

УДК 541.64:533.15

МОЖНО ЛИ ПРЕДСКАЗАТЬ ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ИСХОДЯ ИЗ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЦЕПЕЙ (Обзор)

© 1994 г. Ю. П. Ямпольский, Н. А. Платэ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 05.04.94 г.

Рассмотрена связь строения мономерного звена твердых полимеров с их транспортными свойствами (коэффициентами проницаемости и диффузии газов). Продемонстрирован универсальный характер такого влияния, справедливый для полимеров различных классов (виниловых, полиакетиленов, полисульфонов, поликарбонатов и др.). Это открывает возможность предсказаний транспортных параметров полимеров на основе методов групповых вкладов. Обсуждены достоинства и ограничения различных корреляций и методов предсказаний коэффициентов диффузии и проницаемости полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Успехи промышленного мембранныго газоразделения, явившиеся отчасти результатом достижений синтетической и физической химии полимеров, выдвинули задачу направленного поиска и синтеза новых полимеров, отличающихся улучшенной комбинацией трех взаимосвязанных характеристик: проницаемости, селективности и стабильности при контакте с разделяемыми средами. В течение многих десятилетий, когда накапливались основные сведения о закономерностях массопереноса газов в полимерных пленках, объектами исследований были главным образом немногочисленные природные (целлюлоза и ее

эфиры) и синтетические полимеры (каучуки и частично-кристаллические полимеры). В настоящее время число полимеров, для которых были определены коэффициенты проницаемости и диффузии газов и измерены параметры изотерм сорбции, исчисляется сотнями. В некоторых случаях подробно охарактеризованы целые классы. Это, с одной стороны, создает основу для установления связи между строением полимера и его транспортными характеристиками [1 - 4], а с другой, ставит вопрос о возможности предсказания (с той или иной точностью) транспортных параметров еще не изученных, а, возможно, и не синтезированных полимеров. Этому вопросу, а также связи транспортных и других физико-химических свойств полимеров с химическим строением их мономерных звеньев посвящена настоящая статья.

Таблица 1. Влияние триметилсилильной группы на T_c и транспортные свойства полимеров

| Полимеры | T_c , К | P , Ва | | $\alpha(O_2/N_2)$ |
|--|-----------|----------|-------|-------------------|
| | | O_2 | N_2 | |
| Полиэтилен [8] | 200 | 2.9 | 1.0 | 2.9 |
| Поливинилтриметилсиликон [9] | 410 | 44 | 11 | 4.0 |
| Полистирол [10] | 373 | 1.2 | 0.22 | 5.5 |
| Политриметилсилилстирол [10] | 409 | 14 | 4.1 | 3.4 |
| [11] | | 56 | 14 | 4.0 |
| Полифенилпропин [12] | - | 6.3 | 2.2 | 2.9 |
| Поли(<i>m</i> -триметилсилилфенилпропин) [13] | - | 40 | 13 | 3.1 |
| Полинорборнен [14] | 303 | 2.8 | 1.5 | 1.9 |
| Политриметилсилилнорборнен [14] | 386 | 30 | 7.2 | 4.2 |
| Полифениленоксид [15] | 490 | 15.1 | 3.3 | 4.6 |
| Силицированный полифениленоксид [15] | 530 | 40.6 | 10.4 | 3.9 |

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Кремнийорганические стеклообразные полимеры

Полимеры, содержащие кремнийорганические группы в боковых цепях, привлекли к себе внимание в качестве потенциальных материалов мембран еще в 60-е годы. Первой группой полимеров такого рода были поливинилтриметилсиликон (ПВТМС) и другие винилорганосиликаны [5 - 7]. В дальнейшем на многочисленных примерах было показано, что введение силильных групп в боковые цепи различных полимеров приводит к значительному росту свободного объема полимеров, их коэффициентов диффузии D и проницаемости P . В табл. 1 представлены некоторые примеры подобной структурной модификации. Очевидно, что появление в мономерном

звене боковых групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ вне зависимости от природы основной цепи сопровождается ростом температуры стеклования аморфной фазы полимеров, т.е. общей жесткости цепей, и увеличением коэффициентов проницаемости полимеров. Величина этого эффекта различна для сопоставляемых в табл. 1 пар: чем ниже проницаемость незамещенного полимера, тем более резкий эффект наблюдается при введении групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Что же касается селективности или идеальных факторов разделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$, то даже направление изменения этой величины, как видно из табл. 1, может быть различным для разных пар полимеров. Величина изменения температуры стеклования T_c также сложным образом зависит от природы основной цепи. Во всяком случае одна только величина объема боковой группы не может объяснить тенденций в изменении T_c .

Накопленные к настоящему времени данные позволяют проследить влияние на транспортные свойства таких структурных особенностей, как симметрия замещения боковой группы, ее положение по отношению к основной цепи (непосредственно у цепи или на развязке), роль замены атома кремния на другие элементы IV группы.

Роль симметрии объемистой боковой группы можно рассмотреть на примере поливинилалкилсиланов, впервые описанных вместе с ПВТМС в работе [5], а также силилзамещенных полиацетиленов. Как видно из табл. 2, для поливинилдиметилалкилсиланов, имеющих больший объем заместителя, но нарушенную по сравнению с ПВТМС симметрию замещения в боковой сильной группе, характерно некоторое понижение коэффициентов проницаемости. Существенно большие эффекты наблюдаются при введении высших алкильных радикалов в боковые сильные группы при полиацетиленовой цепи [12, 17].

Можно предполагать, что более резкие структурные эффекты в ряду полиацетиленов вызваны той же причиной, что и аномально высокая проницаемость наиболее изученного полимера этой группы — полигликометилсилапропина, а именно, комбинацией жесткости полиеновой цепи и объемистого симметричного триметилсилильного заместителя [16, 18].

Изменение объема и нарушение симметрии боковых кремнийсодержащих групп может быть достигнуто и путем полимераналогичных превращений — силирирования ПВТМС или других полиорганосиланов. Как видно из табл. 3, само по себе силирирование ПВТМС не приводит к значительному изменению коэффициентов проницаемости [3].

