

УДК 541.6:66.071.6

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2023 г. А. Ю. Алентьев^а, *, Р. Ю. Никифоров^а, И. С. Левин^а, Д. А. Царев^а,
В. Е. Рыжих^а, Д. А. Сырцова^а, Н. А. Белов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В работе изучено влияние содержания групп тетрафторэтилена (ТФЭ) на газотранспортные свойства сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена. Получены экспериментальные значения коэффициентов проницаемости P и диффузии D для газов H_2 , He , N_2 , O_2 , CO_2 , а также низших углеводородов CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6 и рассчитаны их коэффициенты растворимости S . Найдено, что значения коэффициентов растворимости CO_2 и C_2H_4 отклоняются от корреляционной прямой зависимости $\lg S$ от потенциала Леннарда-Джонса и предложено объяснение этого эффекта на основе моделей облегченного транспорта. Установлено, что повышение содержания групп ТФЭ приводит к существенному увеличению коэффициентов проницаемости исследуемых пенетрантов преимущественно за счет возрастания их коэффициентов диффузии. Так, для He и H_2 коэффициент проницаемости увеличивается приблизительно в 2.5 раза, для CO_2 – в 3 раза, для аргона, кислорода, метана и этилена – в 3.5 раз, а для азота и этана – в 4.4 раза соответственно, что в сочетании с хорошими пленкообразующими свойствами и коммерческой доступностью позволяет рассматривать исследованные сополимеры как перспективные материалы для получения композиционных газоразделительных мембран.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, поливинилиденфторид, проницаемость, селективность, диффузия, облегченный транспорт

DOI: 10.31857/S2218117223060020, EDN: HXWIQG

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является частично-кристаллическим термопластичным промышленным полимером, широко используемым для производства труб, пленок, изоляционных покрытий, волокон и медицинских изделий [1]. Температура стеклования ПВДФ составляет $-40^\circ C$ [2], при комнатной температуре ПВДФ является частично-кристаллическим каучуком с многочисленными полиморфными модификациями кристаллической фазы, при этом степень кристалличности и наличие различных модификаций существенно зависят от степени разветвления основной цепи. ПВДФ растворим в амидных апротонных растворителях [3], что позволяет его использовать в мембранной технологии для получения микрофильтрационных и обратноосмотических мембран [4]. Однако, оценивая возможности применения этого полимера в газоразделительных процессах, следует учитывать, что ПВДФ является низкопроницаемым и низкоселектив-

ным полимером. Так, по данным [5] коэффициент проницаемости кислорода при комнатной температуре не превышает 0.03 Баррер, селективность, например, для пары CO_2/N_2 не превышает 3.3, а селективность для пары O_2/N_2 , вообще меньше 1, что сомнительно, и, скорее всего, вызвано ошибкой при измерении газопроницаемости низкопроницаемого азота. Соплимеры винилиденфторида и тетрафторэтилена с различным содержанием звеньев тетрафторэтилена также хорошо известны, выпускаются в РФ [6] и вследствие повышенной растворимости по сравнению с ПВДФ широко применяются на практике для получения волокон, покрытий и формованных изделий [1]. Так один из таких сополимеров, фторопласт-42, растворим не только в амидных апротонных растворителях, но и в кетонах, например, в ацетоне, и в сложных эфирах [6], соответственно, легко образует пленки и пленочные покрытия. Однако данные по газотранспортным свойствам таких сополимеров практически не

публиковались в открытой печати. Показатели, которые можно получить из сетевых ресурсов (например, https://www.ftorpolymer.ru/gaz_pron.html), весьма ненадежны и ограничены. При этом, данные по тройному сополимеру винилиденфторида, тетрафторэтилена и гексафторпропилена Dupont™ THV™ [5] показывают, что коэффициент проницаемости кислорода для этого полимера по сравнению с ПВДФ возрастает в 36 раз, азота – в 7.5 раз, а углекислого газа – в 21 раз. Следовательно, и для сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена можно предположить существенное улучшение газопроницаемости по сравнению с ПВДФ. Таким образом, задачей настоящей работы стало исследование газотранспортных характеристик двух отечественных растворимых сополимеров винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторэтилена (ТФЭ) с разным содержанием мономерных звеньев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление полимерных пленок

В работе использованы два типа коммерчески доступных сополимера ВДФ и ТФЭ (рис. 1), производимых АО “ГалоПолимер” (Кирово-Чепецк, Россия) [7]. Сополимер первого типа – Фторопласт-2М марки “В” (ТУ 6-05-1781-84) [8] содержит около 5% ТФЭ звеньев (ПВДФ-5% ТФЭ). Сополимер второго типа – Фторопласт-42 марки “Л” (ГОСТ 25428-82) [9] содержит около 15% ТФЭ звеньев (ПВДФ-15% ТФЭ). Порошки сополимеров ПВДФ-5% ТФЭ и ПВДФ-15% ТФЭ были предоставлены для исследования Томским политехническим университетом.

Пленки ПВДФ-5% ТФЭ толщиной ~40 мкм формировали из 5%-ного раствора в диметилформамиде ХЧ на подогреваемом силиконизированном стекле с помощью ступенчатого нагрева (30°C – 1 ч, 40°C – 1 ч, 50°C – 2 ч, 60°C – 1 ч) с последующим доведением в вакууме при остаточном давлении 1 мм рт. ст. до постоянной массы. Пленки ПВДФ-15% ТФЭ толщиной ~40 мкм формировали из 5%-ного раствора в ацетоне ХЧ на целлофановой подложке и высушивали при комнатной температуре в течение 2–3 сут с последующим доведением в вакууме при остаточном давлении 1 мм рт. ст. до постоянной массы. По данным ИК-спектроскопии остаточный растворитель в пленках отсутствовал.

Исследования пленок методом РСА

Исследования методом РСА пленок сополимеров проводили на дифрактометре Rigaku, Япония. Экспериментальные дифрактограммы были получены с помощью рентгеновского источника с вращающимся медным анодом Rotaflex RU-200 (режим работы источника 50 кВ–100 мА) и гори-

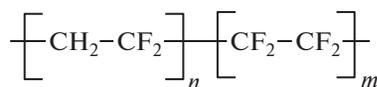


Рис. 1. Химическая структура сополимеров ПВДФ: $m = 0.05$ (ПВДФ-5% ТФЭ); $m = 0.15$ (ПВДФ-15% ТФЭ).

