

Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.

д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

4

**Транспорт в непористых
полимерных мембранах**

**Влияние температуры и
давления**

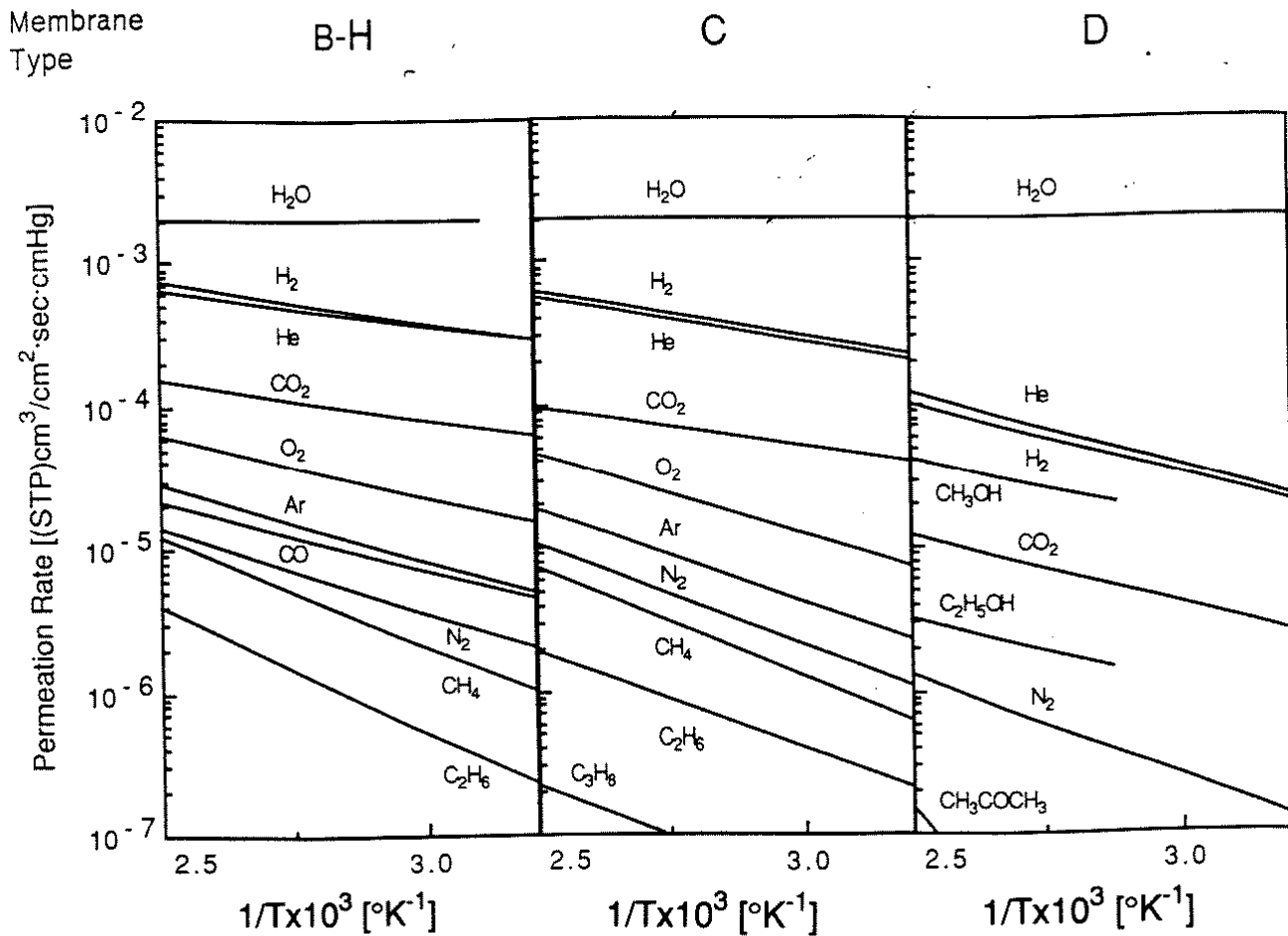
Эффекты температуры

$$P = D \cdot S$$

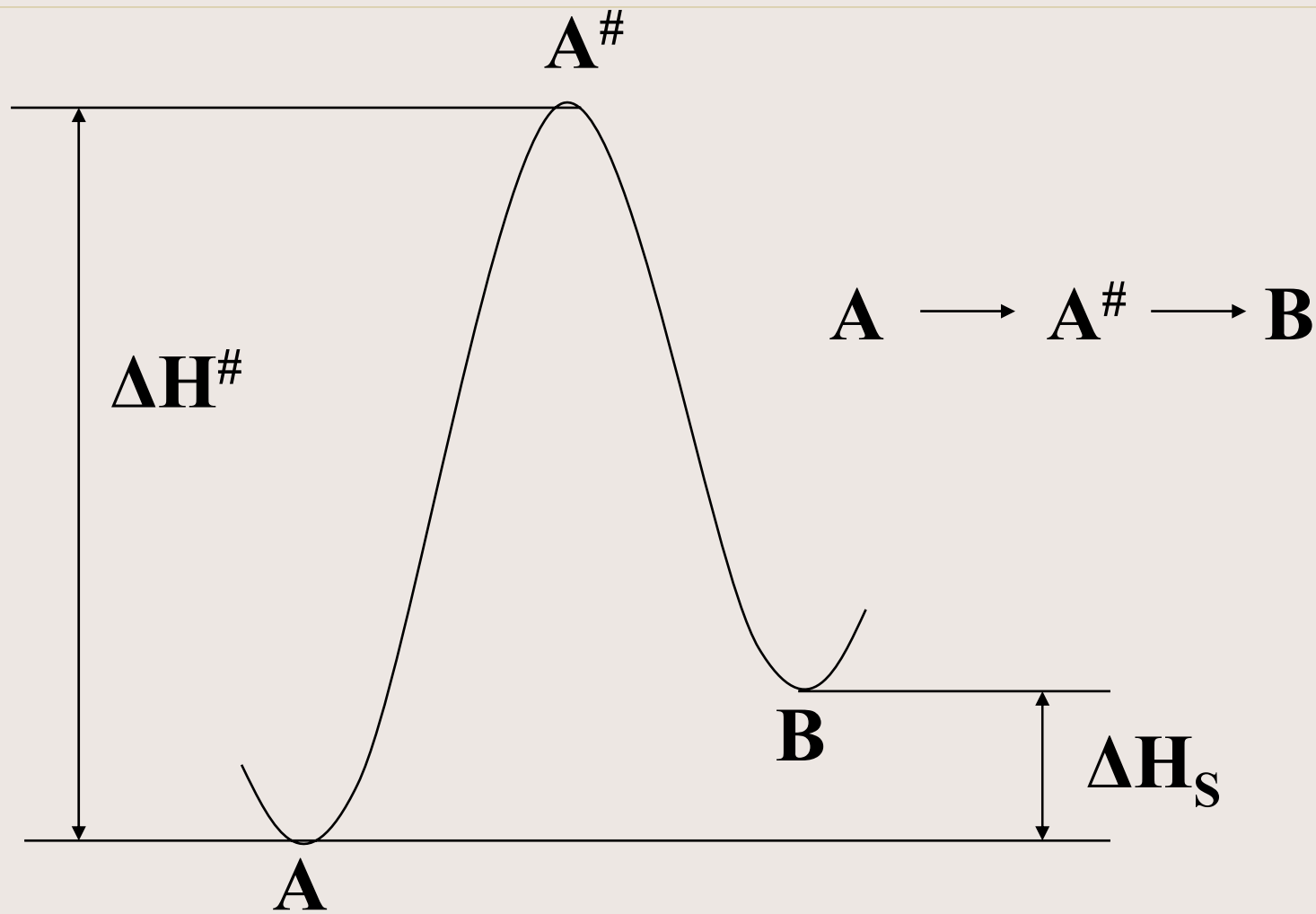
$$D = f(T)$$

$$S = f(T)$$

Влияние температуры: $D(T)$



Теория переходного состояния



Теория переходного состояния

- $D = \lambda^2(kT/h) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$
- λ диффузионный скачок
- ΔS^\ddagger энтропия активации
- ΔH^\ddagger энтальпия активации или энергия активации диффузии

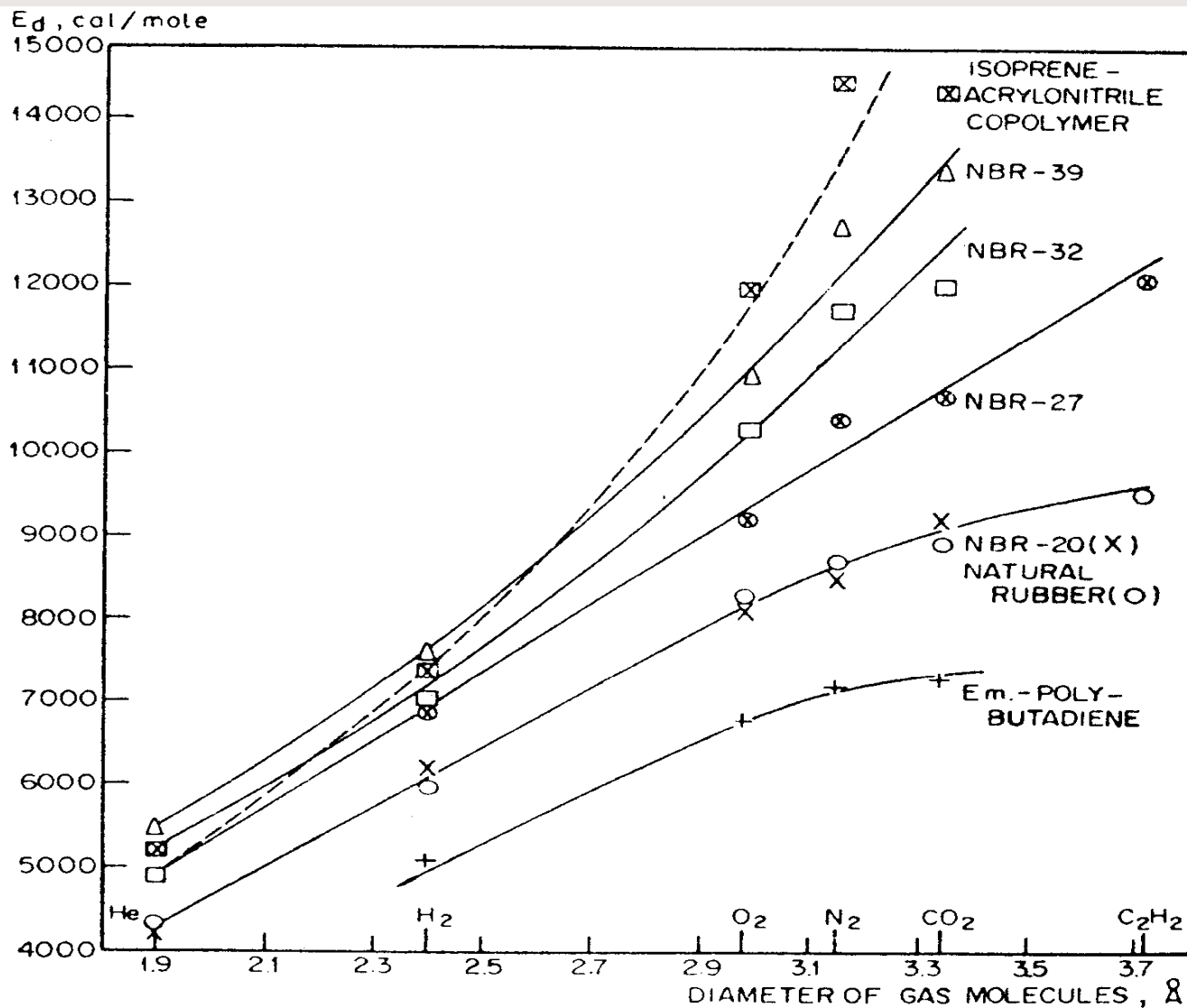
Обычно принимается $\Delta H^\ddagger = E_{\text{act}}$

$D = D_0 e^{-E/RT}$ Уравнение Аррениуса

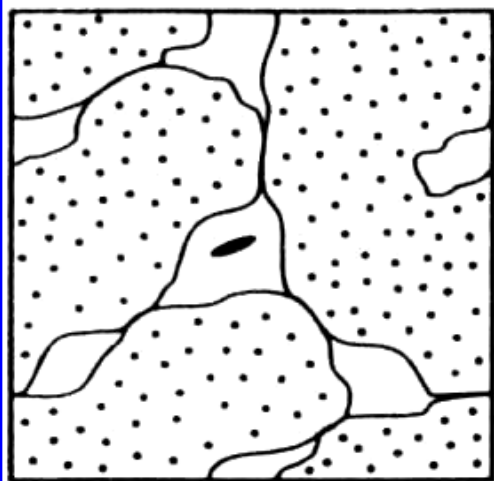
$E > 0!!!$ Для газов в полимерах

$15 > E > 1-2$ ккал/моль

Влияние размера диффузанта на E



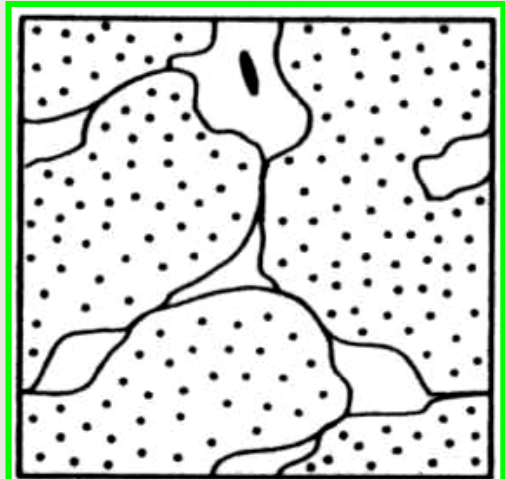
Диффузионный скачок



Macrostate i



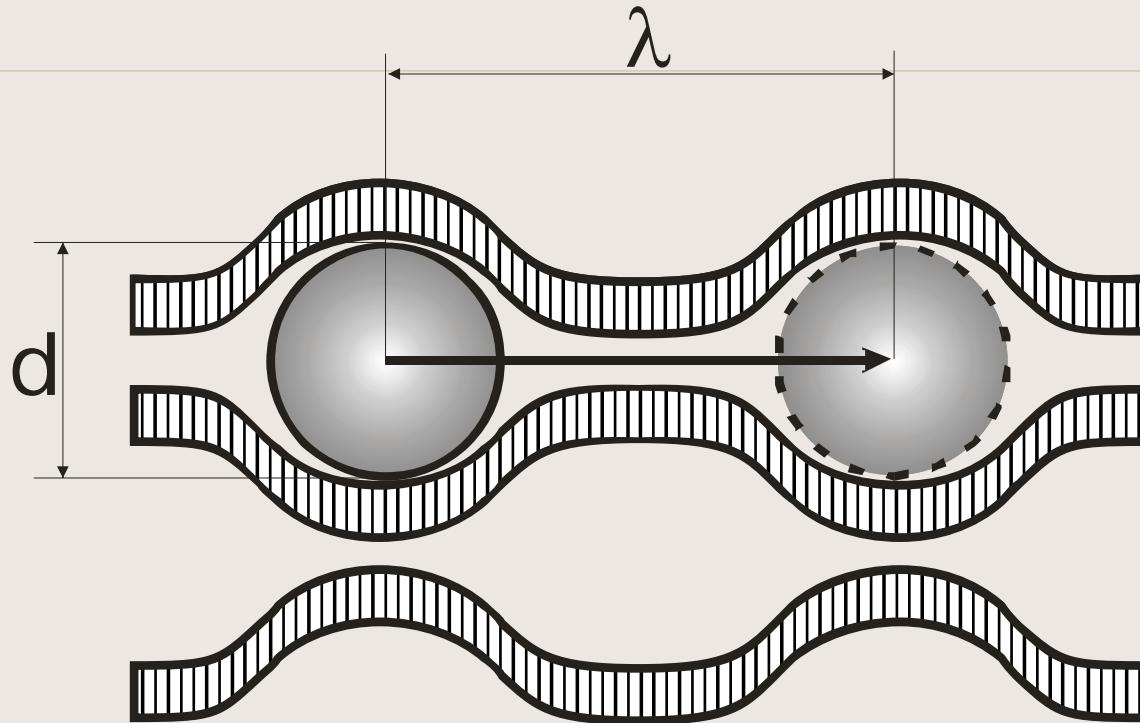
Transition State



Macrostate j

D.N. Theodorou, in: "Diffusion in Polymers", 1996

Уравнение Мирса



P. Meares, 1954

$$E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot \lambda \cdot CED$$

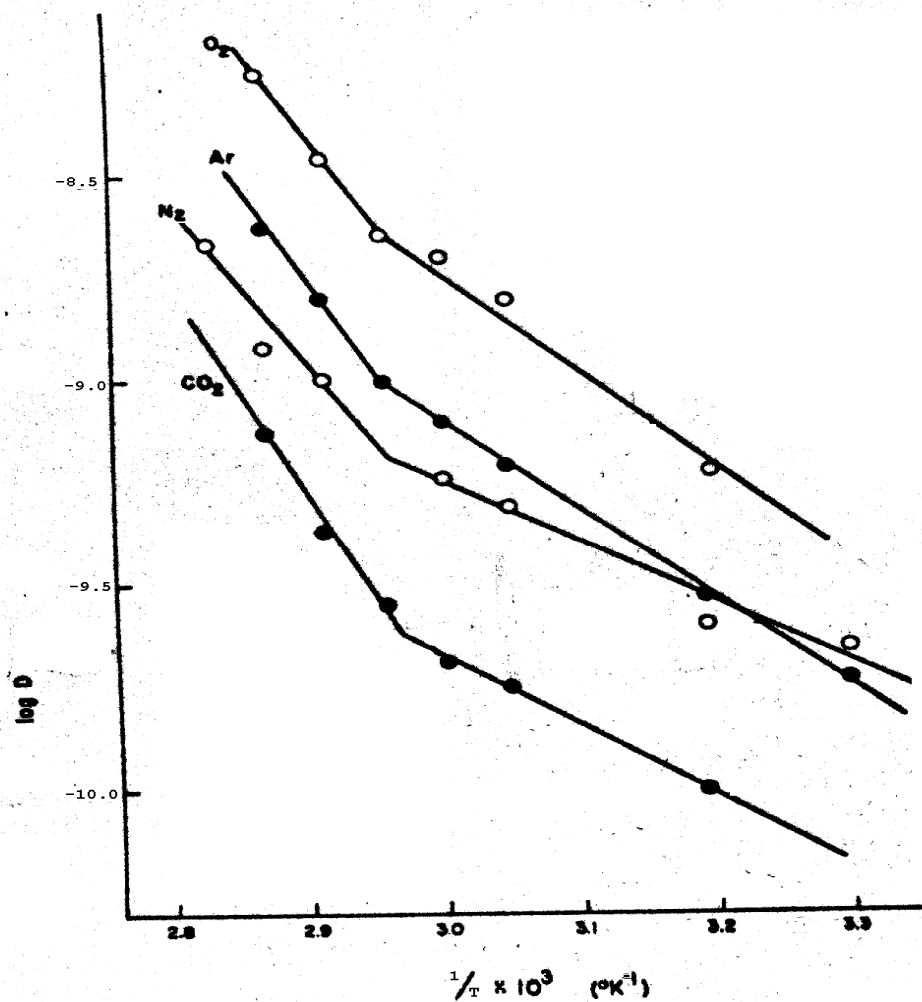
λ – подгоночный параметр

$CED = E_{coh} / v_{sp}$ – ПЛОТНОСТЬ
ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ,

d – кинетический диаметр,

λ – длина диффузионного
скачка

Энергии активации диффузии выше и ниже T_g



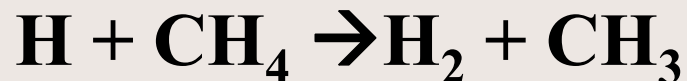
Кинетический компенсационный эффект

Для всех кинетических констант

$$K = A e^{-E/RT}$$

A и E взаимосвязаны для однотипных процессов (компенсационный эффект).

