого газа, сменной диффузионной ячейки, электрометрической системы регистрации концентрации зондов (одного или нескольких) и системы измерения и регулирования температуры. Система напуска обеспечивает приготовление смесей

заданного состава и поддержание заданной концентрации газа на входе в мембрану. Возможные режимы: постоянная концентрация, прямоугольный импульс, серия импульсов, модулированная волна и др. В более сложной аппаратуре имеются две отдельные системы напуска: одна - для введения газов в резервуар, другая - в приемник (для обеспечения проведения экспериментов в режиме встречной диффузии, для смены направлений диффузионных потоков через мембрану и т.п.). Напуск газа осуществляется вакуумными или циркуляционными насосами.

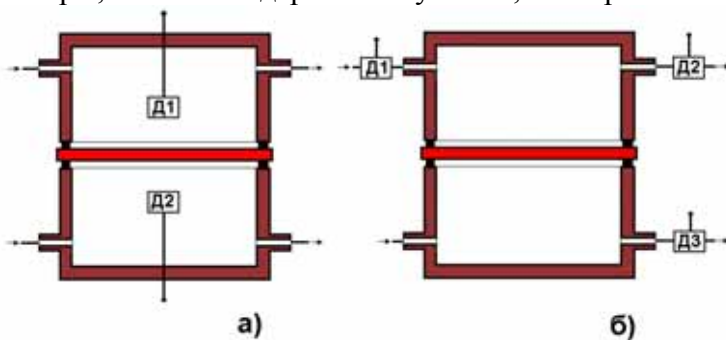
Установки для ГП должны быть снабжены аппаратурой для создания и поддержания в ходе эксперимента заданного перепада давлений на мембране. Возможные режимы: отсутствие перепада давлений (диффузия стимулируется градиентом концентрации зона, присутствующего в микроколичествах); небольшое (до 1 атм) давление в резервуаре и высокий вакуум в приемнике; высокое давление как в резервуаре, так и в приемнике (диффузия осуществляется за счет разности давлений). В режиме сканирования по давлению увеличивают давление газа в резервуаре и приемнике таким образом, чтобы перепад давлений на мембране оставался постоянным. Давление может создаваться самим исследуемым газом, либо инертным веществом, в которое впрыскивают микроколичества исследуемого газа.

Основным требованием к диффузионной ячейке является полная герметичность и отсутствие натекания. Конструкция ячейки должна обеспечивать фиксацию мембраны в центре термостатированного объема, строго определенную площадь мембраны, а также эффективно препятствовать утечке газа вокруг краёв мембраны. Уплотнение достигается за счет материала мембраны, либо используются ножевые уплотнения и специальные прокладки. Для предотвращения деформации эластичных мембран разработаны

специальные конструкции зажимов с ограничительными болтами. Хрупкие образцы герметизируют с помощью вакуумной смазки, наносимой тонким слоем между образцом и полированными поверхностями зажимов. Перепад давлений может вызвать деформацию или растрескивание изучаемого материала, поэтому ячейки снабжают поддерживающими сетками, перфорированными пластинками или пористой керамикой.

В ячейке интегрального типа приемник представляет собой замкнутую камеру, в которой накапливается газ, прошедший через мембрану. В ячейке дифференциального типа приемник непрерывно продувается газом-носителем или поддерживается в условиях динамического вакуума. В последнем случае инерционность аппаратуры будет уменьшаться с уменьшением объема приемника и увеличением скорости газа-носителя (или скорости откачки), К сожалению, при этом падает чувствительность метода.

Система детектирования состоит из детектора исследуемого газа (желательно специфического на данный тип диффузанта), системы подводящих трубопроводов и электрометрической системы регистрации, Основные требования: высокая чувствительность, малая инерционность, специфичность на данный тип газа, отсутствие адсорбции на детекторе. Существуют различные способы детектирования прошедшего через мембрану газа. Их можно разделить на манометрические, волюмометрические, массовые, концентрационные и специфические. В качестве детекторов могут быть использованы манометры, масс-спектрометры, катарометры, счетчики ядерных излучений, сенсорные и оптические датчики и др.



**Рис. 3.** Схема установки для изучения газопроницаемости плоских мембран: а - установка с двумя детекторами, расположенными непосредственно в резервуаре и приёмнике; б – установка с тремя детекторами, расположенными вне диффузионной ячейки: Д1 измеряет состав газовой смеси на входе диффузионную ячейку, Д2 – состав смеси, возникший после прохождения над селективной мембраной (ретентат) – отражённая волна; Д3 – состав смеси, прошедшей через мембрану (пермеат) – прошедшая волна. Обычно используется установка с единственным детектором Д3 (как правило детектор теплопроводности газа - катарометр).

Обычно датчики располагают на выходе из мембраны (конструкционно они могут составлять единое целое с диффузионной ячейкой или быть вынесены за ее пределы). Существуют установки, в которых детекторы расположены на входной стороне мембраны, а также установки с детекторами на входе и выходе из мембраны. При использовании детектора в резервуаре возможно два случая. Если резервуар сохраняет постоянный объем, то в ходе диффузии через тонкие мембраны, давление газа в нем будет падать из-за утечки через мембрану. Регистрируя изменение давления в резервуаре можно получить кинетическую кривую проницаемости. Этот вариант нашел применение для изучения диффузии в "быстрых" мембранах. Во втором варианте используют резервуар переменного объема. Специальный ртутный моностаб поддерживает в нем постоянное давление (т.е. уменьшает объем резервуара), компенсируя потери за счет диффузии. Измеряя изменение столба ртути, получим кинетическую кривую. В этом методе резко снижаются требования к герметичности приемника, более того - она вообще может отсутствовать.

Эксперименты по методу проницаемости можно проводить различными способами. В интегральном варианте регистрируют изменение во времени количества газа (измеренному, например, по его парциальному давлению) в замкнутом приемнике, в дифференциальном варианте - изменение во времени потока газа через мембрану. Снимают кривые "прорыва", т.е. выхода потока на стационарное состояние, и "откачки", т.е. падение потока после удаления исследуемого газа со входа в мембрану, в адсорбционном (мембрана в начальный момент времени свободна от газа) и десорбционном (мембрана в начальный момент равномерно насыщена газом) режимах. Использование всех этих методик на одном образце позволяет обнаружить эффекты, связанные с концентрационной и временной зависимостью коэффициента диффузии. Идентичность конструкций резервуара и приемника и наличие двух независимых систем регистрации зонда на входе и выходе из мембраны позволяет проводить эксперименты со сменой направлений потоков через мембрану, т.е. обнаруживать аномалии, связанные с координатной зависимостью коэффициента диффузии.

## 2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МЕТОДА

Коротко остановимся на математическом аппарате метода газопроницаемости. Ограничимся здесь классическим механизмом, т.е. будем считать, что диффузия подчиняется обоим законам Фика, а растворение – закону Генри. Более сложные модели рассмотрим позднее.

Как известно, диффузия представляет собой самопроизвольный процесс, приводящий к установлению равновесного (необязательно равномерного) распределения концентрации. Феноменологическое описание диффузии обычно базируется на законах Фика. В одномерном случае транспорта газа через тонкую мембрану 1-ый закон Фика имеет вид:

$$J(t) = -DA \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=H} \quad (1)$$

где  $J$  - полный поток газа через мембрану,  $A$  - площадь поверхности мембраны,  $D$  - коэффициент диффузии,  $H$  - толщина мембраны,  $C(x,t)$  - концентрация газа в образце, определяемая 2-ым законом Фика:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

где  $t$  - время диффузии.

В абсорбционном режиме проницаемости мембрана в начальный момент свободна от диффузанта, и выполняются следующие краевые условия:

$$C(0,t)=C_0; C(H,t)=0; C(x,0)=0 \quad (3)$$

Здесь  $C_0$  - равновесная растворимость газа в мембране, связанная с парциальным давлением газа на входе в мембрану законом Генри:

$$C_0=Sp \quad (4)$$

где  $S$  - константа, растворимости газа в веществе мембраны,  $p$  - парциальное давление газа над образцом.

Количество газа, прошедшее в приемник через выходную поверхность мембраны ко времени  $t$ :

$$q(t) = K \left[ 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - 2H \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \operatorname{erfc} \left\{ -(2n+1) \sqrt{\frac{H^2}{4Dt}} \right\} \right] = K \left[ t - \frac{H^2}{6D} - \frac{2H^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right] \quad (5)$$

где  $K = DASp/H$ .

Математические выражения, стоящие в правой и левой стороне выражения (5), несмотря на внешние отличия, полностью идентичны. Разница между ними заключается в том, что ряды в левой части быстро сходятся при малых временах диффузии, а в правой - при больших. Это обстоятельство позволяет получить формулы для оценки коэффициента диффузии и значительно экономит время счета при компьютерной обработке результатов на ЭВМ.

При больших временах график Ур.5 представляет собой прямую линию, из тангенса, угла наклона которой можно найти константу проницаемости:

$$P = D \cdot S \quad (6)$$

При справедливости закона Генри, константа растворимости определяется как объем газа в кубических сантиметрах, приведенный к стандартной температуре и давлению, который растворен в  $1 \text{ см}^3$  твердого тела при температуре опыта, если давление газа равно 1 атм.

**Примечание. Давление** – физическая величина, характеризующая интенсивность нормальных (перпендикулярных к поверхности) сил  $F$ , с которыми одно тело действует на поверхность  $S$  другого. Если силы распределены по поверхности равномерно, то давление  $P=F/S$ . Давление измеряется в паскалях (Па), атмосферах (атм), в мм рт.ст. и др.

**Паскаль** – единица давления и механического напряжения СИ, названная по имени Б.Паскаля. Обозначается: Па.  $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ кг/(м(с}^2)) = 10 \text{ дин/см}^2 = 0,102 \text{ кгс/м}^2 = 10^{-5} \text{ бар} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт.ст.} = 0,102 \text{ мм вод.ст.}$   $1 \text{ мм вод.ст.} = 9,80665 \text{ Па} \approx 9,8 \text{ Па}$ ;  $1 \text{ мм рт.ст.} = 133,322 \text{ Па} \approx 133,3 \text{ Па}$ ;  $1 \text{ кгс/см}^2 = 98\,066,5 \text{ Па}$  – техническая атмосфера;  $1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$  – физическая атмосфера. **Атмосфера**, внесистемная единица давления. Нормальная или физическая атмосфера (обозначается атм) равна  $101325 \text{ Па} = 1013,25 \text{ гПа} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 10332 \text{ мм вод.ст.} = 1,0332 \text{ ат}$ ;  $1 \text{ техн. атмосфера (ат)}$  равна  $1 \text{ кгс/см}^2 = 735,56 \text{ мм рт.ст.} = 10^4 \text{ мм вод.ст.} = 98066,5 \text{ Па}$ . **Ньютон** – единица силы СИ; сила, сообщаящая телу массой  $1 \text{ кг}$  ускорение  $1 \text{ м/см}^2$  в направлении действия силы; обозначается: Н. Названа по имени И.Ньютона.  $1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин} = 0,102 \text{ кгс}$ .

Для одноатомного газа, при нормальных условиях

$$S = \left[ \frac{\text{см}^3_{\text{газа}}(н.у)}{\text{см}^3_{\text{тв.тела}} \cdot \text{атм}} \right]$$

В системе СИ рассматривается количество газа в объеме  $1 \text{ м}^3$  при давлении окружающего газа в 1 ньютон на  $1 \text{ м}^2$



$$S = \left[ \frac{M^2}{H} \right]$$

Коэффициент диффузии имеет размерность  $\frac{\text{длина}^2}{\text{время}}$ , обычно  $\text{см}^2/\text{сек}$  (В системе СИ –  $\text{м}^2/\text{с}$ ).

$$\left( 1 \frac{M^2}{c} = 10^4 \frac{CM^2}{c} \right)$$

Коэффициент проницаемости полимера Р показывает сколько  $\text{см}^3$  газа (при  $0^\circ\text{C}$ ) проходит через  $1 \text{ см}^2$  полимерной плёнки толщиной в  $1 \text{ см}$  за  $1 \text{ сек}$  при разности давлений газа в  $1 \text{ ат}$ .

