

4. Muzyka, K. Chap. 5 in Handbook of Molecularly Imprinted Polymers [Text] / K. Muzyka, S. Piletsky, M. Rozhitskii; Eds. C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro. – A Smither Group Company, UK, 2013. – P. 197–228.
5. Nicholls, I. A. Computational strategies for the design and study of molecularly imprinted materials [Text] / I. A. Nicholls, B. C. G. Karlsson, G. D. Olsson, A. M. Rosengren // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52. – P. 13900–13909. doi: 10.1021/ie3033119
6. Chu, C. Y. Toxicity of melamine: the public health concern [Text] / C. Y. Chu, C. C. Wang // J. of environmental science and health, Part C: Environmental carcinogenesis and ecotoxicology reviews. – 2013. – Vol. 31. – P.342-386. doi: 10.1080/10590501.2013.844758
7. Sharma, K. The melamine adulteration scandal (Review) [Text] / K. Sharma, M. Paradakar // Food Security. – 2010. – Vol. 2. – P. 97-107. doi: 10.1007/s12571-009-0048-5
8. Музика, К. М. Обчислювальний експеримент в обґрунтуванні вибору функціонального мономера для «штучного рецептора» на меламін [Текст] / К. М. Музика // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2014. – Т. 11, № 1. – С. 33–41.
9. Simon, S. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers? [Text] / S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg // J. Chem. Phys. 1996. – Vol. 105. – P. 11024–11031. doi: 10.1063/1.472902
10. Cossi, M. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model [Text] / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone // J. Comp. Chem. – 2003. – Vol. 24. – P. 669–681. doi: 10.1002/jcc.10189

Механізм дифузії молекул розчинника в полімерній мембрані складається з двох складових: дифузії через термічну активацію системи і дифузії, що протікає за допомогою вільного об'єму. Швидкість термічно активованої дифузії набагато більше і спостерігається на початку процесу первопарації, а дифузія за моделлю вільного об'єму починає проявлятися в середині процесу і проходить повільніше, проте є джерелом переносу більшої частини молекул розчинника

Ключові слова: полімер, мембрана, первопарація, термічна активація, вільний об'єм, дифузія, порожнини, стрибок, технологія

Механизм диффузии молекул растворителя в полимерной мембране состоит из двух составляющих: диффузии через термическую активацию системы и диффузии, протекающей с помощью свободного объема. Скорость термически активированной диффузии гораздо больше и наблюдается в начале процесса первопарации, а диффузия по модели свободного объема начинает проявляться в середине процесса и проходит медленней, однако является источником переноса большей части молекул растворителя

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

УДК 628.316.12

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27661

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНЫХ МОДЕЛЕЙ ДИФФУЗИИ ВО ВРЕМЯ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ

И. А. Буртная

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра биотехники и инженерии факультета
биотехнологии и биотехникиНациональный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

E-mail: inot-1961@yandex.ru

О. О. Гачечиладзе

Директор

ДП «Грузино-украинский дом»

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

E-mail: geometec@gmail.com

1. Введение

Ранее авторами были рассмотрены некоторые термодинамические и кинетические процессы, протекаю-

щие в полимерных мембранах во время их применения в качестве «полупроницаемых наночастиц» для разделения двух или многокомпонентных органических смесей жидких углеводородов в том числе:

- избирательная сорбция [1];
- механизмы массопереноса с учетом морфологии макромолекулярной решетки полимера [2];
- критерии растворимости [3];
- различные теории, описывающие кинетические процессы в полимерных мембранах при сорбции и десорбции [4].

Очевидно, что для практического применения мембранных технологий в промышленности, очень важно создать однозначно трактуемую теорию явлений в термодинамической системе полимер – растворитель. Следует отметить, что если термодинамическая теория растворения полимеров в органических растворителях практически создана [5, 6] и успешно применяется в прикладных целях подбора полимеров для разделения различных смесей, то, то же самое относительно кинетических процессов массопереноса в полимерах, к сожалению, не приходится констатировать. Несомненно, разработаны несколько моделей диффузии молекул растворителя в теле мембраны [7, 8], однако они далеки от однозначности их применения в качестве основного алгоритма управления кинетическими процессами в полимерах.

