

УДК 541.64:532.72:547.412.123

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРИМИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРОФОРМА

© 2006 г. Ю. В. Костина, Г. Н. Бондаренко, А. Ю. Алентьев, Ю. П. Ямпольский

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29Поступила в редакцию 15.02.2005 г.
Принята в печать 04.07.2005 г.

В широком интервале температур зарегистрированы ИК-Фурье спектры пленок полиэфиримидов, сформированных из растворов полимеров в хлороформе. Показано присутствие остаточного растворителя в пленках в форме несвязанного хлороформа, который удаляется при нагревании до 60–70°C, и хлороформа, связанного с полимером в комплекс и удаляющегося из него при температуре, близкой к температуре стеклования полимеров (180°C). Проведены квантово-химические расчеты структур, моделирующих фрагменты и мономерное звено полиэфиримидов, а также их комплексов с хлороформом. Показано, что хлороформ способен связываться водородной связью преимущественно с атомом кислорода в узле Ph–O–Ph', при этом изменяется конформационный набор цепи полиэфиримида. Полученные данные использованы для объяснения изменения во времени транспортных характеристик пленок полиэфиримидов, сформированных из растворов в хлороформе.

ВВЕДЕНИЕ

Транспортные и сорбционные параметры полимерных мембран зависят как от химической природы и строения мономерных звеньев, состава цепей, так и от способности функциональных групп к специфическим взаимодействиям с пенетрантом, сорбатом и растворителем [1–3]. В частности, установлено, что в пленках ароматических полиэфиримидов (ПЭИ), сформированных из растворов в хлороформе по традиционной методике, остаточное содержание растворителя достигает 5 мас. %, что может служить причиной изменения их транспортных характеристик в про-

цессе эксплуатации [4–6]. После длительного (2 месяца) выдерживания этих пленок (влажность и температура комнатные) в напряженном состоянии (на кольце) происходит рост селективности газоразделения за счет избирательного снижения коэффициентов проницаемости таких газов, как азот или метан (табл. 1). Одновременно изменяются энергетические характеристики мембран [7] и распределение остаточного растворителя по сечению пленок [4].

Цель настоящей работы – выяснение методами ИК-Фурье спектрометрии и квантовой химии состояния и поведения хлороформа в пленках

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости и селективность пленок ПЭИ при 35°C [4, 5]

Образец	Коэффициент проницаемости P , Баррер						Селективность $\alpha = P_1/P_2$			
	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	He/N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
ПЭИ-I	8.9	10.5	0.81	0.17	2.8	0.15	4.7	61	19	60
	6.7	8.4	0.68	0.080	2.2	0.056	8.4	105	39	119
ПЭИ-II	7.0	7.8	0.56	0.11	1.8	—	5.0	71	—	—
	5.7	6.4	0.29	0.050	1.3	0.044	5.8	129	29	129

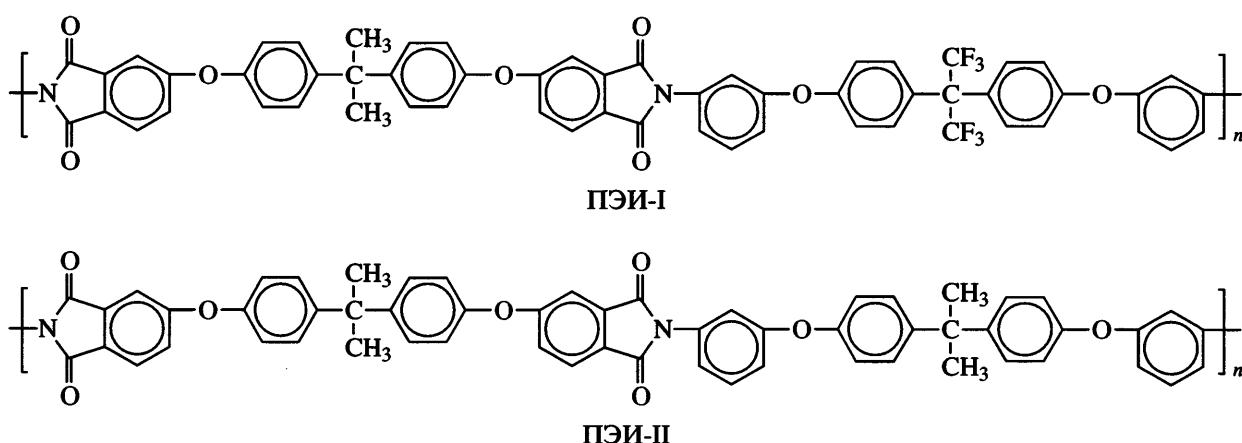
Примечание. В числителе – до выдерживания пленок в напряженном состоянии, в знаменателе – после выдерживания.

