

УДК 541.64:539.2

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ И ПРЕДСКАЗАНИЕ МЕМБРАННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

© 2001 г. Ю. П. Ямпольский*, В. П. Шантарович**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Рассмотрены современные подходы для предсказания транспортных параметров полимеров (коэффициентов газопроницаемости, диффузии газов, энергии активации проницаемости и диффузии) на основе аддитивных методов групповых вкладов. Предложенные методы позволяют с достаточной точностью оценивать мембранные свойства стеклообразных полимеров на основе их химической структуры. Показано, что структура определяет особенности упаковки цепей и свободный объем полимера и тем самым влияет на его транспортные параметры. Кратко рассмотрены методы оценки свободного объема полимера, и прежде всего наиболее информативный из них – спектроскопия времен жизни аннигиляции позитронов. Результаты исследования этим методом большой группы стеклообразных полимеров указывают на бимодальный характер распределения элементов свободного объема по размерам, особенно для полимеров с большим свободным объемом.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня в литературе имеется много данных о транспортных параметрах полимеров (коэффициентах проницаемости P и диффузии D газов, селективности газоразделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$, энергиях активации диффузии E_D и проницаемости E_P). Проведение работ в этой области в последние годы было мотивировано главным образом эмпирическим поиском материалов для газоразделятельных мембран. Другая цель, которая часто присутствовала, хотя и не всегда открыто декларировалась, состояла в попытках установления правил для оценки транспортных свойств полимеров, которые не были до сих пор ни исследованы, а часто даже ни синтезированы. Если бы подобные правила удалось сформулировать, они значительно облегчили бы направленный поиск и синтез улучшенных мембранных материалов, цель заманчивая, но реалистическая.

Такого рода предсказания должны основываться на уверенной демонстрации связей химической структуры полимера и его транспортных параметров. Более того, одни и те же, пусть эмпирические, но количественные, закономерности

должны прослеживаться для полимеров разных химических классов – только в этом случае к предсказаниям для новых групп полимеров можно будет относиться с доверием.

За последнее десятилетие вопрос о влиянии химической структуры повторяющегося звена полимера на его газопроницаемость и другие транспортные свойства не раз обсуждали в литературе [1–3]. Некоторые примеры подобного влияния в рядах структурно родственных полимеров, а также при варьировании природы основной цепи стеклообразных полимеров будут рассмотрены ниже. Они, как и другие многочисленные данные, согласуются с предположением о том, что определенные структурные элементы внутри повторяющегося звена оказывают качественно, а возможно, и количественно одно и то же влияние на транспортные свойства полимера независимо от природы других групп. Это делает возможным применение аддитивных схем или метода групповых вкладов для описания мембранных свойств полимеров.

Поскольку значения P и D являются характеристическими свойствами системы газ–полимер, в принципе возможно коррелирование данных параметров со свойствами как газов, так и поли-

E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).

Таблица 1. Влияние введения групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в различные полимерные цепи

Полимер	P , Баррер	
	O_2	N_2
Полиэтилен [5]	2.9	1.0
Поливинилtrimетилсилан [15]	44	11
Полистирол [16]	1.2	0.22
Политrimетилсилистирол [16]	14	4.1
Полинорборнен [17]	2.8	1.5
Политrimетилсилилнорборнен [17]	30	7.2
Полифениленоксид (ПФО) [18]	15.1	3.3
Силицированный ПФО [18]	40.6	10.4
Политrimетилсилилпропин [19]	3000	1800

меров. Газообразные диффузанты можно считать несравненно более простыми физическими объектами, поэтому достаточно успешные корреляции величин P и D со свойствами газов известны уже несколько десятилетий [4–6]. Они однако имеют лишь ограниченную ценность. Гораздо труднее проблема предсказания транспортных свойств новых полимеров, так как полимеры намного сложнее: не известно единственное свойство полимера или какой-либо простой комбинации свойств, которые бы позволили уверенно и точно предсказывать газопроницаемость различных полимеров. Предлагались корреляции, в которых коэффициенты проницаемости и диффузии связаны с такими свойствами полимера, как свободный объем или доля свободного объема, оцениваемые по методу Бонди [7–9], ван-дер-ваальсов объем [10], плотность энергии когезии [11], температура стеклования [12, 13], модуль Юнга [14]. Однако обобщенной схемы подобных предсказаний до сих пор не найдено. Корреляции, хорошо выполняющиеся для одной группы полимеров, отсутствуют в других случаях (см., например, работы [8] и [14]).

Естественные пути преодоления этих трудностей предполагают следующее.

1. Поиск схем предсказаний, в которых определенным структурным элементам приписываются некоторые инкременты (групповые вклады) непосредственно в искомые параметры P , D и т.д. При таком подходе делается попытка абстрагироваться от реальных (сложных и досконально

не известных) физико-химических связей структуры с морфологией материала и, следовательно, с термодинамическими и диффузионными свойствами системы газ–полимер.

2. Углубленное изучение деталей физической структуры для рядов полимеров; здесь наибольшее внимание должно привлекать такое сложное свойство полимера как свободный объем, т.е. оценке подлежат средний размер и распределение по размерам элементов свободного объема, их концентрация и пространственная организация.

Если оба подхода указывают на однозначную связь результирующих свойств с химической структурой, можно предположить, что мы находимся на правильном пути.

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Наиболее обстоятельно изучено влияние на транспортные свойства полимеров таких факторов, как замена компактных групп (атомов H) на более крупные неполярные заместители. Уже это одно обстоятельство могло бы указывать на решающую роль упаковки цепей, т.е. эффектов, связанных со свободным объемом. Следует, однако, отметить, что количественно указанные эффекты различаются в зависимости от других особенностей структуры, в частности жесткости основной цепи. Возможно, наиболее яркой иллюстрацией здесь могут служить результаты исследований большой группы полимеров различных классов с группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в боковых цепях (табл. 1). Во всех случаях появление группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ сопровождается заметным увеличением температуры стеклования и ростом коэффициентов проницаемости и диффузии. Величина эффекта зависит от природы основной цепи и газа, так что селективность газопроницаемости α_{ij} и диффузии $\alpha_{ij}^D = D_i/D_j$ также изменяются; имеются примеры как снижения, так и увеличения значений α_{ij} и α_{ij}^D . Величина достигаемой газопроницаемости зависит от способа введения объемистой силильной группы. Если она присоединена к основной цепи через более или менее гибкий спейсер, эффект понижается [17, 20]. Замена метильных радикалов в $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на другие алкильные, нарушение симметрии замещения вокруг атома Si, наконец, замена Si на углерод или германий – все это приводят к заметно меньшему росту газопроницаемости [3, 20]. Рекордно высокий уровень проницаемости достигается в случае полиеновой, т.е. весьма жесткой цепи: политrimетилсилилпропин (ПТМСП) обладает наиболее

Таблица 2. Влияние метилирования ароматических циклов [21, 22]

Структура	R	$T_g, ^\circ\text{C}$	FFV	$P, \text{Баррер}$		$D \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	
				O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
	H	150	0.164	1.6	0.33	0.56	0.18
	CH ₃	193	0.180	5.6	1.1	0.81	0.21
	H	186	0.156	1.4	0.25	4.4	1.2
	CH ₃	242	0.171	5.6	1.0	8.0	2.1
	H	342	0.114	4.2	0.8	3.5	0.81
	CH ₃	420	0.114	122	36.0	66	23

высокими среди всех полимеров коэффициентами проницаемости, диффузии и растворимости (табл. 1).

Введение метильных и других алкильных групп в фениленовые циклы полимеров, содержащие ароматические циклы в основной цепи (поликарбонаты, полисульfonyны, полиимиды), так же, как правило, приводит к росту жесткости цепей (увеличению T_g) и возрастанию проницаемости (табл. 2). Как и обсуждавшиеся выше, изменения транспортных свойств этих полимеров могут быть объяснены влиянием доли свободного объема (FFV) или по крайней мере коррелируют с этой величиной.

Указанные примеры легко могут быть дополнены рассмотрением таких факторов, как степень замещения ароматических циклов (от одного до четырех алкильных заместителя), размер этих заместителей (C_1-C_4), природа мостиковых групп в основной цепи ($-O-$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$), роль гетероатомных (CF_3) и полярных (F, Cl, Br, OH) заместителей, а также симметрия организации основных цепей (*ortho*-, *мета*- или *пара*-замещение фениленовых циклов, *цис/транс*-отношения и последовательности у полиненасыщенных макромолекул, изо- и синдио-конфигурации виниловых полимеров). Все это создает основу для поиска и разработки методов предсказания транспорт-

ных параметров стеклообразных полимеров на основе их химической структуры.

ПРЕДСКАЗАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ ПАРАМЕТРОВ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Хорошо известно, что методы групповых вкладов позволяют предсказывать физико-химические свойства не только низкомолекулярных соединений [23], но и полимеров, если повторяющиеся звенья рассматриваются как индивидуальные соединения. Наиболее известный и, возможно, исторически первый пример использования такого подхода можно найти в первом издании книги Van Krevelen [12]. Аналогичную, хотя и основанную на других гипотезах методологию развивал Аскадский [24]. Эти авторы предложили эмпирические или полуэмпирические методы предсказания таких свойств полимеров, как плотность, температура стеклования и многие другие. Явный успех этих простых и довольно точных методов предсказания сделал желательным и возможным развитие методов предсказания газоразделительных свойств полимеров. По-видимому, первым успехом в решении подобной задачи можно рассматривать работы Salame, который предложил параметр Пермакор [25, 26]. Позднее для этой же цели были использованы методы теории графов [27, 28]. Следует, однако, отметить,

что авторы [27, 28] вынуждены были ввести в формулы различные подгоночные параметры. Новый и перспективный подход для решения этой задачи был недавно предложен Wessling, который рассмотрел так называемый метод нейронных цепей [29]. К сожалению, точность последнего оказалась не слишком высока.

Метод групповых вкладов основан на выполнении ряда условий:

- структура сложной молекулы и, в частности, повторяющегося звена полимера, может быть представлена как сумма некоторых групп или фрагментов (атомов, одно- или многовалентных радикалов), общих для всего набора рассматриваемых структур (соединений), причем каждый характеризуется определенным инкрементом (вкладом) в результирующее свойство (например, коэффициент проницаемости или диффузии);
- эти инкременты сохраняют постоянные значения для всего набора структур, т.е. не зависят от взаимной ориентации указанных фрагментов или их возможных взаимодействий;
- свойства рассматриваемых соединений (полимеров) могут быть представлены в виде сумм инкрементов с учетом соответствующих весовых факторов.

