

Профессор
Бекман Игорь Николаевич

МЕМБРАНЫ В МЕДИЦИНЕ

Курс лекций

Лекция 7. БАЗА ДАННЫХ ПО ТРАНСПОРТНЫМ ПАРАМЕТРАМ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ

В предыдущих лекциях мы рассмотрели некоторые физические свойства газов и их влияние на параметры переноса в газовых средах, регистрируемых в таких явлениях, как вязкость, самодиффузия, теплопроводность и др. Далее нас будет интересовать массоперенос газов в полимерах. Очевидно, что для оптимизации способов переработки медицинских газовых смесей необходимо знание величин транспортных параметров (коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости), параметров температурных зависимостей этих транспортных параметров, параметров сопутствующих процессов (например, параметров взаимодействия газ-полимер), приводящих к концентрационной, координатной и/или временной зависимости коэффициента диффузии и сложной изотерме сорбции. Между тем, как правило, эти параметры неизвестны и оценка их значений – сложная проблема.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по транспортным параметрам газов и паров в полимерах. Анализ этого материала, однако, показывает, что он чрезвычайно неоднороден: некоторые системы газ-полимер достаточно хорошо изучены, тогда как для некоторых газов и некоторых полимеров имеются лишь отдельные измерения, а некоторые системы не изучены вовсе. Если говорить о полимерах, то неизученными оказываются новые полимеры и полимеры, из которых трудно изготовить плёночные образцы или плёнки, устойчивые в условиях современного диффузионного эксперимента. Если говорить о газах, то отсутствуют сведения о диффузии агрессивных, токсичных, взрывоопасных, нестойких и радиоактивных веществ. В литературе практически нет данных по миграции в полимерах иприта, нервнопаралитических газов, нитроглицерина, оксидов азота, трития и радона и др. Между тем, транспортные параметры этих газов необходимы для разработки способов их разделения и очистки, а также для создания защитных барьеров (покрытий, упаковочных материалов, одежды, защитных масок и т.п.).

Систематизация данных по диффузии, растворимости и проницаемости низкомолекулярных веществ требует создания базы данных по параметрам массопереноса в конденсированных средах и разработки эффективных методов их анализа. Автоматическая система анализа данных может быть использована для выявления механизма газопроницаемости различных полимерных структур, поиска новых полимерных материалов мембранного назначения, для создания новых эффективных систем газоразделения, а также для предсказания значений коэффициентов проницаемости токсичных и радиоактивных веществ (диоксины, радон, тритий), в материалах, исследование транспортных характеристик которых в обычных лабораторных условиях затруднено.

Такая База была создана в ИНХС РАН, рассмотрением особенностей которой мы и займёмся в ближайших лекциях. Она обеспечивает информацией, позволяющей реализовать два способа прогноза диффузионных свойств:

1. **Интерполяция** имеющихся данных. Задача заключается в том, чтобы, например, имея лишь одно измерение проницаемости интересующего нас газа лишь в одном полимере (неважно в каком) найти возможное значение проницаемости в любом другом полимере на основе всего массива известных на этот момент данных по проницаемости всех газов во всех полимерах. Задача решается методом Менделеева, использованного им для предсказания свойств неизвестного элемента по свойствам соседей. Только здесь мы имеем многомерную ситуацию, и разрывы в массивах данных порой весьма обширны, что ухудшает точность предсказаний. Такой подход называется кибернетическим – осуществляется манипуляция «чёрным ящиком» без использования каких-либо сведений об его устройстве и способе функционирования.

2. **Экстраполяция** имеющихся данных. Если для интересующего нас газа нет ни одного измерения его проницаемости (диффузии, растворимости) в каком-либо полимере, то описанный выше способ оказывается невозможным. В этом случае прогнозирование ведётся по установленным по базе данных для известных систем газ-полимер корреляционным зависимостям между выбранным транспортным параметром нашего газа (например, коэффициентом диффузии) и физическими характеристиками газа (молекулярный

вес, диаметр молекулы, критическая температура и давление и т.п.), параметрами газ-газ взаимодействия (например, параметр потенциала Леннард-Джонса), параметрами взаимодействия газ-полимер (например, параметром Флори-Хаггинса) и свойствами полимера (температура плавления, стеклования, плотность и др.). В этом случае уже имеет место просветление «черного ящика», выявление царствующих в нём законов.

В настоящее время в Институте нефтехимического синтеза (ИНХС РАН) под руководством проф. В.В. Теплякова создана База Данных (БД) по проницаемости, диффузии и растворимости газов в полимерах. Она также содержит физические параметры газов и некоторые сведения о полимерах. В Базе собран опубликованный в литературе материал по газопроницаемости полимерных мембран и создан банк параметров стационарной газопроницаемости, охватывающий широкий набор пенетрантов (инертные газы, простые газы, пары веществ – более 20) и полимеров (около 1000 полимеров различного состава и структуры, находящиеся в аморфном, кристаллическом, стеклообразном или вязко-текучем состоянии)

В настоящее время существуют различные методы измерения параметров диффузии и растворимости (методы сорбции-десорбции, термодесорбционной спектроскопии, продольного среза, снятия слоёв и т.п.). База данных ИНХС включает величины, измеренные исключительно методом проницаемости, причём основной упор сделан на параметрах стационарного состояния газопроницаемости. При этом полагали, что диффузия подчиняется двум законам Фика, растворение – закону Генри, а температурная зависимость транспортных параметров – законам Аррениуса. Это видимо справедливо для интересующих нас медицинских простых (т.е. не участвующих в каких-либо химических взаимодействиях с полимером и имеющих достаточно простое устройство (например, сферическую форму молекулы)) газов.

База снабжена комплексным функциональным компьютерным блоком хранения экспериментальных значений параметров газопереноса со встроенными методами их обработки и расчётов на их основе. База реализует различные методы сбора, редактирования и статистической обработки транспортных параметров газов и паров в полимерах различной структуры: гомополимеры (полисульфоны, поликарбонаты, полиолефины, полисилоксаны и т. д.), сополимеры, композитные мембранные материалы, полимерные смеси, поверхностно модифицированные мембраны. Блок статистического анализа позволяет осуществлять прогноз диффузионных свойств полимеров, в частности с точностью 15% предсказывать значения коэффициентов газопроницаемости полимерных мембран (и параметры их температурных зависимостей) на основе ограниченного количества экспериментальных данных.

База данных по транспортным параметрам газов в полимерах используется в четырёх направлениях: 1) Разработка мембранных модулей установок для газоразделения и предсказание их эффективности; 2) Установление законов массопереноса в полимерах различного состава и структуры; 3) Предсказание транспортных параметров, отсутствующих в литературе; 4) Выдача рекомендаций по синтезу новых классов полимеров мембранного назначения.

В этой лекции мы познакомимся с базой данных по транспортным параметрам газов в полимерах, созданной сотрудниками лаборатории физико-химии полимеров Института нефтехимического синтеза РАН и проведём предварительный анализ собранных в базе данных.

1. ТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ И ИХ РАЗМЕРНОСТИ

Рассмотрение диффузии газов сквозь полимерные плёнки начнём со стационарного режима проницаемости в предположении реализации «классического» механизма диффузии (т.е. механизма, при котором предполагается, что диффузия подчиняется обоим законам Фика, а растворимость – закону Генри).