E-mail: julia@ips.ac.ru (Костина Юлия Вадимовна).

ПЭИ. Изучены изменения структурных и электронных характеристик фрагментов полимерной цепи вследствие комплексообразования между растворителем и полимером на примере пленок ПЭИ, сформированных из хлороформа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцами служили ПЭИ, синтезированные и охарактеризованные в ИНЭОС РАН [8, 9].



Исследовали пленки ПЭИ толщиной 5–7 мкм, сформированные из растворов в хлороформе (~5 мас. %) на подложках из КВг. Использовали несколько режимов подготовки образцов для их исследования методом ИК-Фурье спектрометрии. Пленки сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем их подвергали ступенчатому термическому отжигу при 20–180°C с шагом изменения температуры 10°. Время отжига при каждой температуре составляло 30 мин. Из-

мерения выполняли на ИК-Фурье спектрометре IFS 113v в области 400–4000 см⁻¹ с использованием высокотемпературной ячейки, позволяющей регистрировать спектры в широком интервале температур.

Квантово-химические расчеты проводили полуэмпирическими и *ab initio* методами с помощью программных пакетов Морас и Gaussian-98.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ *Состояние хлороформа в пленках ПЭИ*

На рис. 1 приведены спектры чистого хлороформа и сформированной из него пленки ПЭИ-II при нагревании последней от 20°C до температуры стеклования T_c и с последующим охлаждением до исходной $T_{\text{исх}}$. Полосы поглощения 760 и 670 см⁻¹, связанные с валентными и деформационными колебаниями связей C–Cl соответственно, были использованы для идентификации состояния сорбированных молекул хлороформа в ПЭИ. В области валентных колебаний связей C–H присутствие хлороформа контролировали по полосам поглощения 3022 см⁻¹ для ПЭИ-II и 3019 см⁻¹ для ПЭИ-I. Эти полосы малоинтенсивны и полностью исчезают в спектре после отжига.

Поскольку полосы валентных колебаний C–Cl хлороформа перекрываются с собственными полосами полимера и образуют в спектре широкую область 793–730 см⁻¹, для интерпретации измене-

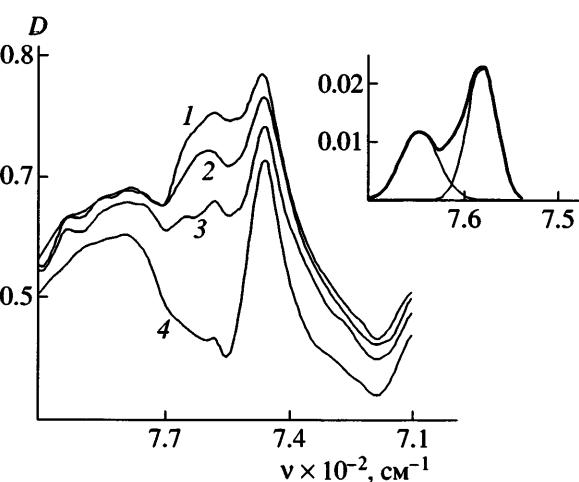


Рис. 1. Фрагмент ИК-спектра в области основных колебаний C–Cl пленки ПЭИ-I при 20 (1), 70 (2) и 100°C (3), а также после охлаждения (4). На вставке показана полоса поглощения при 100°C (кривая 3) с разделением ее на составляющие с помощью преобразования Гаусса.