2. Литературный обзор и постановка проблемы

Все модели, описывающие диффузию в полимерных мембранах, можно объединить в две группы:

а) молекулярные модели, в основу которых заложены специфические движения макромолекулярных цепей и пенетранта, вместе с энергетическими взаимодействиями молекул макромолекулярных цепей полимера;

б) модели «свободного объема» – пытаются найти связь между коэффициентами диффузии и свободным объемом полимеров феноменологическим путем.

Молекулярные модели обычно базируются на предположении, что в матрице полимера имеются движущейся микропустоты или т.н. «дырки». При равновесном состоянии они могут быть определенным образом распределены в полимере. В связи с этим, диффузия молекул пенетранта во многом будет зависеть от концентрации дырок, величина которых будет достаточной для размещения молекул пенетранта. Молекулы могут оккупировать «дырки» соответствующих размеров и могут осуществлять «прыжок» в соседние «дырки», как только они приобретают требуемую энергию. Термин «требуемая величина энергии» введен во время экспериментально наблюдаемого поведения коэффициента диффузии.

$$D = D_0 \exp(-E_a / RT), \quad (1)$$

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

В одной из первых моделей было предложено, что энергия активации диффузии прямо зависит от квадрата диаметра столкновений молекул пенетранта [7, 8]. Более того, для начала диффузии необходима энергия для «раздвижения» макромолекулярных цепей полимера в форме цилиндрической трубочки, внутри которой пенетрант может совершать прыжки с

одной позиции на другую. Взаимосвязь между физическими величинами имеет следующий вид:

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

где E_d – энергия активации диффузии; σ – диаметр столкновений молекулы; λ – длина диффузионного прыжка и (CED) – плотность когезионной энергии полимера.

Следует отметить, что эта модель описывает движение пенетранта с помощью сферической геометрии и не учитывает взаимодействие между пенетрантом и полимером, которое может влиять на процессы диффузии.

В другой модели [9] учитывалось влияние особенностей структурного строения полимеров. Процесс активации диффузии начинается, когда две соседние макромолекулярные цепи полимера симметричногибаются, создавая «проход» для молекул пенетранта. Энергия активации такого процесса E_d , состоит из двух составляющих – энергии взаимодействия между соседними цепями E_b и энергии межмолекулярных взаимодействий E_i , то есть:

$$E_d = E_b + E_i, \quad (3)$$

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

Эти две составляющие, в основном, зависят от диаметра столкновений молекул пенетранта ($E_i \sim \sigma$, $E_b \sim \sigma^2$), от длины цепи, вовлеченной в диффузию, от длины элементарного прыжка и т.д. Рассматривая энергетику взаимодействия макромолекулярных цепей полимера, допускают, что взаимодействие между полимером и пенетрантом является незначительным. Можно рассмотреть модель Паула [10], где в первый раз была предсказана нелинейная зависимость E_d от σ^2 . Однако, в данной теории взаимодействие между полимером и пенетрантом считается ничтожным. В этой модели полимер рассматривается как гомогенный континуум, состоящий из «сегментных центров» в количестве числа Авогадро. Этот центр определяется как некая элементарная повторяемая в полимере ячейка, которая является объектом формирования цилиндрического симметричного потенциального поля совместно четырьмя ближайшими соседними ячейками. Энергия активации диффузии определяется как разность потенциальной энергии между «нормальным» состоянием центра (состояние, когда ближайшие четыре центра находятся в равновесном состоянии) и «активным» состоянием, когда они замещаются цилиндрической пустотой. Иными словами, энергия активации представляет собой разность потенциальных энергий для частичного разрыва связей между четырьмя центрами сегментов полимера. Допускается, что растворенная молекула пенетранта находится внутри пустоты или ячейки, образованной связкой (пачкой) четырьмя параллельными сегментами полимера. Вращательные и колебательные движения этих сегментов полимера приводят к возникновению другой пустоты рядом с молекулой пенетранта. Это приводит к пере-

мещению молекулы во вновь созданную цилиндрическую пустоту. Другие теории диффузии предлагают рассмотреть процессы переноса как следствие двух независимых механизмов: диффузия вдоль направления цепи и прыжка, перпендикулярного к направлению основных цепей. Именно эти прыжки определяют время диффузии и энергию активации.

