

УДК 541.64.532.72

ВЛИЯНИЕ ЗАНЯТОГО И ДОСТУПНОГО ОБЪЕМА НА ТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2007 г. И. А. Ронова*, А. Р. Хохлов*, Б. В. Щукин**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмейнова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

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

Поступила в редакцию 11.07.2006 г.
Принята в печать 28.11.2006 г.

Вычислены значения занятого и доступного объема для 32 полиимидов различного строения. Полученные величины сопоставлены с экспериментальными значениями транспортных параметров для систем один полимер–разные газы и один газ–разные полимеры. Полученные коэффициенты корреляции составляют 90–98%. Зависимости транспортных параметров от сегмента Куна имеют экстремальный характер. Наилучшими транспортными характеристиками обладают полимеры с величинами сегмента Куна 60–80 Å.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что для изомерных ПИ при близкой энергии межцепных взаимодействий уменьшение жесткости цепи всегда приводит к снижению свободного объема и газопроницаемости. Для ПИ с родственной структурой одновременное (и зачастую разнонаправленное) влияние жесткости цепи и энергии межцепных взаимодействий неоднозначно оказывается на газопроницаемости [1].

В настоящей работе исследуется, каким образом свободный объем зависит от химического строения звена полимера и природы молекулы газа и как он влияет на транспортные параметры полимера. Свободный объем и его характеристики (средние размеры и распределение по размежеам микрополостей и их топология) определяют многие свойства стеклообразных полимеров, в том числе и транспортные параметры мембранных материалов (коэффициенты диффузии и проницаемости газов). В классических работах [2–4] свободный объем в стеклообразных полимерах рассматривается как некий параметр, вли-

яющий на коэффициенты диффузии, вязкость и ряд других полимерных свойств. Эмпирические методы оценки свободного объема в полимерах основаны на экспериментальной плотности и ван-дер-ваальсовом объеме, вычисленном из табулированных групповых вкладов [5]. Однако такое грубое приближение часто приводит к плохим корреляциям с транспортными параметрами для различных полимеров [6]. В этом приближении свободный объем остается универсальной постоянной для данного полимера, т.е. не учитывается, что в процессе транспорта различных газов свободный объем чувствителен к форме и размеру диффундирующей молекулы. Ранее проводили исследования по определению методом наименьших квадратов эффективных диаметров газов из линейной зависимости логарифма коэффициентов диффузии от квадрата такого диаметра [7, 8]. Однако авторы не приводили объяснение физическому значению этих радиусов. Если же определять свободный объем не как универсальное свойство данного полимера, а как характеристику системы газ–полимер [9] и рассматривать такое понятие как объем, доступный для системы газ–полимер [10], то возникает возможность достаточно простыми методами оценить этот доступный объем.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 01-0172).

E-mail: ron@ineos.ac.ru (Ронова Инга Александровна).

В последние годы активно развиваются методы молекулярной динамики при изучении молекулярной структуры аморфных полимеров, в том числе и мембранных материалов, которые интенсивно используются для описания сорбции и диффузии газов в полимерах [11, 12]. Но применение указанных методов к полимерам сложной химической структуры требует мощных компьютеров и большого машинного времени. Поэтому желательно развитие более простых методов оценки занятого, доступного и свободных объемов, которые в то же время были бы основаны на реальной геометрии и конформации полимерных цепей.

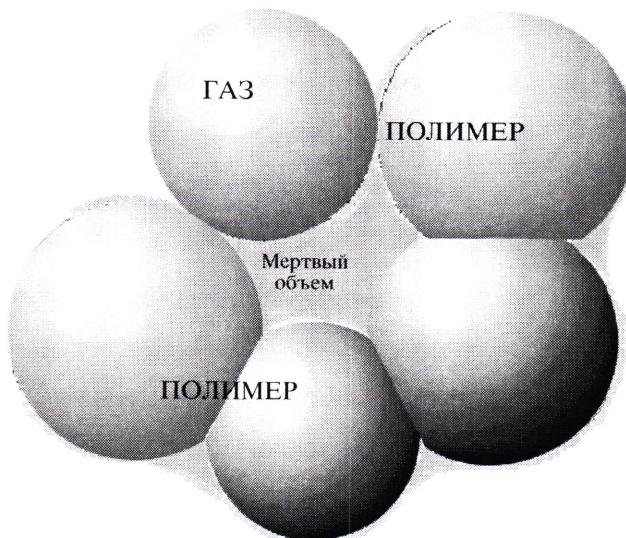
МЕТОД РАСЧЕТА

Ранее в работе [13] был предложен новый достаточно простой метод обкатки для вычисления ван-дер-ваальсова, занятого и доступного объемов. В настоящей работе данный метод использован при вычислении ван-дер-ваальсовых занятых и доступных объемов ряда полиимидов как потенциальных материалов для газоразделительных мембранных. Успешное применение метода невозможно без аккуратной оценки геометрии мономерного звена полимера. Уточнение геометрии повторяющегося мономерного звена было проведено квантово-химическим методом AM1

[14]. Полученные координаты атомов использованы для дальнейших вычислений занятого объема методом обкатки [15].

Мономерное звено полимера рассматривалось как система перекрывающихся жестких сфер с координатами центров, соответствующими координатам атомов и радиусами, равными ван-дер-ваальсовым радиусам соответствующих атомов. Ван-дер-ваальсов объем мономерного звена равен объему тела, образованного этими перекрывающимися сферами. В методе обкатки расчет ван-дер-ваальсова объема мономерного звена проведен методом Монте-Карло, и учтены любые изменения геометрии звена, которые возникают при изменении состава входящих в него групп. Отметим, что это не принимается во внимание в аддитивном методе групповых вкладов [5], что не может не сказываться на качестве и достоверности предсказаний.

Занятый объем мономерного звена, “чувствуемый” определенным газом, определяется как сумма ван-дер-ваальсового объема и некоторого объема вблизи мономерного звена, не доступного для молекулы газа по геометрическим соображениям. Будем в дальнейшем называть этот недоступный объем “мертвым объемом”.

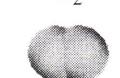


При подобном определении занятый объем можно интерпретировать как специфическое свойство системы газ–полимер. В работе рассмотрен ряд полиимидов, данные о диффузии и проницаемости для которых взяты из литерату-

ры. Метод вычисления занятых объемов подробно описан в работе [13].