ний, происходящих в пленках ПЭИ при нагревании, было использовано разделение сложной кривой на составляющие с помощью преобразования Гаусса.

Интенсивность полосы колебаний ν_{C-CI} при 760 см^{-1} изменяется с нагреванием пленки неравномерно: около 70°C уменьшается интенсивность длинноволновой моды, затем при температуре выше 100°C – коротковолновой (рис. 1). Это изменение спектра соответствует десорбции моды хлороформа, подвижной в указанном интервале температур. Таким образом, можно предположить существование в пленке остаточного хлороформа в двух состояниях: свободном (полоса 754.5 см^{-1}) и связанном (полоса 758 см^{-1}). Хлороформ в свободном состоянии ведет себя как химически несвязанный растворитель, десорбируясь при температурах, близких к температуре кипения (61.2°C) или длительном высушивании пленок при 20°C . Представляло интерес оценить влияние связанной формы растворителя на изменение конформационных состояний и структуру полимерной цепи.

Взаимодействие хлороформа с имидным кольцом ПЭИ

Способность атома водорода в молекуле хлороформа к образованию водородных связей с атомами кислорода различных полимеров неоднократно обсуждалась в литературе [1]. Наличие в цепи полимера эфирного атома кислорода и имидного кольца, гетероатомы которого способны ассоциироваться с хлороформом, ставит вопрос о доли участия этих атомов в водородном связывании. Неэмпирические квантово-химические расчеты показывают, что наибольший по значению отрицательный заряд q расположен на атомах азота имидного кольца, атомы кислорода в разных типах связей отличаются по абсолютному значению заряда примерно на треть: значения q для $-N-$, $-O-$, $=O$ соответственно равны -1.16 , -0.84 и -0.52 . Эти данные дают основание полагать, что не только атом кислорода в простой эфирной связи узла $Ph-O-Ph'$, но и карбонильный кислород, и тем более атом азота потенциально могут образовывать водородные связи с хлороформом. Однако анализ энергетических и структурных характеристик различных типов ассоциатов ПЭИ с хлороформом показывает, что эфирные атомы кислорода имеют большую ве-

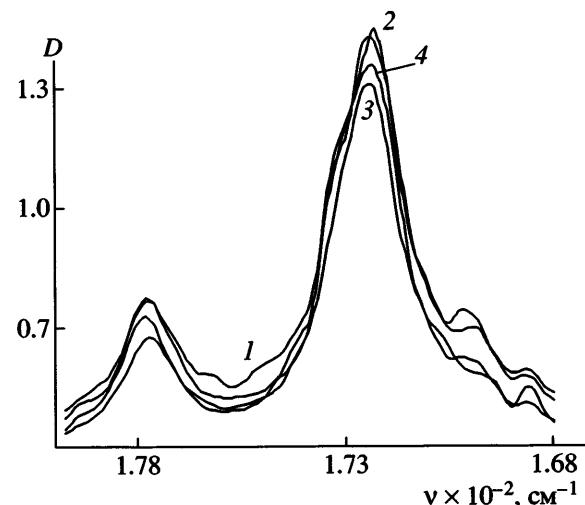


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра ПЭИ-II в области колебаний $C=O$ при 20 (1), 70 (2) и 140°C (3), а также после охлаждения (4).

роятность образования водородных связей с молекулами хлороформа, чем карбонильные. Комплексообразование с атомом азота будет в свою очередь менее вероятно из-за стерических затруднений. Расчет энергий комплексообразования и длины водородных связей подтверждает это предположение (табл. 2). Анализ представленных данных показывает, что взаимодействие хлороформа возможно с каждым из атомов кислорода и азота ПЭИ, однако энергетически более предпочтителен ассоциат с атомом кислорода узла $Ph-O-Ph'$. При взаимодействии хлороформа с атомом азота имидного кольца расстояние между атомами водорода и азота превышает сумму вандер-ваальсовских радиусов этих атомов [10], т.е. такое взаимодействие не может привести к образованию водородной связи.