Размерность константы проницаемости Р:

$$\left[ \frac{CM^3 \cdot CM}{сек \cdot CM^2 \cdot CM \text{ рт.ст.}} \right] \text{ или } \left[ \frac{CM^3 \cdot CM}{сек \cdot CM^2 \cdot атм} \right]$$

Справедливы следующие соотношения величинами:

$$1 \frac{CM^3 \cdot CM}{CM^2 \cdot сек \cdot атм} = 7,6 \frac{CM^3 \cdot MM}{CM^2 \cdot сек \cdot CM \text{ рт.ст.}} = 760 \frac{CM^3 \cdot CM}{CM^2 \cdot сек \cdot MM \text{ рт.ст.}}$$

При рассмотрении процессов переноса газов через мембрану, когда поток диффундирующего газа измеряется в моль/с, а давление в паскалях, Па, проницаемость измеряется в  $(\text{моль} \cdot \text{м}) / (\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Па})$  или  $(\text{моль} \cdot \text{м}) / (\text{с} \cdot \text{Н})$ .

В системе СИ проницаемость:

$$\left[ \frac{M^2 \left( \frac{H}{M^2} \right)^{-1}}{сек \left( \frac{M^2}{M^2} \right)} \right] \text{ или } \frac{M^4}{сек \cdot H} \text{ или } \frac{\text{моль}}{M^2 \cdot сек \cdot Па}$$

$$\text{Причём } 1 \frac{M^4}{сек \cdot H} = 10^9 \frac{CM^3 \cdot CM}{CM^2 \cdot сек \cdot атм}$$

Для единицы проницаемости часто используют название «баррер»:

$$1 \text{ Баррер} = 1 \frac{г \cdot CM}{сек \cdot CM^2 \cdot бар} = 0,76 \cdot 10^{-17} \frac{M^3 (H.Y.)}{M^2 \cdot CM \cdot Па} = 10^{-10} \frac{CM^3 (H.Y.)}{CM^2 \cdot сек \cdot CM \text{ рт.ст.}}$$

Чтобы получить числовые значения коэффициента проницаемости в единицах СИ, т.е. в  $\text{моль} / (\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Па})$ , следует значение коэффициента проницаемости в  $(\text{см}^3 \cdot \text{см}) / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см.рт.ст.})$  умножить на  $3,36 \cdot 10^{-6}$ , а значение коэффициента проницаемости, выраженное в  $(\text{см}^3 \cdot \text{см}) / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм})$ , умножить на  $4,425 \cdot 10^{-8}$ . Чтобы получить числовые значения коэффициента растворимости в единицах СИ, т.е. в  $\text{моль} / (\text{м}^3 \cdot \text{Па})$ , следует значение коэффициента растворимости в  $[\text{см}^3] / (\text{см}^3 \cdot \text{атм})$  умножить на  $4,36 \cdot 10^{-4}$ . Здесь  $[\text{см}^3]$  означает объем газа при нормальных условиях. Числовое значение коэффициента диффузии при измерении в  $\text{м}^2/\text{с}$  на  $10$  меньше числового значения того же коэффициента диффузии при измерении в  $\text{см}^2/\text{с}$ .

Возможно несколько способов оценки коэффициента диффузии из кинетической кривой проницаемости.

Так называемый "стационарный коэффициент диффузии" рассчитывают из тангенса угла наклона линейного участка кривой  $q(t)$ . точнее - из константы проницаемости;

$$D = P/S \quad (6a)$$

Константу растворимости следует определить отдельно, например, из сорбционных экспериментов.

Метод расчета "нестационарного" коэффициента диффузии основан на времени запаздывания,  $\tau_{\text{зап}}$ , которое определяется как отрезок, отсекаемый продолжением прямолинейного участка кривой ур.5 на оси времени. Тогда коэффициент диффузии

$$D = H^2 / 6\tau_{\text{зап}} \quad (7)$$

**Замечание.** Физический смысл времени запаздывания:  $\tau_{\text{зап}}$  - первый начальный статистический момент от кинетической кривой проницаемости (интегральной кривой плотности распределения).

Коэффициент диффузии имеет размерность  $\text{см}^2/\text{с}$ . В системе СИ Коэффициент диффузии имеет размерность  $\text{м}^2/\text{с}$ . В системе СИ:  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Обычно в интегральном варианте метода проницаемости непосредственно из эксперимента определяют коэффициент диффузии, а константу растворимости вычисляют по формуле:

$$S = P/D \quad (6б)$$

Размерность S: см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>атм, в системе СИ: м<sup>2</sup>/н.

В десорбционном варианте ГП краевые условия имеют вид:

$$C(x,0)=C_0; C(0,t)=0; C(H,t)=C_0$$

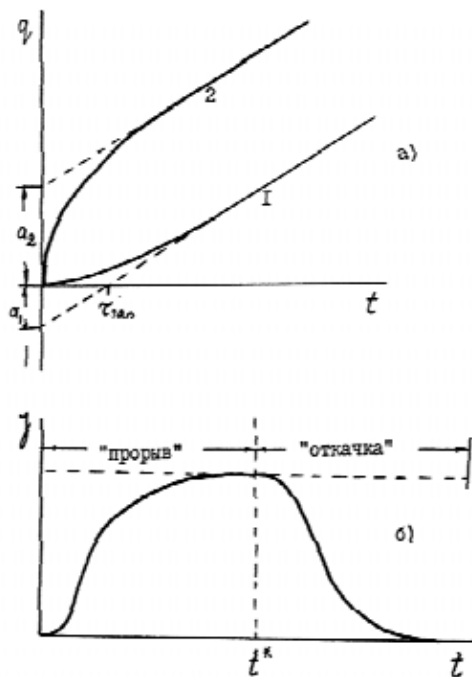
и изменение во времени количества, газа, прошедшего через мембрану:

$$q(t) = \frac{C_0 DA}{H} \left[ t - \frac{H^2}{3D} - \frac{2H^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 Dt\right\} - \frac{4H^2}{D\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-(2m+1)^2 \pi^2 Dt H^{-2}\right\}}{(2m+1)^2} \right] \quad (8)$$

Продолжение прямолинейного стационарного участка отсекает на оси времен отрезок:

$$-\tau_{\text{зап}} = H^2/3D, \quad (9)$$

который может быть использован для расчета коэффициента диффузии.



**Рис. 4.** Типы экспериментальных кривых, получаемых в различных режимах проведения газопроницаемости

а) Интегральный вариант: зависимость количества газа, прошедшего через мембрану от времени диффузионного эксперимента 1-адсорбционный режим (в начальный момент мембрана свободна от зонда), 2-десорбционный режим (в начальный момент времени мембрана равномерно насыщена зондом).

б) Дифференциальный вариант (временная зависимость потока газа через мембрану): представлены режимы «прорыва» и «откачки».

На **Рис. 4а** приведены кривые, полученные в интегральном варианте метода проницаемости при адсорбционном и десорбционном режимах. Для гомогенной мембраны оба режима с точки зрения нахождения  $D$  эквивалентны. Однако в случае гетерогенных систем и нелинейных задач для анализа экспериментальных результатов необходимо использовать оба режима. Например, при зависимости  $D$  от концентрации определить константу растворимости невозможно ни тем, ни другим методом; хотя сумма отрезков на оси ординат ( $a=a_1+a_2$ ), отсекаемых прямолинейными участками кривых, которые измерены в адсорбционном и десорбционном режимах, равны  $C_0H/2$ , независимо от вида функции  $D(C)$ . Таким образом, одновременное

использование данных, полученных в различных режимах позволяет найти  $C_0$  (и, следовательно,  $S$ ) и при  $D=f(C)$ .

В дифференциальном варианте метода ГП измеряется изменение во времени потока газа через мембрану. Временная зависимость потока на выходе мембраны (кривая "прорыва" **Рис. 4б**) описывается уравнением:

$$J(t) = J_{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{H^2}{4Dt}} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ -\frac{(2m+1)^2 H^2}{4Dt} \right\} = J_{\infty} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 Dt\right\} \right] \quad (10)$$

где  $J_{\infty} = \frac{DC_0A}{H}$  - стационарное значение диффузионного потока.

Здесь ряды в левой части быстро сходятся при малых временах, в правой - при больших.

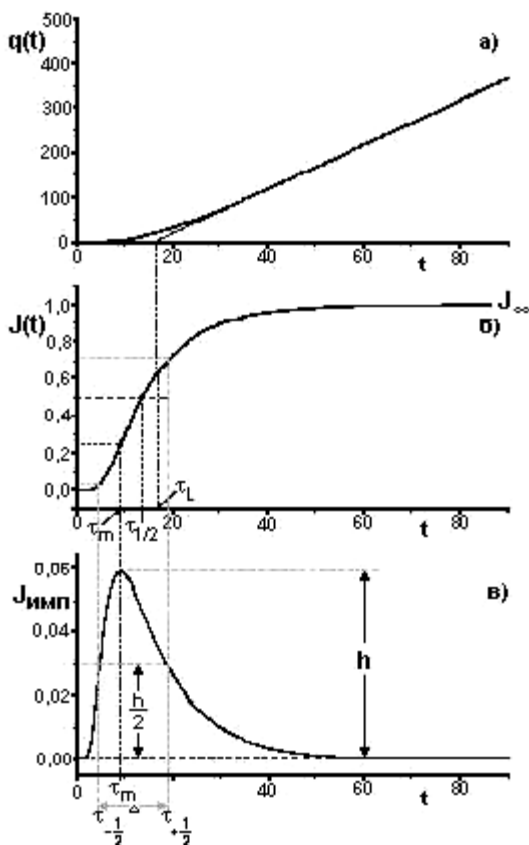
Если после достижения стационарного состояния резко удалить исследуемый газ из резервуара, то временная зависимость потока газа через мембрану (кривая "откачки") описывается уравнением:

$$J(t) = J_{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 Dt\right\} \quad (11)$$

На **Рис. 4б** приведены кривые изменения потока во времени как в режиме «прорыва», так и в режиме «откачки». Очевидно, что полная кривая в дифференциальном варианте метода проницаемости описывает искажение прямоугольного импульса концентрации «бесконечной» длительности ( $\Delta t \rightarrow \infty$ ), возникающее при прохождении его через мембрану. Общее уравнение такой кривой:

$$J(t) = J_{\infty} \left[ (1-a) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+a} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 Dt\right\} \right] \quad (12)$$

где  $a=0$  для кривой прорыва и  $a=1$  для кривой откачки.



При проведении диффузионного эксперимента в десорбционном режиме кривая прорыва описывается уравнением:

$$J(t) = J_{\infty} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} + 4 \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left\{ - \frac{(2m+1)^2 \pi^2 Dt}{H^2} \right\} \right] \quad (13)$$

Константа проницаемости вычисляется из значения стационарного потока:

$$P = J_{\infty} H / A p_0, \quad (14)$$

где  $p_0$  - давление газа на входе в мембрану. Если константа растворимости определена независимым методом, то коэффициент диффузии найдем из стационарного потока.

**Рис. 5.** Кинетические кривые в различных вариантах метода проницаемости: а) – интегральный вариант (количество газа, прошедшее через мембрану ко времени  $t$ ), б) – дифференциальный вариант (поток газа на выходе из мембраны), в) – импульсный вариант (поток газа на выходе из мембраны при подаче на вход мембраны короткого импульса концентрации газа).

Другие способы оценки  $D$  основаны на использовании “особых” точек” которые можно выделить на кинетической кривой проницаемости (**Рис. 5**): время прорыва,  $\tau_L$ ; точка пересечения с осью времен касательной к кривой в точке перегиба

$\tau_k$ ; время постоянной скорости роста потока,  $\tau_{nc}$ , время точки перегиба,  $\tau_{nep}$ ; время достижения половинного значения стационарного потока,  $\tau_{1/2}$ , время запаздывания,  $\tau_{зап}$ . Любой из этих точек можно воспользоваться для определения коэффициента диффузии:

$$D = \frac{H^2}{19,9\tau_k} = \frac{H^2}{15,5\tau_L} = \frac{H^2}{10,9\tau_{nep}} = \frac{H^2}{7,2\tau_{1/2}} = \frac{H^2}{6\tau_{зап}} \quad (15)$$

причем:

$$J_{\infty} = \frac{J(\tau_{nep})}{0,2442} = \frac{J(\tau_{1/2})}{0,5} = \frac{J(\tau_{зап})}{0,6266} \quad (16)$$

Особые точки могут быть использованы в качестве критерия однородности диффузионной среды. Действительно, в однородной мембране коэффициенты диффузии, рассчитанные по любой из формул (15) будут одинаковыми, но при наличии облегченных диффузионных путей расчеты по ранневременным формулам должны давать завышенные значения.

Практически во всех случаях следует обращать внимание на достижение стационарного состояния. С этой целью эксперимент следует продолжать время  $t > 2-3\tau_{зап}$ .

