

УДК 541.64:539.2:533.15

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ

© 2007 г. Ю. В. Костина, Г. Н. Бондаренко, А. Ю. Алентьев, Ю. П. Ямпольский

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

Поступила в редакцию 15.05.2006 г.
Принята в печать 28.07.2006 г.

На примере двух изоструктурных полиэфиримидов проанализировано влияние изопропилиденовой и гексафтторизопропилиденовой групп и образования водородных связей с хлороформом на изменение геометрических и энергетических параметров полимерной цепи. Установлена связь между изменениями геометрических параметров полимерной цепи и газоразделительными свойствами пленок этих полиэфиримидов. Показано, что увеличение проницаемости обусловлено повышением барьеров вращения и, следовательно, увеличением жесткости цепи, а рост селективности газоразделения связан с уменьшением количества изоэнергетических конформеров и повышением конформационной однородности полимерной цепи. Методами ИК-Фурье спектроскопии зарегистрировано, а методами квантовой химии подтверждено, что конформационная неоднородность и мелкомасштабная подвижность цепи полиэфиримида возможна только в узле Ph–O–Ph'. Полученные данные применены для оценки роли молекулярной подвижности полимерной цепи в механизме прохождения газа или пенетранта через пленку полимера и для прогноза транспортных свойств полимеров этого ряда. На примере двух других полиэфиримидов полученный прогноз подтвержден экспериментальными данными по газоразделению.

ВВЕДЕНИЕ

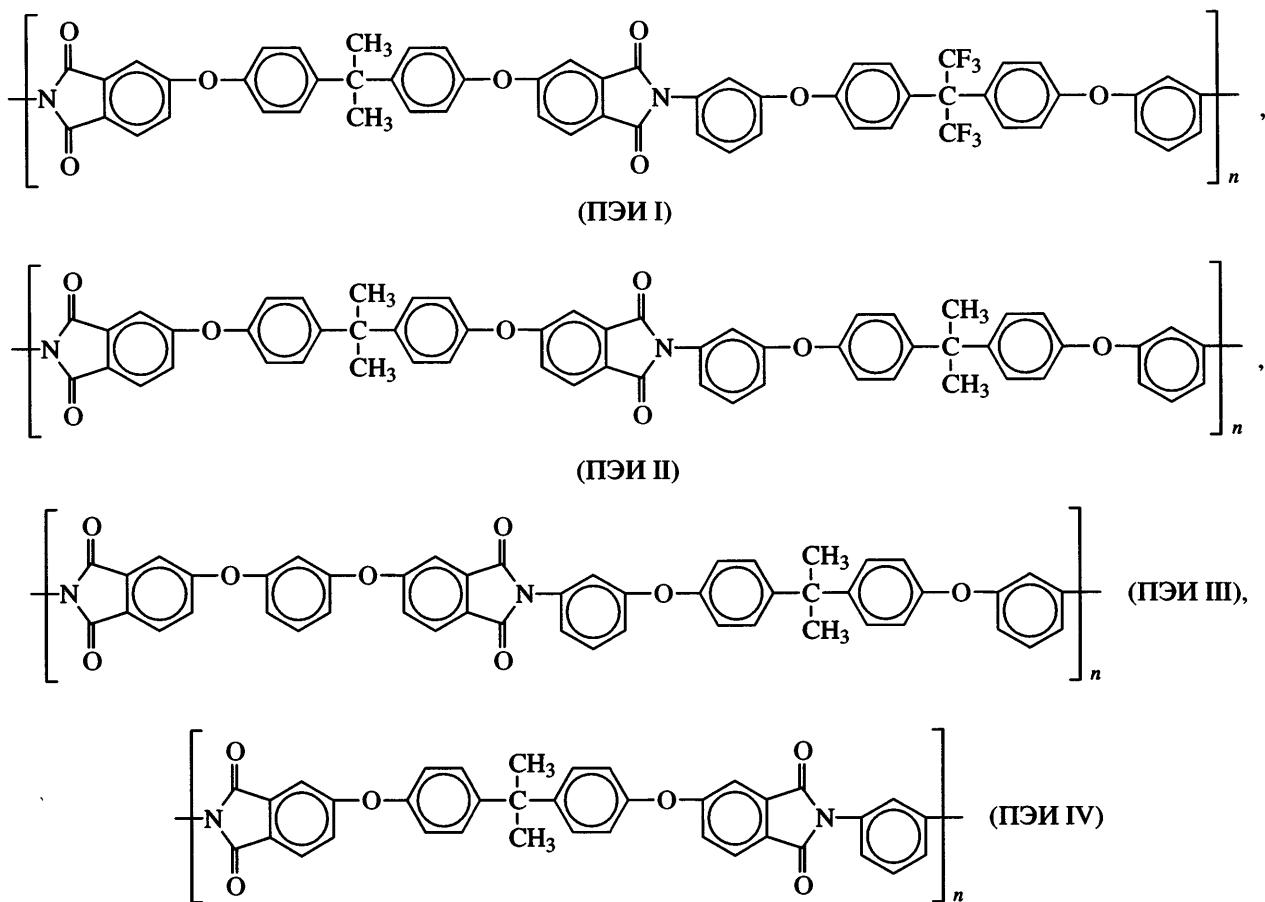
Связь между химической структурой мономерного звена и транспортными свойствами полимера широко исследуется и используется на практике [1–3]. Введение в основную цепь заместителей различной природы, изменение типа замещения и изомерия влияют на транспортные свойства полимера. Например, введение в полимер групп –Si(Me)₃ [1, 2, 4, 5] или –CF₃ [3, 6, 7] приводит к увеличению проницаемости, а иногда и селективности газоразделения. Используются такие приемы эмпирически, детальное изучение причин изменения транспортных свойств полимеров в зависимости от их структуры проводится несистематически.

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

Цель настоящей работы – определение методами ИК-Фурье спектроскопии и квантовой химии зависимости структурных и энергетических параметров узлов полимерной цепи от строения соседних групп и образования водородных связей с растворителем, а также рассмотрение механизма влияния геометрии цепи и мелкомасштабной подвижности на газоразделительные свойства пленок на примере ароматических полиэфиримидов (ПЭИ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПЭИ, синтезированные и охарактеризованные в ИНЭОС РАН [8, 9], структурные формулы которых приведены ниже.



