

# **Мембранное материаловедение**

**проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.**

**д.х.н. Алентьев А.Ю.**

**ИНХС РАН**

**6**

**Свободный объем  
полимера и его влияние  
на процессы  
массопереноса.**

**Химическая структура  
мономерного звена**

**Физические  
свойства  
полимера  
( $T_g$ ,  $A_{fr}$ ,  $E_{coh}$ ,  $R_{эсо}$ )**

**Характеристики  
мембраны/пленки  
( $\rho$ ,  $SED$ ,  $V_f$ ,  $FFV$ )**

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

*Аддитивные методы*

*Атомистическое  
моделирование*

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

$\rho$

$$CED = E_{coh} / V_{sp}$$

**Предыстория  
образца**

$V_f$

$$FFV = V_f / V_{sp}$$

степень неравновесности

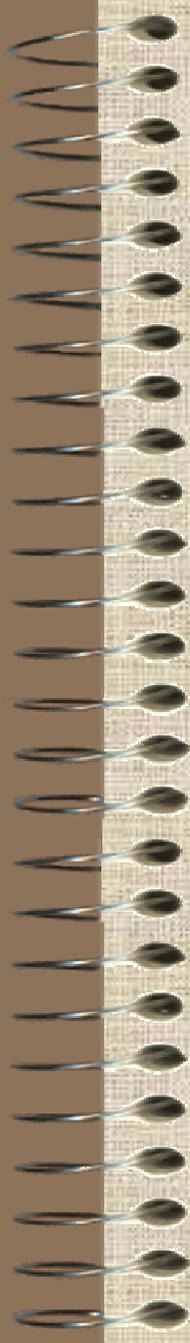
микроструктура

старение

масштабный эффект

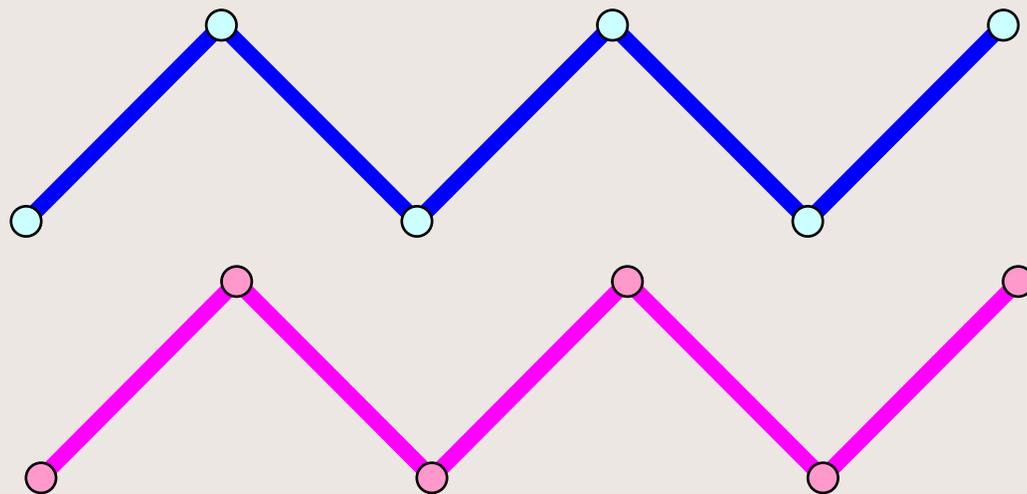
остаточный растворитель



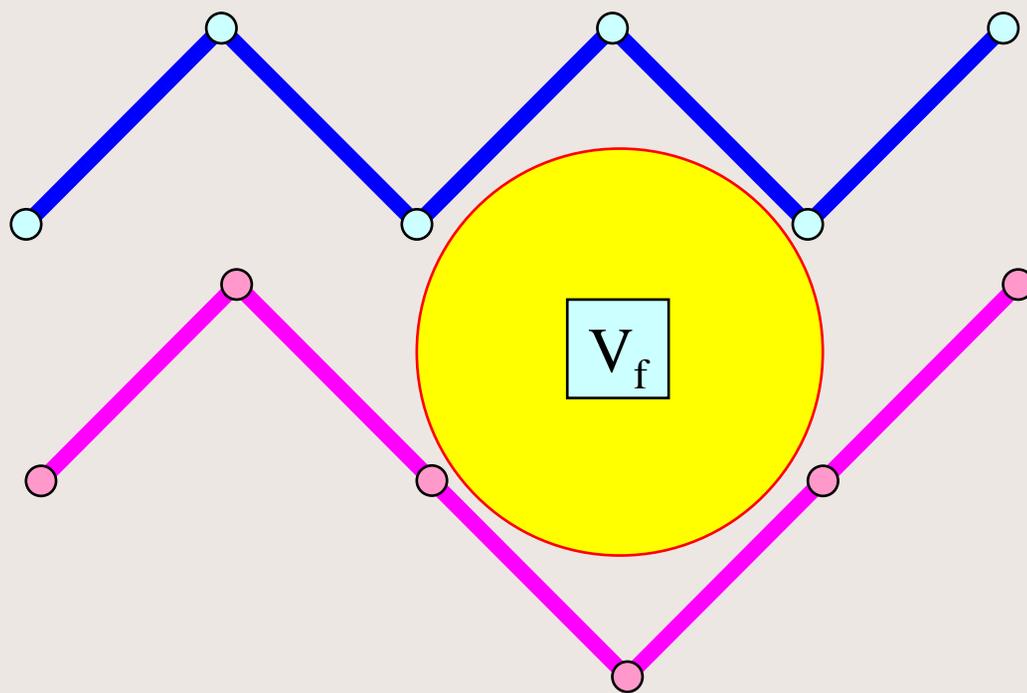
A silver metal spiral binding is visible on the left side of the page, consisting of a series of loops that hold the pages together.

**Свободный объем в  
аморфных полимерах**

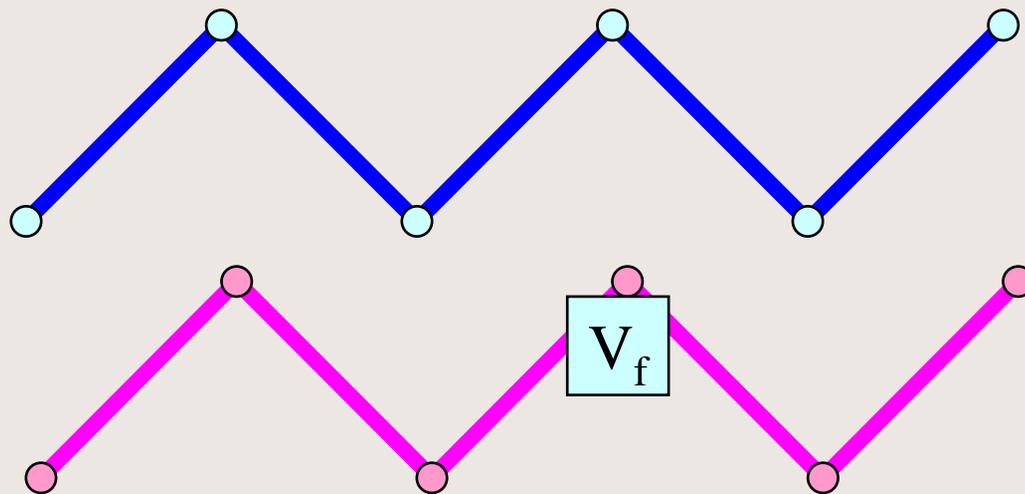
$$T > T_{\infty}$$



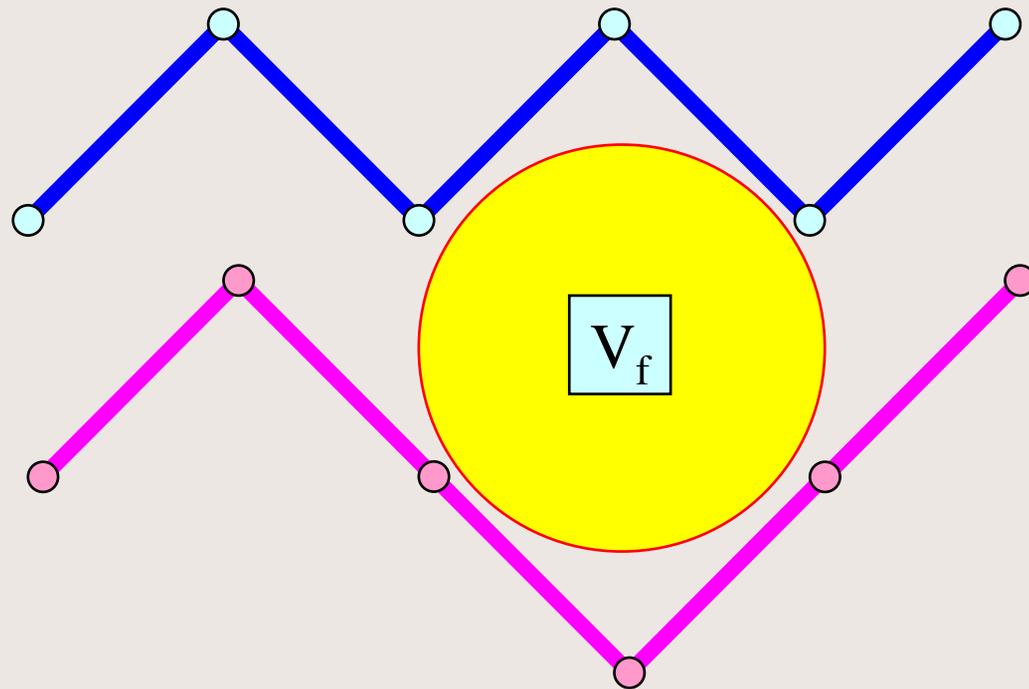
$$T > T_g$$



$$T > T_g$$

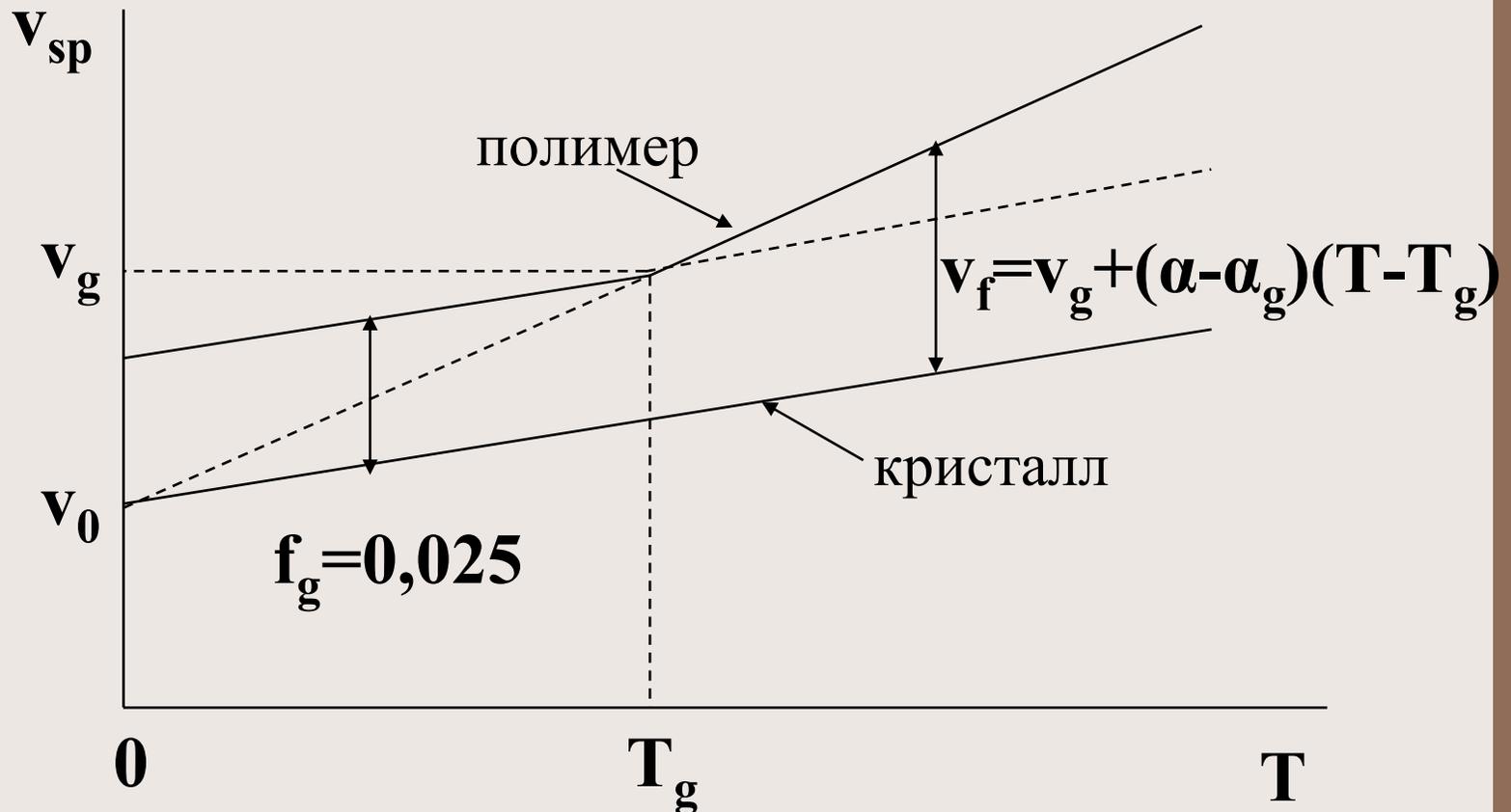


$$T < T_g$$



# Термодинамическое определение свободного объема полимера

Стеклообразное      Высокоэластическое



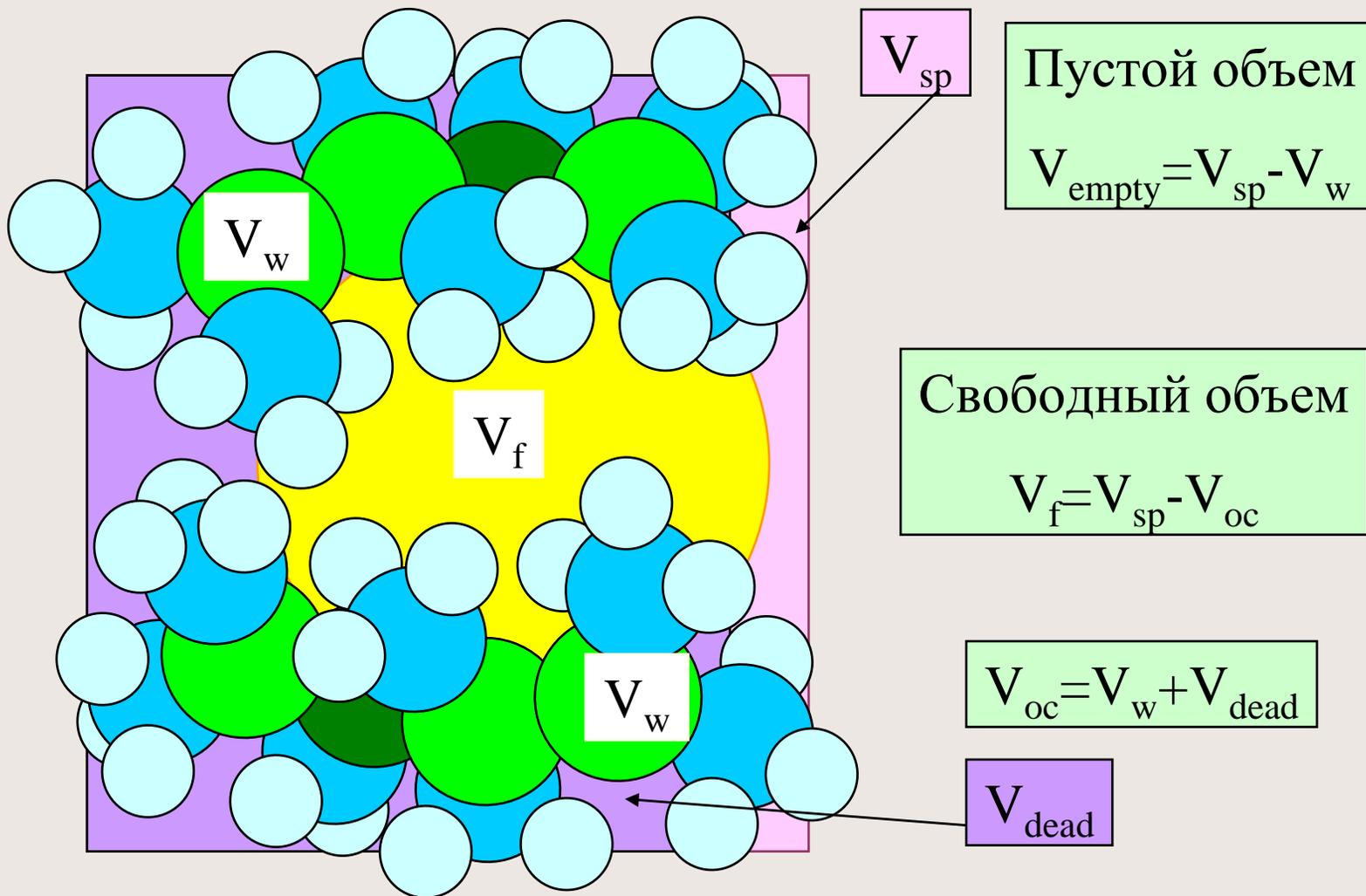
# Геометрическое определение свободного объема

- $V_f = V_{sp} - V_{oc}$ ;
- $f = V_f / V_{sp}$
- **Пустой объем**
- $V_{empty} = V_{sp} - V_w$ ;
- $K = V_w / V_{sp}$ ;
- $f_{empty} = 1 - K$