Спектральные исследования ПЭИ подтверждают теоретические расчеты. В области колебаний двойных связей $\nu_{C=O}$ имидного кольца (1800 – 1700 см^{-1}) полосы антисимметричных и симметричных колебаний при нагревании практически не изменяют положение и интенсивность (рис. 2). Хорошо известна высокая чувствительность относительных интенсивностей валентных колебаний $\nu_{C=O}$ имидного кольца ($I_{v_{as}}/I_{v_s}$) к изменению его структурных параметров [11]. Неизменность отношения $I_{v_{as}}/I_{v_s}$ с точностью до 0.01 (табл. 3) свидетельствует о том, что имидное кольцо ПЭИ не меняет своей геометрии по мере удаления хло-

Таблица 2. Энергетические и структурные характеристики различных типов ассоциатов ПЭИ с хлороформом

Тип водородной связи	Структура комплекса	Длина водородной связи, Å	Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, Å	Энергия комплексообразования, кДж/моль
=O---H		2.57	2.45	26.5
>O---H		2.43	2.45	32.4
—N---H		3.11	2.66	27.7

Таблица 3. Значения волновых чисел и интенсивностей $v_{C=O}$ в имидном кольце для ПЭИ-II при изменении температуры

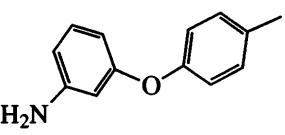
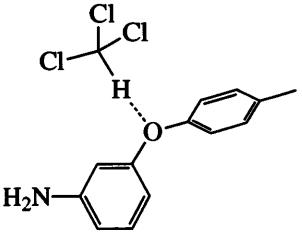
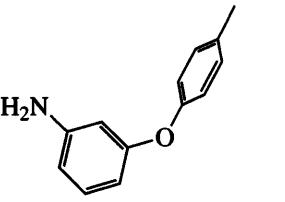
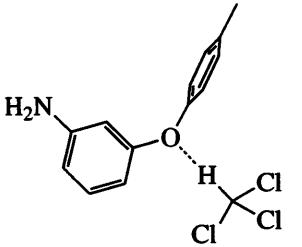
Температура, °C	v, cm^{-1}	I_{Σ}	$I_{v_{as}}/I_{v_s}$
20	1778	23.30	0.16
	1722		
70	1778	22.86	0.16
	1722		
140	1778	21.40	0.15
	1722		
T_c	1778	20.05	0.15
	1722		
$T_{\text{исх}}$	1778	22.71	0.15
	1722		

роформа из пленки ПЭИ, т.е. ассоциации хлороформа с гетероатомами имидной группы полимера практически не происходит.

Влияние хлороформа на конформацию цепи ПЭИ

В цепи ПЭИ два типа атомов кислорода (C—O в узле Ph—O—Ph' и C=O в имидном кольце), кроме того, атомы азота имидного кольца также могут ассоциироваться с атомом водорода хлороформа. Любое из таких взаимодействий может существенно влиять на конформацию цепи полимера, изменяя ее электронные и геометрические параметры. Предположения об изменении конформации полимерных цепей ПЭИ по мере удаления хлороформа из пленки полимера обосновывают-

Таблица 4. Энергетические и структурные характеристики конформеров узла Ph–O–Ph' и их комплексов с хлороформом

Кон-формер	Структура	$\Delta E_{\text{конф}}$, кДж/моль	Структура комплекса	$\Delta E_{\text{компл}}$, кДж/моль	Длина водородной связи, Å
I		0		42.6	2.23
II		1.26		10.2	2.24

ся на анализе энергетических, электронных и структурных характеристик фрагментов, моделирующих различные участки цепи ПЭИ и экспериментальных данных, полученных из ИК-спектров пленок ПЭИ при разной температуре.