В такой формулировке для установления связи свойств полимеров с их химической структурой не используют никаких-либо фундаментальных законов или полуэмпирических закономерностей. Рассмотрим некоторое свойство полимера A, которое представим в виде суммы

$$\lg A = (1/k) \sum q_i X_i, \quad (1)$$

где k – коэффициент нормировки, X_i – инкремент, характерный для группы i -го типа в повторяющемся звене полимера, а q_i – число таких групп в указанном звене.

Существует принципиальное отличие в применении метода групповых вкладов для оценки свойств низкомолекулярных веществ, как это сделано, например, в известной книге Benson [23], и полимеров. В последнем случае повторяющееся звено не задает реальную структуру макромолекулы, как это имеет место в случае низкомолекулярных соединений, поэтому нельзя обойтись без введения тех или иных нормирующих факторов. Очевидно, без такой нормировки можно получить абсурдные результаты, если в рассмотрение включены полимеры, обладающие очень короткими (как, например, у ПЭ) и достаточно длинными повторяющимися звеньями. Чтобы преодолеть эту трудность, Van Krevelen [12] использо-

вал для нормировки молекулярную массу группы ($k = M$), а Аскадский [24], Robeson и др. [30] пользовались ван-дер-ваальсовым молекулярным объемом ($k = V_w$). В принципе для той же цели можно использовать число атомов ($k = Q$), входящих в повторяющееся звено.

Задача предсказания транспортных параметров полимеров основана на поиске наилучших значений инкрементов или групповых вкладов X_i , с использованием массива экспериментальных значений A_j (P_j, D_j), найденных для N полимеров. Условием успешности такого поиска является выполнение неравенства $N \geq n$, где n – число различных групп, которые необходимо использовать, чтобы построить повторяющиеся звенья всех N полимеров. Другими словами, мы имеем переопределенную систему уравнений, решение которой с использованием того или иного метода линеаризации дает усредненные групповые вклады X_i . Выбор аналитической формы данных уравнений здесь не будет рассмотрен. В качестве первого приближения можно ограничиться системой линейных уравнений типа $Y = aX$ или $Y = aX + b$, где Y – рассматриваемое свойство полимера, а X – сумма групповых вкладов для данной структуры. Поскольку значения P и D для некоторого газа в различных полимерах варьируются в пределах нескольких десятичных порядков (от 4 до 8 в зависимости от природы газа), кажется удобным использовать логарифмы соответствующих значений $\lg P$ и $\lg D$. Следует также отметить, что физический смысл групповых вкладов будет различным для двух указанных видов линейных уравнений.

Большое значение имеет выбор базовых групп, на которые разбиваются повторяющиеся звенья полимеров. Очевидно, что чем больше групп рассматривается (чем больше n), тем легче автоматически удовлетворяются постулаты, на которых основан метод групповых вкладов. Этот подход, в частности, использован Benson [24], который рассматривал, например, не единственный атом C в sp^3 -гибридизации, а целый набор атомов C(sp^3), связанных с различными группами, т.е. учитывал "эффект соседа". Однако при этом могут возникнуть ограничения, вызванные трудностью выполнения неравенства $N \geq n$.

Использование атомных групп и соответствующих инкрементов имеет основным преимуществом большую гибкость построения различных структур полимеров. С другой стороны, при таком подходе заведомо ускользают от оценки безусловно важные эффекты, связанные с пространственными эффектами, например влияние изомерных структур, содержащих *мета*- или

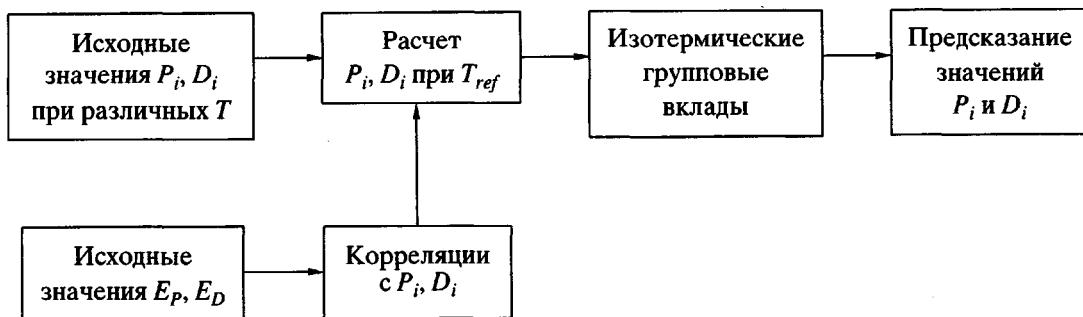


Рис. 1. Схема построения изотермического базисного набора транспортных параметров.

пара-замещенные фениленовые циклы в основных цепях полимеров. Вероятно, поэтому многие авторы [9, 12, 30] предпочитали использовать более крупные группы. Возможен и другой предельный случай: так, полиииды можно рассматривать как чередующиеся сополимеры, содержащие остатки диангидридов и диаминов. Этим совсем крупным блокам могут быть приписаны соответствующие инкременты, которые затем можно использовать для предсказания транспортных свойств, правда, только полииидов. Такая возможность была нами исследована в работе [31].

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов, следует кратко остановиться на ожидаемой точности предсказаний транспортных параметров. Очевидно, что она ограничивается погрешностью экспериментальных определений базового набора значений P и D . Здесь основной разброс связан с неравновесностью состояния стеклообразных полимеров, что проявляется в чувствительности данных параметров к протоколу приготовления образца, к его толщине, к присутствию следов остаточного растворителя. Опыт показывает, что эти факторы соответствуют погрешности с точностью до коэффициента ~ 2 . Другая причина связана с неизотермичностью базового набора значений P и D : опубликованные в литературе значения были измерены в достаточно широком интервале температур 10–80°C. Этот источник разброса можно, естественно, учесть, если известны энергии активации проницаемости E_P и диффузии E_D . К сожалению, указанные величины не достаточно полно представлены в литературе.

Чтобы преодолеть эту трудность, мы рассмотрели несколько вариантов корреляций для E_P и E_D [32]. Наилучшие результаты были получены для корреляций E_P с P и E_D с D , основанных на вы-

полнении компенсационного эффекта между предэкспонентами и энергиями активации, например

$$E_P = a_P \lg P + b_P, \quad (2)$$

где P измерена при некоторой стандартной температуре T_{ref} , за которую удобно принять 308 K. Если P измерена при произвольной температуре T_i , то $P(T_{ref})$ может быть найдена как

$$\lg P(T_{ref}) = b_P(T_i - T_{ref})/a_P T_{ref} + (T_i/T_{ref}) \lg P(T_i) \quad (3)$$

Схема построения изотермического базиса значений P и D показана на рис. 1.

Как отмечено выше, наибольшей гибкости при построении возможных полимерных структур удается достичь с использованием атомных вкладов. В этом случае все множество органических полимеров может быть построено с использованием около 20 групп, соответствующих атомам в различных валентных состояниях (например, C(sp^3), C(sp^2), O=, –O–, и т.п.). Однако точность предсказаний при таком способе разбиений не слишком велика, в пределах одного десятичного порядка, тогда как значения P и D варьируются в пределах 4–7 порядков в зависимости от природы газа.

С целью улучшения предсказательной силы схемы было предложено использовать модифицированные атомные вклады: при таком подходе разные инкременты приписываются одной и той же атомной группе, например C(sp^2), если она находится в основной и боковой цепи и присоединена к алифатическому или ароматическому скелетному углероду [33]. Кроме того, был проанализирован выбор нормирующих факторов в формуле (1). Рисунок 2 показывает корреляцию экспериментальных и расчетных значений P_{CO_2} для полииидов. Разброс точек вокруг сплошной линии, отвечающей полному совпадению предсказанных и экспериментальных значений, соответствует дисперсии примерно 0.2–0.3 (в логарифмическом

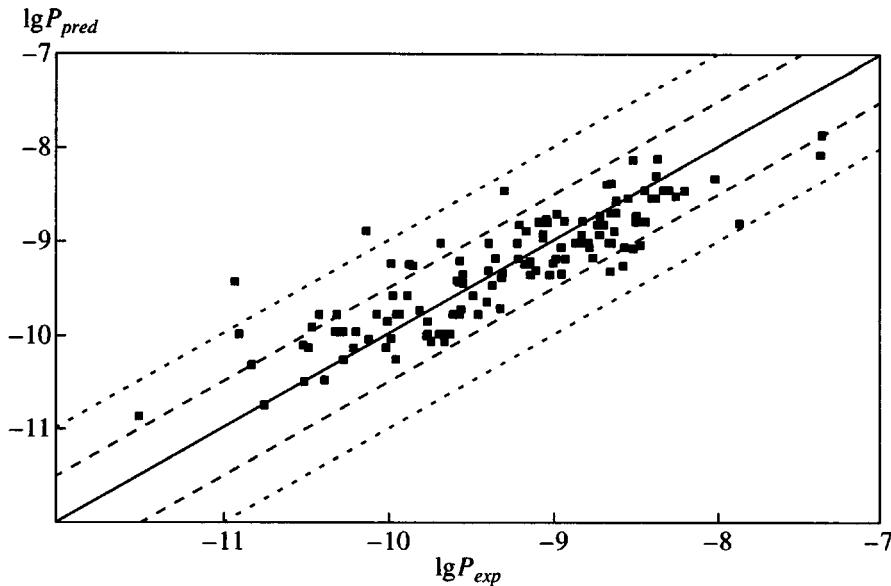


Рис. 2. Корреляция предсказанных и экспериментальных коэффициентов проницаемости стеклообразных полимеров для CO_2 : нормировка по ММ повторяющегося звена [33].