Молекулы одноатомных газов рассматривались как сферы с радиусом, соответствующим

Таблица 1. Максимальные и минимальные радиусы сфер и ван-дер-ваальсовы объемы молекул газа

Молекула газа*	r_{ij} , Å	R_{\max} , Å	R_{\min} , Å	$\Delta(D_{\max} - D_{\min})$, Å	V_W , Å ³
 CO ₂	C–O 1.16	2.52	1.8	1.44	30.87
 CH ₄	C–H 1.093	2.25	2.25	0	29.64
 CO	C–O 1.128	2.14	1.8	0.68	27.94
 N ₂	N–N 1.095	2.07	1.57	1.00	25.4
 O ₂	O–O 1.208	1.96	1.36	1.20	17.07
 H ₂	H–H 0.741	1.54	1.17	0.74	9.77

* $R_{WC} = 1.80$, $R_{WO} = 1.36$, $R_{WN} = 1.57$, $R_{WH} = 1.17$ Å.

ван-дер-ваальсову радиусу атома, из которого состоит данный газ. Для остальных газов (табл. 1) молекула газа представляла собой две или более перекрывающиеся сферы с радиусами, равными ван-дер-ваальсовым радиусам входящих в молекулу газа атомов, а расстояние между центрами этих атомов в молекулах газов известно достаточно точно из работ по газовой электронографии.

При вычислении мертвого и занятого объемов ван-дер-ваальсова поверхность мономерного звена обкатывалась сферой с радиусом, соответствующим молекуле газа. Однако из простых многоатомных газов (табл. 1) только метан можно аппроксимировать сферой, остальные (двухатомные и трехатомные молекулы) можно достаточно точно аппроксимировать эллипсоидом вращения. Поэтому сканирование поверхности мономерного звена в таких случаях проводили двумя сферами с радиусами, соответствующими большой ($2R_{\max}$) и малой оси ($2R_{\min}$)

эллипсоида вращения. Размер и форма мертвого объема определяются только теми сферами, которые касаются поверхности мономерного звена. Для точного определения мертвого объема число сфер обкатки должно быть достаточно велико. Так, на один атом мономерного звена необходимо $\sim 10^6$ виртуальных сфер газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Занятый и доступный объемы

Мономерные звенья изученных полиимидов, их плотность ρ и вычисленные для них сегменты Куна A_{fr} [16, 17] даны в табл. 2. Ссылки, приведенные в этой таблице, относятся к работам, в которых были определены транспортные параметры и плотность.

При выборе полиимидов принимали во внимание следующие структурные соображения.

Полимеры 1–3 демонстрируют изменение диффузионных характеристик при замене фени-

Таблица 2. Мономерные звенья, сегмент Куна и плотность полиимидов

Полимер, №	Мономерное звено	l_0 , Å	A_{fr} , Å	ρ , г/см ³	Литература
1		15.98	83.92	1.395	[19]
2		16.71	22.67	1.414	[20]
3		17.13	35.48	1.406	[19]
4		24.7	100.0	1.590	[21]
5		24.7	130.3	1.489	[21]
6		21.29	56.03	1.366	[22]
7		21.16	37.00	1.32	[22]
8		21.48	32.57	1.407	[23]
9		21.40	20.28	1.422	[24]

Таблица 2. Продолжение

Полимер, №	Мономерное звено	l_0 , Å	A_{fr} , Å	ρ , г/см ³	Литература
10		21.16	40.70	1.424	[19]
11		21.40	51.60	1.300	[24]
12		20.70	141.00	1.421	[25]
13		22.00	36.34	1.477	[21]
14		17.75	29.42	1.471	[26]
15		17.75	29.42	1.333	[26]
16		22.52	31.36	1.432	[19]
17		22.42	24.35	1.438	[19]
18		22.05	18.28	1.435	[27]

Таблица 2. Продолжение

Полимер, №	Мономерное звено	l_0 , Å	A_{fr} , Å	ρ , г/см ³	Литература
19		22.18	18.77	1.361	[19]
20		22.40	29.05	1.466	[28]
21		22.18	17.99	1.493	[28]
22		22.40	24.64	1.433	[29]
23		22.40	29.78	1.363	[29]
24		22.67	31.12	1.311	[24]
25		22.67	26.53	1.365	[23]
26		22.48	28.96	1.311	[24]

Таблица 2. Окончание

Поли- мер, №	Мономерное звено	l_0 , Å	A_{fr} , Å	ρ , г/см ³	Литера- тура
27		21.67	33.91	1.423	[30]
28		21.73	35.74	1.421	[31]
29		22.40	31.47	1.21	[27]
30		22.40	29.66	1.29	[32]
31		27.43	28.23	1.414	[29]
32		27.70	23.77	1.418	[29]

ленового кольца в *para*-положении на *мета*-положение.

Полимеры 6–12 отличаются от полимеров 1–5 заменой пирромелитимидного диангидрида на бисфталевый диангидрид.

Полимеры 13–28 – это производные бисфталевого диангидрида, содержащие группу $C(CF_3)_2$ в качестве связующей, при этом в указанной группе полиимидов широко варьируется природа диаминной компоненты.

Полимеры 29 и 30 иллюстрируют влияние боковых заместителей в фениленовых кольцах.

Полимеры 31 и 32 содержат дополнительную группировку оксифенилена в основной цепи, что может приводить в повышению гибкости и подвижности элементов цепи.

Статистический сегмент Куна, согласно работам [16, 17], равен

$$A_{fr} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\langle R^2 \rangle}{nl_0} \right), \quad (1)$$

Таблица 3. Ван-дер-ваальсовы объемы полимеров, вычисленные предложенным методом (V_W) и методом групповых вкладов* (V_W^{Ask})

Полимер, №	$V_W, \text{ \AA}^3$	$V_W^{Ask}, \text{ \AA}^3$	$\frac{V_W}{V_W^{Ask}}$	Полимер, №	$V_W, \text{ \AA}^3$	$V_W^{Ask}, \text{ \AA}^3$	$\frac{V_W}{V_W^{Ask}}$
1	324.43	309.23	1.049	17	480.98	466.67	1.031
2	324.24	309.23	1.049	18	480.95	466.67	1.031
3	324.06	309.23	1.049	19	522.76	508.80	1.027
4	411.64	395.59	1.041	20	554.07	539.87	1.026
5	396.00	379.96	1.042	21	554.09	539.87	1.026
6	400.11	384.21	1.041	22	490.38	474.67	1.033
7	409.64	392.21	1.044	23	522.76	508.80	1.027
8	419.92	404.08	1.039	24	499.70	484.58	1.031
9	419.91	404.08	1.039	25	562.00	548.51	1.025
10	473.13	457.42	1.034	26	489.72	474.41	1.032
11	481.82	466.38	1.033	27	478.84	464.35	1.033
12	405.53	389.48	1.041	28	521.34	506.69	1.029
13	537.77	523.54	1.027	29	621.71	610.20	1.019
14	396.00	379.96	1.042	30	621.79	610.20	1.019
15	458.14	442.38	1.036	31	565.05	550.90	1.026
16	480.95	466.67	1.031	32	565.06	550.90	1.026

* По методу Аскадского.