Квантово-химические расчеты простых моделей, приведенные для узла Ph–O–Ph', показывают возможность существования двух близких по энергии конформаций, способных ассоциироваться с хлороформом в комплекс типа $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{Ph})_2$ посредством образования водородной связи (табл. 4). Сравнимые значения энергетических минимумов ($\Delta E = 1.26$ кДж/моль, где за $0(E)$ взят энергетический минимум конформера I, равный -2369.5 эВ) определяют равновероятное существование обеих конформаций при комнатной температуре ($RT = 2.5$ кДж/моль). Их геометрические параметры, т.е. валентные и особенно диэдрические углы с соседними фенильными кольцами, иллюстрирующие поворот в пространстве цепи ПЭИ в узле Ph–O–Ph', напротив, значительно различаются (табл. 4). Энергетическая предпочтительность ассоциата хлороформа и эфирного атома кислорода ПЭИ в конформации I ($\Delta E = 32.4$ кДж/моль) делает его существование наиболее вероятным, но даже менее вероятная конформация комплекса II в случае ее реализации имеет близкие к первой структурные характеристи-

ки. При образовании комплекса узел Ph–O–Ph' ориентируется в пространстве таким образом, что геометрия комплекса хлороформа с конформером I становится близкой к геометрии наиболее энергетически выгодного конформера II, практически не изменяющего свои структурные характеристики при образовании комплекса. При этом величины валентных углов обоих комплексов почти выравниваются, а диэдрические принимают такие значения, что оба комплекса могут считаться поворотными изомерами с близкими значениями длины связей, валентных и диэдрических углов (табл. 4, 5).

Таблица 5. Конформационные изменения в узле Ph–O–Ph' до и после образования комплекса с хлороформом

Кон-формер	Валентный угол $\text{C}-\text{O}-\text{C}'$, град	Диэдрический угол, град	
		$\text{C}_2-\text{C}_1-\text{O}-\text{C}'_1$	$\text{C}'_2-\text{C}'_1-\text{O}-\text{C}_1$
I	$\frac{127}{117}$	$\frac{-163}{+177}$	$\frac{-10}{+50}$
II	$\frac{116}{117}$	$\frac{-15}{-28}$	$\frac{-79}{-47}$

Примечание. В числителе – параметры свободной конформации, в знаменателе – параметры комплекса.

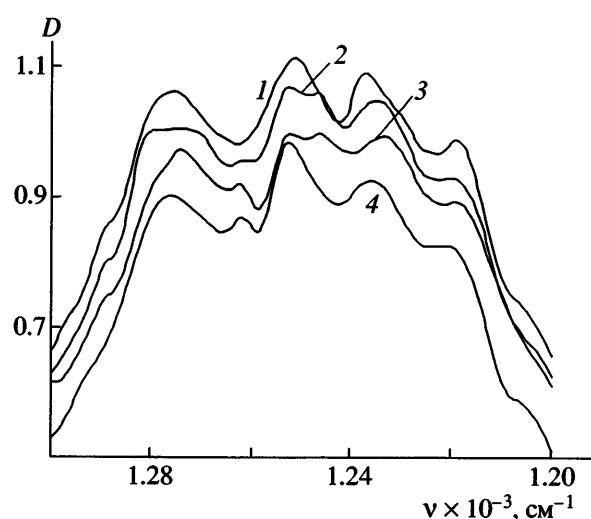


Рис. 3. Изменение формы полос поглощения С–О–С в ПЭИ-II при удалении хлороформа при 20 (1), 70 (2), 140°C (3), а также после охлаждения (4).

Достраивание цепи расчетной модели с приближением ее к реальной структуре мономерного звена ПЭИ принципиально не меняет рассчитанные структурные параметры.