Например:



Большим энергетическим барьерам E отвечают большие энтропийные эффекты (большие A и $\Delta S \neq$)

Компенсационный эффект для диффузии

То же справедливо для диффузии в полимерах

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$

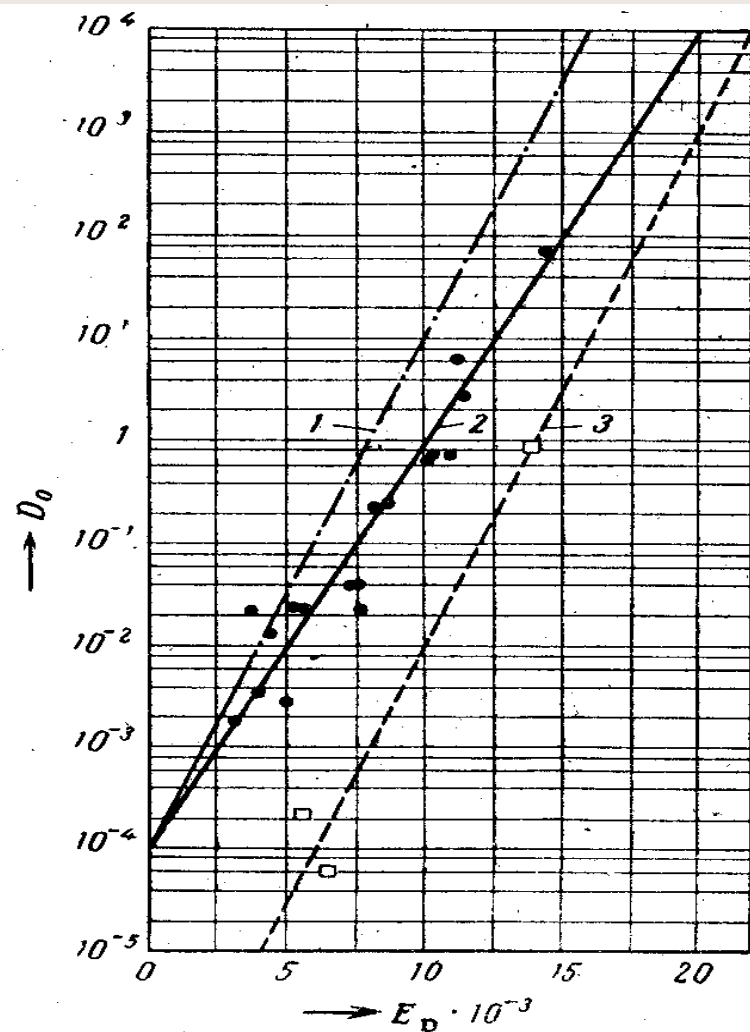
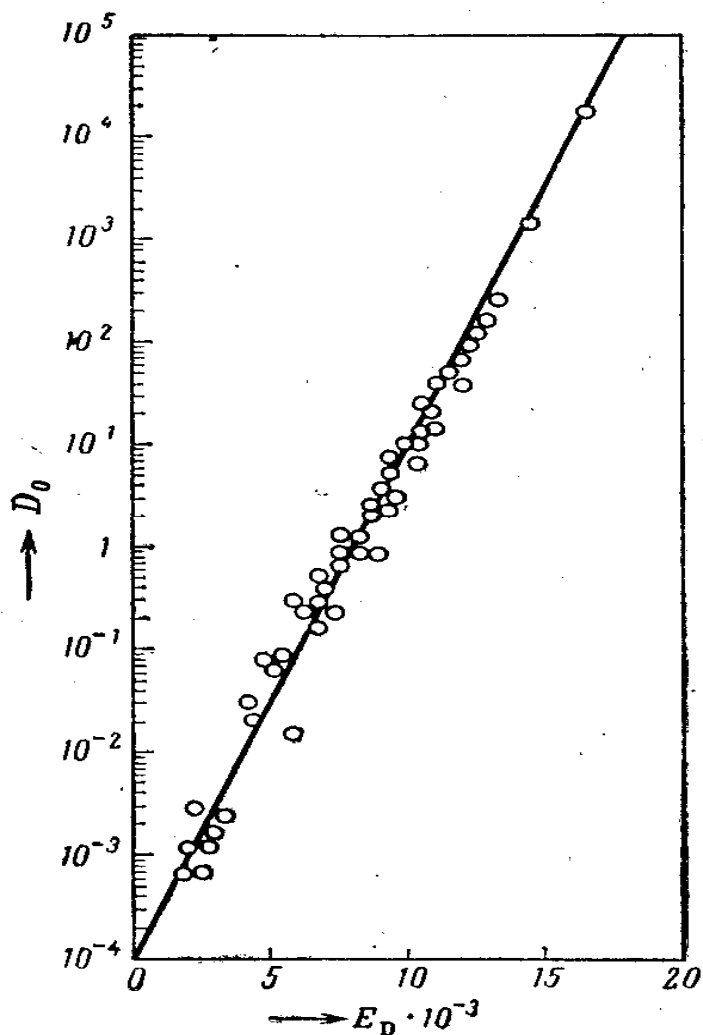
для систем “один газ-разные полимеры” и “один полимер –разные газы”.

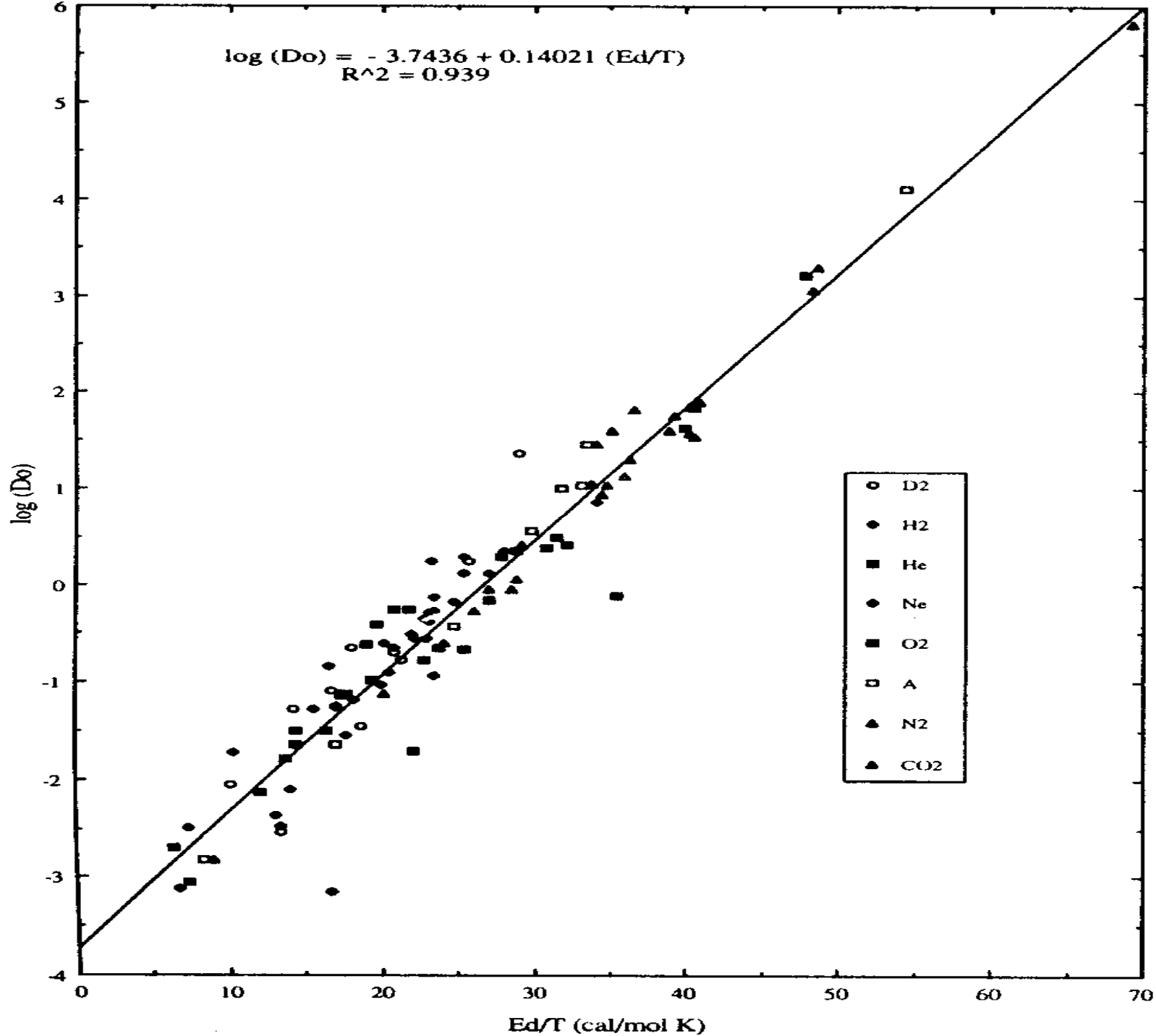
Аналогичные корреляции и для P:

$$\ln D_0 = a + bE_D \quad (*)$$

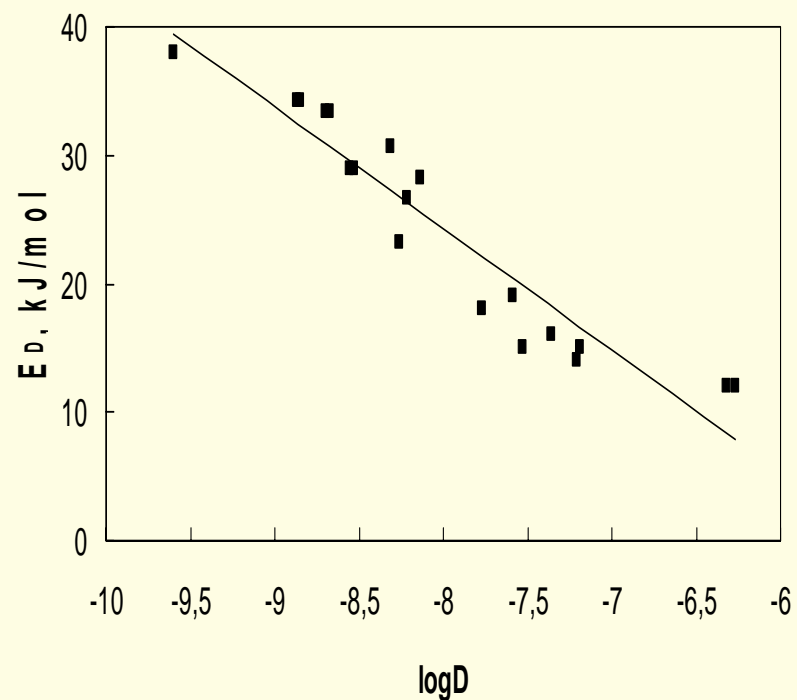
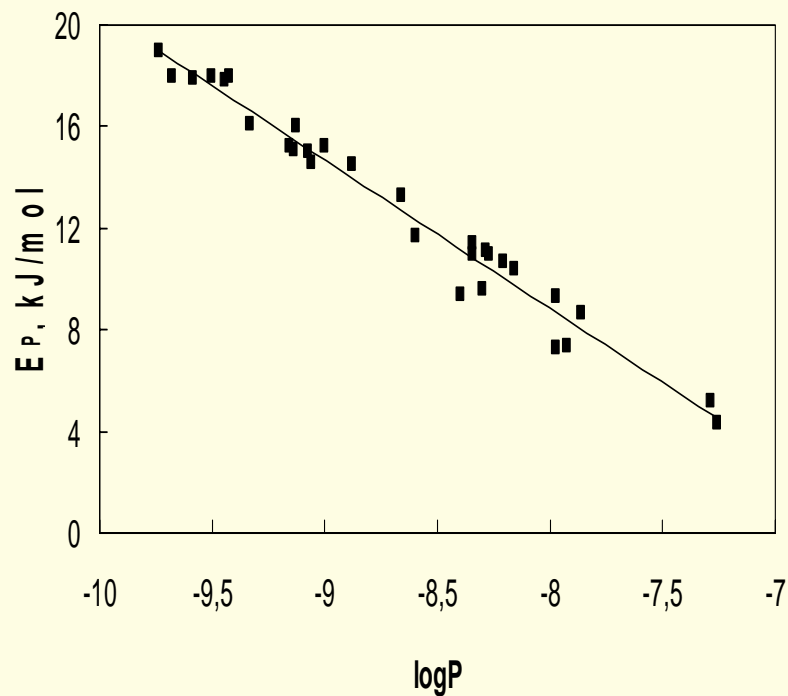
$$\ln P_0 = a_1 + b_1E_P \quad (**)$$

Примеры компенсационного эффекта (ван Кревелен)