Существенное влияние на коэффициенты проницаемости оказывает положение групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ по отношению к основной цепи. Появление этой группы в структуре мономерного звена приводит к наибольшим эффектам, если она присоединена

Таблица 2. Проницаемость виниловых $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{R})]_n-$ и ацетиленовых $-\text{[CMe=CSiMe}_2\text{R}]_n-$ полимеров

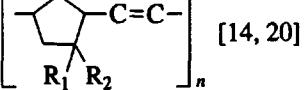
| R | P, Ba | | $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ |
|-----------------------------|----------------|--------------|---------------------------------|
| | O_2 | N_2 | |
| Поливинилсиланы [3] | | | |
| CH_3 | 44 | 11 | 4.0 |
| C_3H_7 | 23 | 8 | 2.9 |
| $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 27 | 7 | 3.9 |
| Полиацетилены [12, 16, 17] | | | |
| CH_3 | 2600 | 1500 | 1.7 |
| C_2H_5 | 500 | 230 | 2.2 |
| C_3H_7 | 100 | 36 | 2.8 |
| $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 18 | 4.3 | 4.2 |

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости силирированного поливинилтриметилсилана $[\text{CH}_2\text{—CH}(\text{Me}_{3-m}\text{Si}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_m)]_n$

| Газ | Значения P (Ба) при различных m | | |
|---------------|-------------------------------------|-----------|-----------|
| | $m = 0$ | $m = 0.3$ | $m = 0.5$ |
| H_2 | 200 | 176 | 209 |
| O_2 | 44 | 49 | 55 |
| N_2 | 11 | 13 | 28 |
| CO_2 | 190 | 170 | 150 |
| CH_4 | 13 | 19 | 30 |

непосредственно к основной цепи. Введение боковой развязки вызывает менее значительный рост проницаемости (табл. 4). Причины этого, как показано на ряде примеров [10, 14], связаны с эффектом самопластификации, обнаруживающимся в понижении температур стеклования и, вероятно, с изменением свободного объема стеклообразного полимера. Особенно резкое понижение значений T_c свойственно полимерам с силоксановыми развязками, однако при этом наблюдается возрастание коэффициентов проницаемости и диффузии и уменьшение селективности до уровня, характерного для силоксанов. Вполне правдоподобным представляется предположение, что массоперенос в этих полимерах контролируется подвижностью боковых групп, содержащих гибкие связи Si—O [10, 19]. Анализ данных для кремнийзамещенных полистиролов, представленных в табл. 4, позволяет (по крайней мере качественно) выявить эффекты объема и строения заместителя, а также гибкости развязки. Введение силоксановых мостиков приводит к неселективному увеличению проницаемости при понижении температур стеклования. В то же время увеличение разветвленности заместителя, как показывают данные для поли-4-бис-(триметилсилил)метилстирола [21], приводит к росту жестко-

Таблица 4. Влияние объема боковой группы, наличия спайсера и химической природы элемента M в группе $M\text{R}_3$ на проницаемость и селективность

| Боковые группы | | T_c, K | P, Ba | | $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ |
|---|--|----------|----------------|-------|---------------------------------|
| R_1 | R_2 | | O_2 | N_2 | |
| Полиацетилены $[\text{CR}_1=\text{CR}_2]_n$ | | | | | |
| Me | SiMe_3 [12, 16] | 2600 | 1500 | 1.7 | |
| Me | $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ [12] | 75 | 21 | 3.6 | |
| Me | $\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_3$ [12] | 50 | 14 | 3.6 | |
| Me | SiEt_3 [25] | 860 | 430 | 2.0 | |
| Me | GeMe_3 [23, 24] | 1800 | 1200 | 1.5 | |
| Ph | $\text{C}_6\text{H}_4-n\text{-SiMe}_3$ [26] | 1100 | 520 | 2.1 | |
| Ph | $\text{C}_6\text{H}_4-n\text{-трет-}\text{C}_4\text{H}_9$ [27] | 780 | 340 | 2.3 | |
| H | $\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-SiMe}_3$ [27] | 78 | 24 | 3.3 | |
| H | $\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-GeMe}_3$ [27] | 110 | 55 | 2.0 | |
| Полинорборнены  | | | | | |
| H | SiMe_3 | 386 | 30 | 7.2 | 4.2 |
| H | $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ | 297 | 16 | 3.7 | 4.3 |
| CN | SiMe_3 | 484 | 7.6 | 1.66 | 4.6 |
| CN | $\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$ | 393 | 4.4 | 0.97 | 4.6 |
| Полистиролы $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})]_n$ [10, 11, 19, 21] | | | | | |
| | SiMe_3 [10] | 409 | 14 | 4.1 | 3.4 |
| | SiMe_3 [11] | 409 | 56 | 14 | 4.0 |
| | CH_2SiMe_3 | 358 | 14 | 3.6 | 3.9 |
| | $\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{OSiMe}_3$ | 271 | 40 | 13 | 3.0 |
| | $\text{Si}(\text{Me})_2\text{OSiMe}_3$ | 309 | 40 | 13 | 3.0 |
| | $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ | 421 | 45 | 12 | 3.8 |
| | <i>трет-</i> C_4H_9 [28] | — | 35.5 | 8.4 | 4.2 |

сти цепей (росту T_c), и одновременному возрастанию проницаемости и селективности.

Принципиально важным для молекулярного дизайна полимеров мембранных назначения является вопрос о роли кремния и заместителей в симметричной триметил(алкил)силильной группе. Окончательный ответ на него пока не получен, так как синтез соответствующих модельных полимеров сопряжен с серьезными экспериментальными трудностями. Тем не менее некоторые предварительные выводы могут быть сделаны уже сегодня (табл. 4). Замена кремния на углерод приводит к существенному понижению проницаемости, хотя полимеры, содержащие *трет*-бутильную группу, как правило, все еще относятся к высокопроницаемым материалам. Это может быть объяснено существенным различием ковалентных радиусов атомов С и Si (0.91 и 1.32 Å соответственно [22]). В то же время замена Si на Ge как будто бы не приводит к резким изменениям

проницаемости, что находится в согласии с близостью их ковалентных радиусов (1.32 Å для Si и 1.37 Å для Ge). Требует дальнейших исследований и выяснение роли размера радикала R в симметрично замещенной группе $M\text{R}_3$, где M = C, Si, Ge, а R – углеводородный (алкильный) радикал. Единственный полученный пока результат [25] подобного сравнения – уменьшение проницаемости при замене метильных групп на этильные в полиацетиленах (табл. 5).

Полимеры с ароматическими циклами в основной цепи

Для разных классов полимеров в зависимости от их природы, существуют разные возможности варьирования структуры мономерного звена. Тем не менее характер влияния структурных особенностей цепи на транспортные свойства оказывается одинаковым для различных классов полимеров.

В табл. 5 показано, как влияет замещение метильными группами атомов водорода в бензольных ядрах поликарбонатов и полисульфонов. Видно, что в тетразамещенных полимерах заметно возрастает жесткость цепи, что отражается в повышении температур стеклования. Для полимеров, содержащих боковые группы и более жесткие цепи, трудно достичь плотной их упаковки: в результате замещение приводит к росту доли свободного объема, а также увеличению межцепочных расстояний, оцениваемых по максимуму рассеяния аморфного гало при рентгеноструктурном исследовании полимеров в широких углах [2]. Все эти структурные изменения сопровождаются, как видно из табл. 5, изменениями транспортных свойств. Для тетразамещенных поликарбонатов и полисульфона отмечено увеличение проницаемости, однако без одновременной потери селективности. Аналогичные результаты были получены и для полимидов [30].