Измерение параметров диффузии газов в плёнках полимеров обычно осуществляют методом проницаемости. В этом методе изменение потока газа на выходе мембраны во времени определяется 1-ым законом Фика:

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

где J - полный поток газа через мембрану, A - площадь поверхности мембраны, D - коэффициент диффузии, H - толщина мембраны, $C(x,t)$ - концентрация газа в образце, t – время диффузии, x – координата.

После некоторого переходного периода поток достигает стационарного состояния:

$$J_s = ADS \frac{p_1 - p_2}{H}, \quad (2)$$

где S – константа растворимости (коэффициент в законе Генри $C=Sp$) газа в полимере, p_1 и p_2 – давления газа на входной и выходной поверхностях мембраны, соответственно. Поскольку обычно $p_1 \gg p_2 = p$, то стационарный поток газа сквозь мембрану:

$$J_s = ADS \frac{p}{H} = \frac{PAp}{H}, \quad (3)$$

где $P=DS$ – коэффициент проницаемости.

Константа растворимости – объем газа в кубических сантиметрах, приведенный к стандартной температуре и давлению, который растворен в 1 см³ твердого тела при температуре опыта, если давление газа равно 1 атм.

Для одноатомного газа, при нормальных условиях размерность константы растворимости:

$$S \left[\frac{\text{см}^3_{\text{газа}}(\text{н.у.})}{\text{см}^3_{\text{тв. тела}} \cdot \text{атм}} = \frac{\text{м}^2}{\text{н}} \right] \quad (4)$$

В системе СИ рассматривается количество газа в объеме 1 м³ при давлении окружающего газа в 1 ньютон на 1 м².

Коэффициент диффузии – количество вещества (в массовых единицах), проходящего в единицу времени через участок единичной площади (например, 1 м²) при градиенте концентрации, равном единице (соответствующем изменению 1 моль/л → 0 моль/л на единицу длины). Коэффициент диффузии отражает скорость диффузии и определяется свойствами среды и типом диффундирующих частиц.

Коэффициент диффузии имеет размерность $\frac{\text{длина}^2}{\text{время}}$, обычно D [см²/сек] (В системе СИ – м²/с).

Коэффициент проницаемости – объём газа (в см³), приведенный к стандартной температуре и давлению газа, прошедший за 1 сек через 1 см² площади мембраны толщиной 1 мм при разности давлений 1 см рт.ст. (или 1 атм).

Коэффициент проницаемости характеризует способность среды к пропусканию флюида.

Размерность коэффициента проницаемости P :

$$\left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см рт.ст.}} \right] \text{ или } \left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{атм}} \right] \quad (5)$$

Справедливы следующие соотношения:

$$1 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}} = 7,6 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см рт.ст.}} = 760 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{мм рт.ст.}} \quad (6)$$

В системе СИ проницаемость:

$$\left[\frac{\text{м}^2 \left(\frac{\text{н}}{\text{м}^2} \right)^{-1}}{\text{сек}} \right] \text{ или } \frac{\text{м}^4}{\text{сек} \cdot \text{н}} \text{ или } \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{Па}} \quad (7)$$

$$\text{Причём } 1 \frac{\text{м}^4}{\text{сек} \cdot \text{н}} = 10^9 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}} \quad (8)$$

Для единицы проницаемости часто используют название «баррер»:

$$1 \text{ Баррер} = 1 \frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{бар}} = 0,76 \cdot 10^{-17} \frac{\text{м}^3(\text{н.у.})}{\text{м}^2 \cdot \text{см} \cdot \text{Па}} = 10^{-10} \frac{\text{см}^3(\text{н.у.})}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см рт.ст.}} \quad (9)$$

*Замечание. Поскольку в данной лекции проводится анализ информации, собранной в Базе данных ИНХС, БД, то мы будем использовать те же размерности, что и в БД (тем более, что они являются общепринятыми в сфере диффузии газов в полимерах), т.е. размерности: P [см³*см/см²сек*см рт. ст.] (1 Баррер = 10⁻¹⁰ см³(н.у.)/см²*с*см.рт.ст.), D [см²/сек], S [см³(ну, газ)/см³(полимер)*см рт. ст.]. Исключением будут только размерности E_p , E_d , ΔH_s , которые мы будем выражать в системе СИ, т.е. [Дж/моль] (в БД они выражены в [кал/моль]).*

Чтобы получить числовые значения коэффициента проницаемости в единицах СИ, т.е. в (моль*м)/с*м²*Па), следует значение коэффициента проницаемости в (см³*см)/(см²*с*см.рт.ст.) умножить на 3,36*10⁻⁶, а значение коэффициента проницаемости, выраженное в (см³*см)/(см²*с*атм), умножить на 4,425*10⁻⁸. Чтобы получить числовые значения коэффициента растворимости в единицах СИ, т.е. в моль/(м³*Па), следует значение коэффициента растворимости в [см³]/(см³*атм) умножить на 4,36*10⁻⁴. Здесь [см³] означает объем газа при нормальных условиях. Числовое значение коэффициента диффузии при измерении в м²/с на 10⁴ меньше числового значения того же коэффициента диффузии при измерении в см²/с.

Согласно традиционному подходу, коэффициент проницаемости, P , определяют по стационарному потоку, а константу растворимости, S , по изотерме равновесной сорбции. Тогда «стационарный» коэффициент диффузии

$$D = \frac{P}{S}. \quad (10)$$

Температурная зависимость описывается законом Аррениуса:
Коэффициент диффузии:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\left(\frac{E_D}{RT}\right)\right), \quad (11)$$

где D_0 – предэкспоненциальный (частотный, энтропийный множитель), $E_D \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$ – энергия активации диффузии, $R=8,3143 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}} \right]$ – универсальная газовая постоянная, $T [\text{К}]$ – абсолютная температура.

Константа растворимости:

$$S(T) = S_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right), \quad (12)$$

где ΔH – теплота сорбции (энтальпия растворения).

Константа проницаемости

$$P(T) = P_0 \exp\left(-\left(\frac{E_P}{RT}\right)\right) \quad (13)$$

Замечание. Коэффициент диффузии обычно возрастает с увеличением температуры, потому что в уравнении Аррениуса энергия активации входит со знаком минус, растворимость газов в полимерах с ростом температуры как правило падает, потому что теплота растворения берётся со знаком плюс. Энергия активации проницаемости может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от величин энергии активации диффузии и теплоты растворения. Фактор селективности (разделения):

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} = \alpha_A \cdot \alpha_B, \quad (14)$$

где P_A , P_B – коэффициенты проницаемости мембраны по газу А или В, соответственно; D_A , D_B – коэффициенты диффузии газа или В, соответственно, S_A , S_B – константы растворимости газов А или В, соответственно. Вводятся три фактора разделения: стационарный (по стационарным константам проницаемости), $\alpha = \frac{P_A}{P_B}$, кинетический (по коэффициентам диффузии), $\alpha = \frac{D_A}{D_B}$, и термодинамический (по

константам растворимости), $\alpha = \frac{S_A}{S_B}$. Параметры селективности сложным образом зависят от температуры (а в нестационарном режиме – ещё и от времени).

Вспомогательные параметры: $H [\text{см}]$ – толщина мембраны, $A [\text{см}^2]$ – площадь поверхности мембраны, $t [\text{сек}]$ – время.

Замечание. Диффузионщики-полимерщики хорошо сохранились со времён палеолита – они по-прежнему выражают расстояние в сантиметрах (хорошо хоть не в вершках, локтях или кабельтовых), давление – в сантиметрах ртутного столба. Правда в энергии отошли от лошадиных сил – перешли, наконец, к джоулям (Ура!). Законы России, своими ГОСТами требующие выражение любых параметров в системе СИ (и только в системе СИ!) они игнорируют. Для безграмотных, мы в следующих лекциях приведём размерности всех параметров в нормальных единицах (в том числе – дадим представление Баррера в СИ). Попутно заметим, что выражение константы растворимости буквой S , а поверхности мембраны – буквой A – дурная инициатива, чреватая дурными последствиями.