Итак, можно сделать краткое заключение, когда рассматриваем диффузию в системе, состоящей из растворенных молекул пенетранта и окружающих их макромолекулярных цепей полимера, с точки зрения энергетике, то можно сказать, что диффузия представляет собой термически активированный процесс. Во всех теориях диффундирующие молекулы перемещаются с одного места на другое, когда величина энергии активации системы достаточна. Другими словами, энергия для диффузии постулируется как энергия, необходимая для достаточного раздвижения матрицы полимера и энергетической «накачки» молекулы, позволяющая молекуле пенетранта совершить диффузионный прыжок.

Модель «свободного объема» отличается от молекулярных моделей тем, что она не рассматривает диффузию как термически активированный процесс, а как результат переноса молекул через хаотично перераспределенные пустоты свободного объема в матрице полимера. Более того, модель допускает необязательную энергетическую активацию молекулы для перескока в соседнюю пустоту. Рассмотрим более подробно эту модель. Объем жидкости можно представить как объем, который занимают сами молекулы и свободное пространство между молекулами, которое обычно называют межузловым свободным объемом. В процессе переноса пригодна только та часть свободного объема, которая может продолжительно перераспределиться вследствие термических флуктуаций. Эту часть называют «дырочным» свободным объемом. Транспортный механизм состоит из двух событий: 1 – возникновение «дырки» соответствующих размеров рядом с молекулой и 2 – присутствие молекулы с достаточной энергией для преодоления притягивающих сил. Подробные обзоры моделей «свободного объема» представлены в разных научных статьях [11, 12], здесь остановимся на одной из них. По данной модели диффузия возможна, когда молекула может двигаться в пустоту, размер которой больше, чем некая критическая величина V_c . Пустоты формируются во время статистического перераспределения свободного объема внутри полимера. Свободный объем полимера V_f определяется как $V_f = V - V_s$, где V – объем молекулы в полимере, V_s представляет собой молекулярный объем, учитывающий пространственные размеры молекул и их термические вибрации, который не может быть занят молекулой. Вероятность того, что какое-то число полимерных сегментов средним значением свободного объема V_f может формировать пустоту размером больше, чем критическая величина V_c , можно записать как:

$$P_{\infty} \sim \exp[-\gamma V_c / V_f], \quad (4)$$

где γ является фактором перекрытия (для большинства полимеров $\gamma \approx 1$). Так как для протекания диффузии применяется т. н. «активированный объем», γV_c , то можно записать:

$$D = D_0 \exp[-\gamma V_c / V_f]. \quad (5)$$

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

Данная теория была модифицирована [13, 14] для возможности предсказания диффузии с помощью параметров свободного объема полимера и пенетранта. Важная особенность этой модификации состоит в допущении проведения для молекулы пенетранта диффузионного прыжка, в который вовлечена только часть молекулы. Предлагается концепция определенной или удельной формы молекулы пенетранта, которая не учитывалась в предыдущих моделях. Однако, основным ограничением всех теорий является требование иметь значительную информацию об исследуемой системе. Например, для вычисления коэффициента диффузии пенетранта в полимере необходима информация о температурной зависимости плотности и вязкости, а также коэффициента растворимости и, как минимум, три значения коэффициентов диффузии при разных температурах. Данная модель, по мнению авторов, имеет недостатки для описания процессов диффузии в стеклообразных и каучукообразных полимерах.

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

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы было определение экспериментальным путем моделей механизма диффузии молекул органического растворителя в полимерных мембранах во время первопарадиционных процессов.