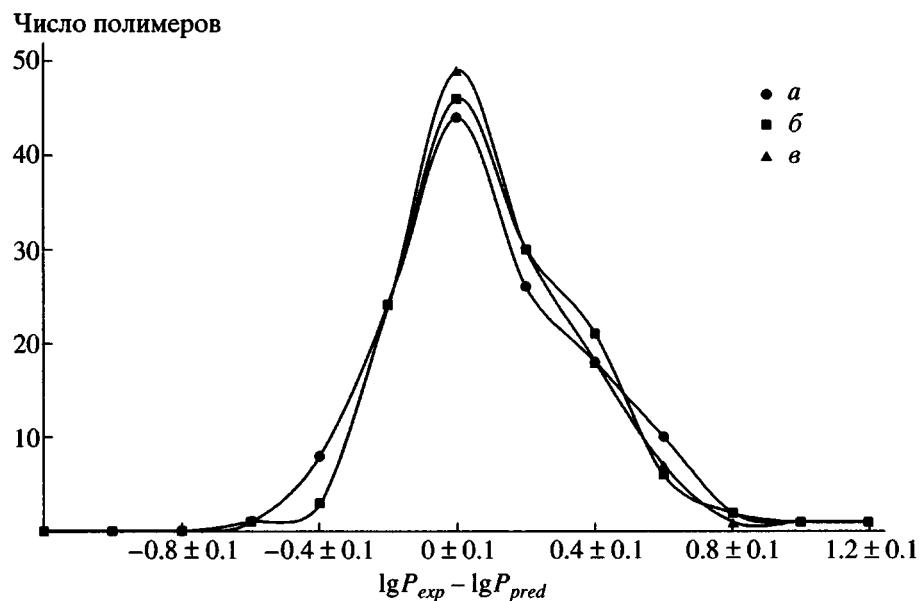


Рис. 3. Распределение отклонений предсказанных от экспериментальных коэффициентов проницаемости стеклообразных полимеров: нормировка по молекулярной массе (а), по числу атомов (б), без нормировки (в).

масштабе). Распределение отклонений расчетных и экспериментальных значений P_{CO_2} приведено на рис. 3 для различного выбора нормирующих факторов. Можно заключить, что для большей части структур разность $\lg P_{\text{exp}} - \lg P_{\text{pred}}$ лежит в пределах ± 0.3 , что отвечает коэффициенту, равному трем. Такую точность предсказа-

ний с учетом отмеченного выше можно рассматривать как вполне удовлетворительную.

Найденные групповые вклады позволяют теоретически прослеживать влияние тех или иных структурных трансформаций на транспортные свойства в рядах полимеров. Так, табл. 3 иллюстрирует эффект размера алкильного заместителя

Таблица 3. Влияние алкилирования фениленовых циклов на проницаемость полиимидов 6-FDA [14, 34]

R	<i>P</i> , Баррер*	
	N ₂	O ₂
H	0.50–0.70/0.41	3.1–3.6/2.5
CH ₃	2.1/3.9	10.0/17.3
C ₂ H ₅	5.7/8.9	22.0/35.6
CH(CH ₃) ₂	16.0/18.0	53.0/65.0

* Здесь и в табл. 4 в числителе – экспериментальное значение, в знаменателе – расчетное.

Таблица 4. Влияние химической структуры мостиковых групп диаминов на проницаемость полиимидов [14, 34–38]

X	<i>P</i> , Баррер			
	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
O	0.50–0.90/0.48	2.9–5.0/2.6	14–23/9.7	0.27–0.53/0.22
CH ₂	0.56–0.71/0.41	3.1–3.6/2.5	15–19/11.9	0.30–0.40/0.24
C(CH ₃) ₂	0.90–1.30/0.72	5.1–7.5/4.1	24–30/19.6	0.50–0.70/0.53
C(CF ₃) ₂	3.10–3.50/1.50	14–16/7.3	50–60/35.0	1.30–1.40/0.71

на коэффициенты проницаемости, а табл. 4 – эффекты природы мостиковой группы основной цепи полиимидов.

Выше обсуждены принципиальные ограничения метода атомных вкладов применительно к пространственно изомерным структурам. С целью преодоления этих трудностей Robeson и др. [30] рассмотрели 24 различные структурные группы, содержащие ароматические ядра и позволяющие построить структуры повторяющихся звеньев

для полисульфонов, поликарбонатов, полиарилатов, поли(арилкетонов) и поли(арилэфиров) – всего для 65 полимеров. Была продемонстрирована возможность достаточно точных предсказаний коэффициентов проницаемости *P_i*, причем для различных изомерных (например, *мета*- и *пара*-замещенных) структур.

Проанализируем теперь результаты предсказаний транспортных свойств полиимидов, рассматриваемых как чередующиеся сополимеры. При таком

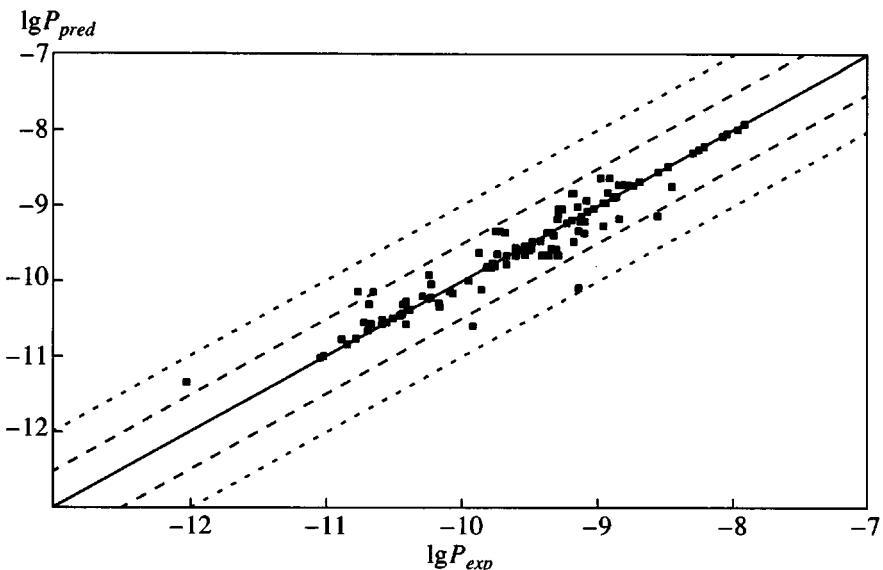


Рис. 4. Корреляция предсказанных и экспериментальных коэффициентов проницаемости полиимидов для O_2 [31].

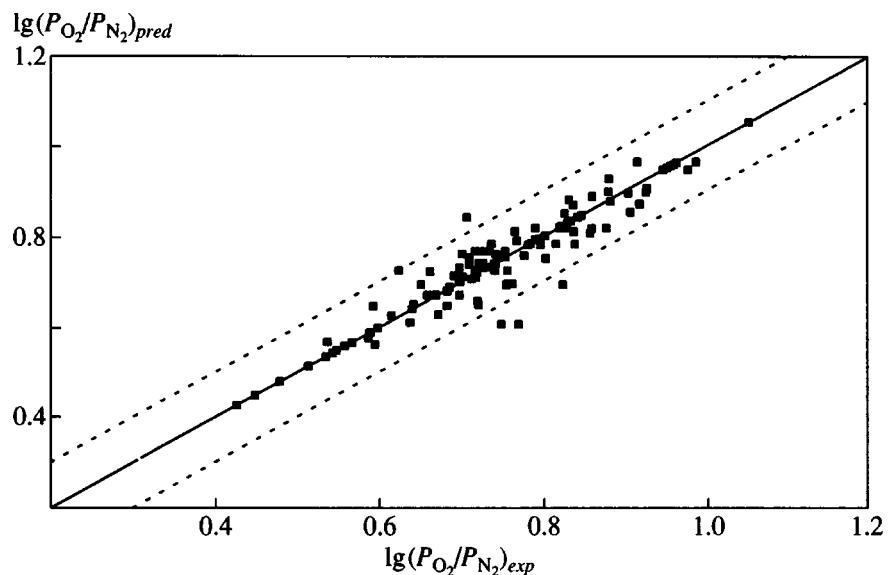


Рис. 5. Корреляция предсказанных и экспериментальных факторов разделения $\alpha(O_2/N_2)$ для полиимидов [31].

способе описания отпадает необходимость в нормировке, и решением соответствующей системы

$$\begin{aligned}
 x_1 + y_1 &= \lg A_i \\
 x_1 + y_2 &= \lg A_{i+1} \\
 \dots & \\
 x_2 + y_1 &= \lg A_{i+n} \\
 \dots & \\
 x_j + y_k &= \lg A_{i+N}
 \end{aligned} \tag{4}$$

(j – номер диангидрида, k – номер диамина, а каждая строка соответствует определенному поли-

имиду) можно найти оптимальные значения x_j и y_k . Подобная схема была проверена на примере 120 структур аморфных полиимидов, полученных комбинацией 9 диангидридов и 70 диаминов [31].

Рисунок 4, где показана корреляция экспериментальных и расчетных значений P_{O_2} для полиимидов, свидетельствует о том, что данная схема обеспечивает улучшенную точность предсказаний. В результате оказывается возможным предсказывать не только проницаемость, но и селективность (рис. 5).

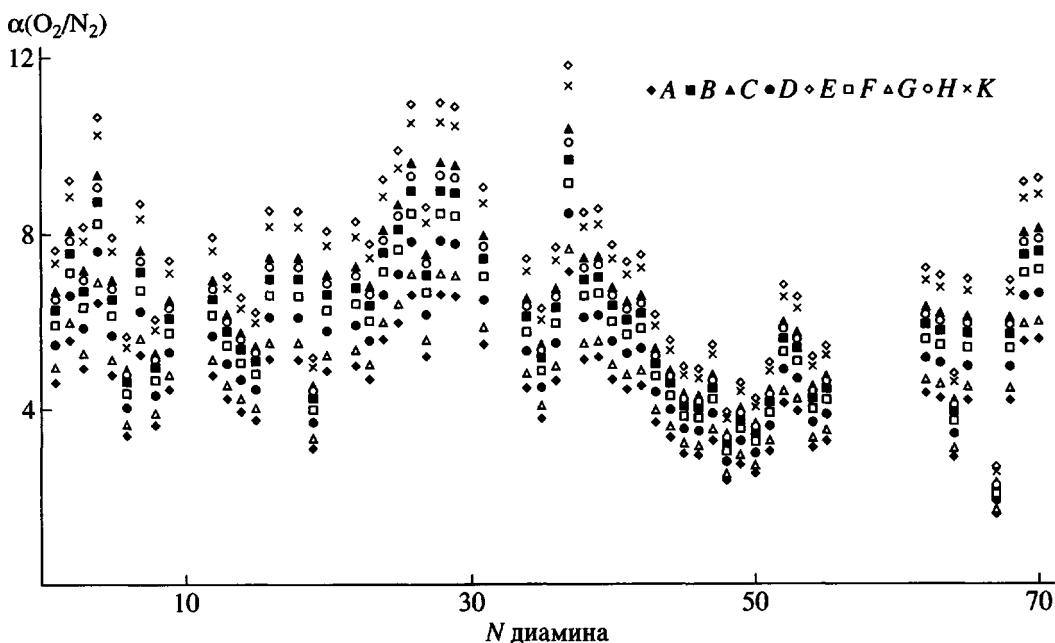


Рис. 6. Распределение факторов разделения $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ для полииimidов, полученных из диангидридов A–K и около 70 диаминов (структура диангидридов и диаминов – см. в работе [31]).