Для измерения транспортных характеристик пленки ПЭИ формировали из растворов в хлороформе (~5 мас. %) толщиной 30–40 мкм на кольце с целлофановой подложкой в течение 3–5 суток. По завершении процесса пленкообразования пленки отделяли от подложки и доводили до постоянной массы сушкой в вакууме при комнатной температуре (“стандартный” метод формирования пленок). Ряд образцов сушили, не отделяя от кольца, в течение 60 суток (медленная десорбция хлороформа). Присутствие в пленках остаточного растворителя (до 4%) было зафиксировано даже после нескольких лет хранения [10, 11].

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследовали как образцы ПЭИ, прессованные с KBr, так и пленки толщиной 5–7 мкм, сформированные из растворов в хлороформе и в ТГФ (~5 мас. %) на подложках из KBr. Пленки прогревали до температуры стеклования T_c в высокотемпературной ячейке с последующим охлаждением до комнатной [12]. Измерения выполняли на ИК-Фурье спектрометре “IFS 66v” в области 400–4000 см⁻¹.

Квантово-химические расчеты проводили полуэмпирическими и *ab initio* методами. Для конформационного анализа с вычислением энергии внутреннего вращения применяли метод MM2. Оптимизацию моделей, расчет энергии комплексообразования и потенциальной энергии в точке выполняли полуэмпирическим методом AM1 в программном пакете Morac. Заряды атомов и колебательный спектр модельных структур рассчитывали методом DFT (B3LYP) в базисе 6-31G в программном пакете Gaussian-98 (Serial № PC91419457W-1423R).

При расчете вероятности существования конформеров использовали основное уравнение закона Максвелла–Больцмана

$$W = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)},$$

где W – вероятность существования данного конформера; E_i – величина энергетического минимума, кДж/моль; k – постоянная Больцмана; T – аб-

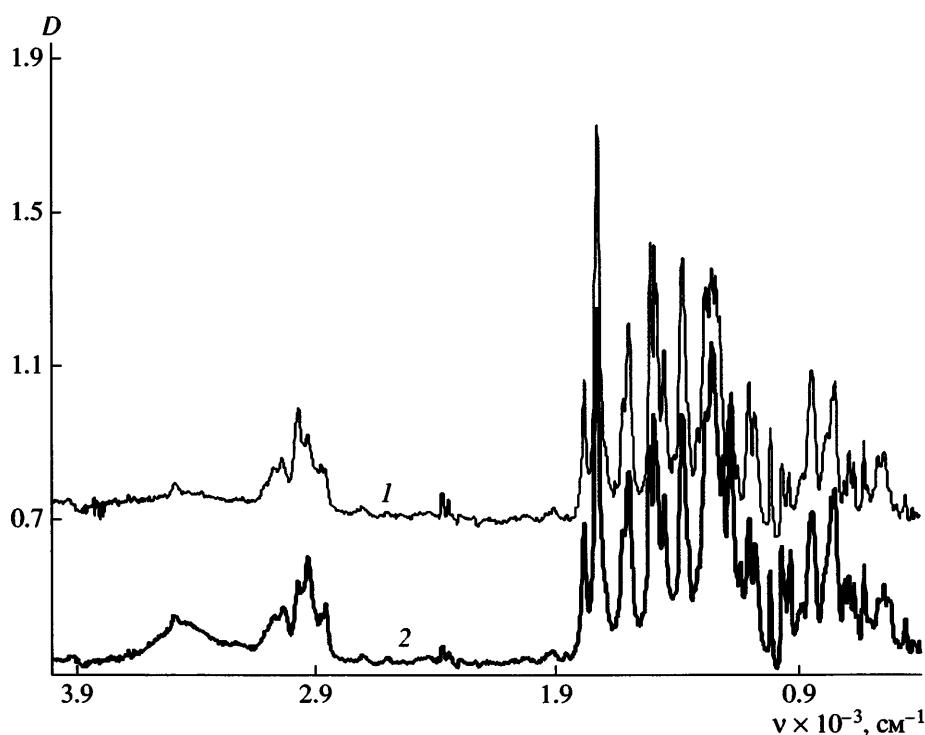


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПЭИ I (1) и ПЭИ II (2), прессованных с КВг.

солнутная температура. Значения энергетических минимумов нормировали к минимальному.

Угол между плоскостями фенильных колец ω в узле Ph—O—Ph' вычисляли как величину угла между нормальными векторами к этим плоскостям по координатам атомов фенильных колец.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сходство и отличие конформационного состава ПЭИ в зависимости от структуры и способа приготовления образца

Для ПЭИ I и ПЭИ II было установлено значительное влияние способа приготовления пленок на их транспортные свойства: в зависимости от способа приготовления селективность газоразделения увеличивалась в несколько раз [10]. ИК-спектры образцов ПЭИ I и ПЭИ II, прессованных с КВг, приведены на рис. 1. Поскольку строение элементарных звеньев ПЭИ I и ПЭИ II отличается только наличием гексафторизопропилиденовой или изопропилиденовой группы соответственно, в ИК-спектрах обоих полимеров наибольшие различия наблюдаются при 1300–1200 cm^{-1} , т.е. в области поглощения связей C—F и смешанных колебаний узла Ph—O—Ph' (рис. 2,

спектры 1, 2). Полоса 1203 cm^{-1} , отсутствующая в спектре образца ПЭИ II, может быть отнесена к колебаниям C—F. Остальные полосы поглощения указанного спектрального диапазона присутствуют в спектрах обоих ПЭИ и могут быть отнесены к колебаниям в узлах Ph—O—Ph'. В ИК-спектре ПЭИ I в интервале 1260–1250 cm^{-1} имеются две интенсивные полосы поглощения, в то время как в спектре ПЭИ II в этой области лежит одна широкая размытая полоса. Другие полосы в данной области спектра ПЭИ I и ПЭИ II различаются по положению максимумов и относительной интенсивности. Такое различие в количестве и форме полос колебаний связей и углов C—O в спектрах разных ПЭИ может возникать в связи с реализацией разного набора конформаций в узле Ph—O—Ph'.