зонтального широкоугольного гониометра Rigaku D/Max-RC, оснащенного вторичным графитовым монохроматором (длина волны λ монохроматизированного излучения 1.542 ангстрем). Диапазон измерения углов дифракции – 10–50 град по 2θ , измерение велось в режиме непрерывного сканирования со скоростью 2 град/мин и шагом 0.04 град. θ – 2θ сканирование производили по схеме Брэгга–Брентано. Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fituk [10]: вычитали фон, затем дифрактограмму методом деконволюции аппроксимировали суммой нескольких гауссовских пиков. Степень кристалличности C_I образцов рассчитывали согласно методу Руланда [11] по формуле

$$C_I = \frac{A_{cr}}{A_{sum}}, \tag{1}$$

где A_{cr} – сумма интегральных интенсивностей (площадей) пиков, соответствующих кристаллической фазе, A_{sum} – суммарная площадь всех пиков, которыми аппроксимировали дифрактограмму. Ошибка определения C_I составляла 3%.

Измерения параметров газопроницаемости

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов H_2 , He, N_2 , O_2 , CO_2 , а также низших углеводородов CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6 для полученных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной установке с датчиком давления MKS Baratron и воздушным термостатом при температуре мембранной ячейки 35°C. Эксперименты проводили при температуре 35°C и давлении над мембраной в интервале 0.7–0.9 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-6}$ атм, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленки исследуемых сополимеров в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса) и коэффициенты диффузии D (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ):

$$D = h^2/6\theta, \tag{2}$$

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов и селективность для сополимеров ПВДФ с различным содержанием звеньев ТФЭ ($t^0 = 35^\circ\text{C}$)

Газ	P , Баррер*			Пары газов	α		
	ПВДФ [5]	ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ		ПВДФ [5]	ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ
He	0.9	2.5 ± 0.1	6.0 ± 0.3	O_2/N_2	0.7	4.0 ± 0.4	3.4 ± 0.3
H_2	0.3	0.81 ± 0.04	1.9 ± 0.1	CO_2/CH_4	—	25 ± 3	21 ± 2
O_2	0.03	0.14 ± 0.01	0.47 ± 0.02	CO_2/N_2	3.3	24 ± 2	18 ± 2
Ar	—	0.090 ± 0.005	0.30 ± 0.02	CO_2/H_2	0.46	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1
N_2	0.04	0.035 ± 0.002	0.14 ± 0.01	H_2/N_2	7.2	23 ± 2	14 ± 1
CO_2	0.15	0.85 ± 0.04	2.5 ± 0.1	H_2/CH_4	—	24 ± 2	16 ± 2
CH_4	—	0.034 ± 0.002	0.12 ± 0.01	He/ N_2	20	71 ± 7	43 ± 4
C_2H_6	—	0.016 ± 0.001	0.071 ± 0.004	He/ CH_4	—	74 ± 7	50 ± 5
C_2H_4	—	0.057 ± 0.003	0.20 ± 0.01	N_2/CH_4	—	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1
				He/Ar	—	28 ± 3	20 ± 2
				O_2/Ar	—	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2
				$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	—	2.1 ± 0.2	1.7 ± 0.2
				$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	—	3.6 ± 0.4	2.8 ± 0.3
				$\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$	—	1.7 ± 0.2	1.7 ± 0.2

* 1 Баррер = 1×10^{-10} см³ (н. у.) см/см² с см рт. ст.

где h — толщина пленки. Значения для коэффициентов диффузии H_2 и He не определялись из-за малых времен запаздывания (менее 3 с). Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле

$$S = P/D. \quad (3)$$

Идеальные селективности разделения α , диффузии α^D и растворимости α^S для газов i и j рассчитывались как:

$$\alpha = P_i/P_j, \quad (4a)$$

$$\alpha^D = D_i/D_j, \quad (4b)$$

$$\alpha^S = S_i/S_j. \quad (4c)$$

Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D — 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения S составляла 15%, α — 10%, α^D — 20%, α^S — 30%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Газотранспортные свойства сополимеров ПВДФ

В работе получены экспериментальные значения коэффициентов проницаемости и селективности исследуемых газов для сополимеров ПВДФ при 35°C . Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, по сравнению с данными [5] сополимеры ВДФ и ТФЭ существенно более

проницаемы, чем гомополимер ПВДФ, что дает возможность корректного измерения газоразделительных характеристик и для более “тяжелых” газов, чем азот и CO_2 . Установлено, что с увеличением содержания ТФЭ-звеньев в материале, т.е. с уменьшением содержания ВДФ-звеньев, растет и газопроницаемость материала. Причем для He и H_2 P увеличивается приблизительно в 2.5 раза, для CO_2 — в 3 раза, для аргона, кислорода, метана и этилена — в 3.5 раз, а для азота и этана — в 4.4 раза, соответственно. Селективность газоразделения, с увеличением газопроницаемости, т.е. с уменьшением содержания ВДФ-звеньев, в целом, уменьшается. Однако если для пар газов, содержащих водород и гелий, уменьшение селективности с увеличением содержания ТФЭ-звеньев значимо, то для пар газов CO_2/CH_4 и $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ наблюдается лишь незначительное снижение селективности, а для таких пар газов, как O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , O_2/Ar , $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, и $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$ значимого изменения селективности в пределах ошибки измерения не наблюдается. Для пары газов N_2/CH_4 селективность обоих сополимеров близка к 1 в случае малого (5%) содержания звеньев ТФЭ и превышает это значение с ростом содержания ТФЭ-звеньев, что характерно для аморфных фторированных и перфторированных полимеров [12–14]. Наиболее интересный результат наблюдается для пары газов CO_2/H_2 : для ПВДФ проницаемость водорода больше, чем углекисло-

Таблица 2. Коэффициенты диффузии и селективность диффузии газов для пленок сополимеров ПВДФ с различным содержанием звеньев ТФЭ ($t^0 = 35^\circ\text{C}$)

Газ	$D \times 10^8, \text{cm}^2/\text{c}$		Пары газов	α^D	
	ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ		ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ
O ₂	2.5 ± 0.3	8.6 ± 0.9	O ₂ /N ₂	2.3 ± 0.5	2.5 ± 0.5
Ar	1.6 ± 0.2	4.7 ± 0.5	CO ₂ /CH ₄	1.5 ± 0.3	1.8 ± 0.4
N ₂	1.1 ± 0.1	3.5 ± 0.4	CO ₂ /N ₂	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
CO ₂	0.8 ± 0.1	2.4 ± 0.2	O ₂ /Ar	1.6 ± 0.3	1.8 ± 0.4
CH ₄	0.54 ± 0.05	1.3 ± 0.1	CH ₄ /C ₂ H ₆	8.4 ± 2.0	5.4 ± 1.0
C ₂ H ₆	0.064 ± 0.006	0.24 ± 0.02	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	2.5 ± 0.5	2.3 ± 0.5
C ₂ H ₄	0.16 ± 0.02	0.55 ± 0.05	C ₂ H ₄ /CH ₄	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1

