

Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.

д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

7

**Зондовые методы
исследования свободного
объема
в мембранных материалах**

Классификация зондовых методов

1. Переменный размер зонда:

Обращенная газовая хроматография

Метод спинового зонда

Фотохромные зонды

Конформационные зонды (ИК)

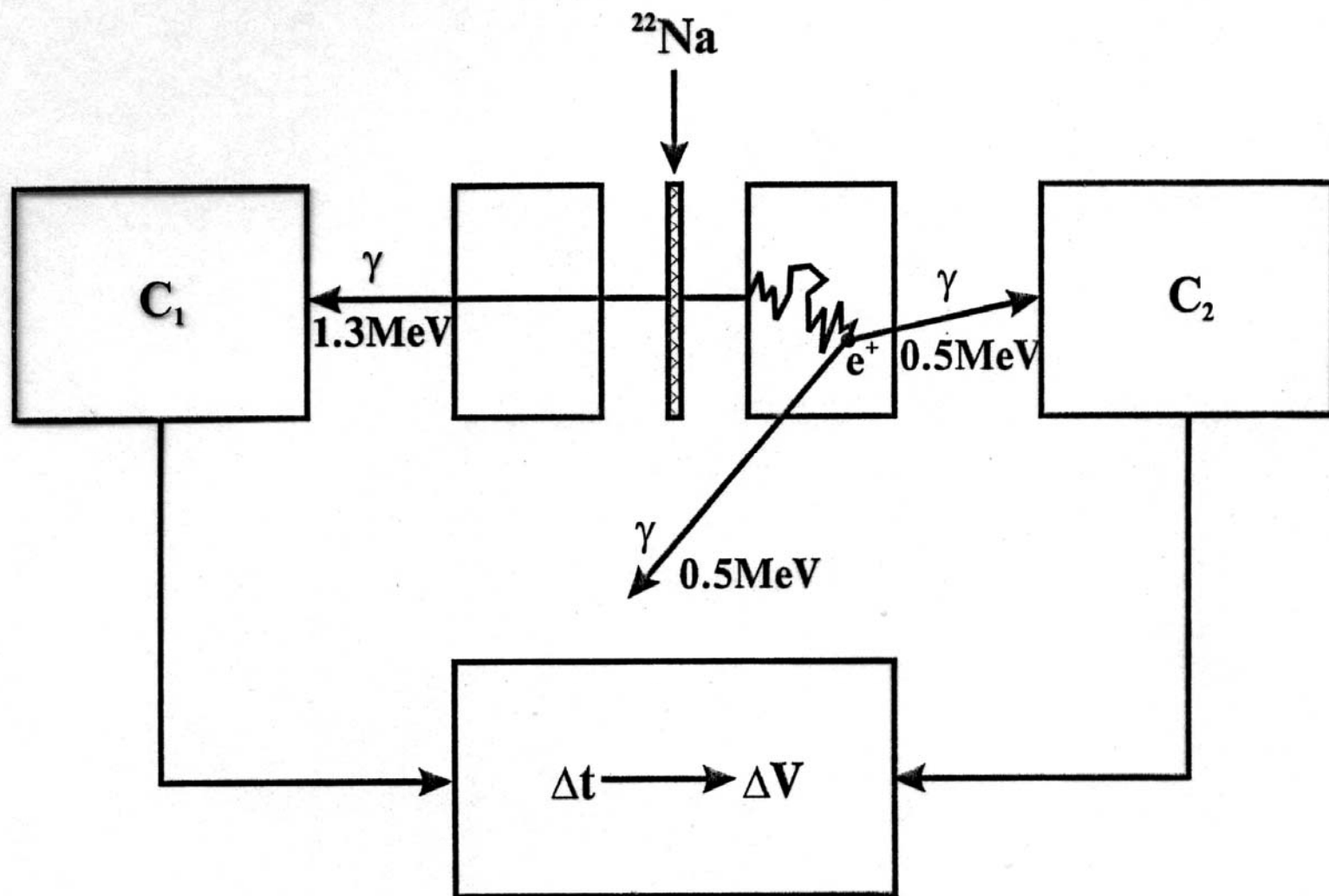
Электрохромные зонды

2. Стандартный размер зонда

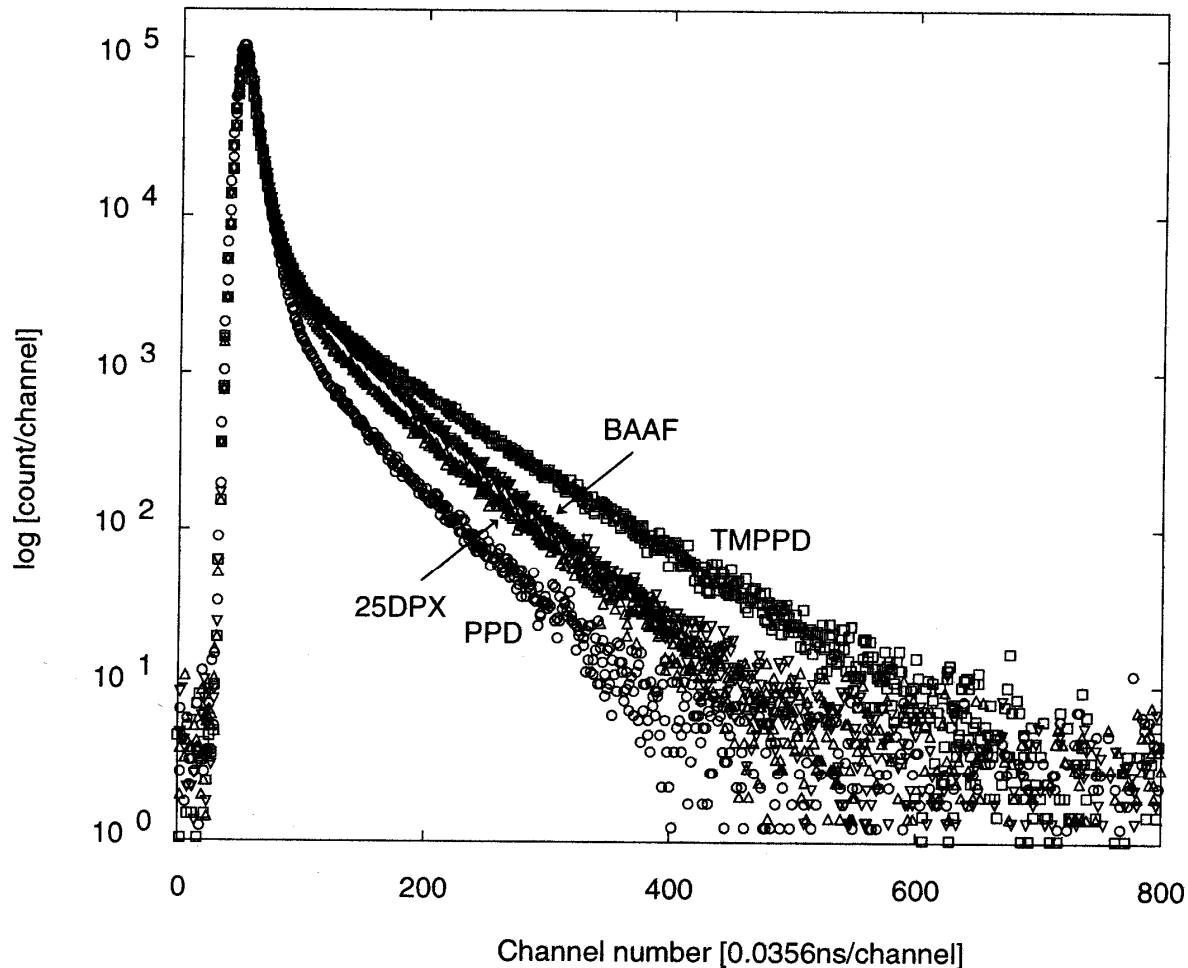
Аннигиляция позитронов ($d=1,06 \text{ \AA}$)

^{129}Xe -ЯМР ($d=4,4 \text{ \AA}$)

Принцип измерений времен жизни позитронов



Экспериментальный спектр времен жизни позитронов



Интерпретация спектров времен жизни позитронов *

Компонент	Частица	Размер v_f , Å
$\tau_1 = 0.1 - 0.3$ ns	p -Ps**	-
$\tau_2 = 0.4 \pm 0.1$ ns	e^+	-
$\tau_3 = 1 - 3$ ns	o -Ps***	3-4
$\tau_4 = 4 - 30$ ns	o -Ps	6-40

* Размер o -Ps и p -Ps 1.06 Å

** Время жизни p -Ps в вакууме 0.125 ns

*** Время жизни o -Ps в вакууме 140 ns

Методология

Уравнение Тао-Eldrup для сферы

$$\tau_i = 1/2[1 - (R_i/R_0) + (1/2\pi)\sin(2\pi R_i/R_0)]^{-1}$$

Уравнение Goworek для цилиндра

$$\tau_i = [8.6(\Delta R/R_i)^3(1-3\Delta R/4R_i)]^{-1}$$

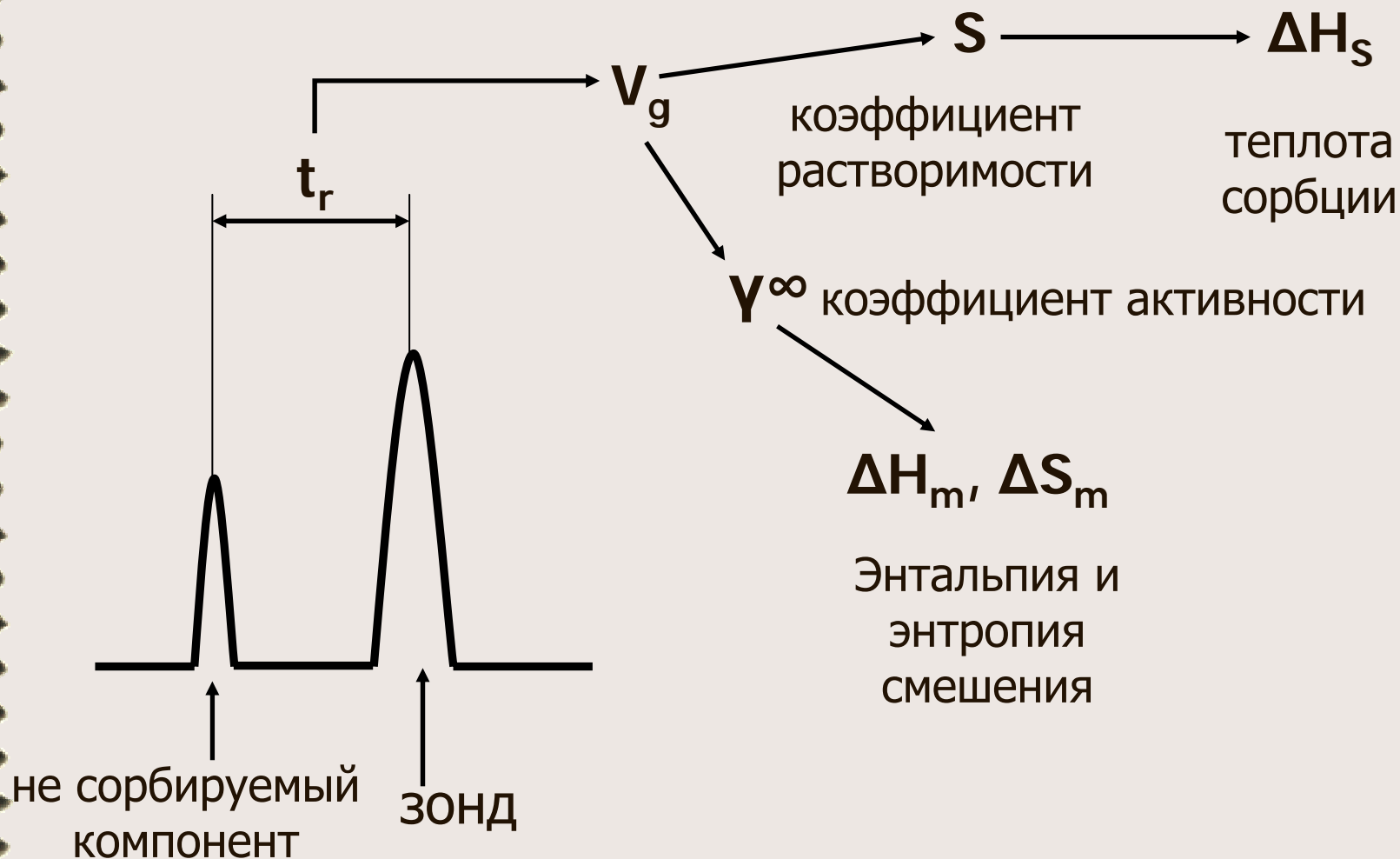
$$\tau_i = \tau_3 \text{ или } \tau_4, R_i = R_3 \text{ или } R_4, R_0 = R_i + \Delta R, \Delta R = 1.66 \text{ \AA}$$