Для этого узла ИК-спектры пленок ПЭИ, сформированных из хлороформа, отличаются от спектров ПЭИ, прессованных с КВг (рис. 2, спектры 3, 4). Количество полос в спектрах пленок уменьшается, их относительная интенсивность возрастает, что свидетельствует о меньшем разнообразии конформационного состава и большей конформационной упорядоченности полимера в пленках. После отжига при T_c и десорбции хлоро-

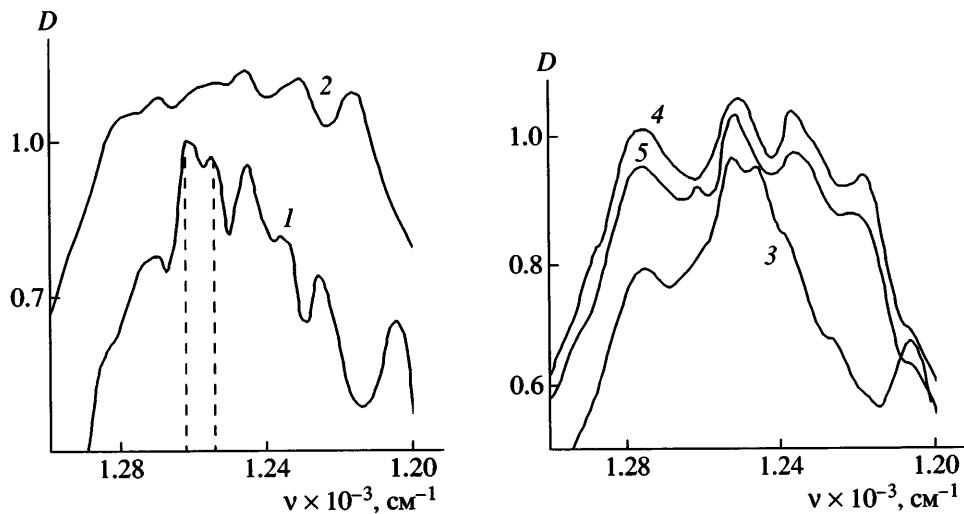


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра прессованных образцов ПЭИ I (1) и ПЭИ II (2), а также исходных пленок ПЭИ I (3) и ПЭИ II (4) и пленки ПЭИ II после отжига (5) в области колебаний $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$.

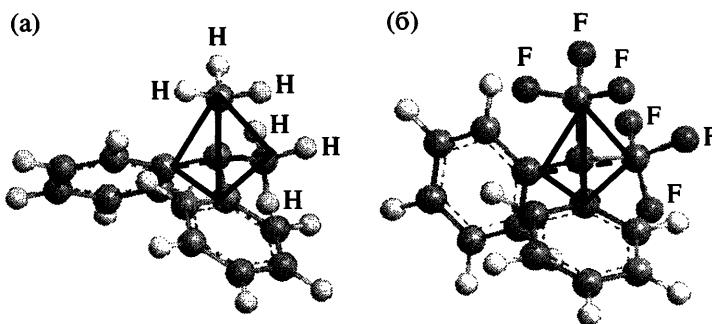


Рис. 3. Тетраэдрическая структура узла $(\text{Ph})_2\text{C}(\text{CX}_3)_2$, где X – атомы H (а) или F (б).

форма в ИК-спектре ПЭИ II регистрируется полоса поглощения 1262 cm^{-1} , что свидетельствует о появлении или увеличении количества другого типа конформаций в полимерной пленке (рис. 2, спектр 5). Ранее нами было показано, что хлороформ образует водородные связи преимущественно с атомом кислорода узла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$, изменяя конформацию цепи ПЭИ [12].

Таким образом, конформационная неоднородность полимерной цепи может быть обусловлена только изменениями в узлах $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$ и $(\text{Ph})_2\text{C}(\text{CX}_3)_2$, где X – атомы H или F.

Конформационный анализ узлов $(\text{Ph})_2\text{C}(\text{CX}_3)_2$, где X – атомы H или F, и $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$

Конформационный анализ узла $(\text{Ph})_2\text{C}(\text{CX}_3)_2$ показал, что его локальная симметрия не изменяется при замене атомов H атомами F (рис. 3):

удлинение связей C–F по сравнению с C–H не меняет расположения метильных и фенильных заместителей в вершинах тетраэдра, изменяя лишь угол между плоскостями фенильных колец. Из этого следует, что замена изопропилиденовых (ПЭИ II) групп на гексафтотриизопропилиденовые (ПЭИ I) не приводит к конформационным изменениям полимерной цепи в узле $(\text{Ph})_2\text{C}(\text{CX}_3)_2$. Учитывая сказанное, можно сделать следующие выводы. Конформационные изменения в основной цепи ПЭИ могут происходить только в узле $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$, на геометрию которого тип атомов соседнего узла оказывает заметное влияние, что иллюстрируют ИК-спектры этих полимеров (рис. 2, спектры 1, 2 и 3, 4).

Конформационный анализ узла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$ проводили следующим образом. В простой модели этого узла (в качестве концевых групп использо-

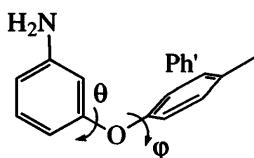


Рис. 4. Структура узла Ph–O–Ph' и торсионные углы, по которым проводится конформационный поиск.

вали фрагменты $-\text{CH}_3$ и $-\text{NH}_2$) группу $\text{O}-\text{C}_{\text{Ph}'(\text{CH}_3)}$ поворачивали относительно связи $\text{O}-\text{C}_{\text{PhNH}_2}$, с шагом изменения торсионного угла $\theta = 15^\circ$ (рис. 4). Затем проводили поиск по поворотам фенильного кольца Ph' относительно зафиксированного узла $\text{O}-\text{C}_{\text{PhNH}_2}$ с шагом изменения торсионного угла $\phi = 15^\circ$. По полученным данным была построена поверхность потенциальной энергии в зависимости от углов вращения θ и ϕ , что позволило проанализировать возможность существования энергетических минимумов и различных конформаций модели этого узла (рис. 5).

Анализ потенциальной поверхности показал, что для узла Ph–O–Ph' существуют несколько областей энергетических минимумов в достаточно широком диапазоне значений углов θ и ϕ и, следовательно, множество устойчивых эквипотенциальных конформеров с различной геометрией. После оптимизации такие конформеры отличаются значениями не только торсионных углов в узле Ph–O–Ph', но и валентных углов C–O–C'. Для дальнейшей работы были выбраны пять оптимизированных конформеров модели узла Ph–O–Ph' (I–V), находящиеся в областях минимума на потенциальной поверхности, с близкими значениями вероятности существования W , но отличающиеся друг от друга по энергетическим и геометрическим параметрам (табл. 1). Различия в значениях валентных углов C–O–C' и межплоскостных углов между фенильными кольцами ω , а также существование вблизи области энергетического минимума множества конформеров с промежуточными значениями этих углов обуславливает небольшие различия в положении максимумов полос поглощения элементов узла Ph–O–Ph' в колебательном спектре, что и должно давать широкие размытые полосы в ИК-спектре ПЭИ.