Использование подобной схемы позволяет значительно расширить число структур, для которых известны те или иные представляющие интерес транспортные параметры. Так, на рис. 6 показано, как варьируется фактор разделения по паре O_2/N_2 для всего массива полииimidов, которые могут быть получены поликонденсацией [31] 70 диаминов и 9 диангидридов. Очевидно, что так удается получить информацию для гораздо большего разнообразия структур. Аналогичные пределы варьирования других транспортных параметров представлены в табл. 5. Они показывают, что некоторые из полииimidов – продукты поликонденсации тех же диаминов и диангидридов – имеют транспортные параметры лучшие, чем синтезированные на сегодня полимеры. Следует также обратить внимание на гораздо большее разнообразие использованных в синтезе диаминов по сравнению с диангидридами. Можно предположить, что это обстоятельство также открывает перспективы для дальнейших улучшений транспортных параметров.

СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Столь однозначная связь химической структуры и транспортных свойств полимеров заставляет возвращаться к вопросу о физических механизмах, лежащих в основе этой связи. Сегодня нет сомне-

ния, что наиболее важным свойством стеклообразных полимеров, определяющим транспортные (и многие другие) свойства, является свободный объем V_f [39–47], тем более что прослеживается отчетливая связь между химической структурой и V_f [3]. Однако использование моделей свободного объема для количественной интерпретации и предсказания транспортных свойств стеклооб-

Таблица 5. Предсказанные границы варьирования транспортных параметров полииimidов [31]

Параметр	Максимум	Минимум
$P(\text{H}_2)$, Баррер	550	1.8
$P(\text{He})$, Баррер	150	0.80
$P(\text{O}_2)$, Баррер	120	0.017
$P(\text{N}_2)$, Баррер	36	0.0016
$P(\text{CO}_2)$, Баррер	460	0.091
$P(\text{CH}_4)$, Баррер	28	0.00059
$P(\text{O}_2)/P(\text{N}_2)$	12	1.6
$P(\text{CO}_2)/P(\text{CH}_4)$	156	6.3
$P(\text{H}_2)/P(\text{CH}_4)$	3250	15
$P(\text{He})/P(\text{N}_2)$	1450	4.2

разных полимеров наталкивается на определенные трудности. Свободный объем нельзя считать просто одной из многих характеристик стеклообразных полимеров, он является, скорее, физическим объектом, имеющим определенную геометрию, топологию и т.п. Именно поэтому существует много различных определений V_f , а разные методы его оценки в рядах полимеров приводят к различным значениям.

Наиболее простой и общепринятый метод оценки V_f был предложен Bondi [48], и его широко используют при анализе транспортных свойств полимеров (см., например, работы [7, 8, 12, 14]). Он основан на предположении о стандартной плотности упаковки молекулярных кристаллов при 0 К, из которого следует, что занятый объем V_{oc} на 30% превышает ван-дер-ваальсов объем полимера (т.е. его повторяющегося звена)

$$V_{oc} = 1.3V_w \quad (5)$$

Тогда V_f (см³/г) может быть определен как

$$V_f = V_{sp} - 1.3V_w, \quad (6)$$

где удельный объем полимера $V_{sp} = 1/\rho$, а ρ – плотность полимера. Можно также оценить и часто используемую безразмерную величину – долю свободного объема FFV

$$FFV = V_f/V_{sp} = 1 - 1.3V_w/V_{sp} \quad (7)$$

К подобному определению V_f можно предъявить ряд претензий: можно усомниться в универсальности формулы (5); плотность полимера не является абсолютным свойством вещества, завися как от неравновесности состояния стеклообразного полимера, так и от метода измерения (подробнее см. работу [49]); в результате можно ожидать значительных погрешностей в V_f , если в формулу (6) входит “разность больших чисел”, как это может иметь место для низкопроницаемых полимеров с относительно небольшим свободным объемом (например, полимидов [14]).

Тем не менее простота такого определения и доступность табулированных [12] ван-дер-ваальсовых объемов для большинства структурных групп полимеров сделали возможным построение многочисленных корреляций, основанных на простейшей форме модели свободного объема

$$D = A \exp(-B/V_f) \quad (8)$$

$$P = A' \exp(-B'/V_f) \quad (9)$$

В этих формулах величины B и B' имеют смысл характерного объема диффундирующей молекулы, а предэкспоненты принимаются не зависящими или слабо зависящими от температуры. Вполне

удовлетворительные корреляции были получены для коэффициентов диффузии и проницаемости рядов полимеров (полисульфонов, поликарбонатов, полиарилатов) по отношению к определенному газу [3]. Интересно, что гораздо менее успешными оказались попытки корреляций для D и P для одного полимера и разных газов, задача, на первый взгляд, более простая, так как включает варьирование B и B' [50, 51]. Тем не менее само выполнение этих корреляций с V_f можно рассматривать как убедительное доказательство существенного влияния объемных свойств полимеров на его газопроницаемость.

Обращает на себя внимание тот факт, что метод Бонди дает для доли свободного объема FFV большинства полимеров значения в пределах 10–25%, т.е. на ~1 порядок больше общепринятой величины FFV полимеров при температуре стеклования T_g и ниже [40, 43]. Возможная причина этого связана с тем, что уравнения теории Вильямса–Ландела–Ферри [43] и аналогичные им основываются на анализе микровязкости, т.е. на процессе, в котором могут участвовать только более крупные элементы свободного объема, тогда как формула Бонди учитывает все распределение по размерам элементов свободного объема. Компьютерный анализ структуры атактического полипропилена, проведенный Greenfield и Theodorou [46] показал, что бесконечный кластер свободного объема (в рамках представлений теории переколяции) образуется лишь для гипотетического сферического зонда, имеющего радиус $r = 0.9$ Å или меньше. Таким образом, даже такая малая молекула как He ($r = 1.28$ Å) не может безактивационно проникать в заметную часть областей внутри матрицы, не занятой полимерными цепями.

Park и Paul [9] предложили уточненный метод оценки занятого объема, который может быть различным для газообразных диффузантов, имеющих разные молекулярные размеры. Отчетливое улучшение корреляций коэффициентов проницаемости со свободным объемом, оцениваемым с учетом молекулярных размеров диффузанта, свидетельствует о том, что разные диффузанты чувствительны к разным частям распределения по размерам элементов свободного объема. В подтверждение этого тезиса, различия традиционного и уточненного методов Бонди тем больше, чем крупнее размер диффузанта – минимальные для He и H₂, максимальные для CH₄.

Ряд экспериментальных методов позволяет получить разнообразную информацию о свободном объеме в полимерах. Здесь следовало бы

упомянуть малоугловое рентгеновское рассеяние и рассеяние нейтронов [52, 53], методы фоточромных [54] и электрохромных зондов [55, 56], метод спиновых зондов [57], а также обращенную газовую хроматографию [58]. Однако наиболее исчерпывающую информацию о свободном объеме в полимерах (размере элементов свободного объема и распределении их по размерам, их концентрации, влиянии на свободный объем таких факторов как температура, давление, механическая деформация, фазовый состав полимера, их изменения в ходе сорбции и т.д.) удается получить с использованием метода аннигиляции позитронов, который в последние годы весьма широко применяют для изучения свободного объема в полимерах.

Метод аннигиляции позитронов основан на регистрации времен жизни позитронов в веществе. После попадания в полимерный материал позитроны могут существовать в состоянии свободных позитронов, имеющих время жизни до аннигиляции 0.3–0.5 нс, и в связанном состоянии водородоподобного атома позитрона e^+e^- . Его синглетное состояние (p -Ps) – короткоживущее (время жизни 0.125 нс), а триплетное состояние (o -Ps) способно жить в вакууме 142 нс. Согласно существующим представлениям [59–61], в конденсированных средах и, в частности, в аморфных полимерах o -Ps локализуется в областях с пониженной электронной плотностью, обычно интерпретируемых как “микрополости” или элементы свободного объема. В результате перекрывания волновых функций o -Ps и электронов “на стенах” микрополостей время жизни o -Ps (τ_3) сокращается на 2 порядка и в большинстве полимеров составляет 1.5–3 нс. Таким образом, время жизни зависит от размера элементов свободного объема, а относительную интенсивность позитрониевой компоненты спектра времен жизни часто рассматривают как меру их концентрации.

Первичные экспериментальные кривые $y(t)$ распределения числа аннигиляционных гамма-квантов как функции времени между зарождением позитрона и его аннигиляцией могут интерпретироваться в рамках дискретного и непрерывного анализа. В первом случае кривая $y(t)$ описывается суммой нескольких экспоненциальных членов $I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t)$, включающих скорость аннигиляции $\lambda_i = 1/\tau_i$ (нс⁻¹) и интенсивности I_i (%), число которых n задается независимо. Обычно принимается $n = 3$, хотя, как мы увидим ниже, во многих случаях $n > 3$. Обработку первичных данных осуществляют с помощью компьютерной программы PATFIT [62]. При непрерывном анализе кривых используют программу CONTIN [63, 64], основанную на обрат-

ном преобразовании Лапласа. Достоинство этого метода анализа в том, что он дает непрерывные кривые распределения времен жизни (и размеров элементов свободного объема) и, кроме того, число компонентов спектра времен жизни устанавливается автоматически. Долгоживущая компонента τ_3 , I_3 определяется временем жизни o -Ps и потому может характеризовать свободный объем. Было предложено [60, 61] полуэмпирическое уравнение, связывающее o -позитрониевое время жизни τ_3 и средний радиус элемента свободного объема

$$\tau_i = 1/2[1 - (R_i/R_0) + (1/2\pi)\sin(2\pi R_i/R_0)]^{-1}, \quad (10)$$

где τ_i ($i = 3$ или 4) – время жизни позитрониевой компоненты, R_i – радиус элемента свободного объема, $R_0 = R + \Delta R$ (подгоночный параметр $\Delta R = 1.66$ Å). Принимая, что элементы свободного объема имеют геометрию сферы, можно, зная радиус R_i , определить средний объем единичной микрополости (при дискретном анализе) $v_f = (4\pi/3)R_i^3$ или получить распределение по размерам этих полостей в полимере при непрерывном анализе. Следует отметить, что предположение о сферической симметричности элементов свободного объема, вероятно правдоподобное для жидкостей, вызывает сомнения в случае полимеров. Можно предположить, что в полимерах они скорее имеют геометрию цилиндров [65], эллипсоидов или другую форму [66]. Однако для детальной разработки этих гипотез пока не хватает данных, и все результаты метода аннигиляции позитронов для полимеров основываются именно на представлении о сферически симметричных элементах свободного объема.