При анализе транспортных параметров полимеров традиционно выделяют кинетические и термодинамические вклады в коэффициенты проницаемости P

$$P = DS, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии и S – коэффициент растворимости, а также соответствующие вклады в селективность газоразделения

$$\alpha_{ij} = P_i/P_j = (D_i/D_j)(S_i/S_j) = \alpha^D \alpha^S. \quad (2)$$

Данные, представленные в табл. 6, позволяют выявить, каким образом структурная модификация влияет на проницаемость P и селективность α_{ij} . Увеличение свободного объема тетразамещенных полимеров приводит к заметному росту и коэффициентов диффузии и коэффициентов растворимости без существенных изменений селективности диффузии и сорбции.

Транспортные параметры полимеров зависят кроме того от симметрии замещения. При введении только двух метильных групп в ароматические ядра полисульфона, поликарбоната и даже при появлении единственного циклопропильного заместителя в алифатическом цикле полинорборнена наблюдается отчетливое понижение проницаемости (табл. 5 и 6). Это является проявлением общей закономерности, согласно которой продукты полимеризации асимметрических циклических мономеров обладают более низкими температурами стеклования и свободным объемом [2]. Ранее при рассмотрении кремнийсодержащих полимеров с большим свободным объемом были приведены примеры аналогичных эффектов нарушения симметрии в группах, входящих в состав мономерного звена.

В то же время увеличение размера и степени разветвленности алкильных групп даже при асимметричном замещении может скомпенсировать этот эффект и привести к росту газопроницаемости (табл. 6).

Еще одним структурным элементом, который успешно используют для управления транспортными свойствами полимеров, является природа сочленения в основной цепи, что удалось проследить на примере бисфенолов различного строения, используемых при синтезе поликарбонатов и полисульфонов, а также различных дигидрофенолов, участвующих в образовании полиимидов (табл. 7). И в этих случаях, что очень существенно, наблюдаются аналогичные эффекты при введении определенной группы в разные макроцепи. Наиболее существенное влияние оказывает появление в мономерном звене группы $C(CF_3)_2$. Оно сопровождается повышением температуры стек-

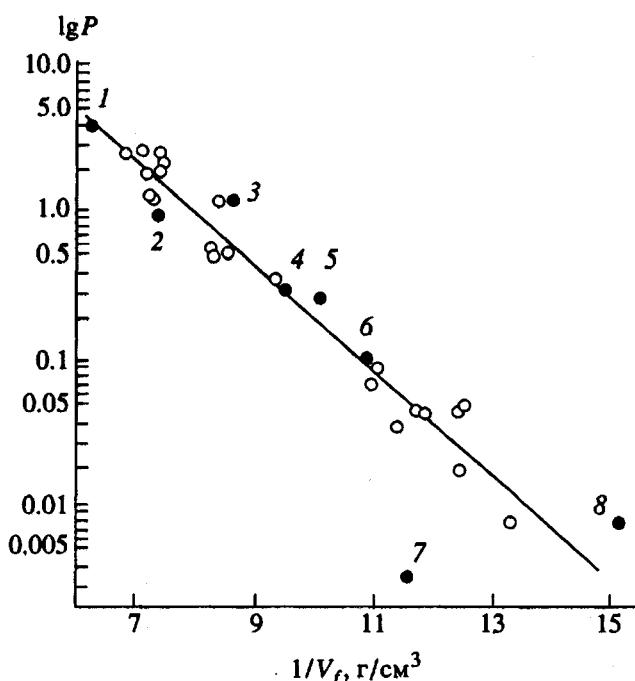


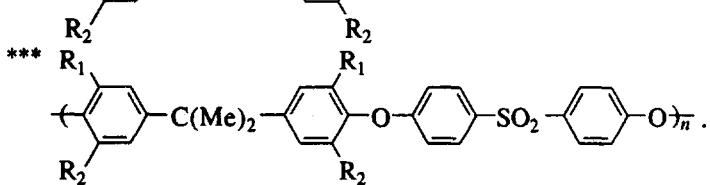
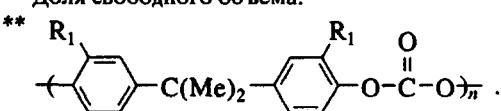
Рис. 1. Корреляция коэффициентов проницаемости P (Ba) со свободным объемом для метана при 35°C: светлые точки – пластифицированные полимеры, темные – индивидуальные полимеры: полифениленоксид (1), тетраметилполикарбонат (2), полистирол (3), поликарбонат (4), полисульфон (5), полиэфирсульфон (6), полиметилметакрилат (7), поливинилхлорид (8) [46].

лования, ростом свободного объема и возрастанием проницаемости без существенных потерь в факторах разделения α_{ij} . К аналогичному результату приводит введение группы $C(CF_3)_2$ не в ди-

Таблица 5. Влияние замещения ароматических циклов [2, 29]

| Полимер | R_1/R_2 | T_c , K | V_f^* | P_{O_2} , Ba | $\alpha(O_2/N_2)$ | $D \times 10^8$, cm^2/c | α^P | S , $n\cdot cm^3/cm^3\text{ atm}$ | α^S |
|-----------------|-----------|-----------|---------|----------------|-------------------|----------------------------|------------|-------------------------------------|------------|
| Поликарбонаты** | H/H | 423 | 0.164 | 1.6 | 4.8 | 5.8 | 3.2 | 0.21 | 1.5 |
| | Me/Me | 466 | 0.180 | 5.6 | 5.1 | 9.2 | 4.1 | 0.46 | 1.2 |
| Полисульфоны*** | H/H | 459 | 0.156 | 1.4 | 5.6 | 4.4 | 3.6 | 0.24 | 1.6 |
| | Me/H | 453 | 0.149 | 0.64 | 7.0 | 1.7 | 4.2 | 0.29 | 1.7 |
| | Me/Me | 515 | 0.171 | 5.6 | 5.3 | 8.0 | 3.8 | 0.53 | 1.4 |

* Доля свободного объема.