# Коэффициенты упаковки в конденсированных средах

Среда	Упаковка	К
Кристалл	Тетрагональная	0,70
	Плотнейшая шаровая	0,74
Аморфное тело	Случайная - шары	0,64
	Случайная - цилиндры (Бонди)	0,78
	Полимеры (Аскадский)	0,65-0,68
Жидкость	при $T_{кр}$ (Бонди)	0,2

# Свободный объем

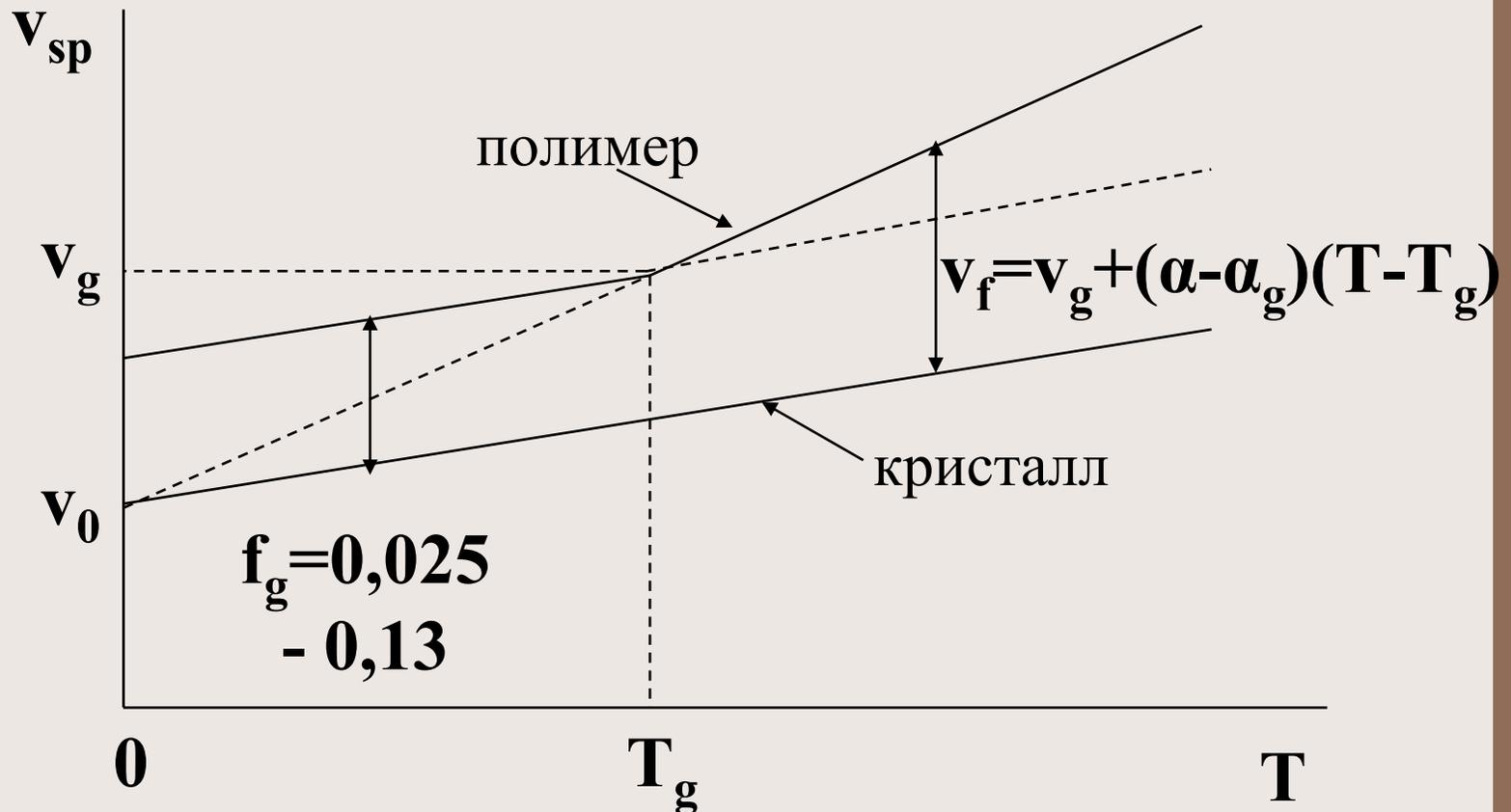


# Геометрическое определение свободного объема

- $V_f = V_{sp} - V_{oc}$ ;  $f = V_f / V_{sp}$
- **Свободный объем (при диффузии)**
- $V_{oc} = V_w + V_{dead}$ ;
- $V_{dead} = V_{empty}$  (плотнупакованной части матрицы);
- $V_{oc} = V_w / K$ ;
- $V_f = V_{sp} - V_w / K$ ;  $f = 1 - V_w / (V_{sp} \cdot K)$
- $V_f = V_{sp} - 1,3 \cdot V_w$  (Бонди)

# Термодинамическое определение свободного объема полимера

Стеклообразное      Высокоэластическое



Полимер	Структура звена	P(O <sub>2</sub> ), Баррер	FFV
ПАН	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	0,00054	0,04
ПВХ	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	0.093	0,15
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	0,21
ПТМСП	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} = \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	7700	0,34

# Теория свободного объема

*M. Cohen, T. Turnbull, 1959*

$$D = A \cdot \exp(-B/v_f)$$

A, B, T=const

$v_f$  – СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ

$$v_f = v_{sp} - v_{oc}$$

$$= 1/\rho$$

Занятый  
объем

Расчетная величина

# Методы оценки свободного объема.

$$V_f = V_{sp} - k \cdot V_w$$

Метод Бонди

$$k=1,3$$

$V_w$  расчет МГВ

$$V_f = V_{sp} - V_{oc}$$

$V_{oc}$

по отношению к газу.

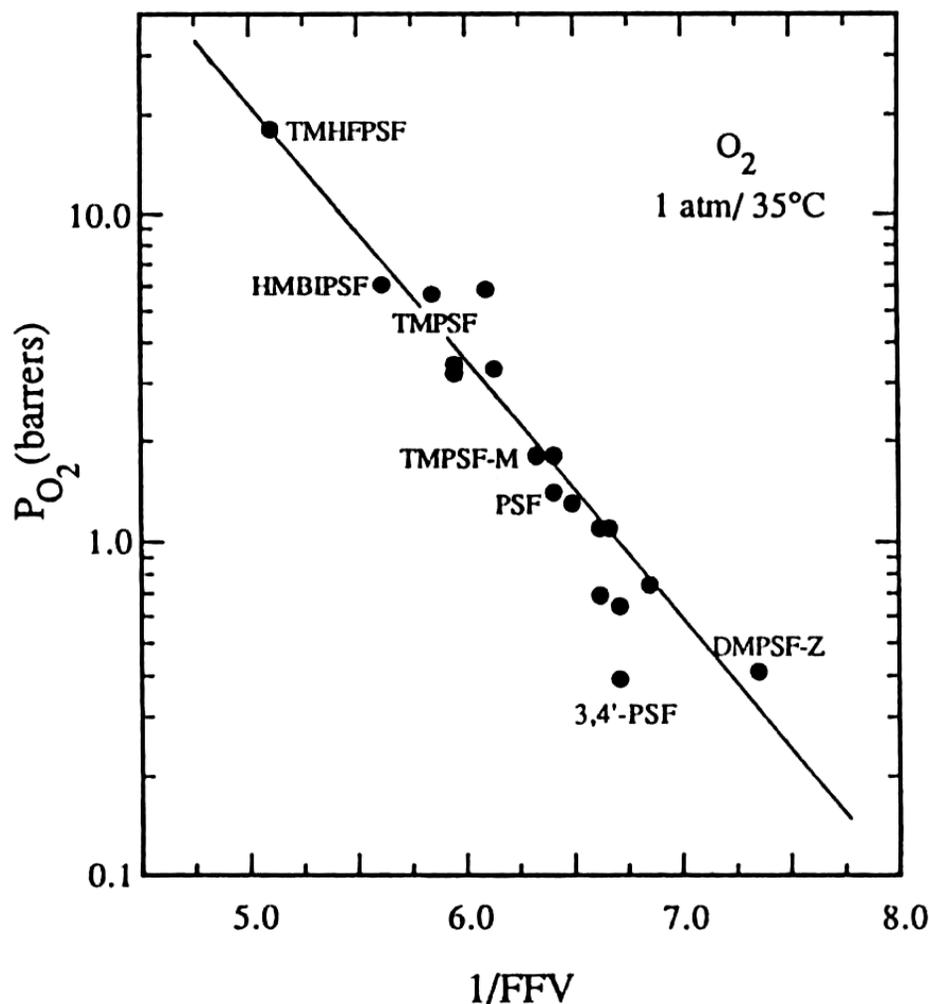
Расчетные методы:

аддитивные, МД, МК

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

Зондовые методы

# Корреляции со свободным объемом по Бонди



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

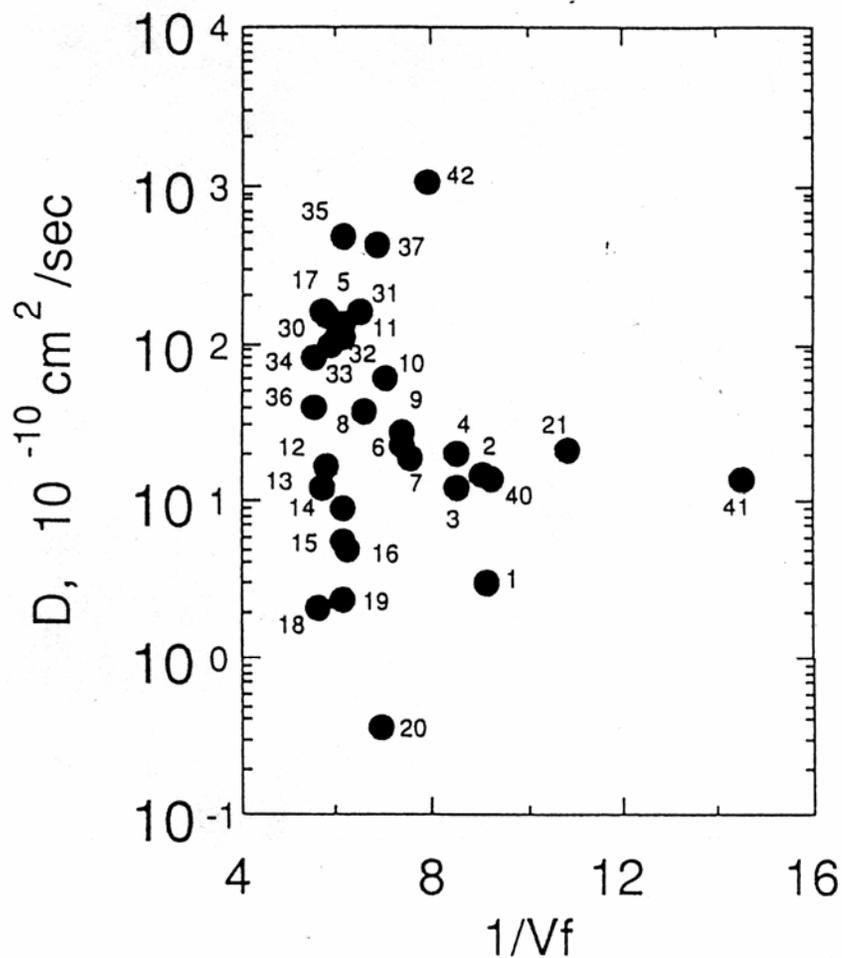
$$V_f = V_{sp} - 1,3 \cdot V_w$$

$$FFV = V_f / V_{sp}$$

Полиарилаты

Pixton, Paul,  
in: "Polymeric Gas  
Separation Membranes"  
Paul, Yampolskii Eds,  
CRC Press, 1994.

# Корреляции со свободным объемом по Бонди



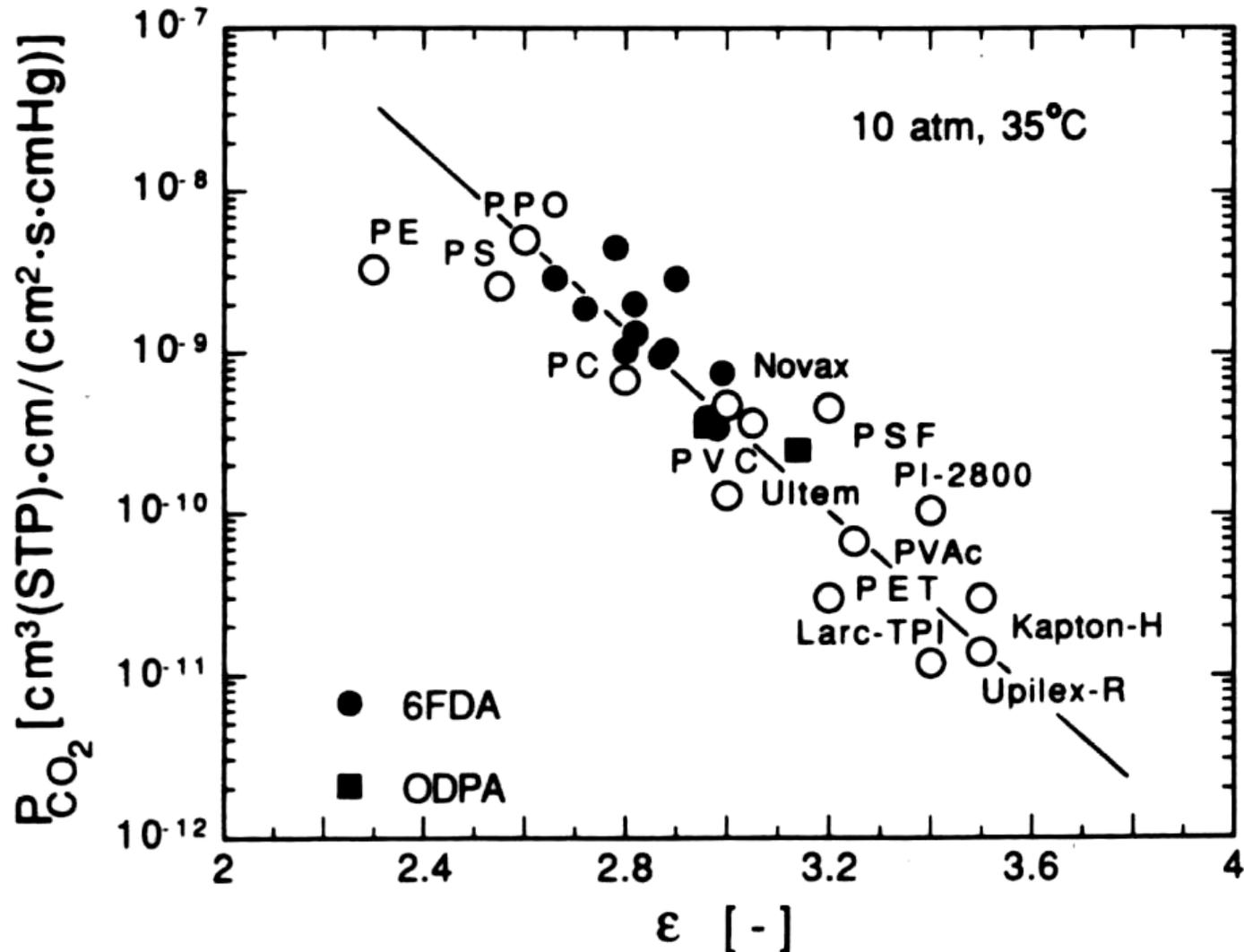
$$D = A \cdot \exp(-B/V_f)$$

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

Полиимиды

Hirayama, et. al.,  
J. Membr. Sci., 1996

# Связь газопроницаемости и диэлектрических свойств



# Методы оценки свободного объема.

$$V_f = V_{sp} - k \cdot V_w$$

Метод Бонди

$$k=1,3$$

$V_w$  расчет МГВ

$$V_f = V_{sp} - V_{oc}$$

$V_{oc}$

по отношению к газу.