где $\langle R^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, усредненное по всем возможным конформациям; величина $L = nl_0$ – контурная длина цепи, параметр, не зависящий от конформации цепи, и l_0 – контурная длина повторяющейся единицы. Все значения сегментов Куна вычислены методом Монте-Карло, при этом геометрия звена уточнялась квантово-химическим методом AM1 [14]. Из табл. 2 следует, что выбранные полимеры характеризуются широким диапазоном конформационной жесткости. Ранее в работе [18] было показано, что транспортные характеристики полимеров существенно зависят от их конформационной жесткости.

Величины транспортных параметров были измерены в работах [19–32] при разных температурах. Для устранения связанного с этим дополнительного “шума” коэффициенты диффузии D и проницаемости P были приведены к одной температуре 308 К, как описано в работе [33]. Для каждого полимера, представленного в табл. 2, проведено уточнение геометрии звена квантово-химическим методом AM1 и найдены координаты

центров атомов (каждый атом звена представлен как сфера с ван-дер-ваальсовым радиусом), и для полученного тела, образованного перекрывающимися сферами, вычислены ван-дер-ваальсов объем V_W и занятый объем V_{occ} мономерного звена для всех газов, приведенных в табл. 1. Таблица 3 предоставляет возможность сравнить значения V_W , вычисленные предложенным методом, со значениями, вычисленными по аддитивной схеме методом групповых вкладов [15]. Видно, что значения, полученные новым методом, несколько выше. Отношение V_W/V_W^{Ask} падает с ростом размеров мономерного звена. Это еще раз показывает, что аддитивная схема не учитывает изменения в длине связей и углах при вхождении групп в различные мономерные звенья. Скорее всего, велико влияние соседних групп на геометрию высоко полярного имидазольного цикла, что невозможно учесть в аддитивной схеме.

Из найденных занятых объемов, зная удельный объем полимера, равный $V_{sp} = 1/\rho$, можно вычислить доступный для молекул газа объем V_{acc} из

Таблица 4. Сравнение средних размеров микрополости (МП) в полииимидах, полученных методами обкатки мономерного звена атомом позитрония, аннигиляции позитронов и вычисленных по методу Бонди

Полимер, №	V_{occ} , см ³ /г	V_{acc} , см ³ /г	Число МП $n \times 10^{21}$, см ⁻³	R_{MP} , Å	R_{MP} , Å [33]	R_{MP} , Å Бонди	$\frac{R_{MP} [33]}{R_{MP} \text{ Бонди}}$
14	411.369	0.2213	1.3	3.44	3.43	2.67	1.28
15	476.480	0.2691	0.85	4.23	4.20	3.44	1.22
16	498.695	0.2204	1.6	3.20	3.19	2.44	1.31
17	499.956	0.2162	1.6	3.18	3.19	2.42	1.32
19	546.010	0.2323	1.6	3.26	3.25	2.52	1.29
20	579.066	0.2247	1.1	3.62	3.62	2.90	1.25

соотношения (2) для данного полимера и конкретного газа

$$V_{acc} = 1/\rho - (N_A/M_0)V_{occ}, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, M_0 – ММ звена, а V_{occ} – величина, вычисленная для данного полимера и конкретного газа. Величина V_{acc} таким образом также индивидуальна для каждой пары полимер–газ. При этом нельзя забывать, что удельный объем образца – реальная величина, а занятый полимером объем складывается из занятых объемов мономерных единиц, вычисленных в предположении, что атомы представляют собой твердые сферы. Таким образом, вводимая величина V_{acc} является некоей условной характеристикой и имеет значение максимально доступного данному газу объема полимерного тела при условии равнодоступности всех мономерных звеньев. Авторы отдают себе отчет, что в реальном полимере это не так. И в первую очередь из-за неравновесности системы, в которой микрополости и стеки периодически меняются местами, конечно, с разной скоростью.

Доступные объемы были подвергнуты еще одной проверке. Из литературных данных известно, что для нескольких рассматриваемых нами полимеров были проведены исследования свободного объема методом аннигиляции позитронов и вычислены средние размеры микрополостей в ряде исследуемых в данной работе полимеров [34]. Известно, что среднее число дырок (N/N) в полииимидах варьируется в интервале 10^{20} – 10^{21} см⁻³ [35, 36].

В работе [37], полагая, что размеры атома позитрония близки к размерам атома водорода, принимают его равным 1.06 Å. Для мономерных звеньев полимеров, представленных в табл. 4, вы-

числены занятый и доступный объемы при обкатке мономерных звеньев сферами радиусом, принятым для атома позитрония. Чтобы найти число микрополостей в исследуемых полимерах, доступный объем для атома позитрония в этих полимерах поделили на средний размер микрополости, полученный в методе аннигиляции позитронов [34]. Число микрополостей в каждом из исследованных полимеров лежит в диапазоне 10^{20} – 10^{21} см⁻³, характерном для полииимидов. Таким образом, вычисленный в методе обкатки доступный объем близок к экспериментально найденному из метода по аннигиляции позитронов. В табл. 4 приведены средние размеры микрополостей, полученные методом аннигиляции позитронов, вычисленные из значений доступного объема, найденного по методу обкатки, и из свободного объема по методу Бонди. Хорошо видно, что размеры микрополостей, вычисленные для атома позитрония по методу обкатки, совпадают с экспериментальными размерами из аннигиляции позитронов. При этом число микрополостей в см³ не выходит за интервал приводимых в работах значений [35, 36]. Размеры микрополостей, полученные из свободного объема по методу Бонди при том же числе микрополостей, что и в методе обкатки, в среднем меньше, чем из аннигиляции позитронов, в 1.3 раза, т.е. на коэффициент упаковки.