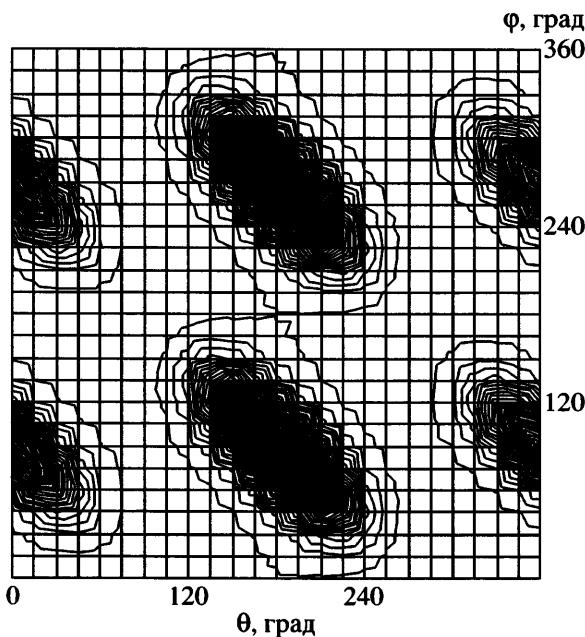


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии от углов вращения θ и ϕ . Энергии двух ближайших контурных линий различаются на 20 кДж/моль.

Расчет колебательного спектра, проведенный для моделей конформеров II и III, наиболее отличающихся по геометрическим параметрам (табл. 1), дает два значения волнового числа в области поглощения групп C–O: 1252 cm^{-1} для конформера II и 1262 cm^{-1} для конформера III (рис. 6). Для остальных моделей значения волновых чисел лежат в той же области. Таким образом, наличие в узле Ph–O–Ph' цепи ПЭИ конформеров с различной геометрией и соответственно разными собственными значениями частот поглощения (которое должно приводить к широким полосам в ИК-спектре), подтверждается квантово-химическими расчетами.

Усложнение простых моделей конформеров I–V путем достройки узла Ph–O–Ph' диметилфенильным заместителем $\text{Ph}'-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Ph}''$ в параллельное положение одного из фенильных колец до фрагмента $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}''$ мало меняет картину энергетической поверхности. Величины барьеров вращения возрастают, но области поверхности с минимальной энергией между этими барьерами практически не изменяются. Из этого следует, что и усложненная модель имеет набор эквипотенциальных конформеров, способных к конформационным переходам. Геометрические параметры в узле Ph–O–Ph' для усложненного

Таблица 1. Структура некоторых конформеров простых моделей узла Ph-O-Ph'

Конформер	Структура	$-\Delta E_{\min}^*$, кДж/моль	W, %	Угол, град	
				валентный C—O—C'	межплоскостной ω
I		0.01	20.50	116.0	72.2
II		0	20.50	116.3	78.3
III		13.80	19.35	125.0	86.9
IV		11.06	19.57	113.0	65.5
V		4.89	20.08	119.8	73.2

* Рассчитывали как разность значений энергетических минимумов конформеров.

фрагмента Ph—O—Ph'—C(CH₃)₂—Ph" отличаются от соответствующих параметров простых моделей, но тенденция к существованию в узле Ph—O—Ph' конформеров с различной геометрией остается неизменной (табл. 2). Различия в значениях межплоскостных и валентных углов обусловливают существование большого количества конформеров, незначительно отличающихся между собой по энергии, но имеющих значительные различия в геометрии, как в усложненной модели узла Ph—O—Ph', так и в реальном полимере, что иллюстрируют ИК-спектры ПЭИ в области 1200–1300 см⁻¹ (рис. 2).

Замена атомов H атомами F в изопропилиденовой связке (Ph—O—Ph'—C(CF₃)₂—Ph", модель ПЭИ I) изменяет геометрические параметры моделей и, следовательно, вид потенциальной поверхности. Значения валентных углов C—O—C' для трех конформеров из пяти рассматриваемых при-

Таблица 2. Изменения энергетических и геометрических параметров конформеров узла Ph—O—Ph'—C(CX₃)₂—Ph" под влиянием соседних групп (X = H или F)

Конформер	—CX ₃	$-\Delta E_{\min}$, кДж/моль	Угол, град	
			валентный C—O—C'	межплоскостной ω
I	CH ₃ CF ₃	0 18.95	116.4 115.8	72.2 71.8
II	CH ₃ CF ₃	4.18 14.45	116.3 116.7	63.7 64.2
III	CH ₃ CF ₃	14.16 0	119.4 117.0	84.0 62.9
IV	CH ₃ CF ₃	5.64 21.72	113.6 114.2	65.2 85.2
V	CH ₃ CF ₃	8.01 13.50	117.3 117.3	56.7 62.3

Примечание. В числителе – параметры модели с изопропилиденовой группой, в знаменателе – с гексафторизопропилиденовой.

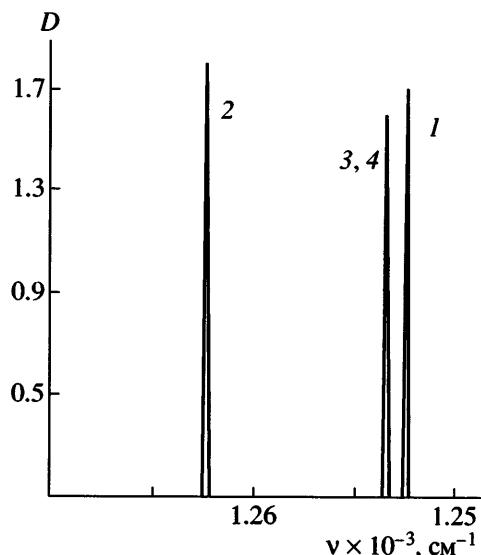


Рис. 6. Фрагмент колебательного спектра узла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$ для конформеров II (1) и III (2), а также их ассоциатов типа $\text{Cl}_3\text{CH}-\text{O}(\text{Ph})_2$ с хлорофором (3, 4).

