

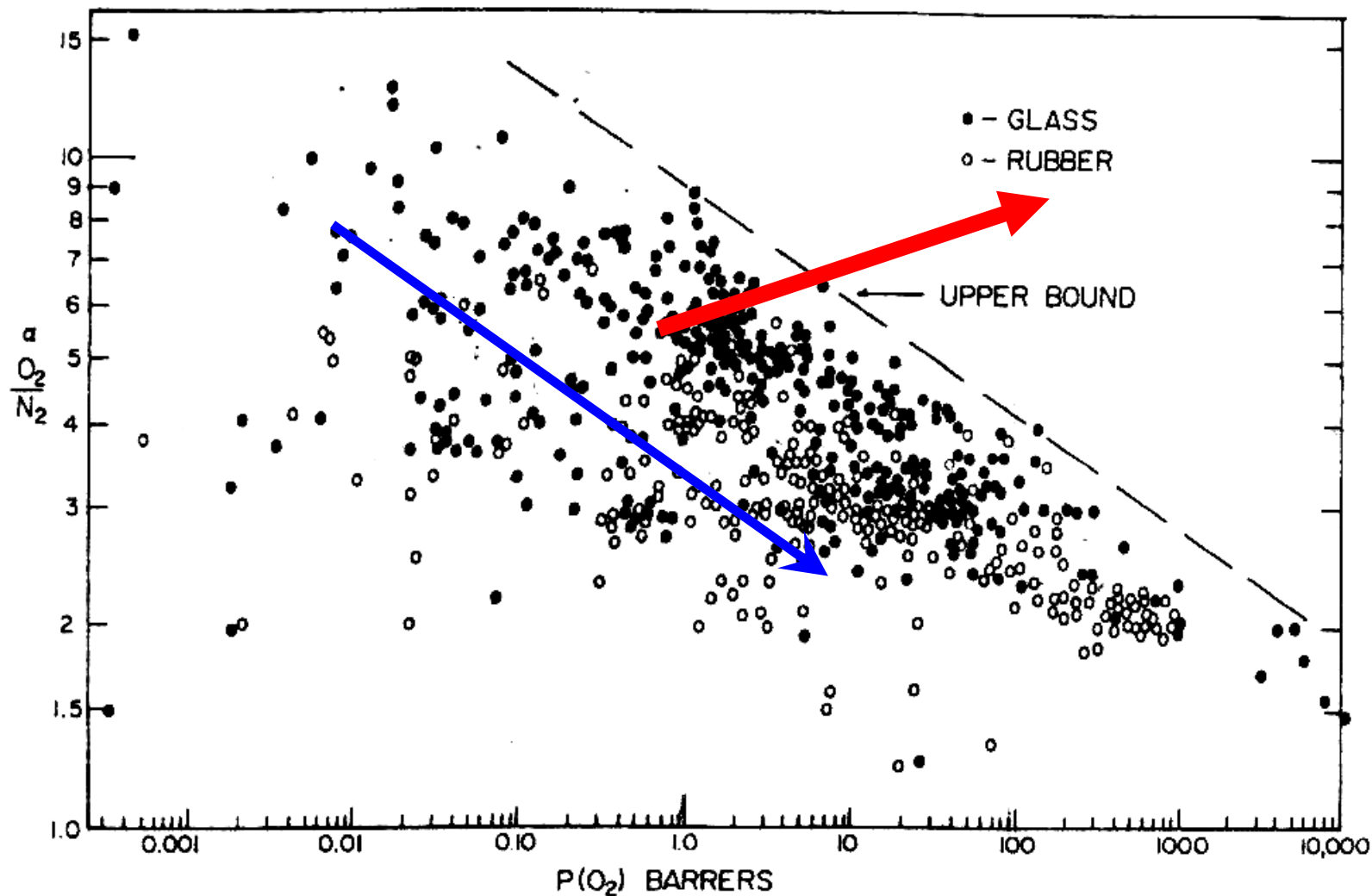
Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.

д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

Диаграмма Робсона



5

**Влияние химической
структуры
на транспортные
свойства полимеров**

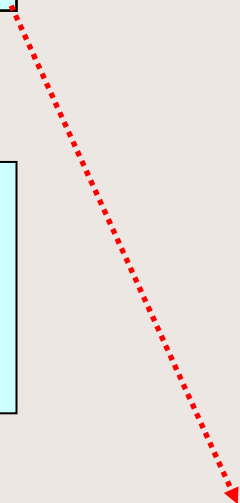
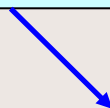
**Химическая структура
мономерного звена**

**Физические
свойства
полимера
($M, T_g, A_{fr}, E_{coh}, R_h$)**

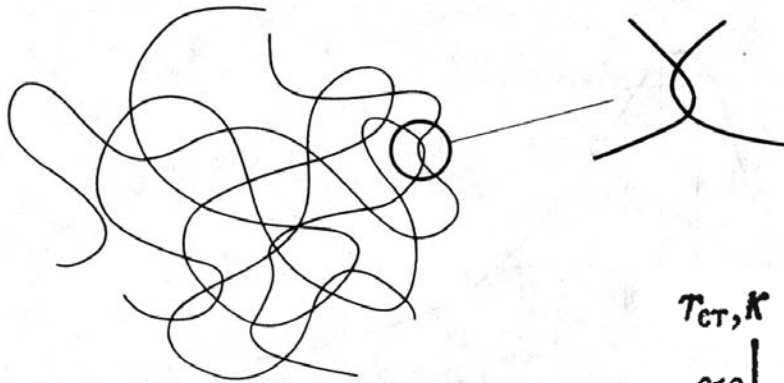
**Характеристики
мембраны/пленки
(ρ, CED, V_f, FFV)**

**Свойства газа
($d^2, T_c, \epsilon/k$)**

**Транспортные параметры
($P, D, S, \alpha_{1,2}, E_P, E_D, \Delta H_S$)**

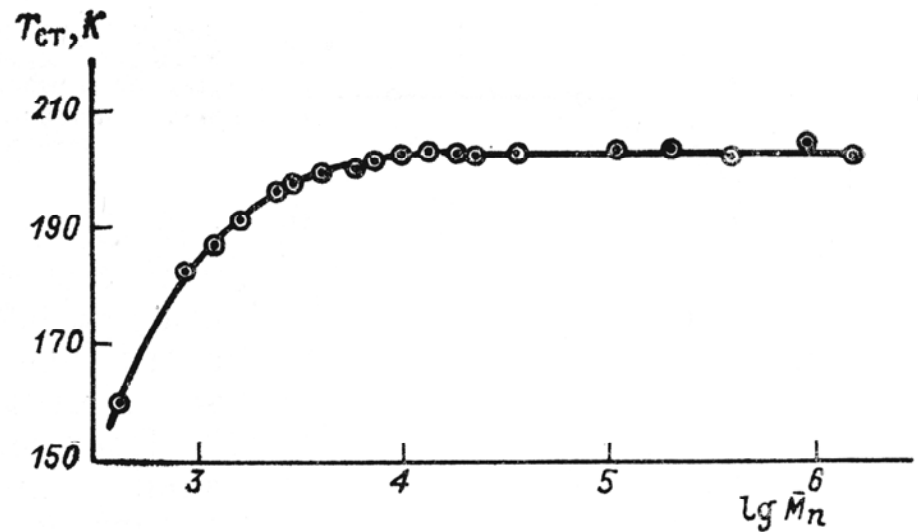


Молекулярная масса



Сетка зацеплений

размер клубка



пленкообразующие свойства

Температура стеклования

Полимеры

$$P = D \cdot S$$

Каучуки

Стекля

$$T > T_g$$

S

D

$$T < T_g$$

Углеводороды

«Постоянные» газы

H_2 , He, O_2 , N_2 , CO, CO_2 , CH_4

H_2S , SO_2 , NO_x

H_2O NH_3

Пары органических жидкостей

CF_x

Физические свойства полимера, определяющие транспорт газов

Жесткость цепи A_{fr}

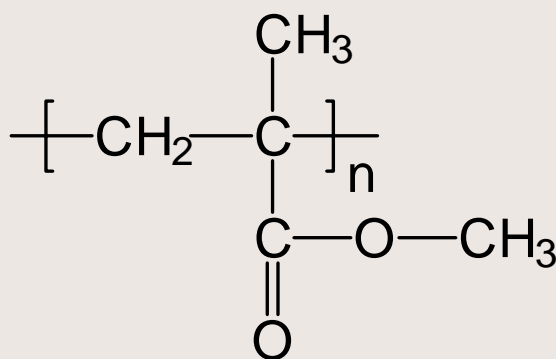
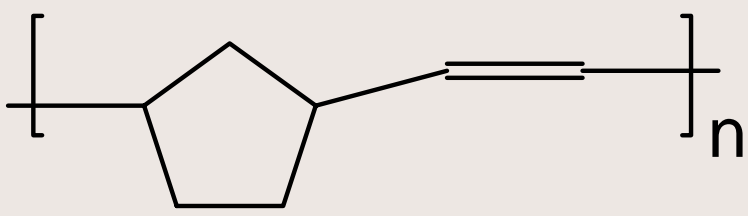
Межцепные взаимодействия E_{coh}

Упаковка макромолекул V_f

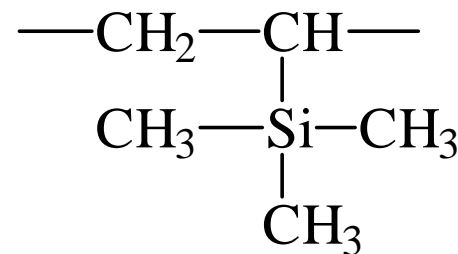
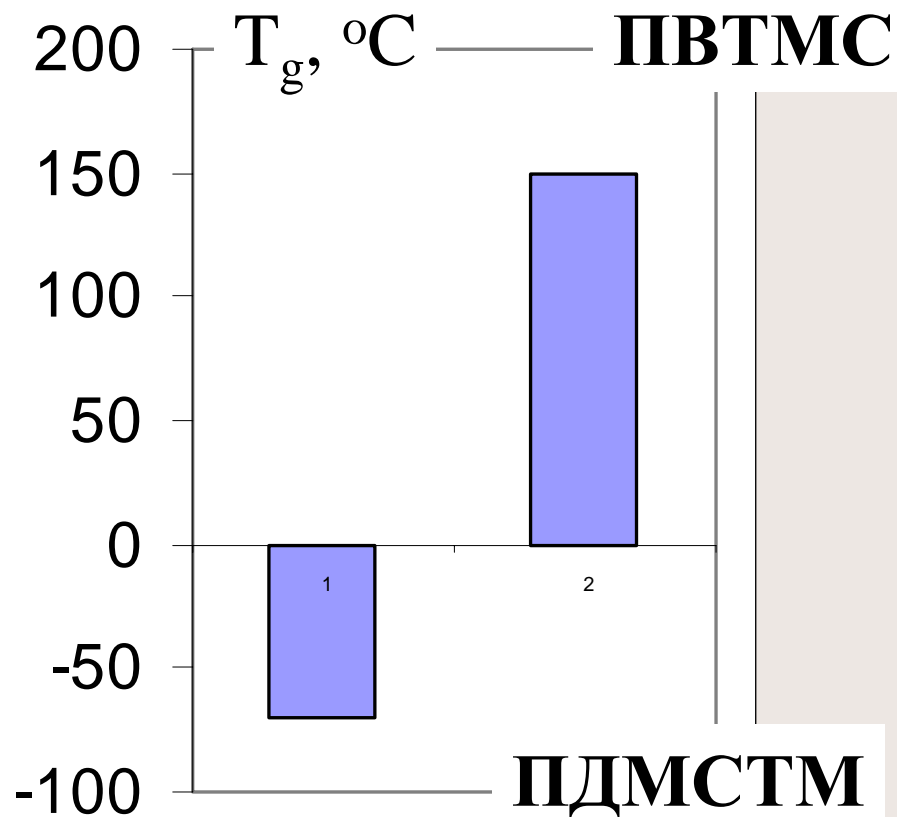
Транспортные параметры



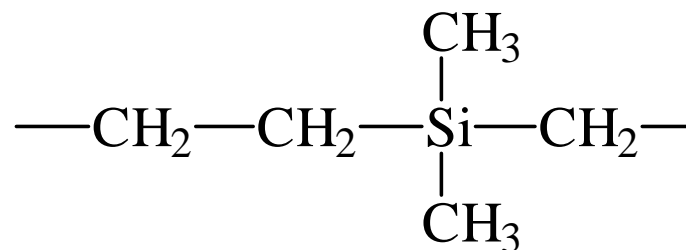
Изомерия звеньев ($E_{coh} = \text{const}$)

| Полимер | | P(O ₂), Баррер | |
|-------------|---|---|--|
| ПММА |  | атакт $T_g = 113^\circ\text{C}$ 0,091 | синдио $T_g = 118^\circ\text{C}$ 0,105 |
| ПНБ |  | 100% цис $T_g = 67^\circ\text{C}$ 7,5 | 12% цис $T_g = 36^\circ\text{C}$ 3,2 |

Изомерия внутри звена



| $\text{P}(\text{CH}_4)$ | $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)$ |
|-------------------------|----------------------------------|
| 13 | 3,6 |
| 8,4 | 37 |



Заместители в звене

| Полимер | Структура звена | P(O ₂), Баррер |
|---------|---|-------------------------------|
| ПВТМС | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 42,5 |
| ПАН | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$ | 0,00054 |



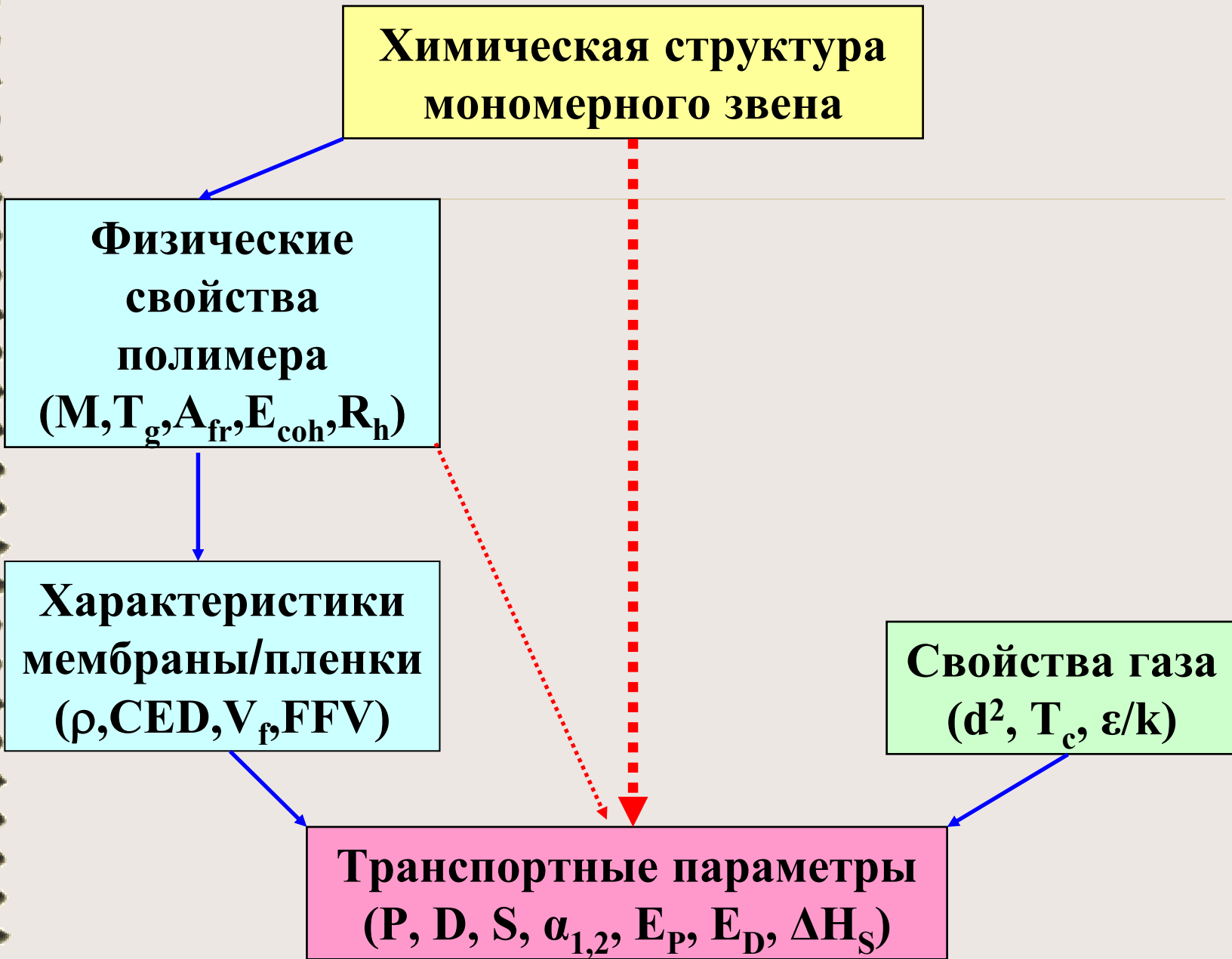
**Химическая структура
мономерного звена**