Таким образом, доступный объем, определяемый в методе обкатки, можно считать характеристикой системы газ–полимер. Следует подчеркнуть, что при вычислении в отличие от метода Бонди [5] таким методом V_{acc} не делается никаких предположений относительно упаковки цепей в стеклообразном состоянии. Следовательно, предложенный подход делает возможным рассматри-

вать только ту часть свободного объема, которая влияет на скорость диффузии газов в полимере аналогично тому, как это было сделано с использованием совершенно иной методологии в работе Park и Paul [9].

Интересно сравнить доступный объем V_{acc} со свободным объемом V_f , вычисленным по схеме Бонди [5], и, кроме того, рассмотреть удельный доступный объем FAV , равный V_{acc}/V_{sp} , и удельный свободный $FFV = V_f/V_{sp}$. Для простоты сравнения рассматривался только метан, молекула которого аппроксимируется сферой (табл. 5). Из таблицы видно, что свободный объем по Бонди существенно меньше, чем V_{acc} . Это показывает, что приближение упаковки цепей в стеклообразном полимере в виде сфер и цилиндров [5] дает слишком плотную матрицу, т.е. коэффициент упаковки 0.77 приводит к сильной недооценке свободного объема. Следует также отметить, что удельный свободный объем FFV полиимидов, вычисленный по схеме Бонди, обычно ниже, чем, например, для поликарбонатов или полисульфонов [38].

Связь с транспортными параметрами

Найденные величины занятого и доступного объема можно использовать при анализе их влияния на транспортные параметры полиимидов (коэффициенты диффузии и проницаемости газов). В таком анализе традиционно рассматривают два типа зависимостей для системы один полимер–разные газы и один газ–разные полимеры.

На рис. 1 и 2 приведены корреляции коэффициентов диффузии и проницаемости с занятым объемом, вычисленным описанным методом. Как видно, корреляции линейны с хорошей статистической достоверностью. На рис. 1 показано, что для всех полимеров также выполняется корреляция с занятым объемом, полученным при использовании максимального радиуса молекулы газа R_{max} ; исключение составляет CO_2 , для которого использование максимального радиуса приводит к резкому ухудшению корреляции; для него был использован занятый объем, получаемый с R_{min} .

По большей части коэффициенты корреляции R превышают 90%. При этом для коэффициентов проницаемости корреляция несколько выше, чем

Таблица 5. Доступный объем, свободный объем, вычисленный согласно Бонди, удельный доступный и удельный свободный объемы для газа метана

Полимер. №	V_{acc} , см ³ /г	V_f^{Bondi} , см ³ /г	FAV , %	FFV , %
1	0.1691	0.0834	23.6	11.6
2	0.1621	0.0738	22.9	10.4
3	0.1665	0.0778	23.4	10.9
4	0.1531	0.0857	24.34	13.6
5	0.1705	0.0804	25.39	12.0
6	0.1716	0.0757	23.4	10.3
7	0.1774	0.0847	23.4	11.2
8	0.1756	0.0864	24.7	12.2
9	0.1713	0.0789	24.4	11.2
10	0.1810	0.0976	25.8	13.9
11	0.1772	0.0847	23.03	11.1
12	0.1481	0.0607	21.04	8.6
13	0.1820	0.1142	26.88	16.9
14	0.1774	0.1036	26.13	15.2
15	0.2271	0.1450	30.2	19.3
16	0.1806	0.0977	25.9	14.0
17	0.1718	0.0948	24.7	13.6
18	0.1696	0.0962	24.3	13.8
19	0.1916	0.1068	26.1	14.5
20	0.1847	0.1127	27.1	16.5
21	0.1732	0.1004	25.8	15.0
22	0.1628	0.0849	23.3	12.2
23	0.1860	0.1057	25.4	14.4
24	0.1739	0.0870	22.80	11.4
25	0.1865	0.1043	25.45	14.2
26	0.1741	0.0868	22.83	11.4
27	0.1804	0.1012	25.67	14.4
28	0.1987	0.0937	28.24	13.3
29	0.2253	0.1616	28.6	20.5
30	0.1749	0.1103	22.6	14.2
31	0.1778	0.0914	25.1	12.9
32	0.1703	0.0894	24.1	12.7

для коэффициентов диффузии. Вероятно, данный факт можно объяснить более высокой точностью экспериментального определения коэффициентов проницаемости. Полученные результаты показывают, что транспортные параметры очень чувствительны к топологии изолированного мономерного звена полимера.

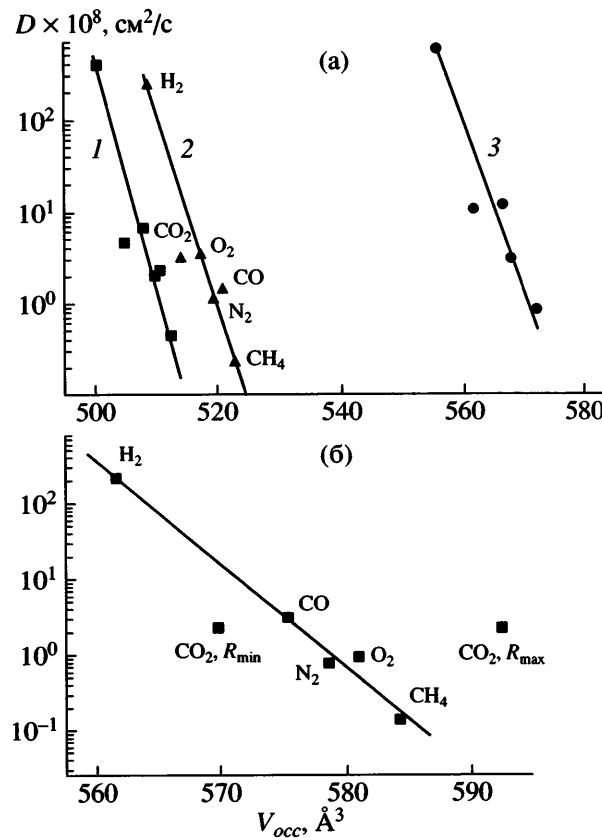


Рис. 1. Зависимости коэффициентов диффузии от занятого объема для системы один полимер–разные газы: а – полиимиды 10 (1), 17 (2) и 28 (3); $R^2 = 94.0$ (1), 94.1 (2) и 95.0% (3); б – полиимид 19, показано положение коэффициента диффузии CO_2 в зависимости от занятого объема, вычисленного для R_{max} или R_{min} .