Еще менее очевиден вопрос об оценке их абсолютных концентраций. Было предложено [67] полуэмпирическое уравнение для оценки по аннигиляционным данным доли свободного объема FFV

$$FFV = A v_f I_3 \quad (11)$$

Здесь элементарный объем v_f выражен в Å³ и найден по формуле (10), интенсивность I_3 выражена в %, а значение $A = 0.0018$ Å⁻³ получено, исходя из объемных коэффициентов расширения для некоторых изученных полимеров. Строго говоря, нет оснований считать, что A не меняется при переходе от полимера к полимеру и не зависит от температуры. Тем не менее для обычных стеклообразных полимеров этот параметр скорее всего ограничен в пределах 0.001–0.002 Å⁻³.

Несмотря на приближенный характер многих предположений, на которых основано зондирова-

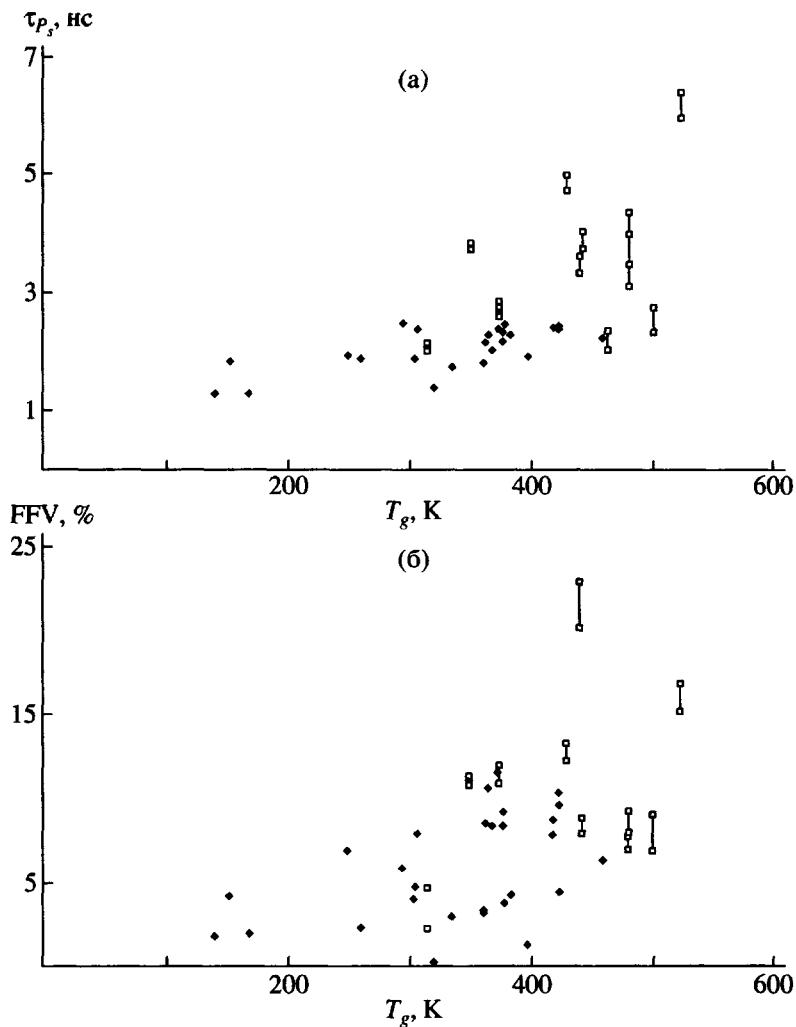


Рис. 7. Влияние температуры стеклования на позитрониевые времена жизни $\tau_{Ps}(T_g)$ (а) и долю свободного объема FFV (б) при температурах стеклования [72]: темные точки – прямое экспериментальное определение, светлые – результат экстраполяции τ_{Ps} по температуре.

ние свободного объема в полимерах методом аннигиляции позитронов, данный метод позволяет получить достаточно стройную и непротиворечивую картину для описания такого сложного объекта как свободный объем в полимерах. Рассмотрим вкратце лишь некоторые из полученных результатов.

Влияние температуры. Многочисленные работы [68–71] показали, что время жизни τ_3 и соответствующие радиусы и объемы микрополостей резко зависят от температуры. Температурные зависимости обнаруживают изломы вблизи температуры стеклования полимера, а иногда и β -переходов. Как и для обычных дилатометрических кривых, углы наклона зависимости $d\tau_3/dT$ в высокоэластической области больше, чем для стеклообразной области. Значения указанных углов на-

клона на ~1 порядок больше, чем обычные величины коэффициентов объемного расширения α_g , и обусловлено это тем, что величина α_g включает как объемный коэффициент расширения микрополостей α_h , связанный с α_{τ_3} , так и слабо зависящий от температуры коэффициент расширения более плотных участков полимерной матрицы. Анализ температурных зависимостей τ_3 позволил определить по аннигиляционным данным долю свободного объема в ряде стеклообразных полимеров (ПК, ПС, ПММА), которая при T_g имеет разумные значения 4–9% [70, 71].

Представляет интерес вопрос, как меняется доля свободного объема при T_g в различных полимерах, температура стеклования которых варьируется в широких пределах [72]? Попытка ответить на него,

анализируя коэффициенты диффузии $D(T_g)$ и $P(T_g)$ газов в полимерах с различными температурами стеклования (т.е. значения этих параметров при соответствующих T_g), натолкнулась на определенные трудности, поскольку коэффициенты диффузии и проницаемости зависят не только от свободного объема, но и от абсолютной температуры, при которой протекает процесс массопереноса. Более четкий результат был получен при анализе многочисленных значений $\tau_3(T_g)$ и соответствующих значений FFV, найденных по формуле (11). Как видно из рис. 7, с повышением температуры стеклования время τ_3 , а значит, и средний размер микропористости, и доля свободного объема в полимере, возрастают. Количественная оценка этого эффекта требует осторожности с учетом отмеченного выше приближенного характера формулы (11).

Влияние механических деформаций. Известно, что при всестороннем сжатии стеклообразных полимеров (полиэпоксиды) происходит ожидаемое уменьшение размеров и некоторое понижение концентрации N элементов свободного объема (ЭСО). В то же время при одноосной пластической деформации сжатия возможно как увеличение N (ЖК-сополиэфир Vectra, табл. 6), так и уменьшение этой величины (поликарбонат) [73, 86]. В ряде случаев в результате деформации наблюдается бимодальный характер распределения по размерам ЭСО.

Связь аннигиляционных параметров с химической структурой полимеров. Имеются многочисленные и разнообразные подтверждения существования подобной связи. Здесь мы вынуждены ограничиться единственным примером для структурно родственных поликарбонатов [74]. Данные табл. 7 отчетливо показывают, что и введение алкильных заместителей и изменение структуры мостиковой группы аналогичным образом достаточно резко влияют на коэффициенты проницаемости и диффузии, а с другой стороны, – на время жизни τ_3 и свободный объем.

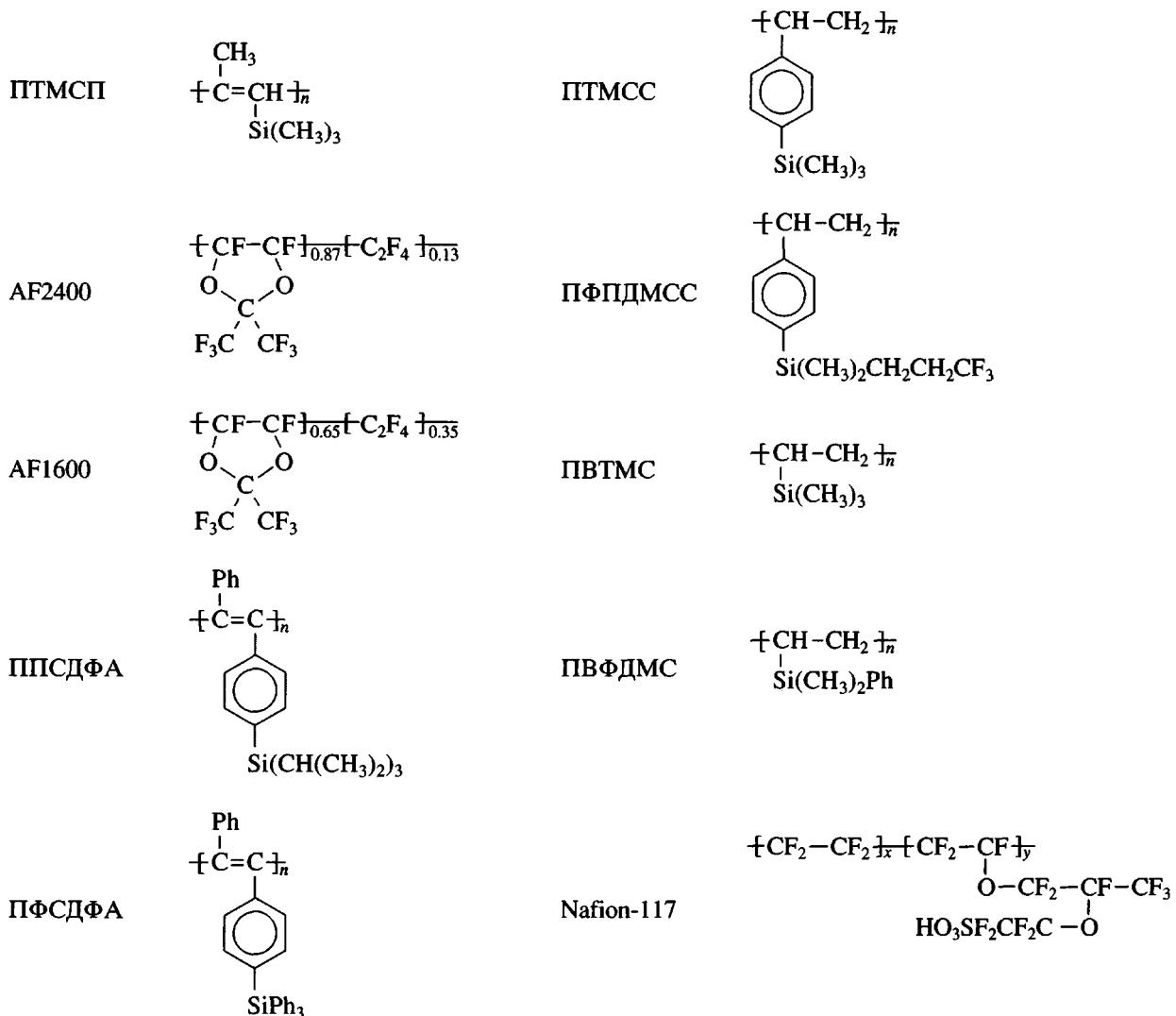
Нами было показано, что для ПТМСП – стеклообразного полимера, отличающегося рекордно высокими значениями коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости, а также долей свободного объема, оцениваемой методом Бонди, позитрониевые времена жизни τ_3 оказываются существенно большими, чем для обычных стеклообразных (и высокоэластических) полимеров [56]. Первоначально этот результат был зафиксирован при дискретном анализе времен жизни, в дальнейшем он был продемонстрирован и с использованием программы CONTIN [75]. Эти