Из точки перегиба можно определить  $D$ , не дожидаясь стационарного состояния:

$$D = \frac{H^2 \operatorname{tg} \alpha}{26,414 J_{nep}} \quad (17)$$

где  $\operatorname{tg} \alpha = \left( \frac{\partial J}{\partial t} \right)_{nep}$  и  $\alpha$  - угол наклона касательной к кривой проницаемости в точке перегиба. Уравнение касательной в точке перегиба:

$$F(\tau_{nep}) = -0,2991 + 5,922Dt/H^2 \quad (18)$$

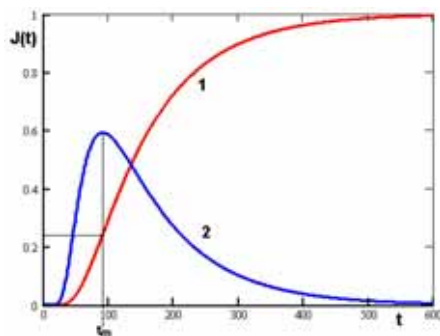
Одновременно можно найти равновесную концентрацию газа в мембране:  $C_0 = \frac{J_{nep}^2}{0,0101SH \left. \frac{dJ}{dt} \right|_{nep}}$  от которой

легко перейти к константе растворимости. Тем самым мы получаем возможность определения константы проницаемости не дожидаясь установления стационарного состояния:

$$J_{\infty} = J_{nep} / 0,4442 \quad (19)$$

В последнем случае в пять раз сокращается время эксперимента.

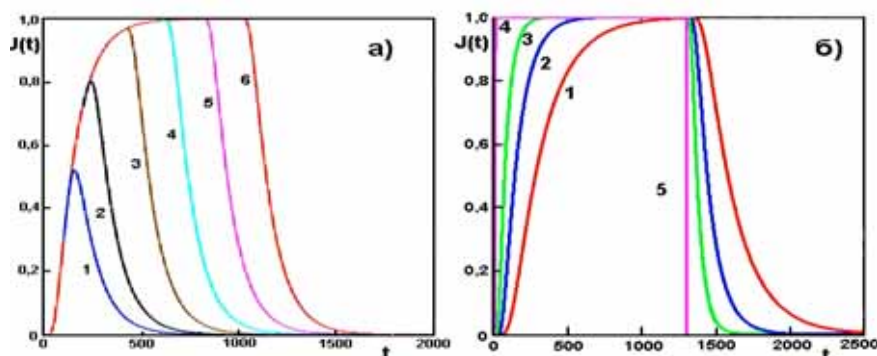
Другие методы расчета коэффициента диффузии и параметров сопутствующих процессу мы обсудим в специальных разделах.



**Рис. 6.** Потоки в различных вариантах метода проницаемости: 1 – кривая прорыва; 2 – импульсный вариант (реакция системы на бесконечно тонкий импульс на входе в мембрану). Иллюстрация способа определения положения точки перегиба на кривой прорыва. Время точки максимума на пике равно времени точки перегиба кривой прорыва, т.е.  $t_m = t_{пер}$ .

### 3. ИМПУЛЬСНЫЙ РЕЖИМ

Импульсный вариант метода проницаемости основан на изучении прохождения через мембрану импульса концентрации исследуемого газа (Рис. 7). Измеряется время прохождения импульса концентрации диффузанта и искажение его формы. Коэффициент диффузии рассчитывается по положению пика, константа проницаемости - по его амплитуде, спектр коэффициентов диффузии (в случае гетерогенной среды) - из анализа его формы.



**Рис. 7.** Искажение прямоугольного импульса концентрации при его прохождении через мембрану: а - влияние длительности прямоугольного импульса концентрации исследуемого газа на форму кривой зависимости потока от времени на выходе через мембрану ( $D=10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $H=0,01$  см). Длительность импульса  $\Delta t = 100$  (1), 200 (2), 400 (3), 600 (4), 800 (5), 1000 (6) и  $t \rightarrow \infty$  (7); б - влияние величины коэффициента диффузии на форму прямоугольного импульса после его прохождения через мембрану ( $H=0,01$ , длительность импульса 1300 сек, нормировка на высоту импульса):  $D=5 \cdot 10^{-8}$  (1),  $10^{-7}$  (2),  $2 \cdot 10^{-7}$  (3),  $4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

Искажение импульса концентрации бесконечно малой длительности ( $\Delta t \rightarrow 0$ ) при его прохождении через мембрану описывается формулой:

$$J(t) = 2J_{\infty} \Delta t \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \quad (20)$$

Коэффициент диффузии можно определить по времени достижения максимальной скорости потока,  $t_m$ :

$$D = \frac{H^2}{10,9 t_m} \quad (21)$$

где  $t_m = t_{пер}$  - время точки перегиба на кривой прорыва.

Стационарный поток проницаемости и, следовательно, константу проницаемости найдем по формуле:

$$J_{\infty} = \frac{J_{\max} H^2}{5,92 \Delta t D} \quad (22)$$

где  $J_{\max}$  - максимальное значение потока в прошедшем через мембрану импульсе.

В случае прямоугольного импульса длительностью  $\Delta t$  форма прошедшего импульса описывается уравнением:

$$J(t) = J_{\infty} \left[ f_1(u) - \alpha f_1(u - D\Delta t / H^2) \right] \quad (23)$$

где  $\alpha = 0$ , для  $u < D\Delta t / H^2$  - восходящая ветвь кривой;  $\alpha = 1$ , для  $u > D\Delta t / H^2$  - нисходящая ветвь кривой.

$$f_1(u) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 u) = \frac{2}{\sqrt{\pi u}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ - \frac{n-0,5}{u} \right\} \quad (24)$$

По сравнению с традиционными вариантами метода проницаемости, импульсный вариант позволяет значительно сократить время эксперимента, повысить разрешающую способность и динамичность.

Еще большей динамичностью обладает метод дифференциального импульса, согласно которому в поток газа, омывающего входную поверхность мембраны, вносится возмущение в виде "положительного" короткого импульса, за которым сразу следует возмущение в виде короткого "отрицательного" импульса той



же длительности и амплитуды. Если возмущение носило кратковременный характер ( $\Delta t \rightarrow 0$ ), то искажение потока на выходе из мембраны:

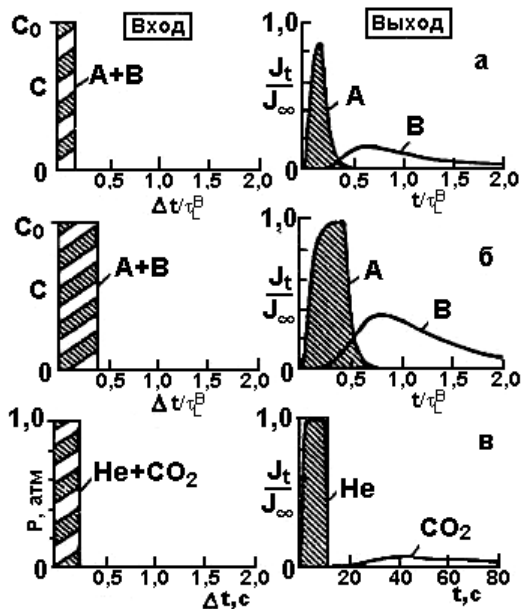
$$J(t) = 2J_{\infty}(\Delta t)^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^2 \left(\frac{n\pi}{H}\right)^4 D^2 \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 Dt\right\} \quad (25)$$

Кривая  $J_t$ , определяемая Ур.25, намного информативнее кривой прорыва: на ней имеется хорошо определенная точка максимума потока, точка минимума и точка, где  $J=0$ . Исследование расположения этих точек относительно друг друга значительно облегчает интерпретацию сложных диффузионных аномалий.

Сравнение различных вариантов метода ГП (интегрального, дифференциального, импульсного и дифференциального импульсного) показывает, что при изучении диффузии методом проницаемости имеется возможность экспериментального получения интеграла и двух дифференциалов от кривой проницаемости. Действительно, если кривую прорыва принять за основную кривую, то кривая интегрального варианта будет интегралом; импульсный вариант даст первый дифференциал, а метод дифференциального импульса - второй. Из этих вариантов наиболее чувствительным является интегральный вариант ГП. Его используют при работе с "медленными" мембранами, т.е. с толстыми мембранами из материалов, характеризующихся малыми  $D$  и  $S$ , и с низкими концентрациями диффузанта. Информативность этого варианта с точки зрения выявления и анализа диффузионных аномалий, однако, очень низка. Информативность и динамичность возрастает при переходе к высшим дифференциалам, при этом чувствительность методик резко падает. Поэтому метод дифференциального импульса можно использовать только в случае "быстрых" мембран и с применением чувствительных датчиков.

Займёмся теперь проблемой разделения смеси газов в импульсном режиме проницаемости. Рассмотрим прохождение через мембрану прямоугольного импульса концентрации бинарной газовой смеси. В этом случае, мембрана действует подобно хроматографической колонне. На выходе мембраны, имеет место разделение компонентов смеси. **Рис. 8** показывает, как пример, результаты прохождения через мембрану концентрационных импульсов различной длительности двух компонентной (А и В) газовой смеси (50:50). Пусть константы проницаемости газов А и В сквозь мембрану равны,  $P^A = P^B$ , в то время, как коэффициенты диффузии этих газов в полимере различны  $D^A = 10D^B$ . **Рис. 8** показывает, что при малых временах, в основном присутствует компонент А, при средних временах наблюдается смесь компонентов, а при больших временах доминирует компонент В. **Рис. 8** также показывает, что разрешение пиков уменьшается с увеличением

длительности импульса. Таким образом, эффективность разделения можно контролировать путем выбора длительности импульса и регулировкой временных интервалов, в течение которых отобранный газ преимущественно обогащается «быстрым» или «медленным» газовым компонентом.



**Рис. 8.** Разделение двухкомпонентной газовой смеси в импульсном режиме: (а) длина концентрационного импульса  $\Delta t = 0.15\tau_L^B$ ; (б) длительность концентрационного импульса  $\Delta t = 0.40\tau_L^B$ ; (в) экспериментальные данные для диффузии смеси газов He-CO<sub>2</sub>.

Для количественного описания процесса мембранного разделения введем понятие дифференциального нестационарного фактора разделения:

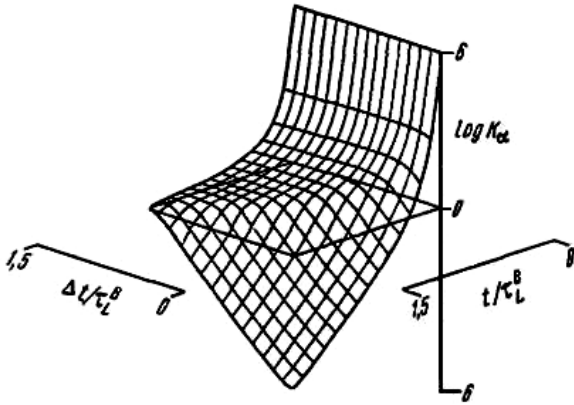
$$\alpha(t) = \frac{J^A(t)}{J^B(t)} = \frac{J_{\infty}^A F^A}{J_{\infty}^B F^B} = \alpha_{ss} K_{\alpha} \quad (26) \quad (35)$$

$$F_i = f_i(u) - \mathcal{V}_i \left( u - \frac{D\Delta t}{l^2} \right) \quad (27)$$

где  $\alpha_{ss} = S^A D^A / (S^B D^B)$  – стационарный фактор разделения,  $K_{\alpha} = F^A / F^B$  параметр селективности, и  $\alpha(t) = \alpha_{ss} K_{\alpha}$  – дифференциальный нестационарный фактор разделения.

Очевидно, что при  $\Delta t \rightarrow \infty$ ,  $K_{\alpha} \rightarrow 1$  и  $\alpha(t) = \alpha_{ss}$ , т.е., при большой длительности концентрационного импульса, нестационарный фактор разделения, переходит в стационарный. Следует отметить, что  $\alpha_{ss}$  определяется отношением констант проницаемости  $P^A = S^A D^A$  и  $P^B = S^B D^B$ , тогда как  $K_{\alpha}$  - параметр, зависящий исключительно от коэффициентов диффузии.

**Рис. 9.** Зависимость параметра селективности  $K_\alpha$  от длительности импульса и времени измерения ( $P^A = P^B$ ,  $D^A = 10D^B$ ).



**Рис. 9** показывает зависимость параметра разделения  $K_\alpha$  от временной длительности импульса концентрации и времени отбора газа на выходе мембраны. Очевидна возможность инверсии параметра селективности в ходе эксперимента. Видно, что при больших длительностях импульса и коротких временах измерения,  $K_\alpha \gg 1$  (т.е., выходящий поток обогащается «быстрым» компонентом), тогда как при коротких импульсах и больших временах диффузии,  $K_\alpha \ll 1$  и смесь

обогащается компонентом с низким коэффициентом диффузии.