На первый взгляд, наблюдаемые корреляции с занятым объемом кажутся неожиданными, поскольку при вычислении V_{occ} , как описано в работе [13], не было сделано никаких предположений об упаковке полимерной цепи, а при расчетах не использовалась информация о плотности и удельном объеме полимера. При интерпретации этих результатов следует напомнить, что коэффициенты диффузии газов в полимерах контролируются не только свободным объемом, но и другими параметрами [39, 40]. Можно предположить, что наблюдаемые корреляции отражают процессы, протекающие в плотно упакованной матрице. Количественно такое утверждение отражается в обобщенных моделях, включающих модель свободного объема и переходного состояния. В частности, в работах [41, 42] было рассмотрено уравнение

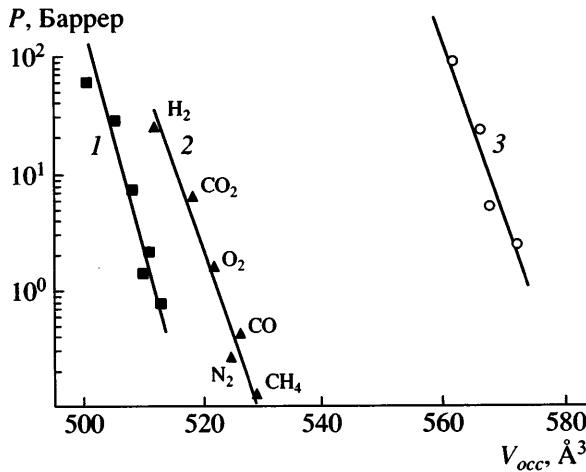


Рис. 2. Зависимость коэффициентов проницаемости от занятого объема для полиимидов 10 (1), 17 (2), 28 (3). $R^2 = 96.4$ (1), 97.9 (2) и 96.6% (3).

$$D = A \exp(-E_D/RT) \exp(-V^*/V_f), \quad (3)$$

в котором предэкспонент D_0 в уравнении свободного объема

$$D = D_0 \exp(-V^*/V_f) \quad (4)$$

зависит от энергии активации E_D , большей для больших молекул.

Отличительной особенностью полигетероариленов является наличие у них больших прямолинейных участков цепи (виртуальных связей) длиной от 6–18 \AA (ср. с 1–2 \AA для алифатических полимеров). Эти связи объединяются друг с другом под большими валентными углами (например, 116° у эфирного кислорода в основной цепи в полимерах 1–4). Таким образом, в окрестностях основной цепи образуются микрополости с объемом большим, чем объем наименьшего из диффузантов. Из простых геометрических соображений средний радиус такой микрополости порядка 1–1.5 \AA . Данная величина сравнима с результатами экспериментальных измерений и компьютерного моделирования для полиимидов.

Спектроскопическое исследование времени жизни позитронов при аннигиляции для разных полиимидов показало [34], что средний радиус элементов свободного объема порядка 3–4 \AA . Несколько меньшие величины получены при компьютерном моделировании полиимидов [43]: ~2 \AA . Однако существует большое число экспериментальных данных, указывающих на то, что сво-

бодный объем в полимерах имеет определенную форму распределения по размерам микрополостей. В обычных стеклообразных полимерах (в том числе и полиимидах [43]) распределение описывается гауссовой функцией с полушириной 0.6–0.9 Å [44–46]. Это означает, что внутри полимерной матрицы существуют микрополости с размерами менее 1.5–2 Å. Можно предположить, что они располагаются непосредственно между плотно упакованными цепями полимера в "стенке" и ответственны за диффузию пенетрата между элементами свободного объема, и, таким образом, объяснить влияние занятого объема на диффузию.

Коэффициенты диффузии некоторого газа для разных полимеров различаются значительно больше, чем соответствующие коэффициенты растворимости. Вследствие этого факторы, действующие на величины D , оказывают определяющее влияние на коэффициент проницаемости $P = DS$. Следовательно, те же аргументы могут служить для объяснения корреляций коэффициентов проницаемости с занятым объемом (рис. 2).

Для всех полимеров наблюдается аномалия в поведении CO₂ в зависимостях коэффициентов диффузии от занятого объема. Если использовать величину занятого объема, вычисленную для R_{\max} , наблюдается сильное отклонение точек для двуокиси углерода на корреляциях D и V_{occ} . Эти отклонения становятся существенно ниже, если использовать величины занятого объема, соответствующей R_{\min} для данной молекулы, характеризующейся наибольшим отношением полусей эллипсоида (табл. 1). Было показано [47], что коэффициенты растворимости S газов в полимерах коррелируют с площадью поверхности растворенных газовых молекул, при этом для CO₂ также систематически наблюдалось отклонение, хотя и в противоположную сторону. Противоположные отклонения $D(\text{CO}_2)$ и $S(\text{CO}_2)$ приводят к отсутствию таковых для коэффициентов проницаемости (рис. 2).

Корреляции, представленные на рис. 1 и 2, можно записать как

$$\ln D = a_1 - b_1(V_{\text{occ}}) \quad (5)$$

$$\ln P = a_2 - b_2(V_{\text{occ}}) \quad (6)$$

Таблица 6. Наклоны зависимостей $D(V_{\text{occ}})$ и $P(V_{\text{occ}})$

Полимер, №	b_1	b_2
1	0.759	0.663
2	–	0.601
3	0.838	0.754
4	–	0.486
5	–	0.428
10	0.486	0.373
11	0.161	0.298
13	–	0.210
14	0.573	0.468
15	0.413	0.229
16	0.431	0.348
17	0.375	0.312
19	0.190	0.233
24	–	0.279
25	0.153	0.218
26	0.149	0.284
27	0.312	0.471
28	–	0.273

В табл. 6 приведены параметры b_1 и b_2 , найденные методом наименьших квадратов. Эти величины показывают, что селективность диффузии D_i/D_j и проницаемости P_i/P_j чувствительна к изменениям занятого объема для данного полимера в зависимости от размеров молекулы газа. Для полимеров с пирромеллитимидным циклом (полимеры 1–3) значения b_1 и b_2 самые высокие, но как только появляются боковые заместители (полимеры 4 и 5), селективность падает. При замене пирромеллитимидного цикла на два имидных цикла, связанных непосредственно (полимеры 10 и 11), селективность также уменьшается и с ростом ван-дер-ваальсова объема заместителя в указанных полимерах снижается еще больше. У полимеров с двумя имидными циклами, связанными через шарнирную группировку, селективность ниже, чем у полимеров с пирромеллитимидным циклом, и падает с ростом ван-дер-ваальсова объема шарнирной группировки (полимеры 26, 24 и 25). При одинаковых шарнирных группировках объем боковых заместителей также уменьшает селективность полимера (полимеры 14 и 15, 27 и 28). Снижение селективности при наличии боковых заместителей указывает на чувствительность процессов диффузии газа в полимере к поверхности полимера. Все боковые заместители и