Конвекционные технологии переработки нефти, газового конденсата и любых других смесей жидких углеводородов полностью исчерпали свои возможности и не соответствуют экономическим требованиям – обеспечить соотношения качества товарных топлив с их себестоимостью и при этом снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Довольно

перспективной и успешной альтернативой конвекционным технологиям является мембранная технология переработки жидких углеводов. Особенно следует выделить так называемые первопарационные непористые полимерные мембраны на основе кремнийорганических соединений. Такие мембраны проявляют высокую механическую и химическую стойкость. Кроме этого обладают высокой подвижностью сегментов макромолекул, которую можно менять с помощью т. н. «физической» поперечной шивки, тем самым регулируя жесткость матрицы. Однако для успешного и прогнозируемого применения полимерных мембран в промышленности необходимо решить несколько важных и пока не решенных проблем. Одна из них – управление процессами переноса молекул пенетранта во время первопарационного разделения жидких многокомпонентных органических смесей. Для успешного решения этой задачи важно понимать механизм диффузии в полимерных мембранах.

В данной работе была поставлена задача проведения экспериментальных исследований по динамике изменения некоторых параметров полимерной мембраны и органического растворителя для определения моделей механизма диффузии молекул органического растворителя в полимерных мембранах, и попытки подбора критериев управления процессами первопарации.

4. Экспериментальные исследования по определению модели диффузии в полимерной мембране

Для проведения эксперимента была отобрана каучукообразная полимерная первопарационная мембрана на основе кремнийорганических соединений. Жесткость матрицы мембраны достигалась с помощью долговременной термообработки. В качестве растворителя применяли гексан. Этот растворитель является «хорошим» для каучукообразных полимеров, имеет линейную структуру молекулы, является неполярным, имеет среднее значение дисперсного параметра растворимости Хансена. Кроме того, гексан является алифатическим углеводородом и входит в бензиновую фракцию, поэтому представляет большой интерес определение механизма диффузии в процессе непрерывной первопарации. Как уже отмечали выше, в качестве мембран применяли первопарационные, непористые, симметричные, неполярные мембраны на основе синтетического кремнийорганического каучука толщиной 1500 мкм внешним диаметром 8 мм в форме трубки. Исследования проводились при комнатной температуре (20 °С) и атмосферном давлении. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Исходная первопарационная мембрана, была подвешена на специальном держателе, который был рас-

положен на весах. Чувствительность весов составляла 0,1 мг. Рядом с мембраной на держателе была смонтирована специально отградуированная линейка. Расстояния между рисками было 0,5 мм. Для наблюдения и фиксирования показателей на линейке было установлено увеличительное стекло (X10). Держатель с линейкой и тубусом были смонтированы на отдельном держателе, который располагался рядом с весами. Для четкости наблюдения изменения уровня гексана в мембране ее подсвечивали под определенным углом. Суть эксперимента состояла в следующем: в первопарационную мембрану длиной 0,55 м заливали гексан до уровня 0,5 м и заглушали, с другого конца мембрана также была заглушена.