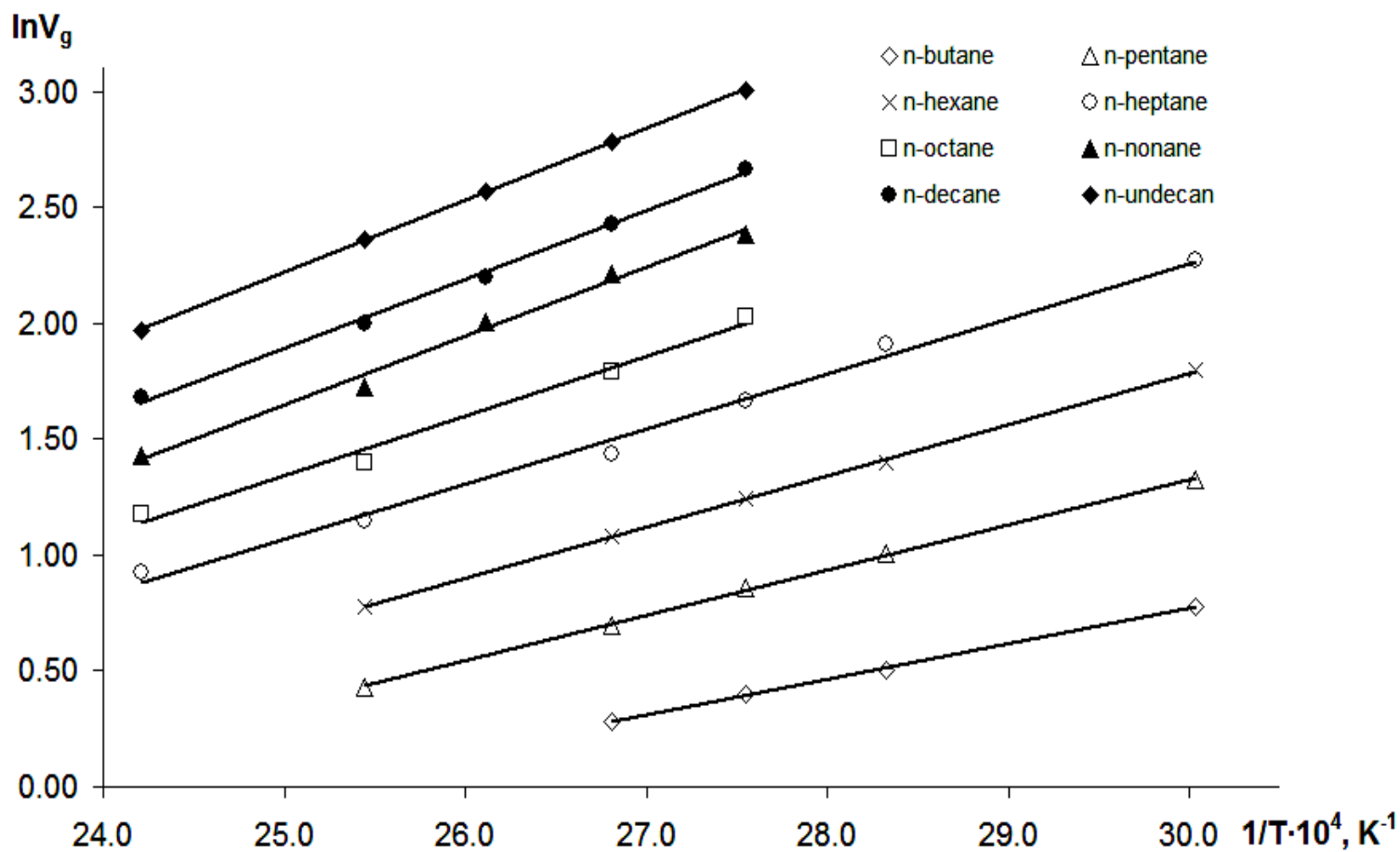




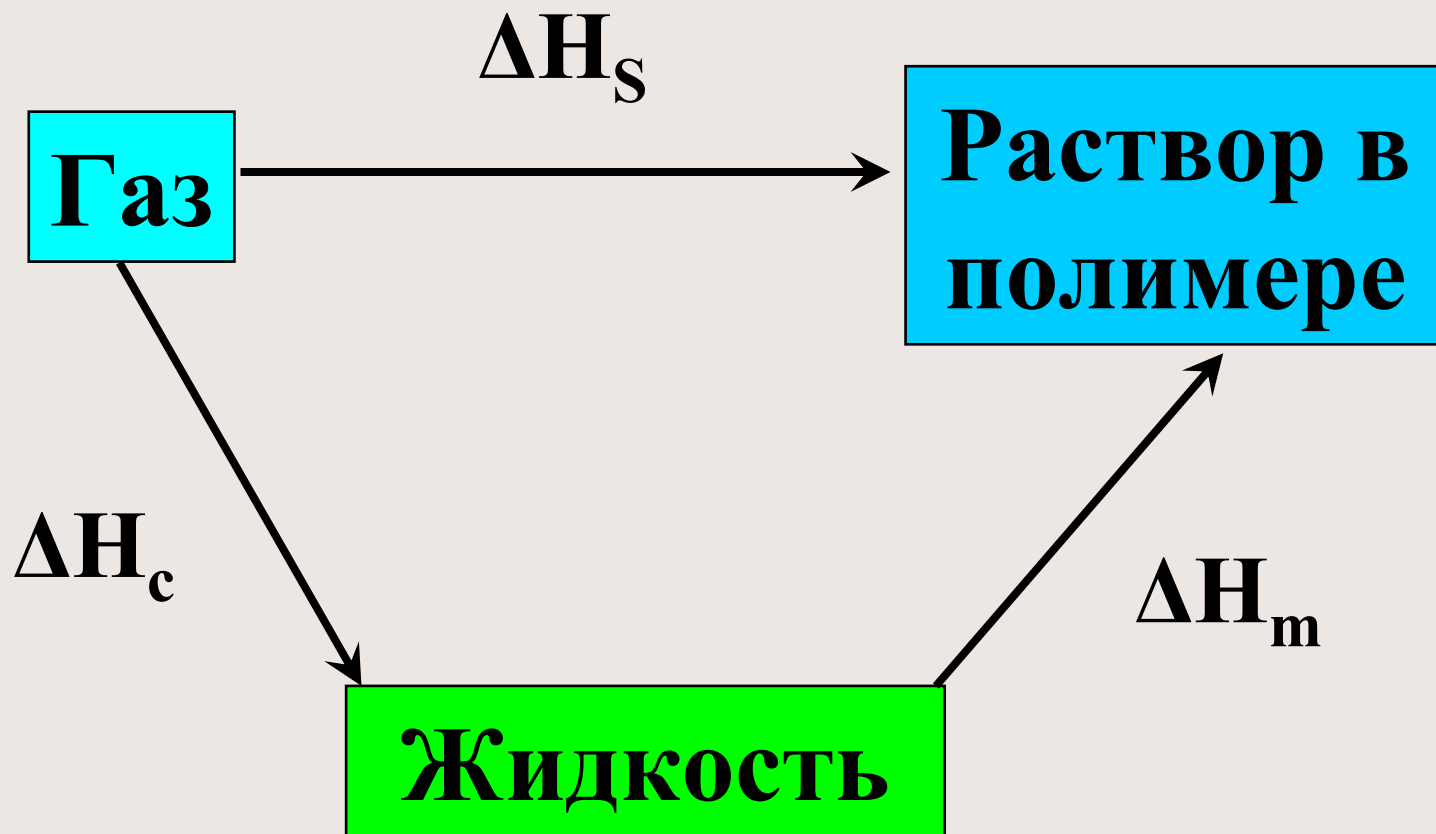
Комбинируя уравнение Аррениуса и (*): $E_D = a_D \ln D + b_D$ (А.Алентьев)



Влияние температуры: $S(T)$



Термодинамика растворения газа в полимере



Влияние температуры: $S(T)$

$$S = S_0 e^{-\Delta H_s/RT}$$

$$\Delta H_s < 0$$

всегда (за исключением легких газов: He, H₂)

$$\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m$$

ΔH_c энтальпия конденсации

ΔH_m парциальная мольная энтальпия
смешения

$$\Delta H_c \equiv -\Delta H_{ev}$$

Влияние температуры : $S(T)$

$$\Delta H_c < 0 \text{ (всегда)}$$

$$\Delta H_c = -2.1 \cdot 10^{-5} T_c^2 - 1.41$$

(Сталл и др. Химическая термодинамика)

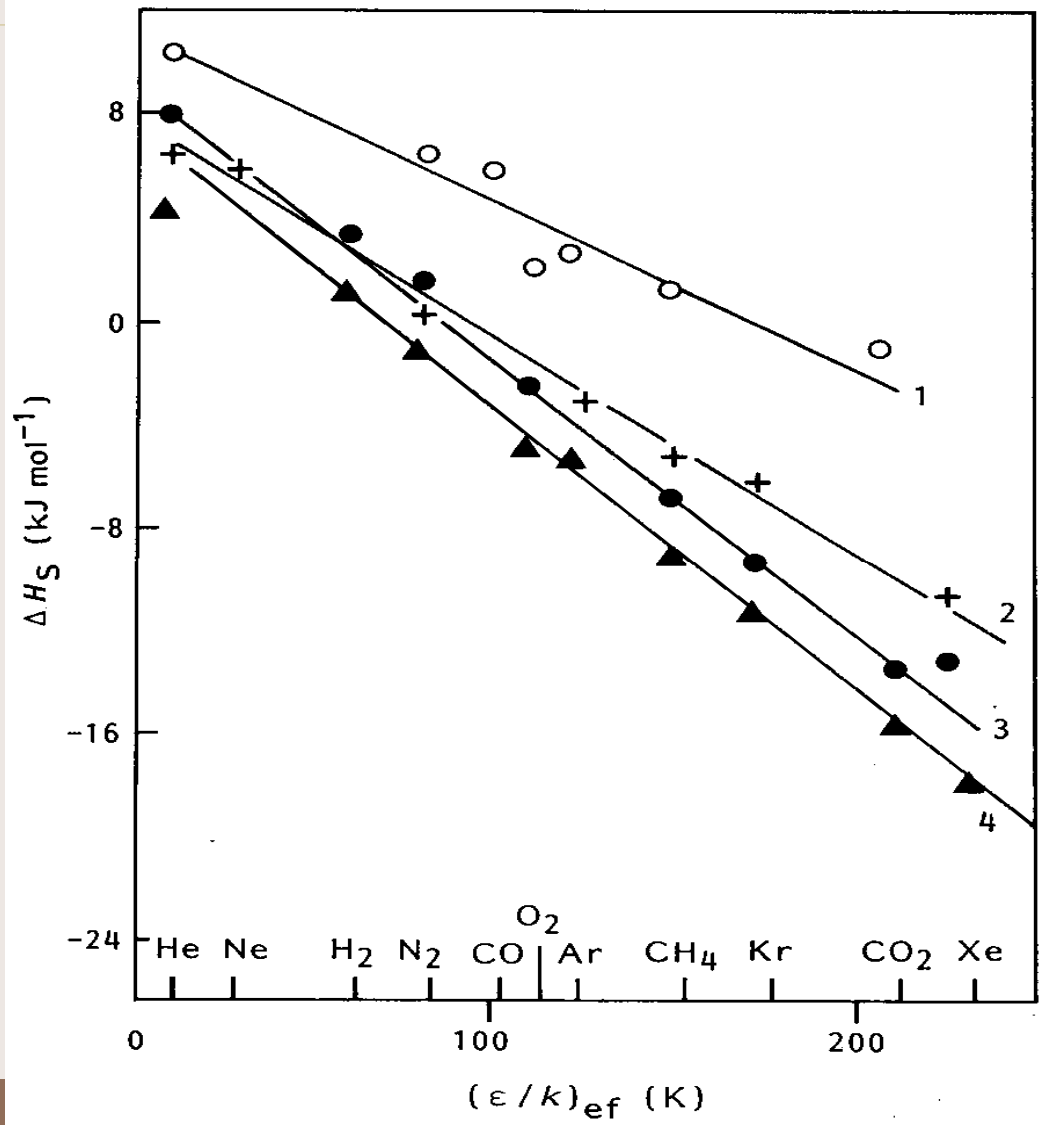
Парциальная мольная энтальпия сорбции ΔH_m :

В каучуках: $\Delta H_m \approx 0$ or >0 (0-1 kcal/mol)

В стеклообразных полимерах: $\Delta H_m < 0$

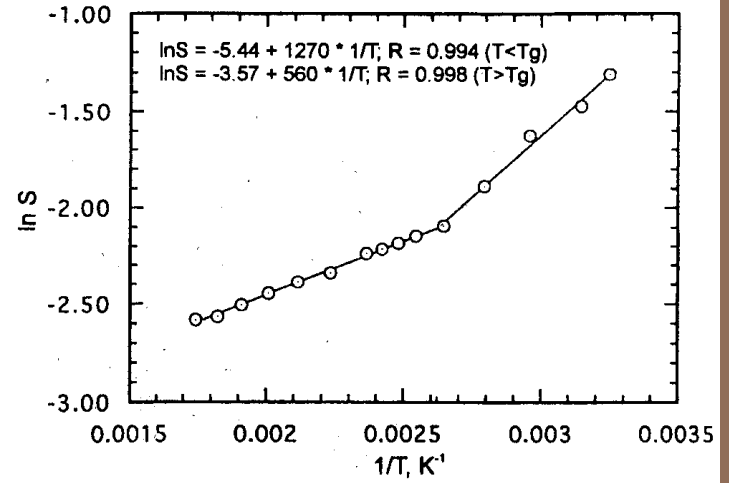
Однако, $|\Delta H_c| > |\Delta H_m|$, так что $\Delta H_s < 0$

Экспериментальные наблюдения

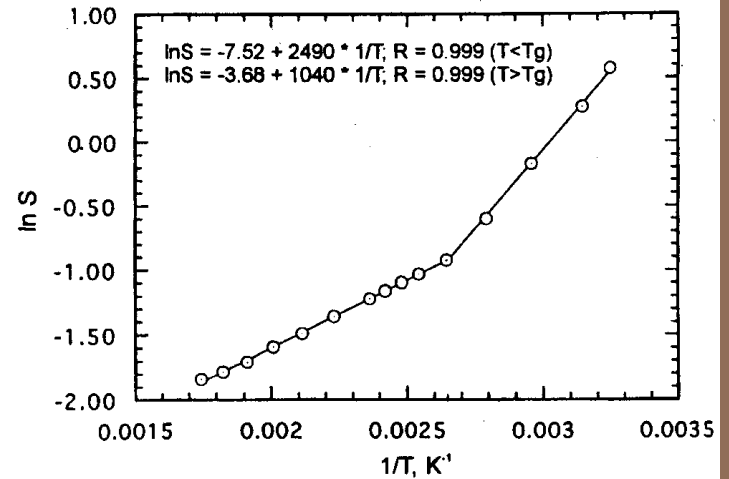


Растворимость выше и ниже T_g

Ниже T_g сорбция
более экзотермична

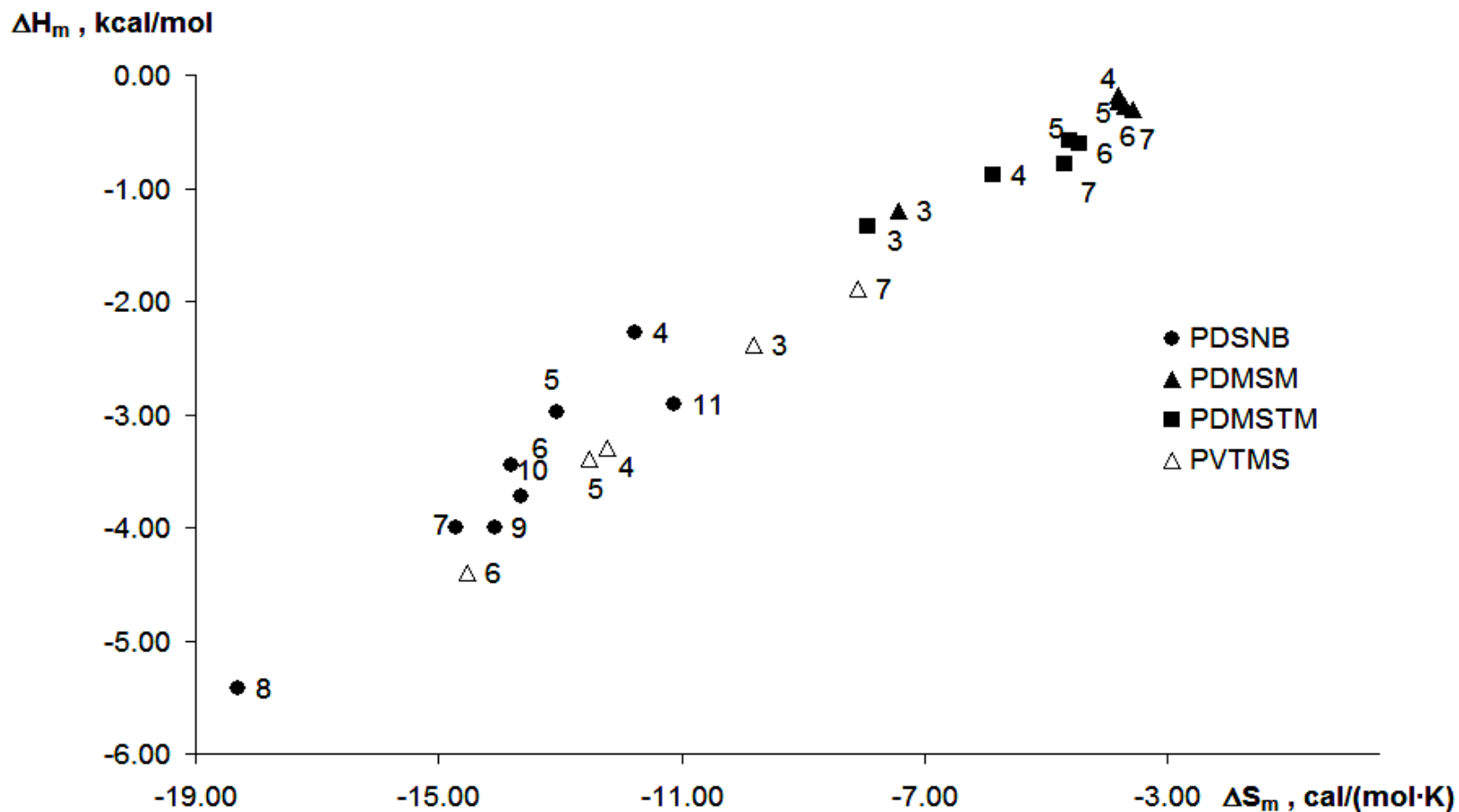


(a)



(b)

Термодинамический компенсационный эффект



$$P = DS$$

$$P = D_0 S_0 e^{-E_D/RT} e^{-\Delta H_s/RT}$$

$$P = P_0 e^{-E_P/RT}$$

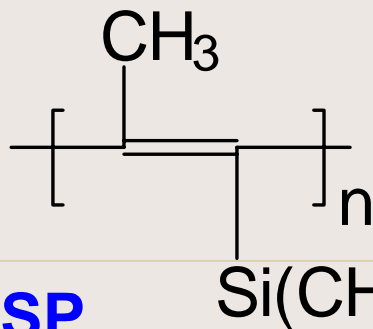
$$E_P = E_D + \Delta H_s$$

Возможны обе ситуации:

$E_P > 0$, при $E_D > (-\Delta H_s)$ [обычно для легких газов]

$E_P < 0$, при $E_D < (-\Delta H_s)$ [обычно для больших молекул – проницаемость паров]

Однако, есть интересные исключения!