Таблица 7. Коэффициенты корреляции R (%) для зависимостей, описываемых уравнениями (7), (8), (10)–(13)

Газ	R_7 $D(1/V_{acc})$	R_8 $P(1/V_{acc})$	R_{10} $D(FAV)$	R_{11} $P(FAV)$	R_{12} $D(FFV)$	R_{13} $P(FFV)$
H ₂	97.1	93.1	93.5	97.0	92.9	85.2
O ₂	84.4	87.0	97.5	92.1	88.5	90.7
N ₂	90.42	90.9	92.6	95.6	85.7	91.8
CO	95.3	85.6	92.2	89.7	85.7	85.9
CO ₂	82.1	87.2	94.4	95.3	82.0	80.6
CH ₄	84.1	84.1	88.0	91.0	42.9	69.4

шарнирные группировки делают поверхность мономерного звена “шероховатой”. Наличие “шероховатости” на его поверхности приводит к замедлению процесса диффузии. Это проявляется и в изменении ΔV_{occ} для определенных пар газов, например H₂ и CH₄: для полимеров 11, 26, 24, 25 она меняется от 16 до 21 Å³, в то время как для полимеров 1–3 от 7.5 до 10.5 Å³.

Хорошо известно, что полиимиды, содержащие шарнирную группу C(CF₃)₂ в основной цепи, отличаются повышенной проницаемостью [48]. Обычно этот эффект объясняется большим объемом шарнирной группы, что приводит к разрывлению плотной упаковки цепей и делает эту систему более “открытой”. Результаты настоящей работы показывают, что, возможно, существуют и другие причины данного явления.

Поскольку доступный объем определен как объем пространства внутри полимера, которое может быть занято центрами масс молекул пенетрата при условии, что ван-дер-ваальсовы сферы пенетрата не перекрываются с ван-дер-ваальсющими сферами атомов полимера [10], можно применить обычный формализм приближения свободного объема и вывести следующие уравнения:

$$D = A_3 \exp(-B_3/V_{acc}) \quad (7)$$

$$P = A_4 \exp(-B_4/V_{acc}) \quad (8)$$

Однако чаще используется безразмерная величина доли свободного объема (FFV), которая приводит к лучшим корреляциям с коэффициентами диффузии и проницаемости. Аналогично можно записать удельный доступный объем (FAV):

$$FAV = V_{acc}/V_{sp} = V_{acc}\rho, \quad (9)$$

который может быть использован для проверки корреляций с транспортными параметрами полимеров

$$D = A_5 \exp(-B_5/FAV) \quad (10)$$

$$P = A_6 \exp(-B_6/FAV) \quad (11)$$

Рисунок 3 иллюстрирует такие корреляции в системе один газ–разные полимеры для диффузии и проницаемости водорода. Аналогичные корреляции получены для других газов. Коэффициенты корреляции для уравнений (7), (8) и (10), (11) представлены в табл. 7. В большинстве случаев корреляции FAV лучшие по сравнению с корреляциями с V_{acc} . Параметры традиционной корреляции с FFV

$$D = A_7 \exp(-B_7/FFV) \quad (12)$$

$$P = A_8 \exp(-B_8/FFV), \quad (13)$$

где доля свободного объема оценена с использованием табулированных инкрементов [5], показывают худшие результаты по сравнению с корреляциями, использующими FAV (табл. 7). Это служит еще одним доказательством, что вычисление свободного объема, согласно схеме Бонди, с некими коэффициентами упаковки и стандартными групповыми вкладами в V_W дает нереальные оценки свободного объема в стеклообразных полимерах. Кроме того, высокие коэффициенты корреляции коэффициентов диффузии и проницаемости с параметрами, производными от доступного объема, указывают на правомерность использования одного мономерного звена при вычислении занятого и доступного объема предложенным в работе [13] методом.