Таблица 3. Коэффициенты растворимости и селективность растворимости газов для пленок сополимеров ПВДФ с различным содержанием звеньев ТФЭ ($t^0 = 35^\circ\text{C}$)

Газ	$S \times 10^3, \text{cm}^3(\text{н. у.})/(\text{cm}^3 \text{ см рт. ст.})$		Пары газов	α^S	
	ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ		ПВДФ-5% ТФЭ	ПВДФ-15% ТФЭ
O ₂	0.56 ± 0.08	0.55 ± 0.08	O ₂ /N ₂	1.8 ± 0.5	1.4 ± 0.4
Ar	0.56 ± 0.08	0.64 ± 0.10	CO ₂ /CH ₄	17 ± 5	11 ± 3
N ₂	0.32 ± 0.05	0.40 ± 0.06	CO ₂ /N ₂	33 ± 10	26 ± 8
CO ₂	11 ± 2	10 ± 2	O ₂ /Ar	1.0 ± 0.3	0.9 ± 0.3
CH ₄	0.63 ± 0.09	0.92 ± 0.10	C ₂ H ₆ /CH ₄	4.0 ± 1.0	3.2 ± 1.0
C ₂ H ₆	2.5 ± 0.4	3.0 ± 0.5	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	1.4 ± 0.4	1.2 ± 0.4
C ₂ H ₄	3.6 ± 0.5	3.6 ± 0.5	C ₂ H ₄ /CH ₄	5.7 ± 2.0	3.9 ± 1.0

го газа, как для обычных низкопроницаемых полимеров, для ПВДФ-5% ТФЭ коэффициенты проницаемости N₂ и CO₂ оказываются практически равны, а для ПВДФ-15% ТФЭ селективность CO₂/N₂ уже значимо больше 1. Такое поведение может быть связано как с высокоэластическим состоянием аморфной части полимерной матрицы, так и с повышенной растворимостью углекислого газа. Анализ соотношения коэффициентов диффузии и растворимости газов может продемонстрировать, какая из возможных причин является основной. Для проведения такого анализа в работе получены экспериментальные значения коэффициентов диффузии и по уравнению 2 рассчитаны коэффициенты растворимости исследуемых газов, а также селективность диффузии и растворимости. Полученные значения приведены в табл. 2 и 3.

Судя по данным табл. 2, увеличение газопроницаемости с увеличением содержания ТФЭ звеньев связано со значительным увеличением коэффициентов диффузии. Однако селективность диффузии для всех пар газов практически не изменяется, за исключением пары CH₄/C₂H₆, для которой селективность для ПВДФ-5% ТФЭ

все же незначительно превышает данные для ПВДФ-15% ТФЭ.

На основании данных, представленных в табл. 3, можно сделать вывод о том, что содержание звеньев ТФЭ не оказывает существенного влияния как на коэффициенты растворимости, так и на селективность растворимости для всех газов в пределах ошибки эксперимента.

АНАЛИЗ ЛИНЕЙНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ И РАСТВОРИМОСТИ

Для определения причин, приводящих к изменениям кинетической составляющей коэффициентов газопроницаемости при неизменной термодинамической составляющей в работе рассмотрен корреляционный подход, на основании которого [15, 16], коэффициенты диффузии газов должны быть связаны линейной корреляционной зависимостью с квадратом эффективного кинетического диаметра d и параметрами K_1 и K_2 , характерными для каждого полимера:

$$\lg D = K_1 - K_2 d^2, \tag{5}$$

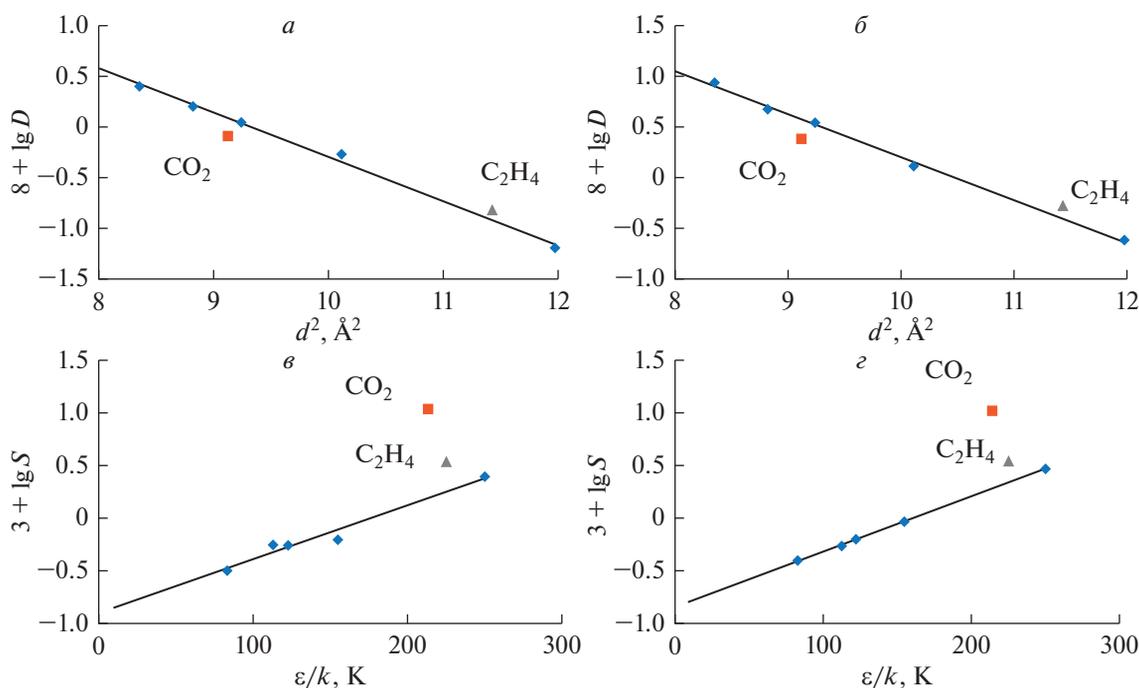


Рис. 2. Корреляции коэффициента диффузии (табл. 2) с квадратом эффективного кинетического диаметра молекулы газа (d^2 , \AA^2) в рамках уравнения (1) для ПВДФ-5% ТФЭ (а) и ПВДФ-15% ТФЭ (б), а также коэффициента растворимости (табл. 3) с параметром Леннарда-Джонса для газов (ε/k , К) в рамках уравнения (2) для ПВДФ-5% ТФЭ (в) и ПВДФ-15% ТФЭ (г). Ромбы – данные для “невоздействующих” газов (O_2 , N_2 , Ar , CH_4 , C_2H_6), квадраты – данные для CO_2 , треугольники – данные для C_2H_4 .