2. БАЗА ДАННЫХ ИНХС

База данных (БД) ИНХС предназначена для хранения и анализа совокупности данных по параметрам проницаемости, диффузии и растворимости газов и паров (и параметрам их температурной зависимости) в полимерах, измеренных методом газопроницаемости. Программное обеспечение позволяет осуществлять статистическую обработку данных, рассчитывать разнообразные корреляции и прогнозировать транспортные

свойства малоизученных систем газ-полимер. Предусмотрен выход в Интернет и возможность непрерывного пополнения базы новыми данными. База содержит несколько таблиц с данными, которые позволяют структурировать информацию и понять общий принцип её организации.

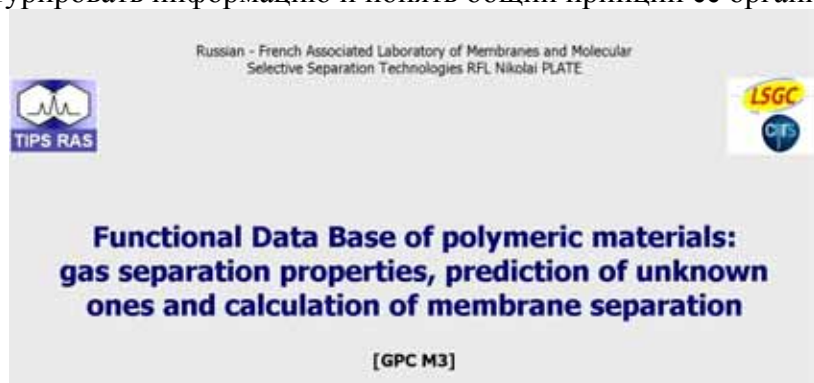


Рис. 1. Титульный лист Базы данных ИНХС.

Для хранения информации используются таблицы: Polymers, Articles, Gases, PolymerPhysics, PhysicsCalculation, Owners, Membranes. Существует и несколько вспомогательных структур для внутренней работы с данными (индексы, процедуры, функции и т.п.). Все таблицы связаны между собой и в каждой из них имеется несколько необходимых полей, относящихся к атрибутам данного объекта, который представлен в строке таблицы. Для выбора данных и построения запросов используется единый язык запросов – *sql*. Основным ядром таблицы являются таблицы - Polymers, Gases, PolymerPhysics, в которых содержатся данные о названии полимеров, их принадлежности к определённому классу полимеров, параметры газов, а так же физико-химические параметры для конкретной пары газ-полимер, такие как коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости, энергии активации проницаемости и диффузии и энтальпии растворения.

Принципиальная схема организации функциональной базы данных и её взаимодействие с программой расчёта процесса газоразделения для мембранных модулей различного типа изображена на **Рис. 2**.

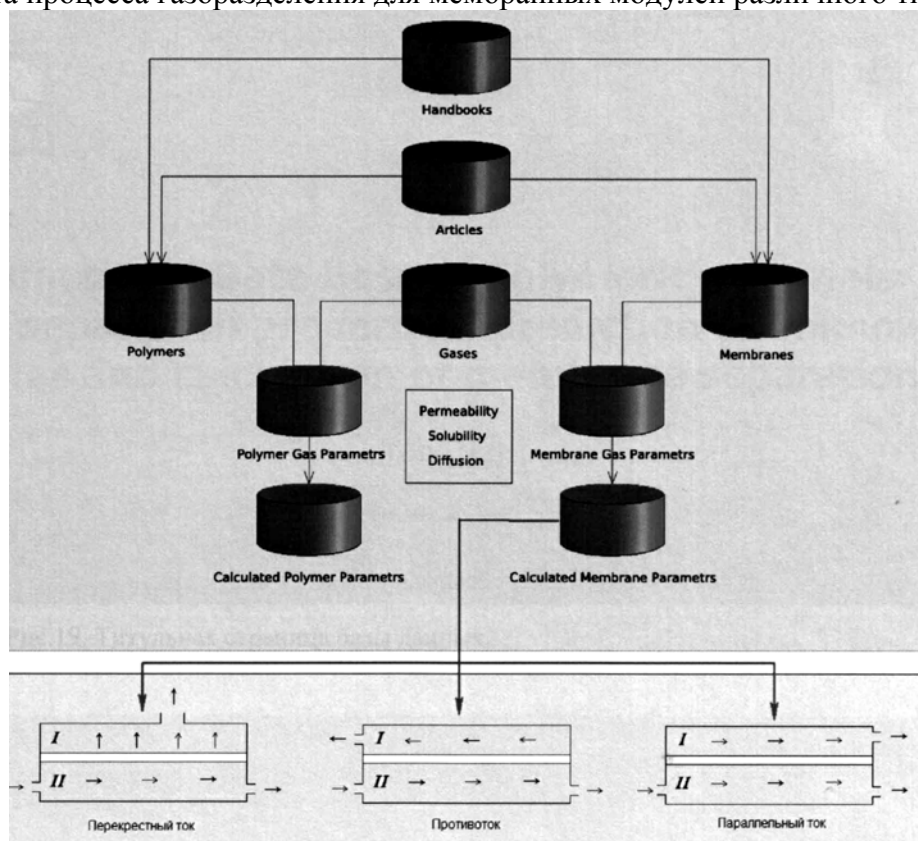


Рис. 2. Внутренняя структура таблиц БД и её взаимодействие с программой расчёта мембранных модулей для процесса разделения многокомпонентных смесей газов.

Для удобства работы с базой данных разработан веб-интерфейс, позволяющий опосредованно работать с исходными данными и производить необходимые действия над ними. Запрашиваемые данные отдаются в *html* формате и могут быть просмотрены через обыкновенный браузер. Основной целью интерфейса является предоставление возможности работы с данными обыкновенному пользователю.

Файлы статистики, в которых хранятся экспортированные данные по коэффициентам проницаемости пар газов, а так же основные зависимости, построенные на их основе, являются неотъемлемой частью БД. *Excel* файлы с исходными данными служат для непосредственного импорта и экспорта информации в БД. Исходные данные и результаты могут быть представлены в двух конвертированных форматах – в виде структурированных таблиц в БД и в виде плоского набора множества *Excel* файлов. При этом оба представления удачно дополняют друг друга, т.к. непосредственно к БД подключены важные функции обработки и предсказания данных, а в *Excel* можно достаточно просто манипулировать исходными значениями.

Для работы с данными, хранящимися в БД, создана специальная оболочка, включающая в себя большое количество вспомогательных функций для обработки и анализа исходной информации. Действия, предоставляемые интерфейсной оболочкой для работы с БД:

- 1) Внесение данных в БД осуществляется по двум вариантам: непосредственно через интерфейс или импорт данных из *Excel* или текстовых файлов, при условии, что файл имеет регулярный формат для всех полимеров.
- 2) Внутренняя обработка данных. Этот функционал включает в себя множество вспомогательных функций для работы с данными. Прикладные функции позволяют удобно манипулировать данными, не заботясь об их внутренней организации, используя исключительно интерфейсную часть. Расчётные функции включают в себя дополнительный математический аппарат для анализа, обработки и предсказания интересующих значений.
- 3) Вывод экспериментальных и расчётных данных из БД возможен в нескольких основных форматах: текстовом, csv (common separated value), в виде *Excel* файлов.