**Физические
свойства
полимера
($M, T_g, A_{fr}, E_{coh}, R_h$)**

**Характеристики
мембраны/пленки
(ρ, CED, V_f, FFV)**

**Свойства газа
($d^2, T_c, \epsilon/k$)**

**Транспортные параметры
($P, D, S, \alpha_{1,2}, E_P, E_D, \Delta H_S$)**



База данных

Газоразделительные параметры
стеклообразных полимеров

№ 3585, Информрегистр РФ, 1998

730 гомополимеров

26 газов

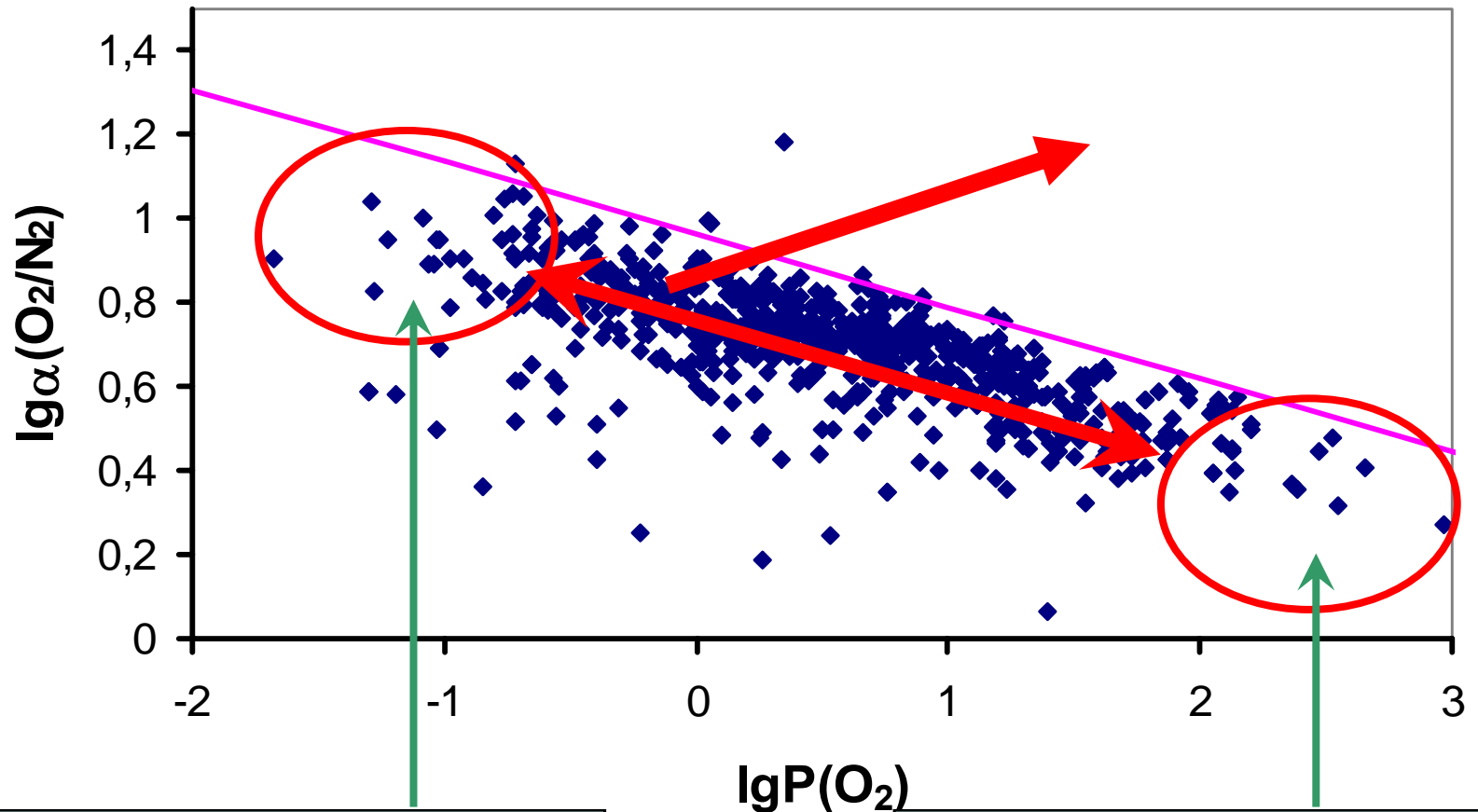
290 ссылок

1200 записей

справочная информация, проверка гипотез
прогнозирование транспортных свойств

Диаграмма Робсона

Стеклообразные аморфные гомополимеры

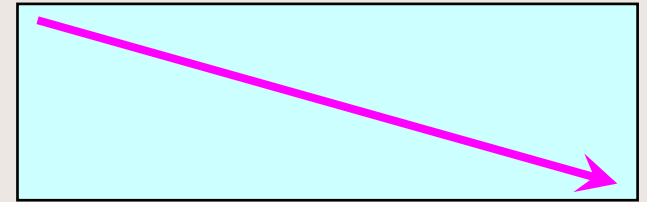


Высокоселективные

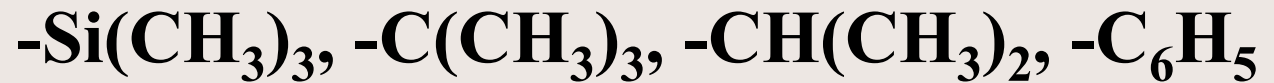
Высокопроницаемые

Увеличение проницаемости снижение селективности

Разрыхление упаковки



введение объемистых боковых заместителей



A_{fr}



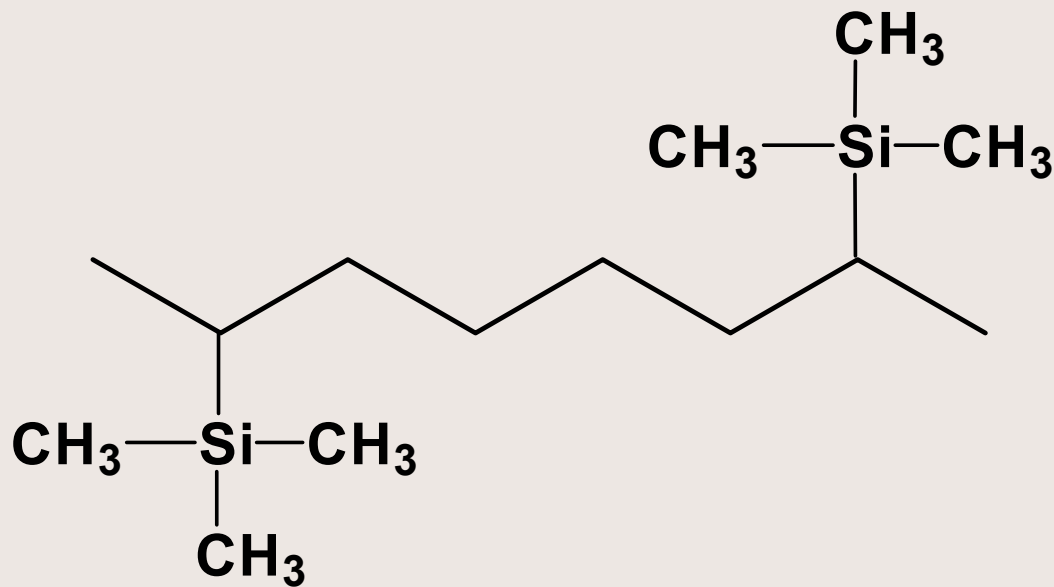
E_{coh}



V_f

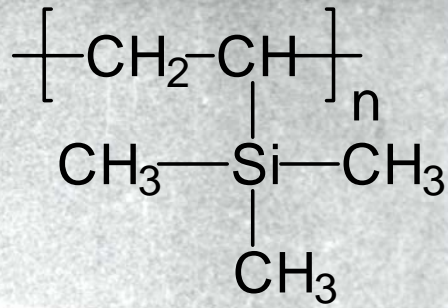


Дизайн высокопроницаемых полимеров



триметилсилилирование

Мембрана ПВТМС (ИНХС РАН)



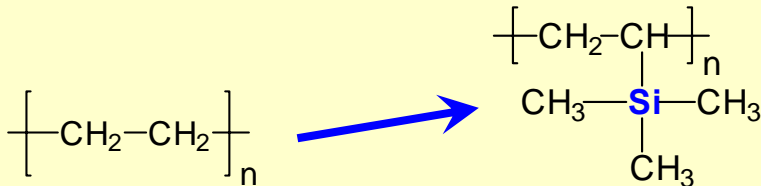
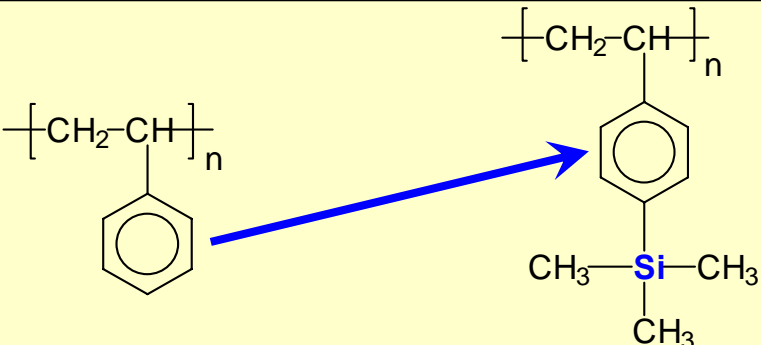
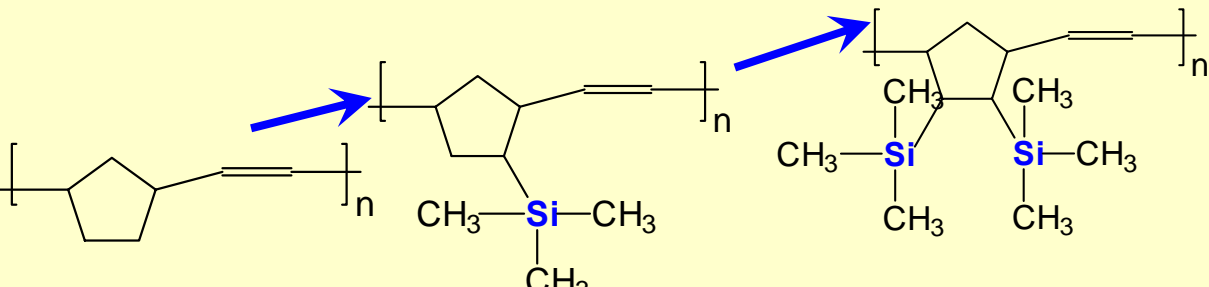
Плотный
поверхностный
слой
“Skin”

$$l=0,2\mu$$

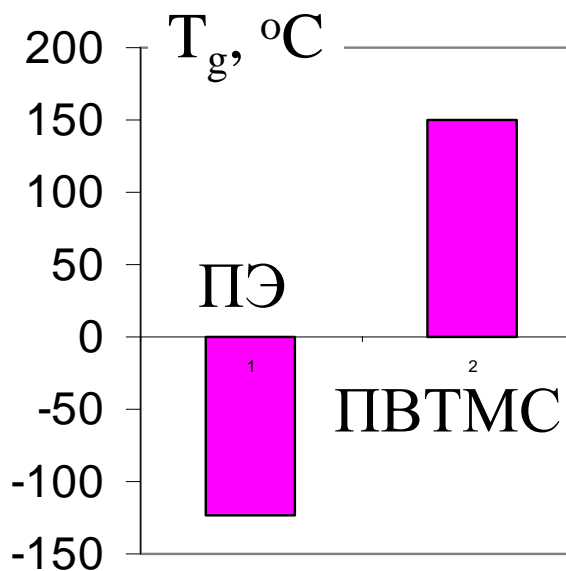
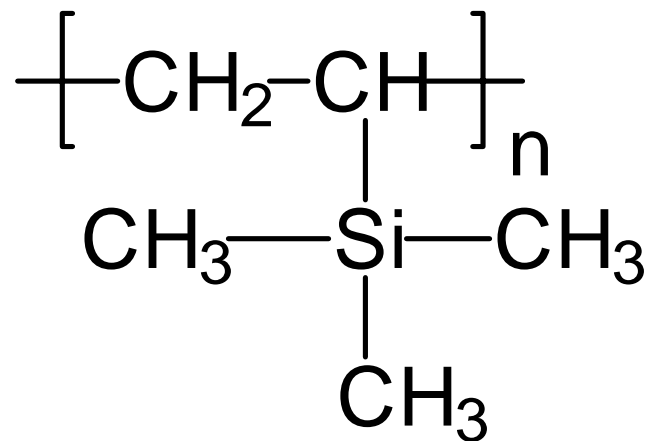
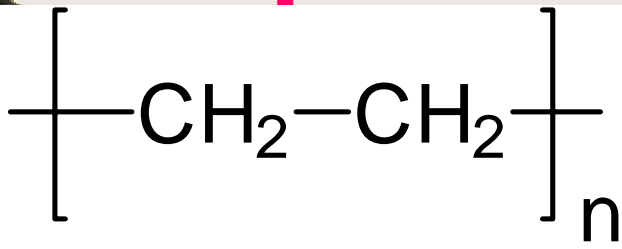
Пористая
подложка

00009 25KV 50

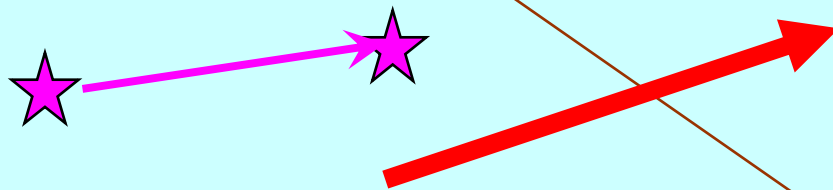
Влияние $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ групп

| Полимеры | $P(\text{O}_2)$, Баррер | $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ |
|---|--|--|
|  | <p>2,9 \nearrow 44</p> | <p>3,0 \nearrow 4,3</p> |
|  | <p>1,2 \nearrow 14</p> | <p>5,5 \nearrow 3,3</p> |
|  | <p>2,8 \nearrow 30 \nearrow 95</p> | <p>1,7 \nearrow 3,8 \nearrow 3,8</p> |

Влияние $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на транспортные свойства

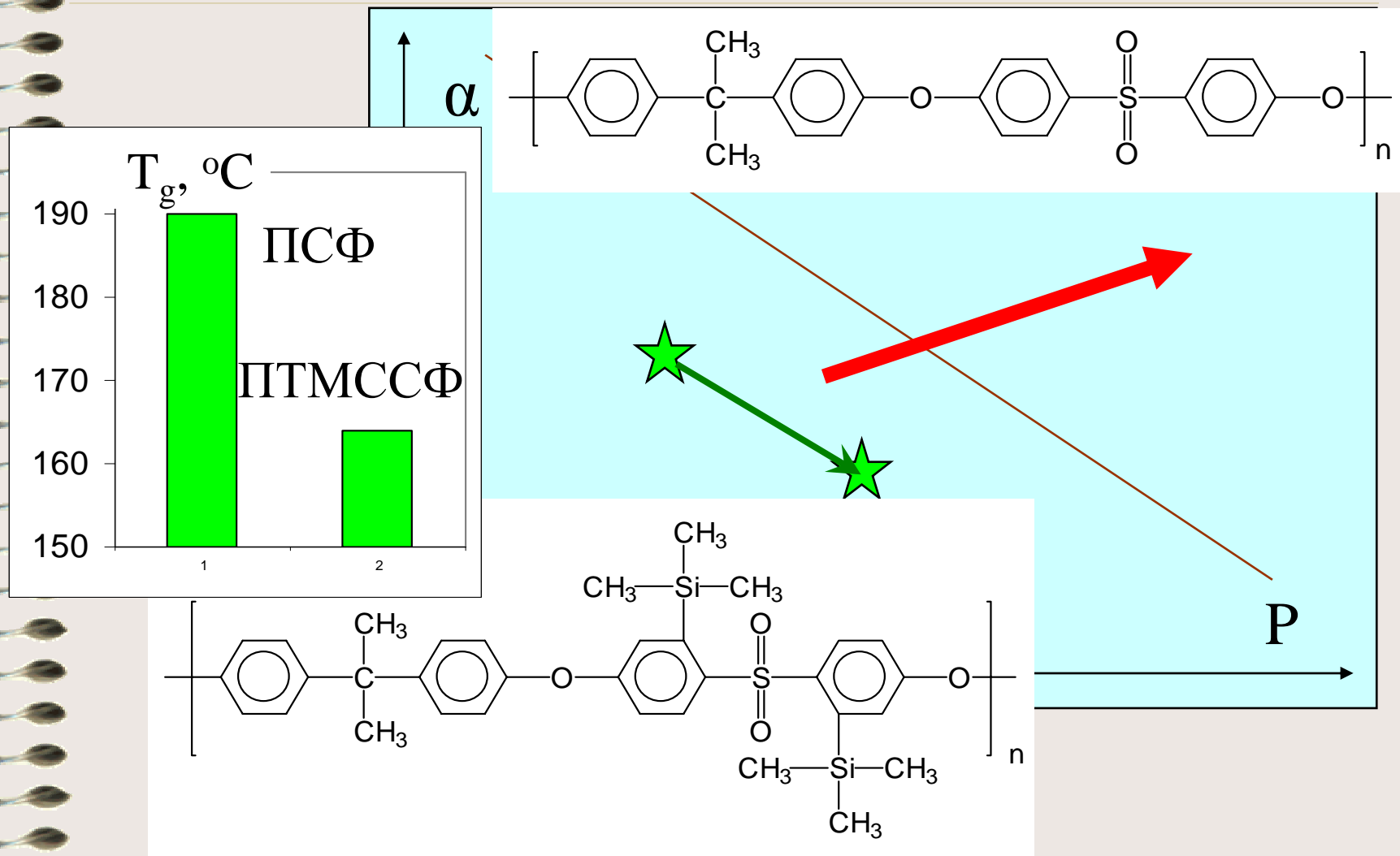


α



P

Влияние $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на транспортные свойства

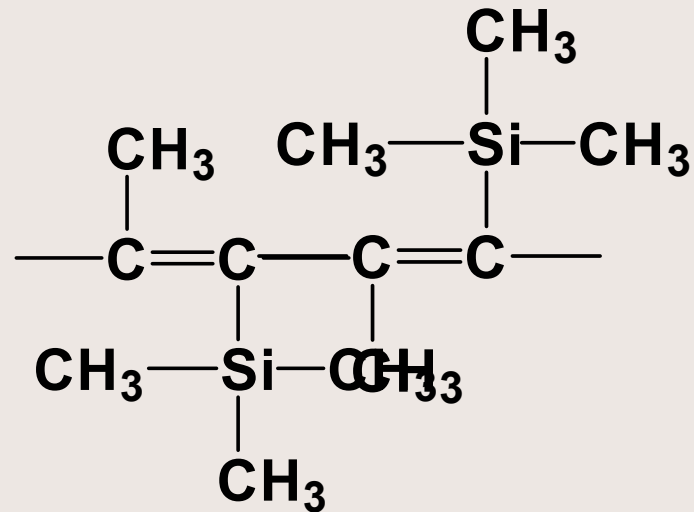
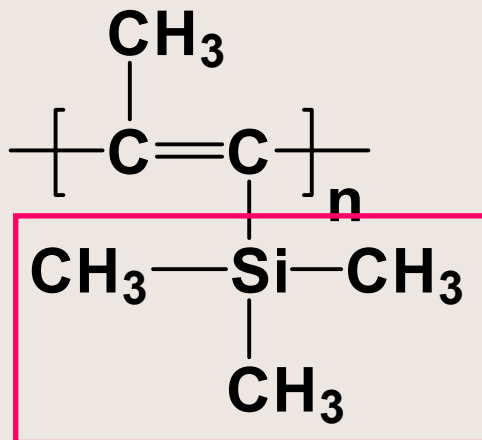