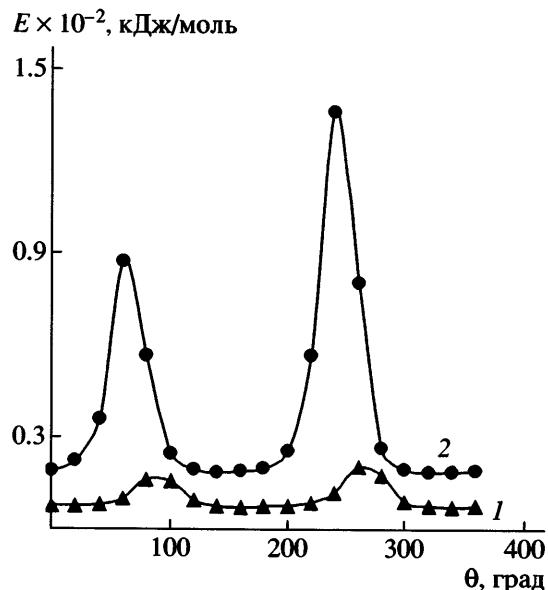


Рис. 7. Потенциальная кривая внутреннего вращения конформера III в узле $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}''$ (1) и в узле $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{Ph}''$ (2).

ближаются к 117° , изменяются и межплоскостные углы между фенильными кольцами (табл. 2).

При сравнении профилей энергетической поверхности конформеров III, моделирующих фрагменты ПЭИ II и ПЭИ I соответственно, отчетливо видно резкое возрастание барьеров вращения при замене групп $-\text{CH}_3$ на группы $-\text{CF}_3$ (рис. 7). Кроме этого, существенно уменьшается доля поверхности с минимальными значениями потенциальной энергии. Доля поверхности, где может существовать множество конформеров, отличающихся значениями потенциальной энергии между собой на ~ 20 кДж/моль, для модели ПЭИ II (с изопропилиденовой связью) составляет $\sim 40\%$ от всей энергетической поверхности. Для модели ПЭИ I (с гексафтоторизопропиленовой связью) эта доля уменьшается на 10–15%. Другими словами, если для модели ПЭИ II колебания по углу θ на потенциальной кривой возможны в пределах 120° между барьерами вращения с малыми энергетическими затратами, то для модели ПЭИ I область таких колебаний сужается до 60° , что означает увеличение жесткости полимерной цепи. Естественно предполагать, что количество конформеров, легко переходящих друг в друга, во фторсодержащем полимере будет существенно меньше, чем в полимере, не содержащем групп $-\text{CF}_3$.

Полученный результат хорошо объясняет экспериментальные ИК-спектры ПЭИ I и ПЭИ II в области поглощения связей $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$ (рис. 2, спектры 1, 2). Уменьшение количества конформеров должно приводить к сужению полос колебаний связей и углов $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$, что и наблюдается экспериментально: вместо одной очень широкой полосы 1265 – 1250 см⁻¹ в ИК-спектре ПЭИ II (кривая 2) для ПЭИ I существуют две полосы поглощения с максимумами при 1261 и 1254 см⁻¹ (кривая 1).

Влияние жесткости полимерной цепи на транспортные параметры полиэфиримидов

ПЭИ I и ПЭИ II относятся к классу аморфных стеклообразных полимеров — полигетероариленов со средними значениями газопроницаемости ($P(\text{O}_2) \sim 1$ Баррер). При переходе от ПЭИ II к ПЭИ I с ростом барьеров вращения, т.е. с увеличением кинетической жесткости цепи, возрастают значения коэффициентов проницаемости (табл. 3). Аналогичные закономерности увеличения проницаемости при повышении жесткости цепи наблюдаются для большинства полигетероариленов [10].

*Влияние хлороформа
на конформационное равновесие в цепи ПЭИ*

Участие атома водорода хлороформа в ассоциации с электронодонорными атомами полимерной цепи ранее обсуждалось в литературе [13]. Нами было показано [12], что в пленках ПЭИ, сформированных из хлороформа, растворитель содержится как в свободной (полоса поглощения 765 см^{-1}), так и в связанной с полимером форме (полоса поглощения 758 см^{-1}). При этом связывание с полимером достаточно прочное: полоса хлороформа 758 см^{-1} была зафиксирована в пленках ПЭИ даже после длительного (свыше одного года) хранения.

ИК-спектры пленок, сформированных из раствора хлороформа, не показали изменений в области поглощения имидных колец ($1700\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$) при прогревании пленок от комнатной температуры до температуры стеклования и последующем охлаждении [12]. Из этого можно заключить, что в условиях данного эксперимента хлороформ не образует водородных связей ни с атомами азота, ни с атомами кислорода имидного кольца. Зато изменения в ИК-спектрах этих же пленок в области $1200\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют в пользу того, что именно атом кислорода в узле $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$ принимает участие в связывании хлороформа. В ИК-спектре пленки ПЭИ II, отожженной при T_c и охлажденной до первоначальной температуры, фиксируется полоса поглощения 1262 см^{-1} , а полоса поглощения 1250 см^{-1} немного смещается по положению по сравнению со спектром той же пленки до отжига (рис. 2, спектры 4, 5). В ИК-спектре пленки ПЭИ I новых полос после отжига не обнаружено, но перераспределение интенсивностей отдельных полос в этой области спектра также отмечено. Необходимо уточнить, что ИК-спектры отожженных пленок ПЭИ в области $1200\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, спектр 5) не идентичны ИК-спектрам этих полимеров, прессованных с КВг (рис. 2, спектр 2). В ИК-спектрах прессованных образцов наблюдаются широкие полосы поглощения, что, как описано выше, обусловлено существованием большого числа конформеров узла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$. Образование водородных связей атомами кислорода узла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$ с хлороформом при формировании пленок из раствора способствует, по-видимому, уменьшению количества конформаций в этом узле, что приводит к упрощению ИК-спектра.

Таблица 3. Зависимость коэффициентов проницаемости P различных газов от жесткости цепи для ПЭИ [10]

Образец	P , Баррер				
	H_2	He	O_2	N_2	CO_2
ПЭИ I	8.87	10.50	0.81	0.17	2.76
ПЭИ II	6.96	7.85	0.56	0.11	1.75

Таблица 4. Структурные параметры конформеров в комплексах $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'-\text{C}(\text{CX}_3)-\text{Ph}''$ с хлороформом ($\text{X} = \text{H}$ или F)

Конфор- мер	Угол, град			
	валентный $\text{C}-\text{O}-\text{C}'$		межплоскостной ω	
	$-\text{C}(\text{CH}_3)$	$-\text{C}(\text{CF}_3)$	$-\text{C}(\text{CH}_3)$	$-\text{C}(\text{CF}_3)$
I	116.4	115.8	72.2	71.8
	116.7	117.0	64.2	63.3
II	116.3	116.7	63.7	64.2
	116.9	117.0	63.4	63.7
III	119.4	117.0	84.0	62.9
	117.0	116.9	63.5	64.8
IV	113.6	114.2	65.2	85.2
	116.7	116.8	64.6	65.3
V	117.3	117.3	56.7	62.3
	116.7	116.8	64.4	63.2

Примечание. В числителе – параметры модели до комплексообразования с хлороформом, в знаменателе – после.