Для сферических элементов свободного объема:

$$v_{f3} = 4/3(\pi R_3^3); v_{f4} = 4/3(\pi R_4^3);$$

$$FFV_3 = N_3 v_{f3}; FFV_4 = N_4 v_{f4}$$

Принцип обращенной газовой хроматографии



^{129}Xe -ЯМР: методология

$$\delta = \delta_o + \delta_s + \delta_{\text{Xe}/\text{Xe}\rho}$$

При $\rho \rightarrow 0$

$$\delta_s = \delta - \delta_o$$

$$\delta_s = 499 / (2.05 + \lambda)$$

Сфера:

$$\lambda = (D_{\text{sp}}/2) - 2.2$$

Цилиндр:

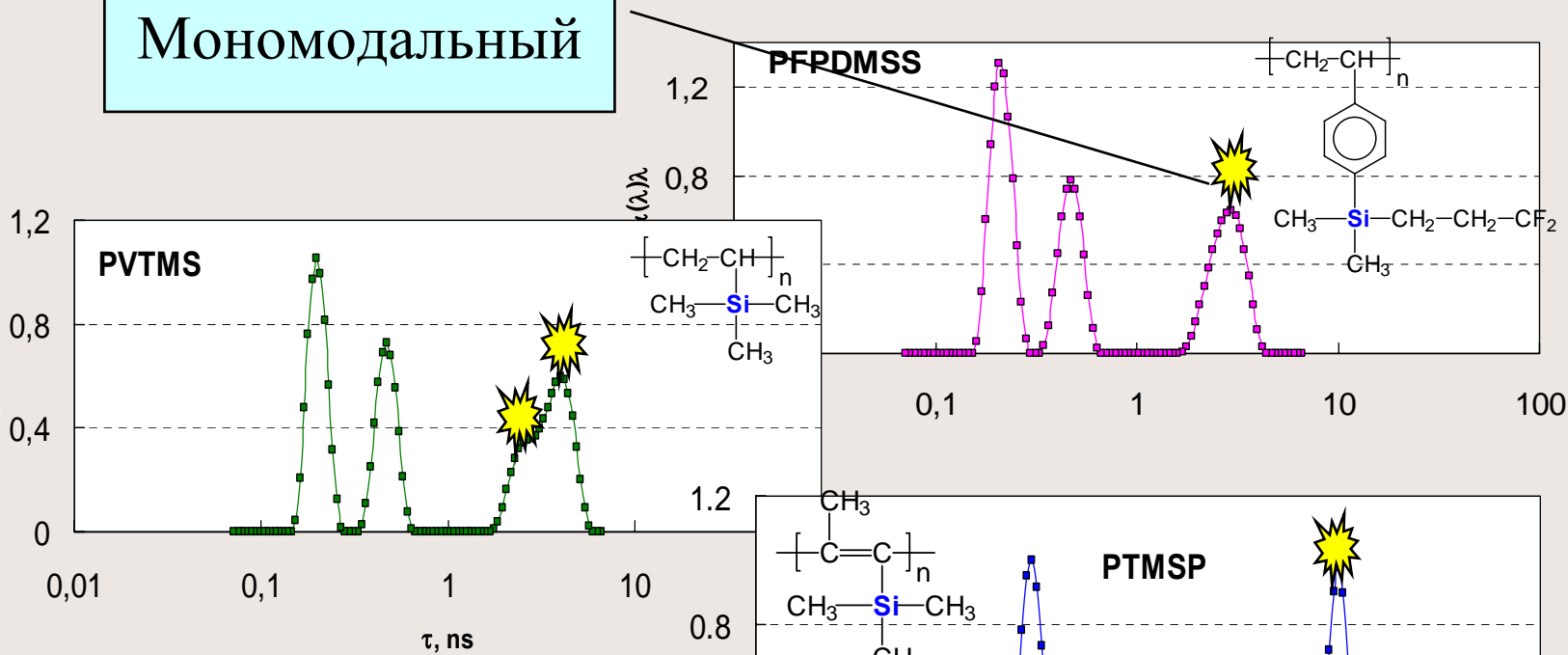
$$\lambda = D_c - 4.4$$

Размеры элементов свободного объема (АП)

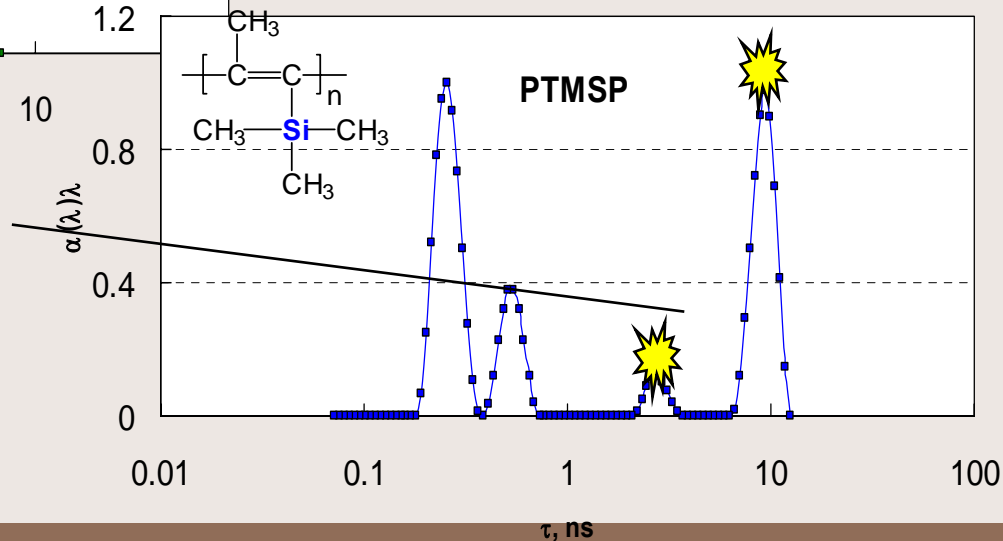
Полимер	$P(O_2)$, Баррер	$R_3, \text{Å}$	$V_{f3}, \text{Å}^3$	$R_4, \text{Å}$	$V_{f4}, \text{Å}^3$
Copolyester Vectra	0.0005	2.1	39	-	-
PMMA	0.09	2.6	74	-	-
PC	1.6	2.94	106	-	-
6FDA-ODA	2.4	3.2	136	-	-
PVTMS	44	3.21	138	4.35	345
PPrSiDPA	230	3.83	235	6.38	1088
AF2400	1140	2.68	81	5.95	882
PTMSP	7700	3.41	166	6.81	1323