Наиболее важные полимеры

| Полимер | Структура звена | Сегмент Куна, A_{fr} | |
|--------------|---|------------------------|---------------|
| | | длина, Å | число звеньев |
| ПВТМС | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 15 | 6 |
| ПТМСП | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 90 | 40 |

Дизайн высокопроницаемых полимеров

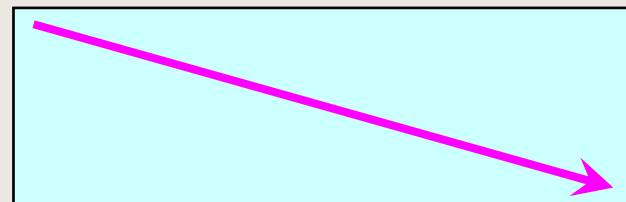
ПТМСП



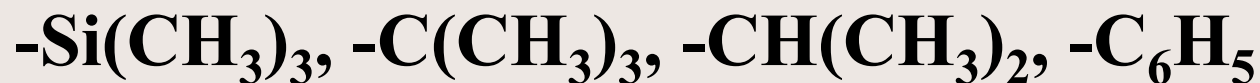
$P(\text{O}_2) = 7700$ Баррер

Увеличение проницаемости снижение селективности

Разрыхление упаковки



введение объемистых боковых заместителей



фторирование боковых заместителей



A_{fr}



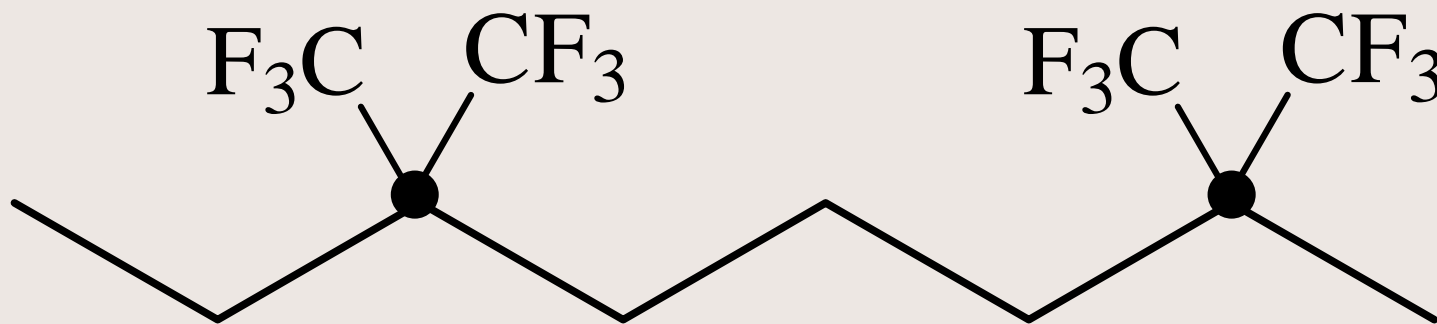
E_{coh}



V_f



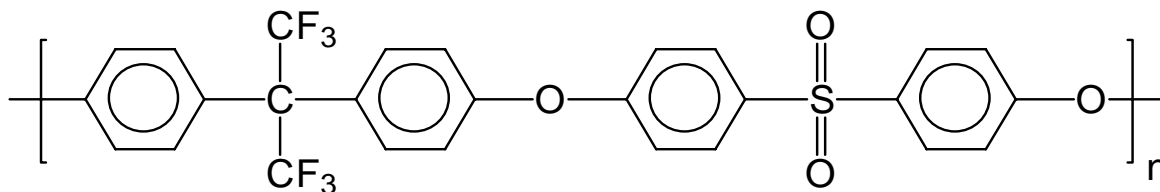
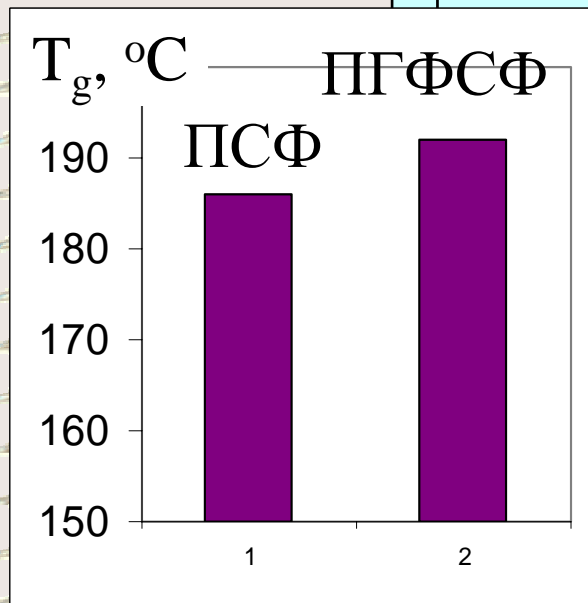
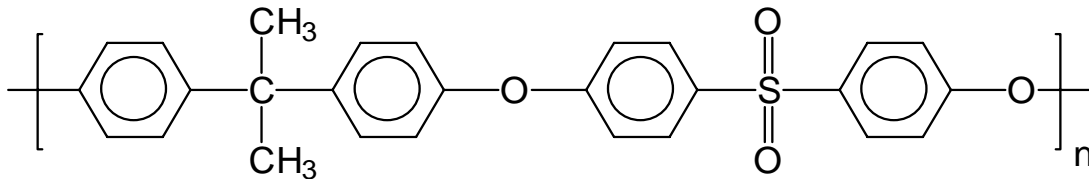
Дизайн высокопроницаемых полимеров



фторирование

Влияние $C(CF_3)_2$ на транспортные свойства

α

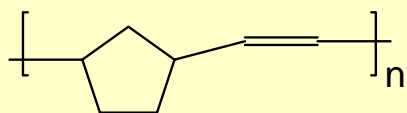


P

Структура мономерного звена

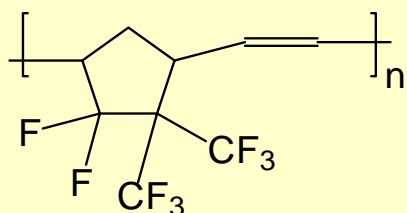
$P(O_2)$, Баррер

$\alpha(O_2/N_2)$



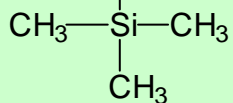
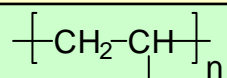
3.41

1.7



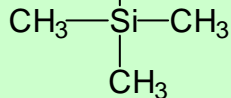
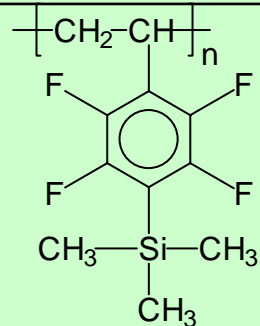
53.9

2.7



59.1

3.3



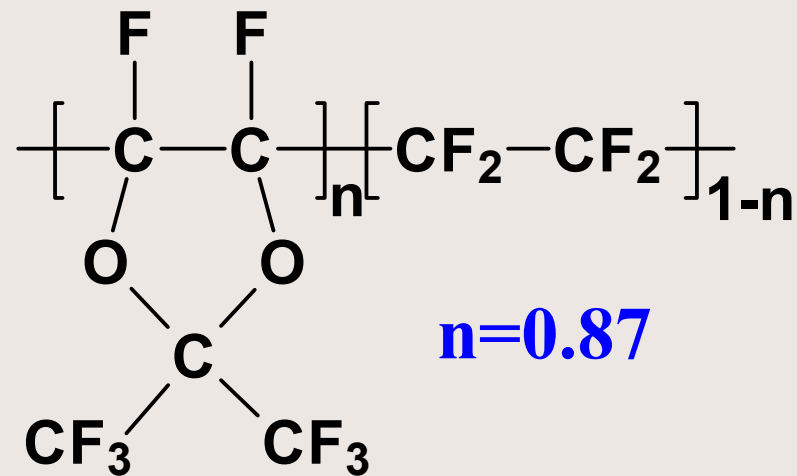
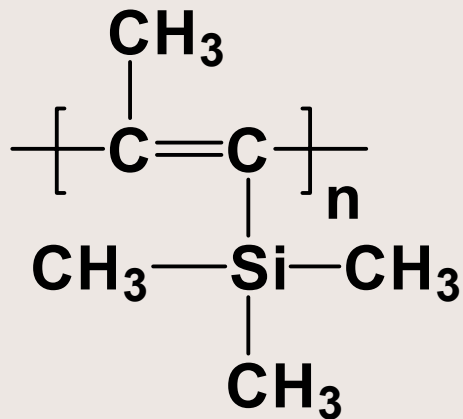
5.71

2.2

Дизайн высокопроницаемых полимеров

ПТМСП

AF 2400

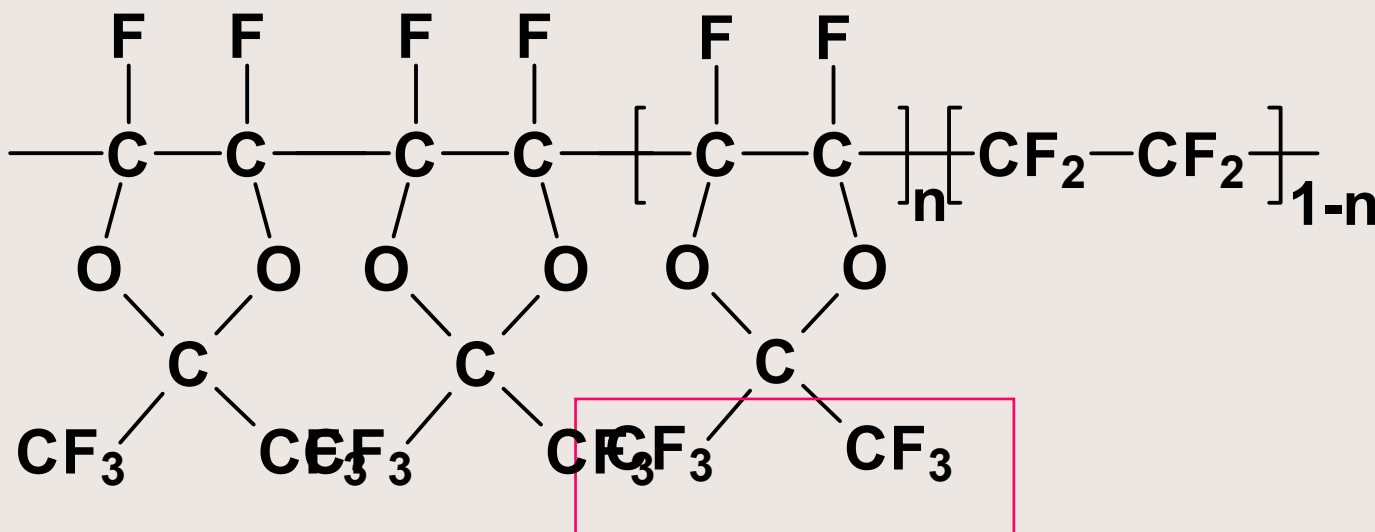


n=0.87

P (O₂)=7700

P (O₂)=1140

Дизайн высокопроницаемых полимеров

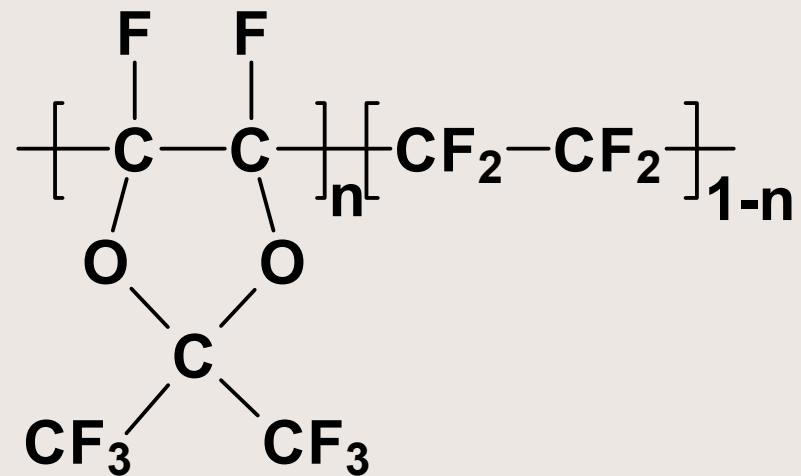
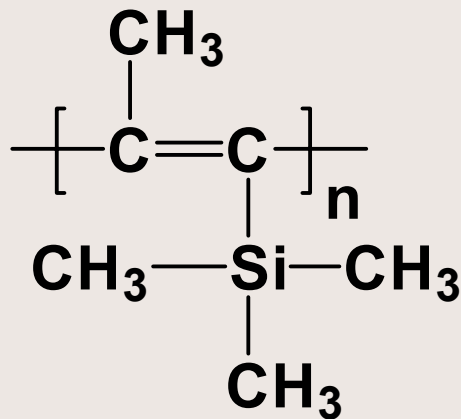


AF 2400

Дизайн высокопроницаемых полимеров

ПТМСП

AF 2400

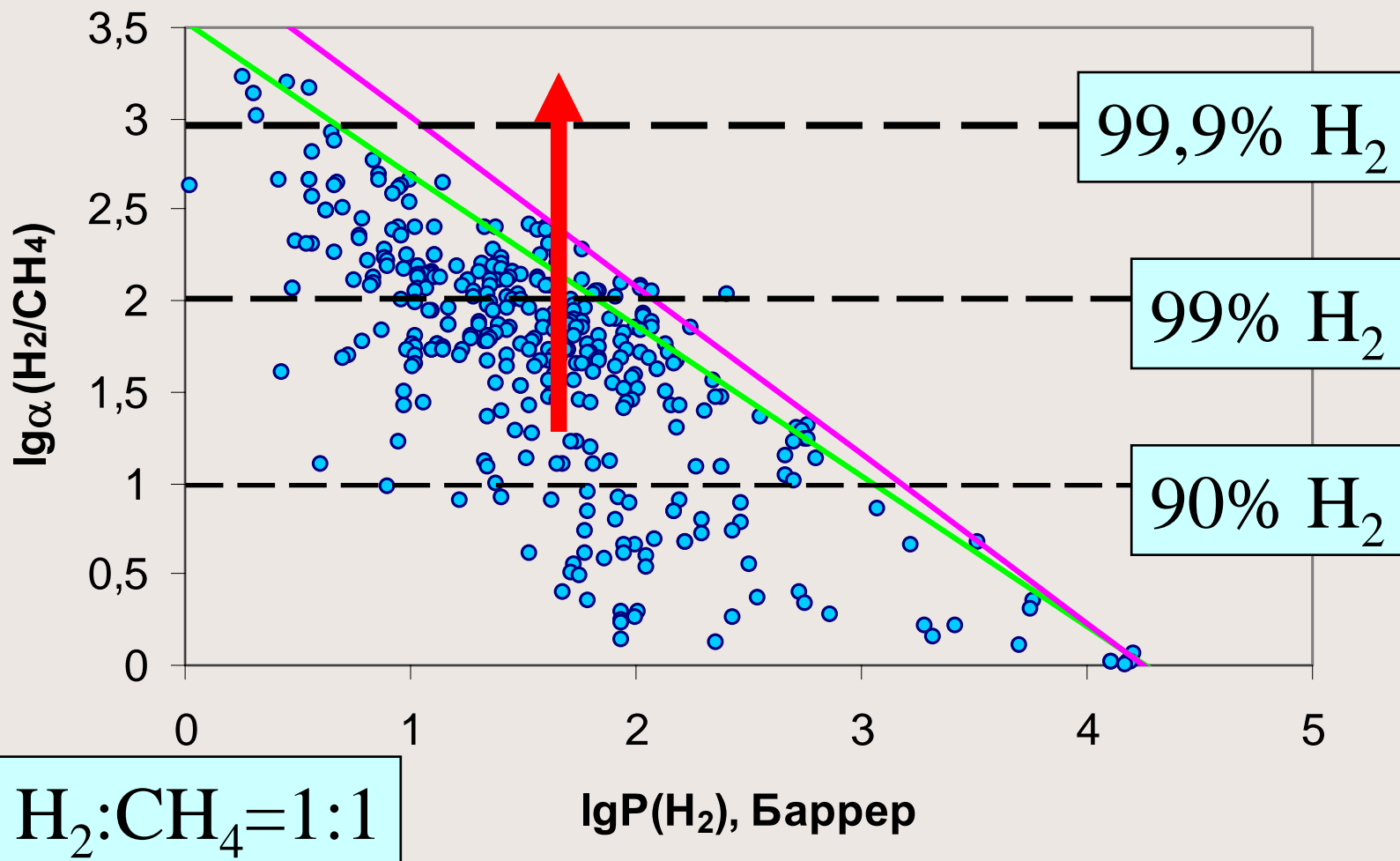


Общие физические причины жесткости цепи, высокого свободного объема и проницаемости