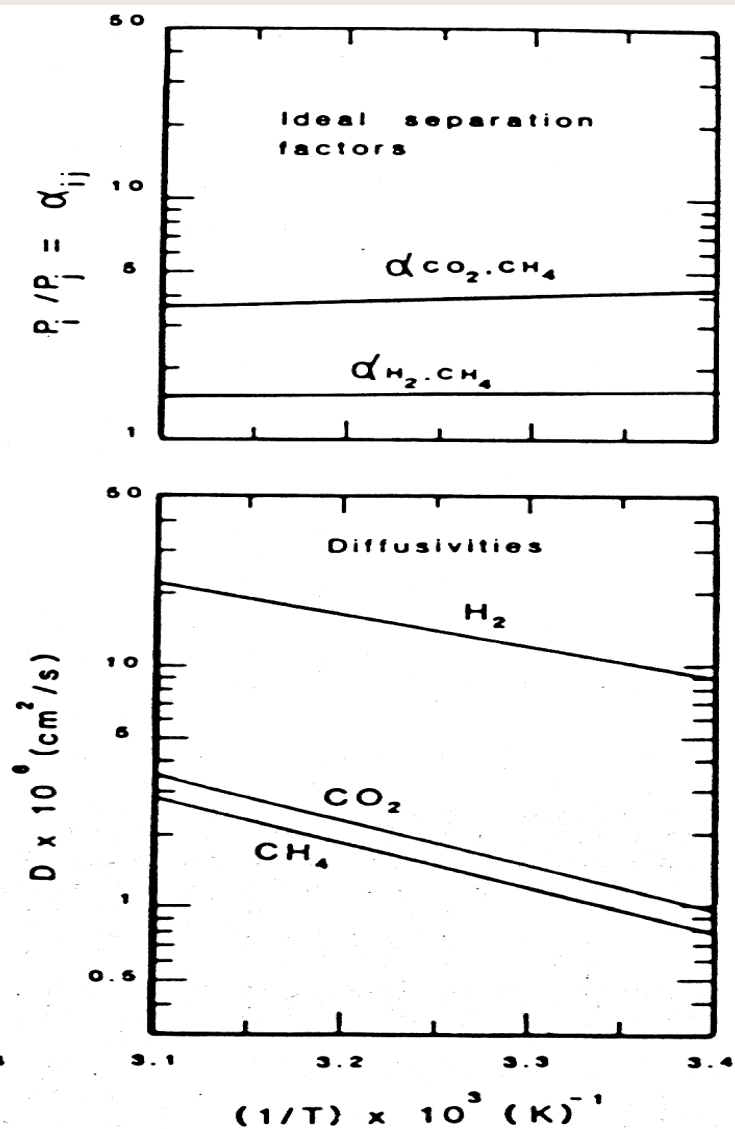
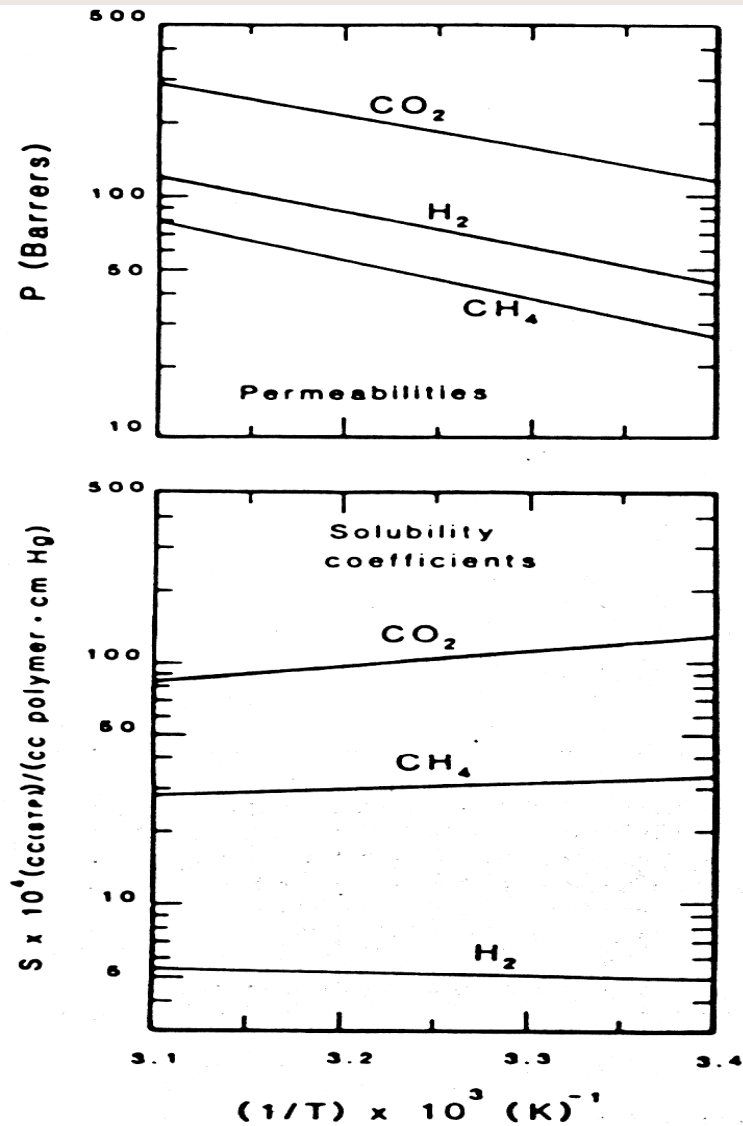
PTMSP

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

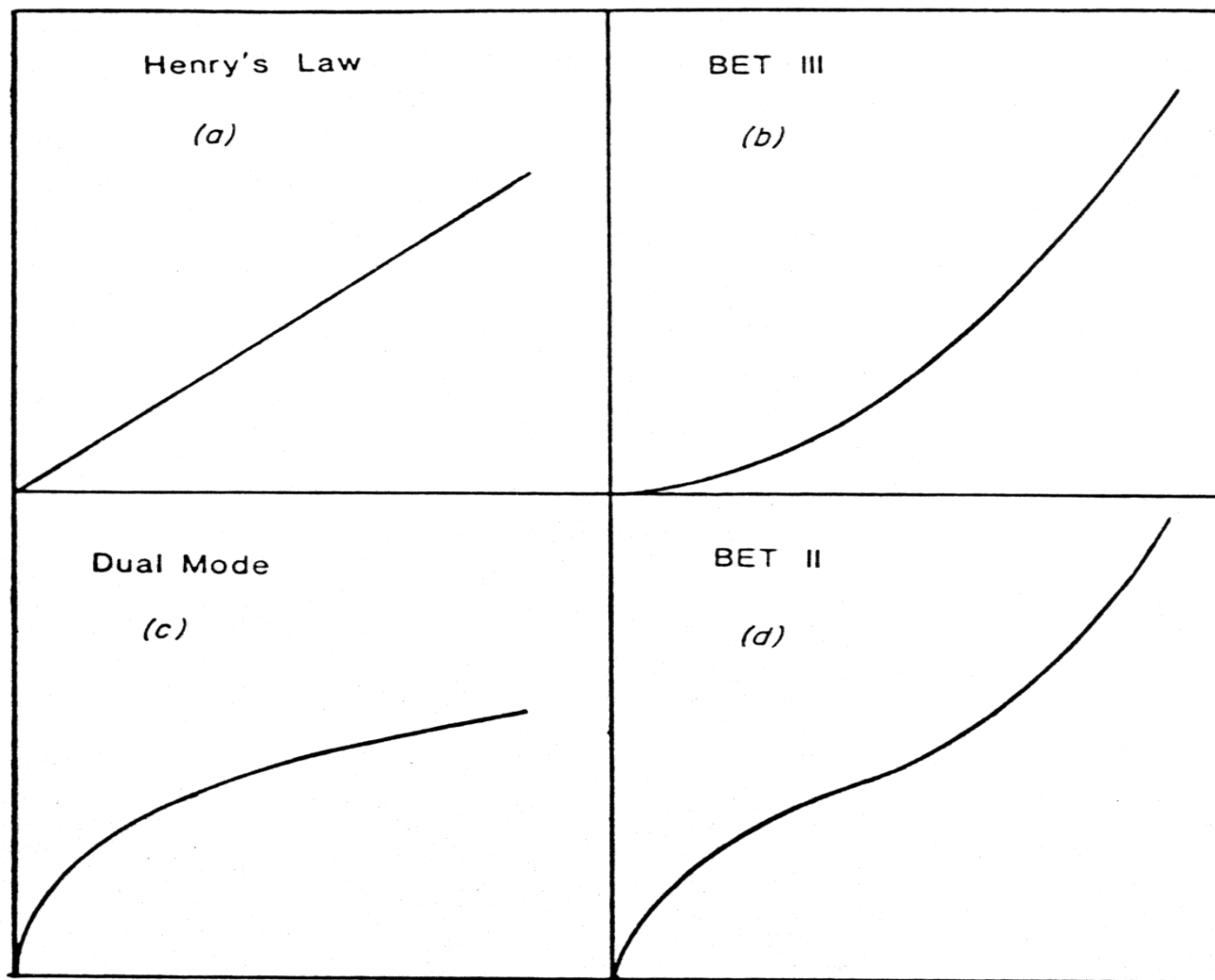
**Энергии активации
проницаемости E_p и
диффузии E_D
(Masuda, Старанникова)**

Полимер	O_2	N_2	CH_4	CO_2
	E_p			
PTMSP	-6.4	-4.9	-6.5	-10.8
PVTMS	3.0	3.8	3.1	-
E_D				
PTMSP	4.9	6.1	7.5	6.5
PVTMS	4.3	4.4	5.7	-

Температурные эффекты: выводы



Влияние давления: изотермы сорбции



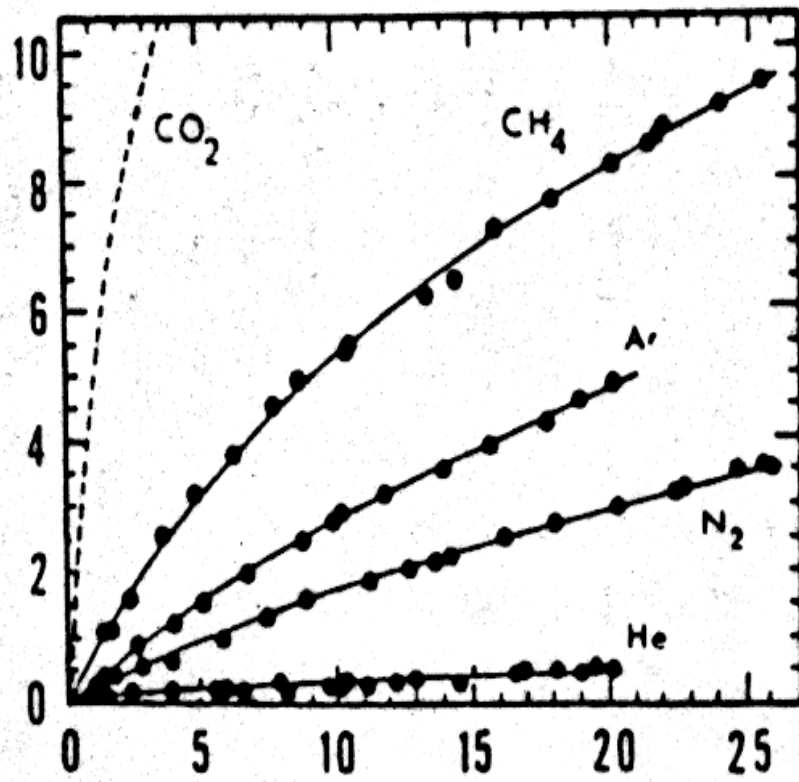
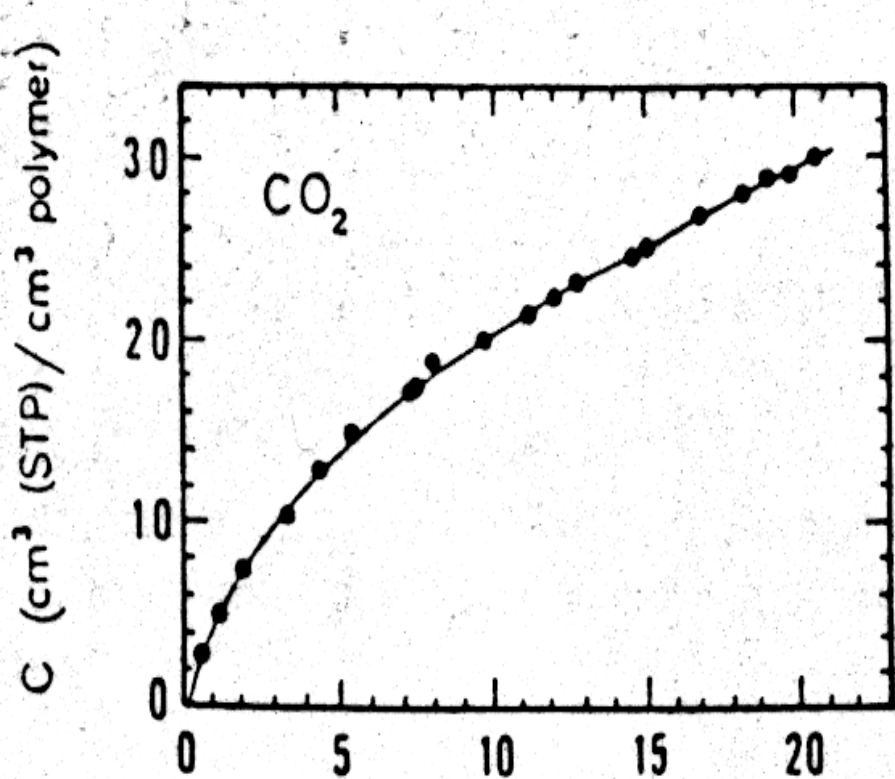
Типы
изотерм:

- (a) Генри
- (b) Флори-Хаггинс (ФХ)
- или
- кластеры
- (c) Двойная сорбция (ДС)
- (d) ДС+ФХ

P, partial pressure of penetrant, atm

Изотермы сорбции в стеклообразных полимерах

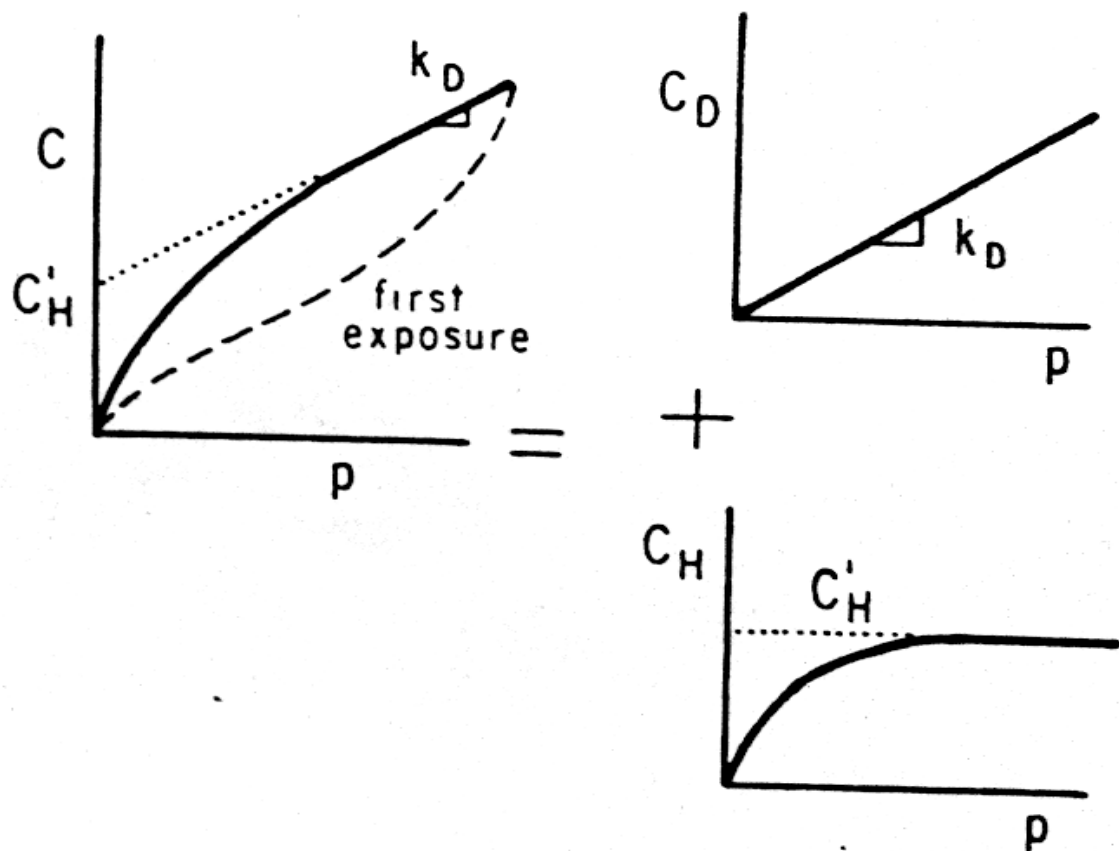
Polycarbonate



p (atm)

Модель двойной сорбции (МДС)