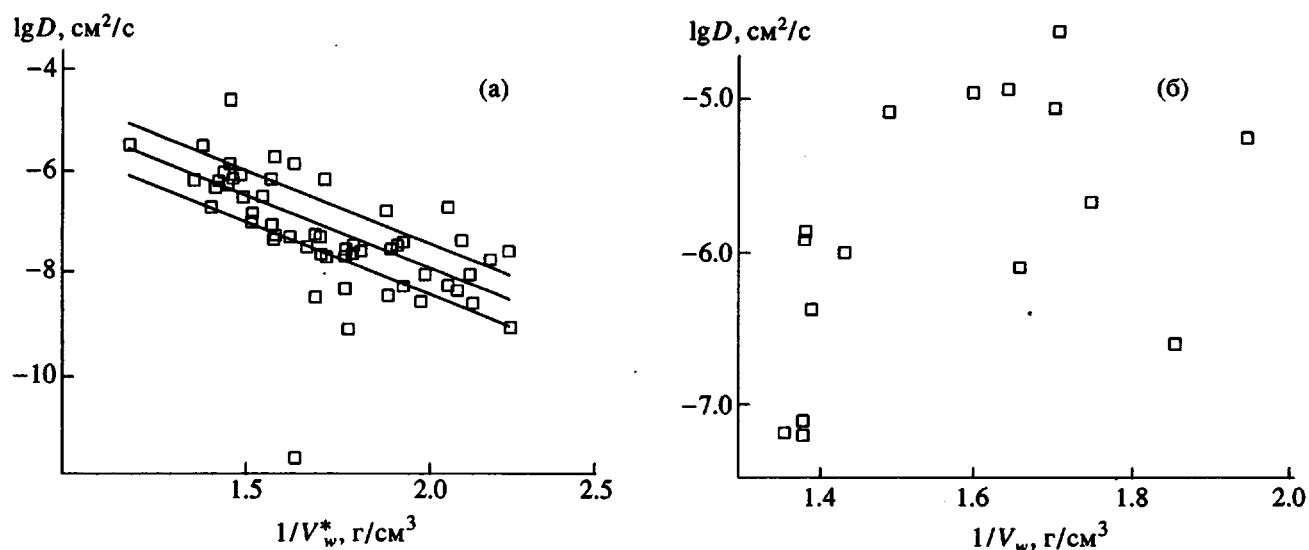


Рис. 2. Корреляция коэффициентов диффузии CO_2 в стеклообразных (а) и высокоэластических (б) полимерах с ван-дер-ваальсовым объемом мономерного звена [39]. Пояснения в тексте.

миновую, а в диангидридную компоненту полимида [30]. Чем больше жесткость основной цепи (как в случае полиимидов), тем резче эффекты подобной структурной модификации. Данные табл. 8 показывают, что отмеченный рост проницаемости вызван как кинетическими (D), так и термодинамическими (S) факторами.

Таким образом, анализ многочисленных данных приводит к выводу, что существует отчетливая взаимосвязь химического строения мономерного звена и транспортных параметров полимеров. Для разных рядов полимеров одно и то же варьирование структуры боковых групп или основной цепи сопровождается сходными изменениями коэффициентов проницаемости и диффузии.

КОРРЕЛЯЦИЯ ТРАНСПОРТНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ. МЕТОД ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ

Естественно предполагать, что отмеченные закономерности подразумевают влияние химического строения полимеров на различные физико-химические параметры, характеризующие подвижность цепей и боковых групп, плотность и пространственную однородность упаковки цепей, интенсивность и характер межцепных взаимодействий и иные эффекты упаковки и надмолекулярной организации. Известны неоднократные и часто достаточно успешные попытки связать транспортные параметры (коэффициенты диффузии и проницаемости) не только со свойствами диф-

Таблица 6. Влияние размера радикала при асимметричном замещении в циклах [31, 32]

| Полимер | R_1/R_2 | P, Ba | |
|-----------------------|-----------|----------------|--------|
| | | O_2 | CO_2 |
| Поликарбонаты | | | |
| | H/H | 1.4 | 6.0 |
| | Me/H | 0.3 | 1.1 |
| | Et/H | 0.7 | 3.3 |
| | изо-Pr/H | 1.8 | 8.6 |
| | Me/Me | 5.9 | 26 |
| Полинорборнены | | | |
| | - | 2.8 | 15.4 |
| | - | 1.0 | 2.0 |

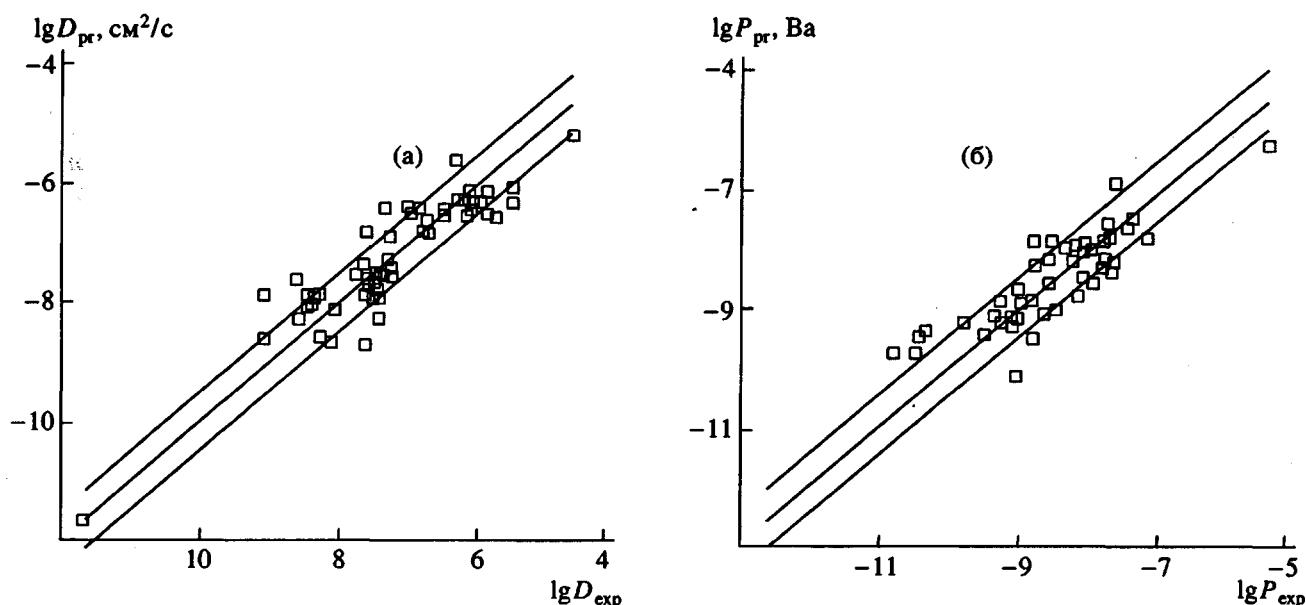


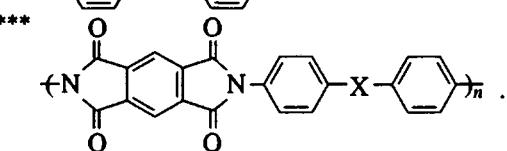
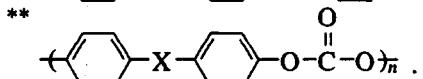
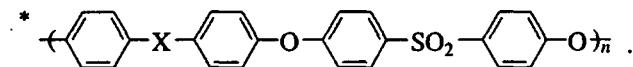
Рис. 3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений коэффициентов диффузии (а) и проницаемости (б) CO_2 в стеклообразных полимерах [39]. Пояснения в тексте.