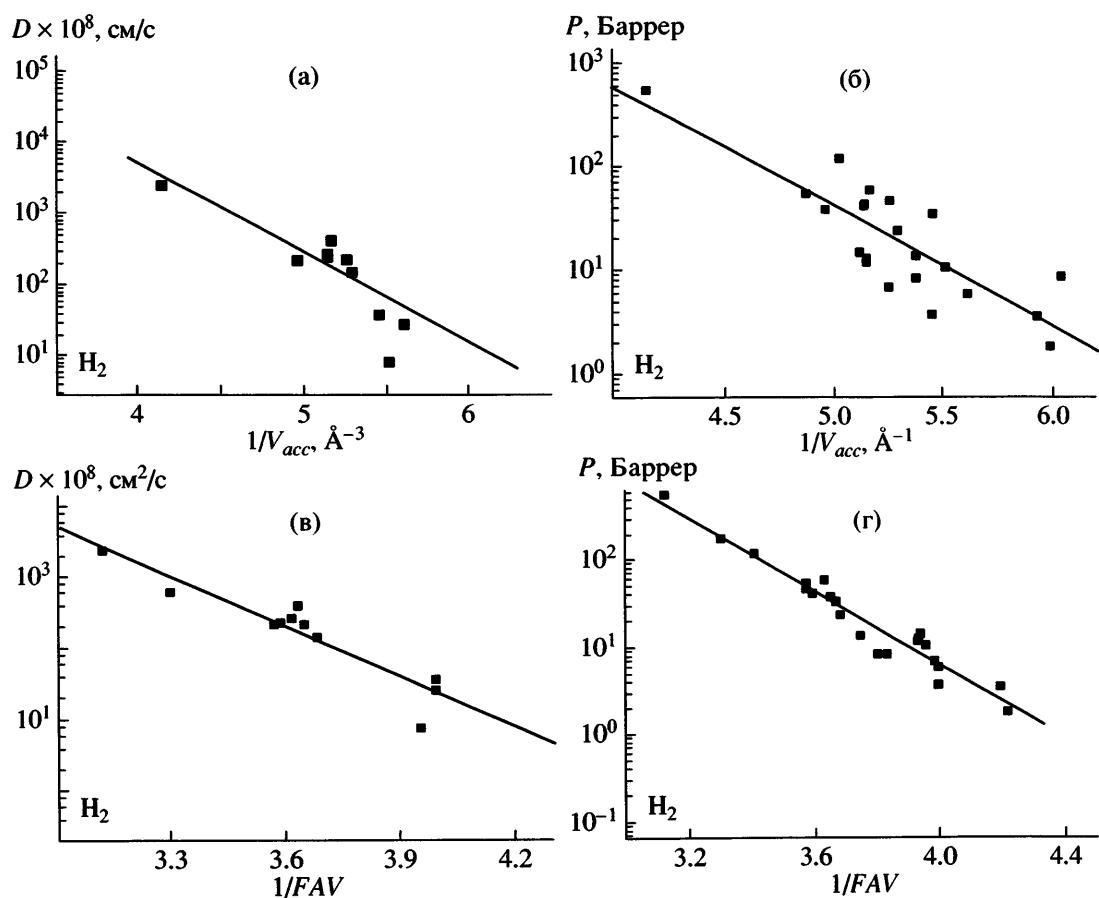


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии (а, в) и проницаемости (б, г) для системы один газ–разные полимеры для газа водорода от доступного объема (а, б) и от удельного доступного объема (в, г). $R^2 = 97.1$ (а), 93.1 (б), 93.5 (в) и 97.0% (г).

Рассмотрим зависимости V_{acc} и FAV для корреляций типа один полимер–разные газы. И в данном случае лучшие результаты получены для D и P при использовании параметра FAV :

$$D = A_9 \exp(-B_9/FAV) \quad (14)$$

$$P = A_{10} \exp(-B_{10}/FAV) \quad (15)$$

Коэффициенты корреляции варьируются в интервале 91–99% для большинства полимеров. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 4. Параметры B_9 и B_{10} характеризуют селективность диффузии и проницаемости, связанную с удельным доступным объемом, соответствующим данному газу. Заранее ясно, что селективность диффузии B_9 выше для всех полимеров, чем селективность проницаемости B_{10} .

В рассматриваемой группе полимеров конформационная жесткость варьируется от 18.0 Å

для полимера 21 до 141 Å для полимера 12 (табл. 2). Из рис. 5 следует, что параметры уравнений (14) и (15) достаточно четко зависят от конформационной жесткости полимера. При этом в начале предэкспоненциальные множители A_9 и A_{10} , а также селективность диффузии B_9 и проницаемости B_{10} возрастают с увеличением сегмента Куна.

Однако для полимеров с конформационной жесткостью, превышающей 50–70 Å (полимеры 1, 4, 5 и 12), зависимость проходит через максимум и постепенно понижается. По-видимому, одинаковое поведение кривых для D и P означает, что диффузия является управляющим процессом в полиимидах. Повышение газовой проницаемости с конформационной жесткостью ранее наблюдали в полиимидах, имеющих различное изомерное строение [1].

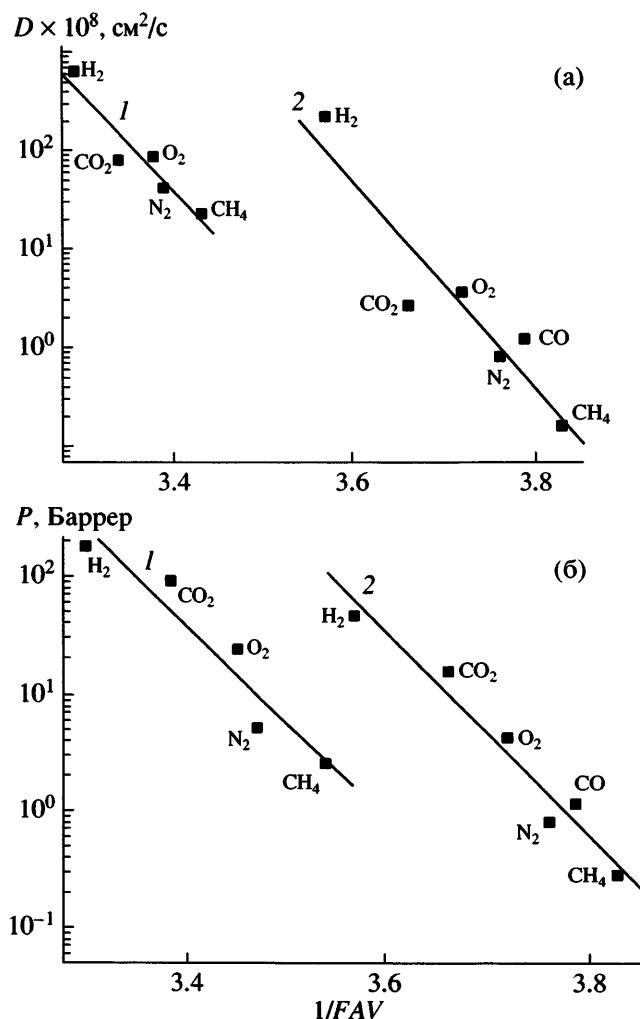


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии (а) и проницаемости (б) от удельного доступного объема для системы один полимер–разные газы для полиимидов 28 (1) и 14 (2). а: $R^2 = 95.0$ (1) и 93.9% (2), б: $R^2 = 95.7$ (1) и 97.7% (2).

ВЫВОДЫ

Для большой группы полиимидов из 32 полимеров различного строения предложены новые корреляции, связывающие транспортные параметры полимеров с рассчитанными занятым и доступным объемом для изолированных цепей. В результате представлены статистически значимые корреляции с занятым, доступным и удельным доступным объемом этих полимеров применительно к различным газам. Впервые получены корреляции транспортных параметров с занятым объемом для системы один полимер–разные газы. Показано также, что транспортные параметры очень чувствительны к геометрии изолиро-