Расчетные методы:

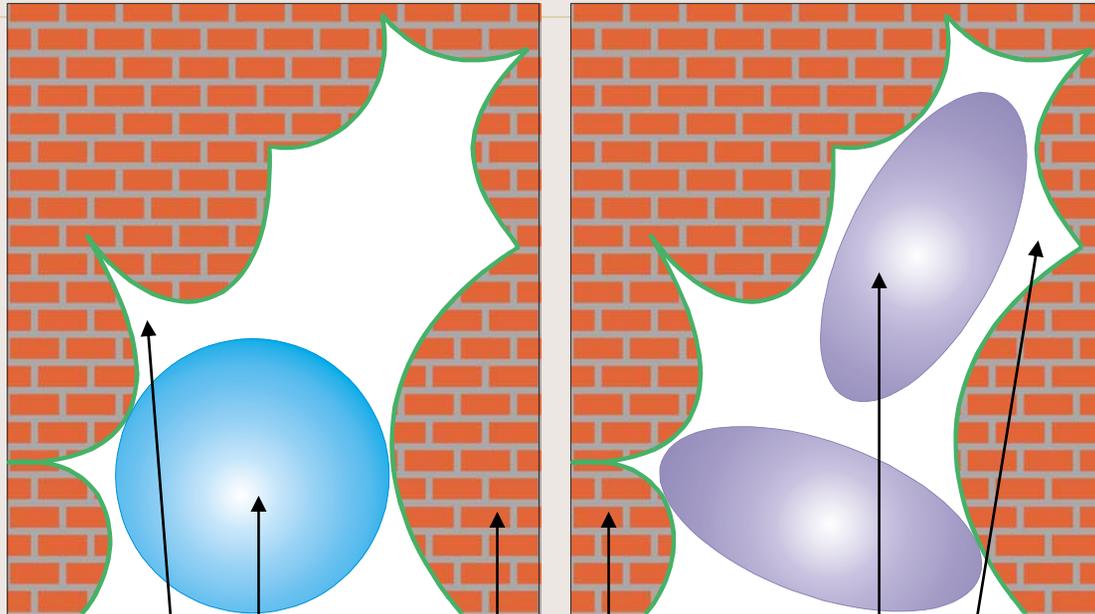
аддитивные, МД, МК

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

Зондовые методы

# СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ

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



Занятый объем

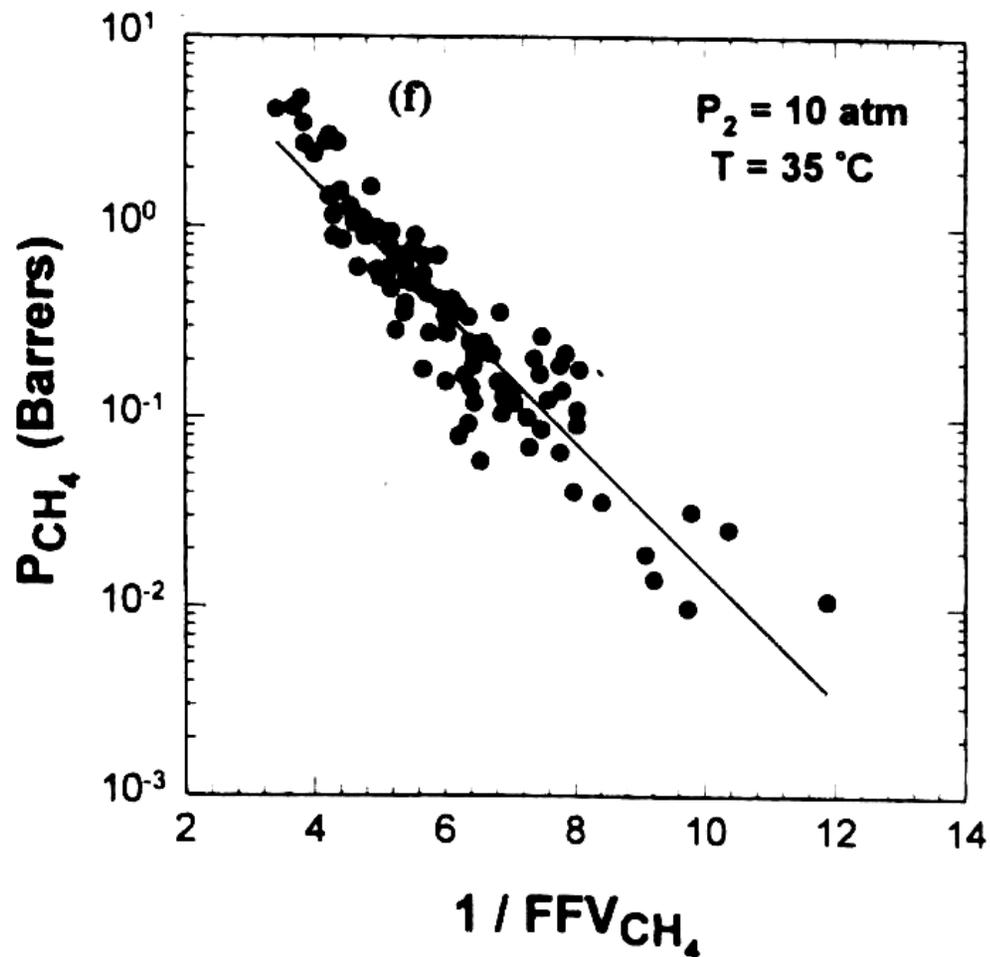
Доступный объем

Недоступный объем

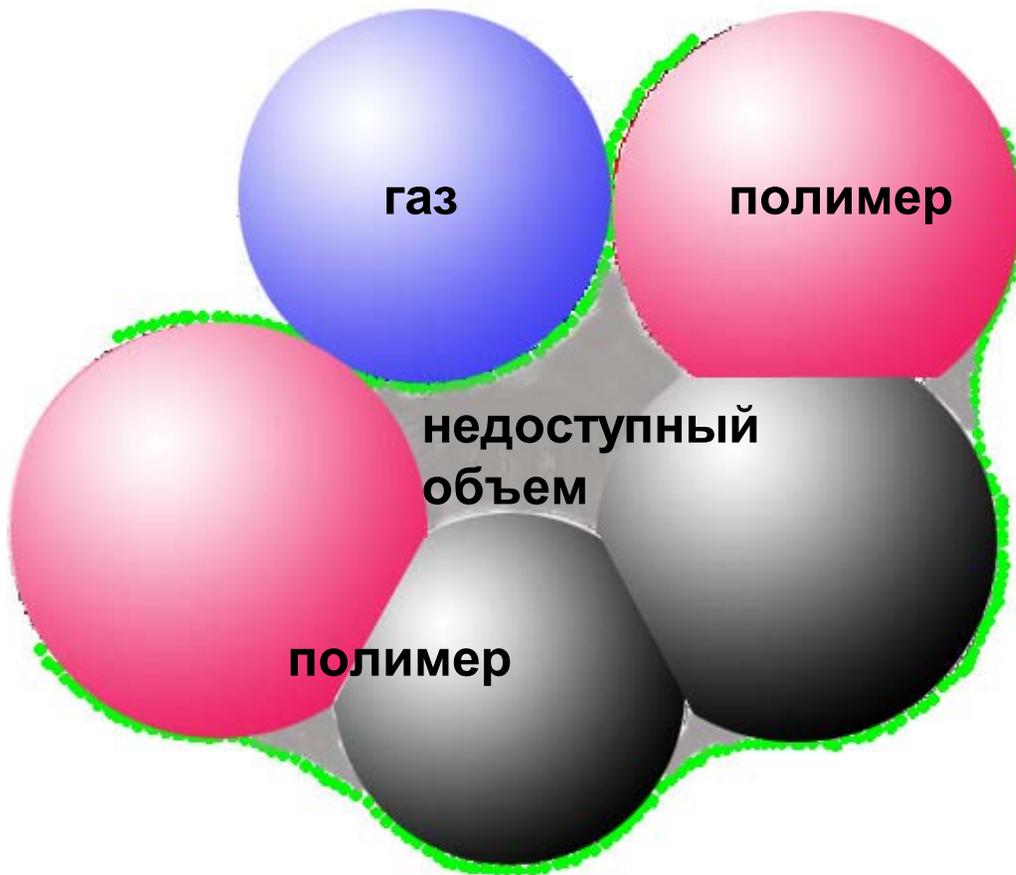
СВОБОДНЫЙ  
объем

# Метод Парка - Пола

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



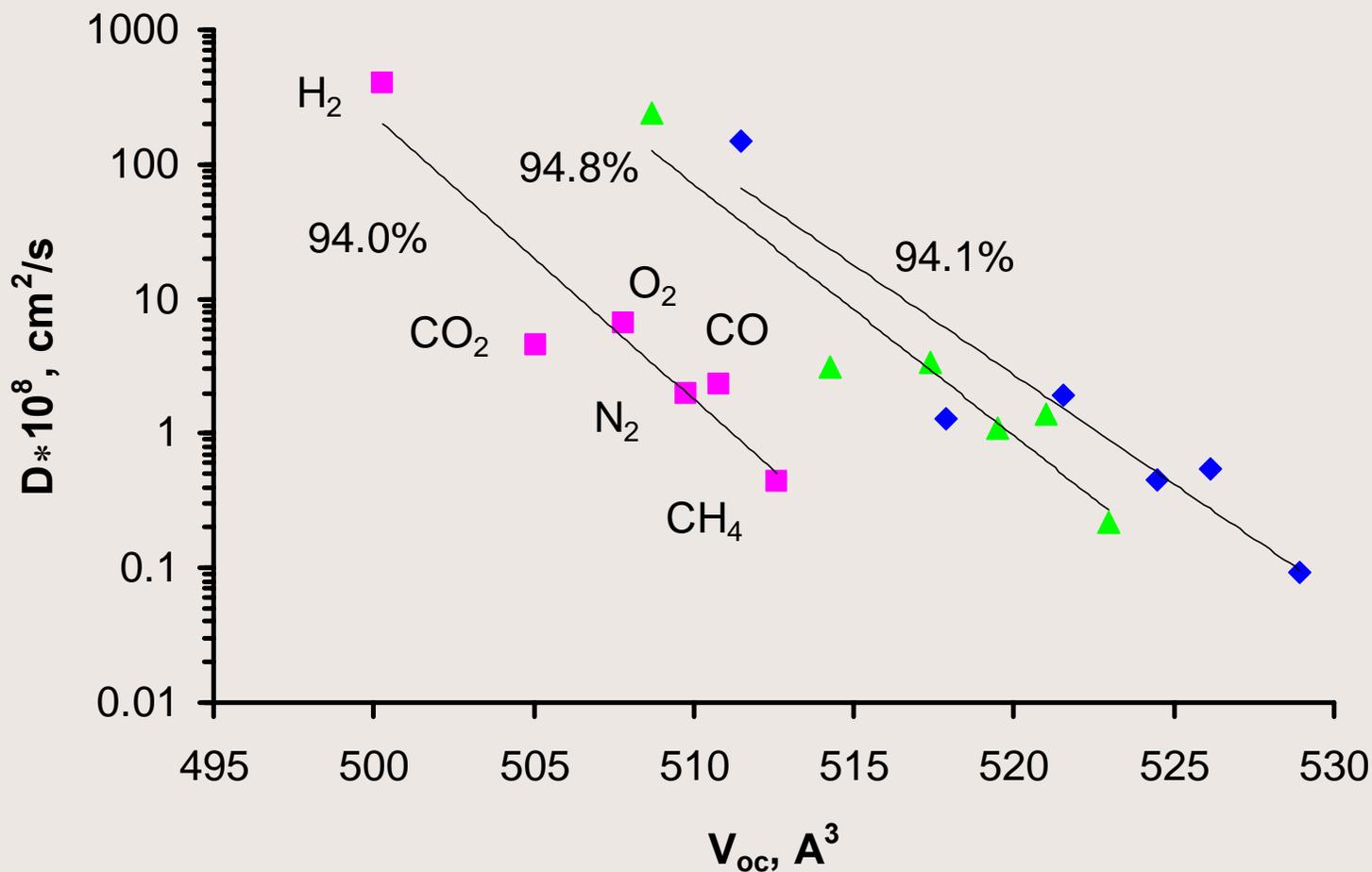
# Занятый объем.



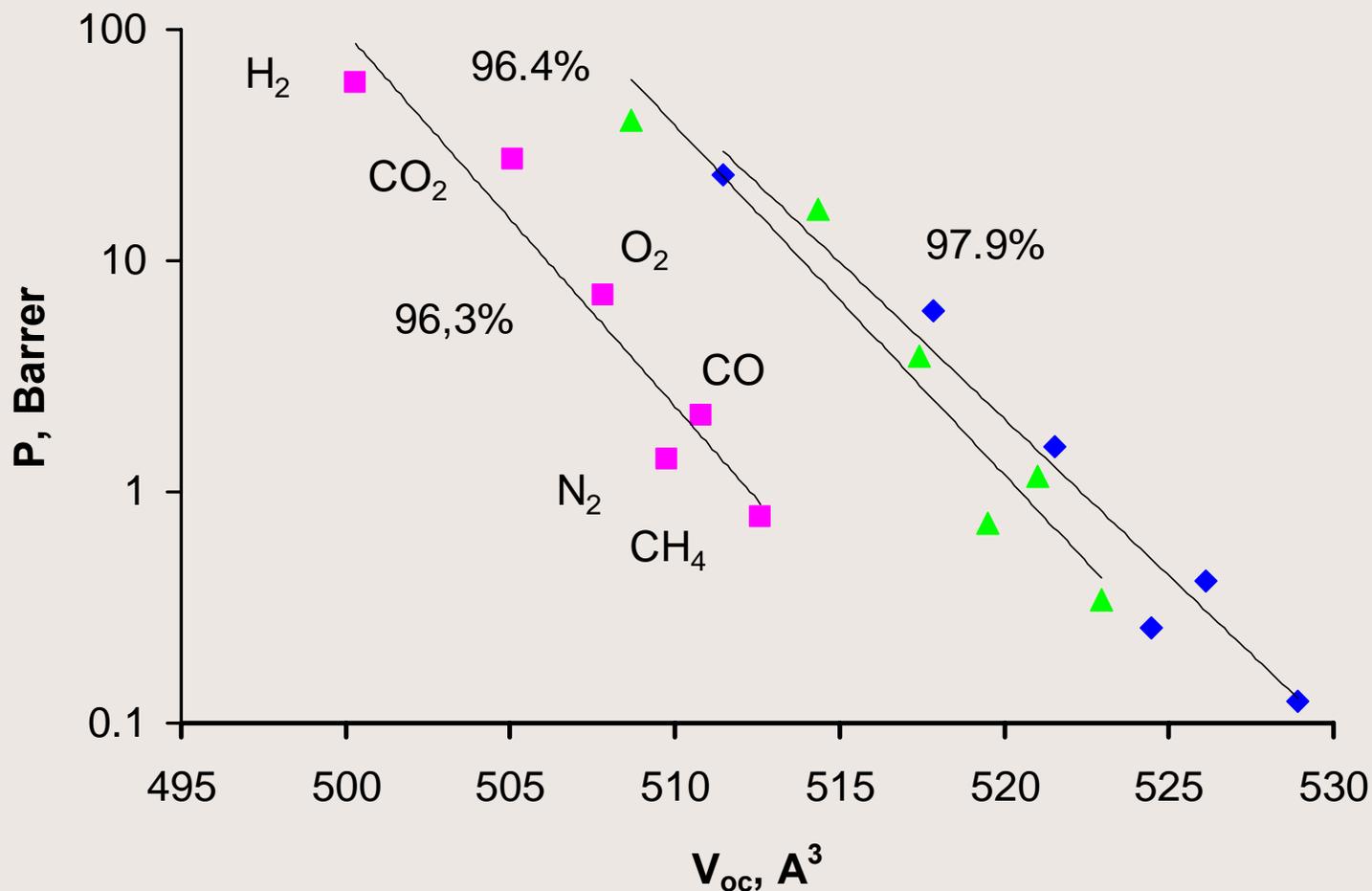
Расчет методом  
Монте-Карло

$$V_{oc} = V_{dead} + V_w$$

# Корреляции D и $V_{oc}$ (один полимер – разные газы). Полиимиды.



# Корреляции $P$ и $V_{oc}$ (один полимер – разные газы). Полиимиды.



# Методы оценки свободного объема.

$$V_f = V_{sp} - k \cdot V_w$$

Метод Бонди

$$k=1,3$$

$V_w$  расчет МГВ

$$V_f = V_{sp} - V_{oc}$$

$V_{oc}$

по отношению к газу.

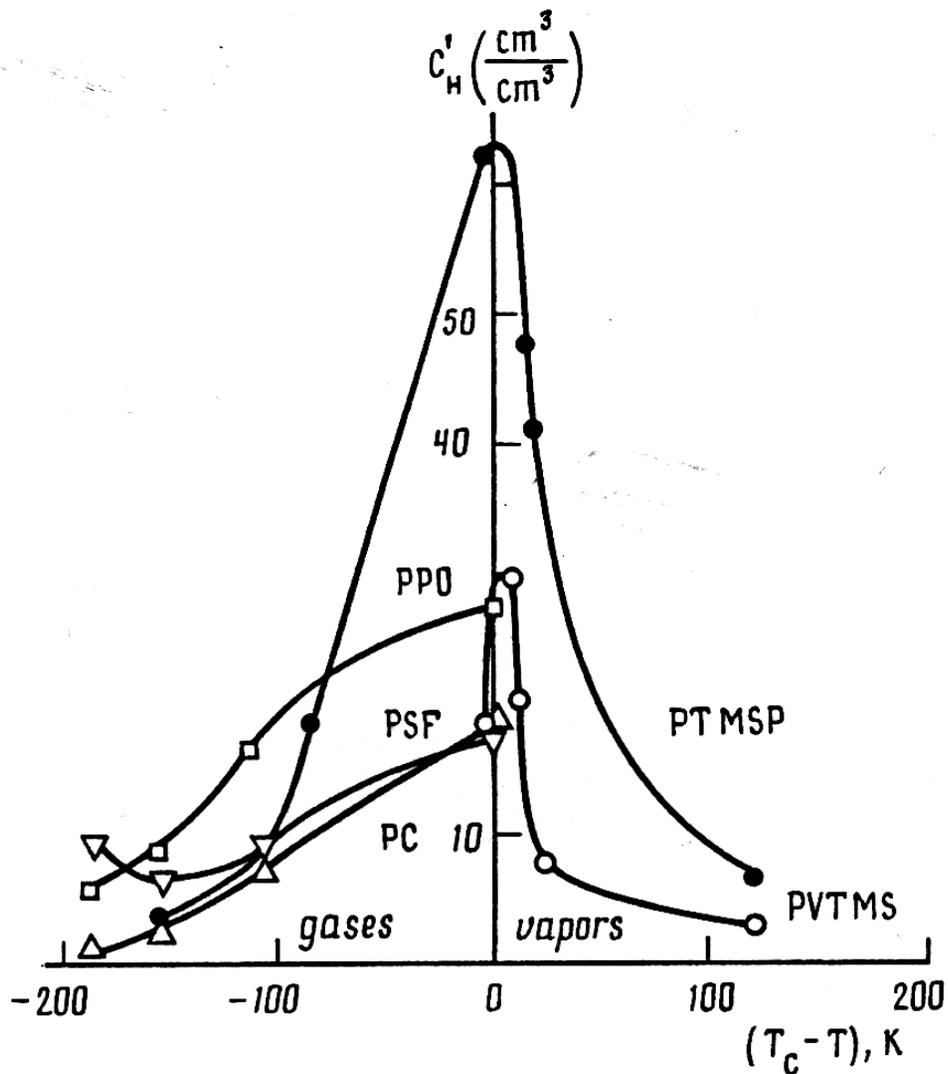
Расчетные методы:

аддитивные, МД, МК

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

Зондовые методы

# Сорбаты большего размера «зондируют» меньшую часть свободного объема



## МДС

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

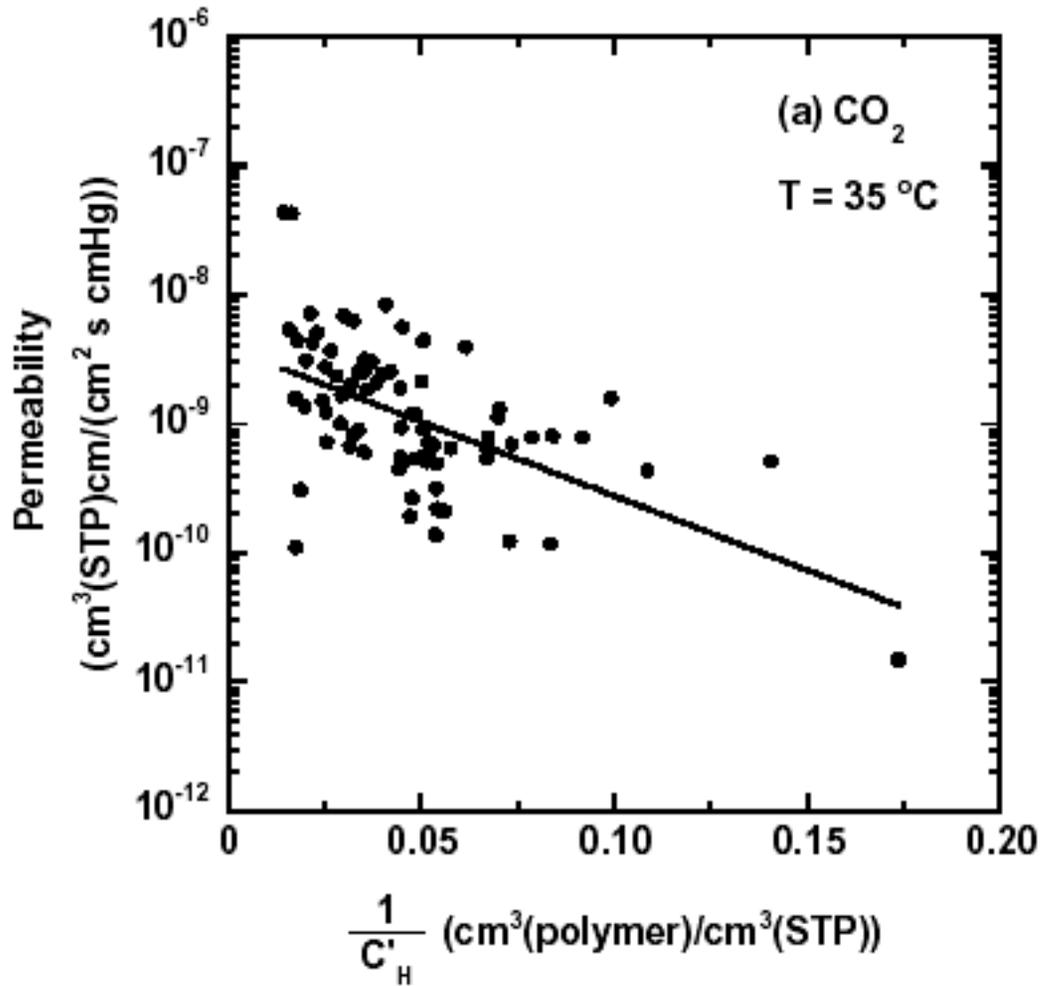
$k_D$  – константа Генри

$b$  – константа

средства

$C'_H$  – Лэнгмюровская  
сорбционная емкость

# Параметр $C_H'$ ведет себя как свободный объем



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

CO<sub>2</sub> в разных  
полимерах  
произвольной  
структуры

Nagai, 2004

# Зондовые методы

## 1. Методы с переменным размером зонда:

Сорбция газов и паров ( $C_N'$ )

Обращенная газовая хроматография

Спиновые зонды

Фотохромные зонды

Электрохромные зонды

Конформационные зонды (ИК)

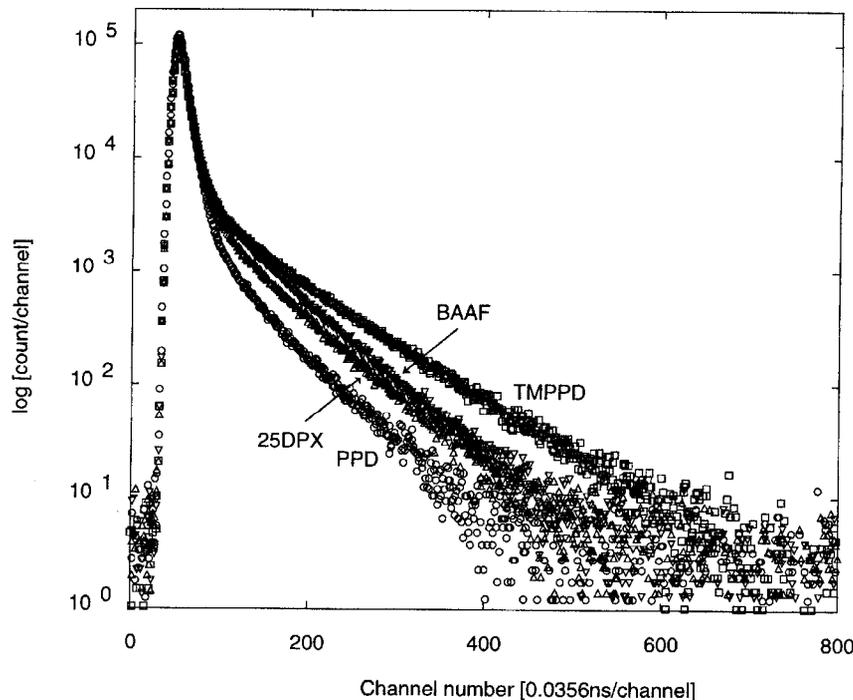
Проницаемость и диффузия газов?

## 2. Методы с постоянным размером зонда

Аннигиляция позитронов

$^{129}\text{Xe}$ -ЯМР

# Метод аннигиляции позитронов



Спектр  
времен жизни  
 $e^+$

Размеры  $o$ -Ps  $1.06 \text{ \AA}$   
Время жизни  $o$ -Ps в  
вакууме  $140 \text{ нс}$

Время жизни	Размер $v_f$ , $\text{\AA}$
$\tau_3 = 1-3 \text{ нс}$	3-4
$\tau_4 = 4-30 \text{ нс}$	6-40

$$\tau_i = f(R_i)$$

$$v_{fi} = 4/3(\pi R_i^3)$$

$$FFV_i = N_i v_{fi}$$

## Средние размеры «дырок» в полимерах

Полимер	$P(O_2)$ , Баррер	$R_3, \text{Å}$	$v_{f3}, \text{Å}^3$	$R_4, \text{Å}$	$v_{f4}, \text{Å}^3$
Сополиэфир «Vectra»	0.0005	2.1	39	-	-
ПММА	0.09	2.6	74	-	-
ПС	2.9	2.9	102	-	-
ПК	1.6	2.94	106	-	-
Полиимид 6FDA-ODA	2.4	3.2	136	-	-
ПВТМС	44	3.21	138	4.35	345
ППСДФА	230	3.83	235	6.38	1088
AF2400	1140	2.68	81	5.95	882
ПТМСП	7700	3.41	166	6.81	1323

# Концентрация «дырок» в полимерах $N \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Полимеры	N	Методы	Авторы
ПЭ ПТФЭ Полидиены ПК	6-8 4 2-6 6-11	Совместный анализ $\alpha_g, \alpha_r$ и $\tau_3(T)$ при $T > T_g$ и $T < T_g$ .	Dlubek et al. Jamieson et al. Kristiak et al
ПК ТМПК ГФПК	3-4	Анализ сорбции газов, набухания и спектров АП	Koros, Jordan Jean, Koros
ПВТМС, АФ, ПТМСП и др.	6-15	Анализ кинетики захвата/аннигиляции $o\text{-Ps}$ и $e^+$	Шантарович

# Выводы

- **«Дырки» в стеклообразном полимере – физические объекты, характерный размер которых определяется физическими методами**
- **Средний размер «дырок» в стеклообразном полимере определяет его газопроницаемость**
- **Средняя концентрация «дырок» в стеклообразном полимере – величина постоянная**

The image shows a spiral-bound notebook with a light-colored, textured cover. The spiral binding is on the left side. The text is centered on the page in a bold, black, serif font.

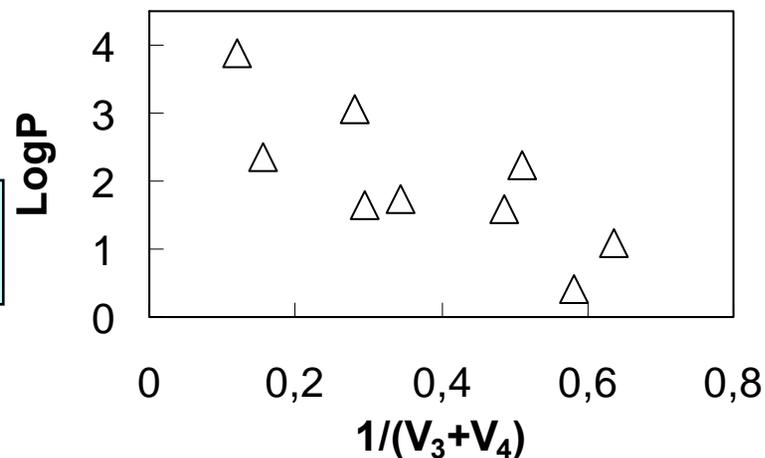
**Свободный объем  
полимера и его влияние  
на процессы  
массопереноса.**

Полимер	Структура звена	P(O <sub>2</sub> ), Баррер	FFV
ПАН	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	0,00054	0,04
ПВХ	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	0.093	0,15
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	0,21
ПТМСП	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} = \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	7700	0,34

# Свободный объем по Бонди и АП

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

$$\text{FFV} = (N_3 V_3 + N_4 V_4) / V_{\text{sp}}$$



Полимер	P(O <sub>2</sub> ), Баррер	FFV(%)	
		Бонди	АП
ПВТМС	42,5	21	3,40
AF2400	1140	32	3,55
ПТМСИ	7700	34	8,31

# Теория свободного объема

*M. Cohen, T. Turnbull, 1959*

$$D = A \cdot \exp(-B/v_f)$$

$A, B, T = \text{const}$

$v_f$  – СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ

$$v_f = v_{sp} - v_{oc}$$

$$= 1/\rho$$

Занятый  
объем

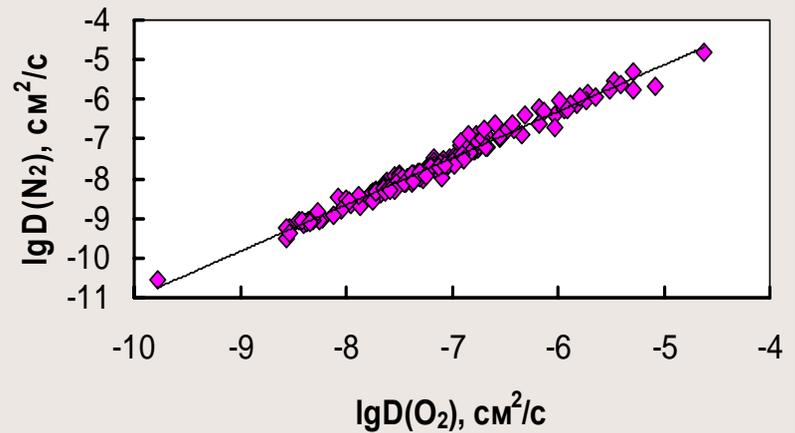
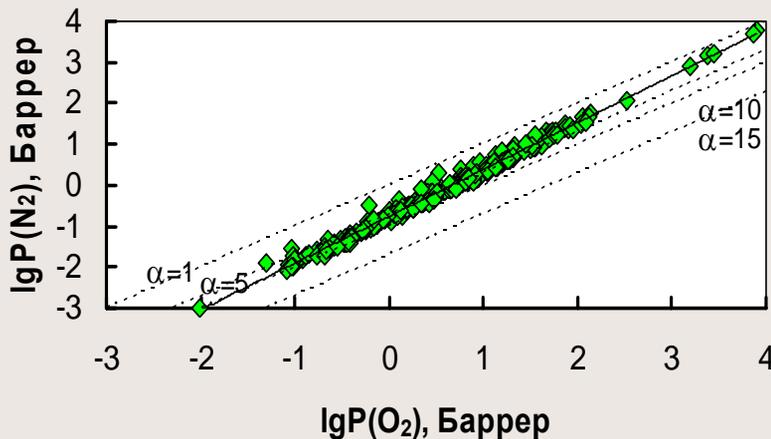
Расчетная величина

# Парные корреляции

*M. Cohen, T. Turnbull, 1959*

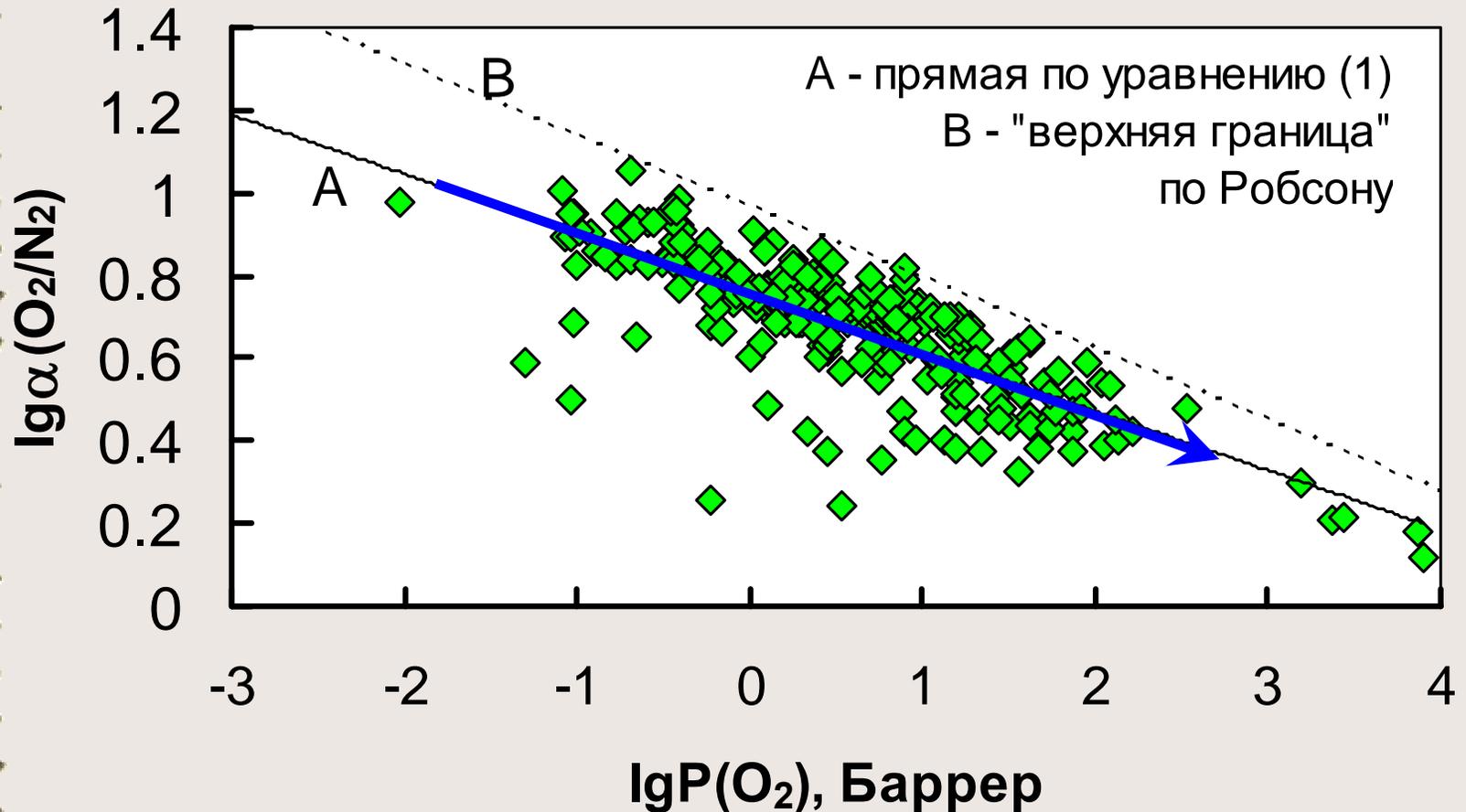
$$D = F \cdot \exp(-G/V_f)$$

- $P_1 = A_1 \cdot \exp(-B_1/v_f)$
- $P_2 = A_2 \cdot \exp(-B_2/v_f)$
- $\lg P_2 = a + b \cdot \lg P_1$
- $D_1 = F_1 \cdot \exp(-G_1/v_f)$
- $D_2 = F_2 \cdot \exp(-G_2/v_f)$
- $\lg D_2 = f + g \cdot \lg D_1$