Интерфейсная часть БД по обработке данных включает в себя следующие возможности:

1. Редактирование внесенных данных, в частности - изменение названия полимеров, добавление новых значений к ним (скажет температуру стеклования и т.п.), уточнение значений по коэффициентам проницаемости, диффузии и растворимости. Возможности редактирования подключены для всех элементов, содержащихся в БД.

2. Поиск полимера по названию, с учетом его сокращения, т.к. полные названия присутствуют не для всех полимеров.

3. Поиск по названию статей, при этом после нахождения результатов можно посмотреть какие полимеры для нее описаны, а так же отсортировать список статей по количеству описанных в них полимеров.

4. Поиск по величинам коэффициентов проницаемости полимеров для указанных газов, с возможностью задания различных критериев поиска, а именно: названия газов, диапазоны коэффициентов проницаемостей для указанных газов, селективность по паре газов (в случае выбора двух газов), по автору, добавившему данные в БД.

5. Сортировка результатов поиска по возрастанию или убыванию значений, что позволяет быстро оценить диапазон найденных значений и при необходимости выбрать наилучшее.

6. Статистическое предсказание коэффициентов проницаемости на основе уже имеющихся данных для газов H_2 , He , O_2 , N_2 , CO_2 , Ar , CH_4 , с использованием метода парных корреляций по коэффициентам проницаемостей полимеров для выбранных газов.

7. Статистическое предсказание коэффициентов проницаемости газа для интересующего нас полимера на основании анализа массивов данных, N -мерный подход, где N - количество исходных данных для газов связанных в уравнении для нахождения коэффициента проницаемости искомого компонента.

8. Расчет коэффициента проницаемости газа для заданного полимера на основании эффективного диаметра и силовой постоянной молекулы.

9. Обработка и отображение погрешности (отклонения) с учетом предсказания на основе имеющихся данных. Погрешности рассчитываются для всех методов, где происходит анализ и теоретическое предсказание на основе экспериментальных данных.

Main menu

List of papers

List of polymeric materials

Physical-chemical properties of gases

Gas transport parameters of polymeric materials (published data)

Selection of polymeric materials (published data)

Help

Рис. 3. Основное пользовательское меню для работы с базой данных.

Main menu

Articles

Article name: Find

Count of articles: 160

New article

N	Name	Cnt
1	A.C. Puleo, D.R. Paul and S.S. Kelly, The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate, J. Membr. Sci. 47 (1989) 301.	1
2	A.C. Puleo, J. Polym. Sci., B, Polym. Phys., v. 27, 2385 (1989)	1
3	A.C. Puleo, J. Polym. Sci., B, Polym. Phys., v. 27, 2385 (1989)	9
4	A. Morisanto, I. Pinnau, ICOM-96, pp.346	1
5	A.S. Michaels and H.J. Bixler, J. Polym. Sci., 50, 413 (1961); V. L. Braunisch, H. Ienhart, Kolloid-Z., 177 (1961) 24; A. W. Myers, J. A. Meyer, C. E. Rogers, V. Stannett, M. Swarc, Appl. 44 (1961) 58; Tepl. c.37	1
6	A.S. Michaels and H.J. Bixler, J. Polym. Sci., 50, 413 (1961)	1
7	A.S. Michaels, W.F. Wolf and J.A. Barrie, J. Appl. Phys., 34(1), 13 (1963)	1

Рис. 4. Список статей, в которых описаны полимеры.

Main menu

List of polymeric materials

Add new polymer

Abbreviation of polymer	Class	Tg (C)	Tm (C)	Td (C)	Density, g/cm3	Cohesion energy, J/mol	Molar volume, cm3	FFV	Crystallinity	Polarity, D	References
1,3-ADM-PSE											M.R. Pixon, D.R. Paul, Gas trans.
1,5-NPSE		240.0			1.328						C.L. Atken and D.R. Paul, Gas t.
1,2F-PEK		185.0			1.401						J.M. Mohr, D.R. Paul, G.L. Tul.
1,2H-PEK		171.0			1.166						J.M. Mohr, D.R. Paul, G.L. Tul.
2,2-ADM-PSE											M.R. Pixon, D.R. Paul, Gas trans.
3,4'-PSE		156.0			1.25						C.L. Atken, W.J. Koros and D.R.
6FBPA/BB		239.0			1.377						L.A. Pessan, Ph.D. Dissertation.
6FBPA/EQ		274.0			1.417						L.A. Pessan, Ph.D. Dissertation.
6FBPA/ISO		195.0			1.416						L.A. Pessan, Ph.D. Dissertation.
6FBPA/IERE		226.0			1.407						L.A. Pessan, Ph.D. Dissertation.
6FDA-2,4-DAT		342.0			1.427						H. Yamamoto, Y. Mi and S.A. Ste.
6FDA-2,6-DAT		372.0			1.606						K. Tanaka, H. Kita, K.

Рис. 5. Список полимеров и их свойств.

Main menu

Physical-chemical properties of gases

Add new gas

Chemical formula	Chemical name	M (g/mol)	Vm (l)	Tb (K)	Tc (K)	d _T (A)	d _{kn} (A)	d _{Stuart} (A)	d _{eff_glass} (A)	d _{eff_rubber} (A)	e/k _c (K)	e/k _{eff} (K)	μ _c (F*m2)	Shape
Ar	argon	40		87.3	150.87				2.97			122.3		
C2H2	acetylene	26		189.0					3.38			223.0		
C2H2O	ethenone	42												
C2H4	ethene	28							3.57			225.0		
C2H4O	acetaldehyde	44												
C2H6	ethane	30							3.69			250.0		
C3H4(a)	allene	40												
C3H4(m)	methyacetylene	40												
C3H6	propene	42							3.86			294.0		
C3H8	propane	44							4.09			305.0		
C4H10 (i)	i-butane	58												
C4H10 (n)	n-butane	58							4.4			364.0		
C4H6(h)	1,3-butadiene	54												
C4H8(i)	isobutylene	56												
C5H12 (i)	isopentane	72												
C5H12 (n)	n-pentane	72												
C5H12 (ne)	neopentane	72												
C6H6	benzene	78		353.0										
CH4	methane	16		112.0					3.18			154.7		
Cl2	chlorine	35		239.11	416.9									
CO	carbon monoxide	28							3.04			102.3		
CO2	carbon dioxide	44		216.6					3.02			213.4		
NO	nitric oxide	30												

Рис. 6. Список газов и их параметров.

Main menu

PVTMS

Calculate (P D S Ep Ed ΔHs)**Save changes****Convert to SI**

Gas	P(1E+010)	D(1E+007)	S(1E+003)	Ep	Ed	ΔHs	P(1E+010), theory
CO2	190.0	5.2	36.53846	1.3	4.2	-2.9	147.019771
N2	11.0	3.6	3.055555				10.026340
CH4	18.0	1.8	10.0	3.1	5.7	-2.6	21.668764
H2	200.0	180.0	1.111111	3.5	3.5		221.812056
He	180.0	370.0	0.46	3.2	2.8	0.4	224.990534
Kr	30.0	1.4	21.42857	3.1	5.7	-2.6	27.681434
Ne	27.0	0.8	0.76				64.678601

Рис. 7. Страница просмотра, редактирования и расчёта транспортных параметров полимера (в данном случае – поливинилтриметилсилан, ПВМС).