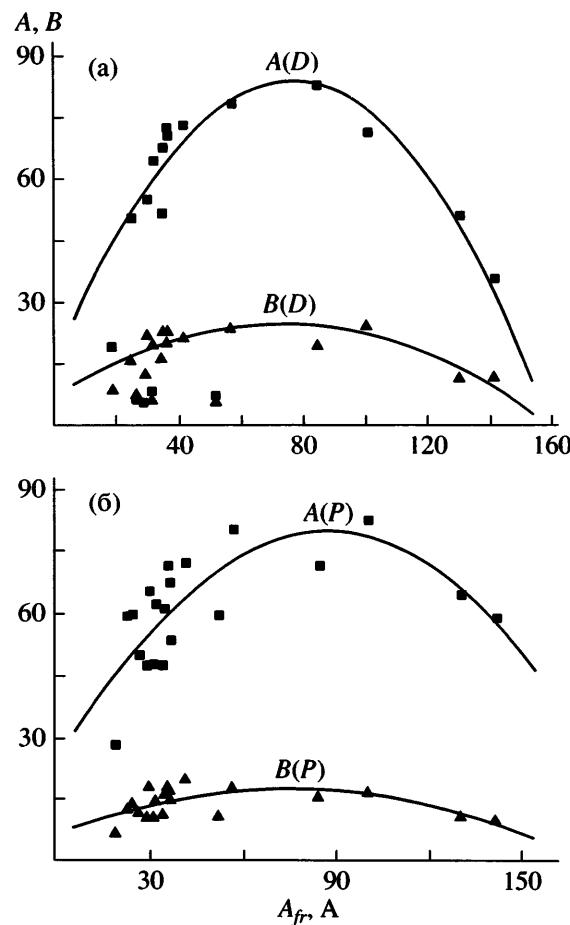


Рис. 5. Влияние конформационной жесткости A_{fr} на параметры уравнений (10) (а) и (11) (б).

ванного звена. Параметры корреляций коэффициентов диффузии и проницаемости с удельным доступным объемом для системы один полимер–разные газы чувствительны к конформационной жесткости полимерного звена, а для системы один газ–разные полимеры – к форме молекулы газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алеутьев А.Ю., Ронова И.А., Щукин Б.В., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1876.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1164.
4. Simha R., Boyer R.F. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1008.

5. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid, and Gases. New York: Wiley, 1968.
6. Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Nonomiya K., Sakakibara T., Tamari T. // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 1. P. 169.
7. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
8. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2159.
9. Park J.Y., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. № 1. P. 23.
10. Theodorou D.N. // Diffusion in Polymers / Ed. by Neogi P. New York: Marcel Decker, 1996. P. 67.
11. Hofmann D., Fritz L., Ulbricht J., Shepers C., Boehning M. // Macromol. Theory Simulation. 2001. V. 9. № 2. P. 293.
12. Hofmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 2129.
13. Rozhkov E.M., Schukin B.V., Ronova I.A. // Europ. J. Chem. (Central European Science Journals). 2003. V. 1. № 4. P. 402.
14. Dewar M.J.S., Zoebisch E.F., Healy E.F., Stewart J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3903.
15. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
16. Pavlova S.S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 5. P. 725.
17. Ronova I.A., Pavlova S.S.A. // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 2. P. 309.
18. Alentiev A.Yu., Ronova I.A., Yampolskii Yu.P. // 2 Russian Kargin Symposium "Chemistry and Physica of Polymers in XXI Century". St. Petersburg, 2000. P. C1-9.
19. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 585.
20. Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H., St. Clair A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. P. 1887.
21. Tanaka K., Okano M., Kita H., Okamoto K., Nishi S. // Polym. J. 1994. V. 26. P. 1186.
22. Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y. // J. Membr. Sci. 1989. V. 47. № 1. P. 203.
23. Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y. // Polym. J. 1990. V. 22. P. № 2. P. 381.
24. Okamoto K., Tanaka K., Kita H., Ishida M., Kakimoto M., Imai Y. // Polym. J. 1992. V. 24. № 3. P. 451.
25. Hirayama K., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninoimiya K., Sakakibara T., Tamari T. // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 1. P. 169.
26. Tanaka K., Okano M., Toshino H., Okamoto K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 3. P. 907.
27. Stern A., Mi Y., Yamamoto H., St. Clair A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. P. 1887.
28. Coleman M.R., Koros W.J. // J. Membr. Sci. 1990. V. 50. № 2. P. 285.
29. Matsumoto K., Xu P., Nishikimi T. // J. Membr. Sci. 1993. V. 81. № 1. P. 15.
30. Walker D.R., Koros W.J. // J. Membr. Sci. 1991. V. 55. № 1. P. 99.
31. Tanaka K., Osada Y., Kita H., Okamoto K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. P. 1907.
32. Langsam M., Burgoyne W.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 909.
33. База данных "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров". Информрегистр. 1998. № 3585.
34. Tanaka K., Katsuba M., Okamoto K., Kita H., Sueoka O., Ito Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 65. P. 1891.
35. Kristiak J., Bartos J., Kristiakova K., Sausa O., Bandzuch P. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 6601.
36. Srithawatpong R., Peng Z.L., Olson B.G., Jamieson A.M., Simha R., McGervey J.D., Meier T.R., Halasa A.F., Ishida H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 2754.
37. Гольданский В.И., Онищук В.А., Шантарович В.П., Волков В.В., Ямпольский Ю.П. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 616.
38. Pixton M.R., Paul D.R. // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 83.
39. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 2. P. 291.
40. Nagel C., Guenther-Schade K., Fritsch D., Strunkus T., Faupel F. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 1. P. 2071.

41. Vrentas J.S., Duda J.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1977. V. 15. № 2. P. 403, 417.
42. Miyamoto T., Shibayama K. // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 5372.
43. Hofmann D. // 3 Int. Workshop. "Molecular Modeling in Membrane Research". Teltow, 2002.
44. Deng Q., Jean Y.C. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 1. P. 30.
45. Dlubek G., Clarke A.P., Fretwell H.M., Dugdale S.B., Alam M.A. // *Phys. Stat. Solid. A.* 1996. V. 157. № 2. P. 351.
46. Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 7453.
47. Yampolskii Y., Wiley D., Maher C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 76. P. 552.
48. Koros W.J., Fleming G.K. // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 82. № 1. P. 1.

Transport Parameters of Glassy Polymers: Effect of Occupied and Accessible Volumes

I. A. Ronova^a, A. R. Khokhlov^a, and B. V. Shchukin^b

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: ron@ineos.ac.ru

Abstract—The occupied and accessible volumes have been calculated for 32 polyimides of various structures. The calculation data have been compared with the experimentally measured transport parameters for one polymer-various gases and one gas-various polymers systems. The correlation coefficients have been estimated as 90–98%. The transport parameters plotted as a function of the Kuhn segment are described by curves with maxima. The best transport characteristics are exhibited by polymers with Kuhn segments of 60–80 Å.