Микрогетерогенность полимеров

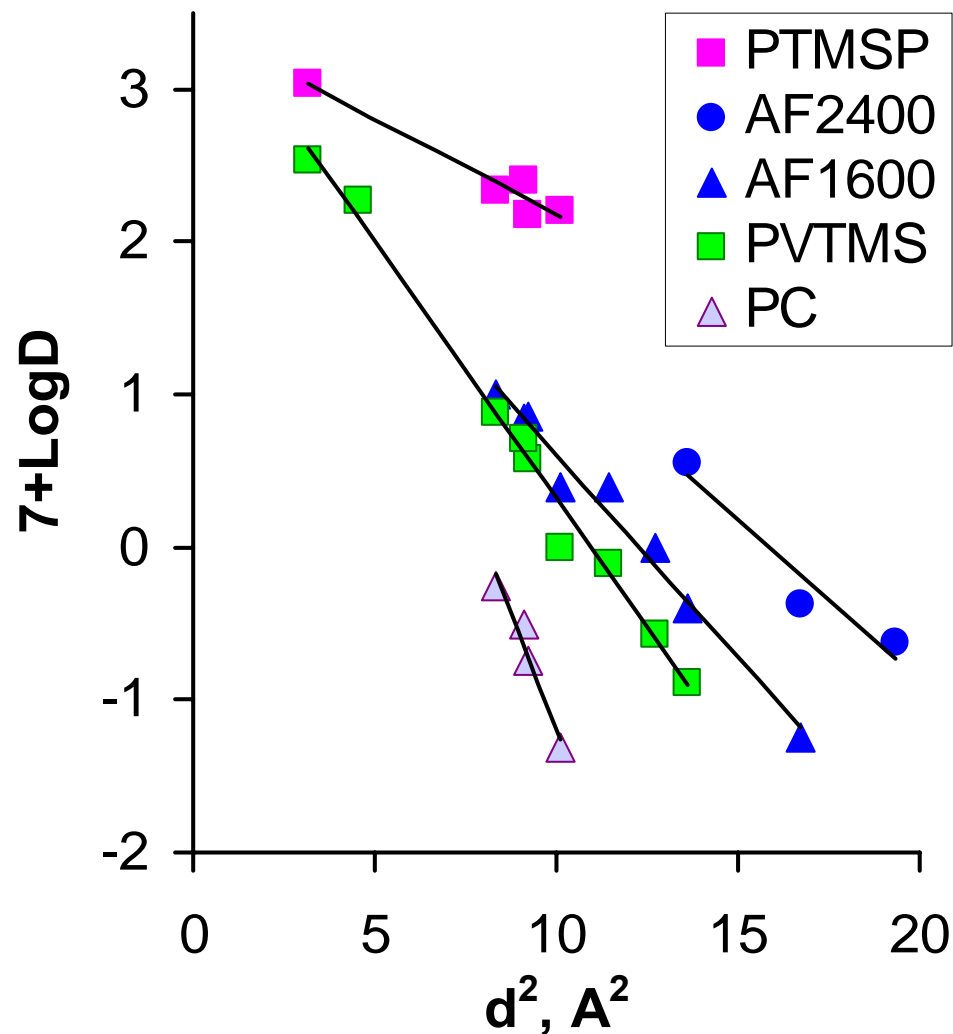
Мономодальный



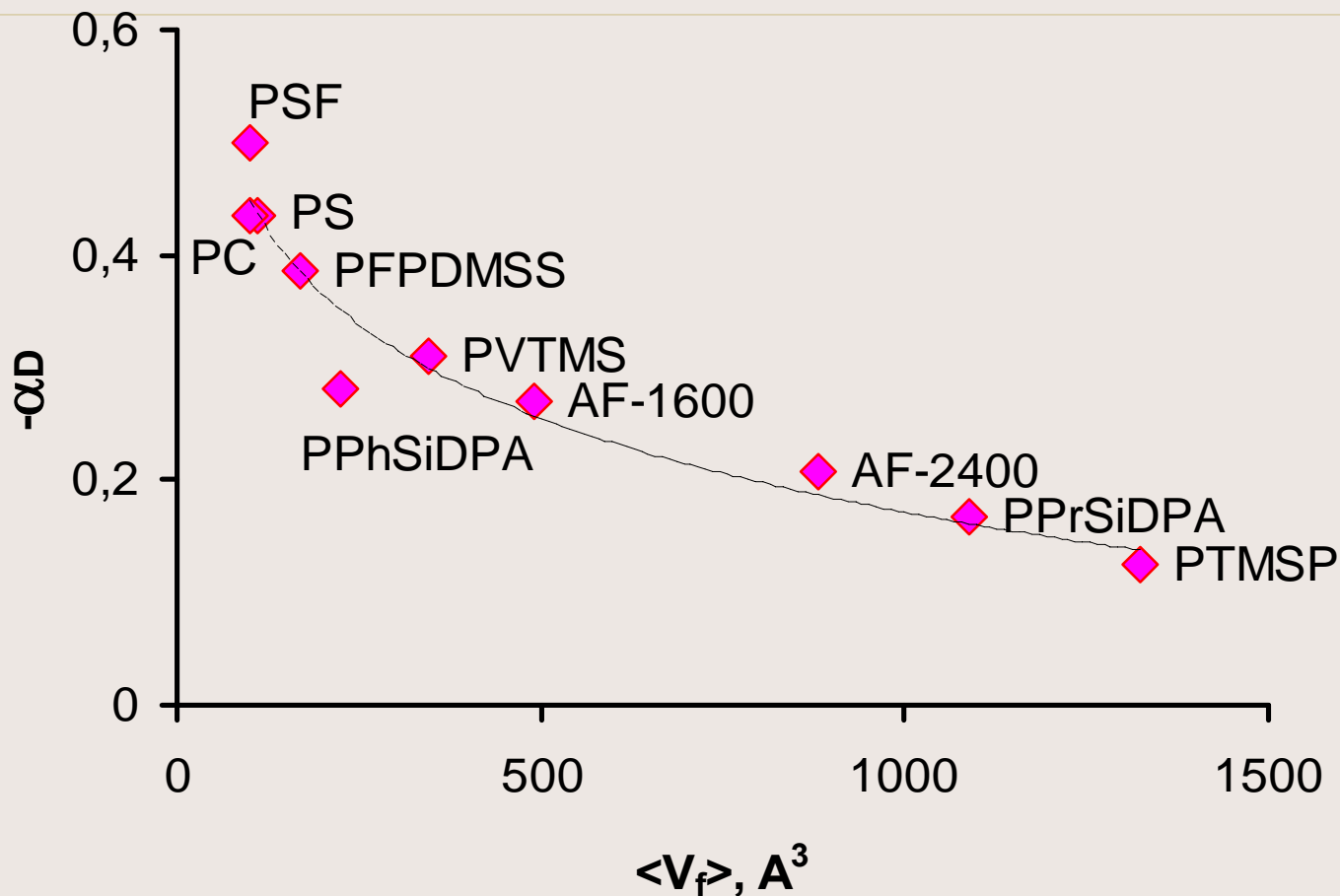
Бимодальный



Коэффициенты диффузии газов с различными размерами молекул



Селективность диффузии



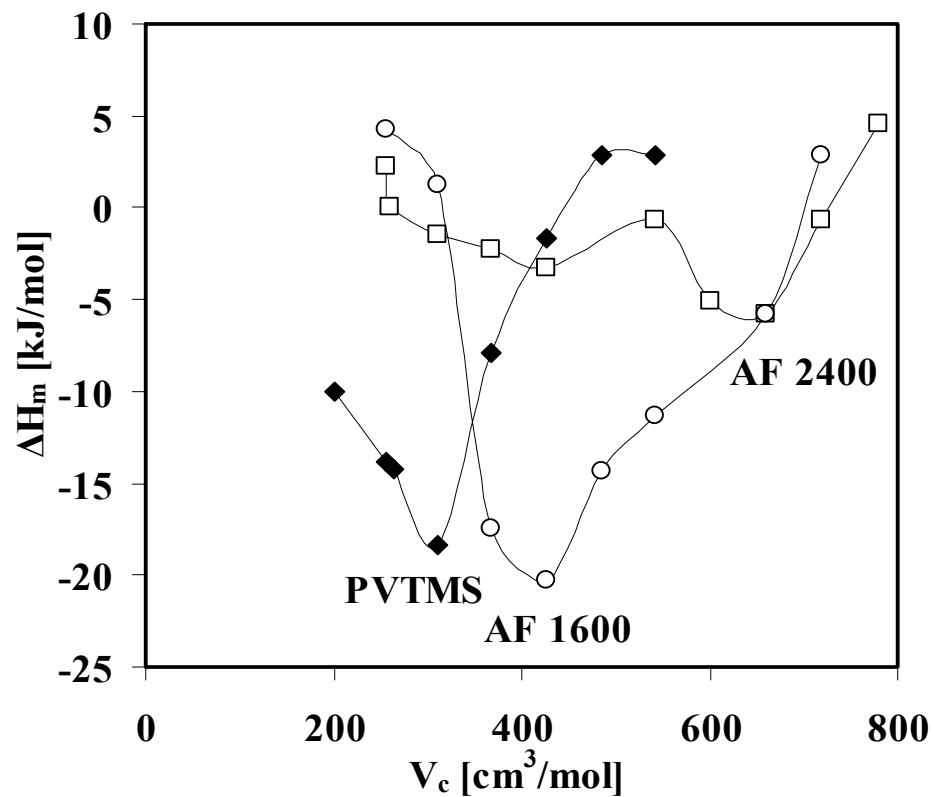
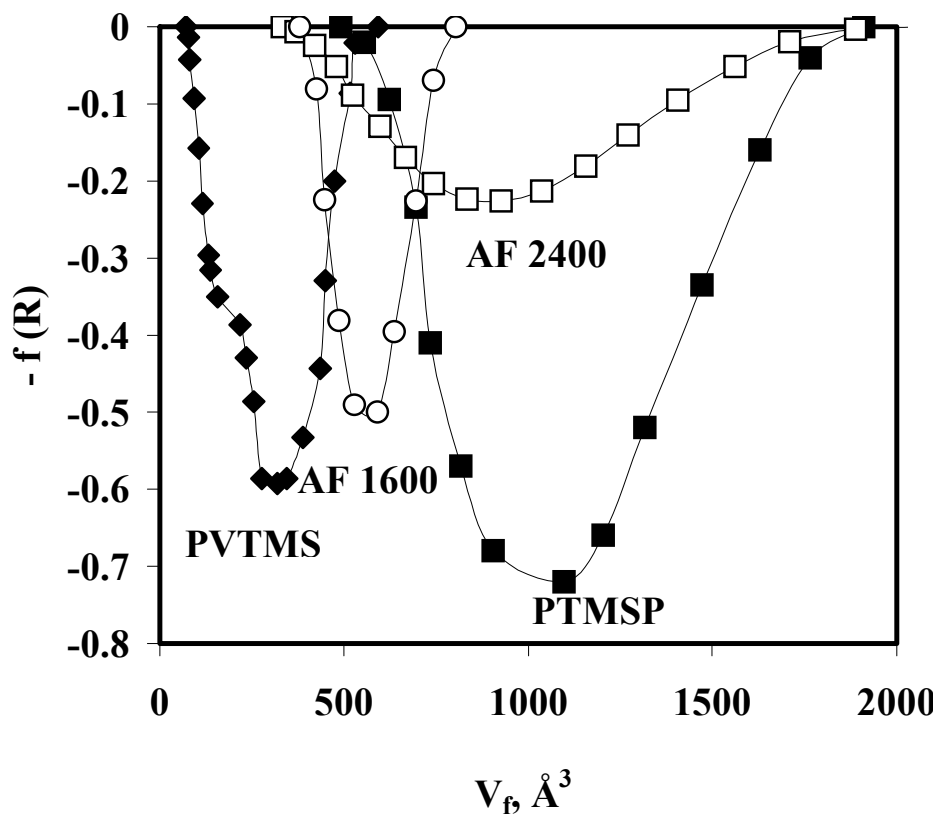
Селективность диффузии коррелирует с объемом «дырки»

Размеры V_f (Å):