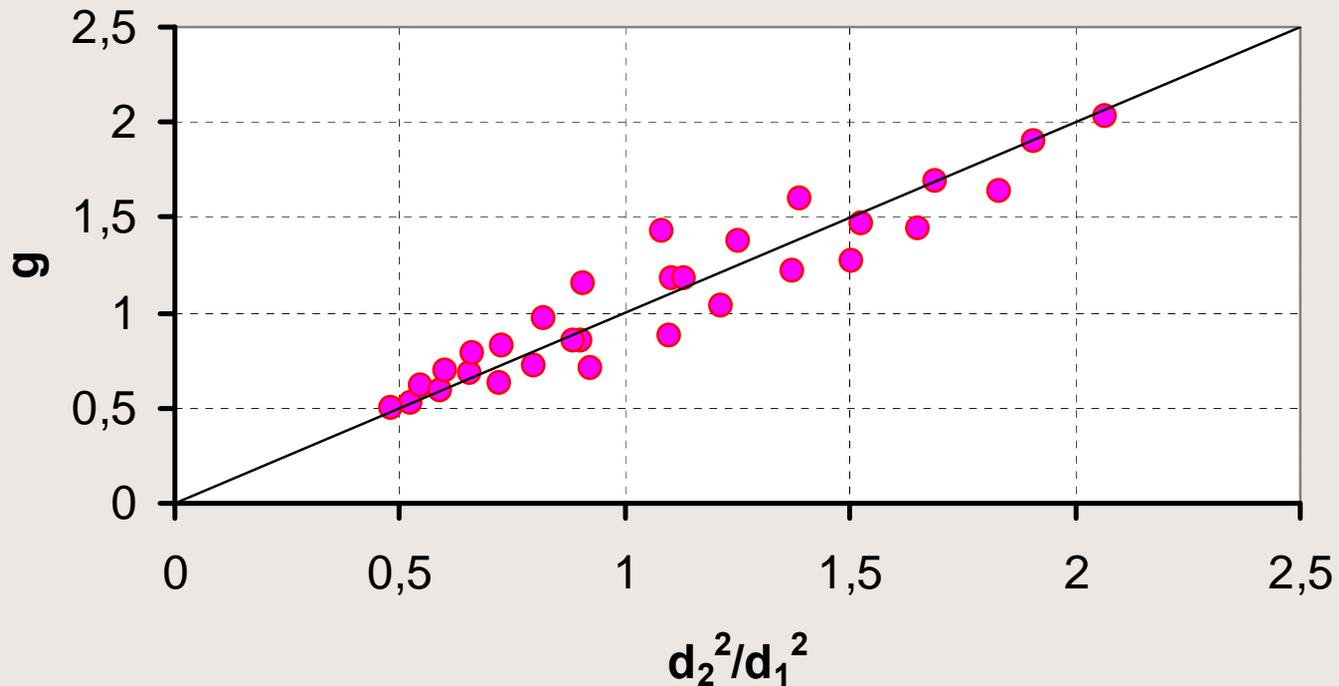
# Следствия

- $\lg \alpha_{1,2} = -a + (1-b) \cdot \lg P_1$  (1)



# Следствия

- $\lg P_2 = a + b \cdot \lg P_1$
- $a = K_a \cdot (1 - d_2^2/d_1^2)$
- $b = K_b \cdot (d_2^2/d_1^2) + (1 - K_b)$
- $\lg D_2 = f + g \cdot \lg D_1$
- $f = K_f \cdot (1 - d_2^2/d_1^2)$
- $g = d_2^2/d_1^2$



# Уравнения для селективности

$$\ln\alpha_{1,2}=(1-d_2^2/d_1^2)\cdot\ln D_1-(1-d_2^2/d_1^2)(1-m\cdot(1-n)/RT)+\ln(S_1/S_2)$$

В.Д.Фриман, Macromolecules, 1999

Верхняя граница распределения

Из теории активированного состояния

$$\ln\alpha_{1,2}=(1-d_2^2/d_1^2)\cdot\ln D_1+K_f\cdot(1-d_2^2/d_1^2)+\ln(S_1/S_2)$$

А.Ю.Алентьев, Ю.Р.Ямпольский, J. Membr. Sci., 2000

Медиана распределения

Из теории свободного объема

## Теория свободного объема

*M. Cohen, T. Turnbull, 1959*

$$D = F \cdot \exp(-G/v_f)$$

Изотермические  
условия

F, G – свойства системы  
полимер-газ,  $v_f$  –  
свободный объем  
полимера

## Теория активированного состояния

*H. Eyring, 1941*

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT)$$

Температурная  
зависимость  $D(T)$

$D_0, E_D$  – свойства  
системы полимер-газ

*P. Meares, 1954*

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

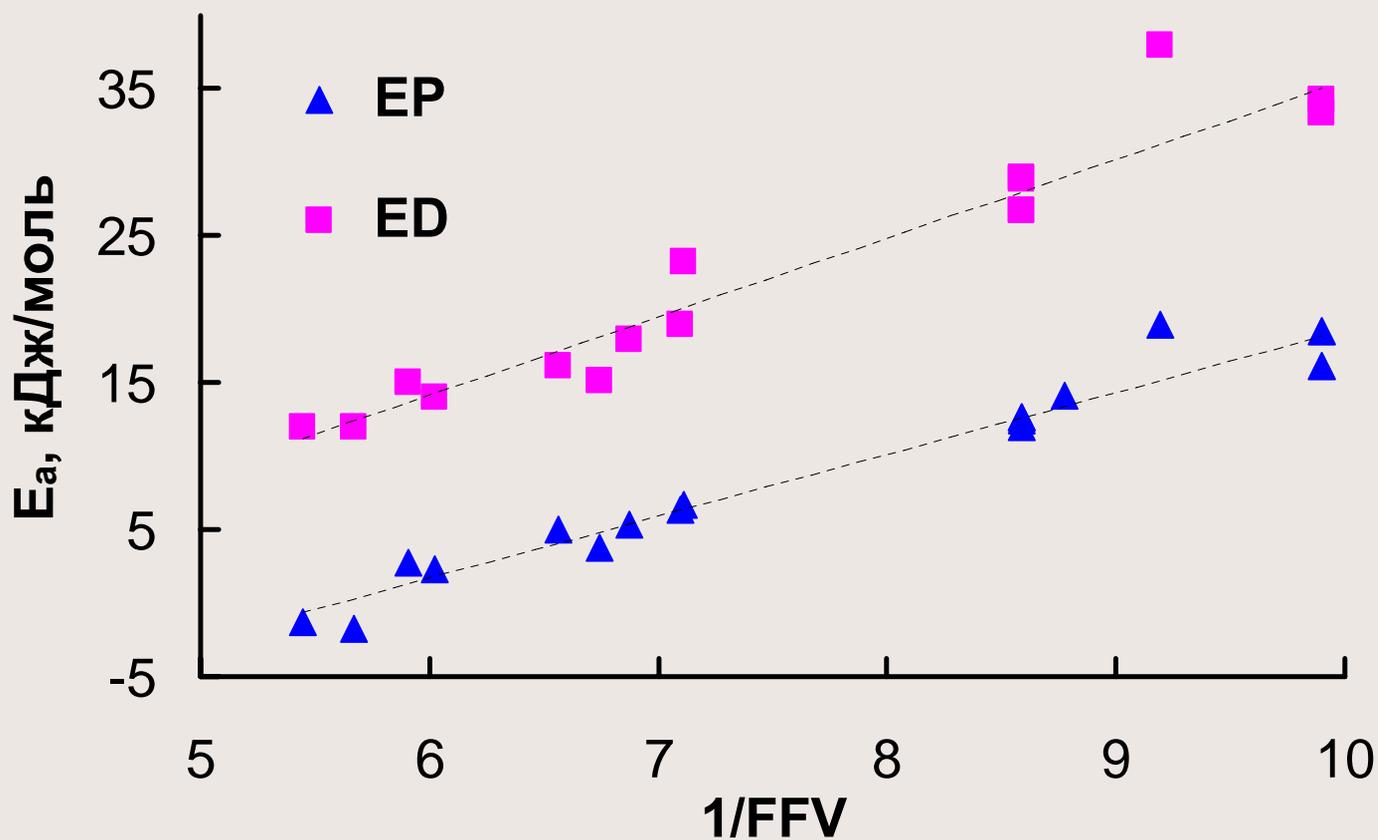
*J.S. Vrentas, J.L. Duda, 1977*

$$D = D_0 \cdot \exp(-G/v_f) \cdot \exp(-E_D/RT)$$

# СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ И ЭНЕРГИЯ КОГЕЗИИ

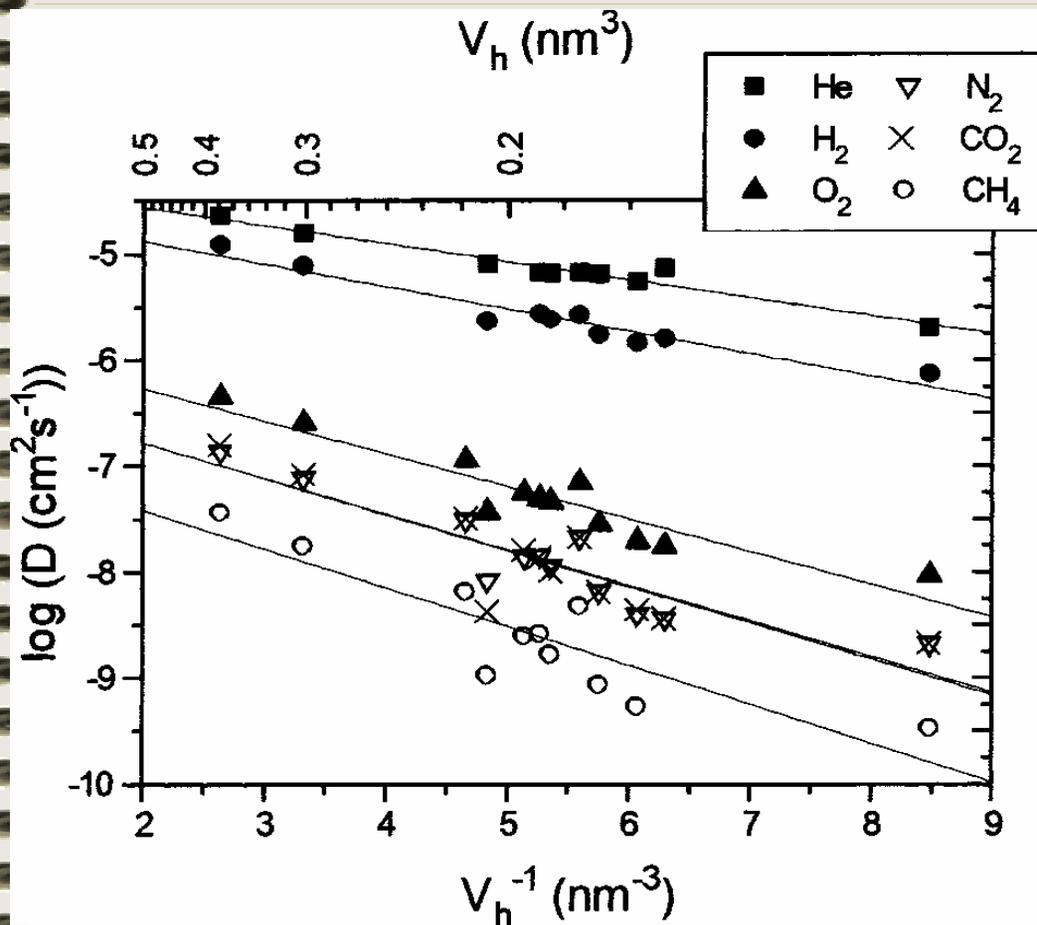
- $D = D_0 \cdot \exp(-G/v_f) \cdot \exp(-E_D/RT)$  [Vrentas, Duda]
- $E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot \lambda \cdot CED$  [Meares]
- $D = D_0 \cdot \exp(-G/v_f) \cdot \exp(-(\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot \lambda \cdot CED/RT)$
- $\lg D = A - B/FFV - C \cdot CED$   
[Thran, Kroll, Faupel, 1999] 70 полимеров
- $\lg P = a + b(v_f/E_{coh}) = a + b(FFV/CED)$   
[Jia, Xu, 1991] 60 полимеров  
[Тепляков, 1992]

# Связь энергии активации и свободного объема





# Связь коэффициента диффузии с объемом «дырки» (АП)



$$D = D_0 \cdot \exp(-B/V_h)$$

$$V_f = V_h \cdot N$$

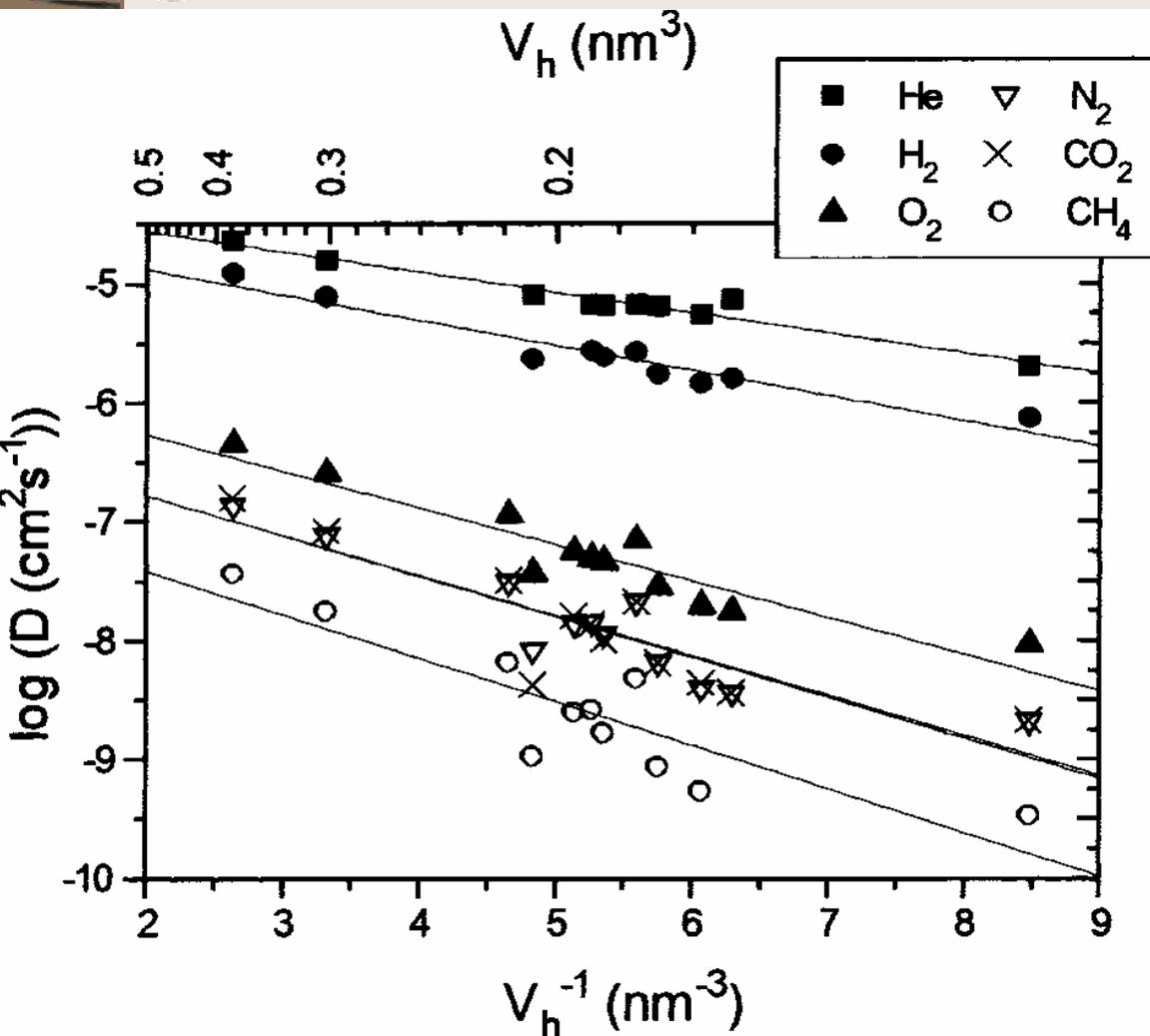
$$N \approx \text{const}$$

$$V_f \sim V_h$$

$$\Delta \sim \text{CED} !$$

*Faupel et al., 2002*

# D как функция размера $V_f$



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

Gas	B, Å <sup>3</sup>
He	390
H <sub>2</sub>	490
O <sub>2</sub>	710
N <sub>2</sub>	780
CO <sub>2</sub>	780
CH <sub>4</sub>	840

*Faupel et al., 2002*

**Теория свободного объема**

**И**

**Теория активированного  
состояния**

**Действительно ли  
оперируют **независимыми**  
величинами**

**???**

# Теория активированного состояния

*H. Eyring, 1941*

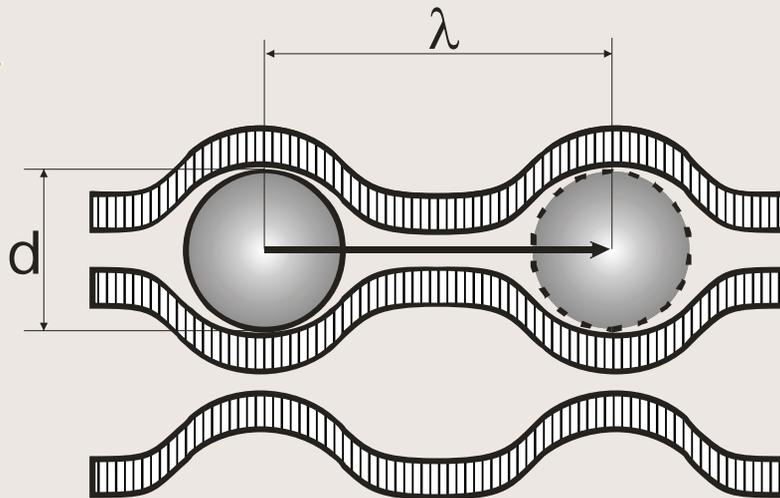
$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT)$$

$D_0$ ,  $E_D$  – свойства  
системы полимер-газ

*P. Meares, 1954*

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

$CED = E_{coh}/v_{sp}$  – плотность  
энергии когезии,  
 $d$  – кинетический диаметр,  
 $\lambda$  – длина диффузионного  
скачка