а коэффициенты растворимости газов – с эффективным параметром Леннарда-Джонса для взаимодействия газ–газ ε/k и параметрами K_3 и K_4 , характерными для каждого полимера:

$$\lg S = K_3 + K_4 (\varepsilon/k). \quad (6)$$

На основании уравнений (5) и (6) и данных, представленных в табл. 2 и 3 для обоих сополимеров построены зависимости, представленные на рис. 2.

Как видно из рис. 2, зависимость коэффициентов диффузии от эффективного кинетического диаметра молекулы для всех газов, включая CO_2 и C_2H_4 , оказываются линейной. Однако в случае зависимости коэффициентов растворимости полученные данные для CO_2 и C_2H_4 значительно отклоняются от линейной зависимости в сторону больших значений для обоих сополимеров. Аналогичная картина наблюдалась и ранее, например, для гибридных материалов с ионными жидкостями [17, 18] и полинонборненов с эфирными группами в боковой цепи [19]. В указанных случаях подобные отклонения объяснялись специфическими взаимодействиями молекул CO_2 и C_2H_4 с центрами связывания в полимерной матрице. При этом в работе [19] были приведены и квантово-химические расчеты, подтверждающие формирование комплексов квадрупольной молекулы CO_2 с дипольным фрагментом боковой цепи

– CH_2 – CH_2 – O – CH_3 . Во всех указанных работах [17–19] на основе применения метода газопроницаемости были определены параметры комплексобразования взаимодействующих газов с центрами связывания.

При анализе отклонений значений коэффициентов растворимости от линейных зависимостей в работах [17–19] используемые газы разделяли на две группы: специфически взаимодействующие и неспецифически взаимодействующие. В этих работах такое разделение было эмпирическим, хотя в работе [19] к нему было добавлено и обоснование на основе проведенных квантово-химических расчетов. Тем не менее, для определения возможности проявления специфических взаимодействий газа с полимерной матрицей может быть использован подход аналогичный расчетам растворимости газов в жидкостях с помощью параметров Абрахама. Так, например, в работе [20] приведено общее выражение для расчета свойств системы при переходе растворимого вещества из газовой фазы в раствор:

$$\lg F = c + eE + gG + aA + bB + lL, \quad (7)$$

где F – свойство системы, c, e, g, a, b, l – параметры Абрахама, относящиеся к жидкости, E, G, A, B, L – параметры Абрахама [20] для растворенного вещества, например, газа. Традиционно парамет-

ры Абрахама связывают с определенными типами взаимодействия в системе растворитель–растворенное вещество. Так, параметр G связывают с диполь–дипольным взаимодействием и частью взаимодействия диполь–наведенный диполь, связанной с атомной и ориентационной составляющей поляризуемости, L с дисперсионным взаимодействием, E с частью взаимодействия диполь–наведенный диполь, связанной с электронной составляющей поляризуемости, A и B с взаимодействиями, связанными с образованием водородных связей [21]. Причем сами параметры характеризуют только возможность проявления указанных выше типов взаимодействия, а то, насколько эти возможности реализуются в действительности, зависит от параметров растворителя ϵ , e , g , a , b , l , которые могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Параметры E , G , A , B для алканов по определению равны нулю [22]. Эти же параметры принимают нулевые значения для инертных газов, а также H_2 , N_2 , O_2 . Поэтому инертные газы, H_2 , N_2 , O_2 и низшие алканы могут быть охарактеризованы как “невзаимодействующие”, т.е. газы, которые не могут взаимодействовать с конденсированной фазой (жидкостью или полимерной матрицей) по механизмам специфических взаимодействий, и для которых характерны только дисперсионные взаимодействия. Для CO_2 параметры Абрахама G , A , B газов [20, 22–25] больше нуля, а для C_2H_4 параметры E , G , и B больше нуля [20, 22–25]. Следовательно, эти газы можно отнести к взаимодействующим, т.е. имеющим возможность специфически взаимодействовать с полимерной матрицей. Параметр Абрахама L коррелирует с эффективным параметром Леннарда–Джонса [15, 16] для взаимодействия газ–газ ϵ/k (рис. 3), поэтому наличие отклонений в корреляциях, приведенных на рис. 2в, 2г следует считать проявлением специфических взаимодействий газов с полимерной матрицей.

Учитывая, что мономерное звено ПВДФ обладает сильным дипольным моментом [26], что влияет на свойства полимерных модификаций кристаллической фазы [26] вплоть до формирования пьезоэлектрического эффекта [1, 26, 27], возможно, что в случае сополимеров ПВДФ возможны диполь–квадрольные специфические взаимодействия как и в случае диполь–квадрольных взаимодействий эфирных групп с CO_2 [14, 19, 28, 29]. Анализ отклонений от линейных зависимостей, представленных на рис. 2, был проведен в соответствии с методикой, представленной в работах [17–19]. Как и в работах [17–19], в данной работе был проведен анализ параметров специфических взаимодействий в рамках формализма облегченного транспорта газов в полимерных мембранах, включающего перенос посредством пассивного транспорта [30]. Количественно параметры пассивного и облегченного транспорта можно рас-

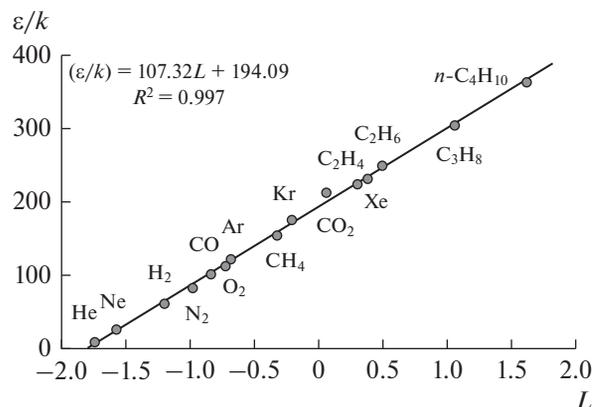


Рис. 3. Корреляция параметра L и эффективного параметра потенциала Леннарда–Джонса для взаимодействия газ–газ ϵ/k для 15 наиболее часто используемых газов.