Полученные данные можно трактовать так, что при формировании пленок связывание хлороформа водородной связью с эфирным кислородом должно приводить к упрощению колебательного спектра ПЭИ, по крайней мере в области поглощения простых эфирных связей, по сравнению со спектром того же ПЭИ, полностью избавленного от хлороформа. Иллюстрация изменения ИК-спектра пленки ПЭИ-II в области поглощения узла Ph–O–Ph' ($1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) с удалением хлороформа при нагревании представле-

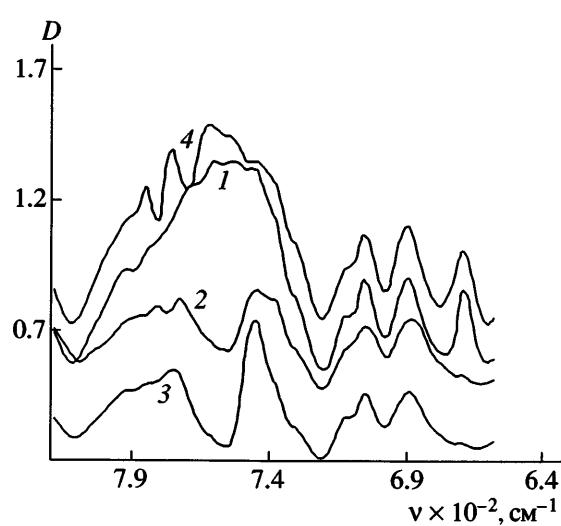


Рис. 4. Фрагмент ИК-спектра системы ПЭИ-I-хлороформ в области поглощения связей С–Cl при 20 (1), 180°C (2), после охлаждения (3) и повторной сорбции хлороформа (4).

на на рис. 3 и табл. 6. При 20°C в присутствии остаточного хлороформа наблюдаются четыре максимума поглощения, причем полосы 1275 и 1251 cm^{-1} имеют неярко выраженные плечи (1278 и 1254 cm^{-1}), которые при нагревании пленки до 70°C расщепляются до плато или самостоятельных полос. Полоса 1236 cm^{-1} с плечом 1229 cm^{-1} при нагревании выравнивается и становится симметричной. При температуре выше 100°C, когда начинается десорбция связанного хлороформа из пленки, ориентация фенильных колец вокруг эфирного атома кислорода становится более разупорядоченной, картина спектра в этой области изменяется: в спектре отчетливо наблюдаются шесть, а при увеличении температуры выше

Таблица 6. Значения волновых чисел полос поглощения $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ в узле Ph–O–Ph' для ПЭИ-II при изменении температуры

Значения ν , cm^{-1}				
20°C	70°C	100°C	140°C	$T_{\text{исх}}$
1278 (плечо)	1280–1271	1280 (плечо)	1278 (плечо)	1276
1275		1274	1272	
	1262 (плечо)	1262 (плечо)	1262	1262
1254 (плечо)	1253		1253	1253
1251	1246	1249	1246	
1237	1235	1235	1235	1235
1230 (плечо)			1219	
1219	1219	1219		1219 (плечо)

150°C – семь максимумов поглощения. При этом неявное при 20°C плечо полосы 1262 см⁻¹ переходит в самостоятельную полосу. При остывании пленки количество полос, их первоначальное положение и форма не восстанавливаются (табл. 6), при этом полоса 1262 см⁻¹ проявляется отчетливо, т.е. такое изменение спектра связано не только с тепловой подвижностью цепи, но и указывает на изменение ее конформационного состава при десорбции хлороформа.