Для комплексов хлороформа с конформерами I–V, достроенными до фрагментов типа $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'-\text{C}(\text{CX}_3)-\text{Ph}''$, где X – атомы H или F , были рассчитаны электронные и структурные характеристики (табл. 4, 5). Образование ассоциатов между атомом кислорода узла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$ и атомом водорода хлороформа подтверждается результатами квантово-химических расчетов. Длина водородных связей для всех комплексов не превышает 2.25 \AA , что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и H (2.45 \AA). Изменяется и поляризация атомов, участвующих в образовании водородной связи: модули зарядов увеличиваются на атоме водорода хлороформа (от 0.237 до 0.273 ± 0.005) и на атоме кислорода ПЭИ (табл. 5).

Анализ данных табл. 4 показывает, что геометрические параметры узла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$, которые существенно различались для разных конформеров моделей ПЭИ I и ПЭИ II до комплексообразования, после образования водородных связей с

Таблица 5. Энергетические параметры конформеров в комплексах Ph—O—Ph'—C(CX₃)—Ph" с хлороформом (X = H или F)

Конформер	−ΔE _{мин} , кДж		−ΔE _{компл} , кДж		Заряд на атоме O — q	
	—C(CH ₃)	—C(CF ₃)	—C(CH ₃)	—C(CF ₃)	—C(CH ₃)	—C(CF ₃)
I	0 0.08	18.95 0.67	16.4	26.9	0.205 0.224	0.202 0.219
II	4.18 0	14.46 0	20.6	23.1	0.192 0.222	0.193 0.218
III	14.16 0.09	0 1.70	30.5	6.9	0.220 0.223	0.196 0.217
IV	5.64 0.02	21.72 0.83	22.1	29.5	0.220 0.224	0.209 0.219
V	8.01 0.12	13.50 0.75	24.4	21.4	0.199 0.224	0.198 0.219

Примечание. В числителе – параметры модели до комплексообразования с хлороформом, в знаменателе – после.

хлороформом выравниваются для всех рассмотренных конформеров. Все валентные углы C—O—C' равны между собой и составляют $117.0^\circ \pm 0.3^\circ$. Межплоскостные углы ω между фенильными кольцами узла Ph—O—Ph' также выравниваются между собой и принимают значение $64.0^\circ \pm 1.3^\circ$. Разница в величинах энергетических минимумов для комплексов всех изученных конформеров не превышает 1.70 кДж/моль (табл. 5). Другими словами, комплексообразование хлороформа с атомами кислорода полиэфиримидов в узле Ph—O—Ph' приводит к сокращению количества типов конформеров за счет сближения их геометрических параметров, т.е. к конформационной однородности полимерной цепи. Следствием этого является упрощение колебательного спектра ПЭИ в области колебания связей и углов узла Ph—O—Ph', что и наблюдается в эксперименте.

Примечательно, что наибольшая величина энергии комплексообразования характерна для конформеров с более высокими энергетическими минимумами и существенными отличиями по геометрии по сравнению с наиболее энергетически выгодными. Так, конформер III с изопропилиденовой группой и конформер IV с гексафторизопропилиденовой при значении валентных углов 119.4° и 114.2° и значениями межплоскостных углов 84° и 85.2° образуют комплексы с хлороформом с величиной энергии комплексообразования ($\Delta E_{компл}$) около 30 кДж/моль (табл. 5).

Расчет колебательного спектра комплексов конформеров узла Ph—O—Ph' (табл. 1) с хлороформом дает в этой области спектра либо одну теоретическую полосу 1253 см^{-1} с различной интенсивностью для разных конформеров (рис. 6, полосы 3 и 4), либо близкие к ней по положению. Как показано выше, расчет колебательных спектров разных конформеров (типа II и III) узла Ph—O—Ph' без хлороформа дает два теоретических значения волнового числа в этой области: 1252 см^{-1} для конформера II и 1262 см^{-1} для конформера III. Уменьшение количества полос в расчетном колебательном спектре хорошо соотносится с квантово-химическими и экспериментальными данными.

Влияние конформационной однородности полимерной цепи на транспортные параметры ПЭИ

Анализ профилей потенциальной поверхности вращения для комплексов ПЭИ – хлороформ всех конформеров, достроенных до модели ПЭИ (табл. 2), показал, что диапазон углов вращения с минимальными значениями потенциальной энергии значительно уменьшается по сравнению с потенциальными кривыми вращения для моделей без хлороформа (рис. 8). Таким образом, уменьшение количества и типов конформеров, и, следовательно, конформационная упорядоченность полимерной цепи может быть достигнута без изменения химического состава мономерного зве-

на, только выбором растворителя. Барьеры вращения существенно повышаются, что приводит к увеличению жесткости цепи. При этом увеличиваются значения коэффициентов проницаемости пленок, сформированных из хлороформа, по сравнению с пленками того же ПЭИ, сформированными из ТГФ, для которого взаимодействия типа растворитель–полимер не наблюдалось [14]. Медленная десорбция хлороформа из пленок (в течение двух–трех месяцев) при комнатной температуре и давлении дает возможность сохранять конформационную однородность и упорядоченность цепи при снижении барьеров вращения, что приводит к уменьшению ее жесткости и, следовательно, к снижению проницаемости. Можно полагать, что тем самым достигается некоторое уплотнение упаковки полимерных цепей в пленке, размер “полостей” между фрагментами цепей выравнивается, что вызывает резкое повышение эффективности газоразделения: селективность проницаемости повышается в несколько раз по сравнению с параметрами, измеренными для той же пленки, полученной в “стандартных” условиях сушки (табл. 6).