Main menu**Export**Polymer name: exactly ☐ FindP ☒ D ☐ S ☐ Ep ☐ Ed ☐ ΔHs ☐

ID	Name	Formula	Count of data		Polymer	
2	carbon dioxide	CO2	414		1,3-ADM PSF	
3	nitrogen	N2	403		1,5-NPSF	
4	methane	CH4	326		12F PEK	
5	hydrogen	H2	253		12H PEK	
6	helium	He	284		2,2-ADM PSF	
8	krypton	Kr	42		3,4'-PSF	
9	neon	Ne	31		6FBPA/BB	
					6FBPA/FO	
					6FBPA/ISO	
					6FRDA/TEBF	

Рис. 8. Страница выбора газов и полимеров и экспорта заданных параметров.

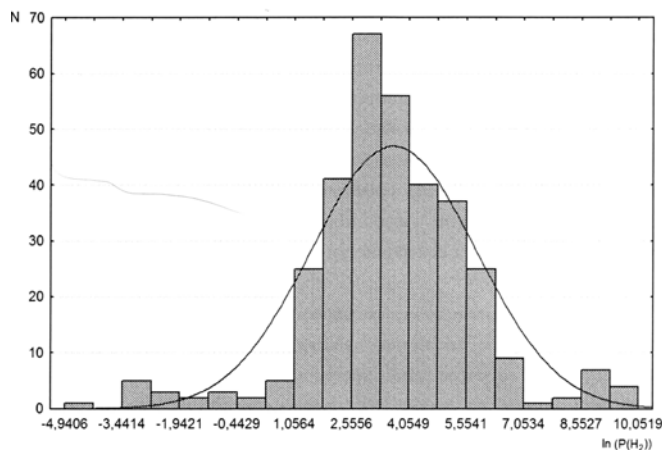


Рис. 9. Распределение коэффициентов проницаемости водорода для различных полимеров.

10. Просмотр информации о состоянии базы данных, по общему количеству полимеров, по количеству полимеров со статьями, по количеству уникальных по названию полимеров, по количеству статей. Общая статистика и мониторинг системы

При обращении к БД через браузер проявляется стартовое окно, которое содержит несколько вкладок, соответствующих разным функциональным разделам БД. Все вкладки, как впрочем, и любая текстовая

информация представлена на английском языке, что даёт ряд преимуществ в универсальности работы с данными и использования БД не только русскоязычной аудиторией.

На вкладке с названиями полимеров есть возможность указать символы и буквы, содержащиеся в названии полимера либо аббревиатуру полимера на английском языке. Возможно построение выборок по заданным значениям коэффициента проницаемости для выбранных газов и их селективностям. При выводе числовых результатов по коэффициентам проницаемости полимеров возможна их сортировка по убыванию или возрастанию найденных значений. Поиск и выборка полимеров и данных по газопроницаемости является важной функцией, так как заметно упрощает работу с данными и скорость их анализа в целом.

БД и интерфейс к ней включают достаточно полный набор функционала, который позволяет манипулировать и обрабатывать экспериментальные данные. Кроме того, программная часть является открытой и легко расширяемой, что позволяет вносить любые необходимые пользователям изменения и дорабатывать систему.

3. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ

В базе данных ИНХС внутреннее хранение данных и структурированных таблиц реализовано в базе данных MySQL, предназначенной для работы и обработки данных с использованием единого языка запросов sql. База данных устанавливалась из исходного файла, предоставляемого в свободный доступ фирмой-разработчиком с официального сайта, для операционных систем семейства Windows.

Для реализации доступа к базе данных через пользовательский интерфейс применялся открытый Фреймворк Rubby on Rails, предоставляющий основные возможности для разработки оболочки, способной взаимодействовать с базой и пользователем посредством браузера. Кроме самого Фреймворка, использовались дополнительные расширения и библиотеки, позволяющие расширить основной функционал и содержащие полезные классы и методы. Для непосредственной передачи данных от серверной стороны к клиенту использовался специально установленный веб-сервер Mongrel.

Основными языками для разработки программного обеспечения и вспомогательных скриптов являлись perl и ruby. Оба языка являются интерпретируемыми, без жёсткой типизации, динамическими и высокоуровневыми. Кроме того, язык программирования ruby является целиком объекто-ориентированным. В качестве основной программы для построения графических зависимостей для двумерных и трёхмерных корреляций, а также для нахождения некоторых статистических параметров используется программа Statistica 6 и 7 версий.

В программное обеспечение БД входит специальный блок обработки больших массивов экспериментальных данных. Прежде всего реализуется алгоритм линейного МНК для построения парных корреляций типа зависимости коэффициента проницаемости азота от коэффициента проницаемости кислорода (в двойном логарифмическом масштабе). Построение линейной функции одного аргумента, расчёт параметров прямой и их ошибок ведётся стандартными методами математической статистики. Более сложный алгоритм применяется для решения систем линейных уравнений с n переменными и построения многомерных корреляций.

4. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БАЗЫ ДАННЫХ

База данных ИНХС содержит результаты измерений проницаемости и диффузии газов в так называемых мембранных полимерах, т.е. полимерах обладающих высокой газопроницаемостью при

удовлетворительной селективности, типичным представителем которых является поливинилтриметилсилан (ПВТМС). Барьерные материалы (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат) здесь не рассматриваются вовсе. Уже беглое знакомство с информацией в базе ИНХС показывает, что количество данных по конкретным газам и полимерам существенно различаются – данных по кислороду и азоту намного больше всего. Довольно много данных по водороду, гелию и метану. По интересующему нас ксенону их очень мало, а по радону – одна цифра и та только по коэффициенту диффузии в ПВТМС!

Поскольку разброс данных, измеренных различными авторами и для широкого класса полимеров, весьма велик, то данные представляли в логарифмическом масштабе. Результаты по проницаемостям представлены на **Рис. 10**.

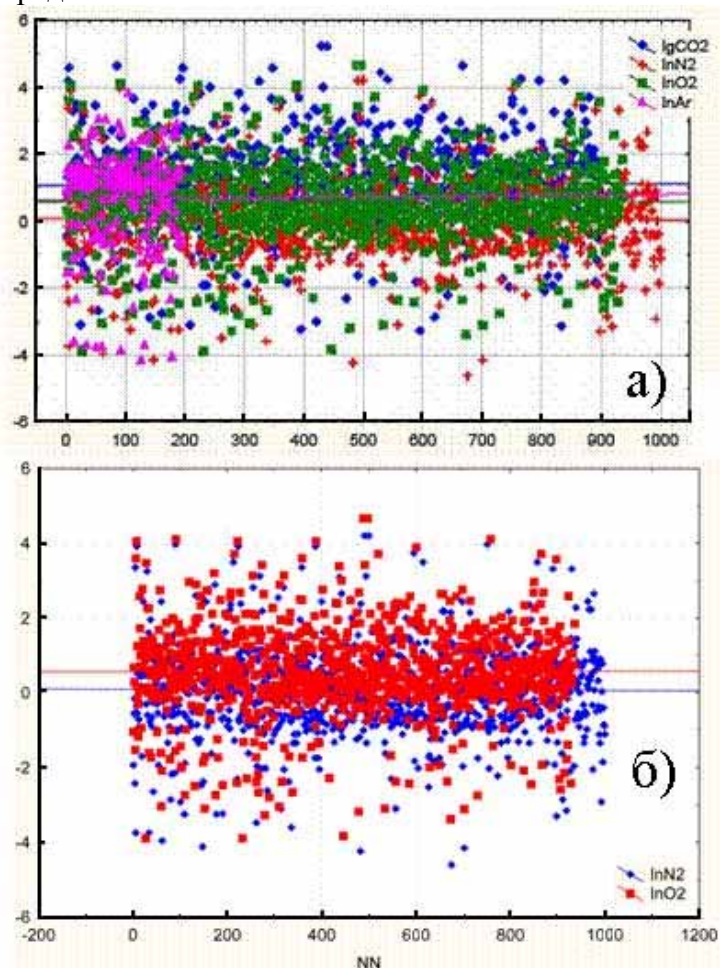


Рис. 10. Совокупность данных по проницаемости (логарифмический масштаб) компонентов воздуха во всех изученных полимерах: а) азот, кислород, углекислый газ и аргон; б) азот и кислород.