функцирующих газов, что достаточно просто, но и с характеристиками полимеров. Так, в литературе обсуждали взаимосвязь коэффициентов диффузии [36, 9] и проницаемости [37] с температурами стеклования, межцепным расстоянием, оцениваемым по рентгеноструктурным данным [2], плотностью полимеров [38], ван-дер-ваальсовым объемом мономерного звена [39], а также объемными и когезионными свойствами полиме-

ров [40 - 42]. Существование таких корреляций со свойствами, также зависящими от химической структуры полимеров, углубляет понимание механизма транспорта. С другой стороны, если указанные свойства известны или могут быть без труда оценены, их можно использовать для предсказания транспортных параметров полимеров. При этом возможен подход, основанный на тео-

Таблица 7. Влияние объема шарнирной группы между ароматическими ядрами [2, 33 - 35]

| Полимер | X | T_c, K | V_f | $P_{\text{O}_2}, \text{Ba}$ | $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ | $D \times 10^8, \text{cm}^2/\text{s}$ | α^D | $S, \text{n}-\text{см}^3/\text{см}^3 \text{атм}$ | α^S |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------|-------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|------------|--|------------|
| Полисульфоны* | -O- | 454 | 0.150 | 1.1 | 5.6 | 4.1 | 3.7 | 0.21 | 1.5 |
| | -CH ₂ - | 452 | 0.151 | 1.1 | 5.5 | 4.2 | 3.7 | 0.20 | 1.5 |
| | -CMe ₂ - | 459 | 0.156 | 1.4 | 5.6 | 4.4 | 3.6 | 0.24 | 1.6 |
| | -C(CF ₃) ₂ - | 465 | 0.168 | 3.4 | 5.1 | 6.3 | 3.5 | 0.41 | 1.5 |
| Поликарбонаты** | -CMe ₂ - | 423 | 0.164 | 1.6 | 4.8 | 5.8 | 3.2 | 0.21 | 1.5 |
| | -C(CF ₃) ₂ - | 449 | 0.195 | 6.9 | 4.1 | 11 | 3.2 | 0.47 | 1.3 |
| Полиимиды*** | -O- | | | 0.61 | 6.1 | | | | |
| | -CH ₂ - | | | 0.98 | 4.9 | | | | |
| | -CMe ₂ - | | | 7.1 | 4.7 | | | | |



рии графов [43, 44], а также использование метода групповых вкладов.

Метод групповых вкладов, в частности, широко используют при построении корреляций свободного объема полимера с коэффициентами проницаемости и диффузии. Хотя концепция свободного объема известна с 40-х годов, лишь сравнительно недавно были предложены [45, 46] корреляции, связывающие свободный объем и коэффициенты диффузии и проницаемости в стеклообразных полимерах. Если определить свободный объем как разность удельного объема $V = 1/\rho$, (ρ , $\text{г}/\text{см}^3$ – плотность полимера) и занятого объема V_0 , т.е. объема, занимаемого 1 г аморфного полимера при 0 К, т.е.

$$V_f = V - V_0, \quad (3)$$

то между величинами $\lg D$ и $\lg P$ и свободным объемом V_f или долей свободного объема V_f/V существуют четкие зависимости. Пример подобной корреляции показан на рис. 1.

Обычно величину V определяют экспериментально (при некоторой стандартной температуре), а для V_0 предложено [45] эмпирическое соотношение

$$V_0 = 1.3V_w, \quad (4)$$

где V_w – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, вычисляемый по групповым вкладам [45 - 49]. Таким образом, при использовании подхода, основанного на модели свободного объема, удается получить однозначную связь между структурой мономерного звена и транспортными свойствами полимера. Однако несмотря на удовлетворительное качество подобных корреляций, они недостаточно точны для предсказаний, а иногда наблюдаются отдельные трудности объяснимые отклонениями. Поскольку транспортные свойства должны определяться не интегральным свободным объемом V_f , а распределением по размерам и топологией элементов свободного объема полимеров, то неудивительно, что имеются примеры полимеров с одинаковым свободным объемом V_f , но существенно разными коэффициентами диффузии ([4], с. 33). Наконец, известная неопределенность может вноситься при измерении плотности и удельного объема: различные методы дают систематически различающиеся ряды значений плотности.

Поскольку ван-дер-ваальсов объем коррелирует не только с занятым объемом V_0 , но и с удельным объемом [48]

$$V = 1.55V_w, \quad (5)$$

то в работе [39] была сделана попытка, избежав экспериментального определения плотности и удельного объема, построить корреляции типа

$$D = Ae^{-B/(V - V_0)} = Ae^{-B/0.25V_w}, \quad (6)$$

$$P = A'e^{-B/0.25V_w}. \quad (7)$$

Последнее уравнение предполагает, что вклад растворимости в коэффициенты проницаемости мало отличается от полимера к полимеру. На рис. 2а представлена зависимость экспериментально наблюдаемых коэффициентов диффузии CO_2 в различных стеклообразных полимерах от ван-дер-ваальсова объема мономерного звена. Хотя разброс довольно значителен, видно, что для всех рассмотренных стеклообразных полимеров коэффициенты диффузии возрастают с увеличением V_w в соответствии с уравнением (6). Средняя прямая на рисунке – результат обработки по методу наименьших квадратов, верхняя и нижняя кривые отличаются от нее на половину десятичного порядка. Видно, что большинство данных укладываются в диапазон одного порядка. Это показывает, что стеклообразные полимеры имеют, по-видимому, общие принципы упаковки макроцепей. Однако для каучуков (рис. 2б) подобная корреляция полностью отсутствует. Таким образом, в каучуках скорость диффузии газов определяется не плотностью упаковки, а сегментальной подвижностью цепей, о чем свидетельствует, например, корреляция коэффициентов диффузии в каучуках с их температурами стеклования [37].

Возможны различные причины разброса корреляций, полученных для стеклообразных полимеров: приближенный характер модели свободного объема, неточность уравнений (4) и (5) и т.д. Можно предполагать, что ван-дер-ваальсов объем полимеров является всего лишь некоторым отображением комплекса свойств, определяющих скорость транспорта газов в полимерах. На это указывает ряд прямых и косвенных данных. Так, было предложено [50] коррелировать некоторые параметры ИК-спектров полимеров и их коэффициенты проницаемости. Поскольку, очевидно, не существует физической связи между параметрами ИК-спектров и транспортными свойствами полимеров, при таком подходе предполагается, что скрытая в ИК-спектрах информация каким-то образом коррелирует с проницаемостью. Несмотря на очевидную произвольность подобного допущения, были получены неожиданно удовлетворительные корреляции между найденными и предсказываемыми коэффициентами проницаемости по отношению к CO_2 . Это показывает, что химическая структура полимера действительно является наиболее важным фактором, определяющим весь комплекс транспортных свойств полимера. Собственно, на этом и основано применение теории графов для корреляций и предсказания многочисленных, в том числе транспортных, свойств полимера [44].