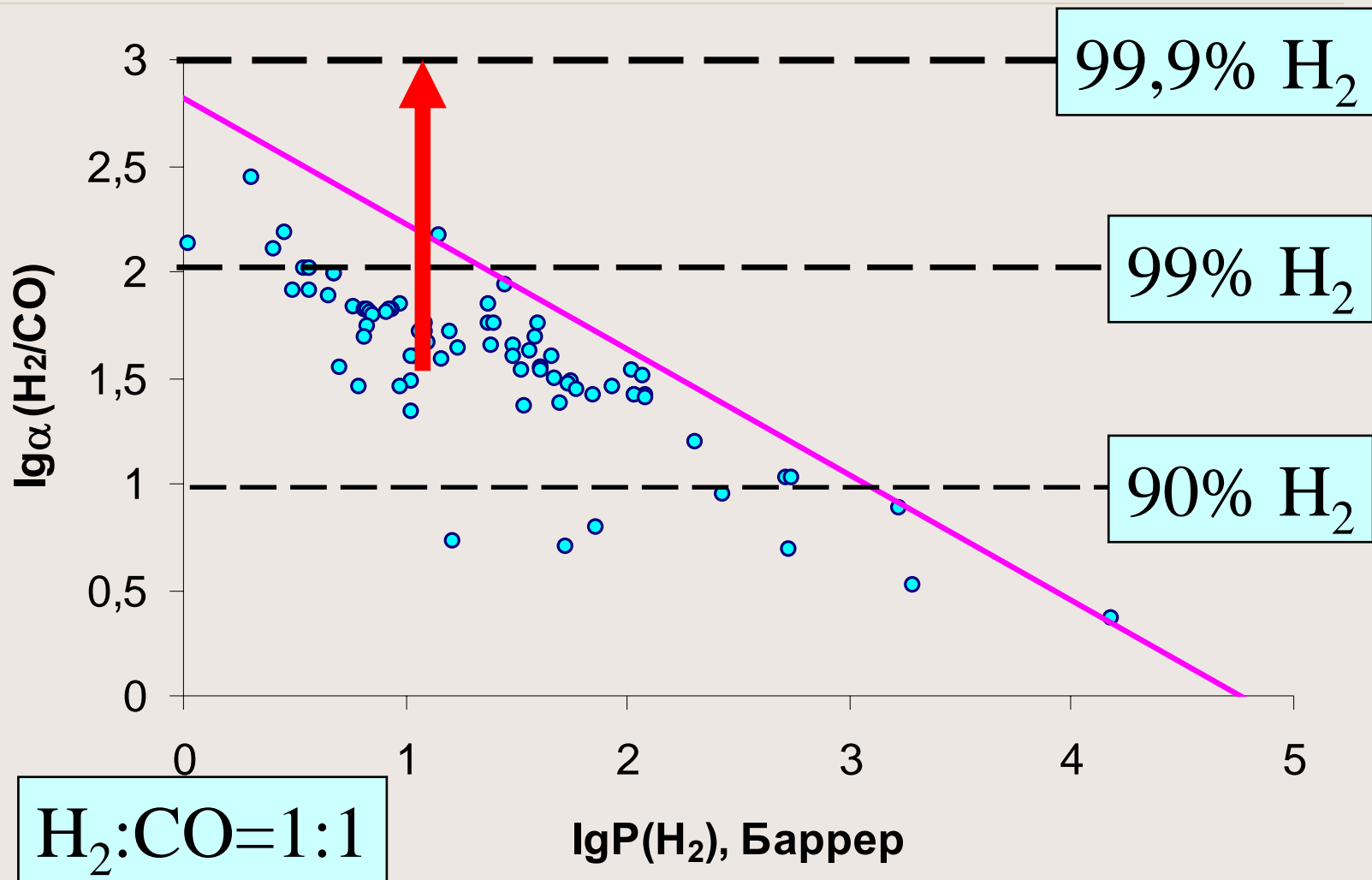
**Для разных задач газоразделения
требуются полимеры с разными
сочетаниями транспортных
свойств**

- **Разделение воздуха –
высокопроницаемые полимеры**
- **Получение чистого водорода –
высокоселективные полимеры**

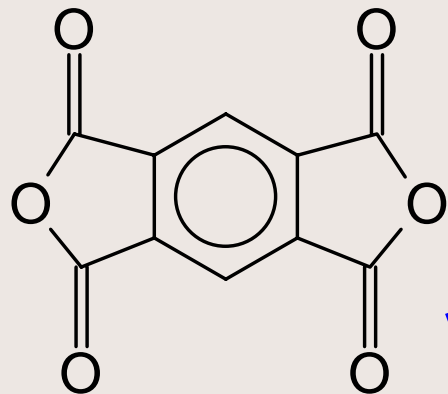
Одностадийное обогащение смеси H_2/CH_4



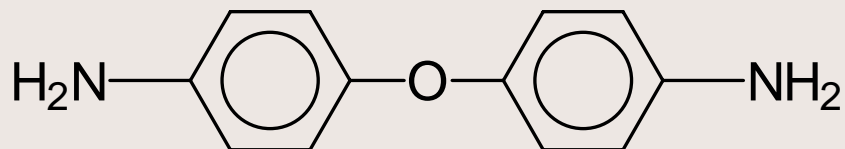
Одностадийное обогащение смеси H_2/CO



Полиимиды

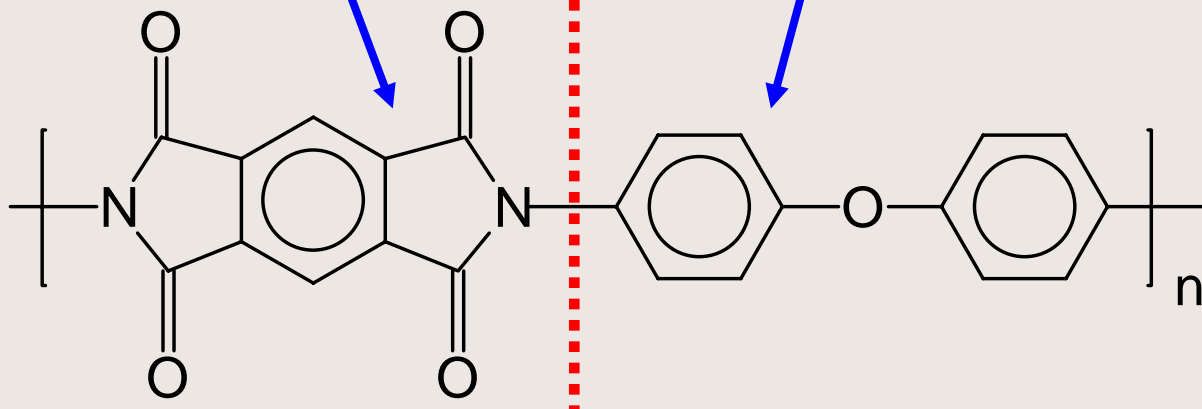


+

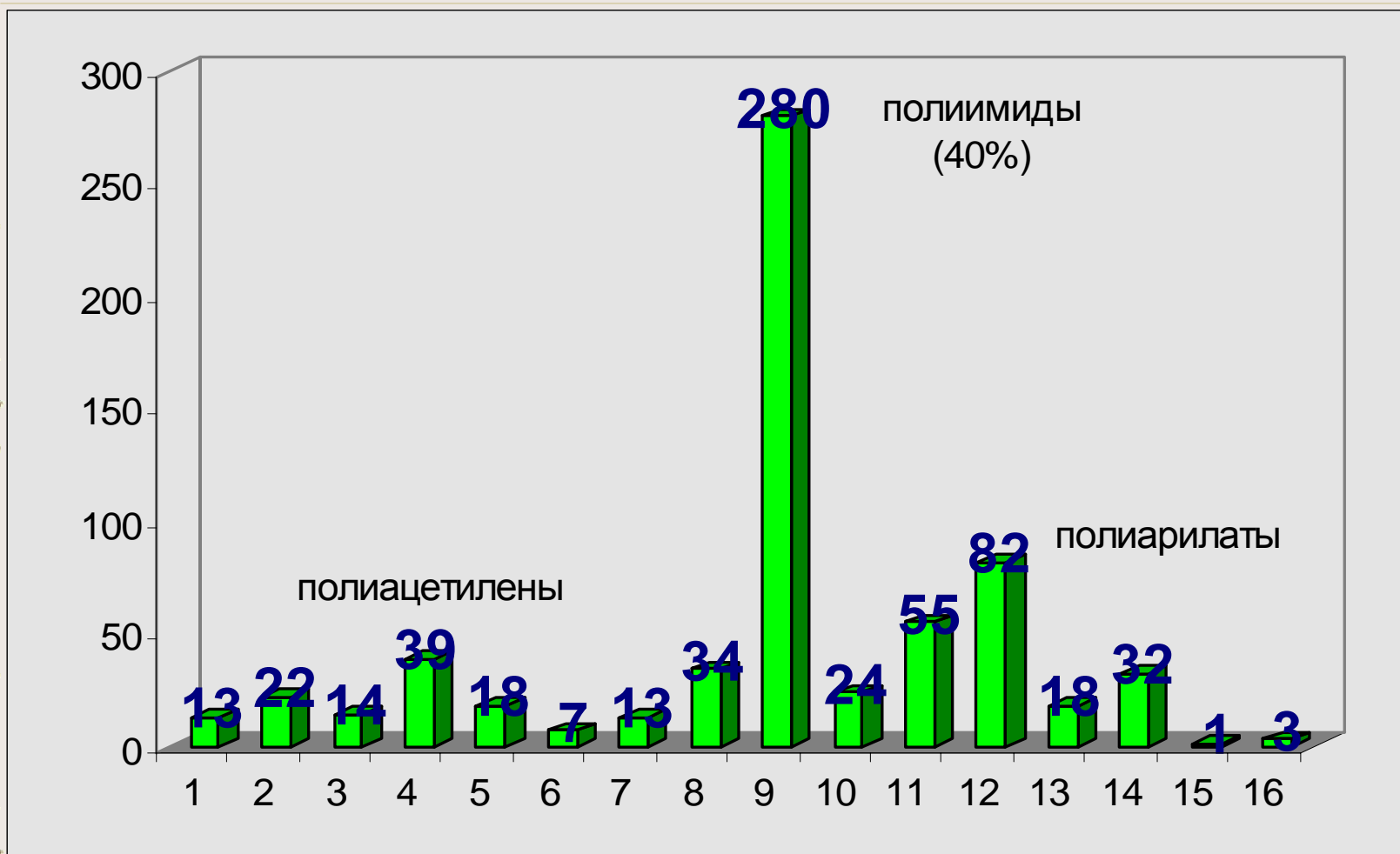


диангидрид

диамин

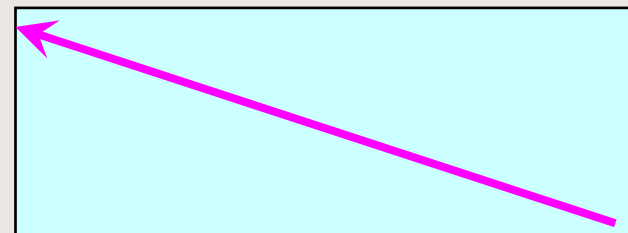


Число полимеров разных классов в Базе данных



Снижение проницаемости увеличение селективности

Уплотнение упаковки



введение гибких мостиковых групп

-O-, -CH₂-, >C=O, -S-, -SO₂-

A_{fr}



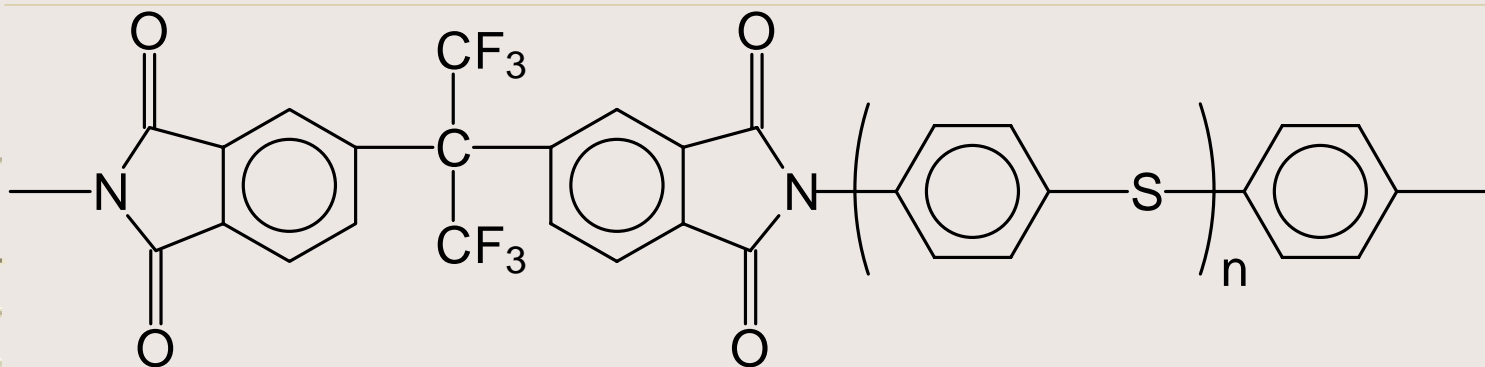
E_{coh}



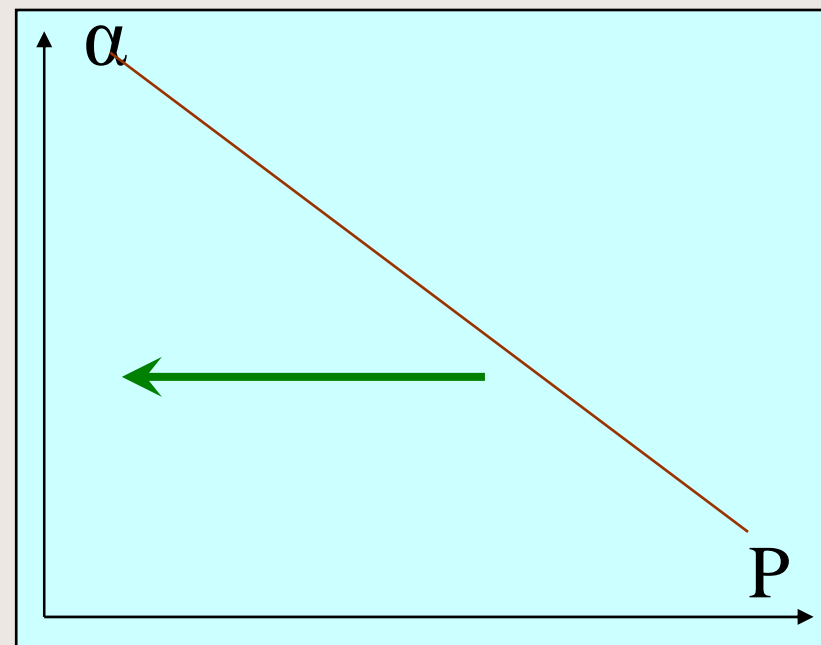
V_f



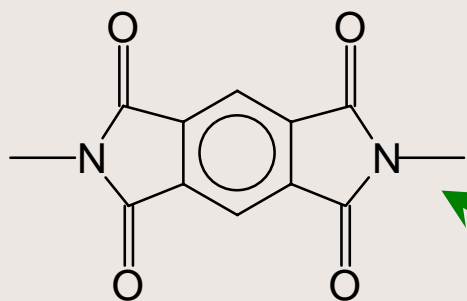
Диаминные фрагменты



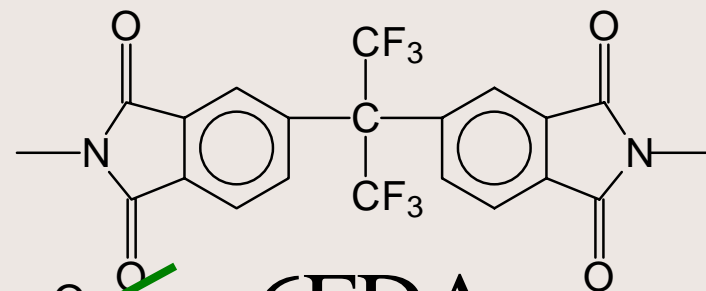
| n | P(O ₂) | α (O ₂ /N ₂) |
|---|--------------------|--|
| 1 | 4,7 | 5,4 |
| 2 | 1,8 | 5,2 |
| 3 | 1,7 | 4,6 |
| 4 | 1,5 | 5,0 |