Данные распределены случайным образом: никакого дрейфа базовой линии не наблюдается. Сделанный вывод подтверждают данные преобразования Фурье и фликкер-спектроскопии (**Рис. 11**). Зависимости плотности распределения Фурье от частоты, построенные как в обычном, так и двойном логарифмическом масштабах – случайные функции. Никаких резонансов не наблюдается.

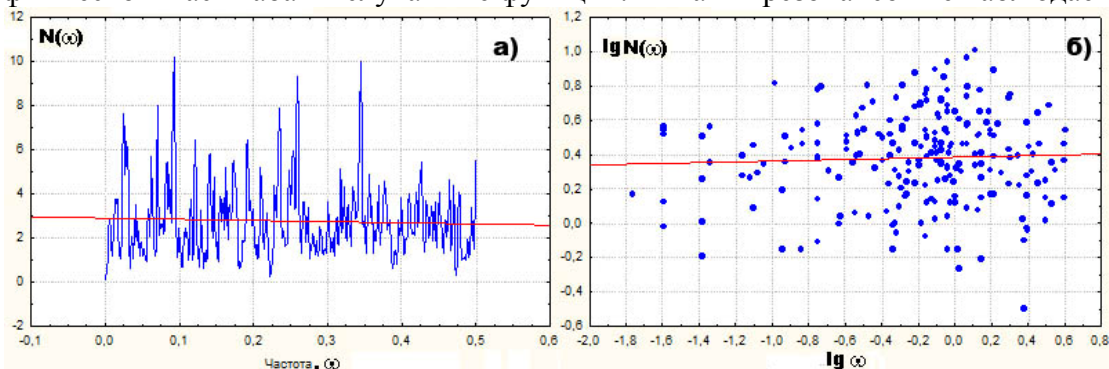


Рис. 12. Разложение Фурье массива данных по коэффициентам проницаемости азота в полимерах: а – плотность распределения, б – зависимость плотности распределения от частоты, построенная в двойном логарифмическом масштабе (фликкер-спектроскопия).

Ситуация по проницаемости газов в полимерах становится более понятной, если расположить коэффициенты проницаемости, заимствованные из базы ИНХС, в порядке убывания их величины. График зависимости $\lg P$ от порядкового номера результата в списке представлен на **Рис. 12**. Видно, что данных для ксенона намного меньше, чем для азота и кислорода, причём имеются данные только для высокопроницаемых полимеров (для коэффициентов проницаемости радона в БД вообще нет ни одной цифры). Для умеренных величин проницаемости (в районе нескольких Барреров) графики довольно пологие, но по краям становятся крутыми. Проницаемости ксенона во всех полимерах меньше проницаемости азота, а проницаемость азота меньше проницаемости кислорода. Однако, у высокопроницаемых газов, коэффициенты проницаемостей рассматриваемых здесь газов становятся близкими друг другу, так что можно ожидать, что разделить их такими полимерами будет крайне трудно.

Статистический анализ имеет смысл применять только для больших массивов – для воздуха с характерными для него примесями. Анализ проводили в системе STATISTICA: строили гистограммы распределений, с целью оценки типа распределений рассчитывали начальные, центральные и основные моменты (анализ вели с помощью карты моментов Пирсона), рассчитывали автокорреляционные и взаимокорреляционные функции, использовали методы фликкер-спектроскопии и стоили корреляционные зависимости между одним и тем же параметром, но для разных газов, например, зависимости проницаемости по кислороду от проницаемости азота по всем изученным полимерам (парные корреляции).

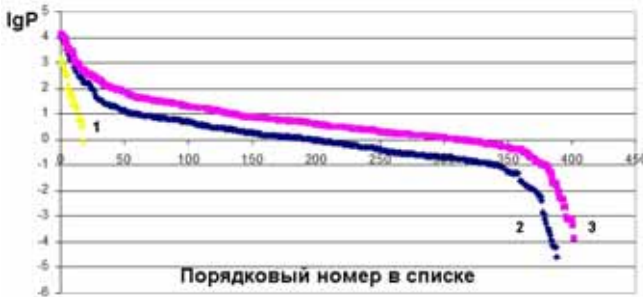


Рис. 12. Данные по газопроницаемости (в виде $\lg P$) из базы данных ИНХС, расположенные в порядке убывания константы проницаемости: 1 – ксенон, 2 – азот, 3 – кислород

Статистические моменты от выборок коэффициентов проницаемости рассчитывали по стандартным формулам математической статистики.

Начальный статистический момент от случайной величины с плотностью вероятности $f(x)$:
$$\mu_k = \int_{-\infty}^{\infty} x^k f(x) dx \quad (15)$$

(Рассчитывали четыре начальных момента от распределения; из которых первый момент μ_1 – математическое ожидание или среднее арифметическое).

Центральные моменты:

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu_1)^k f(x) dx \quad (16)$$

Т.к. $M_1=0$, то рассчитывали три центральных момента: $M_2=\sigma^2$ – дисперсия, M_3 – асимметрия, M_4 – эксцесс (радиус кривизны в моде).

Расчёты центральных моментов проводили по формулам:

$$M_2 = \mu_2 - (\mu_1)^2 \quad (17a)$$

$$M_3 = \mu_3 - 3\mu_1\mu_2 + (\mu_1)^3 \quad (17б)$$

$$M_4 = \mu_4 - 4\mu_1\mu_3 + 6\mu_1^2\mu_2 - 3\mu_1^4 \quad (17в)$$

Два основных момента (нормированные на дисперсию асимметрия и эксцесс) находили по формулам:

$$\beta_1 = \frac{M_3}{M_2^{3/2}} = \frac{M_3}{\sigma^3} \quad (18a)$$

$$\beta_2 = \frac{M_4}{M_2^2} - 3 = \frac{M_4}{\sigma^4} - 3 \quad (18б)$$

Здесь формулы для расчёта основных моментов от распределения подобраны таким образом, чтобы для нормального распределения (распределения Гаусса) $\beta_1=0$, $\beta_2=0$.

Таким образом, если значения основных моментов для логарифмов газопроницаемости ($\lg P$) окажутся в районе нулей, то это будет означать, что интересующее нас распределение достаточно хорошо аппроксимируется нормальным распределением (распределение самих P – логнормальное). Если будут наблюдаться систематические отклонения от нулевых значений, то, используя карту Пирсона, построенную

на основных моментах, которая графически наглядно представляет все известные статистические распределения, можно попытаться найти тип распределения, адекватно описывающий реальную ситуацию (только для $\lg P$, не для P !).

Отметим, что диапазон изменения коэффициентов проницаемости достаточно широк – до 10 порядков, от высокопроницаемых (ПТМСП) до барьерных (Целлофан).