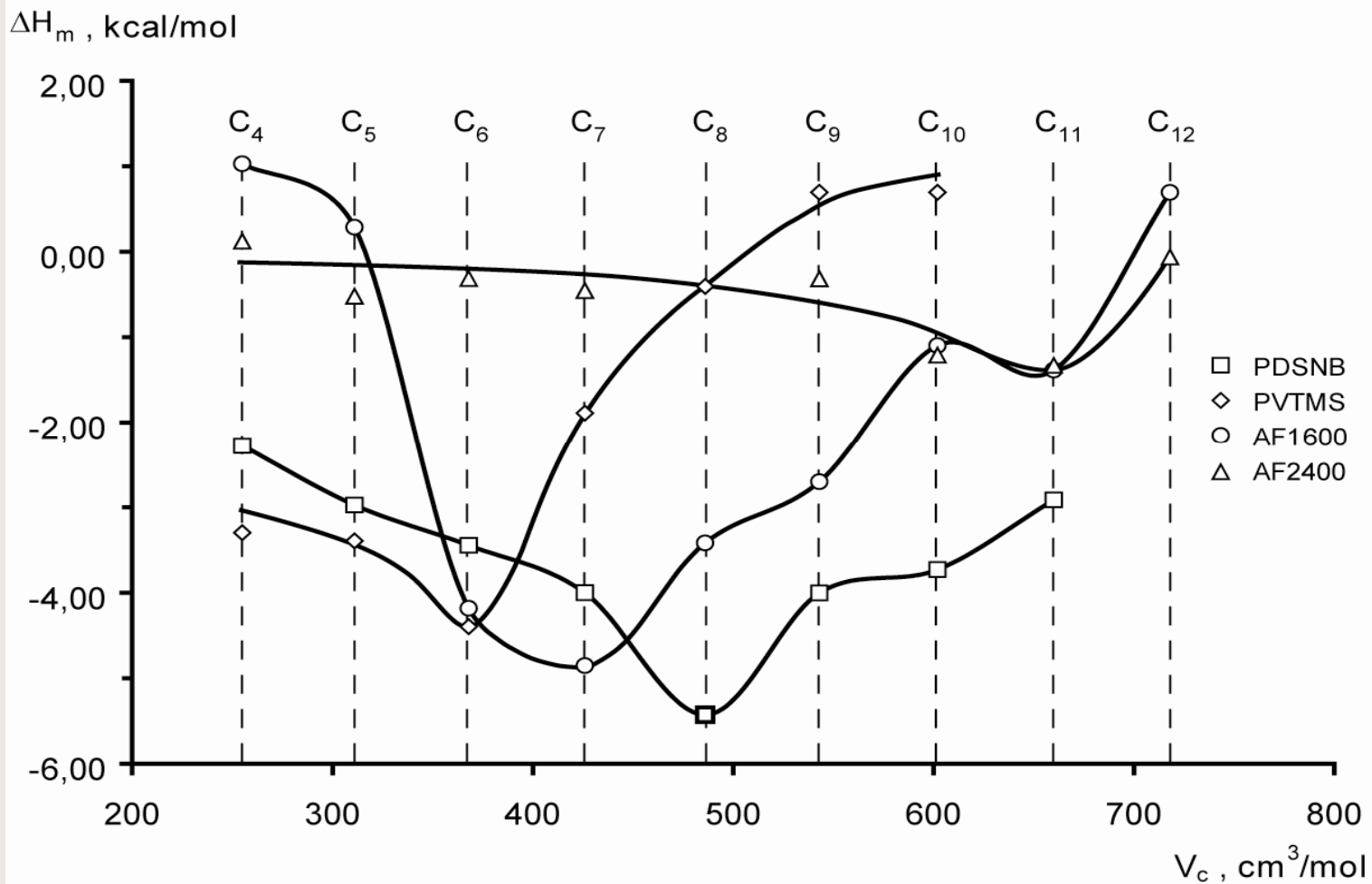
сравнение различных методов

Полимер	^{129}Xe - NMR		АП		ОГХ
	R_{sp}	R_c	R_{sp}	R_c	
AF2400	8.0	5.1	5.9	6.3	6.4
AF1600	6.7	4.4	4.9	5.4	5.8
PTFE	5.7	3.9	4.2	4.9	
PPO	2.9	2.6	3.4	4.2	3.4
PC	2.5	2.3	2.9	3.8	
PS	2.5	2.4	2.9	3.8	

Распределение по размерам V_f АП и ОГХ



Новые данные: полинорборнен с 2 SiMe₃ группами (ОГХ)



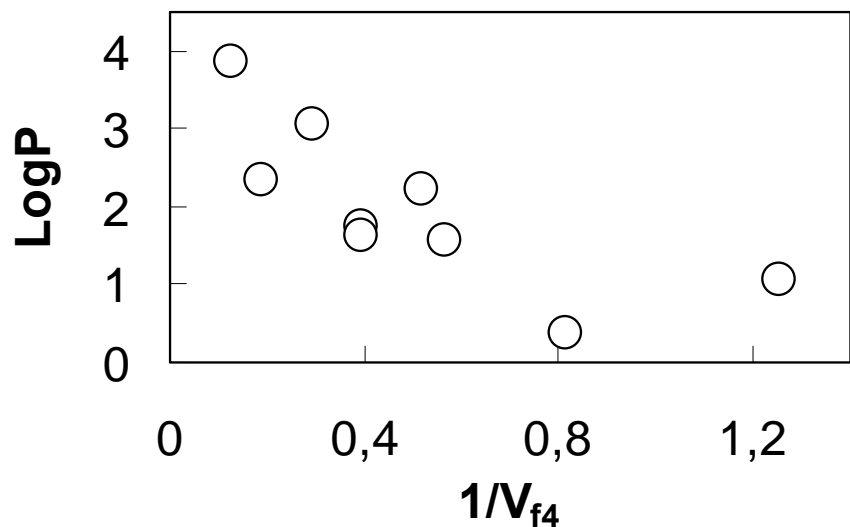
Корреляция $(V_c)_{\min}$ и P (Баррер)

Полимер	$(V_c)_{\min}$, см ³ /моль	H ₂	CH ₄
PVTMS	300	220	13
AF1600, PDSNB	430-490	400-500	40-50
AF2400	670	2400	440

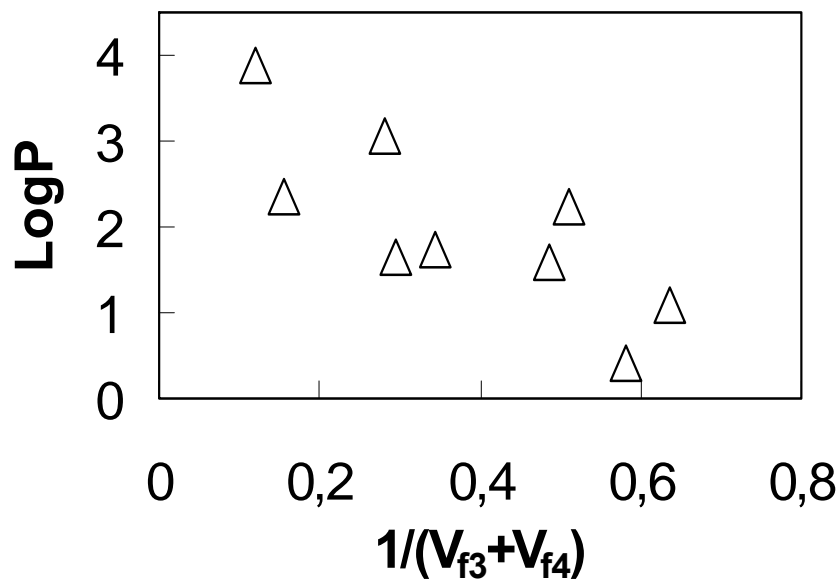
Выбор молекулярного объема (A^3) в ОГХ

Полимер	V_w	V_b	V_c
PVTMS	113	235	611
PDSNB	147	316	807
AF2400	198	435	1100

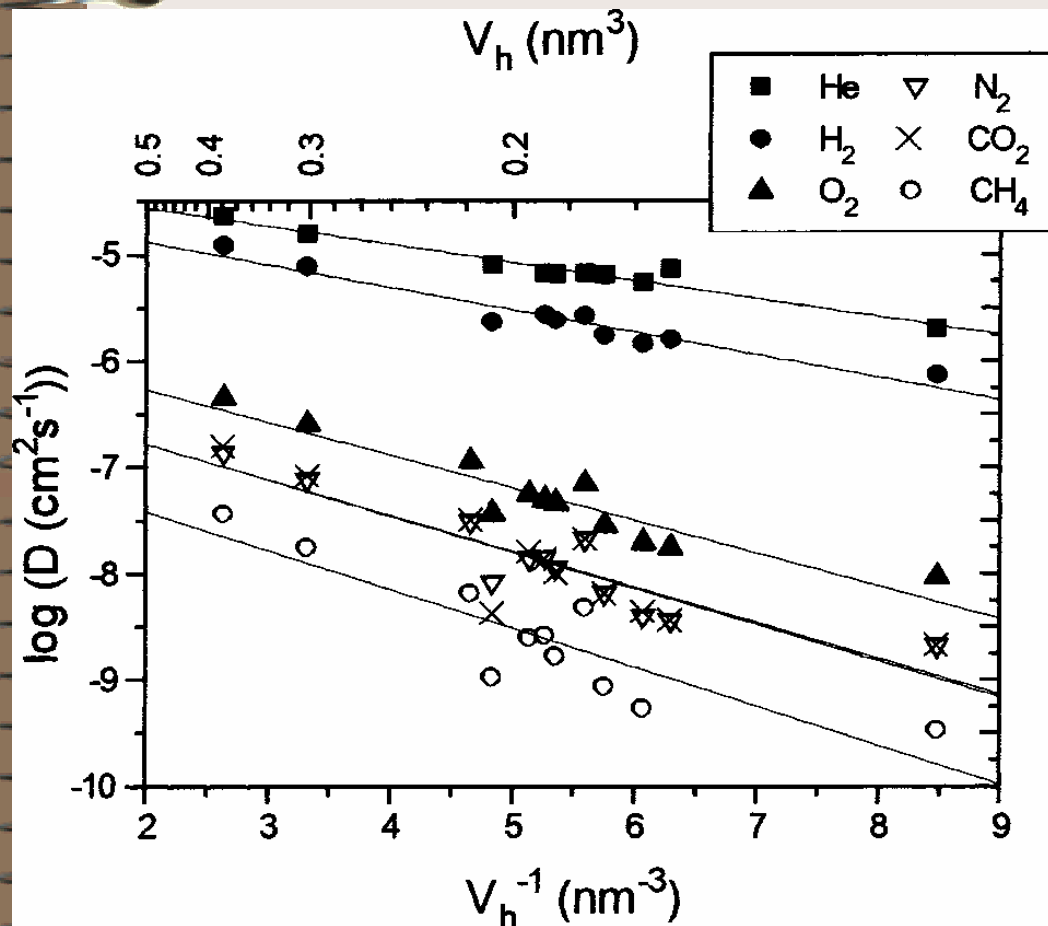
Связь коэффициентов диффузии и свободного объема (АП)



$$V_f = N_{\text{hole}} \cdot V_{\text{hole}}$$



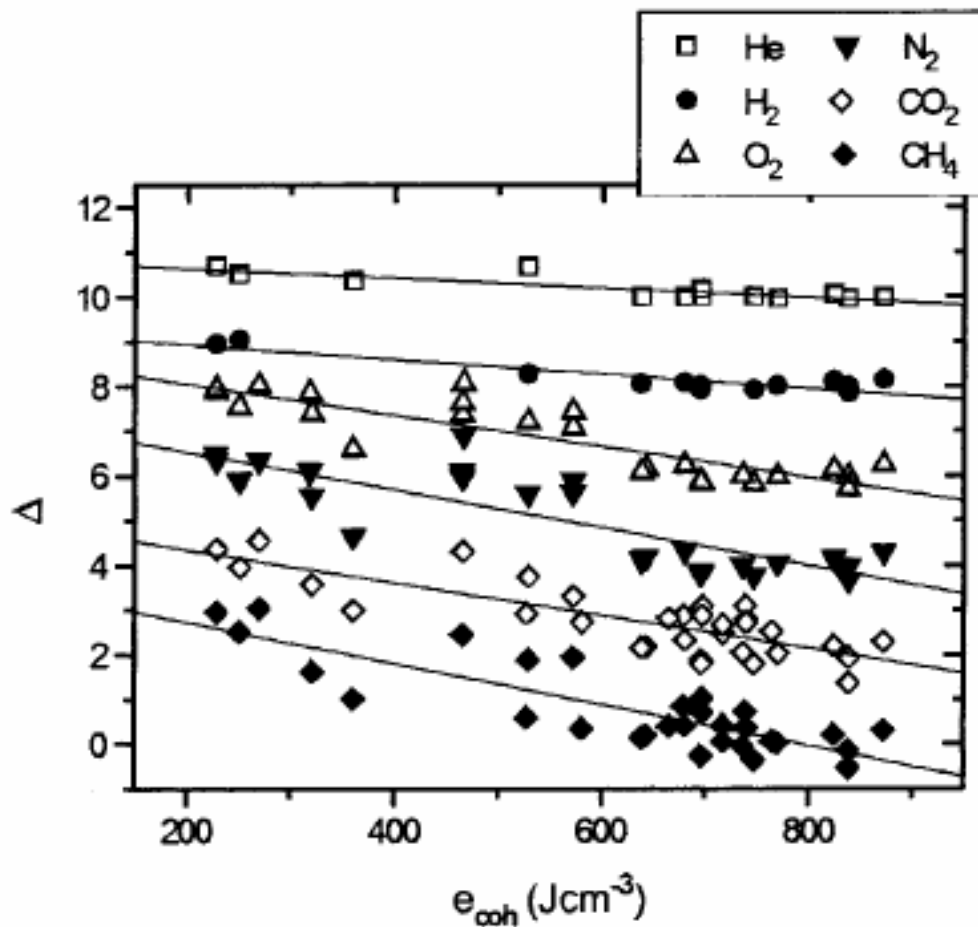
D как функция размера V_f (Faupel et al., 2002)