Таблица 6. Влияние отжига и остаточной деформации ϵ одноосного сжатия сополиэфира Vectra на позитрониевые аннигиляционные параметры τ_3 (нс) и I_3 , %, а также концентрацию N и размер R элементов свободного объема [73]

Образец	Аннигиляционные характеристики		
	τ_3/I_3	$N \times 10^{-19}$, см^{-3}	$R, \text{\AA}$
Исходный (Vectra-950)	1.38/8.4	1.7	2.2
Деформация исходного образца, $\epsilon = 40\%$	1.36/10.8	2.3	2.2
Отжиг (275°C, 11 ч)	1.39/6.5	1.2	2.2
Деформация отожженного образца, $\epsilon = 40\%$	1.39/9.7	2.0	2.2

результаты были подтверждены и другими авторами [76]. До сих пор столь продолжительные времена жизни позитронов фиксировались только у пористых сорбентов, таких как цеолиты и силикагели, что наводит на мысль о некотором возможном сходстве микроструктуры ПТМСП и таких сорбентов. Полученные результаты также продемонстрировали, что могут существовать полимеры, для которых спектр позитрониевых времен жизни не унимодальный, а бимодальный. Другими словами, это означает, что в данных материалах реализуется бимодальное распределение по размерам элементов свободного объема. В дальнейшем подобное поведение было отмечено и для других полимеров с необычно высокой газопроницаемостью, в частности для аморфных тефлонов AF фирмы "DuPont" [77, 78].

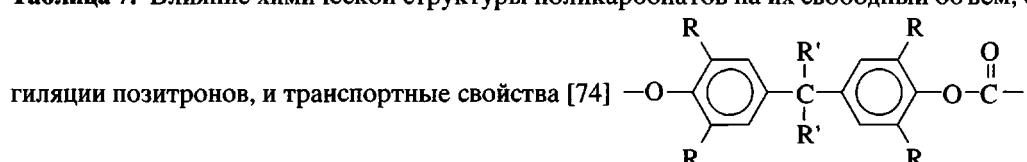
Представляло интерес выяснить, насколько общим для стеклообразных полимеров может считаться подобное поведение: является ли оно особенностью только высокопроницаемых материалов, или в той или иной степени может быть присуще и обычным стеклообразным полимерам. С этой целью методом аннигиляции позитронов с использованием дискретного и непрерывного анализа данных была изучена большая группа стеклообразных полимеров различного строения, газопроницаемость которых варьировалась в широких пределах ($P_{O_2} = 1-10000$ Баррер). Ниже представлены структурные формулы изученных стеклообразных полимеров, а в табл. 8 – некоторые их свойства.



Видно, что исследованные полимеры принадлежат к различным химическим классам – полиацетиленам, аморфным перфторированным полимерам, виниловым полимерам и производным

полистирола, содержащим кремний и фтор в боковых группах. Среди них представлены полимеры со сверхвысокой газопроницаемостью (ПТМСП, AF2400) и полимеры, которые по доле свободно-

Таблица 7. Влияние химической структуры поликарбонатов на их свободный объем, оцененный методом аннигиляции позитронов, и транспортные свойства [74]



R	R'	$D_{O_2} \times 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$	$P_{O_2}, \text{ Баррер}$	$\tau_3, \text{ нс}$	$V_f, \text{ \AA}^3$	FFV, %
H	CH ₃	5.6	1.5	2.1	106	6.2
H	CF ₃	8.1	5.6	2.4	137	7.6
CH ₃	CH ₃	10.6	6.9	2.6	162	8.0
CH ₃	CF ₃	31.0	32.0	3.1	211	11.0

Таблица 8. Физические свойства и аннигиляционные параметры стеклообразных полимеров*

Полимер*	ρ , г/см ³	FFV	T_g , °C	P_{O_2} , Баррер	τ_3	τ_4	I_3 , %	I_4 , %
					нс			
ПТМСП	0.75	0.34	>280	7700	2.68 ± 0.45	10.9 ± 0.22	4.37 ± 0.48	33.8 ± 0.63
AF2400	1.74	0.32	240	1140	1.82 ± 0.33	8.04 ± 0.13	2.60 ± 0.30	13.74 ± 0.25
AF1600	1.8	0.28	160	170	1.06 (f)	5.29 ± 0.05	2.44 ± 0.89	14.59 ± 0.16
ППСДФА	1.04	0.12	>270	227	3.30 ± 0.07	9.38 ± 0.10	16.45 ± 0.40	28.16 ± 0.46
ПФСДФА	1.21	0.15	>430	12	2.07 ± 0.07	3.27 ± 0.09	24.07 ± 2.06	14.94 ± 2.29
ПТМСС	0.965	0.191	135	56	1.85 ± 0.20	3.16 ± 0.04	8.11 ± 1.73	31.31 ± 2.01
ПФПДМСС	1.127	0.186	62	38	1.73 ± 0.11	3.11 ± 0.03	8.44 ± 0.83	26.26 ± 1.03
ПВТМС	0.86	0.195	150	44	2.41 ± 0.13	4.20 ± 0.07	15.44 ± 1.77	27.69 ± 1.96
ПВФДМС	1.043	0.134	120	2.5	1.78 ± 0.16	2.69 ± 0.08	14.83 ± 3.79	21.50 ± 4.10
Nafion-117	2.02	-	120	1.1	3.15 ± 0.04	-	7.08 ± 0.13	-

* ППСДФА – поли(триизопропилсилил-дифенилацетилен), ПФСДФА – поли(трифенилсилил-дифенилацетилен), ПТМСС – поли(триметилсилилстирол), ПФПДМСС – полиг(трифторметилдиметилсилилстирол), ПВФДМС – полиг(винилфенилдиметил силан).

го объема и проницаемости можно считать обычными стеклообразными полимерами (ПФСДФА, ПВФДМС). Позитрониевые компоненты спектра времен жизни также приведены в табл. 8. Эти результаты были получены при измерении времен жизни позитронов в образцах полимеров, помещенных в атмосферу азота, с тем, чтобы устранить искажающее влияние на времена жизни сорбированного кислорода, что, как было показано ранее [76], может влиять на результаты. Таблица показывает, что при дискретной обработке спектров с помощью программы PATFIT бимодальное распределение позитрониевых времен жизни характерно не только для сверхпроницаемых материалов, таких как ПТМСП и AF2400, но и для большинства стеклообразных полимеров, имеющих долю свободного объема по Бонди в пределах 10–20% и коэффициенты проницаемости порядка 10–100 Баррер. Это означает, что свободный объем в них имеет бимодальное распределение по размерам. Единственным из рассмотренных полимеров, для которого следовало отдать предпочтение унимодальному распределению по размерам элемента свободного объема, оказался низкопроницаемый перфторированный ионообменный материал Nafion-117.

Эти результаты были полностью подтверждены при исследовании рассмотренных полимеров с

непрерывным анализом спектра времен жизни. На рис. 8 показана эволюция спектров времен жизни для некоторых из изученных полимеров, расположенных в порядке увеличения газопроницаемости и свободного объема. Для наиболее проницаемых из рассмотренных полимеров (ПТМСП и ППСДФА) видны два отчетливых α -позитрониевых пика, отвечающих временам τ_3 и τ_4 . По мере того, как газопроницаемость и свободный объем становятся меньше, пики приближаются друг к другу: уже для ПВТМС, который, как можно считать, находится на границе между высокопроницаемыми и обычными стеклообразными полимерами, оба пика почти совпали, что проявляется в виде “плеча” на уширенном пике. При дальнейшем понижении свободного объема, что иллюстрирует пример ПФПДМСС, наблюдается единственный широкий асимметричный пик. Это означает, что разложение по CONTIN уже не позволяет разрешить обоих компонентов спектра времен жизни, что, однако, чувствует разложение по PATFIT (табл. 8). Следует отметить, что для полимера с еще меньшей газопроницаемостью (ПММА) был получен полностью симметричный пик гауссовой формы при обработке с помощью программы CONTIN [79].

Таким образом, удается наблюдать непрерывный переход от бимодального к унимодальному

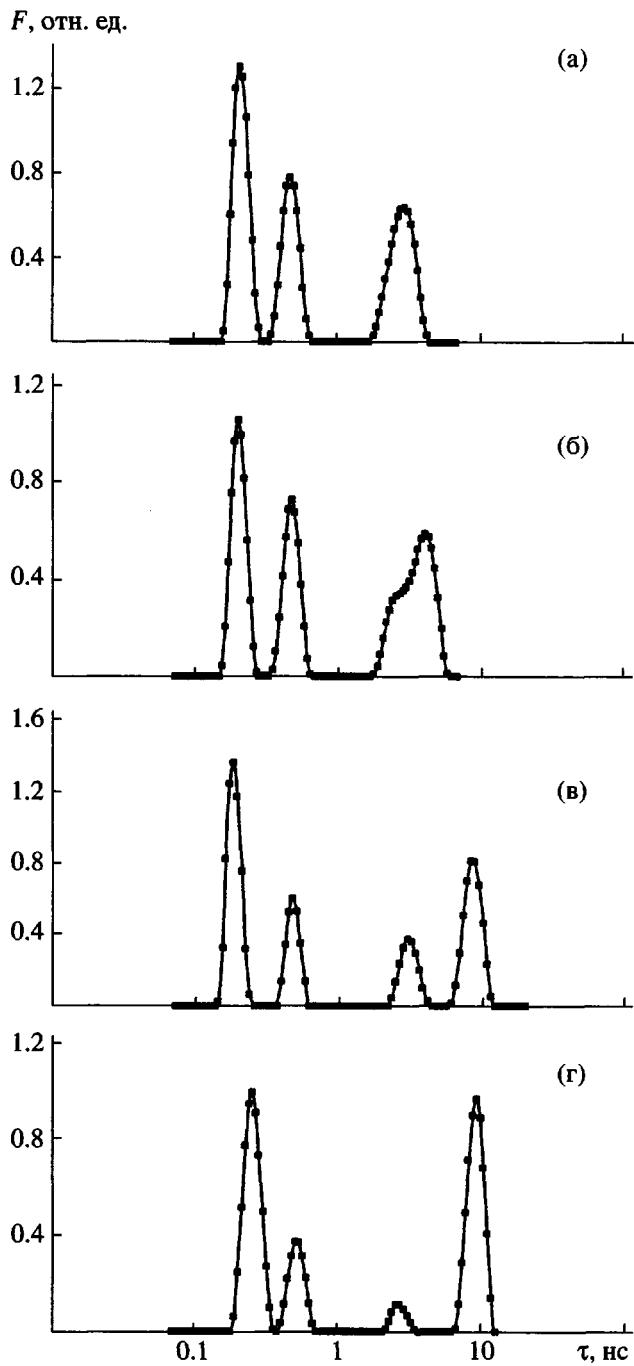


Рис. 8. Эволюция спектров времен жизни позитронов, полученных с помощью программы CONTIN: а – ПФПДМСС, б – ПВТМС, в – ППСДФА, г – ПТМСП. F – плотность вероятности распада со скоростью $\lambda = \tau^{-1}$.