Совокупность данных по коэффициентам проницаемости (логарифмический масштаб) компонентов воздуха (азот, кислород, углекислый газ и аргон) во всех изученных полимерах представлена на **Рис. 10**. Данных довольно много, и хотя они характеризуются большим разбросом, достаточно точно можно найти значения, вокруг которых они группируются. Для всех полимеров выше всех проницаемость аргона, далее идёт проницаемость кислорода, которая оказалась выше проницаемости азота (что на первый взгляд странно, т.к. молекула кислорода больше молекулы азота, и, следовательно, должна испытывать большее диффузионное сопротивление). Менее всего полимеры проницаемы по аргону.

Перейдём теперь к анализу типа распределений констант проницаемости.

Большинство статистических методов анализа требуют, чтобы данные были, по крайней мере, приблизительно нормально распределёнными. Если эти методы применяют к несимметричным данным, то полученный результат может быть неточным или просто неверным. А распределение P – как раз сильно асимметричное. Одним из способов справиться с проблемой асимметрии заключается в использовании такого преобразования, которое переводит несимметричное распределение в более симметричное. Наиболее распространённым типом преобразования сильно несимметричных данных является логарифмирование. Логарифмирование часто преобразует скошенные (асимметричные) данные в симметричные, поскольку происходит растягивание шкалы возле нуля (малые значения) и, в то же время группировка больших значений. Оба типа наиболее часто используемых логарифмов: десятичный и натуральный одинаково эффективно можно использовать для такого рода преобразований.

На **Рис. 13** показано изменение типа распределения коэффициентов проницаемости кислорода в полимерах, собранных в БД, от сильно асимметричного в обычном масштабе (P_{O_2}) к близкому к нормальному ($\lg P_{O_2}$) в результате логарифмирования.

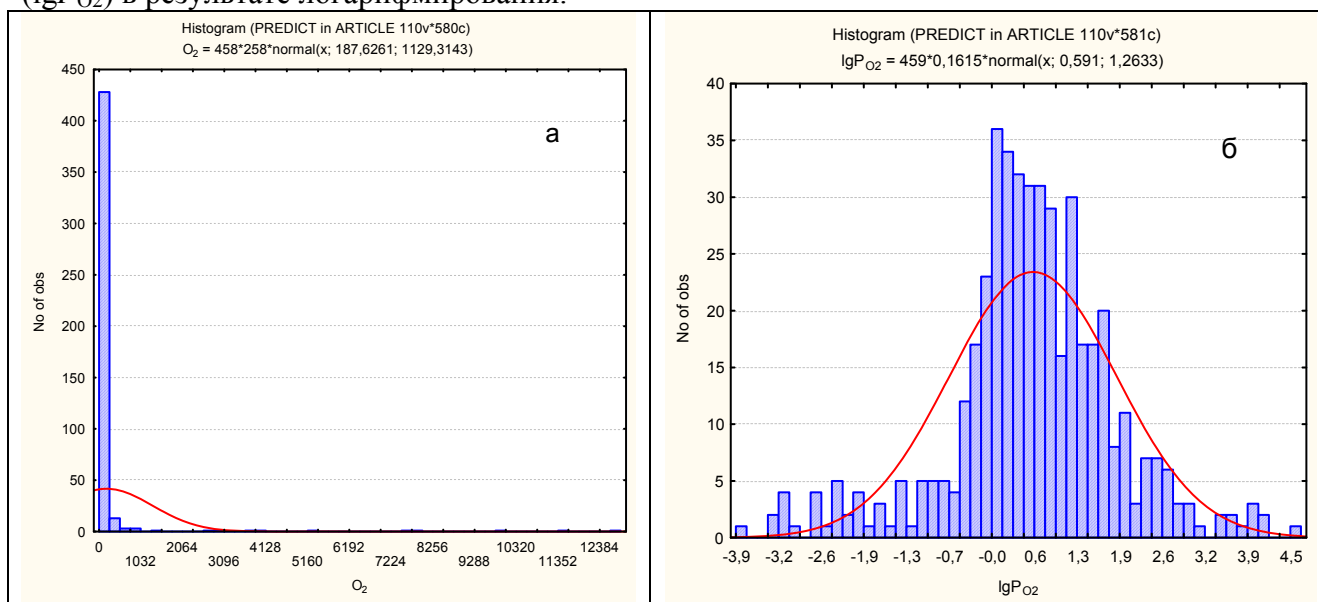


Рис. 13. Гистограммы рассеяния P_{O_2} до (а) и после (б) логарифмирования (нормализация распределения).

Гистограммы распределения коэффициентов проницаемости (логарифмический масштаб) газов – компонентов воздуха (азот, кислород, аргон и углекислый газ) во всех изученных полимерах приведены на **Рис. 14**. Там же для сравнения даны кривые для плотности нормального распределения. Видно, что распределения для $\lg P_{O_2}$ и $\lg P_{CO_2}$ внешне похожи на Гауссово распределение (по крайней мере пики кривых для теории и эксперимента совпадают). Для азота совпадение хуже экспериментальный пик более плоский, чем у Гаусса и по форме скорее напоминает равномерное распределение, чем нормальное. Ещё хуже дела с аргонном – распределение имеет явный намёк на бимодальность, основной пик явно более островершинен, чем у Гаусса, в целом, распределение явно асимметрично. Сделанные качественные выводы были подтверждены количественными расчетами основных моментов. Приведённые на графиках значения критерия Колмогорова-Смирнова, показывают, что с точки зрения нормальности распределения выбиваются только данные по аргону, что может быть связано просто с тем, что данных по аргону существенно меньше,

чем по другим газам. Заметим, что подчинение нормальному закону распределения $\lg P$, означает, что сама P распределена по логнормальному закону.

Визуальные наблюдения подтверждаются расчётами моментов от распределения, в первую очередь – основных моментов.

Табл. 1. Диапазон изменения коэффициентов проницаемости полимеров в базе (Баррер) и количество экспериментальных данных по каждому газу (N).

	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{CH_4}	P_{H_2}
N	408	404	411	298	275
P_{MIN}	0,000419	0,000025	0,00054	0,00025	0,000493
P_{MAX}	47000	16000	170000	46000	76000

	P_{He}	P_{Ne}	P_{Ar}	P_{Kr}	P_{Xe}
N	328	41	92	58	24
P_{MIN}	0,00067	0,27	0,000075	0,0027	1
P_{MAX}	43000	3290	6970	9080	3420

Табл. 2. Статистические характеристики плотностей распределений логарифмов коэффициентов проницаемостей газов – компонентов воздуха – в полимерах.