Это же делает оправданным и поиск групповых вкладов непосредственно в те или иные целевые транспортные параметры. Первая попытка такого рода была сделана еще в 60-е годы, когда был предложен [51] так называемый

"Пермакор" для предсказания значений P на основе вкладов, отвечающих определенным группам (алкильным, фенильной, сложноэфирной и т.д.). Однако небольшой базовый набор полимеров, ограничения в выборе структурных элементов и некоторый элемент произвола не привели к широкому использованию результатов этой и последующей [52] работ.

В настоящее время из литературы можно почерпнуть огромное количество данных о транспортных параметрах полимеров различного строения. Это открывает возможность предсказания значений P и D с помощью групповых вкладов непосредственно в эти величины, т.е. для коэффициентов проницаемости и диффузии можно постулировать

$$\lg P = \sum \delta(\lg P_{ij}), \quad (8)$$

$$\lg D = \sum \delta(\lg D_{ij}), \quad (9)$$

где под знаком суммы присутствуют групповые вклады, соответствующие i -му газу и j -й группе в составе мономерного звена полимера. Одним из нас совместно с С. Шишацким [39] в качестве базового набора групп был выбран следующий ряд: H, C(sp³), C(sp²), C_{ar}(sp²), O=, -O-, Si, Cl, F, -N⁻, N≡, =S=.

С помощью этих групп удается представить структурные формулы около 80 аморфных стеклообразных полимеров, экспериментальные данные для которых можно использовать при определении групповых вкладов. Имеющиеся литературные данные позволили подсчитать групповые вклады для следующего набора газов: He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄. Поиск значений групповых вкладов сводится к решению системы линейных уравнений типа $AX = B$, где A – переопределенная матрица размера $m * n$ (m – число полимеров; n – число видов групп (атомов)); B – матрица логарифмов коэффициентов диффузии и проницаемости полимеров размером m ; X – матрица групповых вкладов размером n .

На рис. 3 в качестве примера сопоставлены рассчитанные и экспериментальные значения P и D для углекислого газа в различных полимерах. Средняя прямая соответствует совпадению предсказываемых и экспериментальных значений, а две другие указывают диапазон значений в пределах дисперсии. Как следует из рис. 3, этот подход позволяет предсказывать значения P и D с точностью до порядка. Учитывая, что диапазон изменений значений P и D составляет 5 - 7 порядков, это результат в качестве первого приближения кажется обнадеживающим. Сравнивая точность предсказаний была достигнута и для других газов.

Данный метод может быть подвергнут и более строгой проверке. Для этого значения P и D следует рассчитать для полимера, оригинальные данные для которого не были включены в базо-

вый набор для вычисления групповых вкладов. Для ряда полимеров расчетные и экспериментальные значения в 80% случаев не отличались более чем на 1 порядок. В табл. 8 в качестве примера представлены результаты такого сравнения для полиэтилметакрилата.

Такой подход, как представляется, открывает широкие возможности для построения базы данных с целью облегчения направленного поиска полимеров мембранных назначения и предсказания транспортных параметров для полимеров, до сих пор неохарактеризованных, а, возможно, еще и не синтезированных. Число полимеров, для которых в литературе могут быть найдены транспортные параметры существенно выше, чем базовый набор, использованный в работе [39]. С другой стороны, по мере появления новых данных для полимеров различного химического строения может быть расширен и набор базовых групп и включенных в рассмотрение газов. Таким образом, можно иметь периодически уточняющуюся и расширяющуюся таблицу групповых вкладов для предсказания значений P и D . В рассмотрение могут быть также включены каучуки и статистические сополимеры.

Однако точность предсказаний транспортных параметров на основе метода групповых вкладов все же оставляет желать лучшего. Для ее повышения следовало бы разобраться в возможных причинах разброса корреляций, аналогичных тем, которые показаны на рис. 3. Несомненно, существенное влияние на разброс должны оказывать случайные ошибки при определении значений P и D для различных газов и полимеров. Роль эти источников погрешностей будет уменьшаться при расширении базового набора данных, повторных испытаниях одних и тех же полимеров и т.д., разумеется при условии, что аддитивная схема, описываемая уравнениями (8) и (9) работает. Однако существуют факторы, которые принципиально ограничивают предсказательную силу подходов, основанных на групповых вкладах [39, 48, 51, 52] или других структурных особенностях полимеров [44]. В частности, так проявляют себя эффекты, связанные с предысторией образца, влиянием отжига и кондиционирования на термодинамические и транспортные свойства стеклообразных полимеров [2, 4]. Это связано с неравновесным состоянием стеклообразных полимеров: параметры изотерм сорбции газов в полимерах, измеренные в разных работах, гораздо лучше согласуются между собой в случае эластомеров, чем для стекол.

Другая группа факторов, также не укладывающаяся непосредственно в рамки метода групповых вкладов, связана с влиянием симметрии и пространственной организации групп в полимере на его транспортные свойства. Эти элементы молекулярного дизайна полимеров привлекают в

Таблица 8. Экспериментальные [53] и расчетные значения P и D для полиэтилметакрилата

| Газ | $-\lg D$ [см ² /с] | | | $-\lg P$ [н·см ³ см/см ² с см рт. ст.] | | |
|-----------------|-------------------------------|--------|----------|---|--------|----------|
| | эксперимент | расчет | Δ | эксперимент | расчет | Δ |
| He | 4.88 | 4.80 | -0.08 | 8.62 | 8.82 | 0.20 |
| H ₂ | 5.36 | 5.46 | 0.10 | 8.66 | 8.70 | 0.04 |
| O ₂ | 6.94 | 7.18 | 0.24 | 9.73 | 9.29 | -0.44 |
| N ₂ | 7.44 | 7.67 | 0.23 | 10.49 | 9.81 | -0.68 |
| CH ₄ | 7.98 | 7.46 | -0.52 | 10.46 | 9.74 | -0.72 |
| CO ₂ | - | - | | 9.15 | 8.74 | -0.41 |

Таблица 9. Транспортные параметры изо- и синдиотактического ПММА [58]

| Газ | P , Ва | | $D \times 10^9$, см ² /с | | $S \times 10^3$, н·см ³ /см ² см рт. ст. | |
|-----------------|----------|---------|--------------------------------------|---------|--|---------|
| | изо- | синдио- | изо- | синдио- | изо- | синдио- |
| O ₂ | 0.11 | 0.017 | 4.0 | 2.3 | 2.6 | 0.74 |
| N ₂ | 0.013 | 0.0014 | 0.73 | 0.34 | 1.79 | 0.40 |
| CO ₂ | 0.41 | 0.05 | 0.78 | 0.40 | 53 | 13 |

последнее время большое внимание, и на них следует остановиться особо.

ЭФФЕКТЫ ИЗОМЕРИИ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ

Роль этих факторов обусловлена тем, что близко расположенные, но химически не связанные группы трехмерной структуры химического соединения взаимодействуют между собой, определяя тем самым термодинамические, объемные и другие свойства вещества. Поправки, учитывающие различие свойств *цис*- и *транс*-изомеров олефинов или *транс*-, *гоми*- и *син*-конфигураций алканов, приходится вводить при вычислении термодинамических и кинетических параметров низкомолекулярных соединений [54]. В случае полимеров роль этих факторов не менее важна, а прямой их учет в виде поправок более сложен.