распределению позитрониевых времен жизни и, следовательно, к распределению по размерам элементов свободного объема. Значит, можно предположить, что бимодальное распределение по размерам микрополостей следует скорее рас-

матривать как типичную особенность стеклообразных полимеров, правда отчетливо проявляющуюся по достижении определенного уровня свободного объема и газопроницаемости. Нам представляется, что это обстоятельство должно привлечь внимание специалистов по компьютерному анализу структуры аморфных полимеров и молекулярной динамике. Некоторые предварительные данные, не противоречащие этим наблюдениям, уже имеются. Так, в работе Hofmann и др. [80] при компьютерном моделировании двух стеклообразных полимеров (полиимида и полiamидоимида) было показано, что в распределениях по размерам микрополостей для большинства “синтезированных” компьютером кубических фрагментов структуры наблюдаются разрывы в распределениях микрополостей по размерам, что должно рассматриваться как бимодальное распределение.

С использованием формулы (10) и данных табл. 8 были вычислены радиусы больших (R_4) и меньших (R_3) сферических микрополостей и соответствующие объемы V_{f4} и V_{f3} . Из табл. 9 видно, что для изученных стеклообразных полимеров значения V_{f3} меняются незначительно, тогда как величины V_{f4} возрастают на порядок для наиболее проницаемых полимеров. Попытка, воспользовавшись формулой (11), подсчитать долю свободного объема показывает, что предположение об универсальности подгоночного параметра A нуждается в корректировке. Если для большинства полимеров величина FFV лежит в разумных пределах 3–15%, то, например, для ПТМСП она должна составить 80%, а для ППСДФА – 62%, значения явно неправдоподобные. Это показывает, что величины интенсивности I_3 и I_4 далеко не всегда можно рассматривать как хорошую меру концентрации элементов свободного объема, что делает актуальной разработку уточненных моделей для оценки данных концентраций, а через них – доли свободного объема по позитронным данным.

Одна из таких моделей была предложена [81] для систем с трехкомпонентными спектрами времен жизни, а затем распространена на полимеры, аннигиляция позитронов в которых описывается четырехкомпонентными спектрами или бимодальным распределением по размерам элементов свободного объема [82]. Модель основана на представлении, что сначала образуется нелокализованный (свободный) α -позитроний, в ходе последующей диффузии которого он захватывается элементами свободного объема. Коэффициент диффузии α -Ps был определен из независимых экспериментов. Оказалось, что в зависимости от масштаба

Таблица 9. Радиусы и объемы микрополостей по данным метода аннигиляции позитронов, концентрации меньших ($N_3 \times 10^{-19} \text{ см}^{-3}$) и больших ($N_4 \times 10^{-19} \text{ см}^{-3}$) элементов свободного объема

Полимер	$R_3, \text{\AA}$	$R_4, \text{\AA}$	$V_{f3}, \text{\AA}^3$	$V_{f4}, \text{\AA}^3$	N_3	N_4	$N_3/(N_3 + N_4)$	N_3	N_4	$N_3/(N_3 + N_4)$
					гомогенная модель			гетерогенная модель		
ПТМСП	3.41 ± 0.35	6.81 ± 0.06	166 ± 50	1323 ± 35	1.4	6.1	0.19	11.5	6.9	0.63
AF2400	2.68 ± 0.35	5.95 ± 0.04	81 ± 32	882 ± 18	1.5	4.0	0.28	8.8	4.8	0.65
AF1600	—	4.89 ± 0.03	—	490 ± 9	1.6	3.9	0.29	9.4	4.7	0.67
ППСДФА	3.83 ± 0.05	6.38 ± 0.03	235 ± 10	1088 ± 15	4.7	4.9	0.49	12.3	8.0	0.61
ПФСДФА	2.87 ± 0.07	3.78 ± 0.06	99 ± 7	226 ± 10	7.8	3.5	0.69	12.0	10.0	0.55
ПТМСС	2.71 ± 0.20	3.74 ± 0.02	83 ± 21	219 ± 4	4.2	11.6	0.26	18.0	14.7	0.55
ПФПДМСС	2.59 ± 0.11	3.71 ± 0.02	73 ± 9	214 ± 3	4.3	9.4	0.32	16.6	12.6	0.57
ПВТМС	3.21 ± 0.10	4.35 ± 0.04	138 ± 13	345 ± 10	6.7	8.7	0.43	17.7	14.0	0.56
ПВФДМС	2.64 ± 0.18	3.42 ± 0.06	77 ± 16	168 ± 9	6.3	7.3	0.46	15.0	12.7	0.54
Nafion-117	3.74 ± 0.03	—	219 ± 5	—	—	—	—	—	—	—

пространственной неоднородности расположения элементов свободного объема матрицу полимера можно трактовать как “гомогенную” либо как “гетерогенную”. Соответственно были получены разные значения для концентраций меньших или больших микрополостей N_3 и N_4 .

В табл. 9 эти величины представлены для двух предельных случаев в изученных полимерах. Следует отметить, что в зависимости от выбора модели значения N_3 и N_4 заметно различаются. В случае гомогенной модели для высокопроницаемых полимеров наблюдается явное преобладание более крупных микрополостей, а доля $N_3/(N_3 + N_4)$ монотонно возрастает при понижении газопроницаемости. Обращает на себя внимание и требует теоретического осмыслиния постоянство этого отношения в случае гетерогенной модели. С другой стороны, вне зависимости от выбора модели значения N_3 и N_4 изменяются в рядах полимеров гораздо слабее, чем времена жизни и размеры микрополостей. Общая концентрация элементов свободного объема $N = N_3 + N_4$ в зависимости от структуры полимера лежит в достаточно узких пределах — $(0.5\text{--}3.3) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что близкие концентрации элементов свободного объема были получены на основе совершенно другого подхода для анализа аннигиляционных данных в аморфных фазах ПЭ ($7.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и ПТФЭ ($3.6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) [71].

Пользуясь найденными концентрациями и объемами микрополостей (табл. 9), можно подсчитать долю свободного объема. Результаты расчетов представлены в табл. 10. Видно, что найденные величины лежат в разумных пределах 2–11% и, как можно показать [83], коррелируют

Таблица 10. Объемы больших и меньших микрополостей в стеклообразных полимерах

Полимер	$V_{f3}^* \times 10^3$	$V_{f4}^* \times 10^3$	$V_{f3}^{**} \times 10^3$	$V_{f4}^{**} \times 10^3$
ПТМСП	2.5	80.6	22.5	91.0
AF2400	1.3	34.2	7.3	43.3
AF1600	0.3	19.3	0.74	24.4
ППСДФА	10.5	54.0	28.4	88.1
ПФСДФА	7.7	8.0	11.9	22.4
ПТМСС	3.4	25.6	14.9	32.2
ПФПДМСС	2.8	17.8	10.9	26.7
ПВТМС	8.4	25.6	22.2	48.3
ПВФДМС	4.9	12.3	11.6	21.3

* Параметры, полученные для гомогенной и ** гетерогенной моделей.

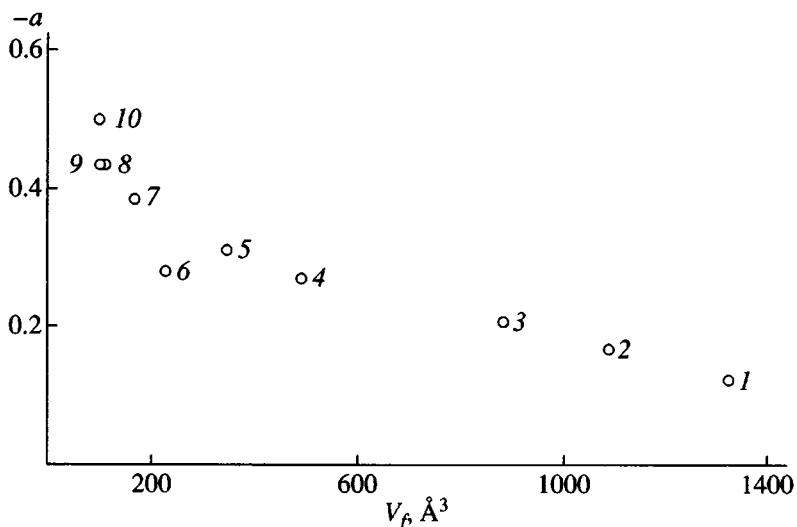


Рис. 9. Корреляция угла наклона ($-a$) зависимости $\lg D = ad^2 + b$ и размера элемента свободного объема по данным метода аннигиляции позитронов: 1 – ПТМСП, 2 – ППСДФА, 3 – AF2400, 4 – AF1600, 5 – ПВТМС, 6 – ПФСДФА, 7 – ПФПДМСС, 8 – полистирол, 9 – поликарбонат, 10 – полисульфон.

с коэффициентами проницаемости и диффузии газов в рассмотренном ряду полимеров.