Dual-Mode Sorption



$$C = C_D + C_H$$

$$C = k_D p + C_H' b p / (1 + b p)$$

k_D – константа Генри

b – константа

средства

C_H' – Лэнгмюровская сорбционная емкость

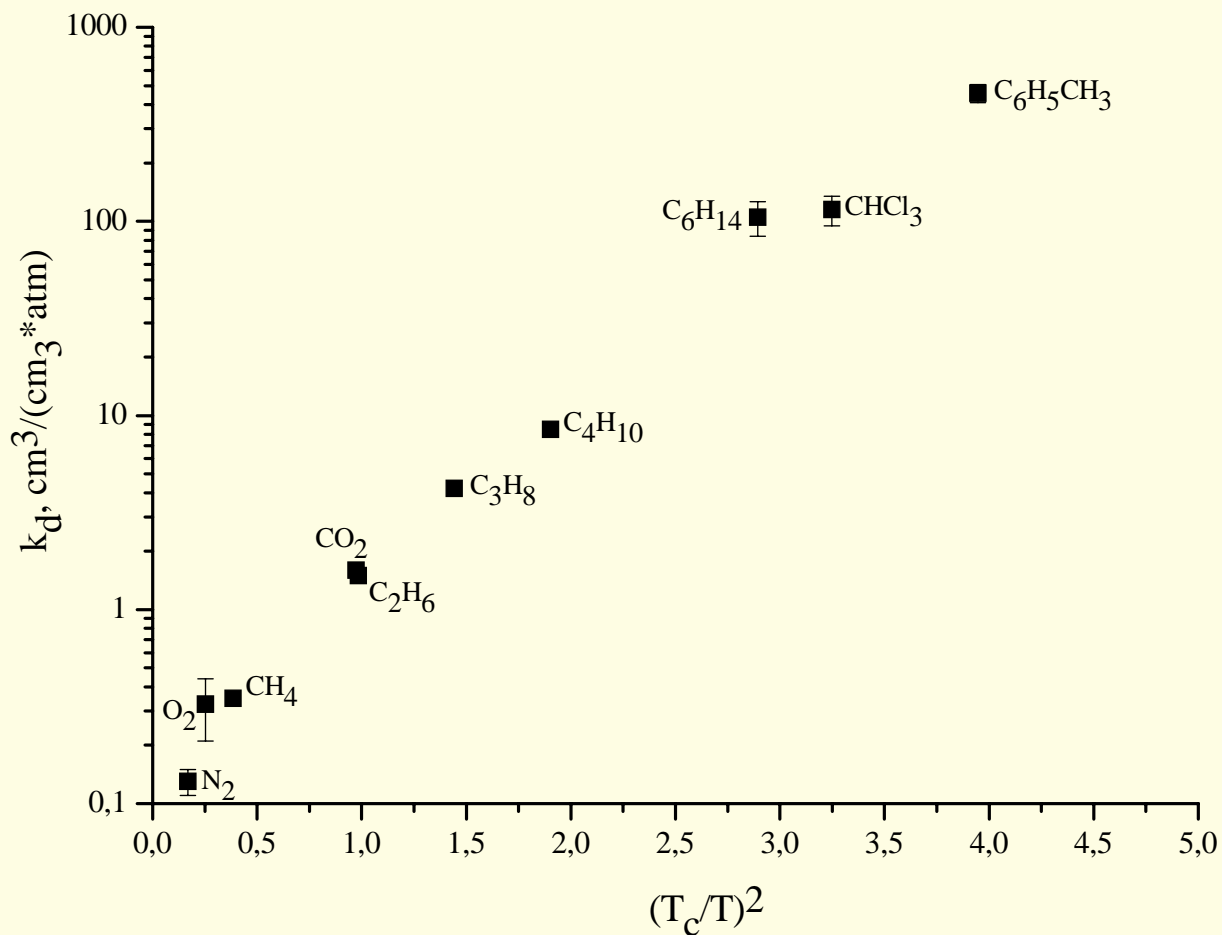
При $p \rightarrow 0$:

$$S = k_D + C_H' b$$

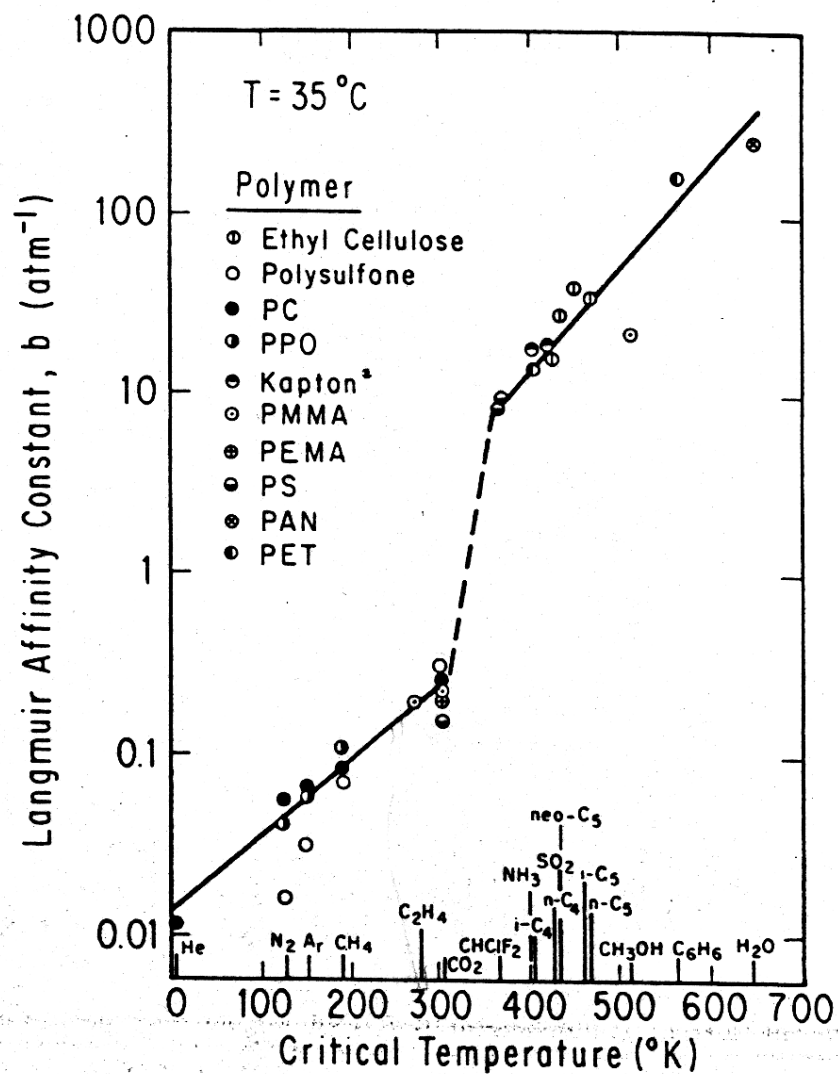
Физический смысл и размерность параметров МДС

- $k_D = (C_D/p)_{\text{Генри}}$ - коэффициент растворимости
- $[k_D]$ $\text{см}^3(\text{СТР})/\text{см}^3 \text{ атм}$
- Для C_H роль коэффициента растворимости:
- $S_H = (C_H' b/p)$ при $p \rightarrow 0$
- $[b]$ атм^{-1}
 $[C_H']$ $\text{см}^3(\text{СТР})/\text{см}^3$