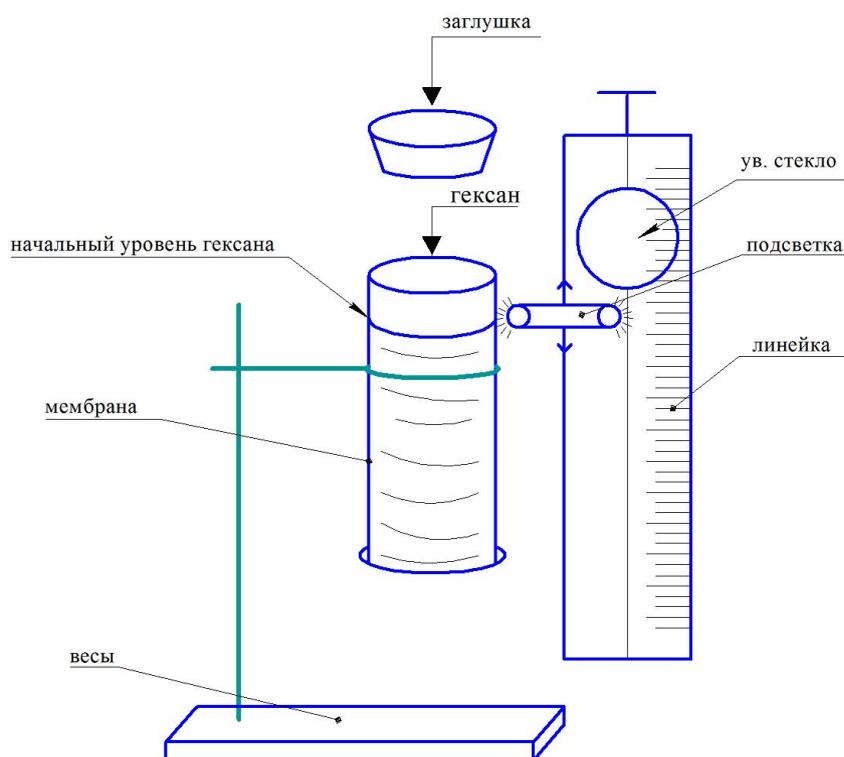


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (первопарация)

Растворитель начинал растворяться и диффундировать в теле мембраны с последующим испарением из внешнего периметра мембраны. С момента залива гексана в мембрану проводились наблюдения изменения уровня гексана в мембране, удлинения мембраны и уменьшения ее веса. Таким образом, получали временную зависимость этих величин. Сопоставляя динамику временного изменения с учетом теории растворения, можно судить о том, какие механизмы диффузии работают во время первопарации.

Итак, что происходит в мембране, когда заливается растворитель до определенного уровня. Буквально мгновенно наблюдается очевидное падение уровня гексана, при этом масса мембраны совместно с растворителем не меняется. Однако мембрана постепенно начинает удлиняться и расширяться. Падение уровня гексана продолжается довольно резко до точки А (кривая 1, рис. 2) и потом начинает немного замедляться (отрезок АВ, кривая 1, рис. 2), тогда как удлинение

мембраны, которое прямо пропорционально увеличению объема мембраны, наоборот медленно увеличивается (отрезок A'B', кривая 2, рис. 2).

Что касается массы мембраны, то она фактически не меняется до точки B'', которая соответствует моменту времени, когда падение уровня гексана замедляется, а изменение объема мембраны, наоборот, возрастает, т. е. увеличивается удлинение и расширение мембраны. В промежутке времени 120–150 с происходит резкое уменьшение массы мембраны (отрезок B''C'' кривая 3, рис. 2). В тот же промежуток времени падение уровня гексана увеличивается, а объем мембраны продолжает расти. Уровень растворителя падает до нуля, после 3,5–4 минут начала процесса первопаразии (точка Д, кривая 1, рис. 2). После падения массы мембраны (отрезок C''Д'' кривая 3, рис. 2), ее значение становится неизменным (точка Д'', кривая 3, рис. 2) и превышает массу сухой мембраны на 20–22 %. Что касается объема мембраны, то происходит его уменьшение и постепенное выравнивание в точке Д' (кривая 2, рис. 2), что соответствует увеличенному значению объема мембраны на 18–20 %.