Связь селективности диффузии и свободного объема. В заключение отметим еще один интересный результат, касающийся применения метода аннигиляции позитронов к проблемам мембранных газоразделения. Важнейшей характеристикой мембранных материалов является фактор разделения или селективность газопроницаемости

$$\alpha_{12} = P_1/P_2, \quad (12)$$

где P_1 и P_2 – коэффициенты проницаемости газов 1 и 2. Так как коэффициент проницаемости может быть представлен как произведение коэффициентов диффузии D и растворимости S

$$P = DS, \quad (13)$$

в факторе разделения α_{12} можно выделить составляющие селективности диффузии α^D и растворимости α^S , причем первая величина преимущественно определяет селективность проницаемости стеклообразных полимеров.

Селективность диффузии α^D может быть оценена по углу наклона a зависимости

$$\lg D = ad^2 + b, \quad (14)$$

где d – газокинетический диаметр дифундирующих молекул. Было показано [83], что селективность диффузии a коррелирует с объемом микропористости в различных полимерах (рис. 9): чем больше размер микропористости, тем ниже селективность диффузии. Так, селективность диффу-

зии газов в таких полимерах, как ПТМСП или AF2400, гораздо ниже чем в таких стеклообразных полимерах, как ПК или ПММА. Теоретическая интерпретация этого интересного наблюдения еще впереди. Практическое же значение этого результата состоит в том, что метод аннигиляции позитронов можно с удобством использовать для экспрессной оценки селективности диффузии, поскольку обычное определение этой величины требует достаточно трудоемких измерений скорости диффузии разных газов в пленках различной толщины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как известно [84], структуру полимера можно трактовать как набор усложняющихся подсистем, обладающих ограниченной автономностью и оказывающих влияние “снизу вверх”. В основе этого набора лежит химическая структура макромолекулы. Важнейшая задача науки о полимерах, как было сформулировано еще в 60-е годы [85], состоит в установлении принципов влияния этой базовой структуры на весь комплекс свойств полимерного материала. В обзоре сделана попытка показать, что сегодня существует достаточно цельная картина, как это влияние осуществляется применительно к мембранным свойствам полимера. Благодаря этому стало возможным предложить методы ускоренного поиска мембранных материалов следующих поколений и сформулировать ограничения (области применения, достижимые параметры) полимерных мембранных материалов, тем самым концентрируя внимание

на других типах материалов мембран (керамических, металлических) в случае задач, которые принципиально не могут быть решены с помощью полимерных мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stern S.A. // J. Membr. Sci. 1994. V. 94. № 1. P. 1.
2. Koros W.J., Fleming G.K. // J. Membr. Sci. 1993. V. 82. № 1. P.1.
3. Polymeric Gas Separating Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994.
4. Van Amerongen G.J. // Rubber Chem. Technol. 1964. V. 37. № 5. P.1065.
5. Michaels A.S., Bixler H.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 393.
6. Teplyakov V., Meares P. // Gas Sep. Purif. 1990. V. 4. № 2. P. 66.
7. Lee W.M. // Polym. Eng. Sci. 1980. V. 20. № 1. P. 65.
8. Maeda Y., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 5. P. 1005.
9. Park J.Y., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. № 1. P. 23.
10. Ямпольский Ю.П., Шишацкий С.М. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 653.
11. Jia L., Xu J. // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 417.
12. Van-Krevelen D.W. Properties of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1990.
13. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
14. Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Nonomiya K., Sakakibara T., Tamari T. // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 2. P. 169.
15. Platé N.A., Durgaryan S.G., Khotimskii V.S., Teplyakov V.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1990. V. 52. № 3. P. 289.
16. Kawakami Y., Sugisaka T., Yamashita Y. // Polym. J. 1988. V. 20. № 8. P. 685.
17. Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaliuzhnyi N.E., Pritula N.A., Golberg A.I., Yatsenko M.S., Platé N.A. // Makromol. Chem. 1991. B.192. № 1. S. 1.
18. Perego G., Roggero A., Sisto R., Valentini C. // J. Membr. Sci. 1991. V. 55. № 3. P. 325.
19. Masuda T., Higashimura T. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 81. P. 121.
20. Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T. // Polymer. 1988. V. 29. № 11. P. 2041.
21. Pixton M.R., Paul D.R. // Polymeric Gas Separating Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 83.
22. Tanaka K., Okano M., Toshino M., Kita H., Okamoto K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. P. 907.
23. Benson S.W. Thermochemical Kinetics. New York: Wiley, 1968.
24. Аскадский А.А., Мамвеев Ю.И. Химическая структура и физические свойства полимеров, М.: Химия, 1983.
25. Salame M., Steingiser S. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1977. V. 8. P.155.
26. Salame M. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 22. P. 1543.
27. Bicerano J. Prediction of Polymer Properties. New York: Marcel Dekker, 1993.
28. Surgi M.R., Polak A.J., Sundhal R.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. № 8. P. 2761.
29. Wessling M. Ph. D. Thesis, Twente Univ., 1993.
30. Robeson L.M., Smith C.D., Langsam M. // J. Membr. Sci. 1997. V. 132. № 1. P. 33.
31. Alentiev A.Yu., Loza K.A., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2000. V. 167. № 1. P. 91.
32. Yampolskii Yu.P., Shishatskii S.M., Alentiev A.Yu., Loza K.A. // J. Membr. Sci. 1998. V. 148. № 1. P. 59.
33. Yampolskii Yu.P., Shishatskii S.M., Alentiev A.Yu., Loza K.A. // J. Membr. Sci. 1998. V.149. № 2. P. 203.
34. Langsam M., Burgoyne W.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 4. P. 909.
35. Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H., StClair A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P. 1887.
36. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 585.
37. Coleman M.R., Koros W.J. // J. Membr. Sci. 1990. V. 50. № 3. P. 285.
38. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 46. № 1. P. 43.
39. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
40. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М: Изд-во иностр. лит., 1963.
41. Sanchez I.C., Lacombe R.H. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1145.
42. Vrentas J.S., Duda J.L. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1986. V. 5. P. 36.
43. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. М.: Химия, 1987.
44. Theodorou D.N // Diffusion in Polymers / Ed. by Neogi P. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 67.

45. Ganesh K., Nagarajan R., Duda J.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. № 3. P. 746.
46. Greenfield M.L., Theodorou D.N. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 20. P. 5461.
47. Jordan S.S., Koros W.J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 7. P. 2228.
48. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses. New York: Wiley, 1968.
49. Волков В.В., Хотимский В.С., Гокжаев М.Б., Литвинова Л.Г., Фадеев А.Г., Келли С.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1556.
50. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // Polymer. 1992. V. 33. № 8. P. 1701.
51. Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y. // Polym. J. 1989. V. 21. № 2. P. 127.
52. Nojima S., Roe R.J., Rigby D., Han C.C. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 19. P. 4305.
53. Yu W.-C., Sung C.S.P., Robertson R.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 2. P. 355.
54. Victor J.G., Torkelson J.M. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2241.
55. Черняковский Ф.П. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 3. С. 563.
56. Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Chernyakovskii F.P., Kornilov A.I., Plate N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 1. P. 85.
57. Yampolskii Yu.P., Motyakin M.V., Wasserman A.M., Masuda T., Teraguchi M., Khotimskii V.S., Freeman B.D. // Polymer. 1999. V. 40. № 7. P. 1745.
58. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.
59. Brandt W., Spirn J. // Phys. Rev. 1966. V. 142. № 1. P. 231.
60. Tao S.J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5499.
61. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // Chem. Phys. 1981. V. 63. № 1. P. 51.
62. Kirkegaard P., Pederson N.J., Eldrup M. PATFIT-88: A Data Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers, Risoe-M-2740. 1988.
63. Provencher S.W. // Comput. Phys. Commun. 1982. V. 27. № 3. P. 229.
64. Gregory R.B. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 4665.
65. Волков В.В., Гольданский А.В., Дургарьян С.Г., Онищук В.А., Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 192.
66. Jean Y.C., Shi H., Dai G.F., Huang C.M., Liu J. // Proc. 10 Int. Conf. Positron Annihil. Beijin, China: Mater. Sci. Forum., 1993. P. 691.
67. Wang Y.Y., Nakanishi H., Jean Y.C., Sandreczki T.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 9. P. 1431.
68. Kobayashi Y., Zheng W., Meyer E.F., McGervey J.D., Jamieson A.M., Simha R. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2303.
69. Liu J., Deng Q., Jean Y.C. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7149.
70. Hristov H., Bolan B., Yee A.F., Xie L., Gidley D.W. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 26. P. 8507.
71. Dlubek G., Saarinen K., Fretwell H.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 9. P. 1513.
72. Yampolskii Yu., Kamiya Y., Alentiev A. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. № 11. P. 1691.
73. Шантарович В.П., Густов В.В., Олейник Э.Ф., Кевдина И.Б., Саламатина О.Б., Азаматова З.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1985.
74. Jean Y.C., Juan J.-P., Liu J., Deng Q., Yang H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 17. P. 2365.
75. Shantarovich V.P., Azamatova Z.K., Novikov Yu.A., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3963.
76. Consolati G., Genco I., Pegoraro M., Zanderighi L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 2. P. 357.
77. Davies W.J., Pethrick R.A. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. № 11. P. 1289.
78. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Plate N.A. // J. Membr. Sci. 1997. V. 126. № 1. P. 123.
79. Shantarovich V.P., Novikov Yu.A., Suptel Z.K., Oleinik E.F., Boyce M.C. Acta Physica Polonica. A. 1999. V. 95. № 4. P. 659.
80. Nagel C., Schmidke E., Gunther-Schaede K., Hofmann D., Fritzsche D., Strunkus T., Faupel F. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 6. P. 2242.
81. Shantarovich V.P. // Radioanal. Nucl. Chem. 1996. V. 210. № 2. P. 357.
82. Shantarovich V.P., Goldanskii V.I. // Hyperfine Interactions. 1998. V. 116. № 1. P. 67.
83. Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 20. P. 7453.
84. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 550.
85. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.
86. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Rakula T., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.

Chemical Structure and Free Volume of Polymers in Prediction of Their Membrane Properties

Yu. P. Yampol'skii* and V. P. Shantarovich**

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

***Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—Current approaches to the prediction of transport parameters in polymers (gas permeability and diffusion coefficients and permeability and diffusion activation energies) based on the methods assuming the additivity of group contributions are considered. The methods discussed allow the membrane properties of glassy polymers to be evaluated with sufficient accuracy on the basis of their structure. The structure is shown to determine the chain packing pattern and the free volume of a polymer and, thus, to affect its transport properties. Techniques for determining a polymer free volume—primarily, positron annihilation lifetime spectroscopy as the most informative method—are briefly discussed. The positron lifetime studies on a large group of glassy polymers revealed the bimodal character of free-volume hole size distribution, especially for polymers with a large free volume.