считать на основе различных моделей [31], простейшей из которых является формальное применение модели двойной сорбции, основанной на предположении линейной комбинации вкладов неспецифической сорбции газа в полимере (пассивный транспорт) и сорбции с насыщением на специфических сорбционных центрах (облегченный транспорт).

В рамках этой модели для коэффициентов проницаемости P при низких давлениях ($p \rightarrow 0$) можно воспользоваться формулой, аналогичной используемой в модели двойной сорбции в стеклообразных полимерах [32]:

$$P = P_D + P_C = k_D D_D + k_C D_C, \tag{8}$$

где P_D – коэффициент проницаемости для процесса пассивного транспорта, k_D – коэффициент растворимости для “популяции” Генри молекул сорбата в полимерной матрице, D_D – соответствующий этой “популяции” коэффициент диффузии пассивного транспорта в матрице, P_C – коэффициент проницаемости для процесса облегченного транспорта между сорбционными центрами со специфическим связыванием, D_C – эффективный коэффициент диффузии между центрами связывания, k_C – коэффициент растворимости при сорбции с насыщением на специфических сорбционных центрах. При этом

$$k_C = C_C' K, \tag{9}$$

где C_C' – предельная концентрация газа, обратимо связанного с центрами связывания, K – константа равновесия взаимодействия газа с центрами связывания.

Экспериментально измеряемый эффективный коэффициент диффузии D_{eff} в материале определяется выражением [30, 31]:

$$D_{\text{eff}} = D_D(1 + k_C D_C / k_D D_D) / (1 + k_C / k_D), \tag{10}$$

а коэффициент растворимости S_{eff} газа при $p \rightarrow 0$:

$$S_{\text{eff}} = k_D + k_C. \quad (11)$$

Таким образом, определяя P и D в одном эксперименте при $p \rightarrow 0$, и по выражению (2) определяя растворимость газа, можно, воспользовавшись данными для “невзаимодействующих” газов, т.е. для H_2 , He , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 , C_2H_6 и др., определить параметры линейной корреляционной зависимости коэффициента растворимости от параметра Леннарда-Джонса для газов ε/k по уравнению (11), откуда можно вычислить соответствующее значение неспецифического коэффициента растворимости для “взаимодействующих” газов, т.е. константы Генри k_D . Если это значение существенно меньше величины S_{eff} , значит, специфическое взаимодействие есть, и можно вычислить величину k_C по выражению (9). Коэффициент неспецифической диффузии для газа в полимере также можно оценить по известным из литературы линейным корреляциям коэффициента диффузии от квадрата эффективного кинетического диаметра d для невзаимодействующих газов по уравнению (5). Определив параметры этой корреляции, можно вычислить значение коэффициента неспецифической диффузии для взаимодействующих газов D_D . Экспериментально определяемое значение эффективного коэффициента диффузии D_{eff} по уравнению (10) должно быть меньше D_D . При выполнении этого неравенства по уравнению (10) можно оценить и эффективный коэффициент диффузии между “активными” переносчиками D_C .

В случае гибридных материалов с ионными жидкостями [17, 18] для “взаимодействующих” с материалом мембраны газов (например, CO_2 и C_2H_4) выполнялись оба неравенства $S_{\text{eff}} > k_D$ и $D_{\text{eff}} < D_D$. Однако для полинорборненов с эфирными группами в боковой цепи [19] наблюдалось только выполнение неравенства $S_{\text{eff}} > k_D$, в то время существенных отличий в коэффициентах диффузии D_D и D_C для взаимодействующего с полимером CO_2 не наблюдалось.

Для гибридных материалов, содержащих ионные жидкости [17, 18], предполагали, что предельная концентрация газа, обратимо связанного с комплексообразователем S'_C , пропорциональна объемной доли ионной жидкости в материале [17, 18], что позволило оценить константу равновесия K взаимодействия газа с переносчиком. В работе [19] считали, что предельная концентрация газа, обратимо связанного с центром комплексообразования S'_C , пропорциональна мольной доли активных центров комплексообразования (оксиэтильных групп) в мономерном звене. Это также позволило оценить константу равновесия K взаимодействия углекислого газа с актив-

ными центрами в полимере, что было подтверждено и квантово-химическими расчетами [19].

Как видно из рис. 2в, 2г, корреляции для коэффициентов растворимости с параметром Леннарда-Джонса с высокой точностью аппроксимируются линейной зависимостью в рамках уравнения (6) для “невзаимодействующих” газов, т.е. для O_2 , N_2 , Ar , CH_4 и C_2H_6 . Параметры этих линейных зависимостей, приведенных в единицах, использованных в работе [15], в целях сравнения с соответствующими параметрами из этой работы для других полимеров, представлены в табл. 4. Для “взаимодействующих” газов, т.е. для CO_2 и C_2H_4 наблюдаются существенные отклонения от этих линейных зависимостей. Поэтому для определения параметров K_1 – K_4 корреляционных уравнений (5), (6) для сополимеров ПВДФ использовали только данные для “невзаимодействующих” газов.

Величины K_1 – K_4 для обоих сополимеров ПВДФ близки между собой (табл. 4). Однако их сравнение с данными работы [15] показывает, что по величине K_1 эти сополимеры близки к ПДМС (табл. 4), что не удивительно, поскольку аморфная часть полимерной матрицы сополимеров ПВДФ также находится в высокоэластическом состоянии. По общей селективности диффузии (величина K_2) сополимеры ПВДФ располагаются между низкопроницаемыми стеклообразным аморфным поликарбонатом, частично-кристаллическим полиамидом-11 и низкопроницаемым ПВА в высокоэластическом состоянии. При этом величина K_1 для ПВА ($T > T_c$) даже меньше, чем у сополимеров ПВДФ. По величине K_3 сополимеры ПВДФ располагаются также близко к высокоэластическим полимерам полиизопрену и ПВА ($T > T_c$). Однако K_3 для стеклообразного поликарбоната и высокоэластического ПДМС по модулю меньше, чем у сополимеров ПВДФ. Наиболее существенны различия сополимеров ПВДФ с данными работы [15] по величине K_4 , наклона зависимости коэффициента растворимости от потенциала Леннарда-Джонса, т.е. общей селективности растворимости. Этот наклон для сополимеров ПВДФ существенно меньше, чем для других полимеров (табл. 4), в том числе для высокоэластических ПДМС, полиизопрена и ПВА ($T > T_c$), а также для минимального по данным работы [15] поливинилметилкетона (ПВМК). По величине K_4 сополимеры ПВДФ, несмотря на свою низкую газопроницаемость оказываются сравнимы только с высокопроницаемыми перфторированными стеклообразными аморфными полимерами, такими как AF 2400 и PPFEMD (табл. 4). При этом все остальные исследованные перфторированные полимеры по величине общей селективности растворимости K_4 также занимают положение