Таким образом, очевидно, что импульсный вариант метода проницаемости позволяет разделять смеси газов, которые нельзя разделить в стационарных условиях.

#### 4. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ВОЛНЫ

**Метод концентрационных волн**, или метод осцилляции, основан на изучении прохождения гармонических колебаний концентрации газа через мембрану. Эксперимент проводят на различных частотах. Для построения частотной характеристики мембраны используют амплитудные и фазовые характеристики. Наличие пяти степеней свободы: стационарное состояние, относительно которого происходят колебания, время достижения стационарной проницаемости, изменение амплитуды и фазы колебания после прохождения волны через мембрану и их зависимость от частоты, позволяет детально охарактеризовать образец. Поскольку концентрационные волны обладают низкими частотами (ниже 0,01 герца), то интерференция и дифракция их происходит на крупных структурных образованиях, прозрачных для других видов волн. Тем самым появляется возможность выявления и анализа отдельных пор, дислокации, границ зерен и т.п. Доказана принципиальная возможность голографии на концентрационных волнах. Данный метод позволяет определить спектр локальных коэффициентов диффузии.

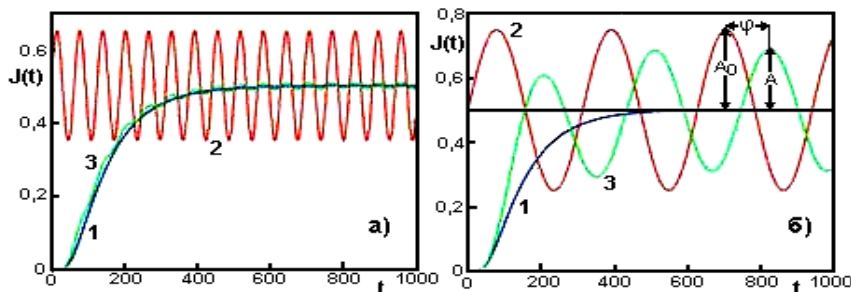
Если на входе в мембрану концентрация газа меняется по синусоидальному закону:

$$C_0 = \frac{A_0}{2} \sin \omega t \quad (28)$$

где  $A$  - амплитуда,  $\omega$  - частота колебаний, то после прохождения через мембрану вновь получится гармоническое колебание с той же частотой, но с меньшей амплитудой и со сдвигом фазы (**Рис. 10**).

На выходе из мембраны поток изменяется согласно выражению:

$$J_1 = \frac{A_0}{2} \left\{ \sin \omega t + 2\omega \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \left\{ \frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} \left[ \cos \omega t - \exp \left( -\frac{n^2 \pi^2 D t}{H^2} \right) \right] + \omega \sin \omega t \right\}}{\frac{n^4 \pi^4 D^2}{H^4} + \omega^2} \right\} \quad (29)$$



**Рис. 10.** Прохождение концентрационной волны через мембрану:  $J_2(t)$  - кинетическая кривая проницаемости (кривая прорыва);  $A(t)$  - изменение концентрации газа на входе в мембрану (гармоническое колебание);  $J_3(t)$  - изменение потока зонда на выходе из мембраны при наличии гармонического колебания концентрации на входе мембраны ( $H=0.01$  см;  $D=10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с;  $j_\infty=0,5$ ;  $\omega=0,1$  (а) и  $0,02$  (б) с<sup>-1</sup>).

Периодические колебания происходят относительно уровня:

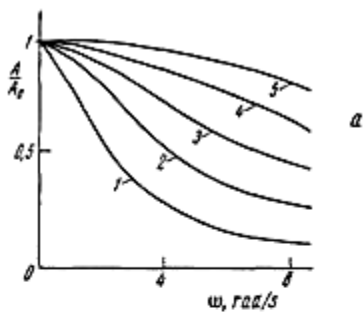
$$J_2 = \frac{A_0}{2} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{H^2}\right) \right\} \quad (30)$$

При больших временах устанавливается периодически стационарное состояние:

$$J_{\infty} = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (31)$$

где амплитуда: 
$$A = \frac{A_0 \sqrt{\omega D}}{2 \left[ \operatorname{Sh}^2 H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} + \operatorname{Sin}^2 H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right]^{1/2}}$$

сдвиг фазы: 
$$A = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{tg} H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} - \operatorname{th} H \sqrt{\frac{\omega}{2D}}}{\operatorname{tg} H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} + \operatorname{th} H \sqrt{\frac{\omega}{2D}}} \quad (32)$$

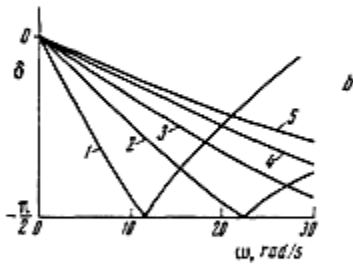


При больших  $\omega$  ( $H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} > \frac{\pi}{2}$ ):  $\varphi \approx H \sqrt{\frac{\omega}{2D}} - \frac{\pi}{4}$ .

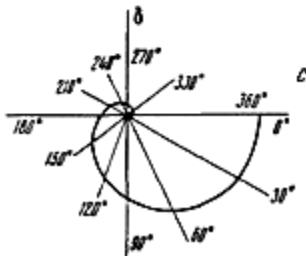
При малых  $\omega$ :  $\varphi = \omega H^2 / 6D$ .

**Рис. 11.** Частотные характеристики мембраны при различных значениях  $D/l^2$ : (а) амплитудно-частотные характеристики; (б) фазо-частотные характеристики  
Кривая 1 2 3 4 5

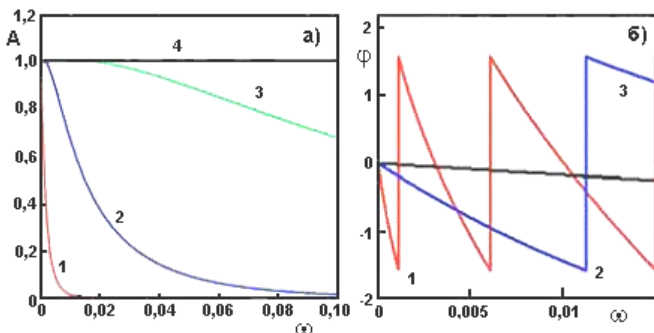
$D/l^2$	1.26	2.51	3.98	6.31	10.0
---------	------	------	------	------	------



(в) амплитудно-фазовые характеристики мембраны, представленные в полярных координатах.

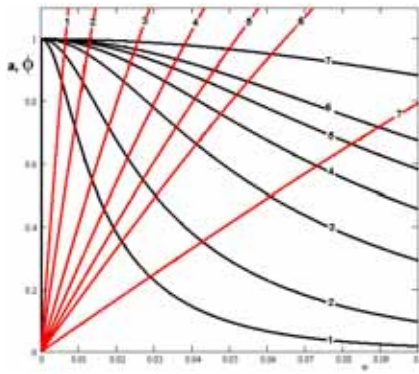


С точки зрения обработки результатов метод обладает большим числом степеней свободы: время выхода на периодически-стационарное состояние, положение равновесия, амплитуда колебания и сдвиг фазы. По любому из этих параметров можно рассчитать коэффициент диффузии. Дополнительная степень свободы возникает из возможности проведения эксперимента на различных частотах. На **Рис. 11** и **12** представлены частотные характеристики (фазовая и амплитудная) мембраны при различных коэффициентах диффузии. Видно, что мембрану можно рассматривать как фильтр высоких частот, причем чем больше коэффициент диффузии, тем шире полоса пропускания. Подобные характеристики позволяют однозначно решить проблему разложения диффузионного процесса на элементарные составляющие.

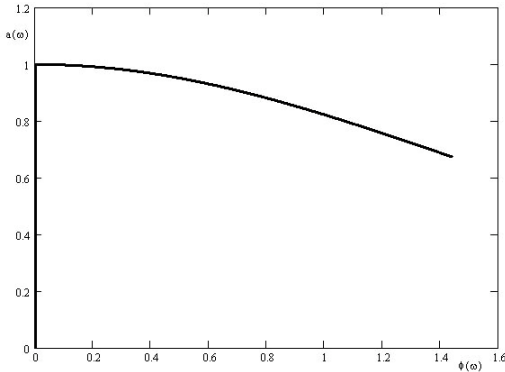


**Рис. 12.** Влияние величины коэффициента диффузии на фазовую и амплитудную характеристики мембраны ( $H = 0,01$  см): а) Частотная зависимость амплитуды прошедшей волны; б) Частотная зависимость сдвига фазы прошедшей волны (1-  $D = 10^{-8}$ , 2-  $10^{-7}$ , 3 -  $10^{-6}$ , 4 -  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{c}$ ).

Концентрационные волны сильно затухают, однако они обладают всеми свойствами воли, в частности, интерференцией и дифракцией. Эти эффекты определяются длиной волны:  $\Lambda = 2\pi(2D/\omega)^{1/2}$ . Меняя частоту можно изменить, длину волны и, следовательно, условия дифракции.



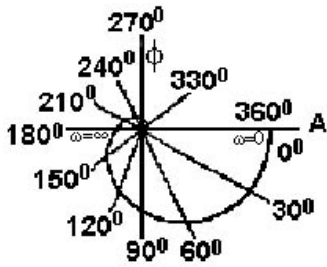
**Рис. 13.** Фрагмент диаграммы для быстрой оценки коэффициента диффузии: чёрные линии -  $a(\omega) = \frac{A}{A_0}$ , красные линии – сдвиг фазы,  $\phi(\omega)$ .  
 $D = 10^{-7}$  (1),  $2 \cdot 10^{-7}$  (2),  $3 \cdot 10^{-7}$  (3),  $4 \cdot 10^{-7}$  (4),  $5 \cdot 10^{-7}$  (5),  $6 \cdot 10^{-7}$  (6),  $7 \cdot 10^{-7}$  (7),  $8 \cdot 10^{-7}$  (8),  $9 \cdot 10^{-7}$  (9),  $10^{-6}$  (10)  $\text{cm}^2/\text{c}$ .



**Рис. 14.** Амплитудо-фазовая характеристика мембраны в режиме концентрационных волн.

Диаграмма, приведённая на **Рис. 13**, позволяет сравнительно просто оценить коэффициент диффузии: измерив отношение амплитуд и сдвиг фаз падающей и прошедшей волн при определённой частоте, можно по точке пересечения соответствующих кривых найти  $D$ . Связь между уменьшением амплитуды и сдвигом фазы демонстрирует **Рис. 14**. Подчеркнём, что эта кривая не зависит ни от коэффициента диффузии, ни от толщины мембраны. Та же амплитудо-фазовая диаграмма

концентрационных волн в проницаемости, построена в полярных координатах на **Рис. 15**.



**Рис. 15.** Амплитудо-фазовая диаграмма концентрационных волн в проницаемости, построенная в полярных координатах.

Рассмотрим теперь прохождение через мембрану концентрационной волны, состоящей из смеси двух газов,  $A$  и  $B$ .

На входе в мембрану выполняется следующее уравнение:

$$c^A = \frac{C_0^A}{2} [1 + \sin(\omega)t] \text{ и } c^B = \frac{C_0^B}{2} [1 + \sin(\omega)t] \quad (33)$$

Тогда поток на выходе мембраны

$$J_T = J^A + J^B \quad (34)$$

После некоторого переходного периода достигается периодически стационарное состояние, причем амплитуда колебания равна:

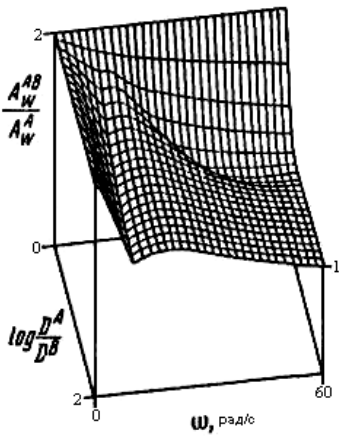
$$A_w = A_w^A \sin(\omega t + \delta^A) + A_w^B \sin(\omega t + \delta^B) = A_w^{AB} \sin(\omega t + \delta^{AB}) \quad (35)$$

где  $(A_w^{AB})^2 = (A_w^A)^2 + (A_w^B)^2 + 2 A_w^A A_w^B \cos(\delta^B - \delta^A)$  а сдвиг фазы:

$$\delta^{AB} = \arctan \left( \frac{\delta^B \sin(\delta^B - \delta^A)}{A_w^A + A_w^B \cos(\delta^B - \delta^A)} \right) \quad (36)$$

**Рис. 16** иллюстрирует амплитудо-частотные характеристики мембраны для смеси газов  $A$  и  $B$  при различных значениях  $D^A/D^B$  (состав смеси на входе в мембрану  $A/B = 50:50$ ). Расчеты проведены для  $P^A = P^B$ . Видно, что амплитуда колебаний газовой смеси на выходе мембраны при уменьшении частоты колебаний ( $\omega \rightarrow 0$ ,  $A_w^{AB}/A_w^A \rightarrow 2$ ) определяется обоими компонентами газовой смеси. При увеличении частоты  $\omega$ , член  $A_w^{AB}(\omega)/A_w^A$  проходит через минимум, и при  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $A_w^{AB}/A_w^A \rightarrow 1$ . Точка минимума на кривой зависимости  $A_w^{AB}(\omega)/A_w^A$  от  $\omega$  определяется тем фактом, что сдвиг фазы между выходными колебаниями компонентов  $A$  и  $B$ ,  $|\delta^{AB} - \delta^B| \rightarrow \pi/2$ , приводит к уменьшению общего значения амплитуды выходных колебаний. При достаточно высокой частоте  $\omega$ , амплитуда  $A_w^B$  колебаний компонента с низким коэффициентом диффузии мала и общая амплитуда выходных колебаний,  $A_w$ , определяется в основном амплитудой компонента смеси, обладающим высоким значением коэффициента диффузии.