$\lambda$  – подгоночный параметр

# Следствия парных корреляций

Компенсационный эффект:

$$E_P \sim \lg P; E_D \sim \lg D$$

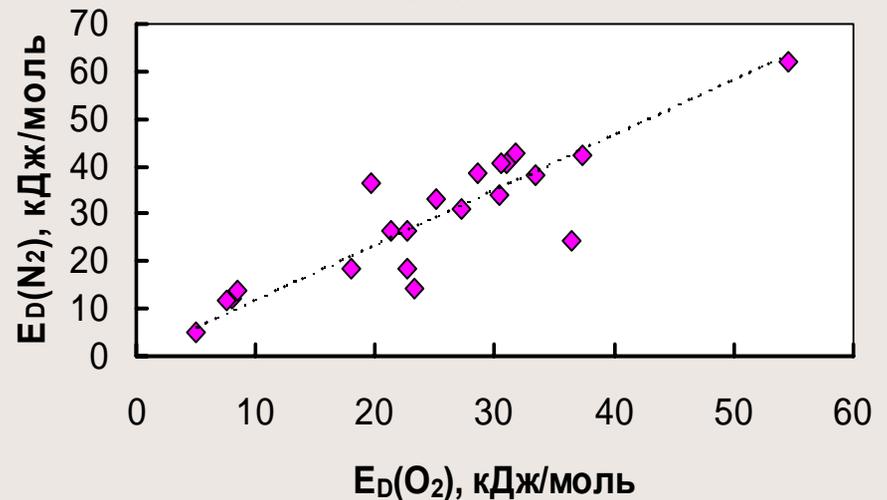
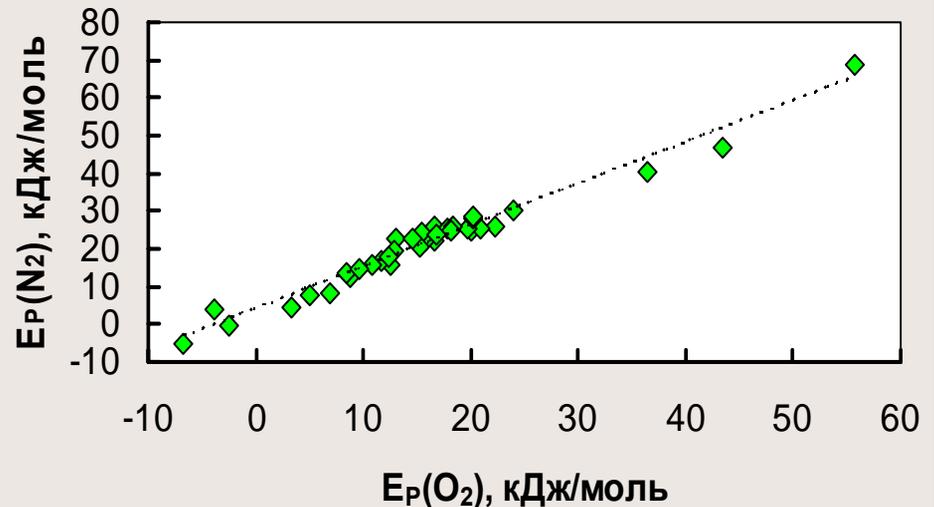
- $E_{P2} = m + nE_{P1}$
- $E_{D2} = qE_{D1}$
- $q = d_2^2/d_1^2$

Из уравнения Мирса

$$E_{Di} = K \cdot \lambda_i \cdot d_i^2 \cdot CED$$

$$\lambda_2/\lambda_1 = 1$$

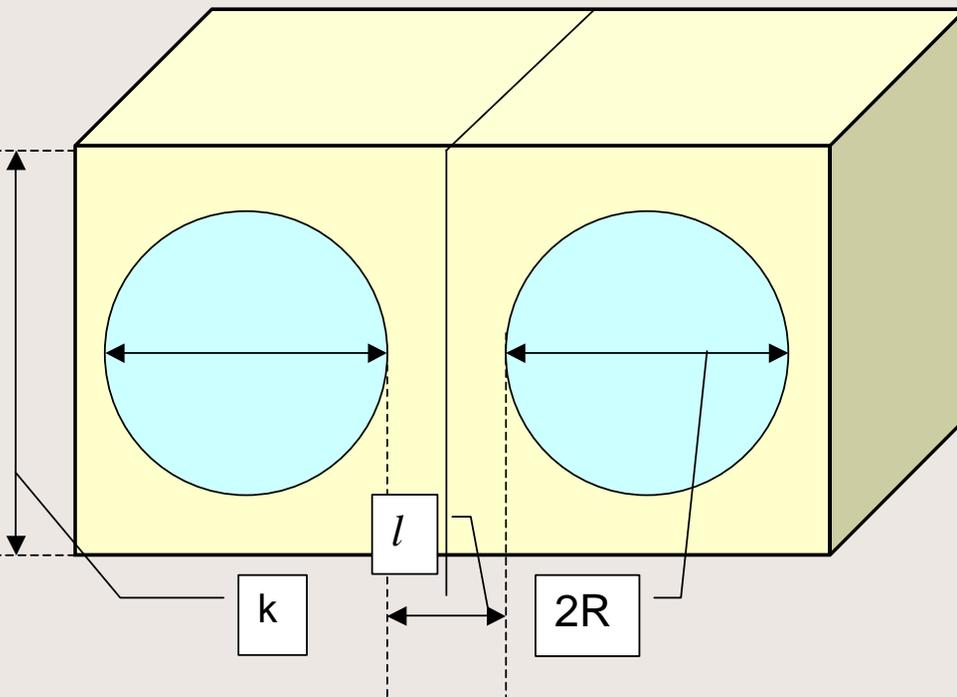
*Длина диффузионного скачка – свойство полимера?*



# Значения $\lambda$ (Å) для некоторых полимеров, вычисленные из уравнения Мирса

Полимер	$\lambda$ (H <sub>2</sub> )	$\lambda$ (O <sub>2</sub> )	$\lambda$ (CO <sub>2</sub> )	FFV (%)	P(O <sub>2</sub> ), Баррер
ПВХ	23.2	25.6	33.4	15	0.093
ПВА	14.2	21.4	-	13	0.18
ПК	14.0	15.0	19.4	12	1.8
ПВТМС	15.4	13.2	14.2	21	42
АФ 1600	-	4.9	9.6	25	170
ПТМСП	2.8	3.8	0.4	31	2700

# Периодическая ячейка



$$V_{\text{cell}} = k^3 = (2R + l)^3$$

$$V_{\text{hole}} = 4\pi R^3/3$$

$$FFV = V_{\text{hole}}/V_{\text{cell}}$$

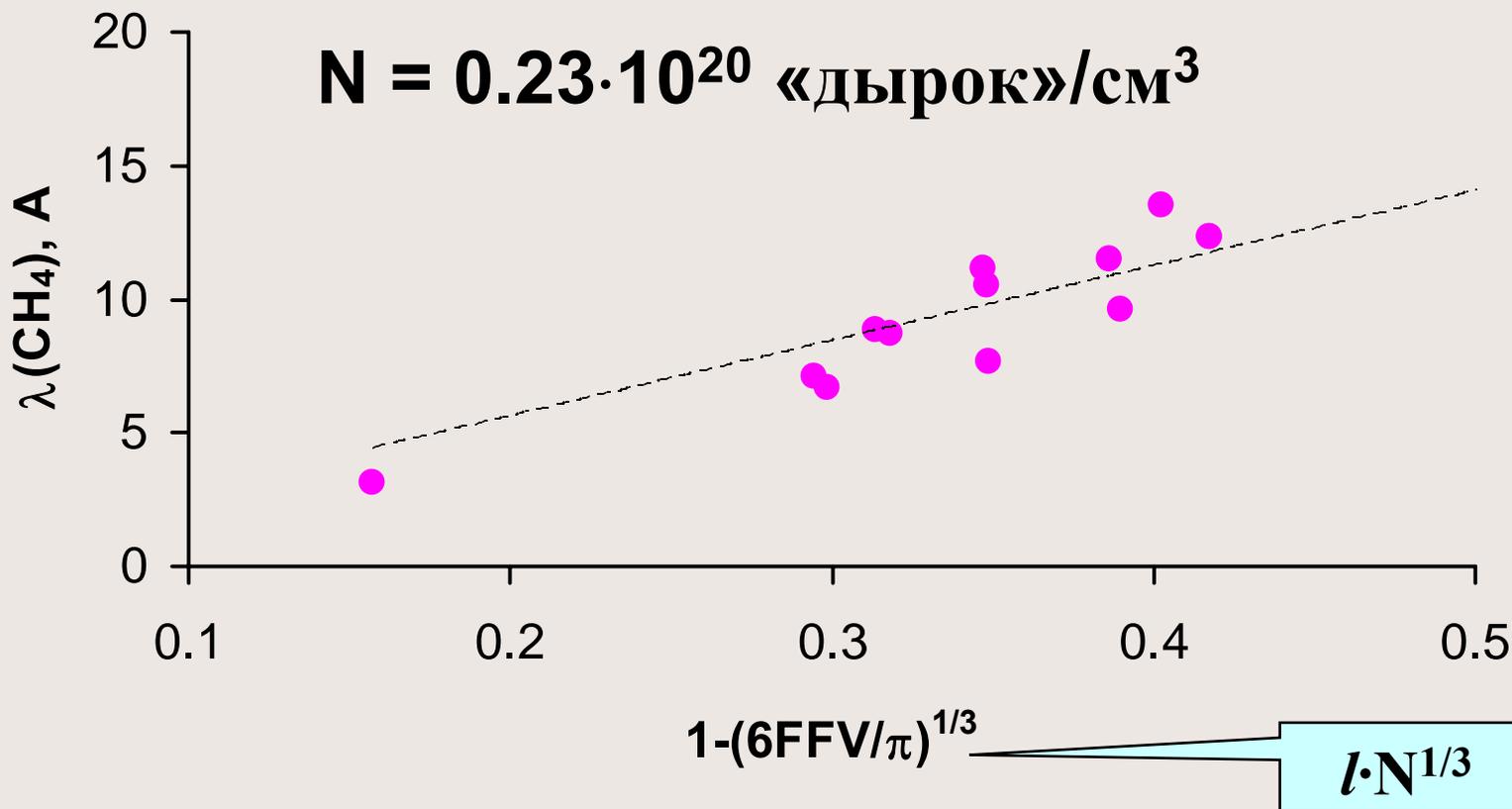
$$FFV = V_{\text{hole}} \cdot N$$

**N** – концентрация  
«дырок»

$$l = N^{-1/3} [1 - (6FFV/\pi)^{1/3}]$$

$$\lambda \approx l !!!$$

# Корреляция $l$ и $\lambda$ для $\text{CH}_4$



$$N_{\text{PALS}} = (0.4-1.2) \cdot 10^{20} \text{ «дырок»/см}^3$$

# Есть ли соответствие между $l$ и $\lambda$ ???

$E_D$  можно вычислить из уравнения  
Мирса:

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

С экспериментальным значением  
CED и предсказанным  $\lambda$ , предполагая,  
что  $\lambda = l$  :

$$\lambda = N^{-1/3} (1 - (6FFV/\pi)^{1/3}),$$

$N$  – экспериментальное, из данных  
PALS,

FFV – экспериментальное, по методу  
Бонди

# Модифицированное уравнение Мирса

$$E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot N^{-1/3} \cdot [1 - (6FFV/\pi)^{1/3}] \cdot CED$$

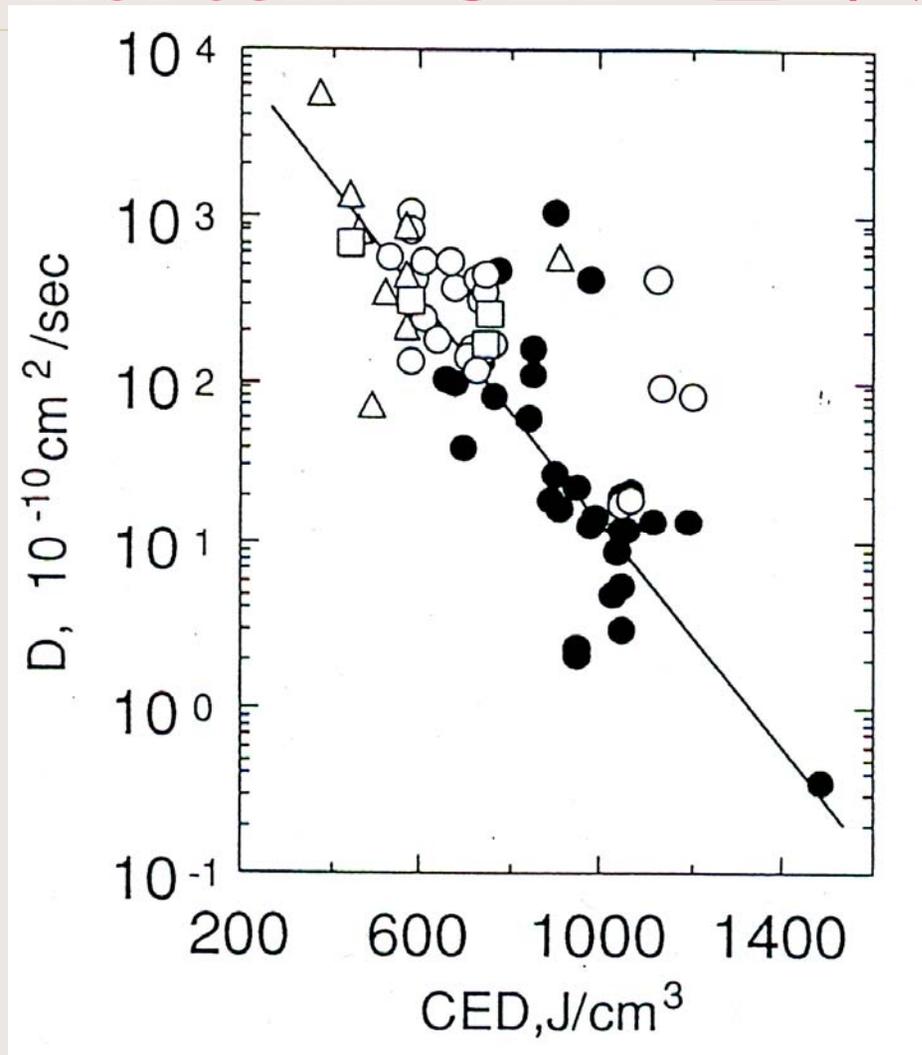
Экспериментальные и предсказанные  
 $E_D(\text{CH}_4)$ , кДж/моль

Полимер	ПТМСП	AF 2400	AF 1600	ПВТМС
$E_D$ (эксп.)	4.9	6.0	18.4	23.9
$E_D$ (пред.)	4.9	7.0	9.9	20.4

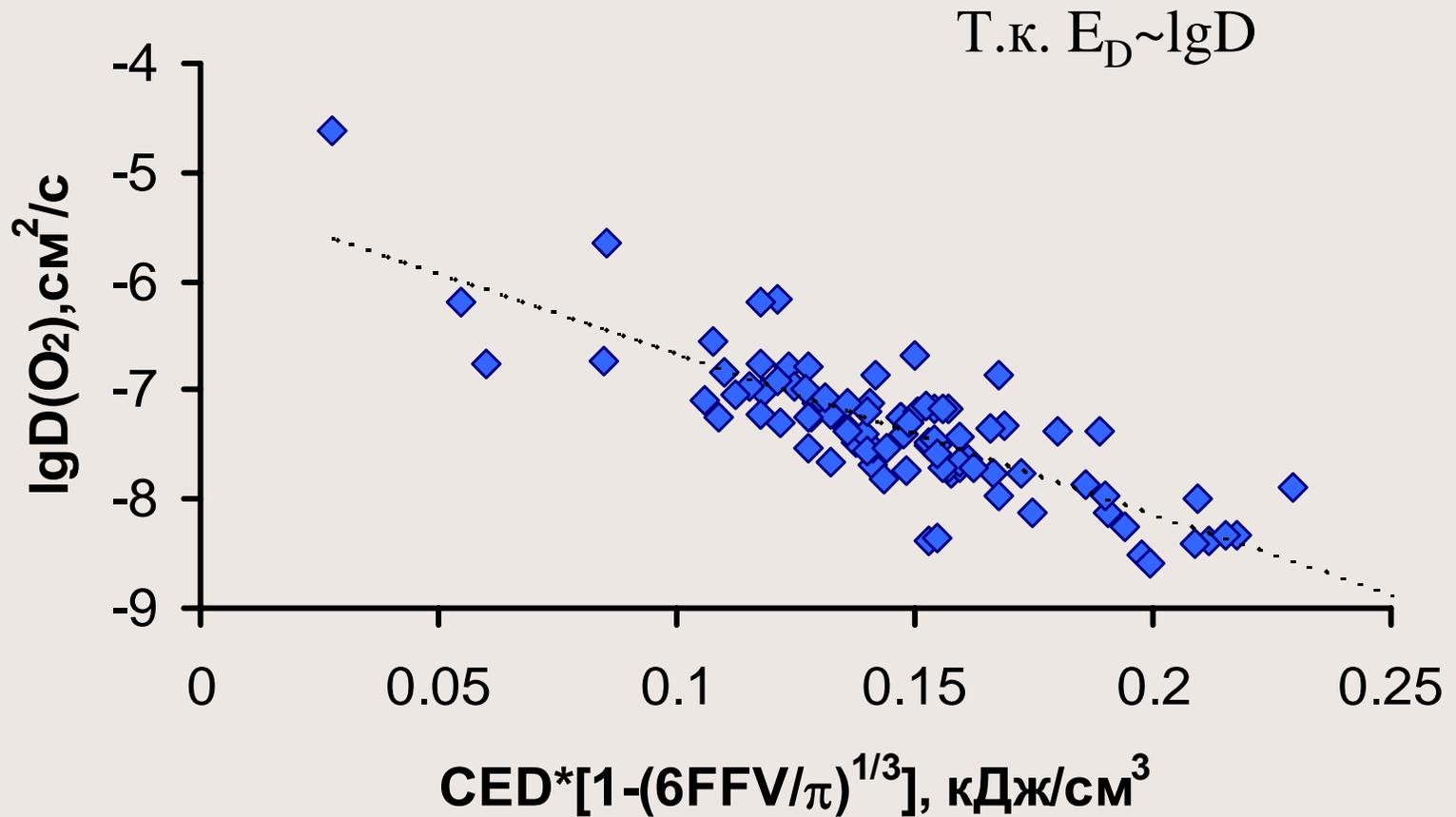
# Экспериментальные и предсказанные $E_D$ (кДж/моль) для ПВТМС