Таблица 4. Параметры линейных корреляций по уравнениям (5) и (6) для сополимеров ПВДФ в сравнении с другими полимерами

Полимер	K_1	$K_2, \text{Å}^{-2}$	R^2	K_3	$K_4 \times 10^2, \text{K}^{-1}$	R^2	Ссылка	
ПВДФ-5% ТФ	-3.92	-0.438	0.995	-3.90	0.51	0.966	Данная работа [15]	
ПВДФ-15% ТФ	-3.67	-0.426	0.997	-3.84	0.52	0.999		
ПДМС	-3.85	-0.100	0.996	-3.23	0.77	0.998		
Поликарбонат	-4.24	-0.423	0.964	-3.67	1.31	0.960		
Полиамид-11	-4.16	-0.427	0.992	-4.40	1.02	0.992		
Полиизопрен	-4.03	-0.205	0.994	-3.84	0.99	0.998		
ПВА ($T > T_c$)	-3.40	-0.451	0.992	-3.94	0.77	0.994		
ПВМК	-3.49	-0.603	0.996	-4.13	0.74	0.984		
AF 2400*	-2.34	-0.318	0.984	-2.51	0.52	0.952		[33, 34]
AF 2400**	-2.68	-0.300	0.998	-2.65	0.62	0.972		[33, 34]
AF 1600*	-3.05	-0.344	0.904	-2.68	0.70	0.895	[33]	
PPFEMD*	-2.50	-0.337	0.981	-2.46	0.57	0.940	[35]	
PHFP*	-1.22	-0.583	0.946	-2.59	0.65	0.938	[36]	
СоНТ95*	-1.54	-0.545	0.952	-2.60	0.62	0.910	[37]	
СоНТ92*	-2.38	-0.466	0.966	-2.58	0.65	0.935	[37]	

* Рассчитано в данной работе по данным работ [33–37].

** Рассчитано с учетом данных по углеводородам [33].

около “нижней границы” значений K_4 . При этом высокая величина K_3 указывает на высокие значения растворимости всех газов в перфторированных полимерах. Объяснение подобным закономерностям, по-видимому, следует искать в особенностях взаимодействия газов с перфторированными полимерами, или частично-фторированными (ПВДФ и сополимеры ПВДФ), т.е. пониженной селективности сорбции газов K_4 (табл. 4) в элементах свободного объема, как термофлуктуационного происхождения, так и “замороженных”. Поскольку из рис. 2в, 2г следует, что для коэффициентов растворимости CO_2 и C_2H_4 наблюдаются существенные отклонения от линейных зависимостей, можно провести анализ параметров специфического взаимодействия по методике для пассивного и облегченного транспорта, представленной выше и в работах [17–19]. Величины k_D (значения неспецифических коэффициентов растворимости) для этих газов определяется из корреляционного уравнения (6), а величины k_C (значения специфических коэффициентов растворимости) — из уравнения (11). Данные расчета k_D и k_C для сополимеров ПВДФ представлены в табл. 5. Однако из рис. 2а, 2б следует, что коэффициенты диффузии для “взаимодействующих” газов CO_2 и C_2H_4 практически не отклоняются от линейной зависимости для “невзаимодействующих” газов. Следовательно, из предположения о применимости представленного методического подхода следует, что коэффициенты неспецифи-

ческой и специфической диффузии для CO_2 и C_2H_4 в сополимерах ПВДФ близки. Поскольку аморфная часть полимерной матрицы ПВДФ находится в высокоэластическом состоянии, возможно, что эти коэффициенты, действительно, отличаются мало, в пределах ошибки эксперимента. Тем не менее, неравенство $D_{\text{эф}} < D_D$, в целом, для CO_2 и обоих сополимеров ПВДФ выполняется. Следовательно, несмотря на близость величин коэффициентов неспецифической и специфической диффузии, корректно рассчитать величины D_D и D_C возможно только для CO_2 . Эти значения также представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, коэффициент специфической диффузии CO_2 для ПВДФ-5% ТФЭ меньше чем неспецифической на 42%, а для ПВДФ-15% ТФЭ — на 45%, что, в целом, немного. Тем не менее, для CO_2 это соотношение больше, чем для гибридных материалов с ионными жидкостями на основе сульфокатионитных мембран [17] (24–34%) и меньше, чем для гибридных материалов с ионными жидкостями на основе сшитых полиэтиленгликолей [18] (50–73%). При этом значение специфического коэффициента растворимости CO_2 для ПВДФ-5% ТФЭ превышает значение неспецифического в 6 раз, а для ПВДФ-15% ТФЭ — в 4.5 раза. Эти отличия весьма существенны и превышают таковые как для гибридных материалов с ионными жидкостями на основе сульфокатионитных мембран [17] (2–4 раза), так и для гибридных материалов с ионными жидкостями

Таблица 5. Параметры специфического и неспецифического транспорта для сополимеров ПВДФ различным содержанием звеньев ТФЭ

Полимер	Газ	$D_D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$D_C \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	k_D	k_C	φ	$k_C^* \varphi^*$
ПВДФ-5% ТФЭ	CO ₂	1.2	0.7	1.5	9.1	0.75	12.1
	C ₂ H ₄	—	—	1.8	1.8	0.75	2.4
ПВДФ-15% ТФЭ	CO ₂	3.8	2.1	1.9	8.5	0.66	12.9
	C ₂ H ₄	—	—	2.2	1.5	0.66	2.2

* $k_D, k_C [10^3 \text{см}^3 (\text{н. у.})/(\text{см}^3 \text{см рт. ст.})]$.

