

Диффузия газов сквозь полимерные пленки

Соколова Е.А.

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
sokol-msu@mail.ru

Введение

Последние несколько десятилетий ведутся активные исследования в области тонких полимерных пленок или мембран. Одно из важнейших свойств мембран - способность селективно разделять молекулы газа. Успех газоразделительного процесса напрямую зависит от транспортных характеристик полимерного материала мембраны.

В стеклообразном состоянии сегментальная подвижность цепей ограничена и определяется конформационной жесткостью макромолекулы - ее способностью к сворачиванию в плотные клубки. Это не позволяет осуществиться плотной упаковке цепей. В полимерной матрице образуются микрополости различного размера, часть из них достаточна для диффузии малых молекул. Сумма микрополостей в пленке называется свободным объемом. Величина свободного объема в полимерной матрице, его распределение по размерам микрополостей в значительной степени определяет значения коэффициентов диффузии молекул газа. Поэтому важно изучение зависимости свободного объема от геометрии мономерного звена, как экспериментальными методами, так и теоретическими.

Методы

Существуют несколько экспериментальных методов определения свободного объема. Наиболее информативным и с наименьшими потерями является метод аннигиляции позитронов (АП) [1]

Из теоретических методов вычисления свободного объема в работе кратко рассмотрены метод Бонди, метод молекулярной динамики и метод обкатки [3].

Для нахождения свободного объема мы использовали метод обкатки .

Результаты

В настоящей работе были построены модели мономерных звеньев двух полимеров, геометрия которых уточнялась полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1[2]. С помощью метода обкатки рассчитаны доступный и занятый объемы мономерных звеньев. Сравнивались размеры микрополостей, определяемые методом аннигиляции позитронов, с размерами, получаемыми из расчетов методом обкатки мономерного звена сферами с радиусами, равными радиусу орто-позитрония. Проведенный анализ показал, что в отличие от метода Бонди, обычно используемого экспериментаторами для оценки свободного объема в полимерной матрице, метод обкатки дал размеры микрополостей, совпадающие с данными метода аннигиляции позитронов.

Кроме того, при исследовании методом обкатки было выяснено, что газы N_2 , O_2 , H_2 , CO , представляющие собой эллипсоиды вращения, в процессе диффузии проходят через микрополости узким концом по направлению движения, а газ CO_2 , идет широким. Были проведены квантово-химические расчеты и показано, что атомы кислорода CO_2 образуют временные водородные связи, которые легко рвутся под действием градиента давления при прохождении через микрополости, затем образуют по ходу движения такие связи со следующими атомами водорода и т.д. Образование таких временных слабых связей разворачивает молекулу CO_2 широким концом поперек движения.

Литература

1. C.Westlund, M. Eldrup, F.H.J. Maurer, *Nucl.Instr. Methods Phys.Res.*, B, **143**, 575 (1998)
2. M.J.S. Dewar, E.F. Zorbisch, E.F. Healy, J.J. Stewart. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3903 (1985)
3. E.M. Rozjokov, B.V. Schukin, I.A. Ronova. *Central European Journal of Chemistry (Central European Science Journals)* **1**, N 4, 402, (2003)