**Рис. 16.** Зависимость нормированной амплитуды  $A^{AB}/A^A$  концентрационной волны, прошедшей через мембрану от частоты  $\omega$ , и отношений коэффициентов диффузии компонентов газовой смеси  $D^A/D^B$  ( $P^A = P^B$ , при составе газовой смеси на входе в мембрану А: В = 50:50).



волны на входе в мембрану.

**Рис. 17** иллюстрирует зависимость от времени потока на выходе из мембраны газовой смеси, константы проницаемости компонентов которой равны, а коэффициенты диффузии отличаются в 10 раз ( $D^A = 10D^B$ ). Видно, что при увеличении частоты от 5 до 60 рад/с, амплитуда колебаний компонента с низким  $D$  резко падает, тогда как для компонента с высоким  $D$  амплитуда уменьшается незначительно.

Таким образом, фильтрация выходных колебаний от сигнала компонента с низким  $D$  достигается путем изменения частоты колебаний концентрационной

**Рис. 17.** Прохождение концентрационной волны смеси двух газов через мембрану при различных частотах: (а) частота колебаний  $\omega = 5$  ( $P^A = P^B$ ,  $D^A = 10D^B$ ); (б)  $\omega = 60$  ( $P^A = P^B$ ,  $D^A=10D^B$ ); (в) экспериментальные данные для He-CO<sub>2</sub> газовой смеси при частоте колебаний  $\omega = 0.628$  рад/с.

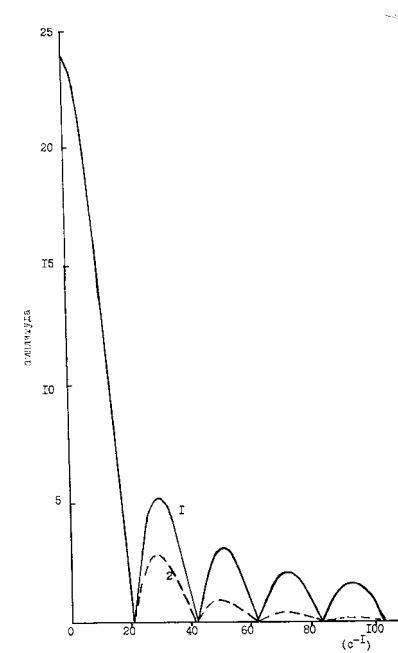
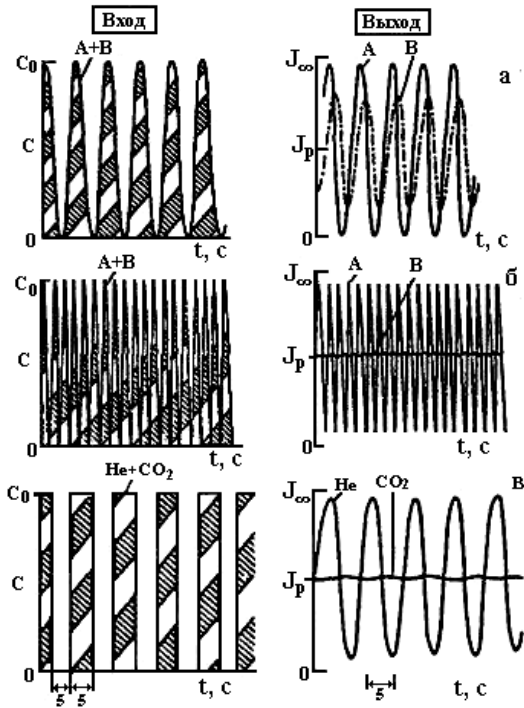
Метод частотных характеристик объединяет импульсный режим проницаемости с методом концентрационных волн.

Экспериментально достигнуть идеального гармонического колебания достаточно трудно. Кроме того, полное снятие частотных характеристик требует значительного времени. Проще подать на вход мембраны концентрацию в виде прямоугольного импульса и воспользоваться тем фактом, что любой импульс можно рассматривать состоящим из гармонических колебаний (пакета волн). На **Рис. 18** показана амплитудная частотная характеристика прямоугольного импульса и ее изменение после прохождения через мембрану. Видно, что в ходе диффузии, в первую очередь, падает амплитуда воли высокой частоты. Разложив входной и выходной импульсы на частотные характеристики, найдем частотный спектр мембраны. Сравнив экспериментальный спектр с эталонным, получим спектр коэффициентов диффузии. Импульсный вариант аналогичен методу концентрационных волн, но число экспериментов значительно сокращается, т.к. подобрав соответствующую длительность импульса, мы можем исследовать мембрану сразу на всех интересующих нас частотах.

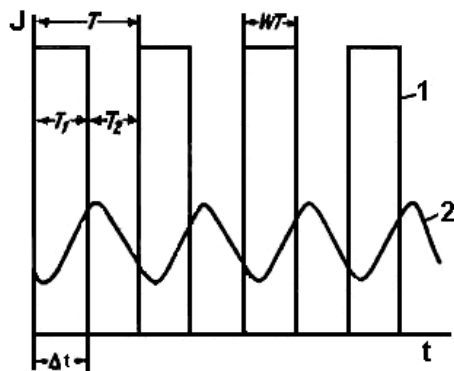
**Рис. 18.** Влияние коэффициента диффузии на амплитудную характеристику прямоугольного импульса ( $H = 0,01$  см) 1 –  $D = \infty$  (вход мембраны), 2 –  $D = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с

Использование одиночного прямоугольного импульса не является оптимальным, т.к. амплитуды в частотной характеристике быстро убывают. Кроме того, приходится применять два детектора для измерения точной формы импульсов на входе мембраны. Лучше использовать "белый шум", поскольку этот сигнал имеет равномерную спектральную плотность. В практических задачах речь может идти только о некоторой аппроксимации белого шума. Можно воспользоваться двоичным белым шумом, т.е. серией прямоугольных импульсов одинаковой амплитуды, в которой длительность и расстояние между отдельными импульсами меняются как случайные числа. Длительность такта выбирается таким образом, чтобы спектр частот был практически линейным. В этом случае нет необходимости измерения

сигнала на входной стороне мембраны. Для облегчения выбора модели в качестве базисной системы функций применяют ортонормированную систему функций Лаггера.







**Рис. 19.** Прохождение серии прямоугольных импульсов (меандр) газа через мембрану: Кривая 1 – значения концентрации газа на входе в мембрану; Кривая 2 – поток газа на выходе из мембраны.

Отметим, что, используя серию коротких импульсов, можно проследить за изменениями структуры мембраны, происходящими при непрерывном нагреве, механической деформации, облучении, химических воздействиях и т.п. Импульсный вариант эффективен при исследовании

старения образца, процессов кристаллизации, фазовых и изофазовых переходов, пластификации и др. Преимущество импульсного метода заключается в том, что в процессе эксперимента можно менять амплитуду импульса, форму, длительность, расстояние между ними, группировку или признак (т.е. газ).

## 5. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

Выше мы рассмотрели нестационарную проницаемость, описание которой строили на классических законах Фика и Генри. Между тем, реальные полимеры – структурно сложные образования, способные к разного рода взаимодействиям с диффундирующим газом (от адсорбционных до чисто химических). Для описания нестационарного массопереноса в реальных средах используются математический аппарат таких моделей, как параллельная и последовательная диффузия, диффузия+адсорбция (по Генри, Ленгмюру или по другим изотермам), диффузия в дефектных средах с постоянным или временным захватом в ловушках, диффузия+химическая реакция (1-го или 2-го порядков, обратимая или необратимая), диффузия в средах с включениями различной формы и размеров и др. Все эти механизмы объединяет модель диффузии в активных гетерогенных средах, первым приближением которой является модель диссоциативной диффузии.

### 5.1 Дефектная среда

Часто полагают, что природу взаимодействия между растворяемым веществом и растворителем лучше изучать при концентрациях растворяемого вещества стремящихся к бесконечно разбавленному пределу. В таком пределе взаимодействиями газа с материалом мембраны можно пренебречь. Однако, в твердых полимерах существуют местоположения специфической сорбции и термодинамические свойства, измеренные в интервале очень низких концентраций растворяемого вещества, могут вообще не отражать взаимодействие диффундирующего газа полимером. Это особенно верно при низких температурах потому что доля молекул газа, связанная с такими экстраординарными местоположениями увеличивается при уменьшении температуры.

Другой аспект проблемы захвата молекул диффундирующего газа связан с влиянием таких взаимодействий на подвижность этих молекул. Очевидно, что растворимость, определенная из интегрального потока, измеренного в эксперименте по проницаемости, не будет, в общем, равна растворимости, определенной в равновесной ситуации, например, при равновесии газ-полимер.

Рассмотрим теперь молекулы газа, мигрирующие по полимерной матрице случайными шагами, прерываемыми их захватом различными неоднородностями структуры (точечные включения в полимере – полости, трещины, промежутки между жесткими цепями), существующими в твердом теле. Полагаем, что образец содержит пенетрант в двух энергетически различных состояниях: в непрерывной фазе полимера (т.е. «нормальное» состояние) и во включении (т.е. «захваченное» состояние).

Некоторые типы энергетических диаграмм для диффузии в двухкомпонентной среде показаны на **Рис. 20**. Миграция диффузанта определяется положениями двух потенциальных ям типа 1 и 2 относительно нулевого уровня (т.е. энергиями  $G_1$  и  $G_2$ ) а также величинами энергетических барьеров на входе и выходе из потенциальной ямы ( $\Delta G_{11} = \Delta G_{D1}$  для перехода в основную матрицу,  $\Delta G_{12}$  для перехода из основной матрицы во включение,  $\Delta G_{22} = \Delta G_{D2}$  для диффузии во включении, and  $\Delta G_{21}$  для выхода из включения в основной материал образца). Состояние с низкой свободной энергией (**Рис. 20а**) заполняется диффузантом самопроизвольно («ловушка»). Переход в другую фазу может быть затруднен ( $\Delta G_{12} - \Delta G_{11} = \Delta G_L$ ). Высота барьера между двумя смежными состояниями (1-2) может быть или выше или ниже нормальной высоты, существующей при ненарушенной диффузии (1 → 1). Если вторая фаза имеет конечный размер, переходы 2 → 2 типа также следует рассмотреть (см. энергетическую диаграмму на **Рис. 20б**).

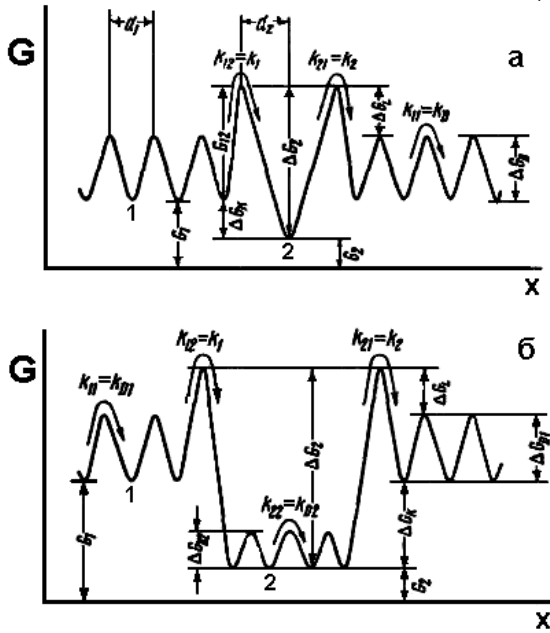
Растворимость газа в гетерогенной мембране (средняя концентрация  $\bar{c}(p)$ ) определяется формулой

$$\bar{c} = \phi_1 \bar{c}_1 + \phi_2 \bar{c}_2 \quad (37)$$

где  $\phi_1 = V_1/V_{samp}$  а  $\phi_2 = V_2/V_{samp}$  – объемные доли компонентов 1 (полимер) и 2 (включения или ловушки), соответственно ( $V_{samp}$  – объем образца,  $V_{samp} = V_1 + V_2$ ).