Повторная сорбция хлороформа в пленке ПЭИ

Интересный факт иллюстрирует рис. 4, представляющий ИК-спектр пленки ПЭИ-І, в которую после отжига и охлаждения вновь сорбировали хлороформ. Все полосы хлороформа опять проявляются в спектре полимера, причем резко выделяются максимумы полос несвязанной формы. Длительное высушивание такой пленки не приводит к снижению интенсивности полос связанных хлороформа, а интенсивность полос несвязанного падает. Из этого можно заключить, что процессы сорбции хлороформа и связывания его в комплекс с фрагментами ПЭИ идут параллельно и являются обратимыми. При повышении температуры изменения полос повторяют описанную выше ситуацию, т.е. и повторное комплексообразование идет преимущественно по эфирному атому кислорода цепи ПЭИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных, полученных из ИК-спектров пленок ПЭИ и квантово-химических расчетов, показывает преимущество участия атомов кислорода в узле Ph–O–Ph' в комплексообразовании ПЭИ с хлороформом. Фенильные кольца узла Ph–O–Ph' в комплексе строго ориентированы, что способствует упорядочению структуры цепи и, следовательно, упаковки цепей при формировании пленки из раствора. Однако наличие в пленках ПЭИ несвязанного хлороформа должно препятствовать такому упорядочению упаковки, разрывая ее. По-видимому, этим можно объяснить различие в газопроницаемости и селективности образцов ПЭИ после выдерживания в напряженном состоянии и пленок, высушенных в обычных условиях (табл. 1). Так, пленки, высушенные в обычных условиях и еще содержащие несвязанный хлороформ, демонстрируют большую газо-

проницаемость и более низкую селективность именно за счет разрыхления упаковки цепей. В то же время длительное выдерживание сформированных пленок под напряжением приводит к практически полному испарению несвязанного хлороформа, и, возможно, способствует упорядочению упаковки цепей и формированию структуры с повышенной селективностью газоразделения. Наши исследования дают возможность предположить, что подобных результатов можно достигнуть не только выдерживанием пленки в напряженном состоянии в течение 2 месяцев, но и прогреванием ее при температуре, близкой к температуре кипения хлороформа. Отжиг пленки, как и нагревание ее выше 100°C, приводит к распаду водородных связей ПЭИ–хлороформ, удалению связанной формы растворителя и появлению нового набора конформаций в узле Ph–O–Ph', что вызывает разупорядочивание структуры и, следовательно, должно сказываться на газопроницаемости. Повторное насыщение пленки хлороформом и образование водородных связей приводит к обратимому восстановлению упорядоченной структуры и возможному восстановлению оптимальных газоразделительных свойств пленки.

Таким образом, подобные исследования позволяют предложить объяснения изменению транспортных характеристик ПЭИ в зависимости от условий формирования пленок и открывают новые перспективы в технологии изготовления мембран с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yampolskii Yu.P., Bondarenko G.N. // Polymer. 1998. V. 39. № 11. P. 2241.
2. Кориков А.П., Выгодский Я.С., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1025.
3. Полоцкая Г.А., Агранова С.А., Антонова Т.А. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 8. С. 1371.
4. Алиев А.Д., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Балашова Е.В., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Степаненко В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 973.
5. Алентьев А.Ю. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2003.
6. Попов А.В., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л. // 2 Всероссийский Каргинский симпозиум "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. С. 83.

7. Степаненко В.Ю., Балашова Е.В., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П. // Сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". М.: ИФХ РАН, 2000. Вып. VII. С. 81.
8. Матвеевиши Г.С., Власов В.М., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 6. С. 293.
9. Abadie M., Izri-Zinina I., Шевелева Т.С., Комарова Л.Г., Русанов А.Л., Выгодский Я.С., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 922.
10. Зефиров Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 1. С. 118.
11. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.

Effect of Chloroform on Structure and Gas-Separation Properties of Poly(ether imides)

Yu. V. Kostina, G. N. Bondarenko, A. Yu. Alent'ev, and Yu. P. Yampol'skii

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

Abstract—The FTIR spectra of poly(ether imide) films prepared from their chloroform solutions were recorded in a wide temperature interval. The cast films were shown to contain residual solvent. This residual solvent existed in films as an unbound chloroform that may be removed by heating to 60–70°C and as bound chloroform that is involved in complex formation with polymers and may be removed by heating at temperatures close to their glass-transition temperatures (180°C). Quantum-chemical calculations were performed for structures that model fragments and monomer units of poly(ether imides), as well as their complexes with chloroform. Chloroform was shown to be capable of preferential binding with an oxygen atom in a Ph-O–Ph' fragment via hydrogen bonds. In this case, the conformational set of poly(ether imide) chains is changed. The above evidence is invoked to explain changes in transport characteristics with time for poly(ether imide) films cast from chloroform solutions.