Прогноз и экспериментальное подтверждение влияния геометрических параметров полимерной цепи на транспортные свойства пленок ПЭИ

Замена в диангидридном фрагменте ПЭИ дифенилдиметильного узла *мета*-фенильным, т.е. повышение доли дифенилэфирных развязок на мономерное звено, должна приводить, по нашему мнению, к большей разупорядоченности полимерной цепи до образования ассоциатов с хлороформом и соответственно к большей упорядоченности полимерной цепи при формировании пленки из хлороформа (ПЭИ III). В то же время при

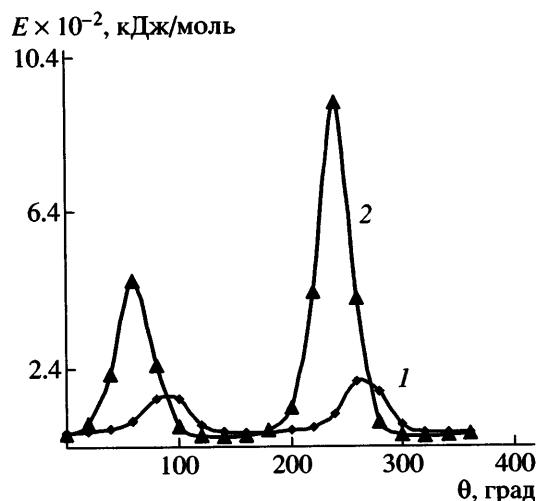


Рис. 8. Потенциальная кривая внутреннего вращения конформера III в узле Ph-O-Ph'-C(CH₃)₂-Ph до образования комплекса с хлороформом (1) и после комплексообразования (2).

формировании пленки из ТГФ, не образующего ассоциаты и не приводящего к упорядочению конформационного состава узлов Ph-O-Ph', для ПЭИ III должен реализовываться больший набор конформеров этого узла, чем для ПЭИ II. При формировании пленок из хлороформа у ПЭИ III степень упорядочения исходной пленки должна быть выше, чем у ПЭИ II, а при отжиге при T_c – выше степень разупорядочения. Эксперимент полностью подтверждает эти выводы: в ИК-спектре пленок ПЭИ до отжига (рис. 9а) относительная интенсивность полосы поглощения комплекса при 1250 см⁻¹ для ПЭИ III (спектр 2) больше, чем для ПЭИ II (спектр 1). После отжига (рис. 9б) интенсивность полос поглощения при 1250 и 1262 см⁻¹ в ПЭИ III становится практически равной, в то время как у ПЭИ II интенсивность полосы при 1262 см⁻¹ значительно ниже, чем полосы при 1250 см⁻¹. Учитывая результаты расчета ко-

Таблица 6. Влияние условий приготовления пленок ПЭИ на транспортные параметры ($T = 35^\circ\text{C}$) [10, 11]

Образец	Коэффициент проницаемости P , Баррер					Селективность $\alpha = P_1/P_2$			
	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	He/N ₂	CO ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂
ПЭИ I	8.87 6.67	10.50 8.45	0.81 0.68	0.17 0.08	2.76 2.16	4.7 8.4	61 105	16 27	51 83
ПЭИ II	6.96 5.72	7.85 6.41	0.56 0.29	0.11 0.05	1.75 1.29	5.0 5.8	71 129	16 26	63 115

Примечание. В числителе – пленки ПЭИ I и ПЭИ II приготовленные по “стандартной” методике, в знаменателе – те же пленки после медленной десорбции хлороформа.

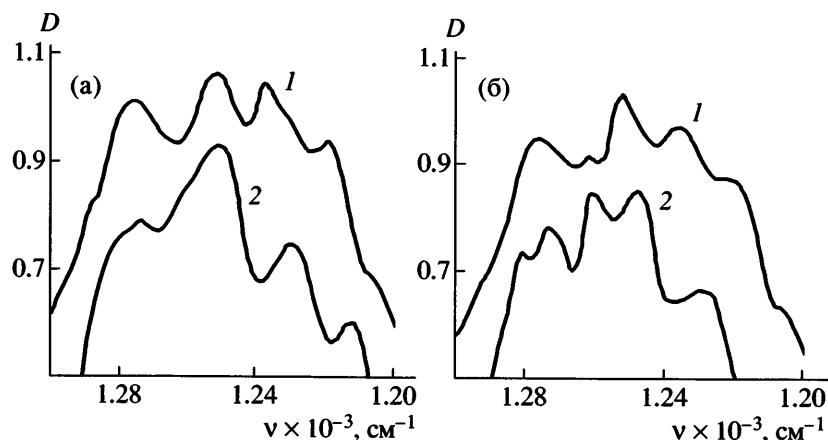


Рис. 9. Фрагмент ИК-спектра пленок ПЭИ II (1) и ПЭИ III (2), сформированных из хлороформа до (а) и после отжига (б).

лебательного спектра различных конформеров (рис. 6) и анализа конформеров узла Ph—O—Ph' до и после комплексообразования с хлороформом (табл. 4, 5) можно заключить, что при формировании пленок из хлороформа количество конформеров с наиболее энергетически выгодной геометрией выше у ПЭИ III, чем у ПЭИ II. Большая конформационная однородность пленок первого обусловлена наличием узла Ph—O—Ph'—O—Ph". Полоса поглощения при 1262 см^{-1} , соответствующая конформерам с геометрией типа III, фиксируется в спектре ПЭИ после отжига, причем тетраэдрический узел Ph'—C(CH₃)₂—Ph" в ПЭИ II проявляет стабилизирующие свойства и по отношению к соседнему узлу Ph—O—Ph', уменьшая степени свободы в колебаниях этого узла и способствуя меньшей разупорядоченности полимерной цепи по сравнению с ПЭИ III.

Если степень упорядоченности и конформационная однородность полимерной цепи увеличивают селективность газоразделения, то для пленок ПЭИ III медленное удаление хлороформа должно приводить к большему эффекту, чем для ПЭИ I и ПЭИ II. Результаты сравнения транспортных па-

раметров пленок ПЭИ II и ПЭИ III, выдержанных в течение 2 месяцев до практически полной десорбции хлороформа, представлены в табл. 7.

При увеличении коэффициентов проницаемости в 2 раза у так называемых "быстрых" газов (H₂, He, O₂) резко возрастает селективность газоразделения таких пар газов, как O₂/N₂, He/N₂, H₂/CH₄ и H₂/N₂. Для пары O₂/N₂ ПЭИ III находится в ряду самых высокоселективных полимеров, что делает этот полимер чрезвычайно привлекательным материалом для мембранных газоразделений.