Известно несколько вариантов модели двойной сорбции:

Растворение и в непрерывной фазе и во включении описывается законом Генри:  $c_1 = S_1 p_0$  и  $c_2 = S_2 p_0$ , где  $S_1$  и  $S_2$  – константы растворимости и  $p_0$  – парциальное давление газа на входе в мембрану (Генри I – Генри II модель).



2. Растворение подчиняется закону Генри, а «заполнение пустот» - закону Ленгмюра (Генри-Ленгмюр модель).

3. Модель задается суперпозицией изотерм Ленгмюра I и Ленгмюра II (Ленгмюр-Ленгмюр модель).

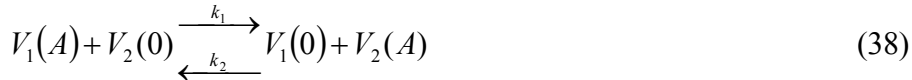
4. Растворение подчиняется закону Генри, а «заполнение дыр» - закону Фрейндлиха (Генри-Фрейндлих модель), и т.д.

**Рис. 20.** Энергетическая диаграмма для одномерной диффузии ( $x$  - расстояние), где 1 означает «нормальное» местоположение, а 2 – местоположение захвата: (а) точечный дефект (ловушка); (б) включение.

Трактовка сорбции в микропустотной среде с типичным диаметром пустот, попадающим в молекулярную шкалу, требует использования теории Поляни для адсорбционного потенциала на поверхностях, предложенную им для микропористых материалов. Этот подход учитывает энергетическую неоднородность сорбционных «местоположений». Такое приближение более общее, чем подход Ленгмюра, подразумевающий, что энтальпия сорбции в микропустотах не зависит от степени насыщения

местоположения. Суперпозиция закона Генри с изотермой Дубинина приводит к более сложной ситуации.

Обмен диффузантом между двумя типами потенциальных ям обычно представляют в форме



где  $V_1(A)$  и  $V_2(A)$  – молекулы диффузанта в потенциальных ямах типа 1 и 2, соответственно,  $V_1(0)$  и  $V_2(0)$  – вакантные местоположения, и  $k_1$  – константа скорости перехода молекул диффузанта из одного энергетического состояния в другое.

Константа равновесия реакции обмена атомами газа между компонентами гетерогенной среды:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_2(c_{1m} - c_1)}{c_1(c_{2m} - c_2)} = \frac{b_2}{b_1} = \frac{\theta_2(\phi_1 m_1 - \theta_1)}{\theta_1(\phi_2 m_2 - \theta_2)} = \frac{\tilde{\theta}_2(m_1 - \tilde{\theta}_1)}{\tilde{\theta}_1(m_2 - \tilde{\theta}_2)} \quad (39a)$$

где  $c_1 = n_1/V$  и  $c_2 = n_2/V$  – концентрации атомов газа в местоположениях 1 и 2, соответственно;  $c_{1m} = n_{1m}/V$  и  $c_{2m} = n_{2m}/V$ , где  $n_{1m} = m_1 N_1$ , и  $n_{2m} = m_2 N_2$  – емкости местоположений 1 и 2, соответственно;  $\theta_1 = n_1/N$ ,  $\theta_2 = n_2/N$ ,  $\theta = \theta_1 + \theta_2$ ;  $\phi_1 = N_1/N_2 = V_1/V$ ,  $\phi_2 = N_2/N = V_2/V$ ;  $N_1 + N_2 = N$ ,  $\phi_1 + \phi_2 = 1$ ;  $N_1$  и  $N_2$  – число состояний 1 и 2;  $b_1$  и  $b_2$  – параметры изотермы сорбции Ленгмюра компонентами 1 и 2. Относительная заселенность  $\tilde{\theta}_1 = n_1/N_1$  and  $\tilde{\theta}_2 = n_2/N_2$ , где  $n_1$  и  $n_2$  - числа молекул газа, оккупирующих местоположения 1 и 2. Каждое местоположение содержит  $m$  атомов газа, где  $m$  варьируется от 1 до  $\infty$ . Общая заселенность (растворимость) двухкомпонентной системы  $\theta = n/N = (n_1 + n_2)/(N_1 + N_2)$ , и средняя заселенность  $\tilde{\theta} = \phi_1 \tilde{\theta}_1 + \phi_2 \tilde{\theta}_2 = \theta_1 + \theta_2 = \theta$ . Если  $m_1 = m_2 = 1$ , то

$$K = \frac{\theta_2(\phi_1 - \theta_1)}{\theta_1(\phi_2 - \theta_2)} = \frac{\tilde{\theta}_2(1 - \tilde{\theta}_1)}{\tilde{\theta}_1(1 - \tilde{\theta}_2)} \quad (39б)$$

Если  $m_1 = m_2 \rightarrow \infty$ , то

$$K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{\theta_2 \phi_1}{\theta_1 \phi_2} = \frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{\theta}_1} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{n_2 N_1}{n_1 N_2} \quad (39в)$$

Математически эффект захвата может быть введен в закон Фика путем добавления члена, учитывающего реакцию между подвижными атомами газа и стабильным распределением ловушек. Основное уравнение движения газа записывается следующим образом:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) + \tilde{R} \quad (40)$$

где  $\tilde{R}$  - кинетика процесса (12).

В моделях частичной иммобилизации, коэффициент диффузии вводится для каждой популяции диффузанта. Одномерный поток  $J_x$  задается линейной комбинацией двух законов Фика:

$$J_x = -D_1 \frac{dc_1}{dx} - D_2 \frac{dc_2}{dx} \quad (41)$$

где  $D_1$  связан с диффузией популяции компонента 1, а  $D_2$  – с диффузией популяции компонента 2. Применяя второй закон Фика к  $j$  видам ( $j = 2$  для двойной сорбции), получим

$$\frac{\partial^2 (\sum D_j c_j)}{\partial x^2} = \frac{\partial (\sum c_j)}{\partial t} \quad (42)$$

(где " $\Sigma$ " означает суммирование по всем видам).

Некоторые варианты модели двойной сорбции и их следствия приведены в **Табл. 1**.

Рассмотрим диффузию газа в твердом теле, представляющего собой смесь двух полимеров, один из которых образует непрерывную фазу (фаза 1), а другой имеет форму точечных включений (фаза 2), способных взаимодействовать с диффузантами (Генри I [подвижный вид]-Генри II [неподвижный вид] модель). Предположим, что точечные включения или изолированные точечные дефекты с неограниченной емкостью ( $m_1 \rightarrow \infty$  and  $m_2 \rightarrow \infty$ ) беспорядочно распределены в объеме полимерной мембраны. В ходе своего случайного движения, молекулы диффундирующего агента захватываются дефектами и выключаются на определенный интервал времени из диффузионного процесса. Этот процесс, названный диффузией с обратимым захватом, можно описать следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k_1 N_2 c_1 + k_2 N_1 c_2 = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k_1^* c_1 + k_2^* c_2 \quad (43a)$$

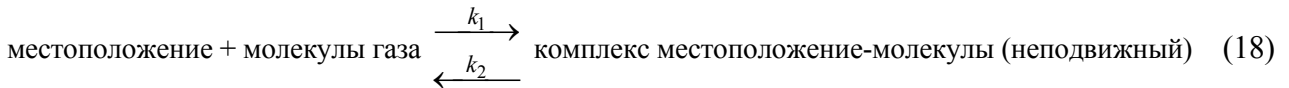
$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = k_1 N_2 c_1 - k_2 N_1 c_2 = k_1^* c_1 + k_2^* c_2 \quad (43b)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации диффузанта в диффузионных каналах и ловушках, соответственно, и

$$k_1^* = k_1 N_2 \quad \text{and} \quad k_2^* = k_2 N_1 \quad (44)$$

Кинетика химической реакции первого порядка используется для описания захвата молекул газа матрицей и последующего выделения газа.

Реакция захвата:



Квазихимическое равновесие смещается в левую сторону при высоких температурах, обеспечивая переход газа в подвижное состояние и наоборот. Константа равновесия реакции захвата:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{n_2 N_1}{n_1 N_2} = \frac{\tilde{\theta}_2}{\tilde{\theta}_1} = \frac{\theta_2 \phi_1}{\theta_1 \phi_2} \quad (45)$$

**Табл. 1.** Варианты модели двойной сорбции

$N$	Число диффузионных путей	Число термодинамических состояний	Тип сорбционной изотермы	Изотерма сорбции	Дифференциальное диффузионное уравнение	Effective diffusion coefficient
1	1	1	Генри	$C = S p_0$	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$	$D$
2	1	2	Генри	$C_1 = S_1 P_0$	$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1^* C_1 + k_2^* C_2$	$D_{\text{eff}} = \frac{D}{(1 + K_H)}$
			Генри	$C_2 = S_2 p_0$	$\frac{\partial C_2}{\partial t} = k_1^* C_1 + k_2^* C_2$	

3	1	2	Генри	$C_1 = Sp_0$	$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1(C_{2m} - C_2)C_1 + k_2^*C_2$	$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \frac{K_m C_{2m}}{(1 + K_m C_{2m})}}$
			Ленгмюр	$C_2 = \frac{bC_m p_0}{1 + bp_0}$	$\frac{\partial C_2}{\partial t} = k_1(C_{2m} - C_2)C_1 + k_2^*C_2$	
4	1	2	Ленгмюр	$C_1 = \frac{b_1 C_{1m} p_0}{1 + b_1 p_0}$	$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1(C_{2m} - C_2)C_1 +$ $+ k_2^*(C_{2m} - C_2)C_2$	$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + (C_{1m} + (K-1)C_1)^2}$
			Ленгмюр	$C_2 = \frac{b_2 C_{2m} p_0}{1 + b_2 p_0}$	$\frac{\partial C_2}{\partial t} = k_1(C_{2m} - C_2)C_1 - k_2^*(C_{2m} - C_2)C_2$	
5	2	2	Генри	$C_1 = S_1 P_0$	$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1^*C_1 + k_2^*C_2$	$D_{\text{eff}} = \frac{D_1 + D_2 K_H}{1 + K_H}$
			Генри	$C_2 = S_2 p_0$	$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + k_1^*C_1 - k_2^*C_2$	
6	2	2	Генри	$C_1 = S_1 P_0$	$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1(C_{2m} - C_2)C_1 + k_2^*C_2$	$D_{\text{eff}} = \frac{D_1(1 + K_m C_1)^2 + D_2 C_{2m} K_m}{(1 + K_m C_1)^2 + C_{2m} K_m}$
			Ленгмюр	$C_2 = \frac{bC_m p_0}{1 + bp_0}$	$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - k_1(C_{2m} - C_2)C_1 + k_2^*C_2$	
7	2	2	Ленгмюр	$C_1 = \frac{b_1 C_{1m} p_0}{1 + b_1 p_0}$	$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1(C_{2m} - C_2)C_1$	$D_{\text{eff}} = D_{\text{eff}}^*$
			Ленгмюр	$C_2 = \frac{b_2 C_{2m} p_0}{1 + b_2 p_0}$	$+ k_2(C_{1m} - C_1)C_2$ $\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + k_1(C_{2m} - C_2)C_1$ $- k_2(C_{1m} - C_1)C_2$	

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_1(C_{1m} + (K-1)C_1)^2 + D_2 C_{1m} C_{2m} K}{(C_{1m} + (K-1)C_1)^2 + C_{1m} C_{2m} K}, \quad S_1 \text{ и } S_2 - \text{ константы растворимости газа в состояниях 1 и 2}$$

(параметры изотермы Генри),  $b_1$  и  $b_2$  – константы равновесия системы газ-адсорбционный центр в состояниях 1 и 2 (параметры изотермы Ленгмюра),  $C_{1m}$  и  $C_{2m}$  – максимальная абсорбционная емкость состояний 1 и 2 (изотермы Ленгмюра),  $C = C_1 + C_2$  – общая концентрация,

$$k_1^* = k_1 C_{2m} \text{ и } k_2^* = k_2 C_{1m}, \quad K = \frac{(C_{1m} - C_1)C_2}{(C_{2m} - C_2)C_1} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b_1}{b_2}, \quad K_m = \frac{C_2}{(C_{2m} - C_2)C_1} = \frac{k_1}{k_1^*} = \frac{K}{C_{1m}}, \quad K_H = \frac{C_2}{C_1} = \frac{k_1^*}{k_2^*}.$$

или

$$K_H = \frac{n_2}{n_1} = \frac{k_1 N_2}{k_2 N_1} = \frac{k_1^*}{k_2^*} = \frac{c_2}{c_1} = K \frac{\phi_2}{\phi_1} \quad (46a)$$

Если  $N_1 = N$ , то  $K_H = K\phi_2$ .