$$\log D = \log D_0 - B/2.3V_h$$

Gas	B, \AA^3
He	390
H_2	490
O_2	710
N_2	780
CO_2	780
CH_4	840

Отклонения от модели свободного объема – роль процессов в стенках (Faupel et al., 2002)



$$\Delta = a + b e_{coh}$$

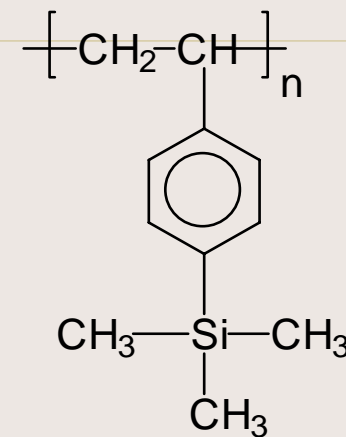
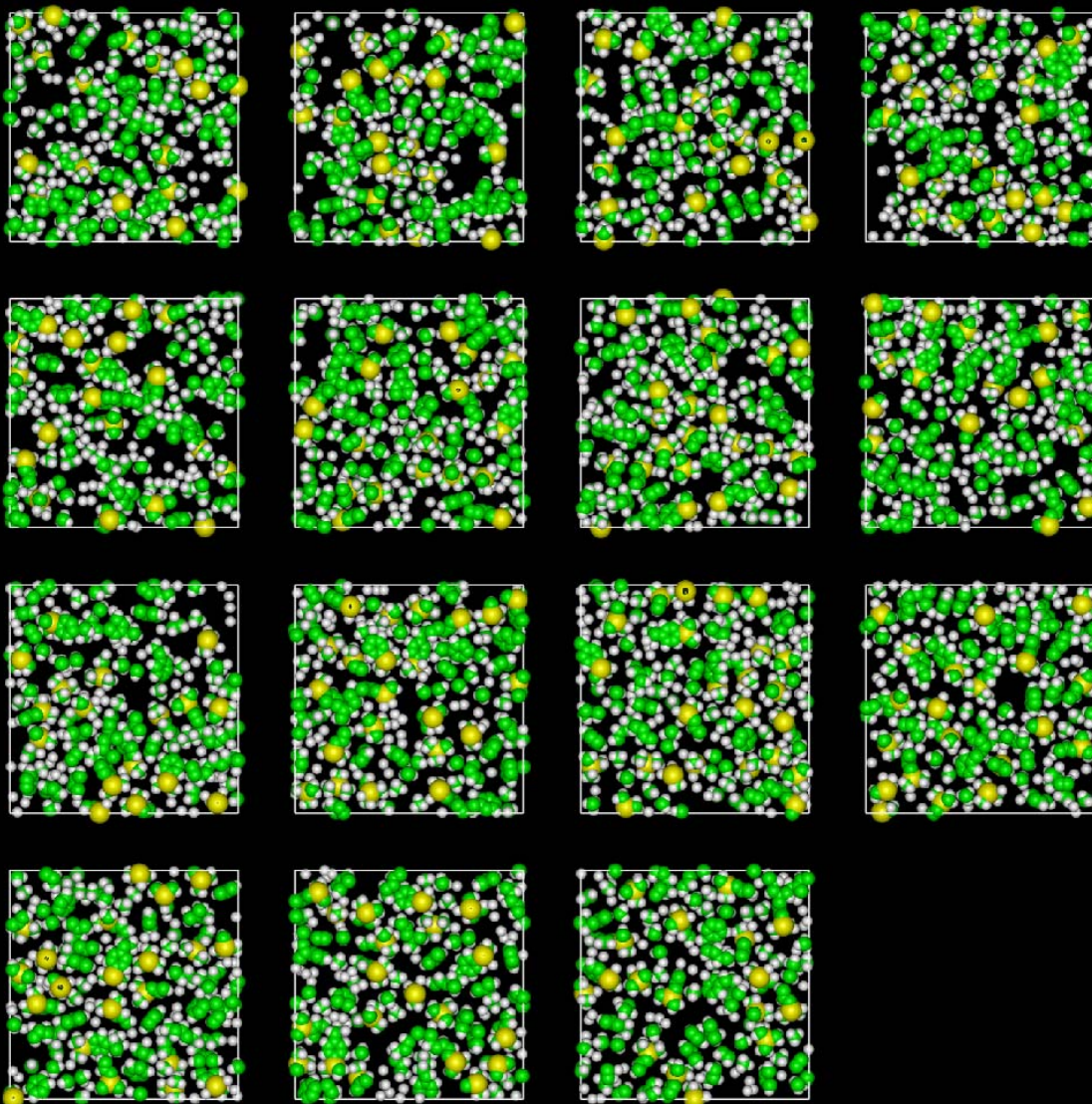
Концентрация “дырок” $N \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в полимерах

Полимер	N	Метод	Авторы
PE PTFE Polydiene rubbers PC	6-8 4 2-6 6-11	Анализ α_g , α_r и $\tau_3(T)$ при $T > T_g$ и $T < T_g$.	Dlubek Jamieson Kristiak et al
PC TMPC HFPC	3-4	Анализ сорбции газов, набухания и данных АП	Koros, Jordan Jean, Koros
PVTMS, AFs, PTMSP, etc.	6-15	Кинетика захвата и аннигиляции $o\text{-Ps}$ и e^+	Шантарович

Что могут и чего не могут зондовые методы

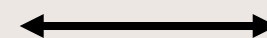
- Они дают средний размер и распределение по размерам «дырок»
- Они ничего не сообщают о пространственной организации свободного объема

Компьютерная модель PTMSS



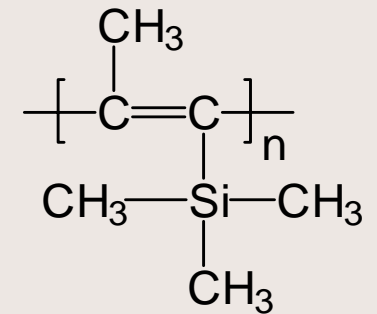
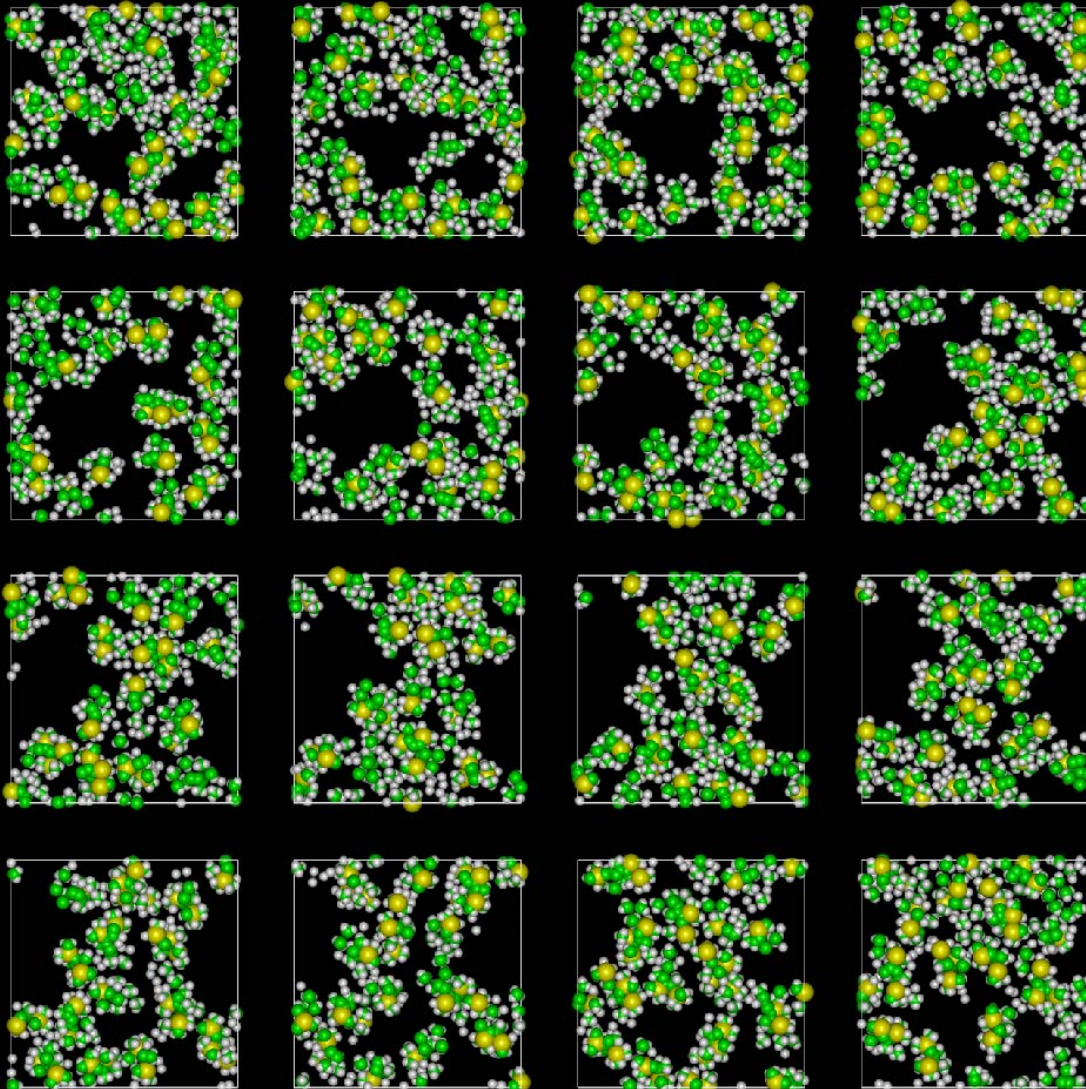
PTMSS-3
3.0 Å slices along
the z-axis

4.50 nm



D.Hofmann (GKSS)