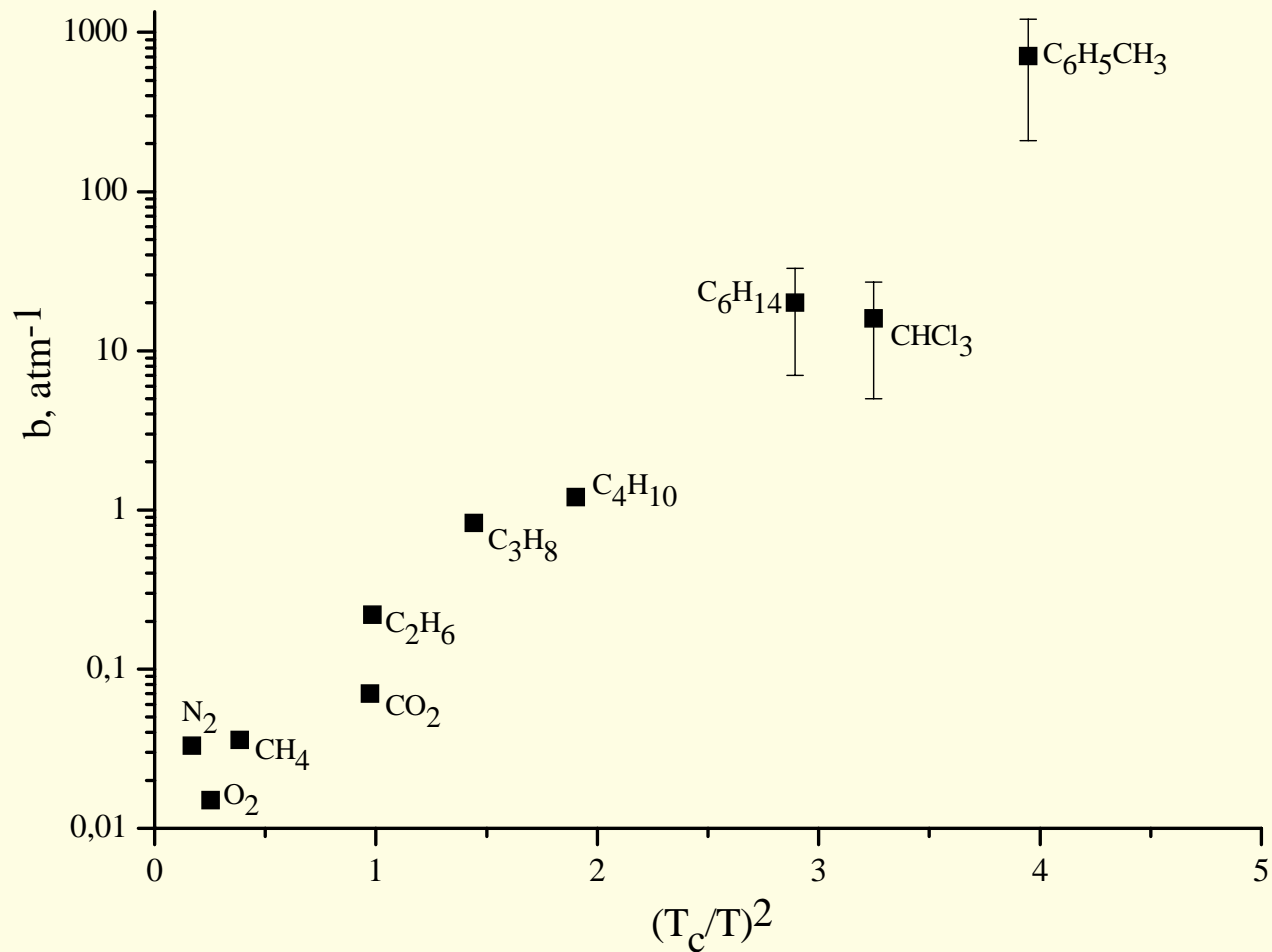
Корреляция для k_D



Корреляция для b



Параметр b коррелирует с T_c



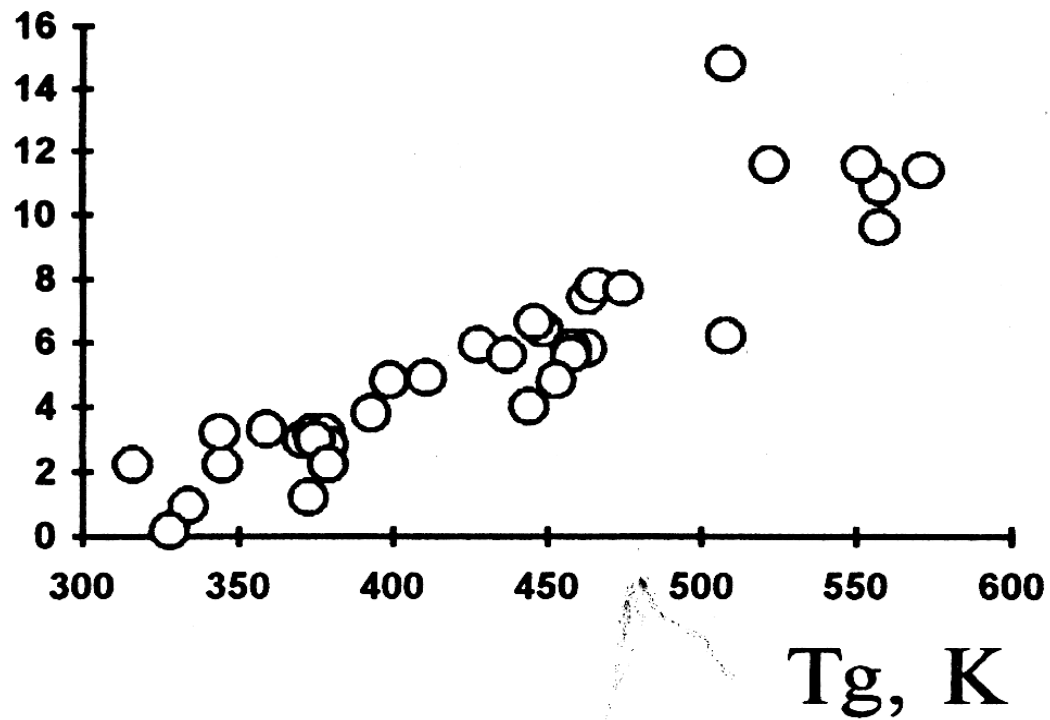
Эффективный коэффициент растворимости

- При $p \rightarrow 0$
- $S = k_D + C_H' b$
- В стеклах
- $C_H' b \gg k_D$

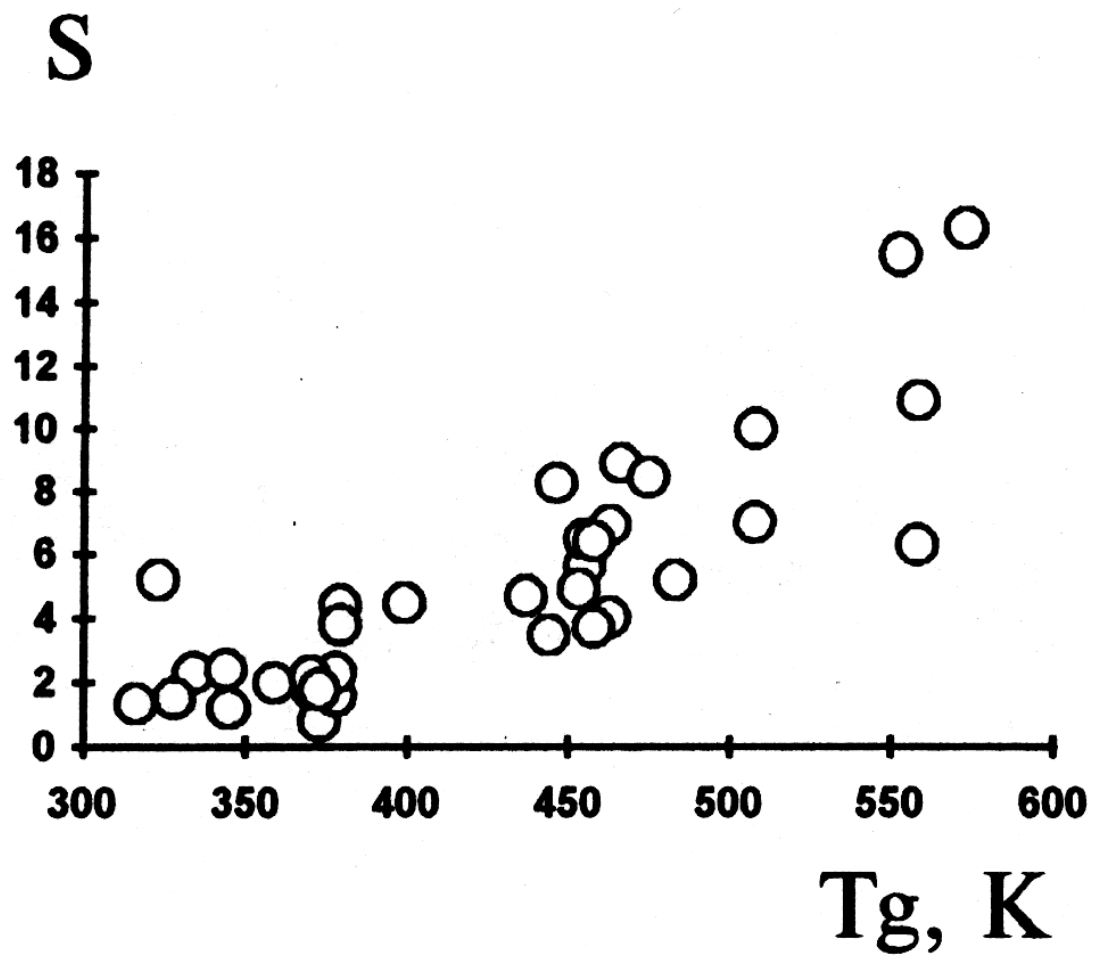
Выполнение неравенства

$$C_H' b \gg k_D$$

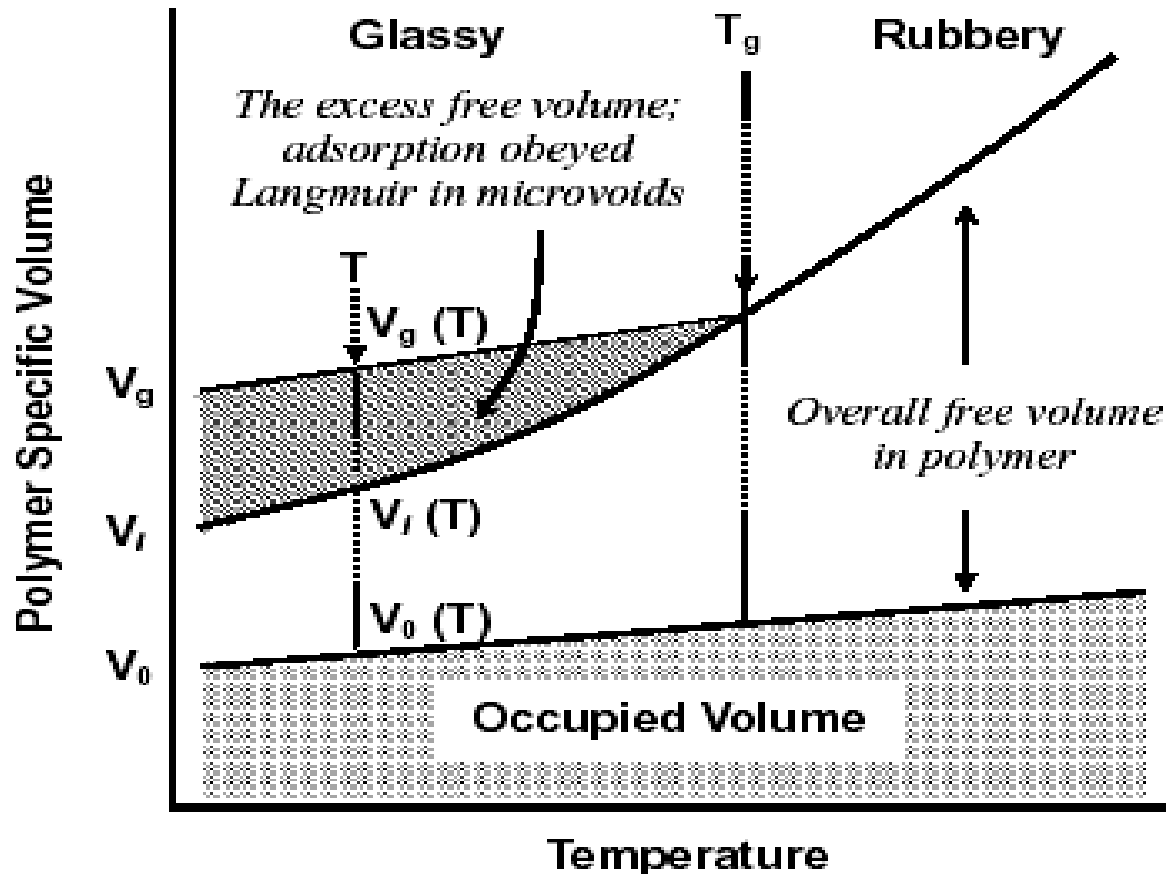
$C_H' b / k_D$



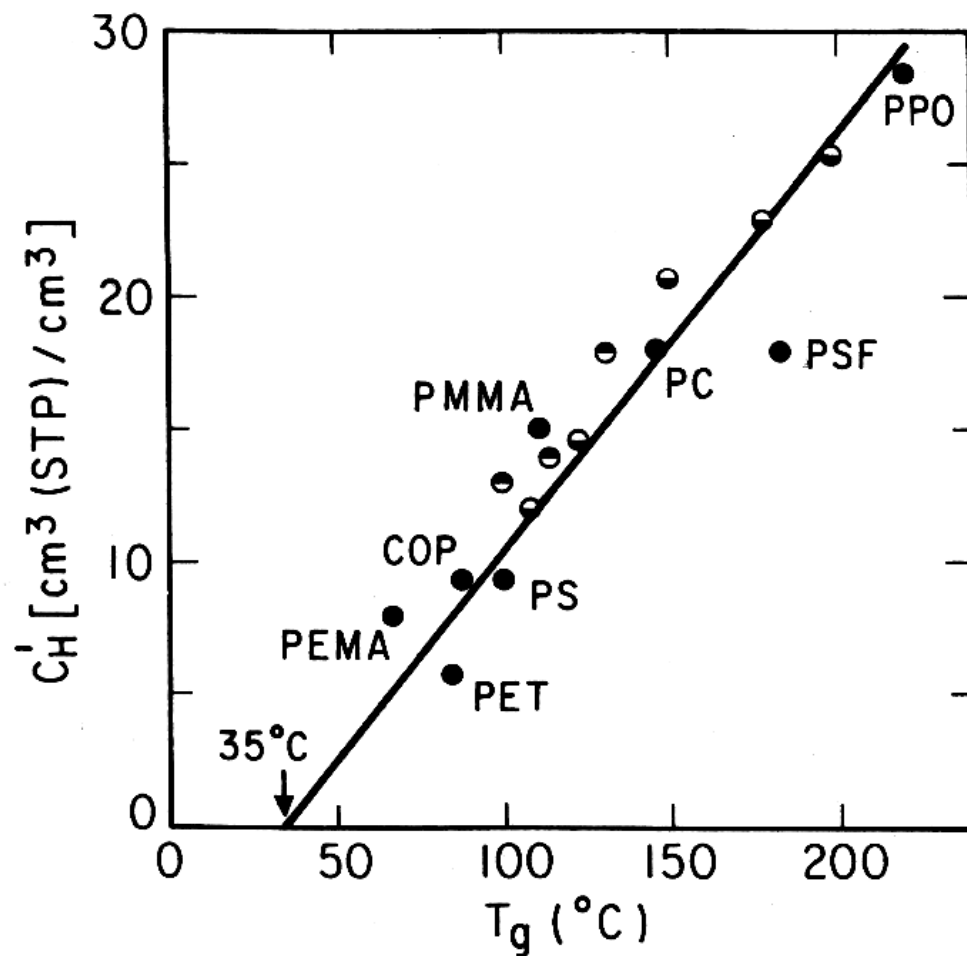
СВЯЗЬ S И T_g



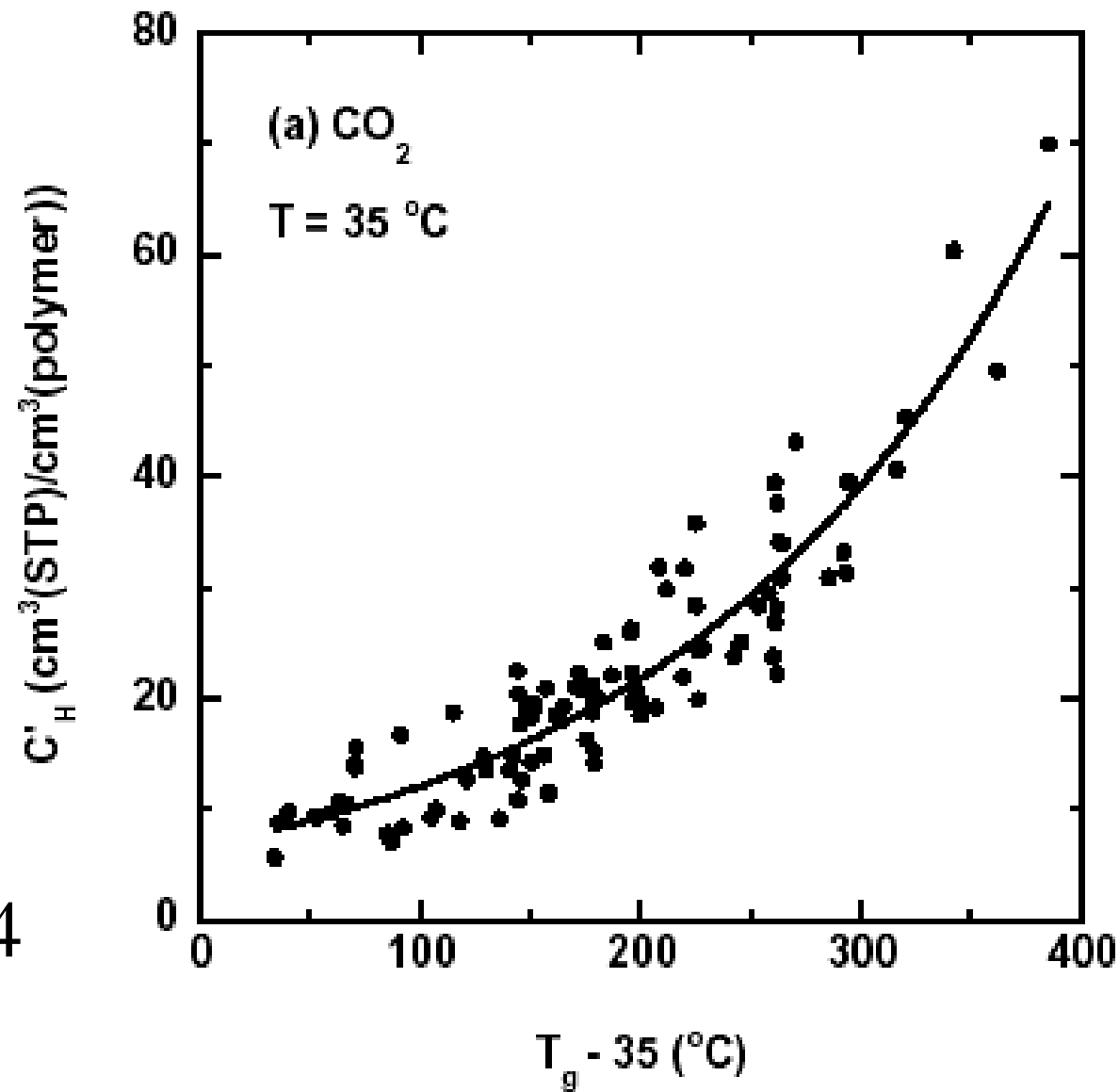
Неравновесный свободный объем в стеклообразных полимерах



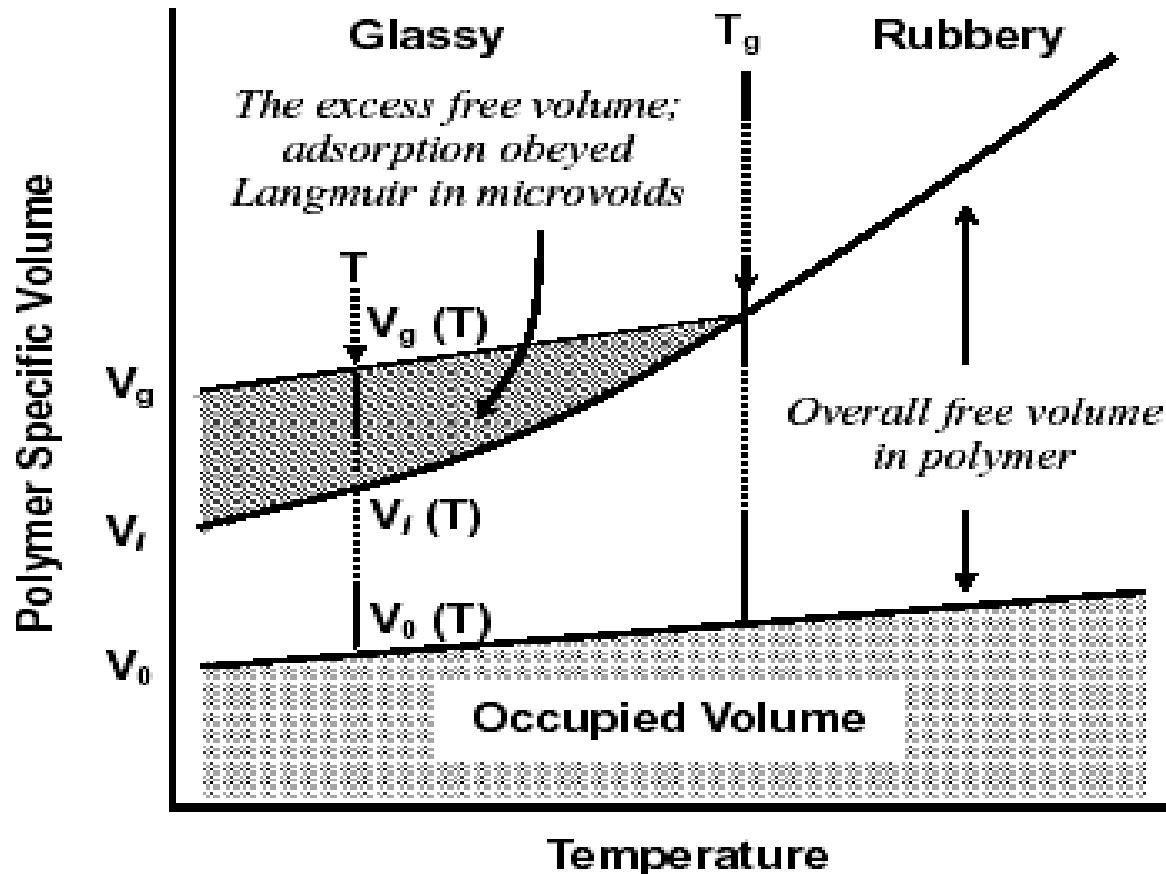
Связь C_H' и T_g



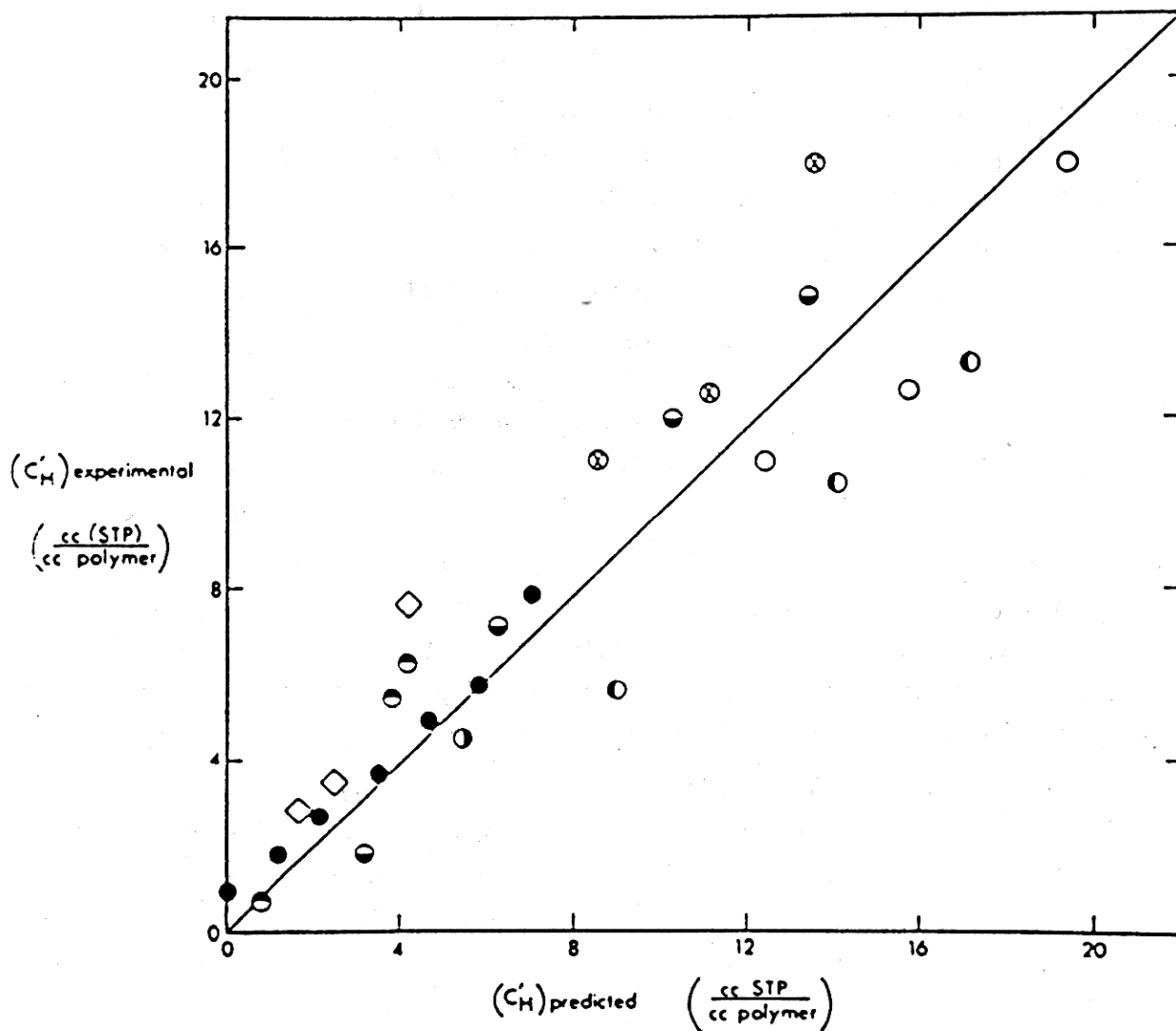
Nagai, 2004



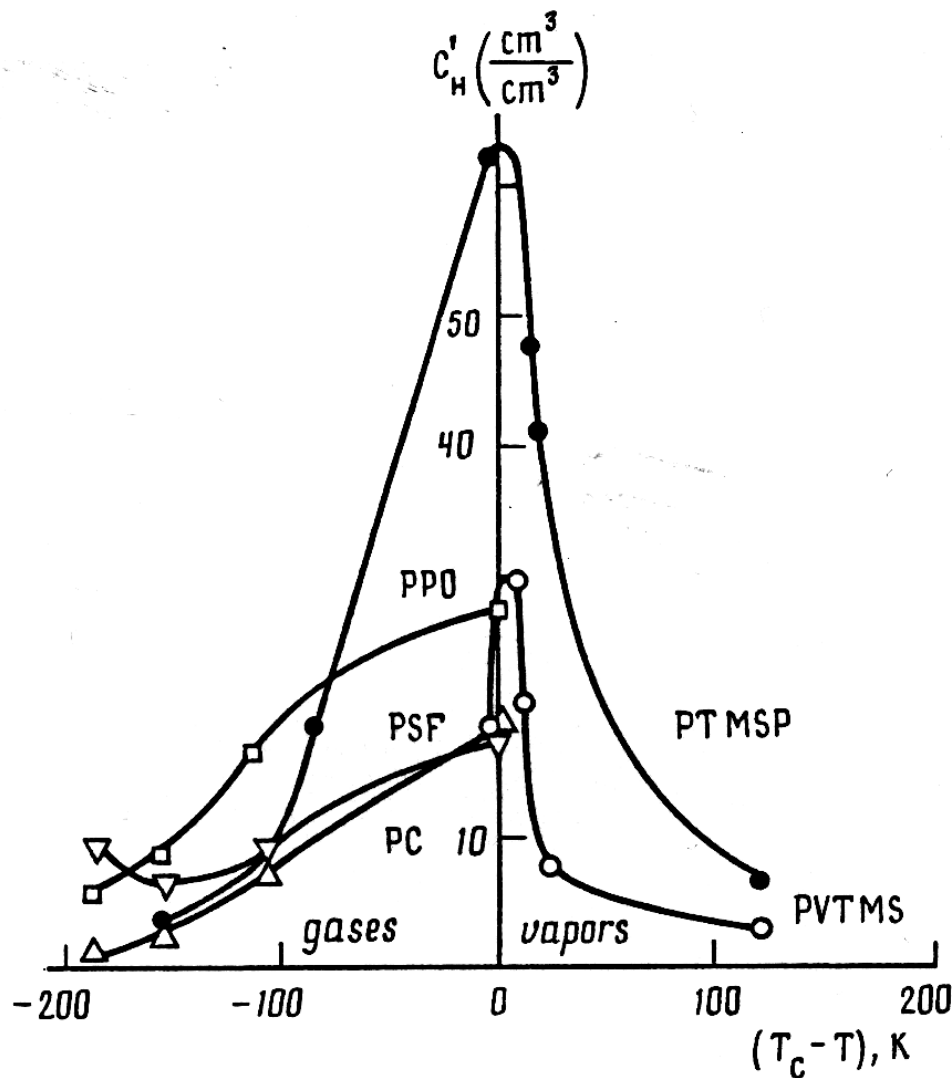
Неравновесный свободный объем в стеклообразных полимерах