Временная зависимость потока газа через мембрану, содержащую дисперсию дефектов неограниченной емкости, описывается уравнением:

$$J_t = -D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{c_0 D}{l} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{R_n} \left[ (\alpha_1 - k_1^* - k_2^*) \exp(-\alpha_1 t) - (\alpha_2 - k_1^* - k_2^*) \exp(-\alpha_2 t) \right] \right\} \quad (47)$$

где

$$\alpha_1 = 0.5(k_1^* + k_2^* + D\omega_n^2) - R_n$$

$$\alpha_2 = 0.5(k_1^* + k_2^* + D\omega_n^2) + R_n$$

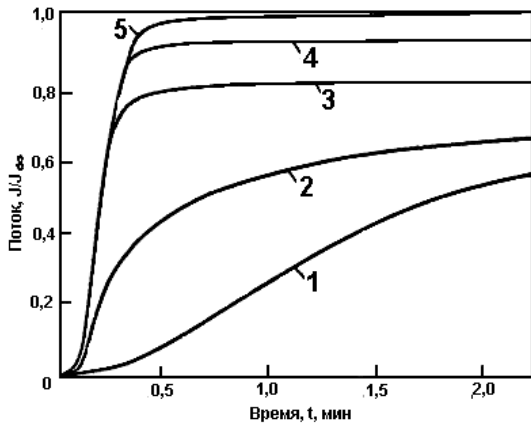
$$R_n = \left[ k_1^* k_2^* + 0.25(k_1^* - k_2^* + D\omega_n^2)^2 \right]^{1/2}$$

$$\omega = \frac{n\pi}{l}$$

и  $c_0$  – концентрация газа на выходе из мембраны.

**Рис. 21** показывает кривые проницаемости, рассчитанные по Ур. 19 для различных значений параметров  $k_1^*$  и  $k_2^*$ . Видно, что присутствие точечных неоднородностей структуры увеличивает время достижения потоком стационарного по сравнению с диффузией в гомогенной среде. По мере увеличения константы захвата, время запаздывания увеличивается, кинетическая кривая расширяется и принимает более асимметричную форму.

Теперь рассмотрим концентрационную волну, проходящую через дефектную среду. Прямоугольная концентрационная волна посылается на вход мембраны, и поток газа  $J(t)$  измеряется на выходе мембраны. Тогда коэффициент диффузии можно определить с помощью преобразования Фурье функции  $J(t)$ . До тех пор, пока система уравнений, задаваемая уравнением 20, линейна, суперпозиция некоторых его решений дает решение проблемы.



**Рис. 21.** Кинетические кривые газопроницаемости через среду, содержащую дисперсию точечных дефектов или включений; абсорбция газа в полимере и в дефектах описывается изотермами Генри (для Генри I [подвижный вид]-Генри II [неподвижный вид] модель),  $D/l^2 = 1$ , и константа равновесия реакции захвата  $K_H = 10$ : (Кривая 1)  $k_1^* = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2^* = 10 \text{ s}^{-1}$ ; (Кривая 2)  $k_1^* = 10 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2^* = 1 \text{ s}^{-1}$ ; (Кривая 3)  $k_1^* = 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2^* = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ; (Кривая 4)  $k_1^* = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2^* = 0.01 \text{ s}^{-1}$ ; (Кривая 5)  $k_1^* = 0.01 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2^* = 0.001 \text{ s}^{-1}$ .

В результате, разлагая концентрацию газа на входе в ряд Фурье,

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(in \omega t) + A_0 \quad (48a)$$

и решая проблему для некоторых гармоник, можно получить выход в форме гармонической суммы:

$$J = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(in \omega t) + B_0 \quad (48б)$$

где  $A_n$  и  $B_n$  – коэффициенты Фурье для концентрации и выходного потока, соответственно. Решение для первой гармоники потока описывается выражением:

$$J = DA_1 \left( \frac{Y^{1/2}}{\sinh Y^{1/2}} \right) \exp(i \omega t) \quad (49)$$

где  $Y = i\omega l^2(k_1 + k_2 + i\omega)/(D(k_2 + i\omega))$  и  $A_1$  – первая гармоника входной концентрации. Тогда  $B_n = A_n D Y^{1/2} / (\sinh Y^{1/2} l)$ . Коэффициент диффузии можно определить, используя отношения коэффициентов преобразования Фурье выходного потока и входной концентрации.

Важный частный случай модели возникает, когда реакция захвата достигает термического равновесия. Дифференциальное Ур.17 упрощается до простого закона Фика, с  $D_{\text{app}}$ , который меньше  $D$  для ненарушенной диффузии. Если локальное равновесие достигается в ходе эксперимента ( $k_1^* c_1 = k_2^* c_2$ ), наблюдаемый коэффициент  $D_{\text{app}}$  можно связать с коэффициентом диффузии подвижного газа,  $D$ , следующим образом:

Если  $k_1^* c_1 = k_2^* c_2$ , то (см. **Табл. 1**, Случай 2)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{(1 + K_H)} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_{\text{app}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (50a)$$

где

$$D_{\text{app}} = \frac{D}{1 + K\phi_2/\phi_1} = \frac{D}{1 + K_H} \quad (50б)$$

Эти результаты получены путем рассмотрения равновесного распределения молекул газа между нормальными местоположениями и ловушками. Выражения для коэффициента диффузии корректно, если это



равновесие устанавливается быстро по сравнению со скоростью диффузии газа по твердому телу, и это условие удовлетворяется во многих экспериментах.

Эффективная растворимость газа в гетерогенной мембране определяется как

$$\bar{c} = \phi_1 \bar{c}_1 + \phi_2 \bar{c}_2 = \bar{c}_1 (\phi_1 + K \phi_2) = \bar{c}_1 \phi_1 (1 + K_H) \quad (51)$$

Константа проницаемости задается

$$P = P_1 \phi_1 = D_1 S_1 \phi_1 \quad (52)$$

В разбавленной дисперсии  $\phi_2 \ll 1$  и  $\phi_1 \cong 1$ ,  $P \cong D_1 S_1$ , т.е., когда сорбционные центры неограниченной емкости присутствуют в мембране, константа проницаемости в дефектной среде примерно равна константе проницаемости ненарушенной матрицы.

## 5.2 Дисперсионная среда

Основной класс «микрорегетерогенных» структур образуют дисперсионные среды, т.е. твердые тела, содержащие дисперсию включений определенной формы и размера. Термодинамические и кинетические свойства дисперсной фазы отличаются от таковых для непрерывного материала.

Будем считать сорбционный процесс изотермическим, а изотерму – линейной.

*а. Газопроницаемость материала с включениями другого полимера*

Кинетика диффузии газа в пластине, содержащей включения (микросферы) подчиняется следующим дифференциальным уравнениям:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - 4\pi r_0^2 n_2 D_2 \left( \frac{dc_2}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (53a)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{dc_2}{dr} \right)_{r=r_0} \quad (53б)$$

$$c_2 = K c_1 \quad (53в)$$

где  $c_1$  – концентрация газа в непрерывной матрице,  $c_2$  – концентрация газа во включении (микропоре),  $D_1$  – коэффициент диффузии в матрице,  $D_2$  коэффициент диффузии во включении ( $D_2 \ll D_1$ ),  $r_0$  – радиус включения,  $n_2$  – число микросфер (включений) на единицу объема образца,  $r$  – расстояние от центра микросферы,  $K = S_2/S_1$  и  $x$  – расстояние в плоской мембране.

Начальные и граничные условия:

$$c_1(x,0)=0; \quad c_2(r,0)=0; \quad c_1(l,t)=c_{10}; \quad \frac{dc_1(0,t)}{dt} = 0;$$

$$c_2(r_0,t)=Kc_1(x,r_0,t); \quad \frac{dc_2(0,t)}{dt} = 0.$$

где  $l$  – толщина мембраны. Поток газа сквозь мембрану:

$$J_t = \frac{c_0 D_1}{l} \left\{ 1 + \frac{4\pi}{k\eta} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m^2 (-1)^m \operatorname{rxp}(\mu \xi_{mn}^2 \tau)}{\xi_{mn}^2 \left[ \frac{\mu}{k\eta} + 1 + \cot^2 \xi_{mn} - \left( 1 + \frac{m^2 \pi^2}{k\eta} \right) \right] \frac{1}{\xi_{mn}^2}} \right\} \quad (54)$$

где  $\xi_{mn}$  – корни трансцендентного уравнения:

$$\mu \xi_{mn}^2 + k\eta (1 - \xi_{mn} \cot \xi_{mn}) = \pi^2 / m^2 \quad (55)$$

где  $\mu = D_2 l^2 / D_1 r_0^2$ ,  $\eta = \psi D_2 l^2 / r_0 D_1 = \phi_2 \mu$ ,  $\psi = 4\pi r_0^2 n_2 = 3\phi_2 / r_0$ ,  $\phi_2 = V_{вкл} / V_{обп}$  и  $V_{обп} = Al$  (объем образца), и  $\tau = D_1 / l^2$ .

Феноменологическая теория транспорта в дисперсной среде предложена Максвеллом для описания электропроводности дисперсий, затем она была адаптирована к проблеме теплопроводности и диффузии (история проблемы дана в работе).

Для дисперсии включений одинаковой формы и размеров справедлива модифицированная формула Максвелла:

$$\frac{P}{P_1} = \frac{\phi_1 + \alpha P_2 \phi_2 / P}{\phi_1 + \alpha \phi_2} \quad \text{и} \quad \bar{\theta} = \bar{\theta}_{10} (\phi_1 + K \phi_2) \quad (56)$$

где

$$a = \frac{a_0}{\left(a_0 - 1 + \frac{P_2}{P_1}\right)}$$

$a_0$  - геометрический фактор, зависящий только от формы включений.

Величина  $a_0$  – мера разупорядочения линий тока, т.е. линий, вдоль которых произведение коэффициента диффузии и градиента концентрации диффузанта остается постоянным: для данных  $P_2/P_1$  чем меньше  $a_0$ , тем больше разупорядочение. Для некоторой простой формы включений  $a_0$  может быть рассчитано аналитически: например,  $a_0 = 3$  для включений сферической формы и 2 для включений в форме цилиндра, оси которых перпендикулярны диффузионному потоку, и т.п.

Ур. 28 применимо для разбавленных суспензий ( $\phi_2 < 0.3$ ); для учета плотнейшей упаковки включений, дополнительные члены должны быть введены в формулу 28. В целом, Ур. 28 – справедливо до тех пор, пока включения обладают определенной формой и возможны непрерывные диффузионные потоки по одному из компонентов гетерогенной среды. Следует заметить, что когда происходит обращение фаз (т.е. когда матрица и включение меняются ролями), может происходить «гистерезис» проницаемости.

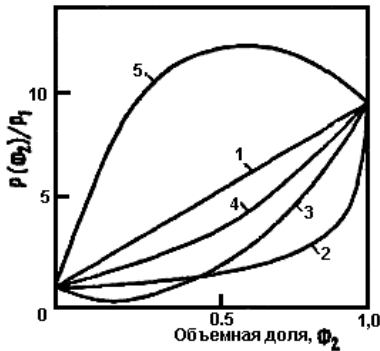
Методами математического моделирования, примененными для тестирования опубликованных моделей, показано, что существует точное математическое описание только случаев параллельной диффузии и диффузии в слоистой среде. Когда присутствуют протяженные включения определенной формы и размера, аналитическое описание возможно для некоторых простых форм (сфера, цилиндр, сфероид), для которых «экспериментальные» значения  $a_0$  согласуются с теоретическими значениями при  $\phi_2 \leq 0.3$ . По мере увеличения  $\phi_2$ , аналитическими формулами процесс описывается хуже, причем  $P/P_1$  стремится к  $P_2/P_x$  быстрее, чем предсказывает теория. Геометрический параметр  $a_0$  зависит не только от отношения ширины включения к его длине, но так же от «разупорядочивающей способности» линий диффузионного тока конкретной формы включения.