Диангидридные фрагменты



PMDA



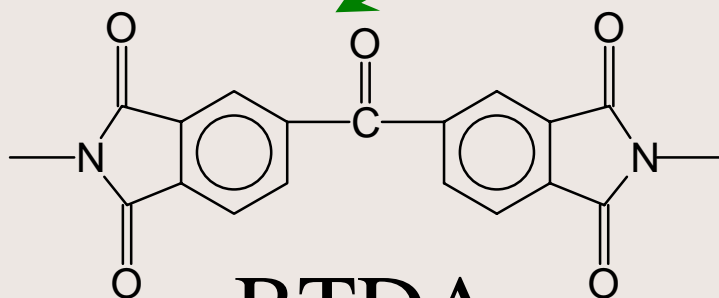
6FDA



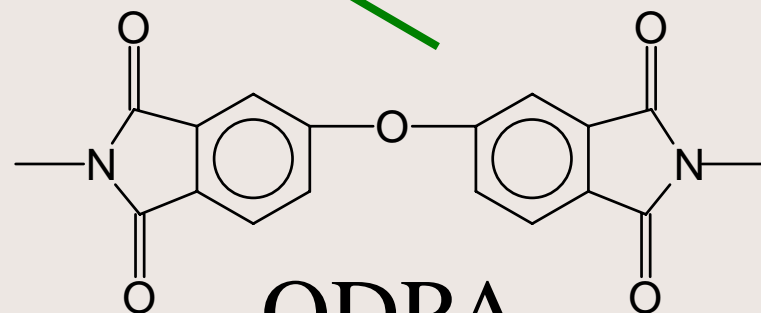
BPDA

E_{coh}

A_{fr}



BTDA



ODPA

Варьирование структуры диангидридных фрагментов

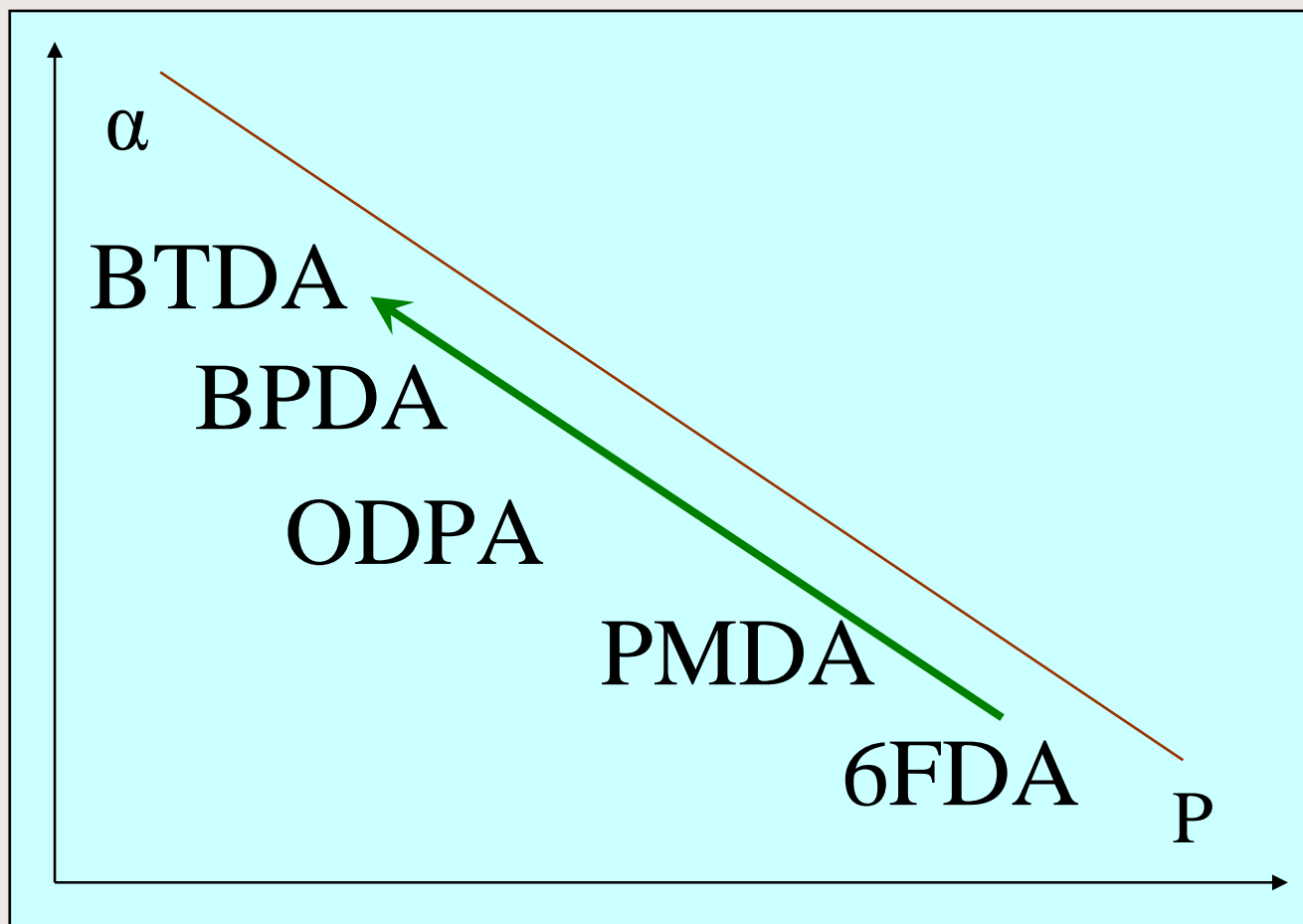
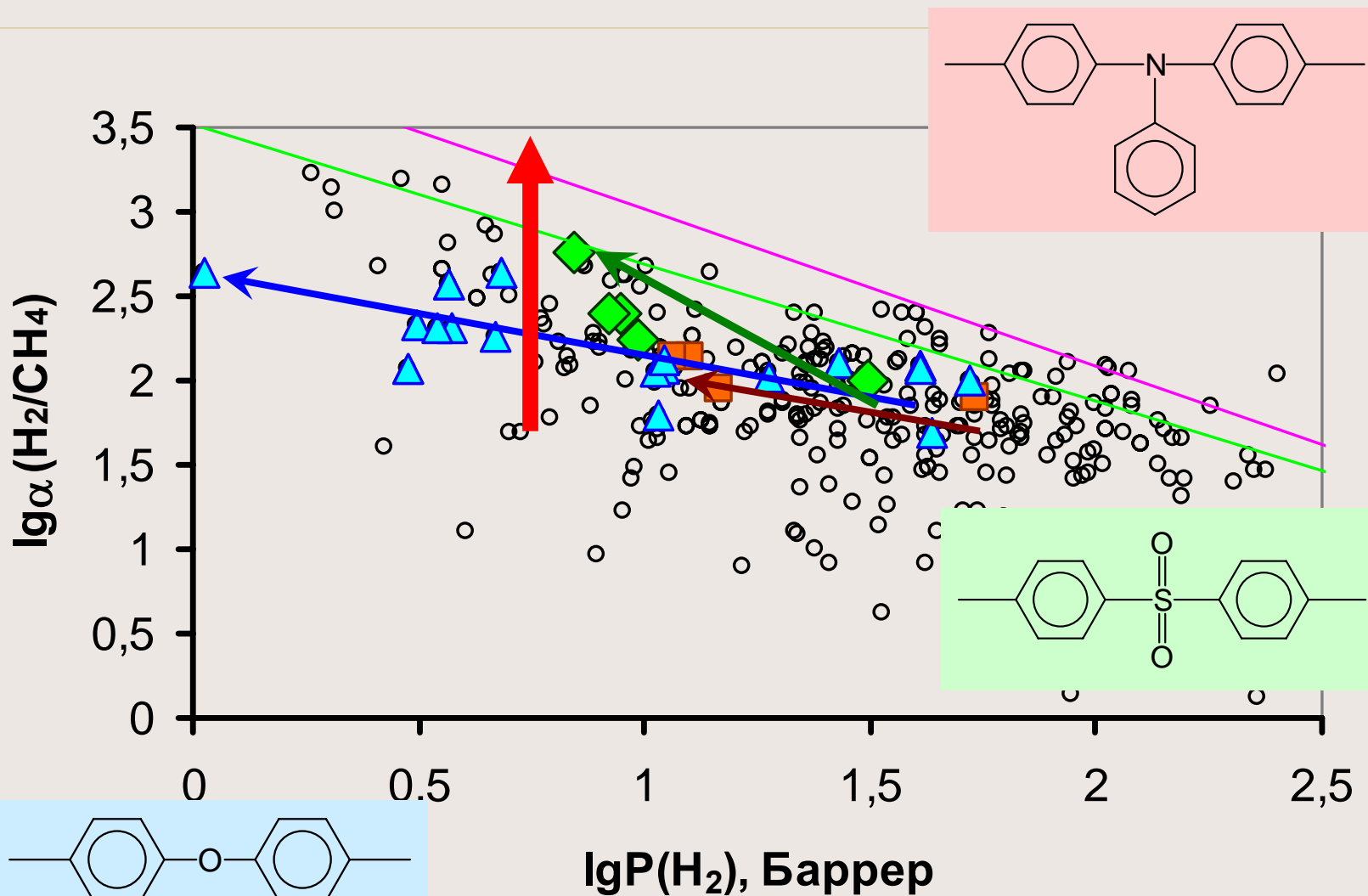
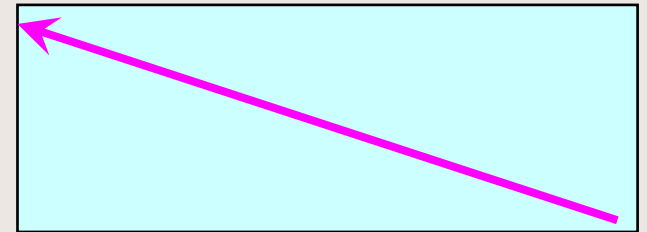


Диаграмма Робсона H₂/CH₄



Снижение проницаемости увеличение селективности

Уплотнение упаковки



введение гибких мостиковых групп

-O-, -CH₂-, >C=O, -S-, -SO₂-

введение полярных боковых групп,

-OH, -COOH, -NH₂, -CN, -NO₂

A_{fr}



E_{coh}



V_f



Введение функциональных групп

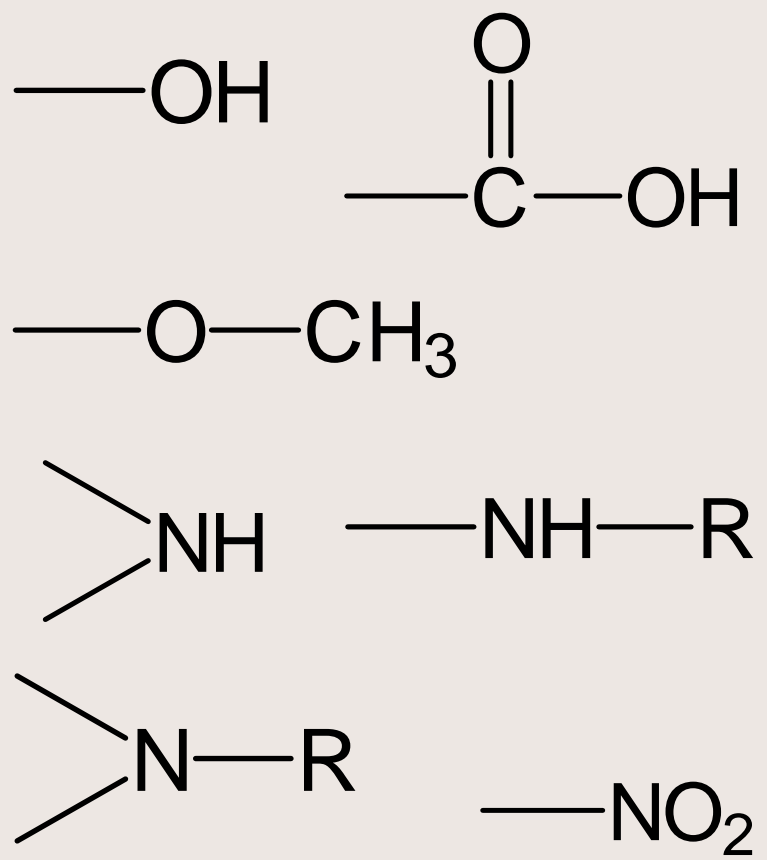
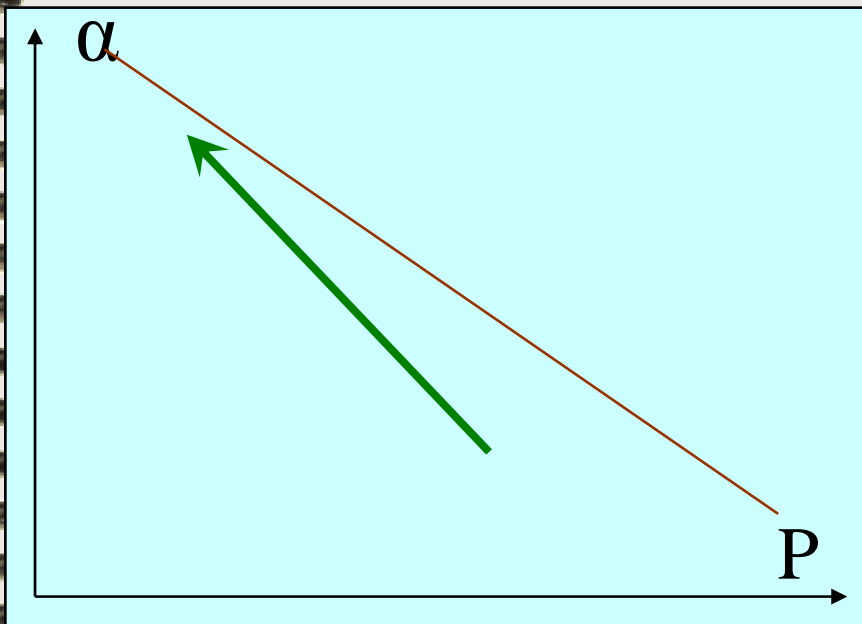
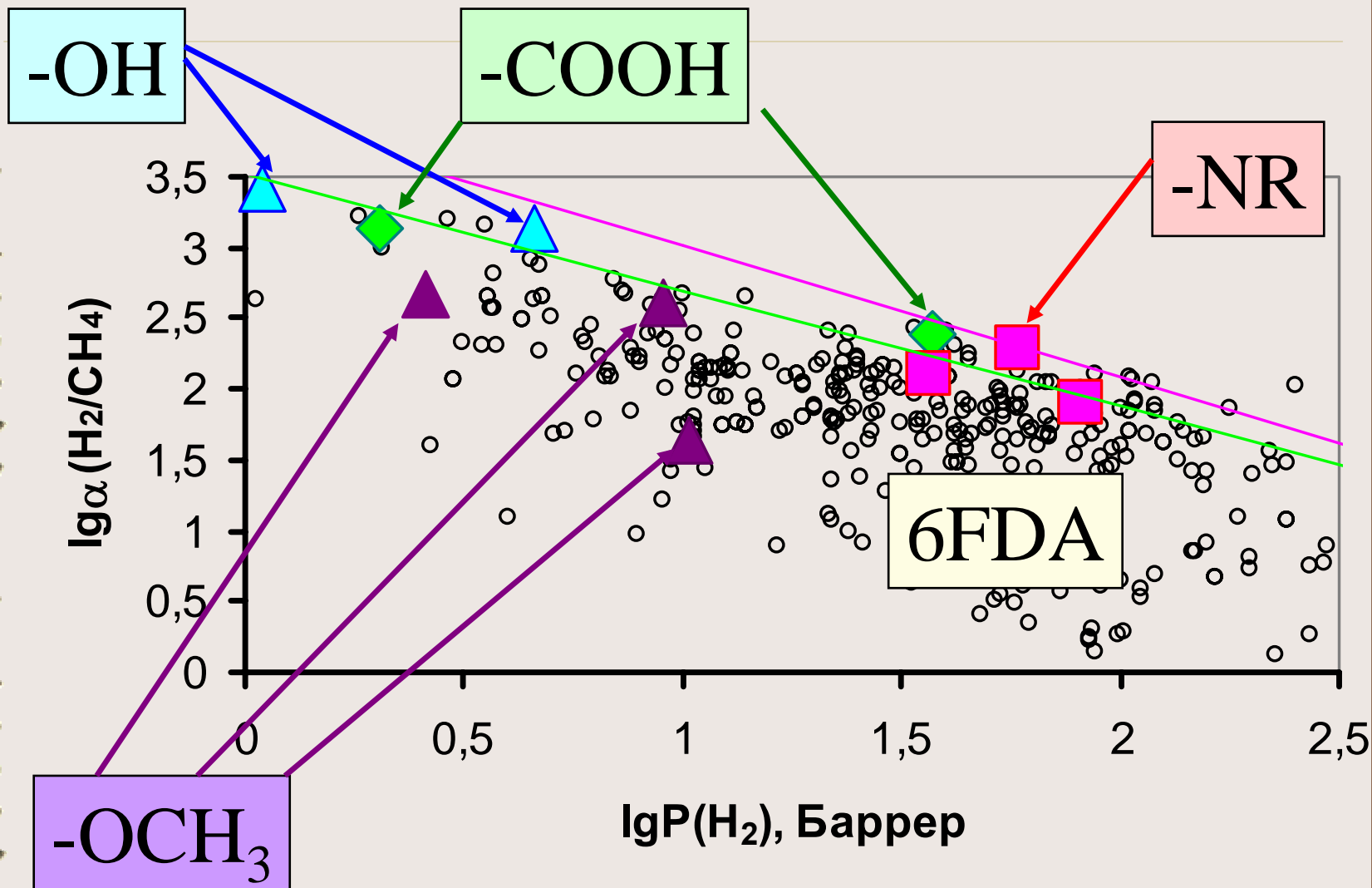