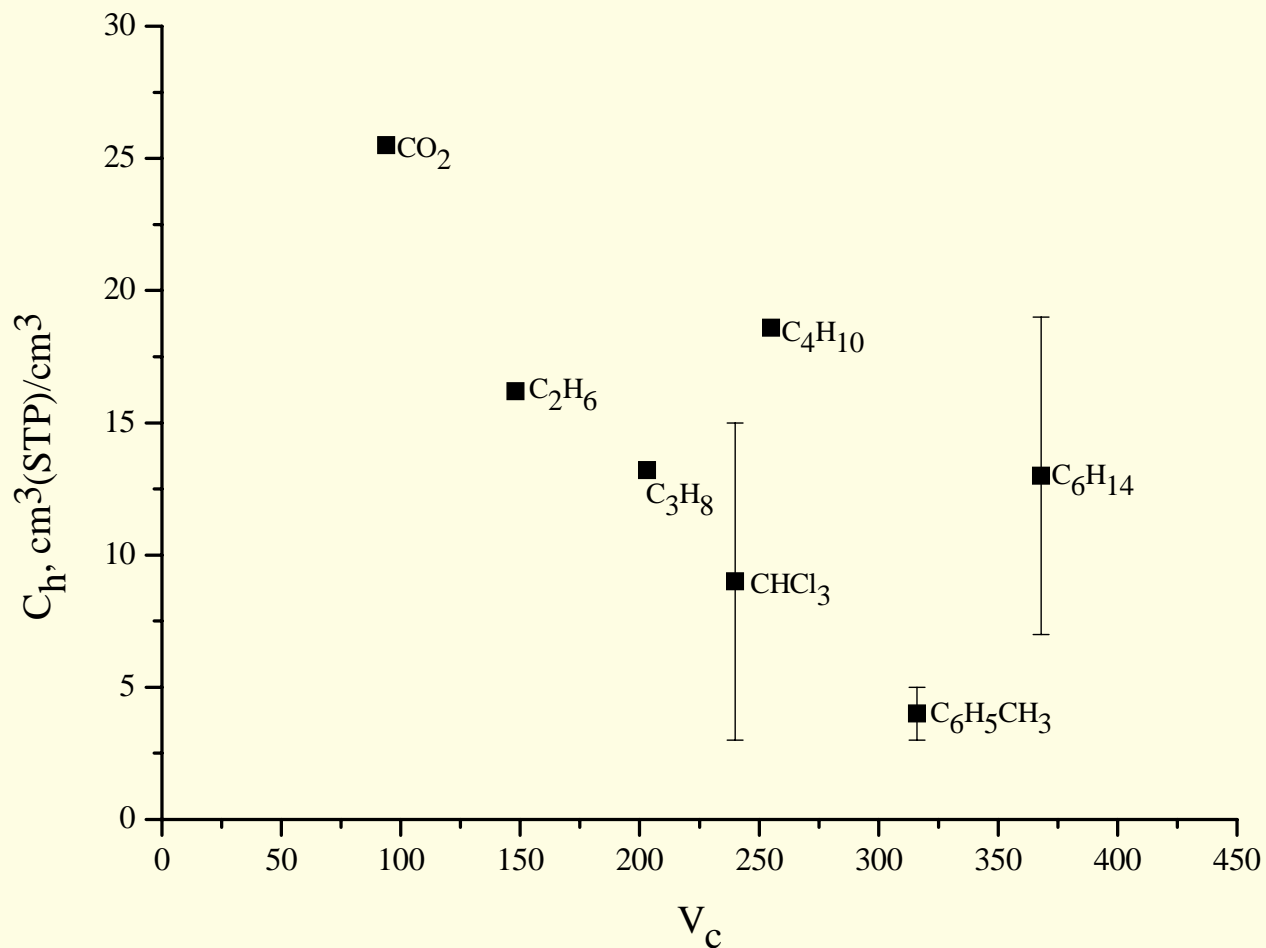
Связь экспериментальных и предсказанных C_H'



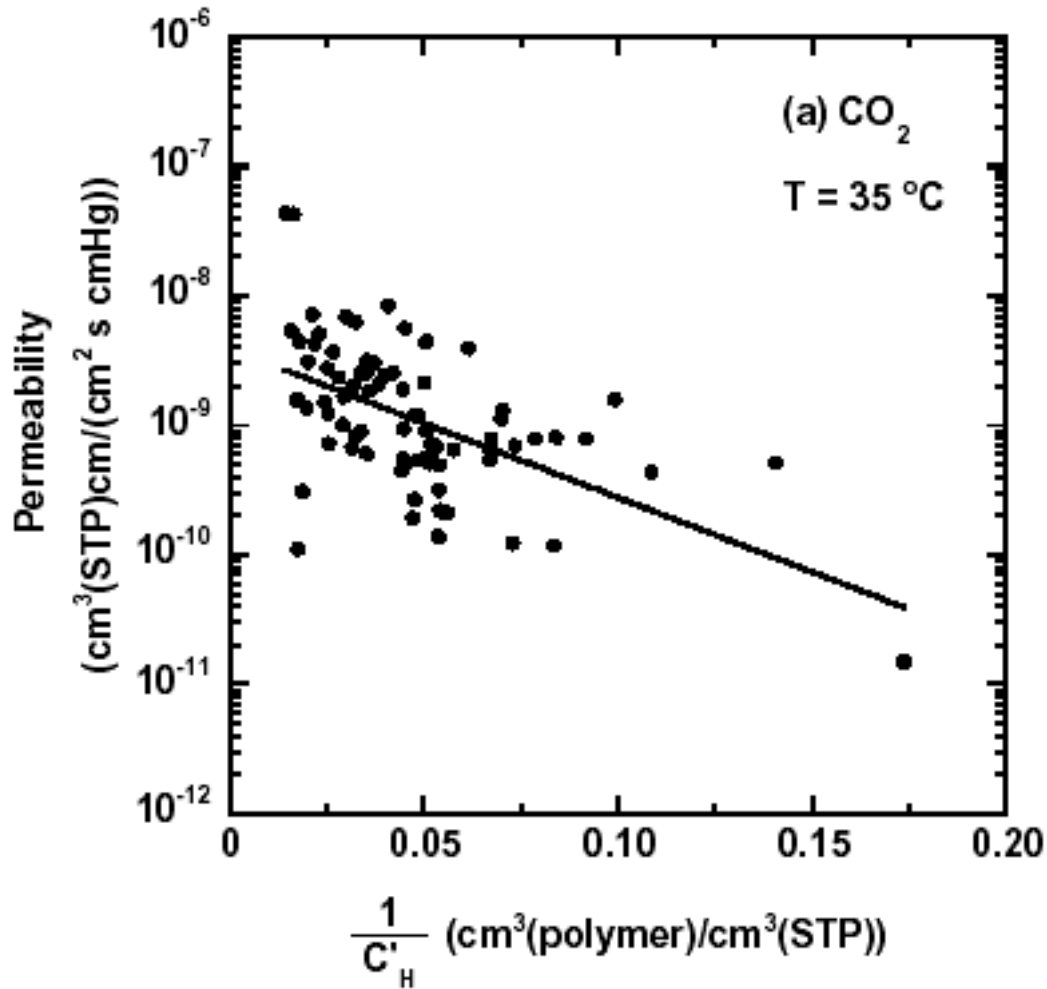
Сорбаты большего размера «зондируют» меньшую часть свободного объема



Переход к более крупным сорбатам (для AF2400)



Параметр C_H' ведет себя как свободный объем

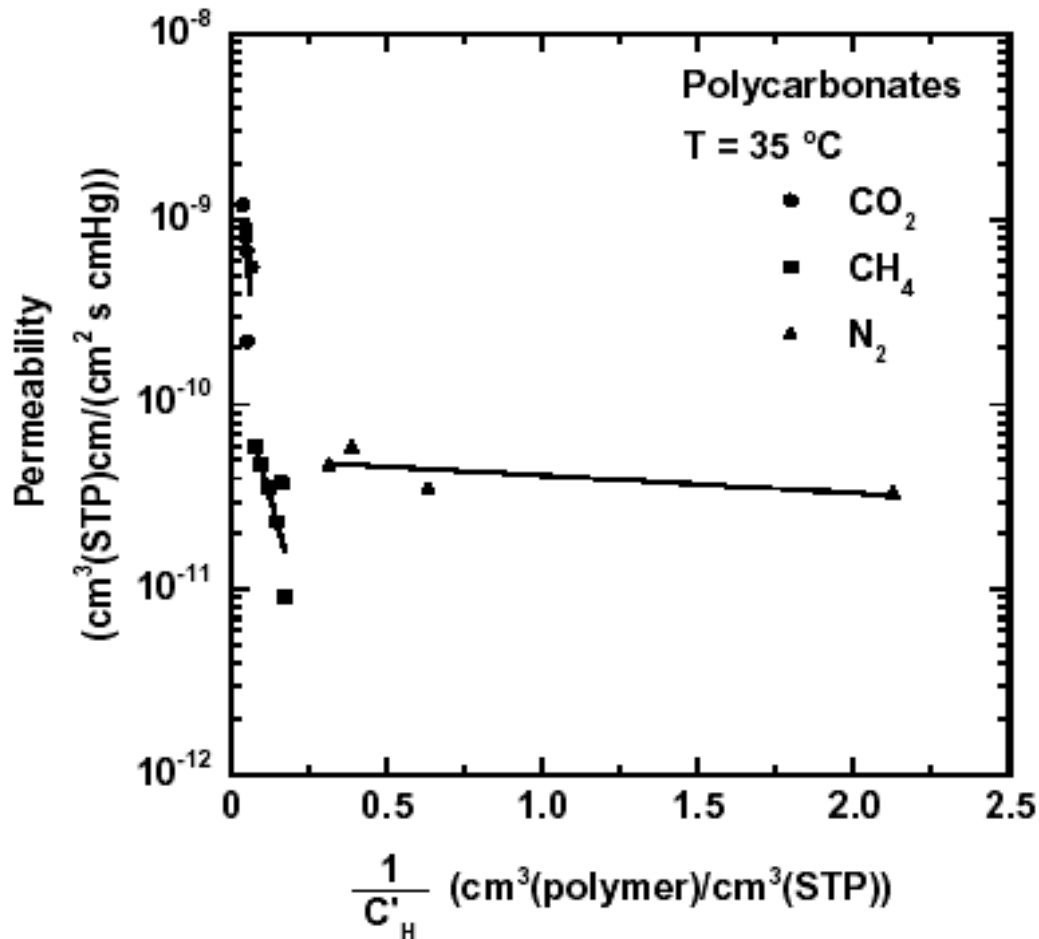


$$P = A \exp(-B/V_f)$$

CO₂ в разных
полимерах
произвольной
структуры

Nagai, 2004

Параметр C_H' как мера свободного объема



$$P = A \exp(-B/V_f)$$

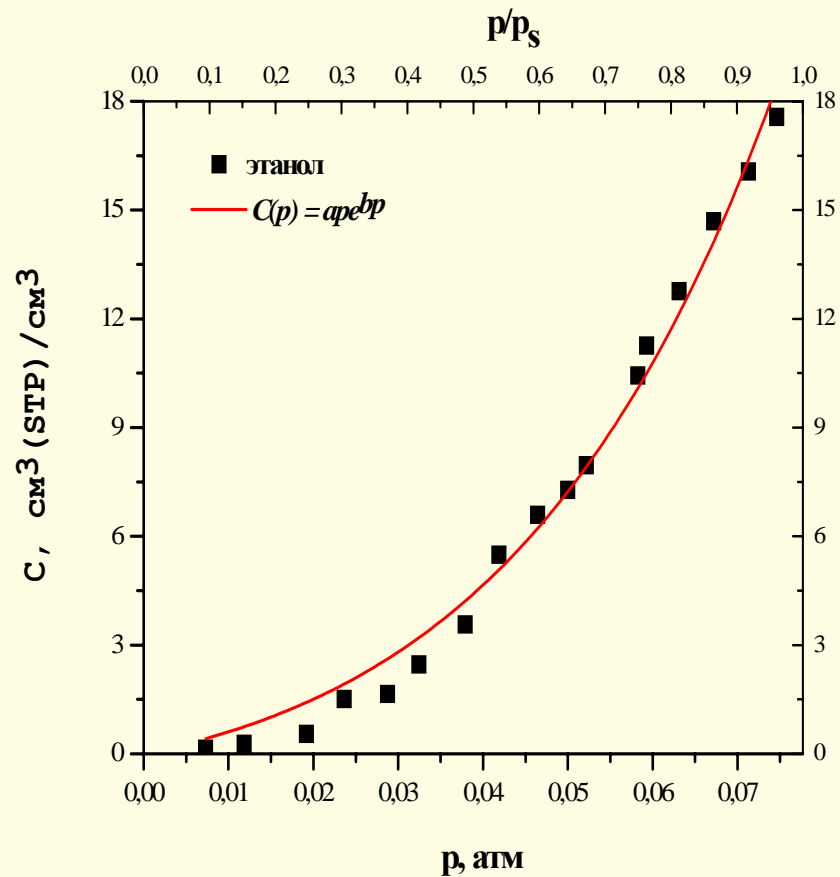
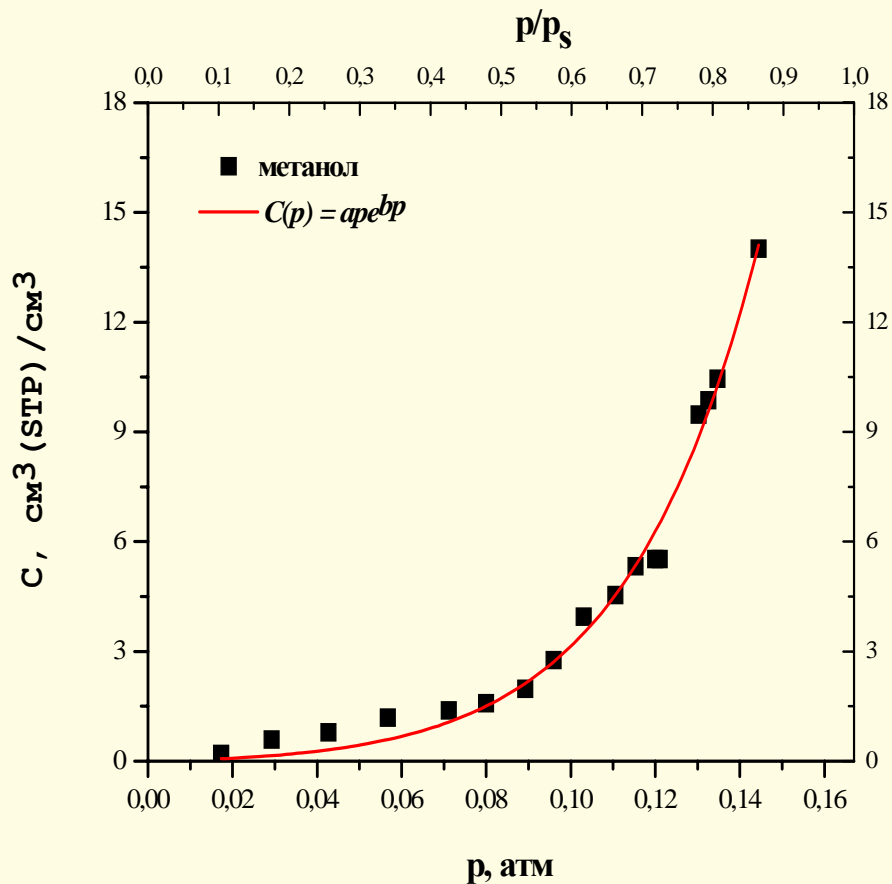
Разные газы в
поликарбонатах

Nagai, 2004

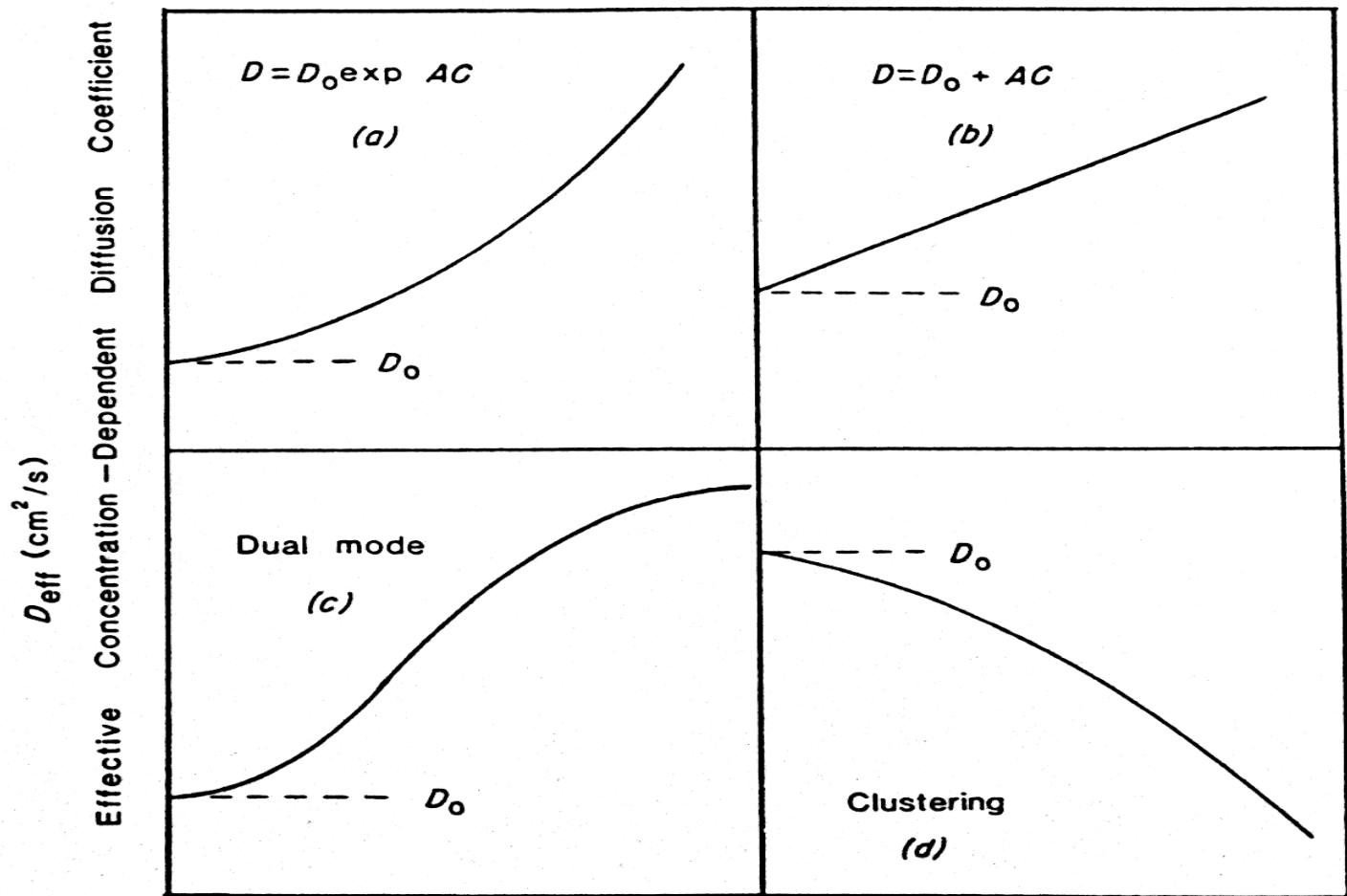
Изотермы выпуклые к оси давлений

- Сорбция выше T_g (модель Флори-Хаггинса)
- Кластерообразование (сорбция воды, спиртов и т.д.)