Компьютерная модель PTMSP



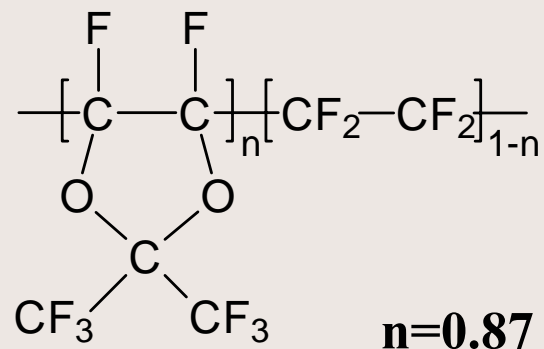
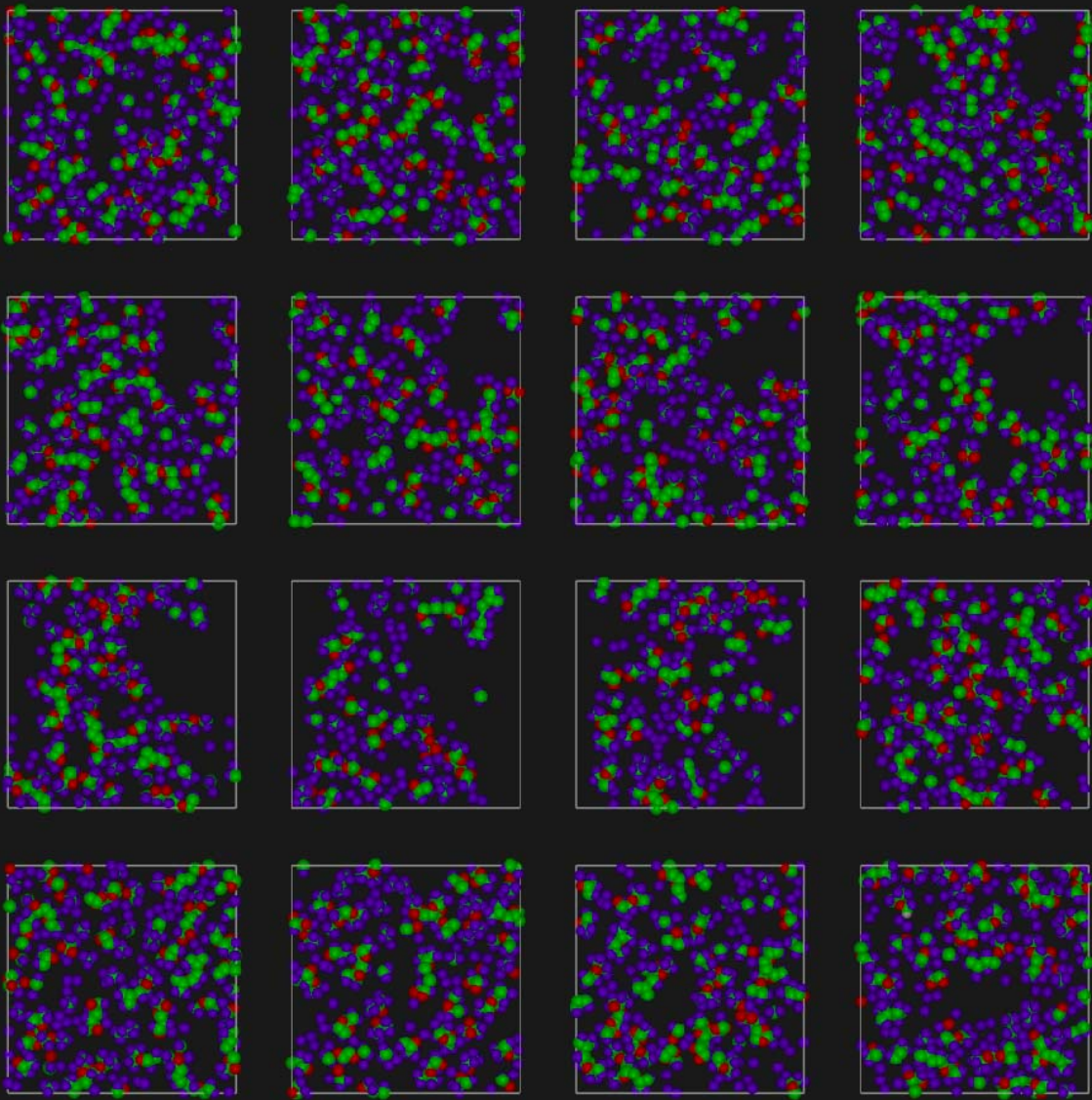
PTMSP-1
3.11 Å slices
along the z-axis

4.99 nm



D.Hofmann (GKSS)

Компьютерная модель AF2400



AF2400-2
2.99 Å slices
along the x-axis

4.983 nm



D.Hofmann (GKSS)

Р и D n-алканов в PTMSP и тефлонах АФ

**Коэффициент
проницаемости
P, Баррер**

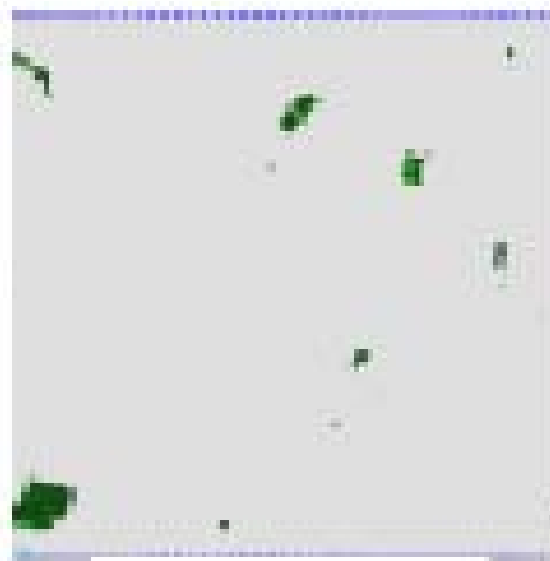
**Коэффициент
диффузии
D·10⁷, см²·с⁻¹**

Gas	AF2400	AF1600	PTMSP	Gas	AF2400	AF1600	PTMSP
CH ₄	435	41	15000	CH ₄	-	2.6	240
C ₂ H ₆	252	16	31000	C ₂ H ₆	3.6	0.4	110
C ₃ H ₈	97	2	38000	C ₃ H ₈	0.42	-	98
				C ₄ H ₁₀	0.24	-	-

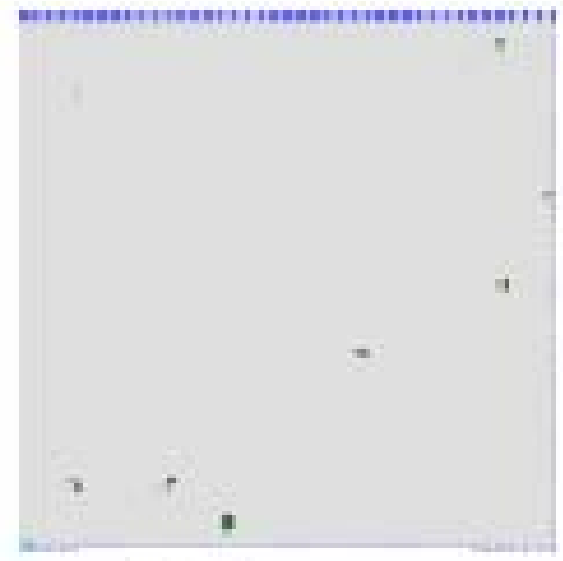
Мобильный свободный объем в каучуках



4.94 ns



4.95 ns

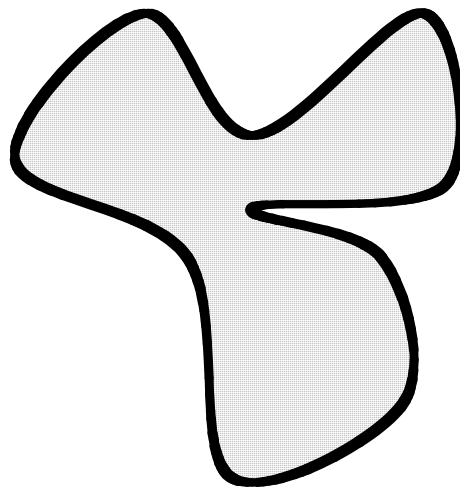


4.96 ns

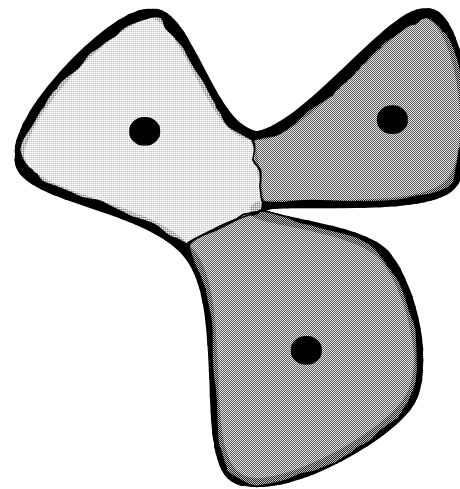
Economou (2003)

Два подхода интерпретации свободного объема

D.Hofmann (GKSS)