Диаграмма Робсона H_2/CH_4



Полимераналогичные превращения

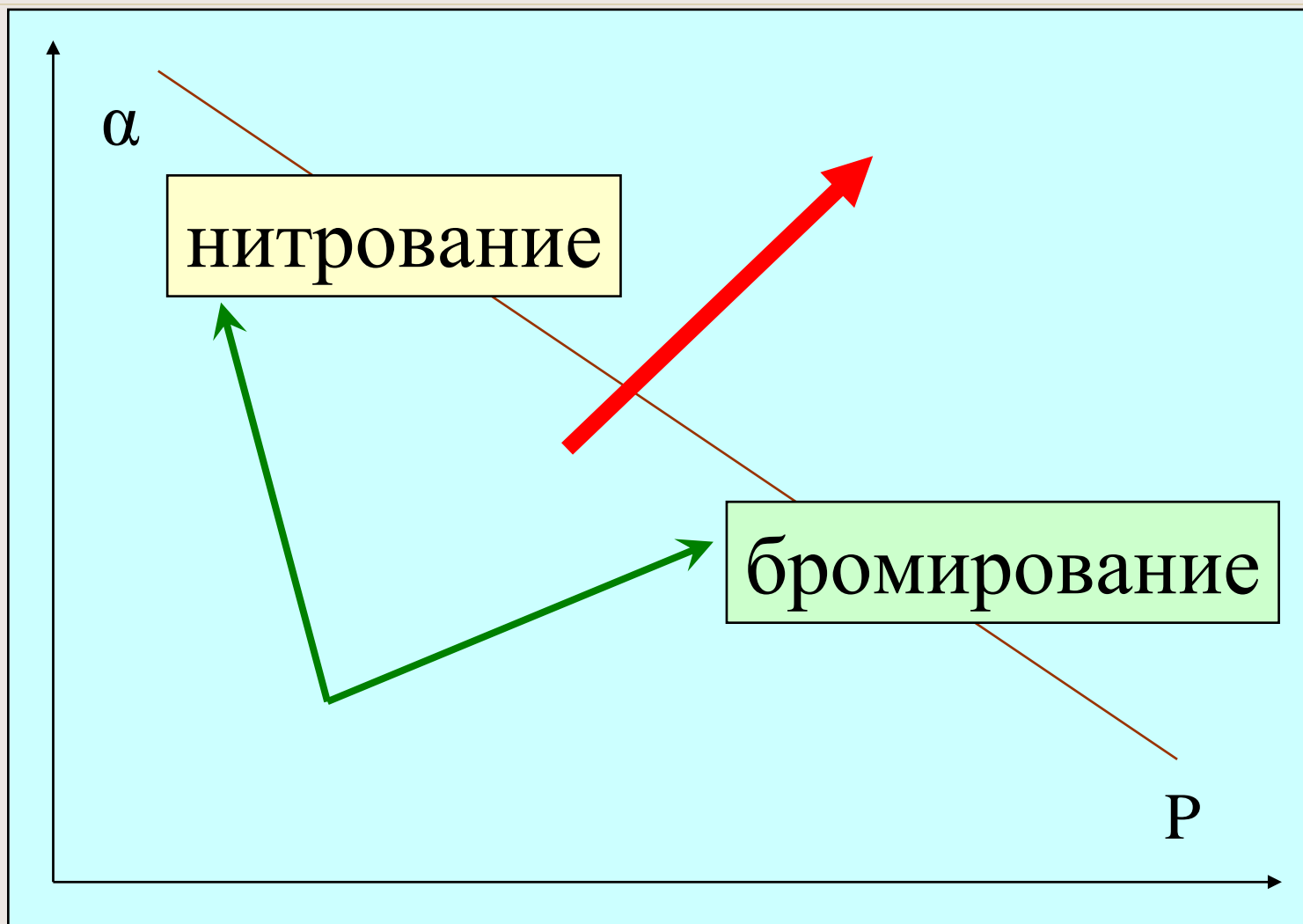
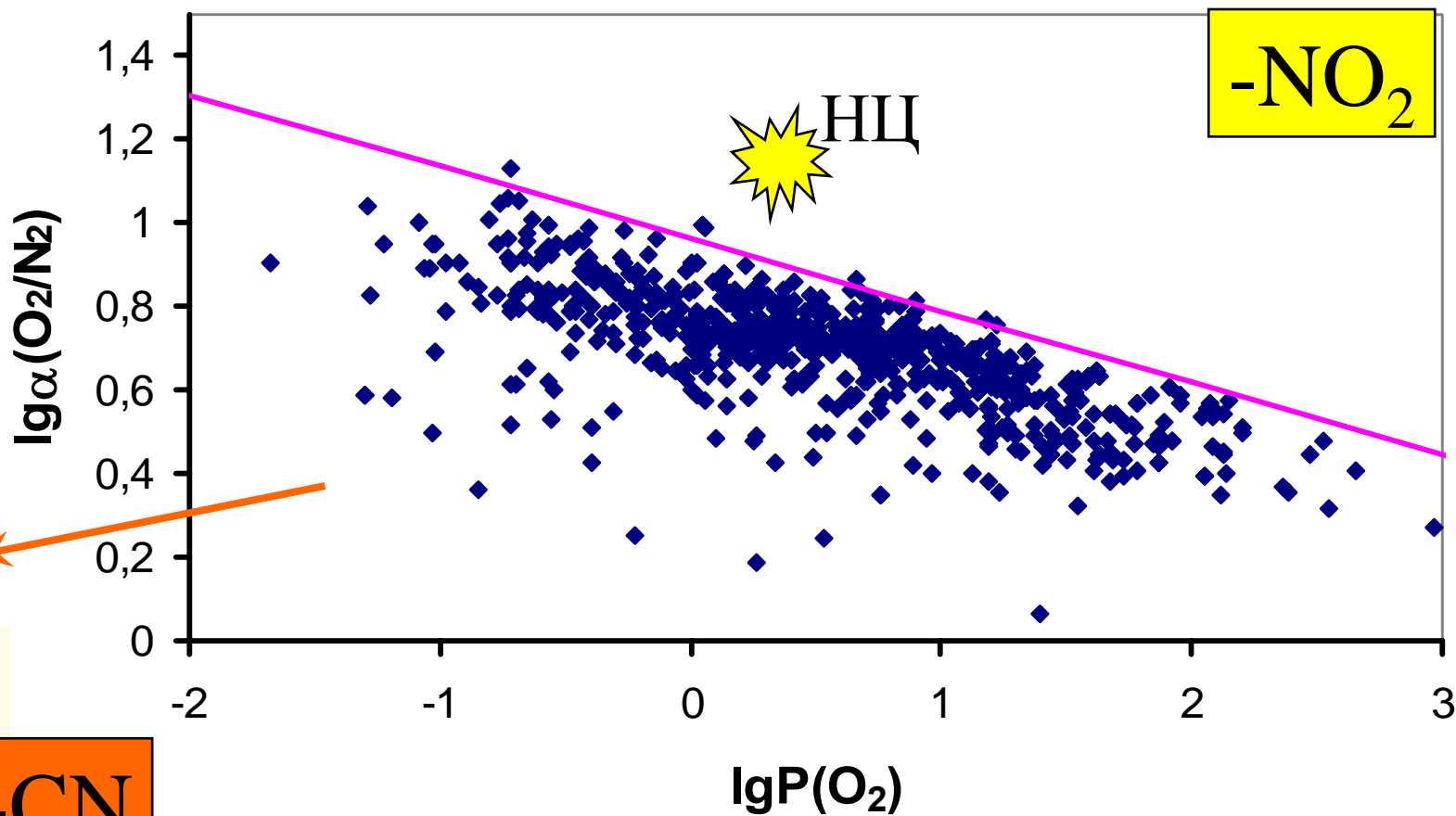


Диаграмма Робсона O_2/N_2



-NO₂

НЦ

ПАН

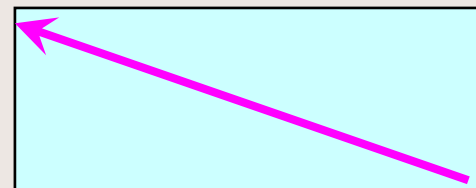
-CN

ПАН

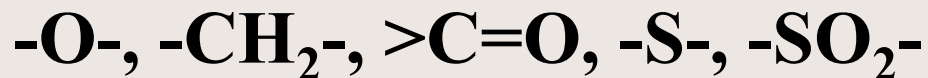
$lgP(O_2)$

$lg\alpha(O_2/N_2)$

Увеличение селективности



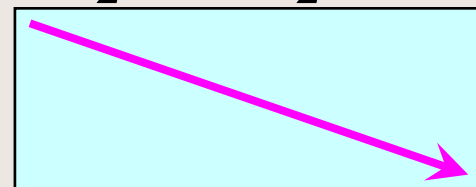
введение гибких мостиковых групп



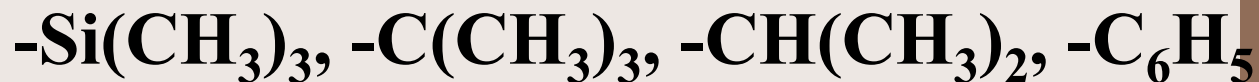
введение полярных боковых групп,



Увеличение проницаемости



введение объемистых боковых заместителей



фторирование боковых заместителей



The image shows the cover of a spiral-bound notebook. The cover is a light beige or tan color with a fine, woven fabric texture. A silver metal spiral binding is visible along the left edge. The text is centered on the cover in a bold, black, serif font.

**Количественные
предсказания свойств
полимеров**

**Химическая структура
мономерного звена**

**Физические
свойства
полимера
($M, T_g, A_{fr}, E_{coh}, R_h$)**

**Характеристики
мембраны/пленки
(ρ, CED, V_f, FFV)**

**Транспортные параметры
($P, D, S, \alpha_{1,2}, E_P, E_D, \Delta H_S$)**

Аддитивные методы

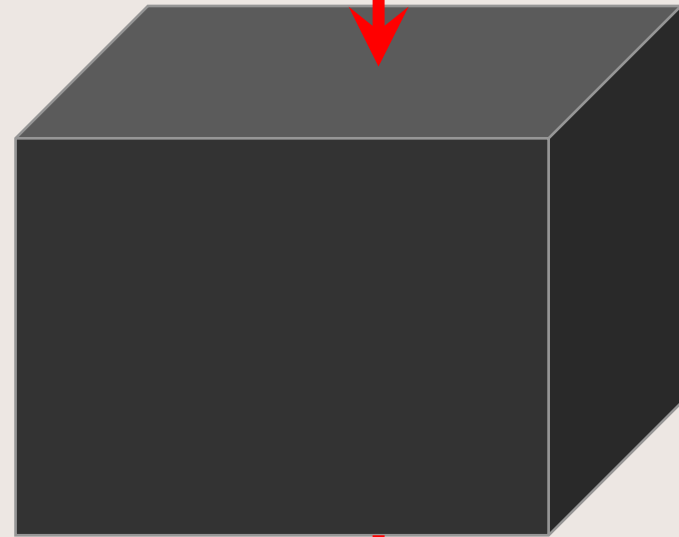
*Атомистическое
моделирование*

**Свойства газа
($d^2, T_c, \epsilon/k$)**

АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ

Структура и свойства N веществ

$$A = \sum_i k_i a_i$$



Инкременты для расчета

**Химическая структура
мономерного звена**

**Физические
свойства
полимера
($M, T_g, A_{fr}, E_{coh}, R_h$)**

**Характеристики
мембраны/пленки
(ρ, CED, V_f, FFV)**

**Транспортные параметры
($P, D, S, \alpha_{1,2}, E_P, E_D, \Delta H_S$)**

**Свойства газа
($d^2, T_c, \epsilon/k$)**

Аддитивные методы

Аддитивность транспортных параметров

$$D = \lambda^2(kT/h) \cdot \exp(\Delta S^\#/R) \cdot \exp(-\Delta H^\#/RT)$$

$$\ln D = A + \Sigma(\Delta S_i^\#/R) - \Sigma(\Delta H_i^\#/RT)$$

$$\ln D = A + \Sigma \delta_i$$

$$\ln S = B + \Sigma \sigma_i$$

$$\ln P = C + \Sigma \pi_i$$

АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ

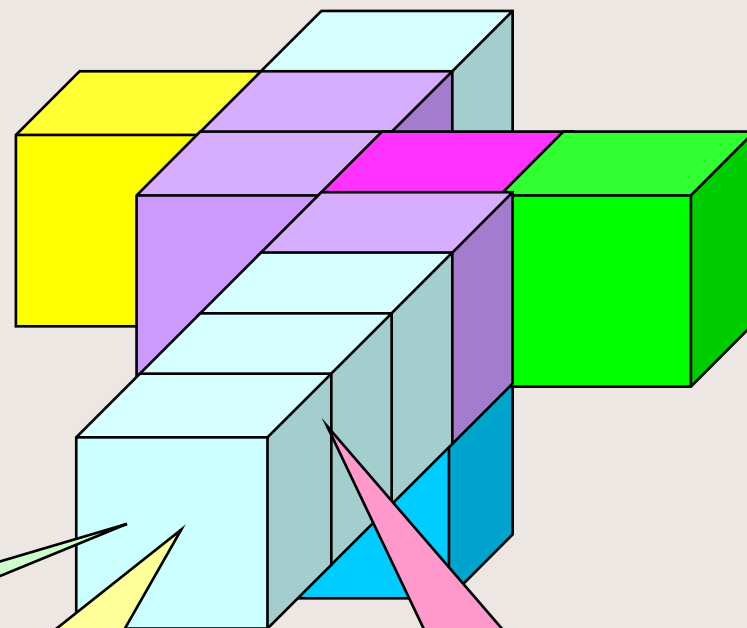
$$\lg Y = \frac{1}{Q} \cdot \sum_i k_i X_i$$

Y – свойство полимера (P, D),

X – инкремент i-й группы,

k – количество i-х групп в
мономерном звене,

Q – нормировочный
коэффициент



АТОМЫ

МАВ

Группы

МГВ

Связи

МСВ

Методы «групповых» вкладов

| Единица разбиения («группа») | Метод | Кол-во «групп» |
|---------------------------------|----------------|-------------------|
| Только атомы | МАВ | 13 |
| Атомы + положение | ММАВ | 20-36 |
| Атомы + окружение | Аскадский | 211 |
| Атомы + связи | Бичерано | 32 |
| Группы | Ван Кревелен | 107 |
| Группы | Робсон-Лангсам | 24 |
| Группы | Парк-Пол | 41 |
| Блоки | МБВ | 81 |

Метод групповых вкладов

$$\lg Y = \frac{1}{Q} \cdot \sum_i k_i X_i$$

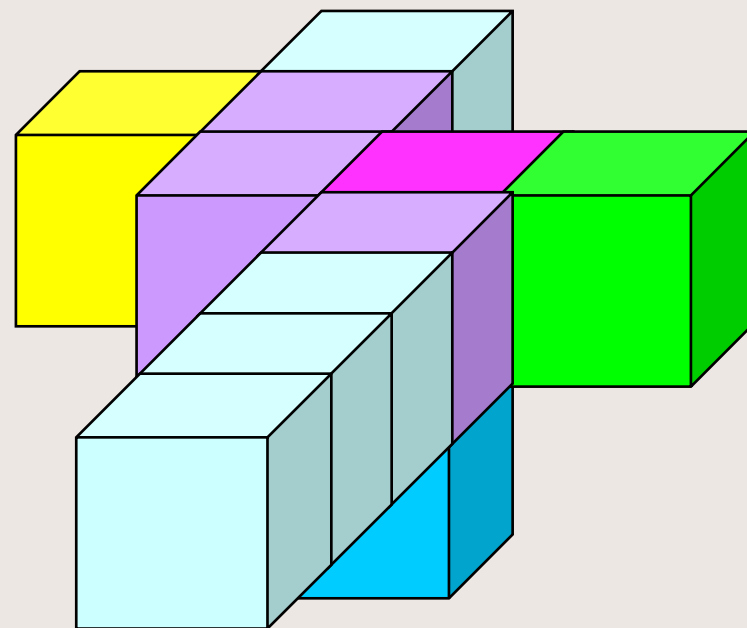
X определяется обработкой экспериментальных данных

N известных полимеров.

N уравнений, n неизвестных,

где n – число групп,

причем $n \ll N$.



Представительный массив данных

Оптимальный набор групп

АТОМЫ

H,

C(sp³),

C(sp²),

C(sp², ароматический),

O=, -O-,

Si,

Cl, Br, F,

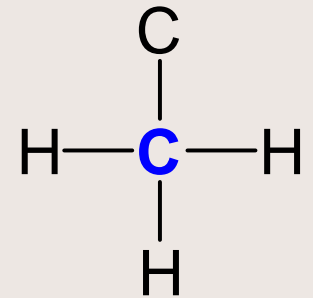
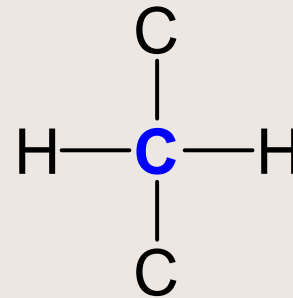
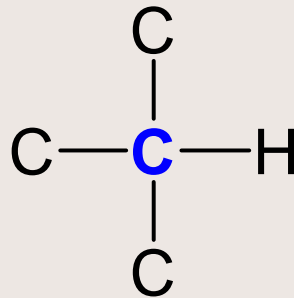
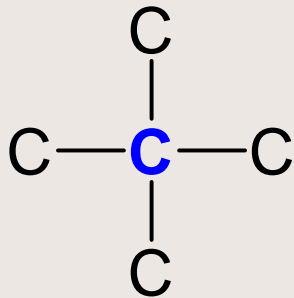
-N<, =S=, -S-

Атомы + связи (Бичерано)

Элементы теории графов

- Атом + гибридизация
- Число связей атома с атомами водорода
- Индексы связей с другими сортами атомов
- Топологические индексы

Атомы + окружение (Аскадский)

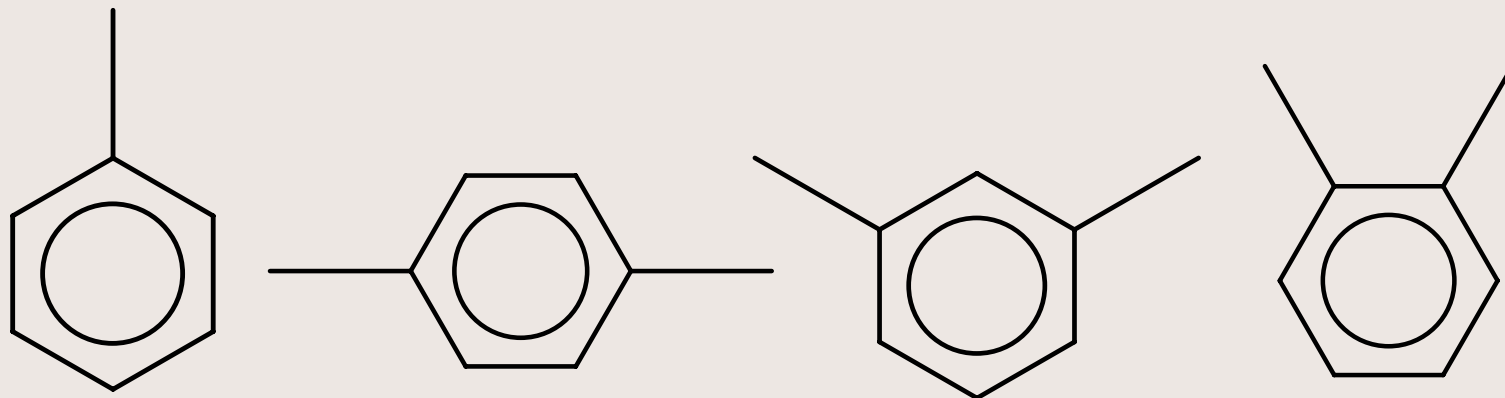


211 сортов атомов

$$V_w = \sum V_{wi}$$

Физические свойства полимеров

Группы (Ван Кревелен)