Газ	N	Среднее	Мода	Минимум	Максимум	СтандОткл	Асимметрия	Экссесс
N_2	1000	0,0795	0,699	-4,602	4,204	1,170	-0,042	1,97
O_2	936	0,575	0,146	-3,886	4,672	1,207	-0,335	1,672
Ar	194	0,661	1,114	4,125	3,843	1,493	-1,193	1,613
CO_2	898	1,098	0,748	-3,268	5,230	1,261	-0,289	1,499

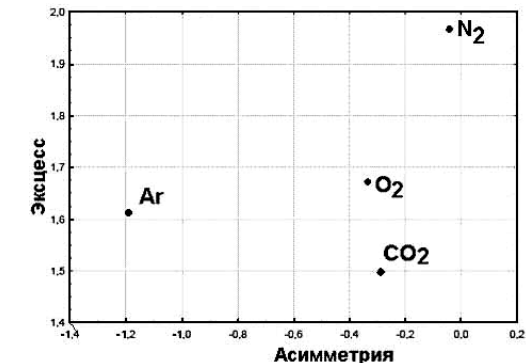
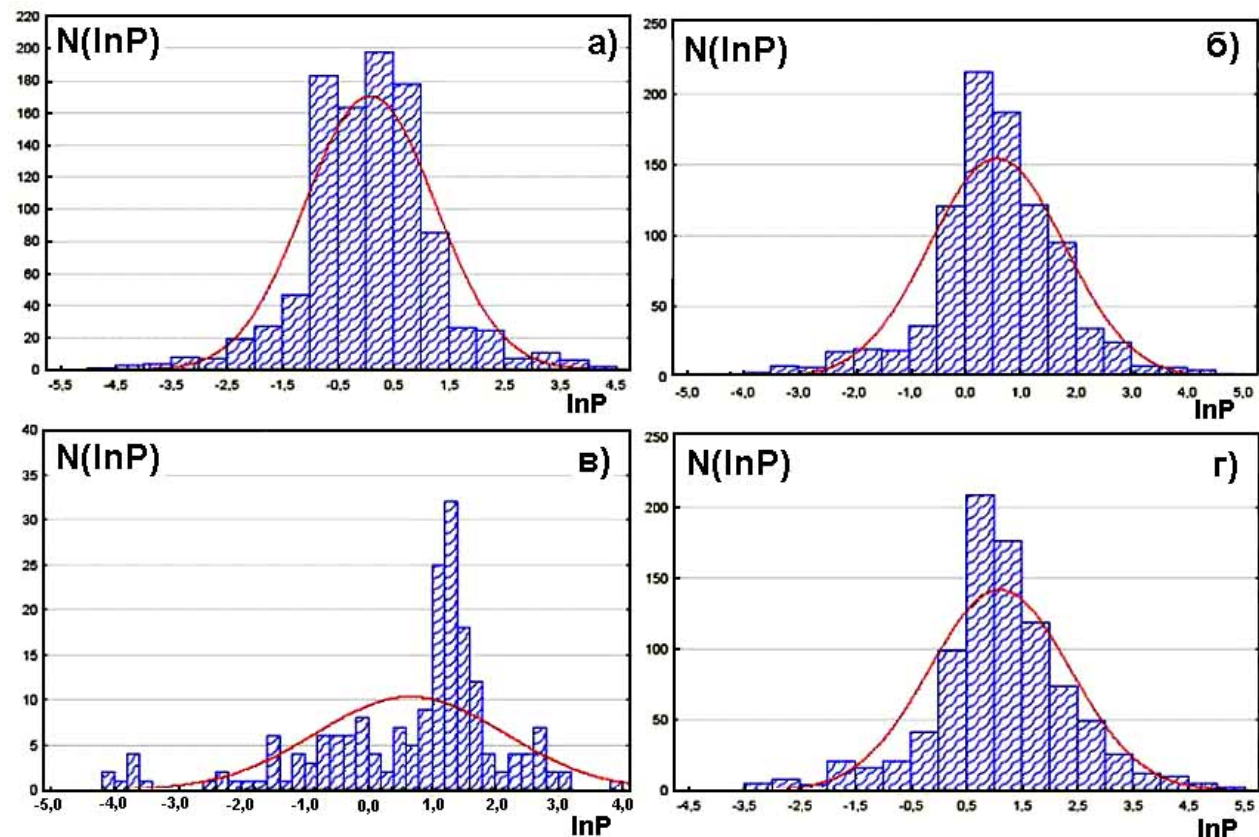


Рис. 14. Гистограммы распределения коэффициентов проницаемости (логарифмический масштаб) газов – компонентов воздуха (азот, кислород, аргон и углекислый газ) во всех изученных полимерах. Для сравнения даны кривые для плотности нормального распределения.

В базе ИНХС больше всего оказалось данных по проницаемости азота (1369), и кислорода (1569). Несколько меньше данных по CO_2 (1313) и по аргону мало (961), а по Хе - 584. $P_{CO_2} > P_{Ar} > P_{O_2} > P_{N_2}$, разброс характеризуется дисперсиями

$\sigma_{Ar} > \sigma_{CO_2} > \sigma_{O_2} > \sigma_{N_2}$ (разброс данных максимален у аргона и минимален у азота, что вероятно связано с числом имеющихся данных). Асимметрия всегда отрицательна (самое симметричное распределение по азоту и по этому критерию соответствует нормальному распределению; максимально далеко от Гаусса распределение для аргона), самый большой радиус кривизны в моде у азота (по этому критерию он далеко отстоит от Гаусса), ближе всего к Гауссу распределение для углекислого газа. Возникшая ситуация наглядно иллюстрируется картой Пирсона (Рис. 15).

Рис. 15. Некоторые статистические параметры распределений логарифма проницаемости газов в полимерах и расположение основных моментов на карте Пирсона (распределение Гаусса находится в точке 0,0).

На плотности распределения для фактора селективности по паре кислород-азот, $\alpha = \frac{P_{O_2}}{P_{N_2}}$ (в исходном и логарифмическом масштабах) наряду с основным массивом данных, более-менее хорошо описываемых Гауссовым распределением, имеются аномально большие значения. Для логарифмов селективности распределение явно асимметрично – пологий начальный фронт сменяется крутым задним фронтом.

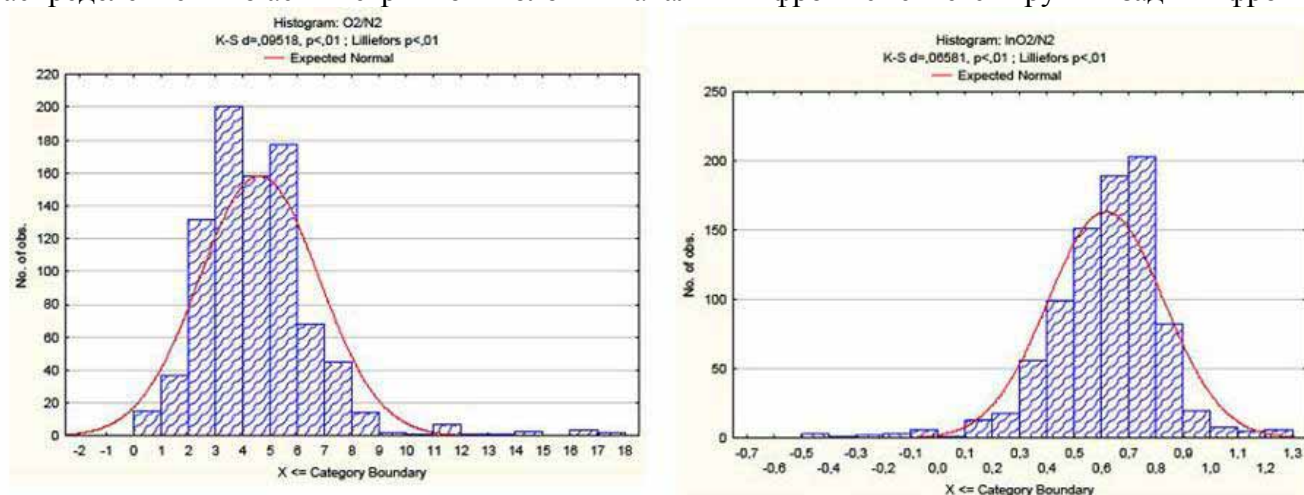


Рис. 16. Плотность распределения для селективности газов кислород-азот: слева – исходный масштаб, справа – логарифмический.