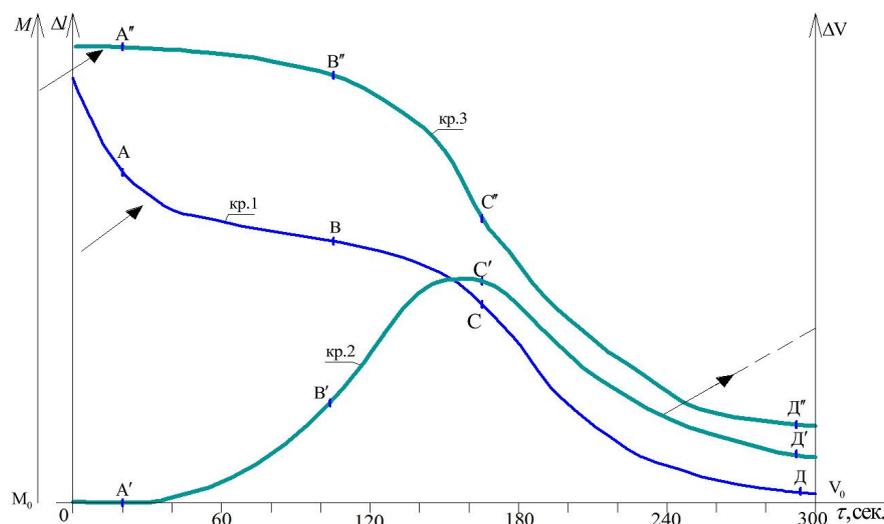


Рис. 2. Временная зависимость некоторых первопаразионных параметров: кр. 1 — временная зависимость уровня падения гексана; кр. 2 — изменение объема мембраны во время первопаразии; кр. 3 — изменение массы мембраны при первопаразии; M_0 — масса сухой мембраны; M — масса мембраны с растворителем; ΔI — изменение уровня растворителя в мембране; V_0 — объем сухой мембраны; ΔV — изменение объема мембраны в процессе первопаразии

5. Обсуждение результатов экспериментальных исследований

В начале процесса первопаразии молекулы растворителя проникают в активной зоне полимера, часть из них стремительно проходят через пустоты матрицы полимера и оккупируют макромолекулы. Пустоты в полимерной матрице возникают вследствие термических движений макромолекул, в том числе и колебательных и вращательных движений сегментов макромолекул. Совместное движение ансамбля макромолекулярных цепей приводит к статистическому смещению сегментов с образованием пустот. В эти

пустоты могут мгновенно проникать те молекулы пенетранта, которые активируются, вследствие передачи им энергии от матрицы полимера. Если энергии активации достаточно для преодоления межмолекулярных сил в фазе пенетранта в полимере, то такие молекулы очень быстро проникают в полимере. Исходя из экспериментальных данных (смотри кривая 3, отрезок A''B'', рис. 2), учитывая момент начала процесса уменьшения массы мембраны и резкое увеличение объема в районе точки В' (средняя скорость диффузии составляет $3 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \times \text{сек}^{-1}$). Такие данные подтверждают поведение (падение) уровня растворителя и удлинение мембраны. То есть, вследствие стремительного передвижения молекул гексана в теле мембраны резко падает уровень гексана в мембране (кривая 1, отрезок АВ, рис. 2), в то же время происходит заметное удлинение мембраны, что свидетельствует о заметном уменьшении межмолекулярных связей макромолекул из-за сольватационных взаимодействий с молекулами растворителя, которые проникают в теле мембраны. Ослабление притягивающих сил между макромолекулами приводит к деформации решетки, а именно к

тенденции скручивания сегментов, что в свою очередь приводит к увеличению объема полимера (кривая 2, отрезок B'C', рис. 2) и созданию пустот больших размеров. Процесс деформации решетки полимера дает возможность основной части молекул растворителя, которые находятся в фазовом равновесии с макромолекулярной решеткой полимера, начать процесс диффузии в теле мембраны. Следует подчеркнуть, что речь в этом случае идет о диффузии жидкой фазы растворителя, а скорость диффузии соответствует скорости передвижения границы раздела фаз. Внутри фазы механизмом протекания диффузии (т. н. трековая диффузия) является диффузия через свободные объемы. Экспериментальные данные показывают, что средняя скорость такой диффузии составляет $1,0 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \times \text{сек}^{-1}$. Диффузия по модели свободного объема проходит медленнее чем термически активированная диффузия о чем

свидетельствует уменьшение роста объема мембраны с одновременным уменьшением падения уровня растворителя в мембране. Т. е. во время данного процесса граница фазового раздела постепенно продвигается в теле мембраны, та часть, которая достигает зону фазы испарения мембраны, начинает испаряться. В связи с этим масса мембраны начинает резко падать (кривая 3, отрезок B''C''), уровень падения гексана замедляется, а объем мембраны начинает медленно (уменьшаться) падать (кривые 1 и 2, отрезки ВС и C'Д'). Таким образом, процессы диффузии и испарения постепенно становятся стабильными, о чем свидетельствует плавный спад уровня гексана в мембране (кривая 1, отрезок СД)

и массы мембраны (кривая 3, отрезок В''С''), с одновременной тенденцией восстановления ее объема (кривая 2, отрезок С'Д'). Уровень растворителя полностью падает до нуля через 240–260 сек, после начала процесса первопарации, тогда как масса и объем мембраны превышают массу и объем сухой мембраны до залива в нее растворителя, что свидетельствует об остаточном присутствии в мембране молекул растворителя и необходимости проведения термической десорбции.