Ниже представлена сводка разных вариантов изомерии мономерных звеньев, отличающейся различием пространственной конфигурации в макромолекулах.

Изомерия замещения:

- а) в основной цепи;
- б) в боковых цепях;
- в) позиционная изомерия: например, *o*-, *m*- или *n*-замещение в бензольных циклах.

Цис- и *транс*-изомерия при двойных связях.

Изотактические или синдиотактические виниловые полимеры.

Некоторые примеры влияния изомерии и симметрии замещения в основных и боковых цепях были рассмотрены ранее.

Остановимся на наиболее подробно изученных эффектах симметрии замещения (*n*- или *m*-) ароматических циклов входящих в основные цепи полимеров, на роли *цис*- и *транс*-конфигураций полимеров с двойными связями в основной цепи и на эффектах микроструктуры полимеров винилового ряда.

Исследования полисульфонов, полученных из би- и триядерных бисфенольных мономеров с *n*- или *m*-замещением выявили существенную зависимость температуры стеклования, плотности и свободного объема от строения основной цепи [55]. Замена *пара*-изомера на несимметричный *мета*-изомер приводит к снижению T_c , удельного и свободного объема. Одновременно наблюдается снижение коэффициентов диффузии и растворимости и, как следствие, коэффициентов проницаемости. Аналогичные эффекты были отмечены и для полимеров других классов: полифенолфталеинфталатов [56], полиимидов [57]. Однако абсолютная величина эффектов указанной структурной модификации разная для различных классов полимеров.

Исследование транспортных свойств полиметилметакрилата – изотактического (изо-ПММА), синдиотактического (синдио-ПММА) и атактического, показало, что изотактическая форма обладает более высокой плотностью, более низкими температурами стеклования и коэффициентами проницаемости по сравнению с синдиотактическим полимером [58]. Переход от синдио-ПММА к изо-ПММА сопровождался кроме того понижением коэффициентов растворимости и диффузии (табл. 9). Так как плотности упаковки в расплавах синдио-ПММА и изо-ПММА близки, отмеченные различия можно отнести за счет существенных различий в значениях T_c у синдио-ПММА и изо-ПММА: имеющий более высокую температуру стеклования синдио-ПММА отличается большей неравновесностью состояния и меньшей плотностью упаковки цепей. Интересно, что этот эффект, наблюдающийся для весьма низкопроницаемого винилового полимера – ПММА, исчезает в случае полиолефина, отличающегося необычно низкой плотностью упаковки цепей – поли-4-метилпентана-1 (ПМП). Исследование проницаемости ПМП с разным содержанием изотактической фракции (остальное – атактический полимер) не выявило существенного влияния микроструктуры на коэффициент проницаемости (табл. 10). Не зависят от степени изотактичности также свободный объем полимера, который был оценен методом аннигиляции позитронов, и особенности кривых рассеяния рентгеновских лучей в боль-

ших углах. Отсутствие ощутимого влияния микроструктуры на проницаемость и другие физические свойства ПМП может быть объяснено особо рыхлой упаковкой цепей этого полимера. Таким образом, и этот пример показывает, что эффекты симметрии и пространственной организации групп могут быть различны для разных типов полимеров.

Сравнительно мало исследовано влияние *цис-транс*-конфигурации полимеров, содержащих двойные связи в основной цепи на их транспортные свойства. Между тем оно может быть очень существенно, как показывают различия свойств поликацетилена с разным строением цепи. Недавно Морисато и др. [60] исследовали сорбционные и транспортные свойства поли-*транс*-бутилацетилены с различным содержанием *цис*-звеньев. Было показано, что при увеличении их содержания с 44 до 100% заметно понижается межцепное расстояние d и на порядок уменьшается коэффициент диффузии (табл. 11). Исследование сорбции пропана таким полимером показало, что из трех параметров изотермы двойной сорбции

$$C = k_D p + C'_H bp / (1 + bp), \quad (10)$$

k_D и b слабо зависят от содержания *цис*-звеньев, тогда как лэнгмюровский сорбционный параметр C'_H заметно понижается при повышении концентрации *цис*-звеньев, причем может быть отмечена корреляция значений C'_H и межцепного расстояния d . По данным работы [60] можно оценить тенденцию изменения проницаемости пропана в зависимости от строения основной цепи этого полимера. Из табл. 11 видно, что преобладание *цис*- или *транс*-звеньев является фактором, резко влияющим на транспортные свойства полимера, и это может быть использовано при поиске мембранных материалов с улучшенными свойствами. С другой стороны, это обстоятельство следует учитывать при попытках предсказания транспортных свойств полимеров на основе метода групповых вкладов или иных структурно-групповых подходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Связь химического строения полимеров и их транспортных свойств сегодня может быть прослежена на многочисленных и разнообразных примерах. Сходный характер изменений коэффициентов проницаемости, факторов разделения и других транспортных характеристик, которые достигаются введением определенных групп в макроцепи различных полимеров, сделал актуальной задачу поиска методов предсказания транспортных параметров полимеров на основе их строения. В этом направлении уже сейчас наметилось несколько подходов. Для их реализации, однако, требуются большие усилия по систематическому анализу огромного накопленного в лите-

Таблица 10. Влияние микроструктуры на проницаемость ПМП [59]

| Изотактическая фракция, % | Степень кристалличности, % | P, Ba | | | |
|---------------------------|----------------------------|----------------|-------|-------|--------|
| | | H_2 | O_2 | N_2 | CH_4 |
| 58 | 52 | 134 | 34 | 9 | 17 |
| 85 | 60 | 207 | 22 | 11 | 17 |
| 95 | 60 | 179 | 25 | 6 | 10 |
| 98 | 50 | 185 | 44 | 11 | 15 |

Таблица 11. Физико-химические параметры ПТБА с различным содержанием *цис*-звеньев [60]

| Содержание <i>цис</i> -звеньев, % | Межцепное расстояние, Å | $D \times 10^{10}, \text{cm}^2/\text{s}$ | $C'_H \times 10^2, \text{g C}_3\text{H}_8/\text{г}$ | $P, \text{отн. ед.}$ |
|-----------------------------------|-------------------------|--|---|----------------------|
| 44 | 10.3 | 5 | 3.4 | 16 |
| 50 | 10.4 | 25 | 3.5 | 87.5 |
| 60 | 10.2 | 12 | 2.2 | 37.5 |
| 84 | 9.3 | 3 | 1.0 | 7 |
| 100 | 8.8 | 0.8 | 1.0 | 1 |

Примечание. C'_H – лэнгмюровский сорбционный параметр.