Газ	Теория	Эксперимент
$H_2$	11.8	14.7
He	9.5	11.7
$O_2$	16.9	18.0
$N_2$	18.7	18.4
$CO_2$	15.4	17.6
$CH_4$	20.4	23.9

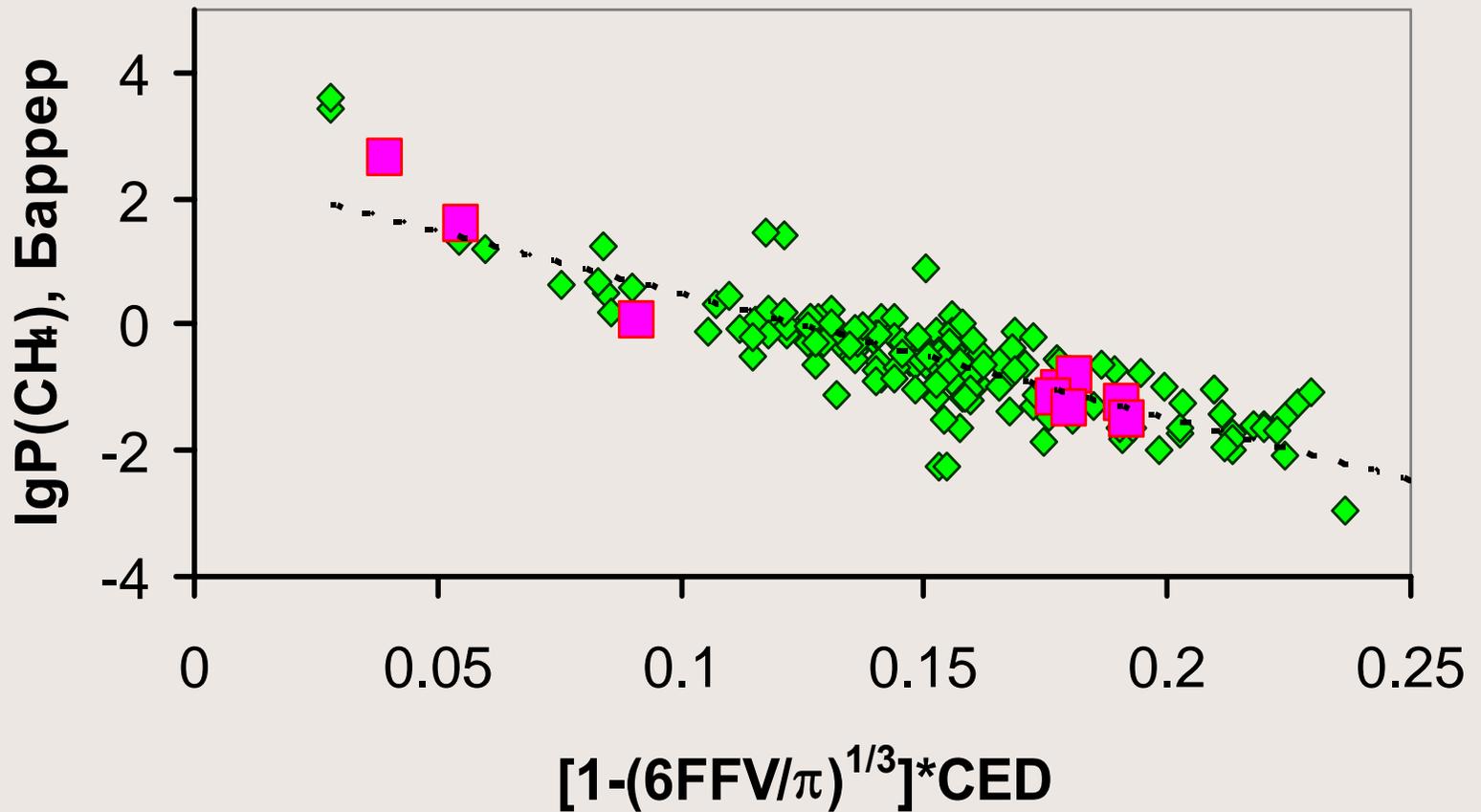
# Влияние плотности энергии когезии $SED = \Delta E/V$



$$E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot N^{-1/3} \cdot [1 - (6FFV/\pi)^{1/3}] \cdot CED$$

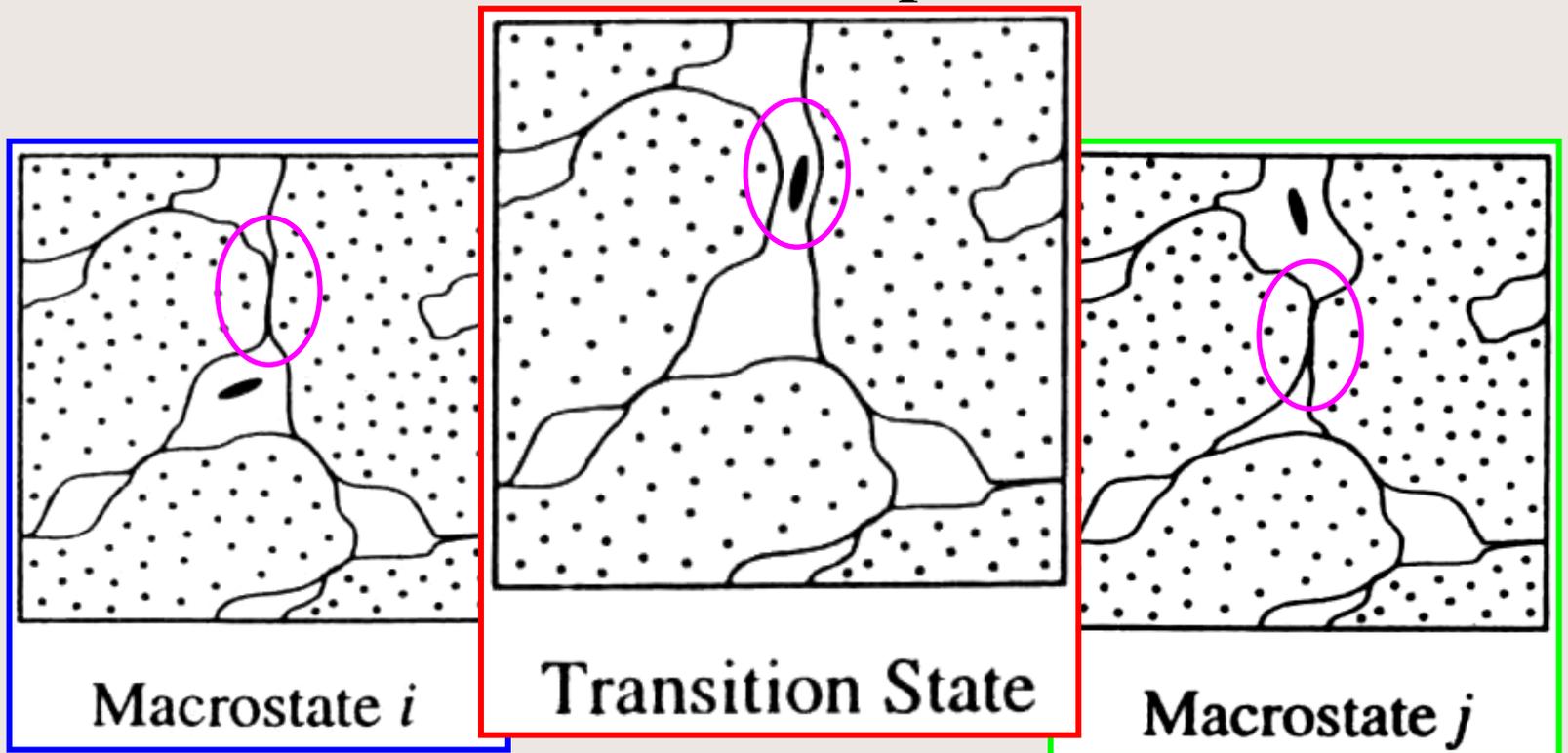


$$E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot N^{-1/3} \cdot [1 - (6FFV/\pi)^{1/3}] \cdot CED$$



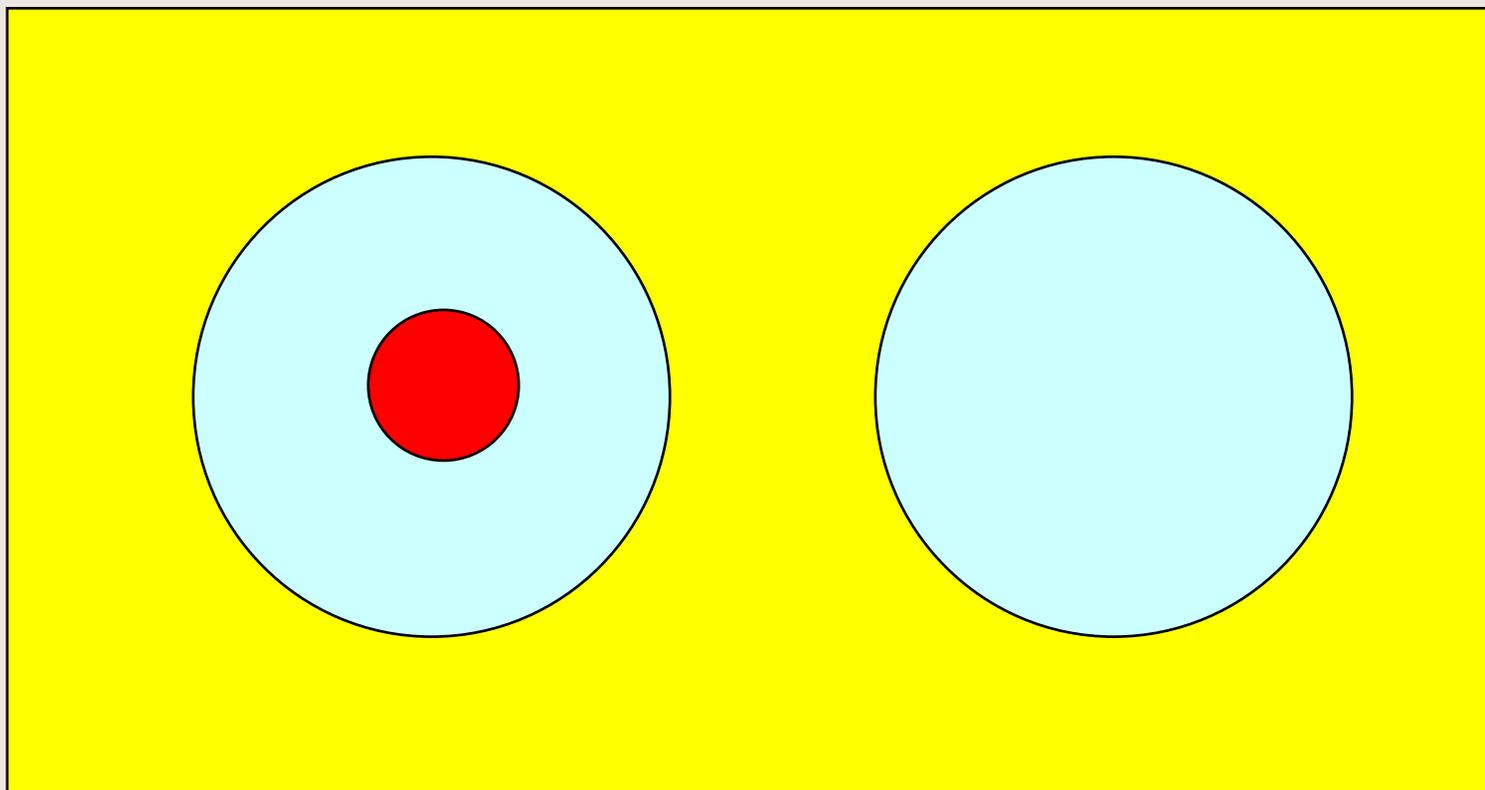
$$E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot N^{-1/3} \cdot [1 - (6FFV/\pi)^{1/3}] \cdot CED$$

Физический барьер диффузии определяется толщиной и подвижностью «стенки» между соседними «дырками»