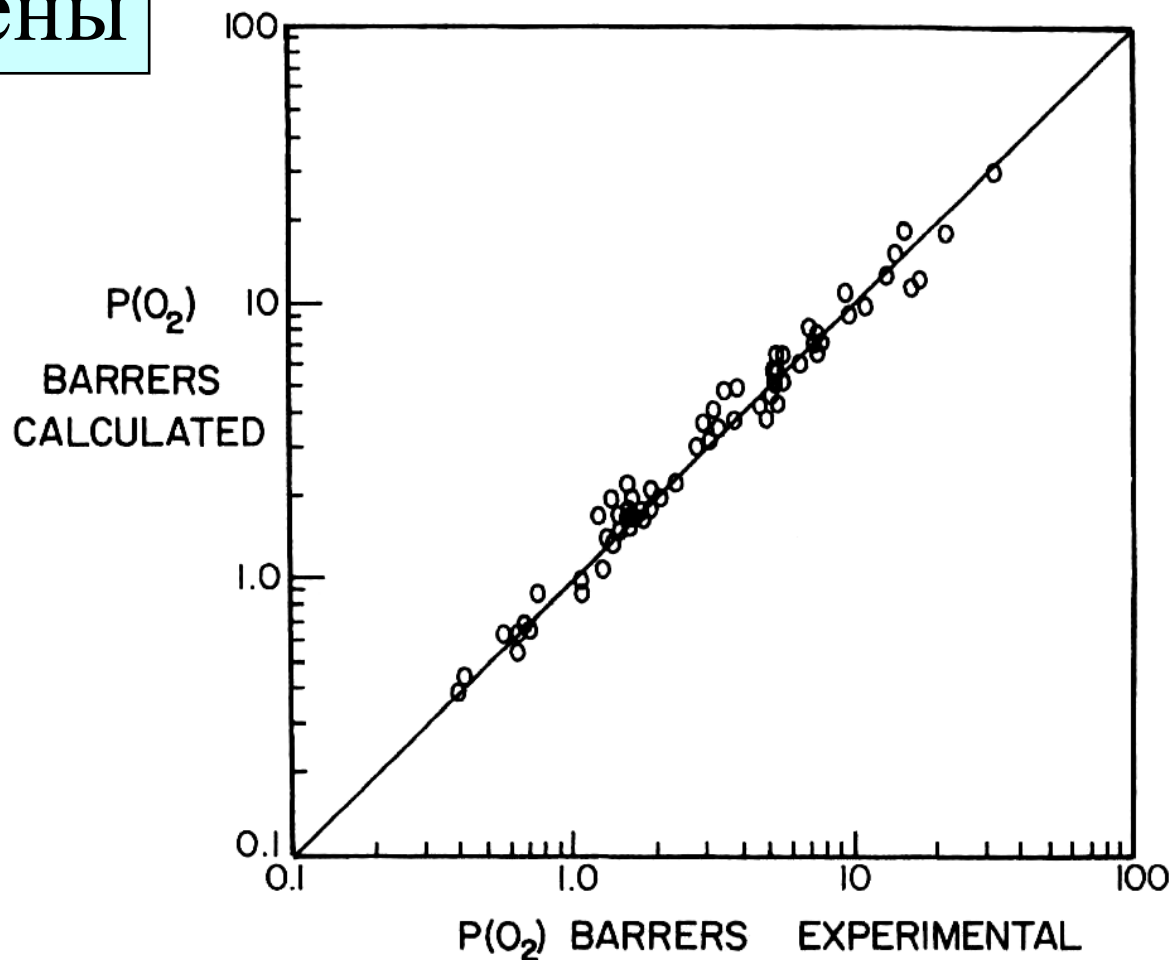
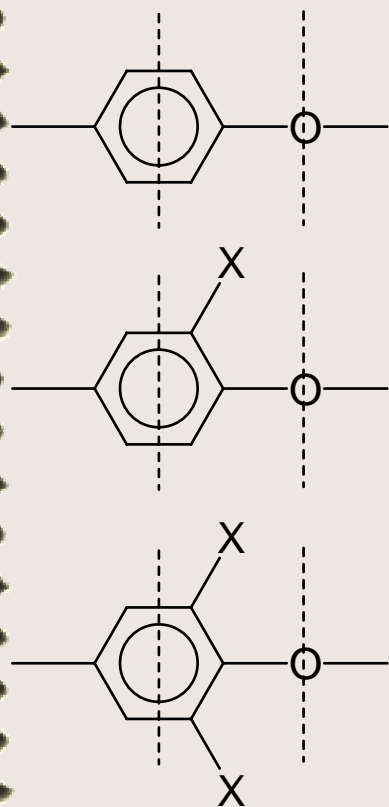
107 групп

$$V_w = \sum V_{wi}$$

Физические свойства полимеров

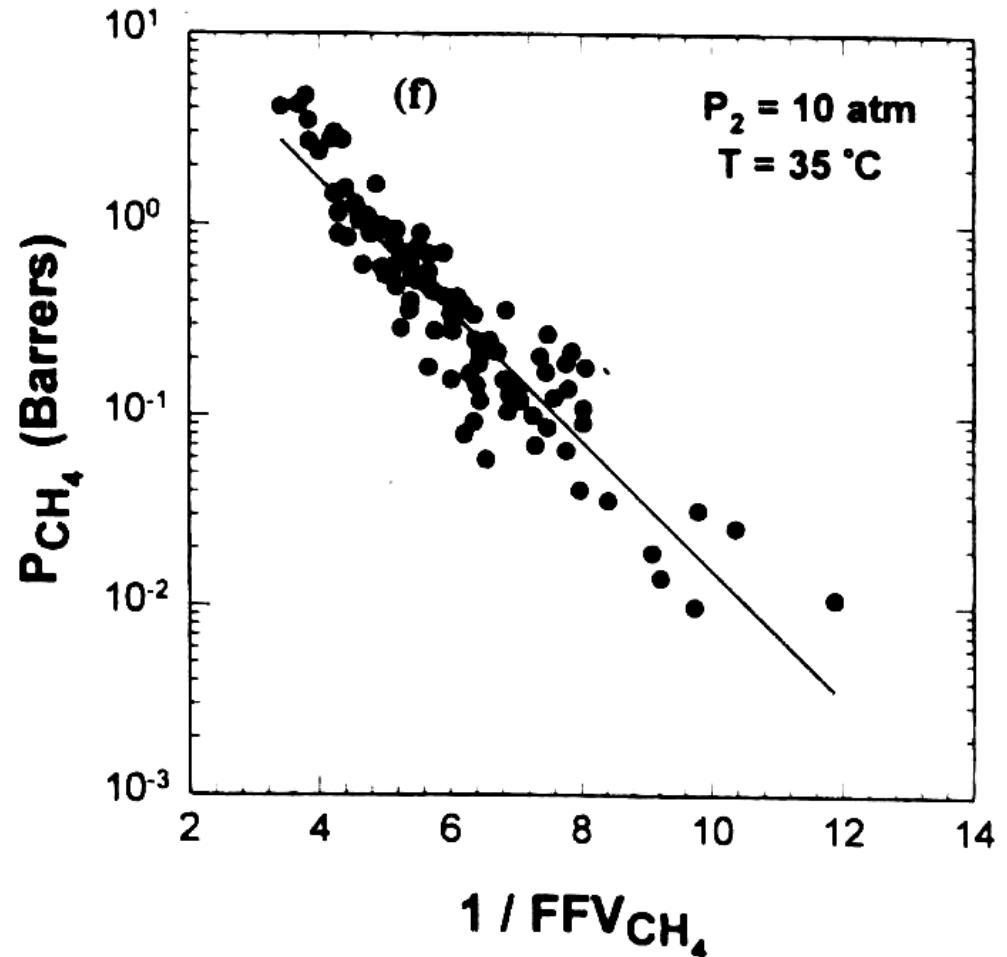
Группы (Робсон, Лангсам)

полиарилены



Метод Парка - Пола

- Группы Ван Кревелена (41)
- Расчет FFV для каждого газа:
$$FFV = (V - V_{occ}) / V$$
$$V_{occ} = \sum \gamma_i \cdot V_{wi}$$
- Расчет P по уравнению:
$$P = A \exp(-B / FFV)$$



Метод групповых вкладов

$$\lg Y = \frac{1}{Q} \cdot \sum_i k_i X_i$$

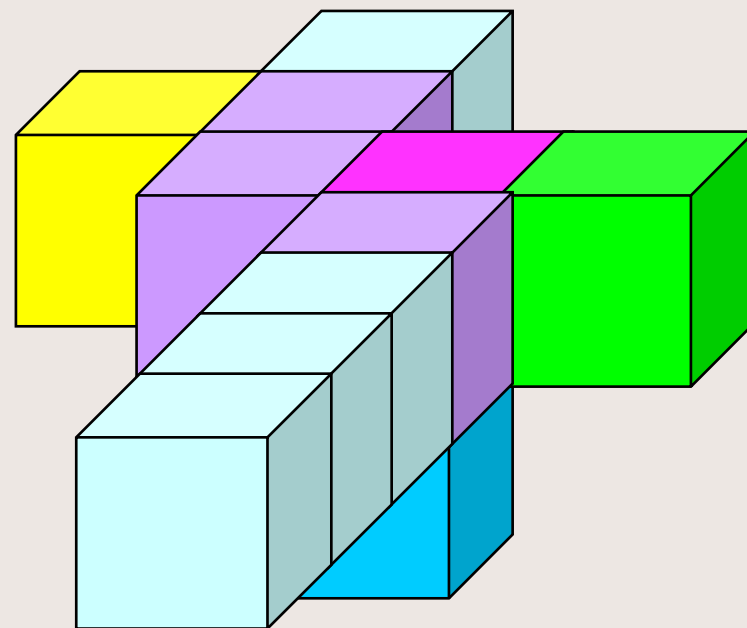
X определяется обработкой экспериментальных данных

N известных полимеров.

N уравнений, n неизвестных,

где n – число групп,

причем $n \ll N$.



Представительный массив данных

Оптимальный набор групп

База данных

Газоразделительные параметры
стеклообразных полимеров

№ 3585, Информрегистр РФ, 1998

730 гомополимеров

26 газов

290 ссылок

1200 записей

справочная информация, проверка гипотез
прогнозирование транспортных свойств

База данных

Исходные значения
 P_i, D_i при T_i

Исходные значения
 E_P, E_D

Компенсационный эффект

$$E_P = a_P \cdot \lg P + b_P$$

$$E_D = a_D \cdot \lg D + b_D$$

Пересчет
 P_i, D_i для T_{ref}

Корреляции с
 $P(T_{ref}), D(T_{ref})$

Принцип разбиения

Изотермические групповые вклады

Прогноз P_i, D_i при T_{ref} для новых полимеров

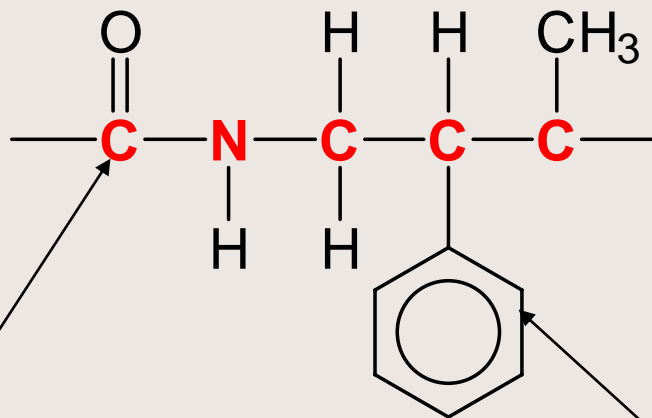
Методы «групповых» вкладов

| Единица разбиения («группа») | Метод | Кол-во «групп» |
|---------------------------------|----------------|-------------------|
| Только атомы | МАВ | 13 |
| Атомы + положение | ММАВ | 20-36 |
| Атомы + окружение | Аскадский | 211 |
| Атомы + связи | Бичерано | 32 |
| Группы | Ван Кревелен | 107 |
| Группы | Робсон-Лангсам | 24 |
| Группы | Парк-Пол | 41 |
| Блоки | МБВ | 81 |