на основе сшитых полиэтиленгликолей [18] (15–45%), и, тем более, для полинорборненов с оксиэтиленовыми группами в боковой цепи [19], для которых $k_D \geq k_C$. Отсюда следует, что, несмотря на близость величин коэффициентов неспецифической и специфической диффузии CO₂ для сополимеров ПВДФ, взаимодействие фрагментов цепей с сильным дипольным моментом в аморфной высокоэластической части полимерной матрицы с молекулами CO₂ оказывается весьма существенным, большим, чем для гибридных материалов с ионными жидкостями. Для C₂H₄ эти отличия значительно меньше. Поскольку в рамках высказанных выше предположений значения коэффициентов неспецифической и специфической диффузии C₂H₄ в пределах ошибки эксперимента не отличаются, для сополимеров ПВДФ можно рассчитать только k_D и k_C (табл. 5). Значения специфического и неспецифического коэффициента растворимости C₂H₄ для ПВДФ-5% ТФЭ одинаковы, а для ПВДФ-15% ТФЭ k_D примерно в 1.5 раза больше, чем k_C . Тем не менее, для обоих сополимеров ПВДФ специфическое взаимодействие фрагментов цепей с сильным диполь-

ным моментом в аморфной высокоэластической части полимерной матрицы с молекулами C₂H₄ также вносит существенный вклад в конечную величину коэффициента проницаемости, что сказывается и на селективности разделения олефин/парафин (табл. 1), большей, чем в случае гибридных материалов с ионными жидкостями на основе сульфокатионитных мембран [17].

Чтобы вычислить величину констант равновесия взаимодействия газов с центрами комплексообразования (предположительно, фрагментов цепей с сильным дипольным моментом в аморфной высокоэластической части полимерной матрицы), необходимо оценить их концентрацию по уравнению (9). Для проведения такой оценки были проведены эксперименты по определению степени кристалличности сополимеров ПВДФ методом РСА. Типичная дифрактограмма для образца пленки из ПВДФ приведена на рис. 4.

По данным РСА для сополимеров ПВДФ значения степени кристалличности оказываются близки между собой: для ПВДФ-5% ТФЭ – 21%, для ПВДФ-15% ТФЭ – 22%.

Считая, что кристаллическая фаза образована только ВДФ-звеньями, можно с учетом содержания звеньев ТФЭ в аморфной фазе оценить долю φ дипольных ВДФ звеньев в аморфной фазе (табл. 5). Если считать ее пропорциональной концентрации центров связывания C'_C , то произведение величин k_C и доли ВДФ-звеньев должно быть пропорционально константе равновесия K по уравнению (4). Эти величины также представлены в табл. 5. Для ПВДФ-5% ТФЭ и ПВДФ-15% ТФЭ эти величины практически совпадают, что косвенно доказывает специфическое взаимодействие квадрупольных молекул CO₂ и C₂H₄ только с дипольными ВДФ-звеньями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены значения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости для широкого ряда газов и некоторых низших углеводородов для сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена с содержанием

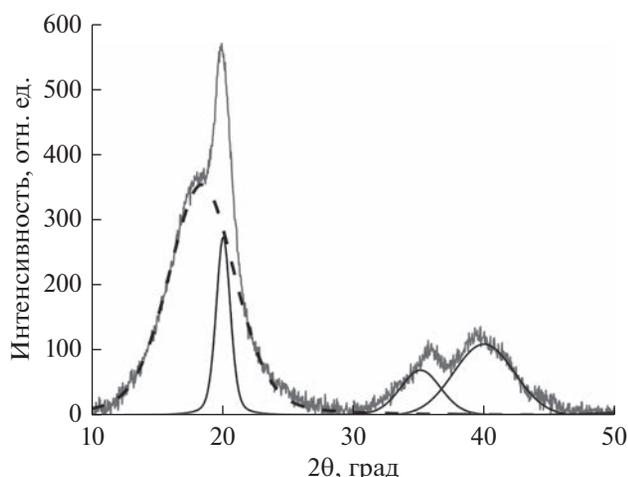


Рис. 4. Деконволюция типичной экспериментальной дифрактограммы ПВДФ набором гауссовских пиков. Пунктиром показано аморфное гало.

звеньев ТФЭ 5 и 15%. Показано, что коэффициенты проницаемости газов исследуемых сополимеров оказываются существенно выше достигнутых ранее показателей для ПТФЭ, причем наблюдается заметное увеличение проницаемости газов с ростом содержания звеньев ТФЭ, в частности, для He и H₂ коэффициент проницаемости увеличивается приблизительно в 2.5 раза, для CO₂ — в 3 раза, для аргона, кислорода, метана и этилена — в 3.5 раза, а для азота и этана — в 4.4 раза. Установлено, что возрастание коэффициентов проницаемости вызвано существенным увеличением коэффициентов диффузии пенетрантов при сохранении уровня коэффициентов растворимости. При этом, для значений коэффициентов растворимости CO₂ и C₂H₄ обнаружено отклонение от корреляционной прямой зависимости lg S и предложено объяснение этого эффекта на основе моделей облегченного транспорта. Обнаруженное специфическое взаимодействие квадрупольных молекул CO₂ и C₂H₄ с дипольными ВДФ-звеньями показывает, что такие элементы дизайна полимерной цепи могут быть весьма перспективны для синтеза новых мембранообразующих полимеров, рассматриваемых для решения задач выделения CO₂ из смесей газов, а также для разделения олефин/парафиновых смесей.

Достигнутые показатели соотношения проницаемости и селективности исследуемых гомогенных пленок сополимеров не столь велики относительно существующих на рынке коммерческих полимерных мембран, однако учитывая хорошие пленкообразующие свойства, позволяющие получать тонкие слои, а также коммерческую доступность данных сополимеров, в том числе и в России, исследованные полимерные материалы могут представлять интерес для разработки новых композиционных газоразделительных мембран на их основе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН. Авторы благодарят Е.Н. Большасова (Томский политехнический университет) и академика В.М. Бузника (Томский государственный университет) за предоставленные порошки исследуемых сополимеров и данные по их составу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. // Термоустойчивые Полимеры и Полимерные Материалы; Профессия: Санкт-Петербург, 2006.
2. Каргин В.А., Кабанов В.А. // Энциклопедия полимеров; Энциклопедии. Словари. Справочники; Советская энциклопедия: Москва, 1972. V. 1.