Сорбция спиртов (пары) в АФ2400

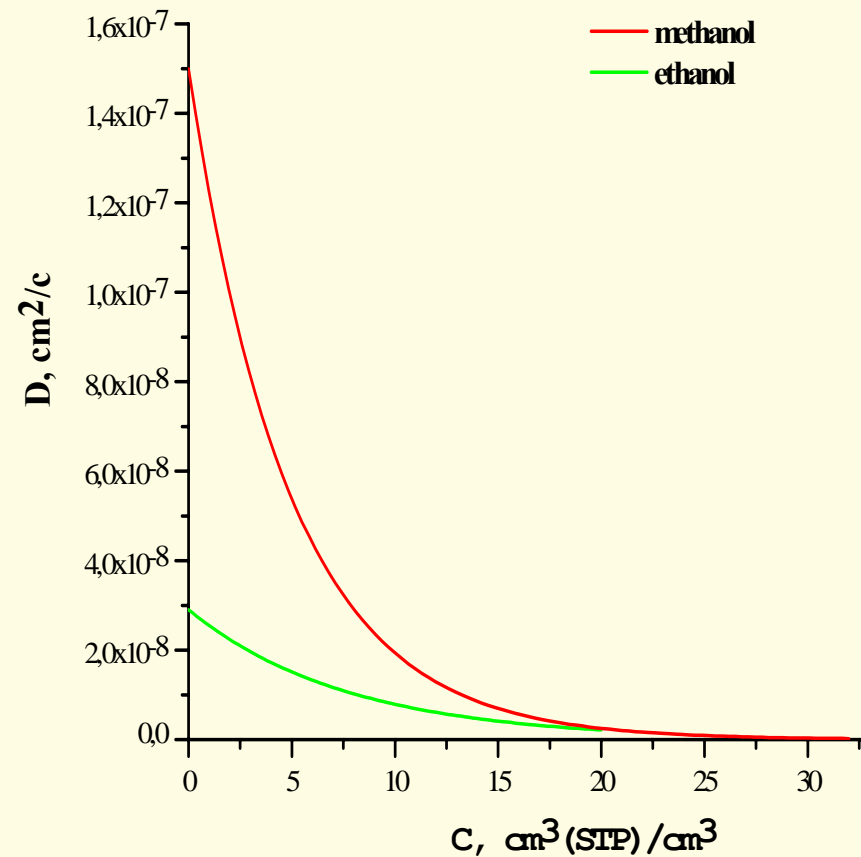
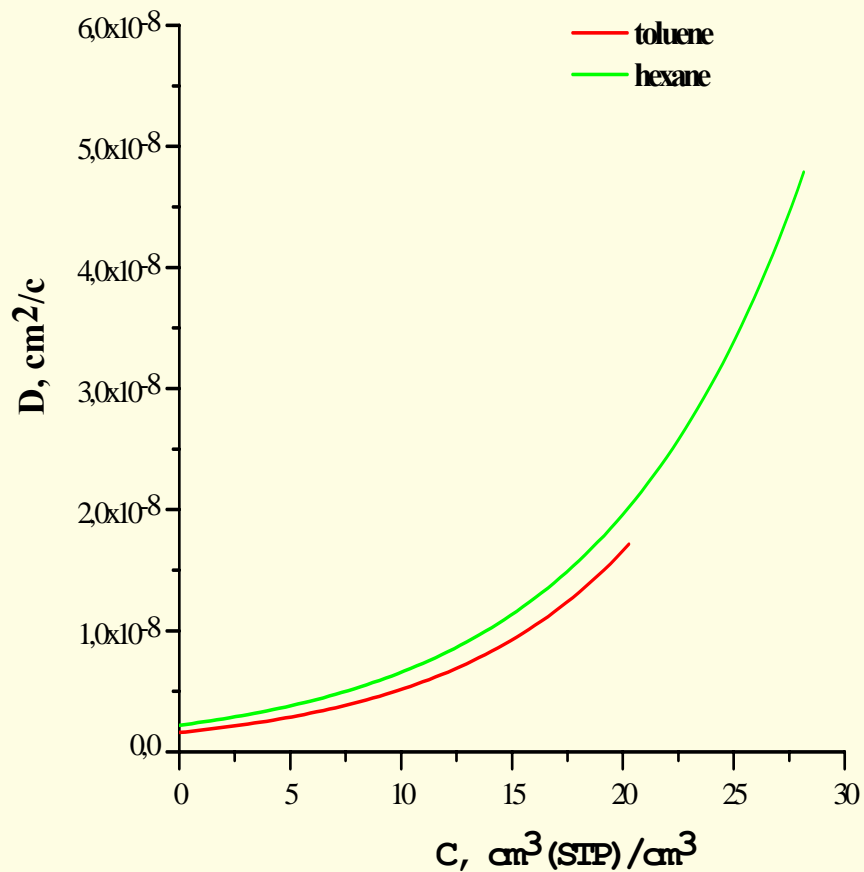


Зависимость D от концентрации или давления

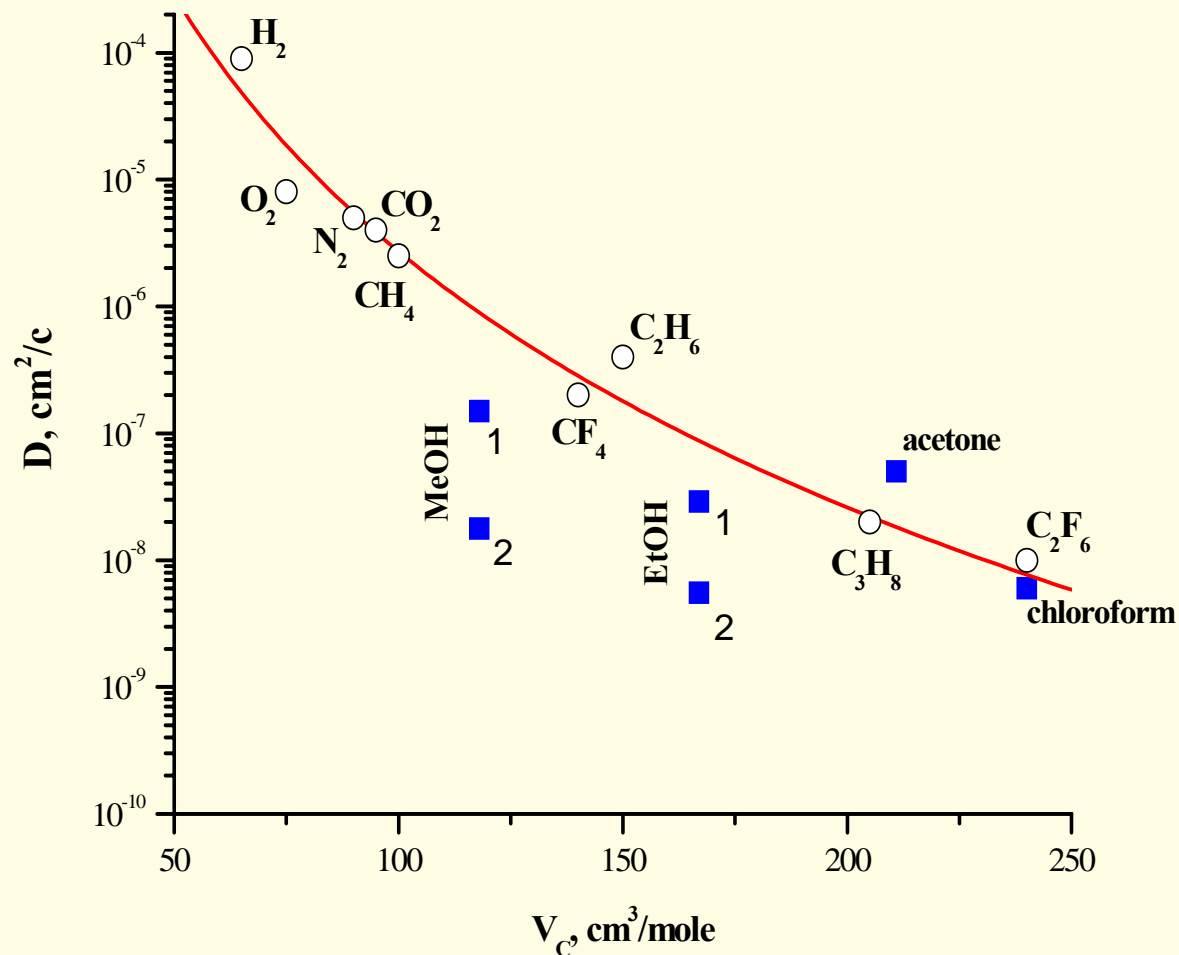


C , Local Penetrant Concentration in Polymer

Концентрационные зависимости D : пластификация и образование кластеров

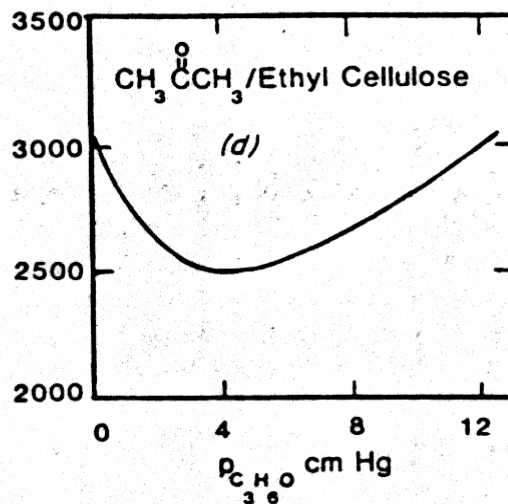
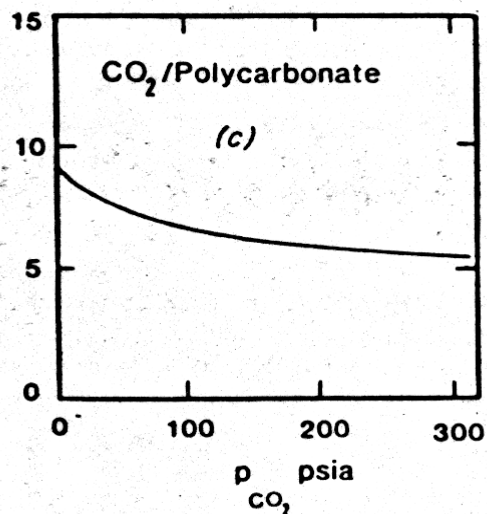
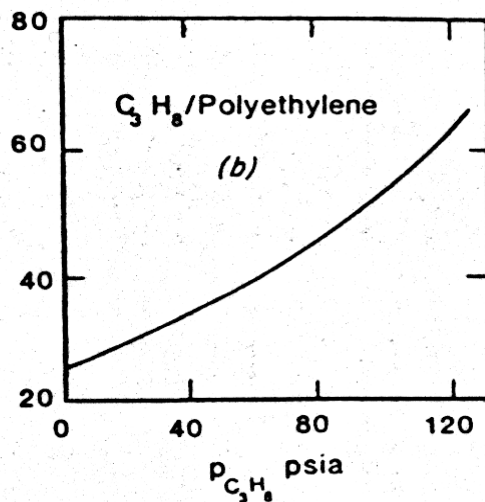
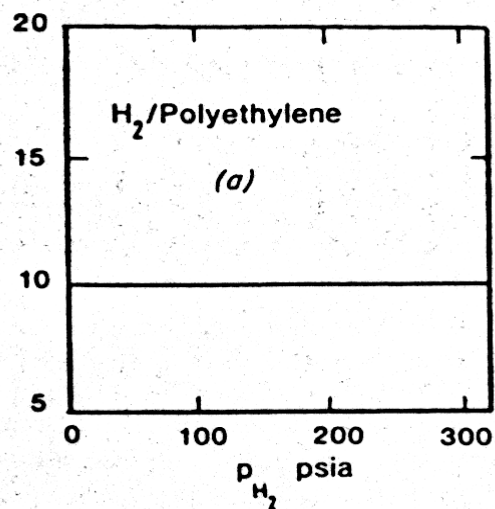


Влияние образования кластеров на D



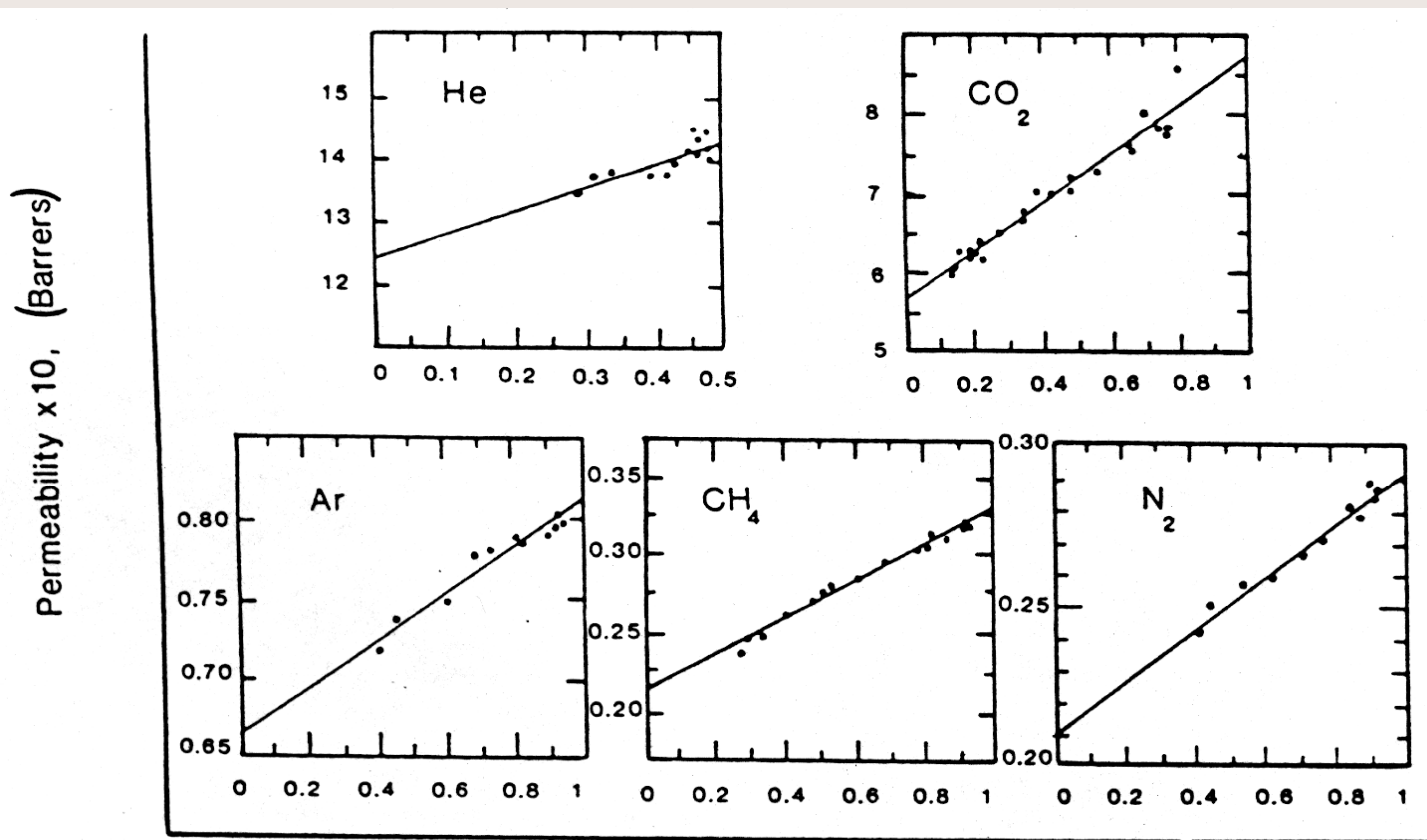
Зависимость P от давления

Различные
типы
поведения,
зависящие
от природы
полимеров и
газов



Проницаемость по МДС

$$P = k_D D_D + \{1 + [FK / (1 + bp)]\}$$



$$\frac{1}{1+bp}$$

Выводы

- **Транспортные параметры (P , α) сложным образом зависят от:**
 - **давления,**
 - **температуры,**
 - **состава разделяемой смеси.**
- **Описывающие эти явления качественно, модели не имеют необходимой предсказательной силы, поэтому:**
- **ЭКСПЕРИМЕНТ**