Различные варианты МГВ

МАВ

ММАВ



Атомы основной цепи

Атомы боковых групп

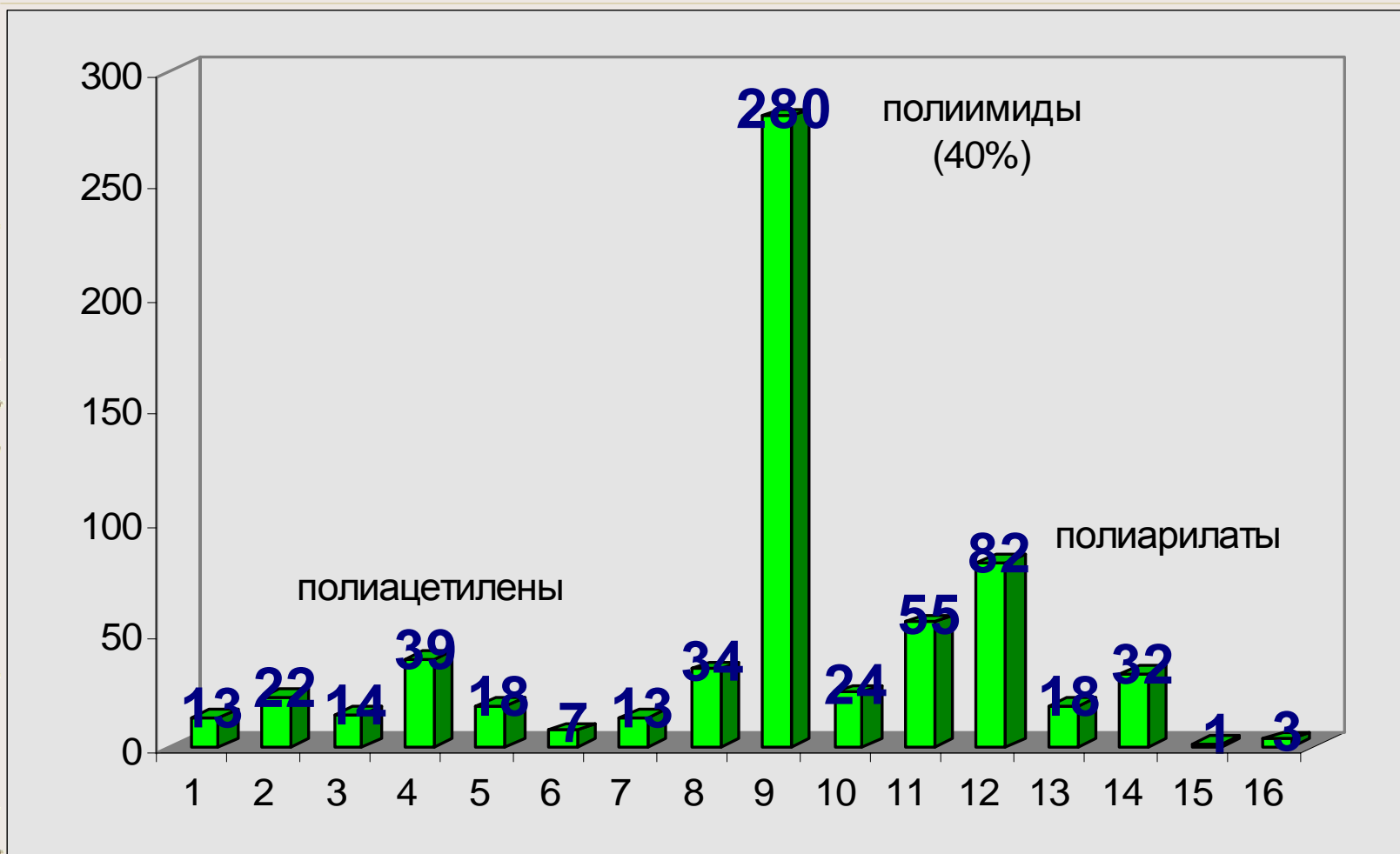
МБВ

диангидрид

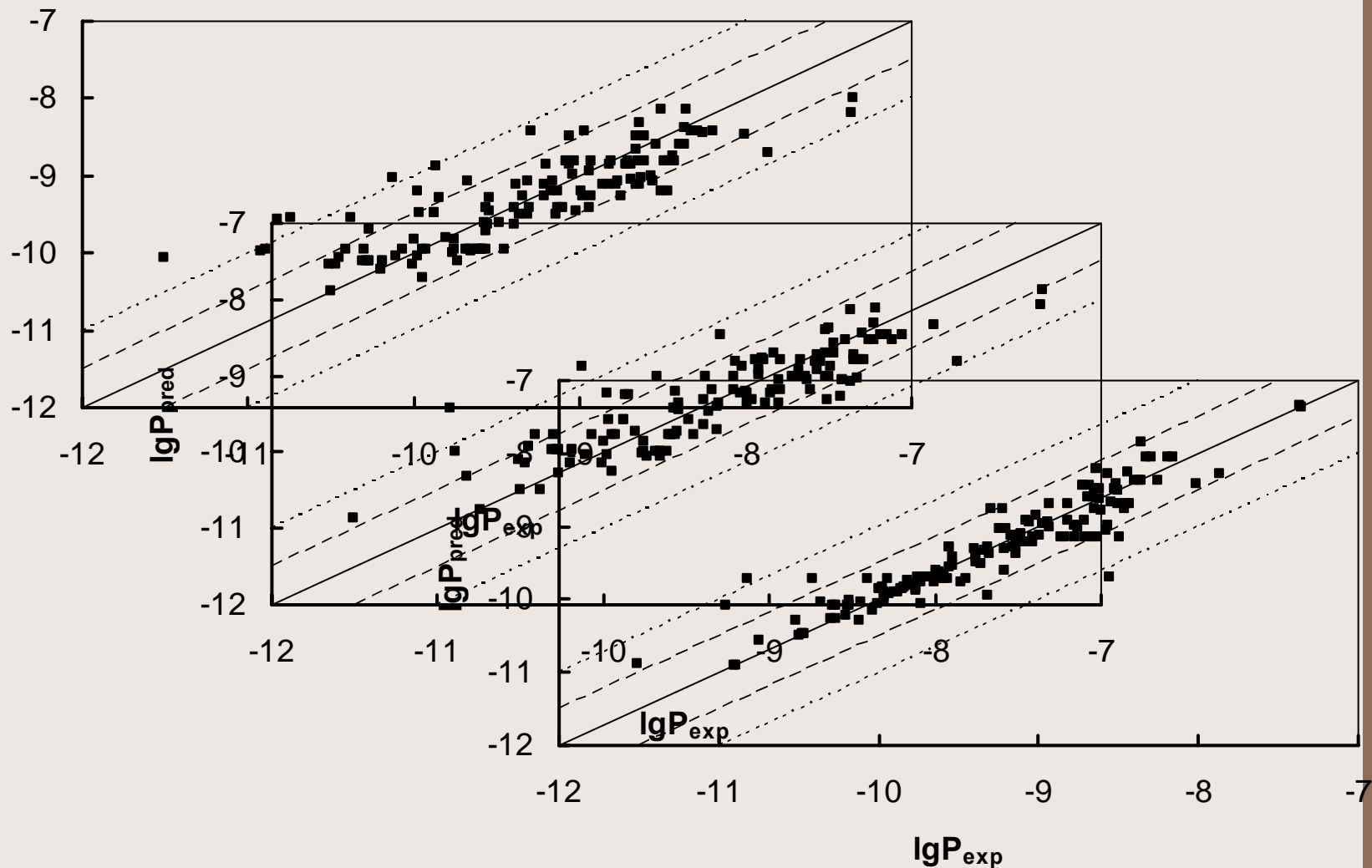
+

диамин

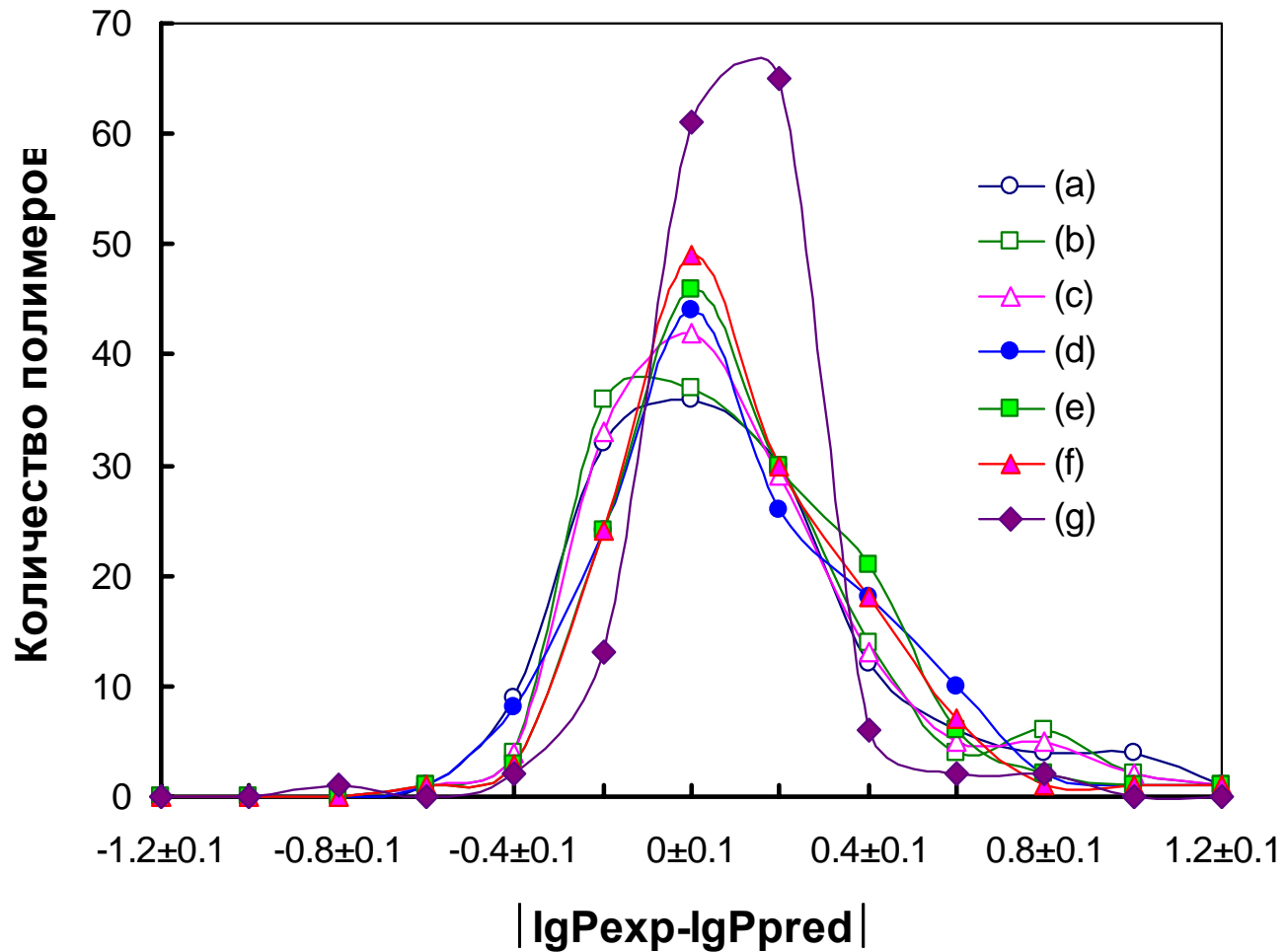
Число полимеров разных классов в Базе данных



Сравнение различных вариантов МГВ. Полиимиды.



Сравнение различных вариантов МГВ



Модифицированный метод АТОМНЫХ ВКЛАДОВ

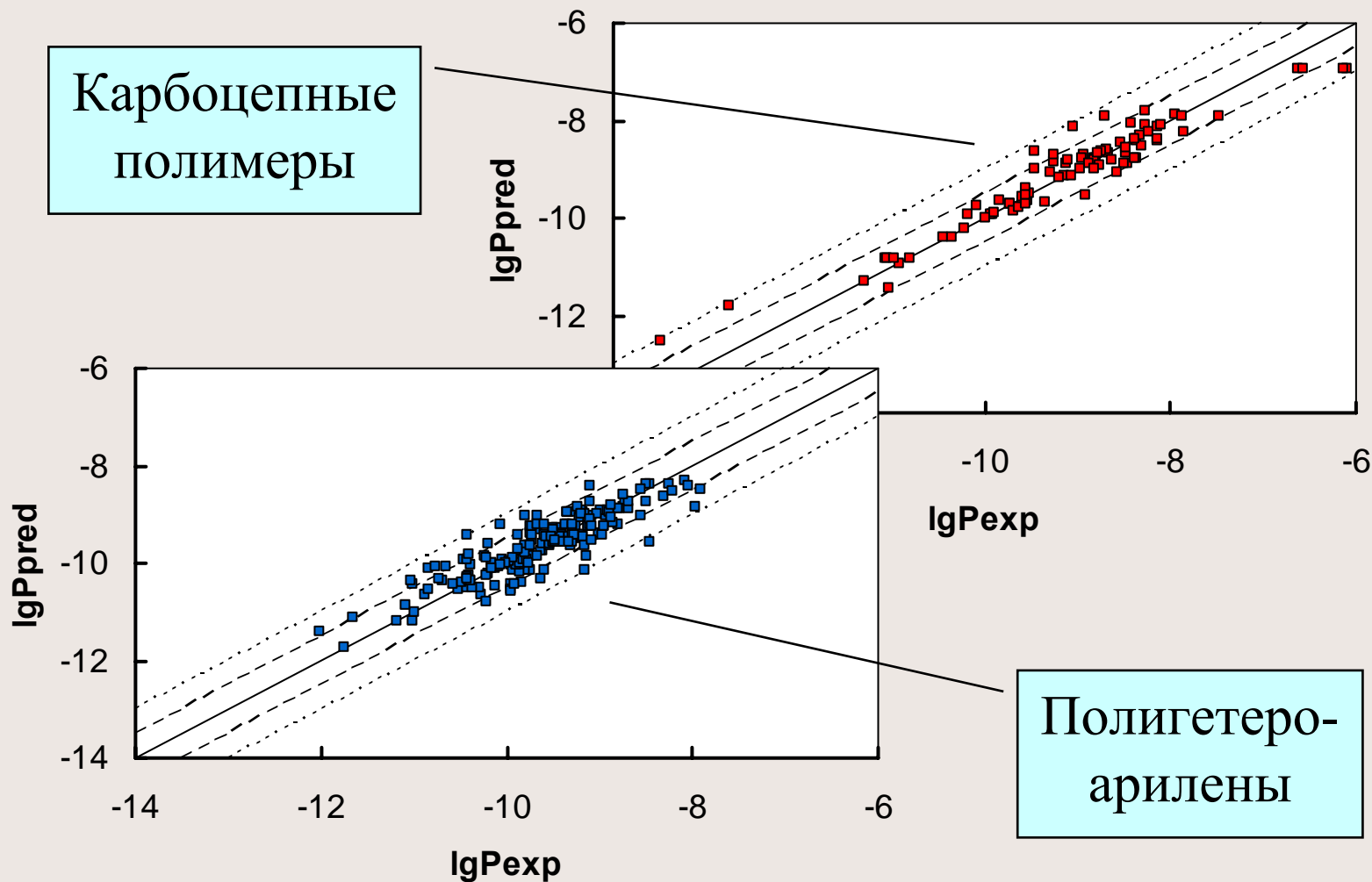
Атомы основной цепи

Нормировка $Q=M$

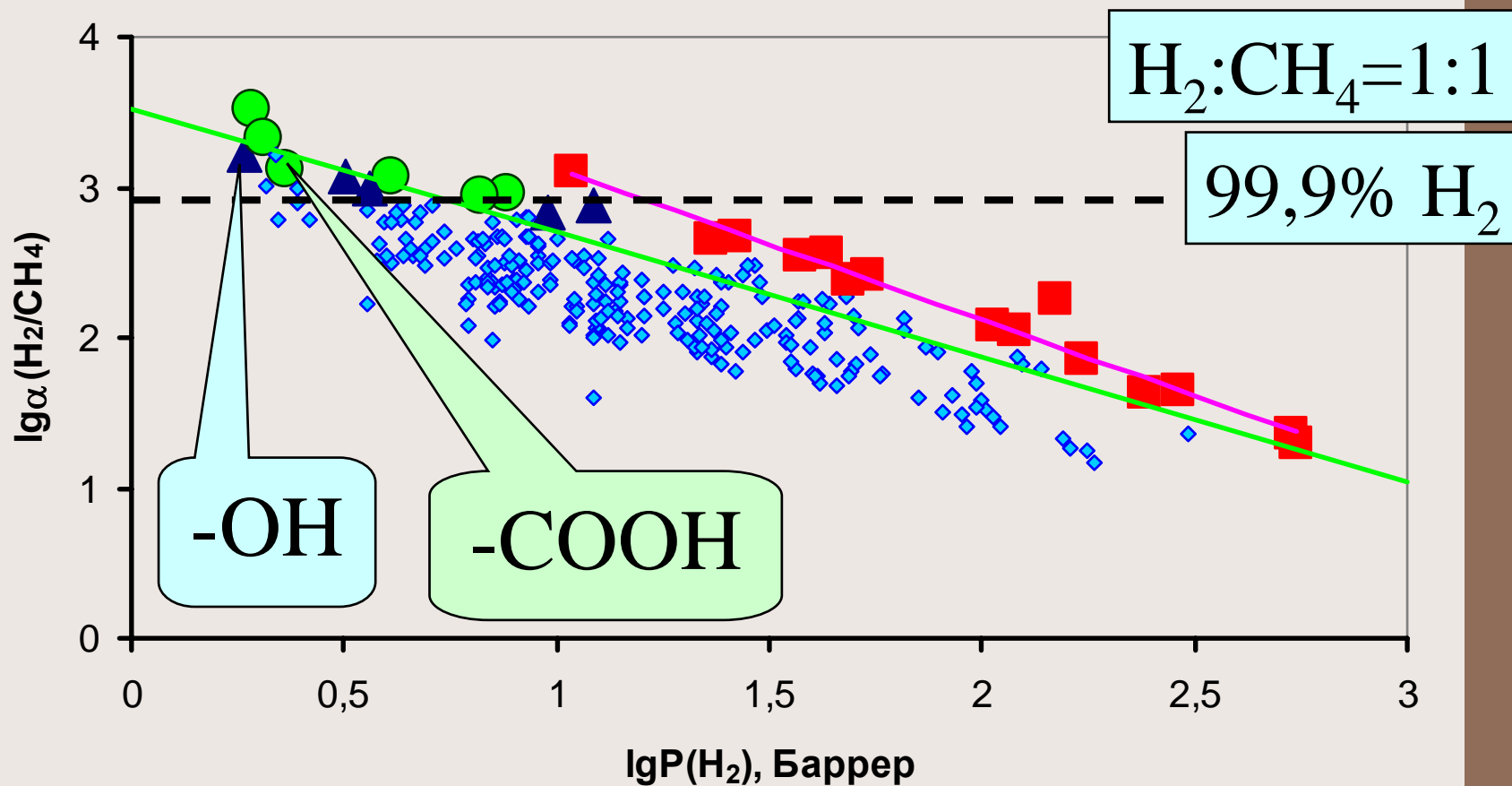
Атомы боковых групп

| P, Баррер | | H ₂ | N ₂ | CO ₂ |
|-----------|-------|----------------|----------------|-----------------|
| ПИ-1 | Эксп. | 12.3 | 0.19 | 2.90 |
| | Пред. | 15.2 | 0.22 | 4.94 |
| ПИ-2 | Эксп. | 13.1 | 0.15 | 5.06 |
| | Пред. | 23.3 | 0.18 | 5.18 |

Точность прогноза для $P(O_2)$



Прогноз МБВ. Полиимиды – 81 блок.



Недостатки МГВ

- **«Взгляд назад»**

**81 блок, а для 88-го предсказания
невозможны**


- **«Неравновесность»**

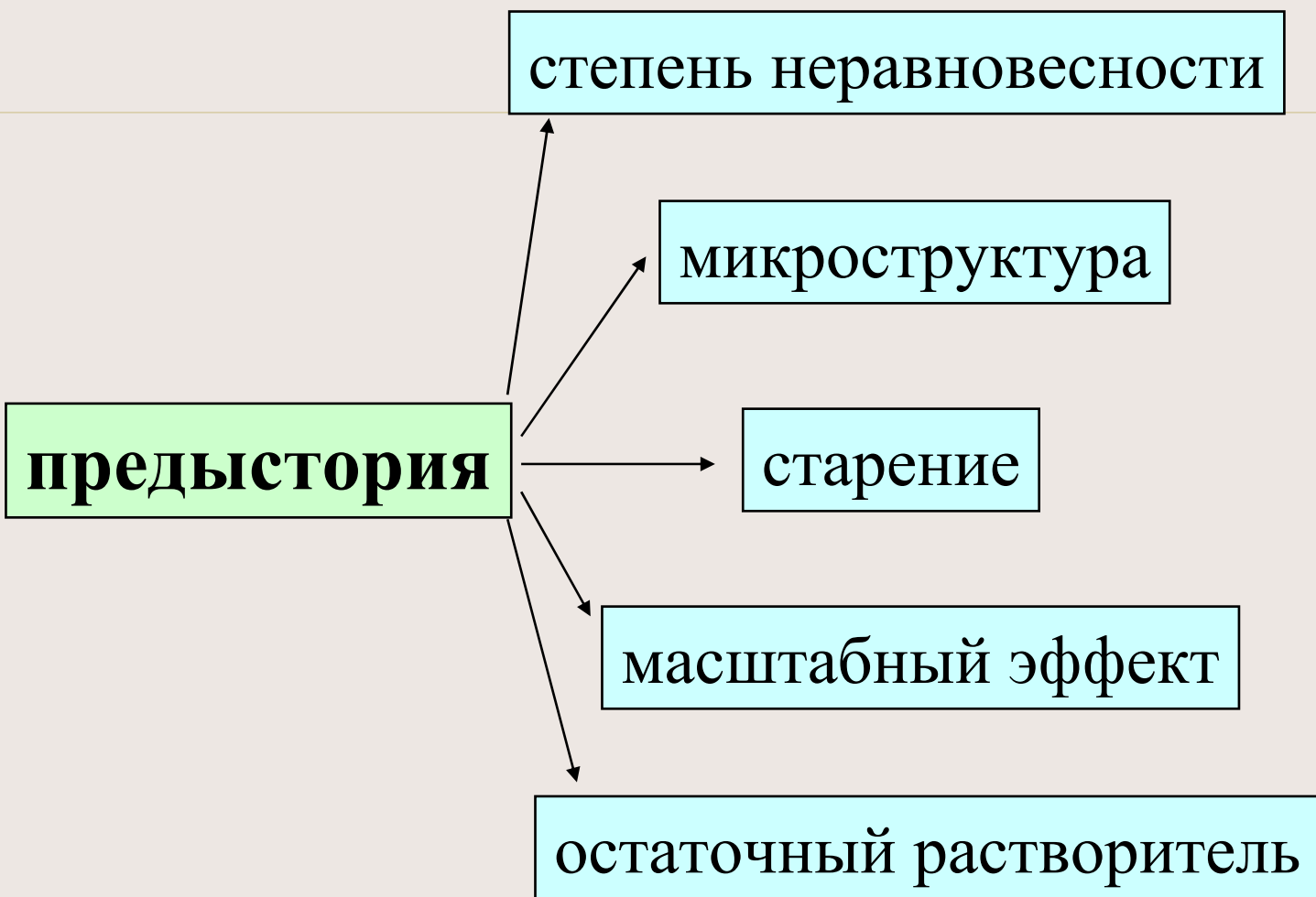
стеклообразных полимеров

**Разброс данных для одного
полимера**

Разброс экспериментальных данных для системы CO₂ – Каптон (35°C, p<10 атм.)

| P, Баррер | D·10 ⁸ , см ² /с | S=P/D·10 ² | Литература |
|-----------|--|-----------------------|------------|
| 3.55 | 0.8 | 44.4 | [114] |
| 2.71 | 0.565 | 48.0 | [115] |
| 1.14 | 0.3 | 38.0 | [58] |
| 0.858 | 0.139 | 61.7 | [60] |
| 0.54 | 0.34 | 16.0 | [116] |





**Химическая структура
мономерного звена**

**Физические
свойства
полимера
($M, T_g, A_{fr}, E_{coh}, R_h$)**

**Характеристики
мембраны/пленки
(ρ, CED, V_f, FFV)**

**Транспортные параметры
($P, D, S, \alpha_{1,2}, E_P, E_D, \Delta H_S$)**

Аддитивные методы

*Атомистическое
моделирование*

**Свойства газа
($d^2, T_c, \epsilon/k$)**