6. Выводы

Процесс первопарации является подходящим для наблюдения динамики изменений некоторых параметров процесса переноса в полимерных мембранах

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

Скорость диффузии падает во время процесса переноса молекул растворителя сорбированных в поли-

мере и диффундирующих в виде жидкой фазы с четко выраженной границей раздела фаз. Процесс протекает по модели переноса молекул через свободные объемы полимера, которые возникают вследствие расширения полимера. Расширение полимера возникает вследствие ослабления межмолекулярных связей макромолекул из-за заселения молекулами растворителя структурных элементов макромолекул, что приводит к скручиванию сегментов и образования пустот больших размеров.

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

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

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

Литература

1. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 1 [Текст] / І. А. Буртна, Л. І. Ружинська, О. О. Гачечиладзе, М. В. Шафаренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 1, № 6 (61). – С. 4–6. Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/9181/7972>
2. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 2 [Текст] / І. А. Буртна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2, № 11 (62). – С. 41–44. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/11731/9873>
3. Буртная, И. А. Процессы переноса в полимерных мембранах. Часть 3. [Текст] / И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Т. 6, № 6 (66). – С. 4–7. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/18713/17124>
4. Буртная, И. А. Процессы переноса в полимерных мембранах. Часть 4. [Текст] / И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 2, № 6 (68). – С. 4–11. – Режим доступу : <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/23383/20988>
5. Marion, K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures [Text] / K. Marion Buckley-Smith. – The University of WAIKATO, Hamilton, New Zealand, 2006. – P. 18–56.
6. Hansen, C. M. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of c 60 fullerene in organic solvents and in polymers [Text] / C. M. Hansen, A. L. Smith // Carbon. – 2004. – Vol. 42, Issue 8-9. – P. 1591–1597. doi: 10.1016/j.carbon.2004.02.011
7. Koros, W. J. Barrier Polymers and Structures. Chapter 1. [Text]: ACS Publications / W. J. Koros. – Washington, D.C, 1990. – P. 1–21. doi: 10.1021/bk-1990-0423.ch001
8. Meares, P. Polymers: Structure and Bulk Properties. Chapter 12. [Text] / P. Meares. – D.Van Nostrand Co. LTD, London, 1965. – 381 p.
9. Brandt, W. W. Self – Diffusion and Inter diffusion in Polymers [Text] / W. W. Brandt // Journal of Physical Chemistry. – 1959. – Vol. 63. – P. 1080–1088.
10. DiBenedetto, A. T. Diffusion in amorphous polymers [Text] / A. T. DiBenedetto, D. R. Paul // Journal of Polymer Science – 1964. – Part A, Issue 2. – P. 1001–1015.
11. Turnbull, D. Free-volume model of the amorphous phase [Text] / D. Turnbull, M. H. Cohen // Journal of Chemical Physics. – 1961. – Vol. 34, Issue 1. – P. 120–131. doi: 10.1063/1.1731549
12. Cohen, M. H. Molecular transport in liquids and glasses [Text] / M. H. Cohen, D. Turnbull // Journal of Chemical Physics. – 1959 – Vol. 31, Issue 5. – P. 1164–1169. doi: 10.1063/1.1730566
13. Duda, J. L. Prediction of diffusion Coefficients for polymers solvent systems [Text] / J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju, H. T. Liu // AIChE Journal. – 1982. – Vol. 28, Issue 2. – P. 279–285. doi: 10.1002/aic.690280217
14. Reis, R. A. Diffusion Coefficients in Polymer – Solvent Systems for Highly Concentrated Polymer Solutions [Text] / R. A. Reis, J. Oliveira // Braz. J.Chem. Eng. – 2001. – Vol. 18, Issue 3. – P. 221–232. doi: 10.1590/s0104-66322001000400003