3. Каргин В.А., Кабанов В.А. // Энциклопедия полимеров; Энциклопедии. Словари. Справочники; Советская энциклопедия: Москва, 1977. V. 3.
4. Мулдер М. // Введение в мембранную технологию. Мир: Москва, 1999.
5. McKeen L. // Permeability Properties of Plastics and Elastomers, Fourth Edition.; Elsevier William Andrew: Amsterdam; Boston, 2017.
6. Логинов Б.А., Виллемсон А.Л., Бузник В.М. // Российские фторполимеры: история, технологии, перспективы; [б. и.]: Москва, 2013.
7. ГалоПолимер <https://halopolymer.ru/> (accessed 2023-06-30).
8. Фторопласт-2М <https://halopolymer.ru/upload/iblock/0b7/kmxumyfdld8b5cckokp0hn02jh3igpd8f.pdf> (accessed 2023-06-30).
9. Фторопласт-42 <https://halopolymer.ru/upload/iblock/874/jknjk53syfhehg9i28lgnsprvbip4f.pdf> (accessed 2023-06-30).
10. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 5. P. 1126–1128.
11. Ruland W. // Acta Cryst. 1961. V. 14. № 11. P. 1180–1185.
12. Yampolskii Yu., Belov N., Alentiev A. // J. Membrane Science. 2020. V. 598. P. 117779.
13. Wu A.X., Drayton J.A., Smith Z.P. // AIChE J. 2019. V. 65. № 12. P. e16700.
14. Alentiev A.Y., Ryzhikh V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A. // Uspekhi Khimii. 2023. V. 92. № 6. P. RCR5083.
15. Teplyakov V.V., Durgaryan S.G. // Vysokomolekularnye Soedineniya A. 1984. V. 26. № 7. P. 1498–1505.
16. Teplyakov V., Meares P. // Gas Separation & Purification. 1990. V. 4. № 2. P. 66–74.
17. Erdni-Goryaev E.M., Alentiev A.Yu., Bondarenko G.N., Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Yu., Yampolskii Yu.P. // Pet. Chem. 2015. V. 55. № 9. P. 693–702.
18. Алентьев А.Ю. // Бутлеров. сооб. 2016. Т. 48. № 12. С. 60–64.
19. Alentiev D.A., Nikiforov R.Yu., Rudakova M.A., Zarezin D.P., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Alentiev A.Yu., Bolshchikov B.D., Belov N.A., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V. // J. Membrane Science. 2022. V. 648. P. 120340.
20. Abraham M.H., Gola J.M.R., Cometto-Muniz J.E., Cain W.S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2000. V. 2. № 10. P. 2067–2070.
21. Grate J.W., Abraham M.H. // Sensors and Actuators B: Chemical. 1991. V. 3. № 2. P. 85–111.
22. Abraham M.H., Whiting G.S., Doherty R.M., Shuely W.J. // J. Chromatography A. 1991. V. 587. № 2. P. 213–228.
23. Strickland S., Ocon L., Zhang A., Wang S., Eddula S., Liu G., Tirumala P., Huang J., Dai J., Jiang C., Acree W.E., Abraham M.H. // Physics and Chemistry of Liquids. 2021. V. 59. № 2. P. 181–195.
24. Wilson A., Tian A., Dabadge N., Acree W.E., Varfolomeev M.A., Rakipov I.T., Arkhipova S.M., Abraham M.H. // Struct Chem. 2013. V. 24. № 6. P. 1841–1853.
25. ACD/Percepta ABSOLV Database.
26. Kochervinskii V.V. // Polym. Sci. Ser. C. 2008. V. 50. № 1. P. 93–121.

27. Ruan L., Yao X., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X. // *Polymers*. 2018. V. 10. № 3. P. 228.
28. Han Y., Ho W.S.W. // *J. Membrane Science*. 2021. V. 628. P. 119244.
29. Liu J., Zhang S., Jiang D., Doherty C.M., Hill A.J., Cheng C., Park H.B., Lin H. // *Joule*. 2019. V. 3. № 8. P. 1881–1894.
30. Kang Y.S., Kim J.H., Won J., Kim H.S. // *Solid-State Facilitated Transport Membranes for Separation of Olefins/Paraffins and Oxygen/Nitrogen*. In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006. P. 391–410.
31. Rea R., De Angelis M., Baschetti M. // *Membranes*. 2019. V. 9. № 2. P. 26.
32. Petropoulos J.H. // *Mechanisms and Theories For Sorption and Diffusion of Gases in Polymers*. In *Polymeric Gas Separation Membranes*; Paul D.R., Yampolskii Yu.P., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 1994. P. 17–82.
33. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Platé N.A. // *J. Membrane Science*. 1997. V. 126. № 1. P. 123–132.
34. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6163–6171.
35. Belov N., Nikiforov R., Polunin E., Pogodina Yu., Zavarzin I., Shantarovich V., Yampolskii Yu. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 565. P. 112–118.
36. Belov N.A., Zharov A.A., Shashkin A.V., Shaikh M.Q., Raetzke K., Yampolskii Yu.P. // *J. Membrane Science*. 2011. V. 383. № 1–2. P. 70–77.
37. Nikiforov R., Belov N., Zharov A., Konovalova I., Shklyaruk B., Yampolskii Yu. // *J. Membrane Science*. 2017. V. 540. P. 129–135.

Gas Transport Properties of Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymers

A. Yu. Alentiev¹, *, R. Yu. Nikiforov¹, I. S. Levin¹, D. A. Tsarev¹, V. E. Ryzhikh¹,
D. A. Syrtsova¹, and N. A. Belov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences,
Leninskii Prospect, 29, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: alentiev@ips.ac.ru

The influence of the content of tetrafluoroethylene (TFE) groups on the gas transport properties of vinylidene fluoride (VDF) and tetrafluoroethylene copolymers has been studied. Experimental values of the permeability coefficients P and diffusion coefficients D for gases H_2 , He, N_2 , O_2 , CO_2 , as well as lower hydrocarbons CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6 were measured and their solubility coefficients S were calculated. The values of the solubility coefficients of CO_2 and C_2H_4 were found to deviate from the linear correlation of $\lg S$ on the Lennard-Jones potential. An explanation of this effect was proposed based on facilitated transport models. It was demonstrated that an increase in the content of TFE groups leads to a significant increase in the permeability coefficients of the penetrants studied mainly due to an increase in their diffusion coefficients. So, the permeability coefficient of helium and hydrogen increases approximately in 2.5 times, for carbon dioxide in 3 times, for argon, oxygen, methane and ethylene in 3.5 times, and for nitrogen and ethane in 4.4 times, respectively. These gas separation parameters in combination with good film-forming properties and commercial availability allows us to consider the studied VDF-TFE copolymers as promising materials for the fabrication of composite gas separation membranes.

Keywords: membrane gas separation, polyvinylidene fluoride, permeability, selectivity, diffusion, facilitated transport