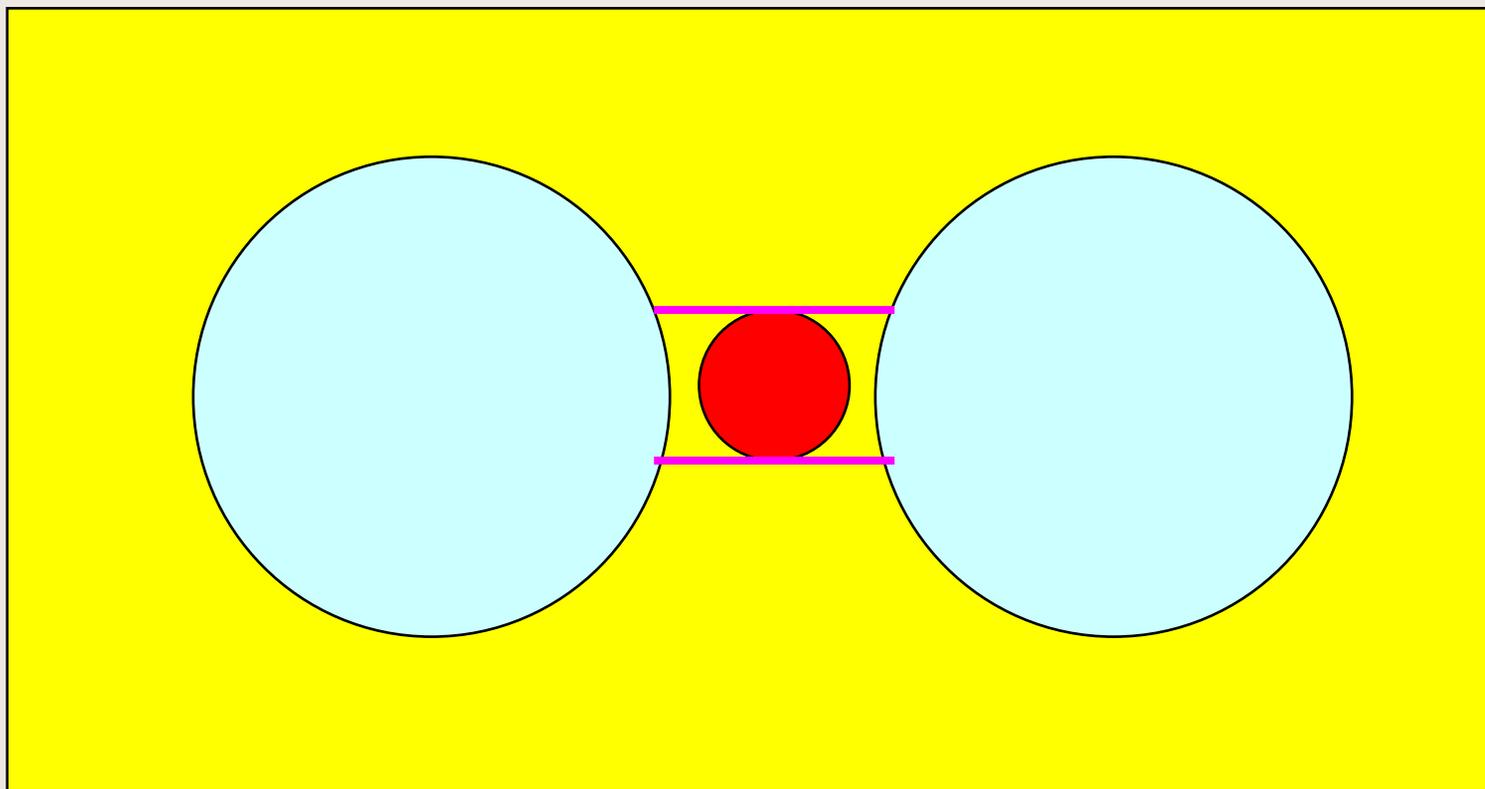


*D.N. Theodorou, in: "Diffusion in Polymers", 1996*

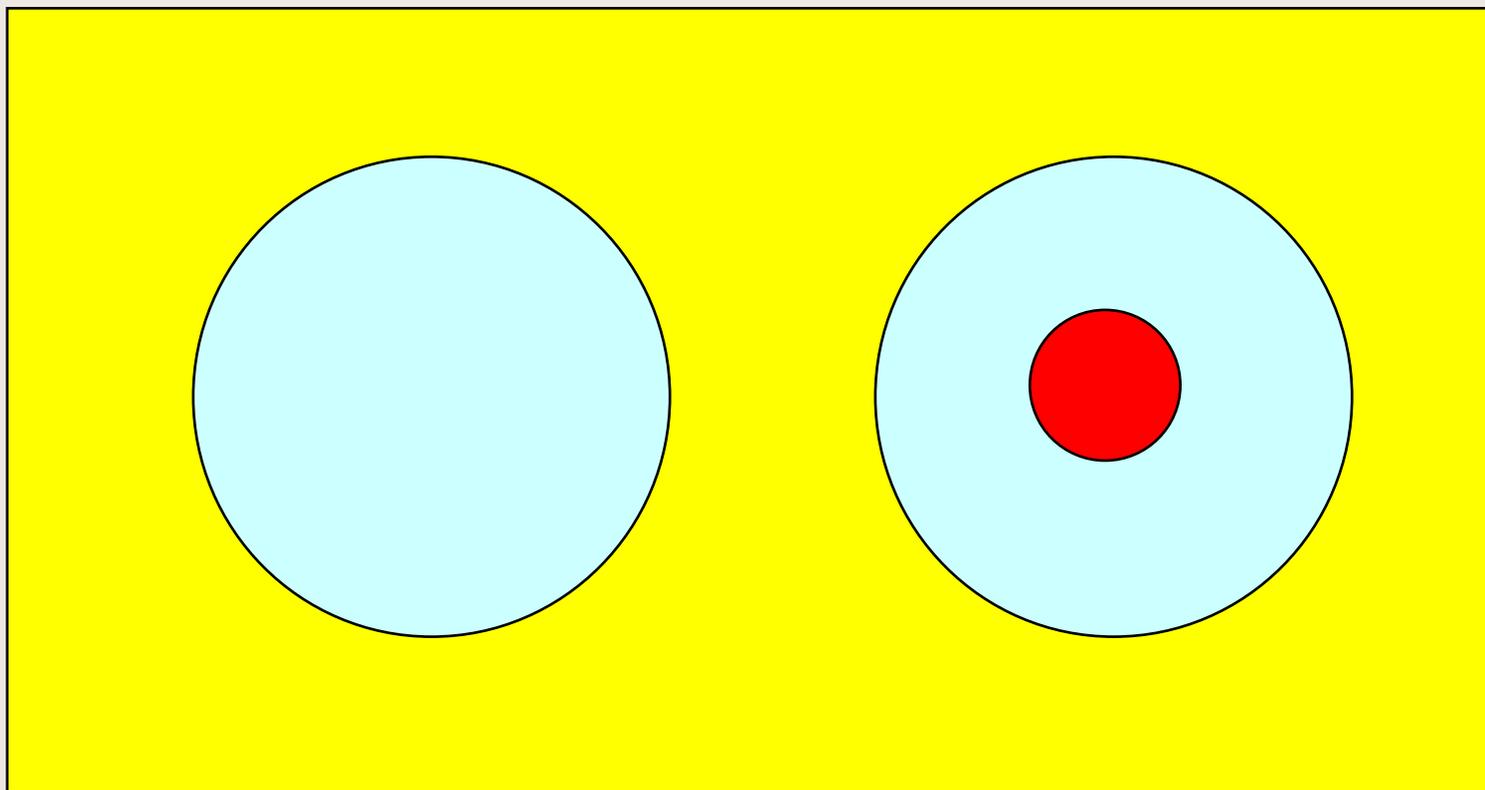
# Диффузия через «стенку»



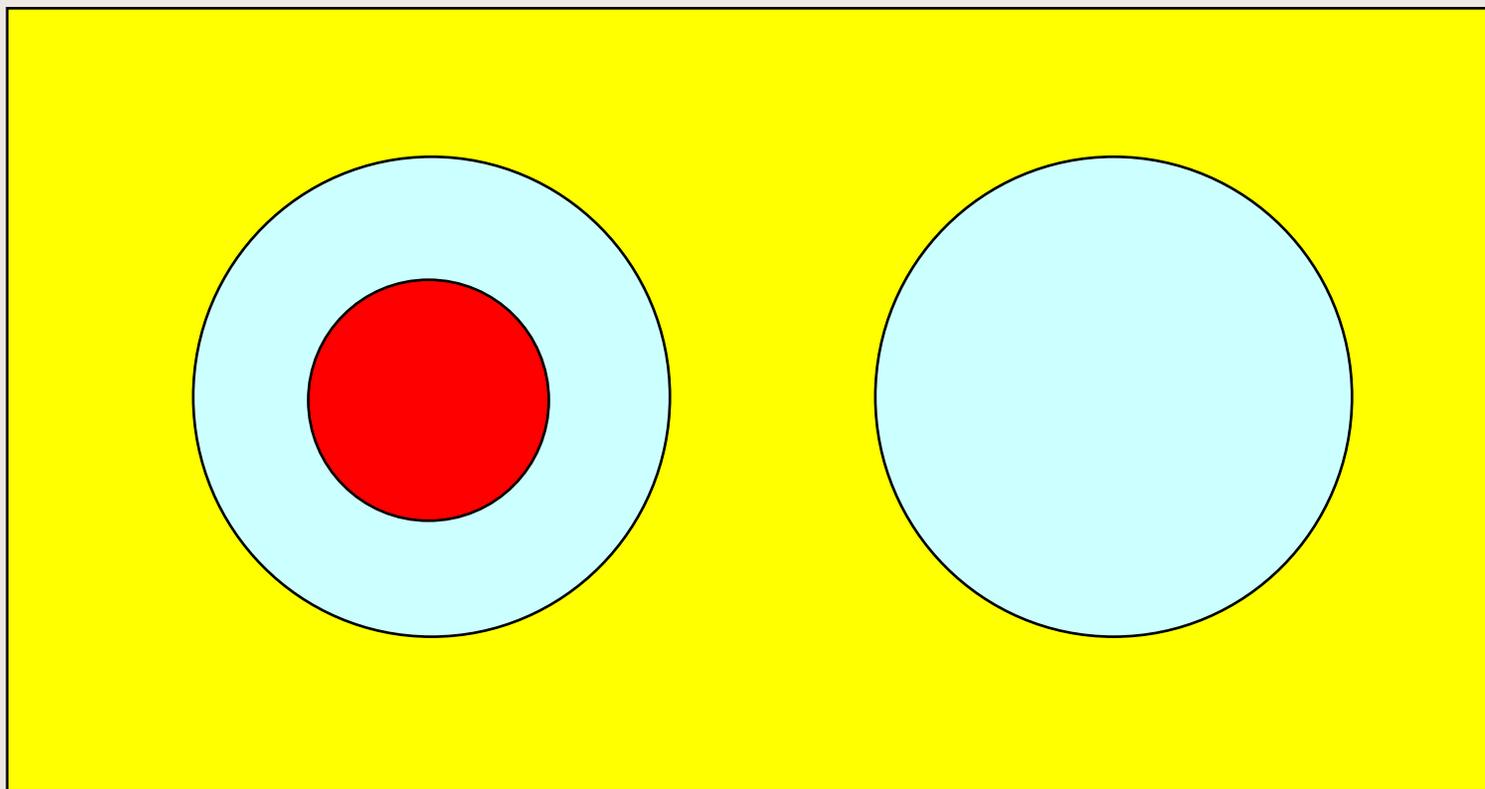
# Диффузия через «стенку»



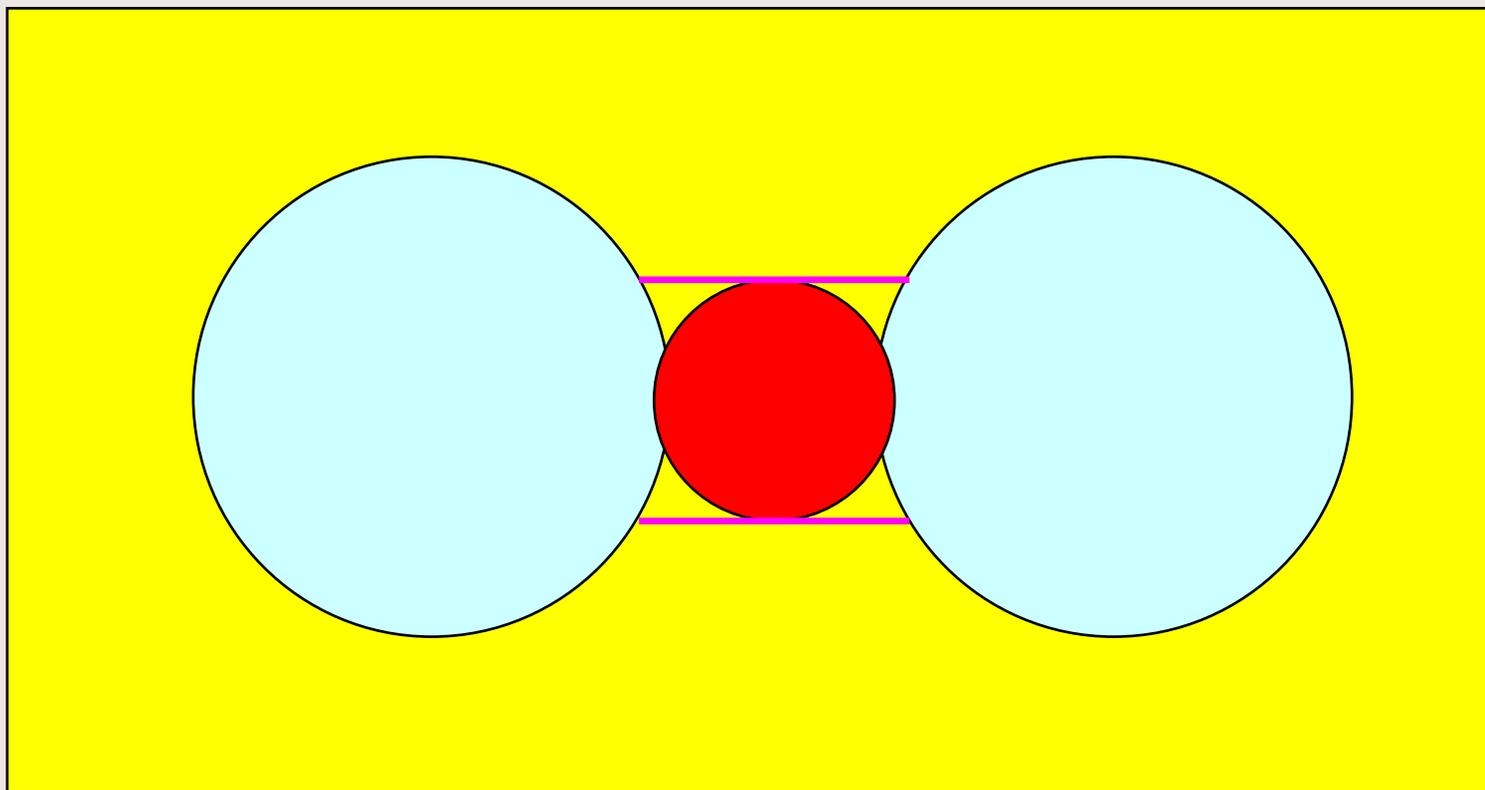
# Диффузия через «стенку»



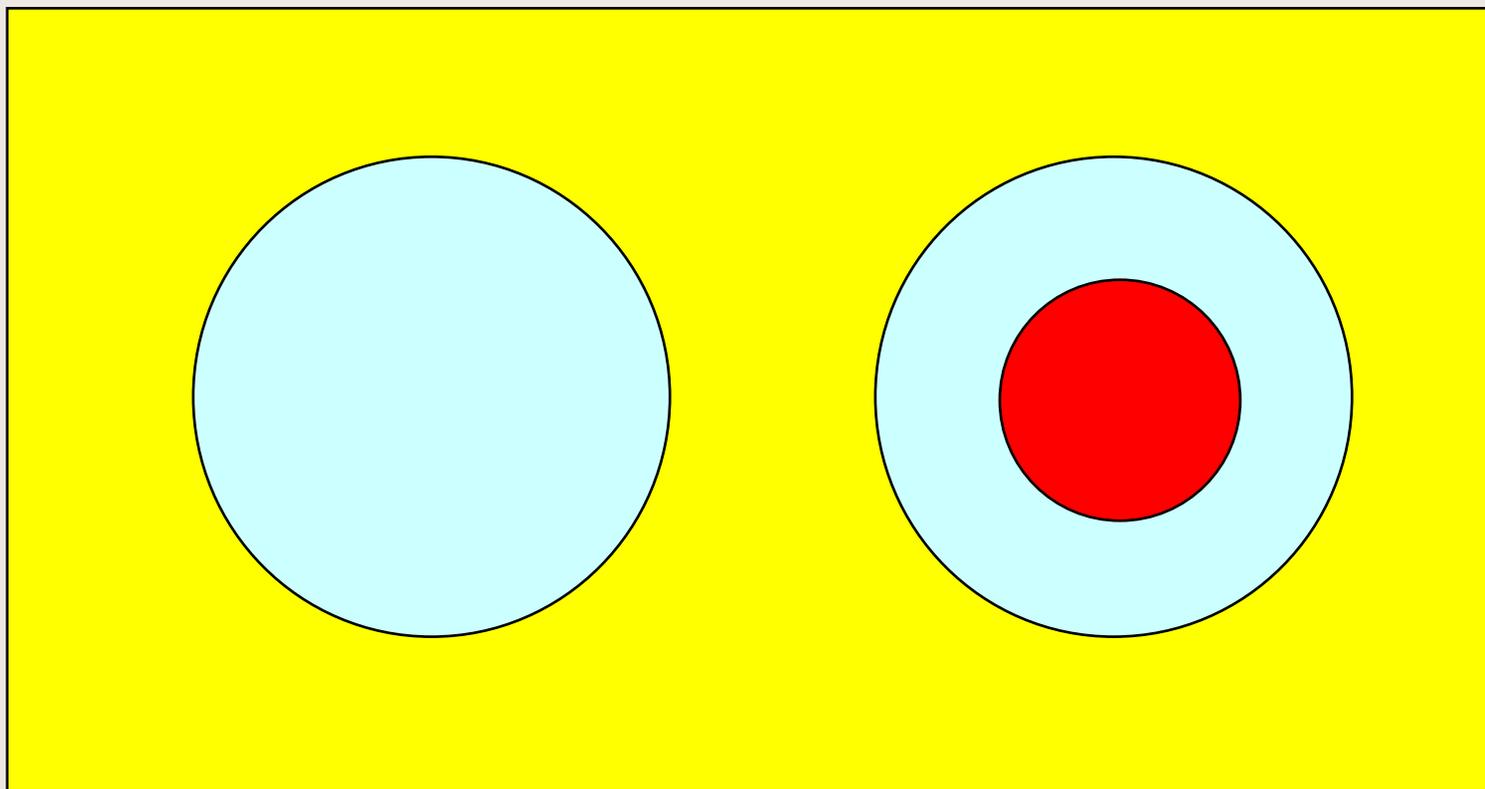
# Диффузия через «стенку»



# Диффузия через «стенку»



# Диффузия через «стенку»



# Выводы

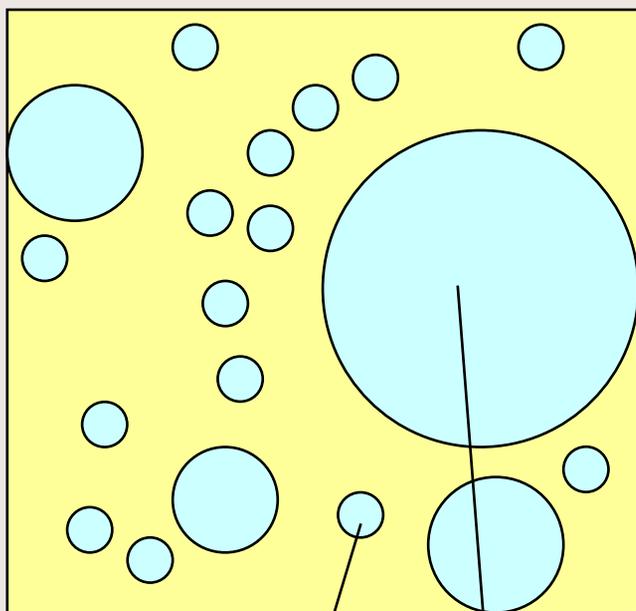
- Уровень проницаемости полимера определяется характерным размером «дырок»

$$R_h, V_f$$

- Селективность определяется толщиной и подвижностью «стенок»

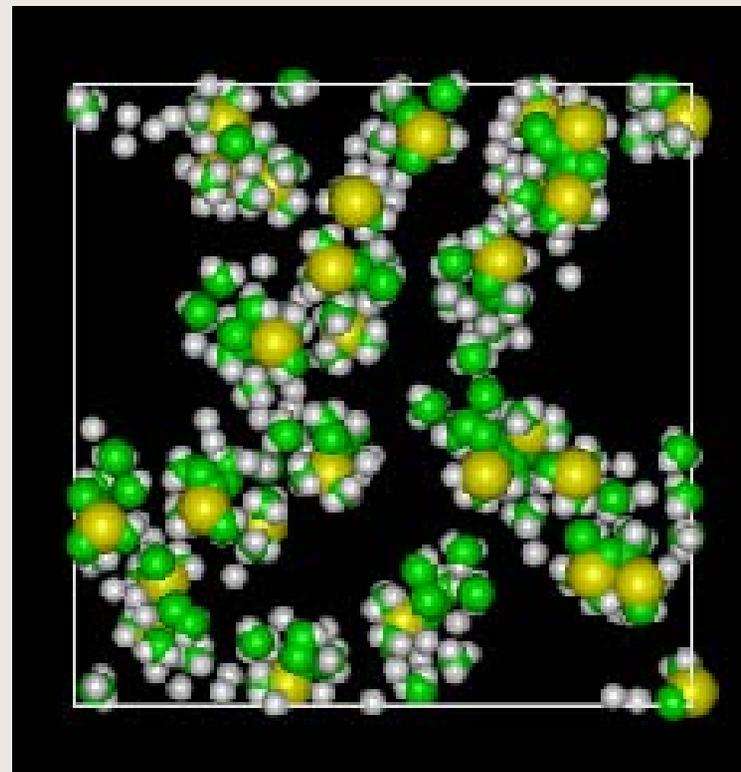
$$\lambda, E_{\text{coh}}$$

# Микрогетерогенность полимеров



$R_s$

$R_b$



D. Hofmann et al,  
Macromolecules, 2002