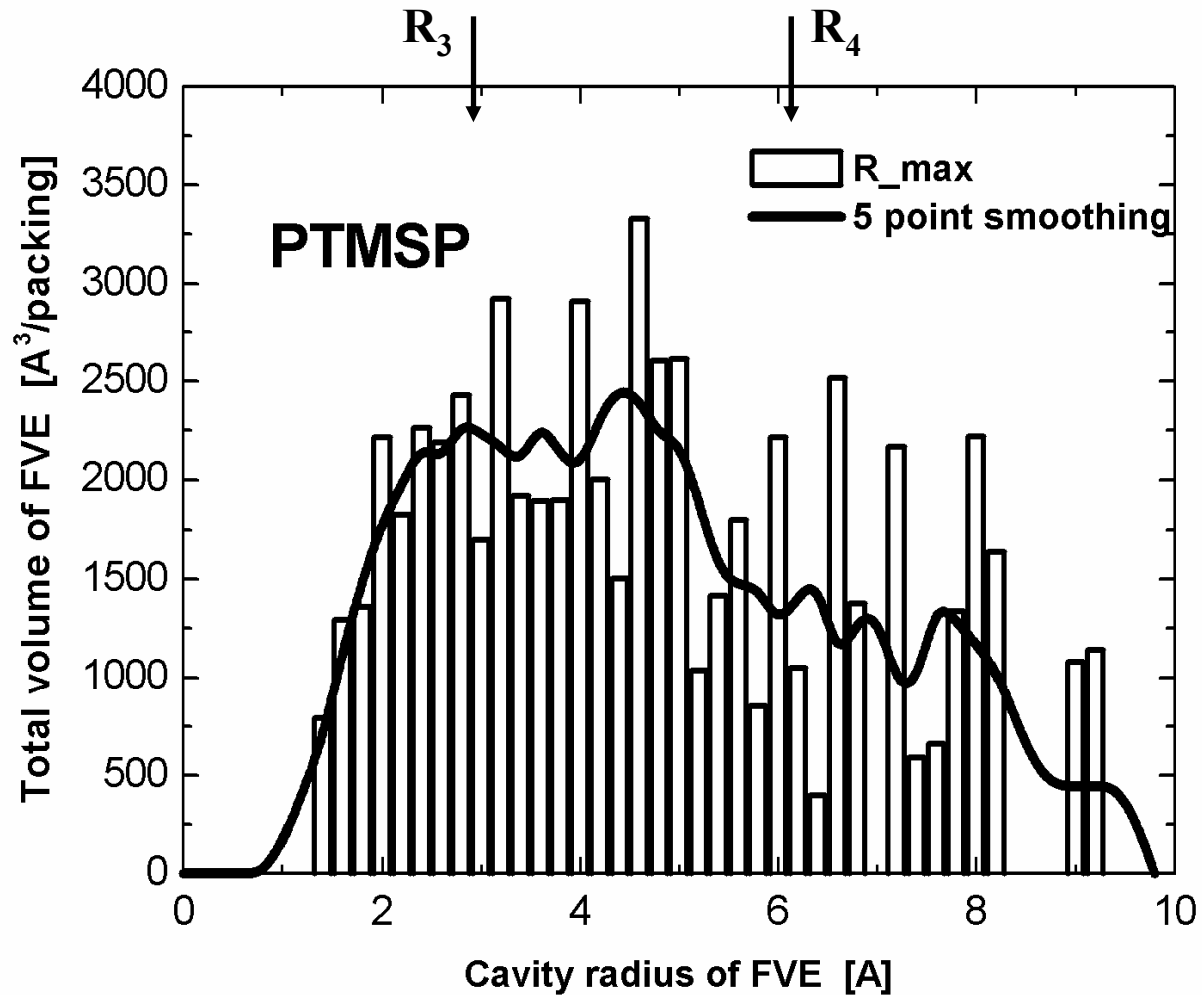


$V_{connect}$
one “global” region

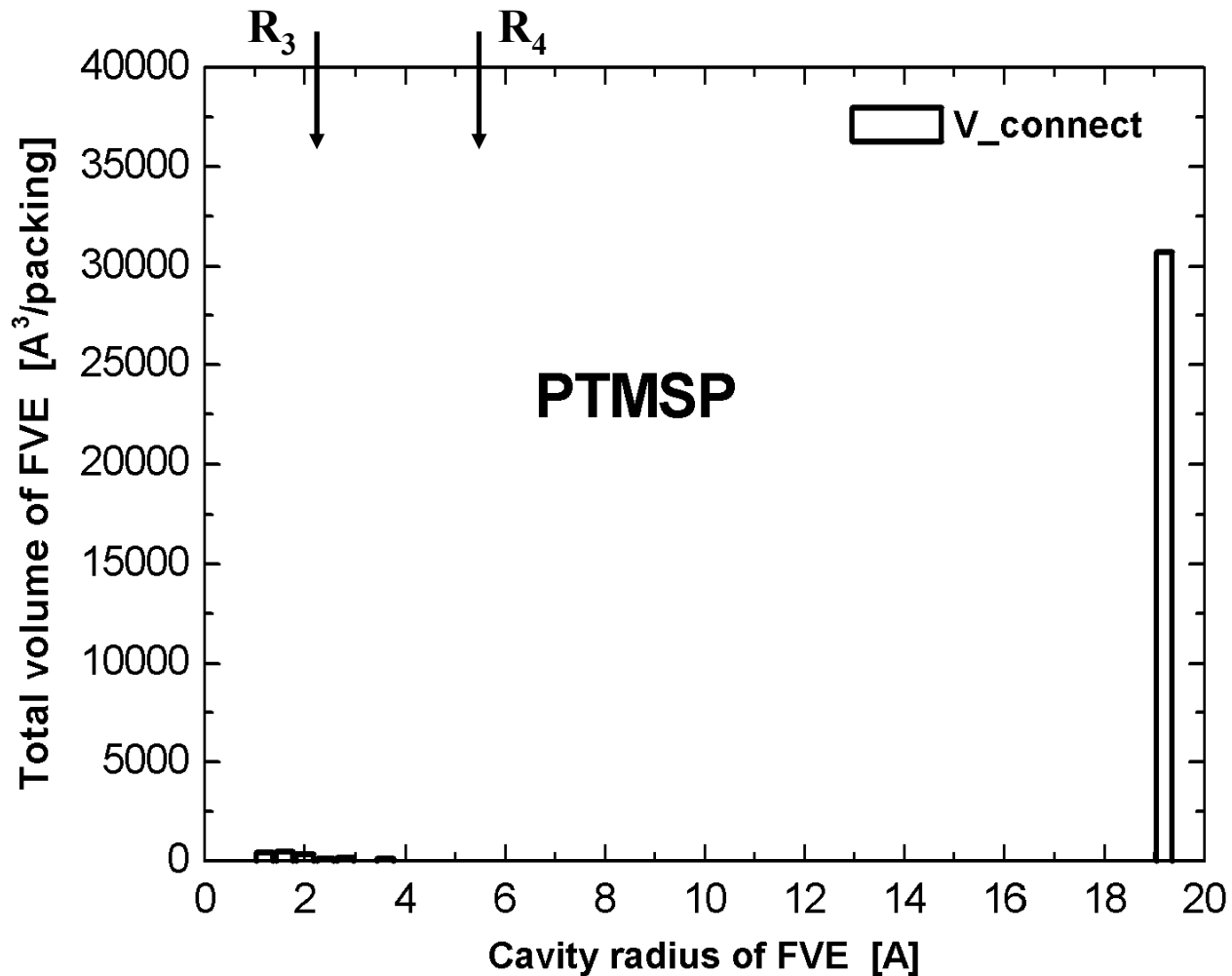


R_{max}
three “local” regions

Распределение по размерам свободного объема (R_{\max})

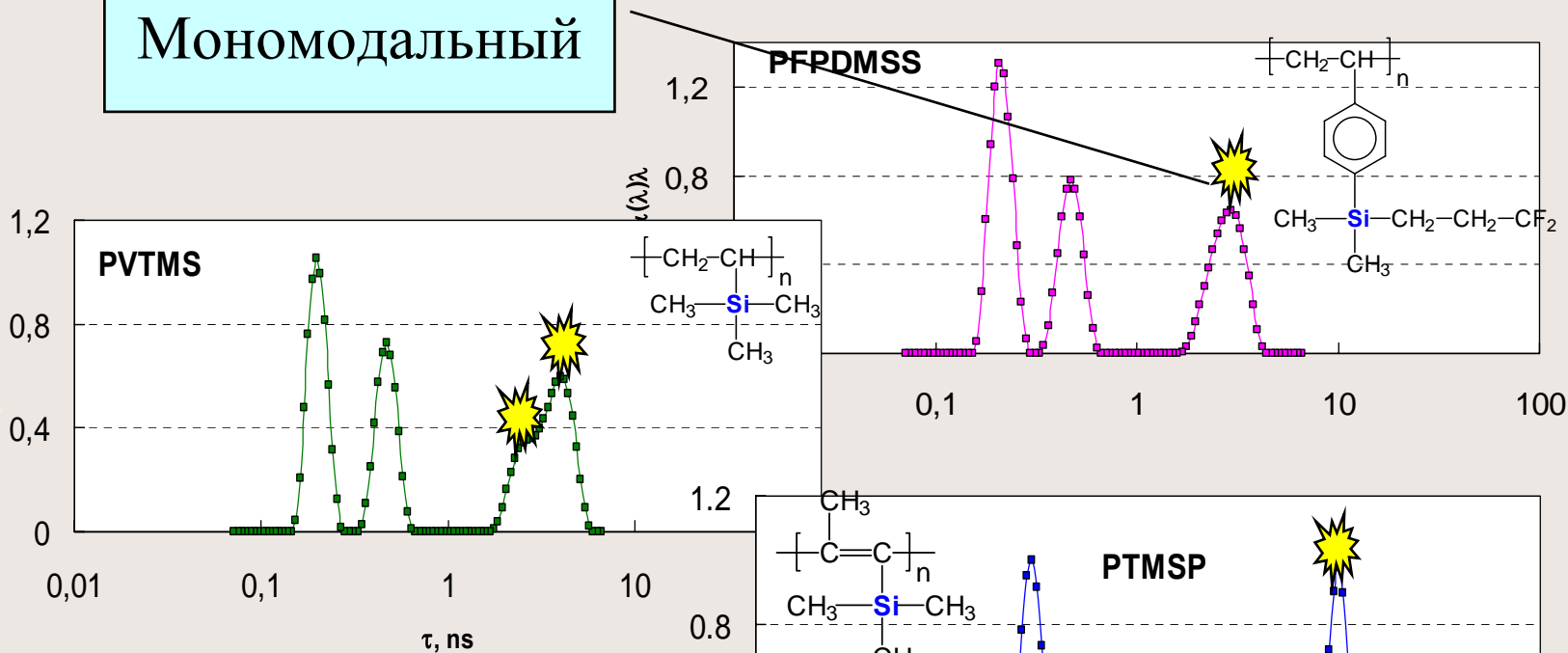


Распределение по размерам свободного объема (V_{connect})

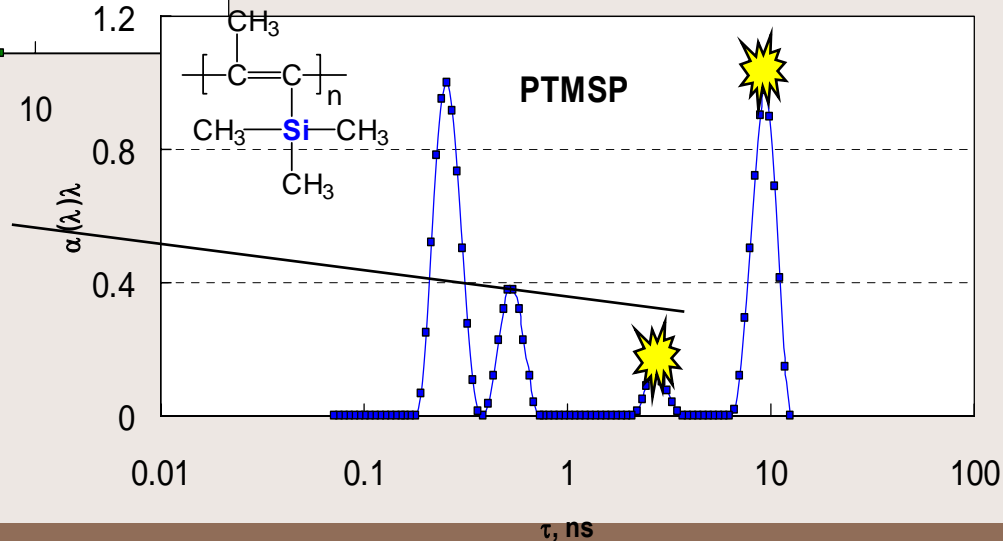


Микрогетерогенность полимеров

Мономодальный



Бимодальный



FFV(Бонди) и FFV(АП)