ратуре оригинального материала по коэффициентам проницаемости и диффузии газов в полимерах. С другой стороны, необходим аккуратный учет таких факторов как пространственная ориентация групп в полимерах и роль неравновесности состояния полимерного образца; особенно это важно для стеклообразных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дургарьян С.Г., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А. // Успехи химии, 1988. Т. 57. № 6. С. 974.
2. Pixton M.R., Paul D.R. // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampol'skii Yu.P. CRC Press, Boca Raton, 1994. P. 83.
3. Plate N.A., Yampol'skii Yu.P. // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampol'skii Yu.P. CRC Press, Boca Raton, 1994. P. 155.
4. Koros W.J., Fleming G.K. // J. Membr. Sci. 1993. V. 82. № 1. P. 1.
5. Namekin N.S., Topchiev A.V., Durgaryan S.G. // J. Polym. Sci. C. 1964. V. 4. № 4. P. 1053.
6. Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г., Хотимский В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1965. Т. 7. № 11. С. 185.
7. Густов В.Ф., Чекалов Л.Н., Талакин О.Г., Иващенко Д.А., Дургарьян С.Г., Новицкий Э.Г. // Тез. докл. Всес. конф. "Мембранные методы разделения смесей". М.: 1973. С. 175.
8. Michaels A.S., Bixler H.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 393.
9. Plate N.A., Durgaryan S.G., Khotimskii V.S., Teplyakov V.V., Yampol'skii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1990. V. 52. № 3. P. 289.

10. Kawakami Y., Sugisaka T., Yamashita Y. // Polym. J. 1988. V. 20. № 8. P. 685.
11. Filippova V.G., Khotimskii V.S., Starannikova L.E. // Int. Congress on Membranes (ICOM'93). Posters, 2.31.
12. Masuda T., Iguchi T., Tang B.Z., Higashimura T. // Polymer. 1988. V. 29. № 11. P. 2041.
13. Tsuchihara K., Oshita T., Masuda T., Higashimura T. // Polym. J., 1991. V. 23. № 10. P. 1273.
14. Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampol'skii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaliuzhnyi N.E., Pritula N.A., Golberg A.I., Yatsenko M.S., Plate N.A. // Makromol. Chem. 1991. B. 191. № 1. S. 1.
15. Perego G., Roggero A., Sisto R., Valentini C. // J. Membr. Sci. 1991. V. 55. № 3. P. 325.
16. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. № 1. P. 13.
17. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 4. P. 1605.
18. Ichiraku Y., Stern S.A., Nakagawa T. // J. Membr. Sci. 1987. 34. № 1. P. 5.
19. Kawakami Y., Karasawa H., Aoki T., Yamamura Y., Hisada H., Yamashita Y. // Polym. J. 1985. V. 17. № 11. P. 1159.
20. Kawakami Y., Toda H., Higashino M., Yamashita Y. // Polym. J. 1988. V. 20. № 4. P. 285.
21. Nagasaki Y., Suda M., Tsuruta T., Ishihara K. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. № 6. P. 255.
22. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist Companion (Handbook), New York: Wiley, 1972.
23. Odani H., Masuda T. // Polymers for Gas Separation // Ed. by Toshima N., New York: VCH Publishers, 1992. P. 107.
24. Langsam M., Savoca A.C.L. Pat. 4 759 776 USA. 1988.
25. Masuda T., Isobe E., Hamano T., Higashimura T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 5. 1353.
26. Tsuchihara K., Masuda T., Higashimura T. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5816.
27. Shirakawa H., Masuda T. // The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups / Ed. by Patai H. New York: Wiley, 1994. P. 124.
28. Puleo A.C., Muruganandam N., Paul D.R. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1989. V. 27. № 11. P. 2385.
29. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // Polymer. 1991. V. 32. № 5. P. 840.
30. Kobayashi Y., Kasai T. // Intern. Congress on Membranes (ICOM'90). Chicago, USA, 1990. P. 1407.
31. Schmidhauser J.C., Longley K.L. // Barrier Polymers and Structures. ACS Symp. Ser. № 423 / Ed. by Koros W.J. Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1990. P. 159.
32. Финкельштейн Е.Ш., Беспалова Н.Б., Портных Е.Б., Маковецкий К.Л., Островская И.Я., Шишацкий С.М., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А., Каляжный Н.Э. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 489.
33. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // Polymer. 1991. V. 32. № 14. P. 2618.
34. Hellums M.W., Koros W.J., Husk G.R., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 46. № 1. P. 93.
35. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. Membr. Sci. 1988. V. 37. № 1. P. 45.
36. Van Amerongen G.J. // Rubber Chem. Technol. 1964. V. 37. № 5. P. 1065.
37. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
38. Pilato L.A., Litz L.M., Hargitay B., Furnham A.G., Kawakami J.H., Fritze P.E., McGrath J.E. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1975. V. 16. № 2. P. 41.
39. Ямпольский Ю.П., Шишацкий С.М. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 653.
40. Koros W.J., Chern R.T. // Handbook of Separation Process Technology. New York: Wiley, 1988. P. 892.
41. Hao J., Jia L., Xu J. // Functional Polym. (China). 1988. V. 1. № 1. P. 54.
42. Jia L., Xu J. // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 417.
43. Surgi M.R., Polak A.J., Sundhal R.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 8. P. 2761.
44. Bicerano J. Prediction of Polymer Properties. New York: Dekker, 1993.
45. Lee W.M. // Polym. Eng. Sci. 1980. V. 20. № 1. P. 65.
46. Maeda Y., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 5. P. 1005.
47. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
48. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
49. Sugden S. // J. Chem. Soc. 1927. P. 1780.
50. Wessling M. Ph.D. University of Twente. 1993.
51. Salame M. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1967. V. 8. № 1. P. 137.
52. Salame M. // Polymer Eng. Sci. 1986. V. 26. № 22. P. 1543.
53. Chiou J.S., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 45. № 1/2. P. 167.
54. Бенсон С.У. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
55. Aitken C.L., Koros W.J., Paul D.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 13. P. 3424.
56. Sheu F.R., Chern R.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 5. P. 1121.
57. Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P. 1887.
58. Min K.E., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 5. P. 1021.
59. Клейнер В.И., Шишацкий С.М., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б., Кузьмин Н.Н., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1679.
60. Morisato A., Miranda N.R., Freeman B.D., Hopfenberg H.B., Costa G., Russo S. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 12. P. 2065.

Is It Possible to Predict Transport Properties of Polymers Proceeding from Chemical Structure of the Chains (Review)

Yu. P. Yampol'skii and N. A. Platé

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninsky pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – Relationship between the structure of repeat unit of solid polymers and their transport properties (gas permeability and diffusion coefficients) is considered. The universal character of such effects is shown valid for the polymers which belong to various classes (vinylic type polymers, polyacetylenes, polysulfones, polycarbonates, etc.). It offers an opportunity to predict the transport parameters using the method of group contributions. The advantages and shortcomings of different correlations and methods of the prediction of permeability coefficients are discussed.