Численные методы моделирования можно использовать для нахождения значения  $a_0$  для включений «экзотической» формы: прямоугольных блоков, крестов и т.п., для слоистой среды с переменной границей, а также для изучения эволюции  $a_0$  при обращении фаз, включающем образование зародышей и рост новой фазы, и т.п. В частности, моделирование дает значение  $a_0 = 1.55 \pm 0.15$  для бесконечного блока, квадратная торцовая часть которого расположена перпендикулярно направлению потока. Это значение меньше, чем значение  $a_0 = 2$  для цилиндра, т.к. блок с квадратным сечением нарушает линии диффузионного потока намного сильнее, чем цилиндр с круглым сечением. Форма записи, которую мы использовали здесь для описания проницаемости основных типов структур, ясно демонстрирует общий характер модифицированной формулы Максвелла (Ур.28), из которой другие диффузионные модели возникают как частные случаи, при соответствующем выборе параметра геометрической формы  $a_0$  ( $a_0 \geq 1$ ). Пределами являются параллельная ( $a_0 = \infty$ ) и последовательная диффузия ( $a_0 = 1$ ).

Особый класс образуют структуры, генерируемые дисперсией точечных включений, при увеличении объемной доли этих включений (для краткости, мы будем называть такие гетерогенные вещества структурами перколяционного типа). По мере увеличения концентрации дефектов, отдельные точечные включения объединяются с образованием протяженных образований (кластеров) и дисперсия характеризуется теперь функциями размеров и формы распределения кластеров. Не смотря на случайную природу кластерообразования, этот тип дисперсионной среды подчиняется строго определенным статистическим правилам и эволюцию системы можно количественно описать в терминах теории перколяции, используя такие параметры, как порог перколяции и критический индекс. При некотором значении объемной фракции, генерируется непрерывный кластер (здесь «пробой» мембраны сопровождается резким изменением транспортных свойств).

Зависимость проницаемости от объемной доли второго компонента представлена на **Рис. 22** для различных типов структур. Кривые  $P(\phi_2)/P_1$  лежат между двумя предельными случаями: диссоциативная или параллельная диффузия (прямая 1) и последовательная диффузия в слоистой среде (кривая 2). Остальные кривые относятся к дисперсионным структурам перколяционного типа. Зависимость  $P/P_1$  от локальных транспортных параметров включает влияние на транспорт межкомпонентных слоев (возникающая в этом случае ситуация требует решения «трехфазной» диффузионной проблемы для двухкомпонентной среды). В зависимости от условий на границе раздела компонентов, кривая  $P(\phi_2)/P_1$  может проходить ниже прямой линии для предельного случая  $a_0 = 1$ , соответствуя низкой проницаемости межкомпонентного слоя ( $D_{12} \rightarrow 0$ , Кривая 3), и может иметь минимумом, может находиться полностью в пермиселективной области (проницаемость межкомпонентного слоя лежит между соответствующими значениями для компонентов среды

(кривая 4), или может располагаться выше предельной прямой линии для  $a_0 = \infty$ . Последняя ситуация возникает, когда высока проницаемость границы, разделяющей фазы (т.е., когда  $D_{12} \gg D_{11}$  и  $D_{12} \gg D_{22}$ , Кривая 5). В последнем случае возможен максимум на кривой  $P(\phi_2)/P_1$ .



**Рис. 22.** Проницаемость структур перколяционного типа: Кривая 1 – параллельная диффузия; Кривая 2 – последовательная диффузия в слоистой среде; Кривые 3 – 5 – перколяционные структуры для которых  $D_{12} \rightarrow 0$  (3),  $D_{11} < D_{12} < D_{22}$  (4), или  $D_{12} \gg D_{11}$  и  $D_{12} \gg D_{22}$  (5), где  $D_{11}$  и  $D_{22}$  – коэффициенты диффузии газа по компонентам 1 и 2, соответственно, и  $D_{12}$  – коэффициент диффузии газа при переходе из компонента 1 в компонент.

Перколяционная теория эффективной среды приводит к следующему выражению для эффективной проницаемости  $P$  случайной смеси частиц двух различных проницаемостей  $P_1$  и  $P_2$ :

$$\frac{P}{P_1} = 0.25 \left[ 2 - \frac{P_2}{P_1} + 3\phi_2 \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) + \left[ \left[ \frac{P_2}{P_1} - 2 - 3\phi_2 \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \right]^2 + 8 \frac{P_2}{P_1} \right] \right] \quad (57)$$

где  $\phi_2$  – объемная доля компонента 2. Выражение не зависит от размера частиц.

### 5.3 Выбор полимера для мембраны

Перейдем теперь к проблеме мембранного разделения смеси газов и рассмотрим перспективы направленного выбора структуры гетерогенной среды с целью достижения оптимальной продуктивности и селективности мембраны.

Предположим, что смесь двух газов поступает на входную сторону мембраны, и допустим, что транспортный процесс каждого из них через мембрану характеризуется собственным набором параметров  $D$ ,  $K$ ,  $P/P_1$ , и  $\theta$ . Эти параметры рассматриваются зависимыми от состава и топологии мембраны, но не зависят от состава газовой смеси. Мы можем взять в качестве фактора селективности соотношение

$$\alpha = \frac{P_{eff}^A}{P_{eff}^B} = \frac{\alpha_1 \chi^A}{\chi^B} \quad (58)$$

где  $\chi^A = P^A/P_1^A$  и  $\chi^B = P^B/P_1^B$  – отношение проницаемостей первого (целевого) и второго газов, соответственно, и  $\alpha_1 = P_1^A / P_1^B$  ( $P_1^A$  – проницаемость газа А в фазе 1, и  $P_1^B$  – проницаемость газа В в фазе 2).

Операционная производительность газо-разделительной системы характеризуется двумя параметрами: *производительностью* (т.е. проницаемостью целевого компонента,  $\chi^A$ ), которая определяет количество полученного продукта, и *селективностью*, которая обеспечивает чистоту продукта.

Влияние локальных транспортных параметров гетерогенной среды на поток целевого компонента  $\chi^A$  и на фактор селективности различно: уменьшение  $D_2^A/D^A$  и  $K^A$  приводит к снижению  $\chi^A$   $\alpha$ , но уменьшение  $D_2^B/D_1^B$  и  $K^B$  увеличивает  $\alpha$ , оставляя  $\chi^A$  неизменным. Поскольку изменение  $\chi^A$  и  $\alpha$  в гетерогенных структурах различного типа происходит различно, то, в зависимости от того работает ли мембрана на очистку или обогащение, эти параметры будут иметь оптимальные значения при совершенно различных пространственных организациях гетерогенного материала. Из Ур.30 следует, что  $\alpha$  – функция шести параметров (если топологический фактор  $a_0$  является одним из них). Ограничимся несколькими примерами.

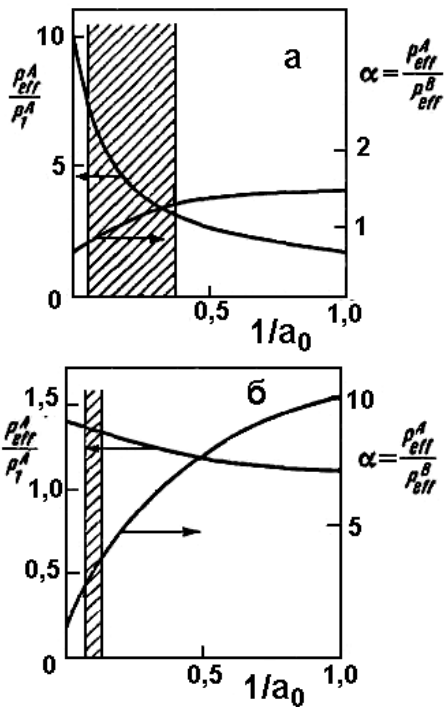
Первые два примера взяты из работы, в которой измерена газопроницаемость блоксополимеров ПВТМС (компонент 1) – ПДМС (компонент 2) различного состава; ПВТМС – это политриметилсилан, и ПДМС – полидиметилсилоксан. Мы обсудим Kr-Xe и H<sub>2</sub>-Xe газовые смеси. Для смеси Kr-Xe экспериментальный фактор разделения ( $\alpha = 0.56$ ) близок к рассчитанному значению (0.61) для механизма параллельной диффузии. Однако, имеется значительное расхождение между экспериментальным и рассчитанным значениях  $\chi^A$  (2.04 и 10.4, соответственно). Это может быть объяснено большим сопротивлением транспорту границ, разделяющих компоненты блок-сополимера. Здесь мембрана, использованная в эксперименте, близка к оптимальной с точки зрения концентрирования. При применении этой мембраны для очистки Xe, ее производительность может быть увеличена (в пять раз) путем создания структуры, обеспечивающей механизм параллельной диффузии.

Для смеси H<sub>2</sub>-Xe теоретическое значение производительности по целевому газу (H<sub>2</sub>) слегка зависит от структуры мембраны и близка к экспериментальному значению (очевидно, что для водорода сопротивление диффузии на границе между компонентами не играет существенной роли). Однако, теоретический анализ

показывает, что структура мембраны, использованной в эксперименте не оптимальна с точки зрения селективности: здесь нужно было использовать слоистую мембрану.

Влияние структуры на параметры газоразделения  $\chi^A$  и  $\alpha$  обычно изучается с помощью диаграмм топология-свойство. Для построения таких диаграмм (Рис. 23) обратная величина геометрического фактора  $a_0$  откладывается по абсциссе, тогда как величины  $\chi^A$  и  $\alpha$  – по ординате.

Прежде всего, эти диаграммы позволяют оценить геометрический фактор  $a_0$  по данным газопроницаемости.



Значение  $a_0$  можно определить экспериментально путем измерения производительности мембраны или фактора разделения. Согласие между значениями  $a_0$ , измеренными разными методами, указывает на отсутствие сопротивления на границе между компонентами. Расхождение между значениями  $a_0$ , полученными из  $\chi^A$  и  $\alpha$  (на Рис. 23 интервал неточности определения  $a_0$  заштрихован) велико для смеси Kr-Xe (Рис. 23а), намного больше, чем соответствующий интервал для смеси H<sub>2</sub>-Xe (Рис. 23б).

**Рис. 23.** Диаграммы проницаемость (селективность) топология (абсцисса – значения обратного геометрического фактора  $1/a_0$ ; ординаты -  $P$  и  $\alpha$ ): (а) разделение смеси Kr-Xe блоксополимером поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с - полидиметил-силоксаном (ПДМС); (б) разделение смеси H<sub>2</sub>-Xe.

Подобные диаграммы можно использовать для целей диффузионно-структурного анализа, т.е. для определения топологических характеристик мембраны, использованной в процессе газоразделения. С другой стороны, они могут быть использованы для выбора оптимальной структуры газоразделительной мембраны, поскольку при известных транспортных свойствах индивидуальных компонентов они адекватно предсказывают свойства гетерогенных структур. В случае, показанном на

**Рис. 23а**, выбор структуры дает возможность, в основном, контролировать производительность мембраны, изменяя ее на порядок величины; селективность, однако, варьируется только в полтора раза. **Рис. 23б** иллюстрирует обратный случай – структура мембраны контролирует в основном селективность в то время как производительность остается почти постоянной.

### 5.4 Нестационарные факторы разделения

В традиционной мембранной технологии, смесь газов разделяют исключительно в стационарных условиях. Фактор разделения определяется как  $\alpha_{ss} = P^A/P^B$ . В стационарных условиях нельзя, по определению, разделить смесь газов  $A$  и  $B$ , для которой  $P^A = P^B$ . Таковую смесь, однако, можно разделить, если разделение вести в нестационарном режиме проницаемости.

В случае изучения проницаемости двух газов в гомогенной среде, нестационарный фактор разделения определяется уравнением:

$$\alpha_{us} = \frac{D^A S^A \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^A t}{l^2}\right) \right\}}{D^B S^B \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^B t}{l^2}\right) \right\}} \quad (59)$$

Таким образом, в противоположность стационарному фактору разделения, нестационарный фактор разделения зависит от времени диффузии. Согласно Ур.59, при малых временах диффузии достигается высокое значение фактора селективности, и, когда  $t \rightarrow \infty$ ,  $\alpha_{us} \rightarrow \alpha_{ss}$ . Нестационарный режим позволяет достигать неограниченно высокого значения фактора разделения, хотя и за счет падения производительности. Следовательно, в реальных условиях, следует выбирать временной интервал отбора проб, компромиссный между пропускной способностью мембраны и селективностью.