Метод Бонди: $V_f = V_{sp} - 1,3 \cdot V_w$

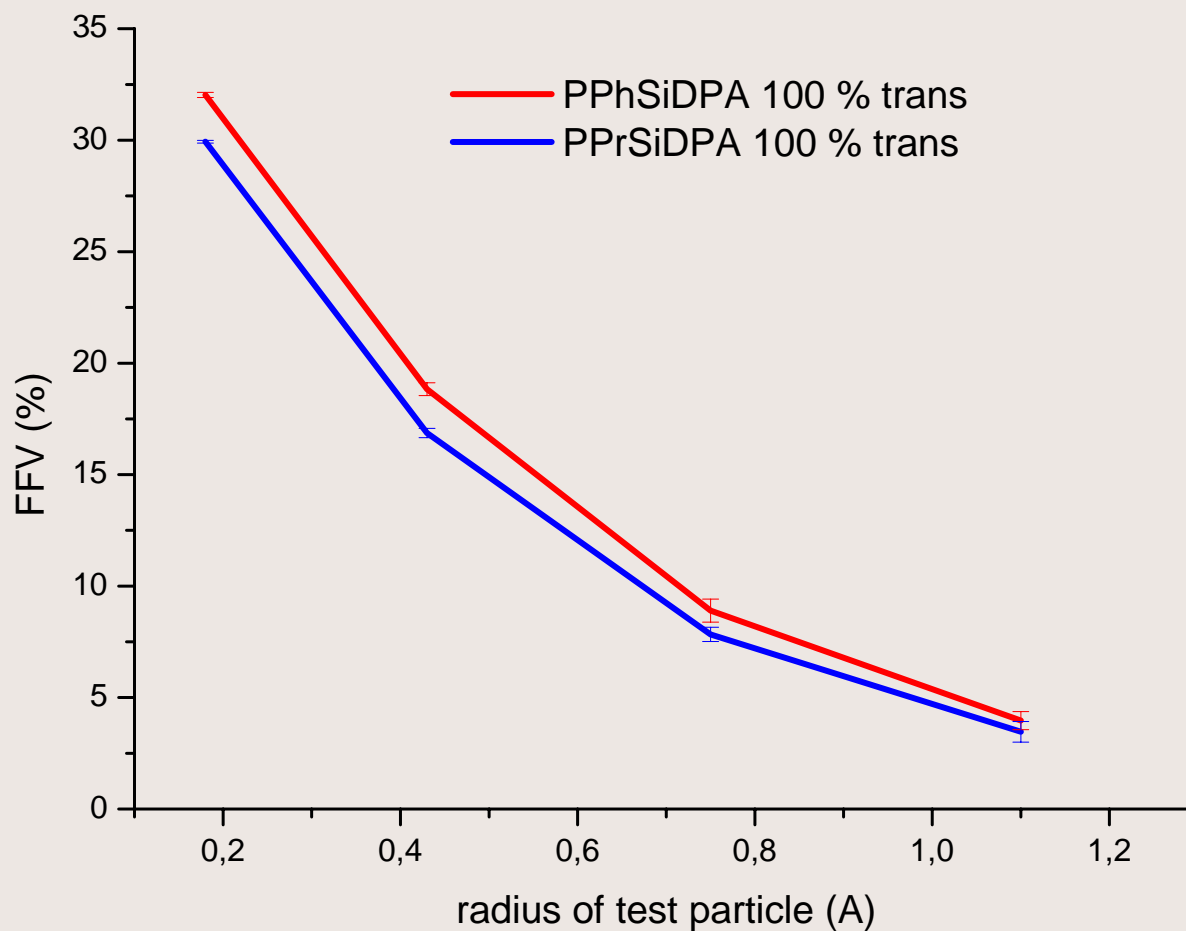
в большинстве полимеров

V_f в пределах 15-20%

Аннигиляция позитронов: $V_f = N_{hole} \cdot V_{hole}$

V_f в пределах 1-10%

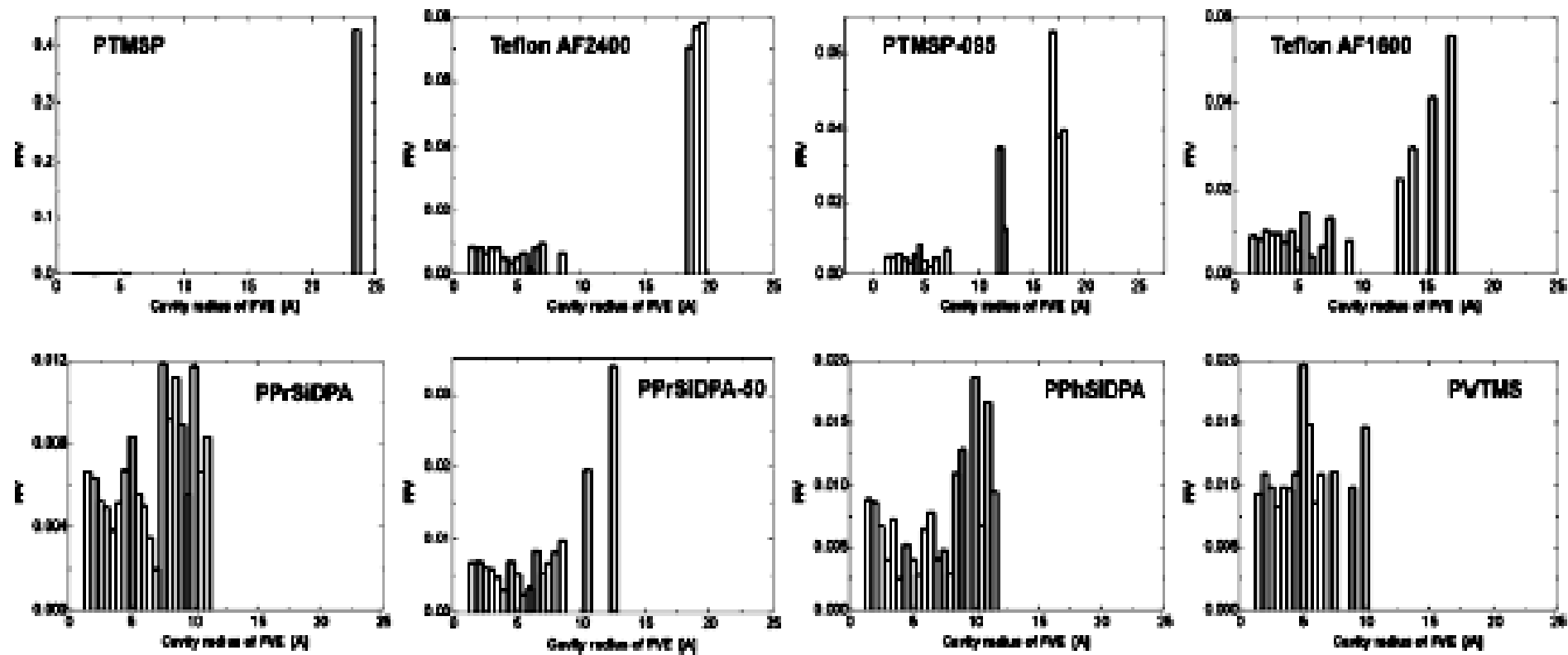
FFV в зависимости от размера «зонда»



Hofmann (2003)

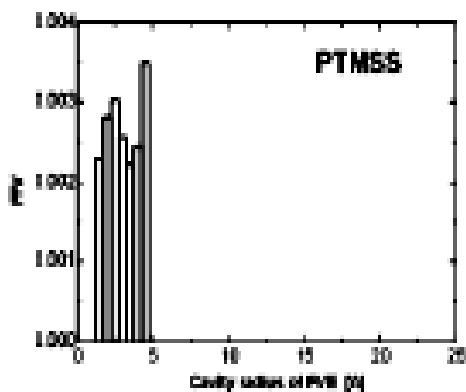
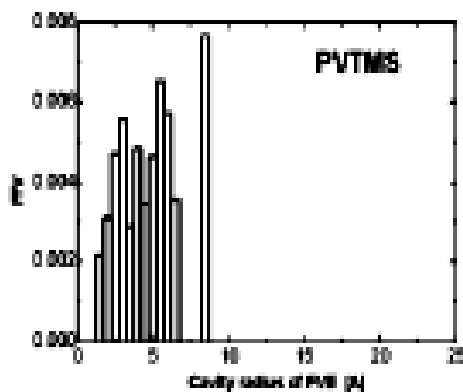
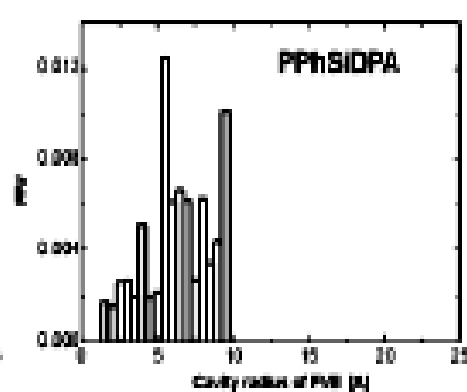
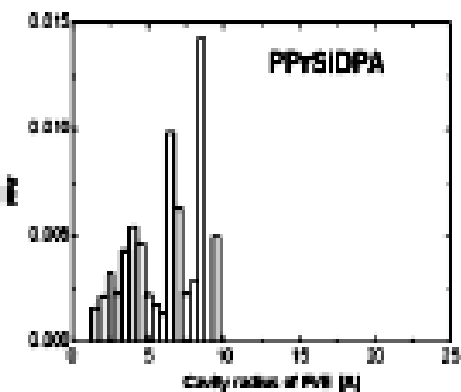
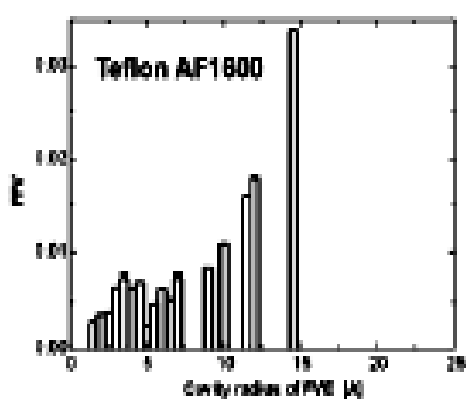
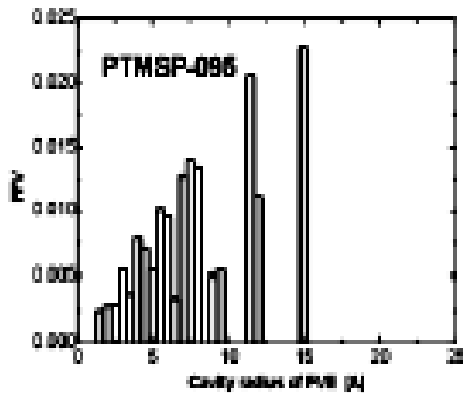
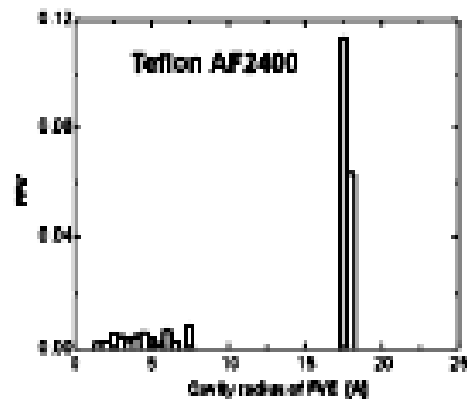
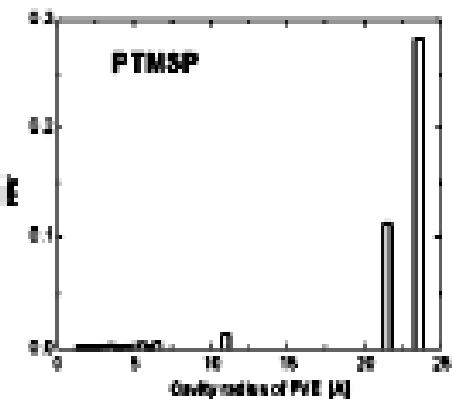
Распределение по размерам ($V_{connect}$) для зонда o-Ps

- V_f для $R=1.1\text{Å}$ в разных полимерах



Распределение по размерам ($V_{connect}$) для зонда O_2

- V_f для $R=1.7A$ в разных полимерах



Выводы

- Сегодня мы можем количественно связать проницаемость и селективность с параметрами модели свободного объема.
- *Зондовые методы* дают детальную информацию о размерах «дырок» и их распределении по размерам.
- Однако они ничего говорят об архитектуре свободного объема.
- Здесь однако на помощь приходят методы компьютерного моделирования.
- Они в целом подтверждают данные зондовых методов и дают информацию о топологии свободного объема.