Уменьшение в цепи ПЭИ доли фенил-эфирных связей на мономерное звено и, следовательно, снижение количества узлов с мелкомасштабной подвижностью должно способствовать повышению жесткости цепи и соответственно увеличению коэффициентов проницаемости. В ПЭИ IV (табл. 1), известному как промышленно производимый продукт Ultem [15], возможность существования различных типов конформеров существенно ниже, чем в ПЭИ I–ПЭИ III, в результате чего ИК-спектр этого полимера должен

Таблица 7. Влияние конформационной однородности полимерной цепи ПЭИ на транспортные параметры ($T = 35^\circ\text{C}$) [10, 11]

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 /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
ПЭИ II	5.72	6.41	0.29	0.05	1.29	0.044	5.8	129	26	115	129
ПЭИ III	10.60	14.20	0.44	0.04	1.31	0.037	10	330	31	250	290

Примечание. Все параметры измерены для пленок после медленной десорбции хлороформа.

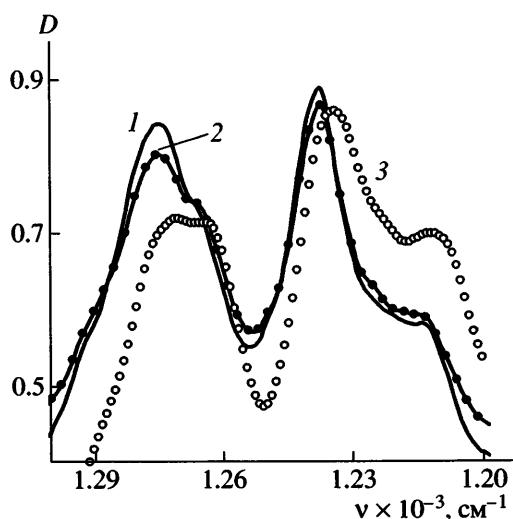


Рис. 10. Фрагмент ИК-спектра ПЭИ IV: 1 – исходная пленка; 2 – та же пленка после отжига; 3 – ПЭИ IV, прессованный с КВг.

упрощаться. Более геометрически стабильная структура ПЭИ IV за счет строгой геометрии узла $\text{Ph}'-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}''$ должна мало изменяться как при образовании ассоциатов с хлороформом, так и при отжиге пленки, десорбции растворителя и разрушении водородных связей. Экспериментальные данные подтверждают наши предположения (рис. 10). Количество полос в области смешанных колебаний C–O ($1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) заметно меньше, чем в спектрах ПЭИ I – ПЭИ III. Полоса поглощения 1264 cm^{-1} в спектре образца ПЭИ IV, прессованного с КВг, имеющая приблизительно равную интенсивность с соседней полосой 1270 cm^{-1} , при формировании пленки из хлороформа переходит в плечо при полосе 1270 cm^{-1} . После отжига ее относительная интенсивность несколько возрастает, но соотношение интенсивностей полос 1270 и 1264 cm^{-1} в исходной пленке и пленке после отжига изменяется мало. Исходя из этого, следует ожидать, что медленное удаление хлороформа из пленок ПЭИ IV будет менять их транспортные свойства. По жесткости цепи, и, следовательно, по значениям коэффициентов проницаемости, ПЭИ IV должен превосходить ПЭИ II (за счет более короткого диаминного фрагмента) и быть сравнимым с ПЭИ I (увеличение жесткости цепи обусловлено наличием групп $-\text{CF}_3$). Экспериментальные данные подтверждают сказанное выше: значения коэффициентов проницаемости у ПЭИ IV выше, чем у ПЭИ II, значения селективности газоразделения сравни-

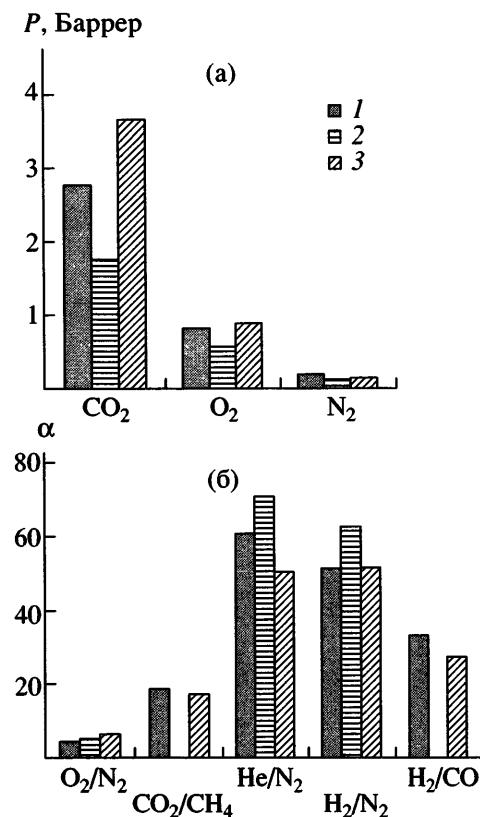


Рис. 11. Транспортные характеристики: коэффициент проницаемости P (а) и селективность газоразделения α (б) для разных газов, полученные при “стандартных” условиях приготовления пленок ПЭИ I (1); ПЭИ II (2) и ПЭИ IV (3). $T = 20^\circ\text{C}$ [15].

мы (рис. 11). Отметим, что все данные приведены для пленок, сформированных из хлороформа по “стандартной” методике, без медленного удаления остаточного растворителя.

Таким образом, проведенные исследования помогают понять механизм влияния молекулярной подвижности и геометрии цепи на транспортные свойства ПЭИ, подойти к пониманию механизма мелкомасштабной подвижности полимерной цепи и ее роли в процессах газоразделения.

Повышение барьеров вращения узла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}'$ является причиной увеличения жесткости цепи и вызывает рост газопроницаемости полимерных пленок. Выравнивание геометрических параметров этого же узла приводит к уменьшению количества изоэнергетических конформеров, повышению конформационной однородности цепи и обуславливает рост селективности газоразделения. Найденные закономерности влияния хими-

ческого состава и строения мономерного звена позволяют не только объяснить поведение известных полиэфиримидов в процессе газоразделения, но и прогнозировать транспортные свойства других полимеров этого класса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1894.
2. Platé N.A., Yampolskii Yu.P. Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 155.
3. 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.
4. Platé N.A., Durgaryan S.G., Khotimskii V.S., Teplyakov V.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1990. V. 52. № 13. P. 289.
5. Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampol'skii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaliuzhnyi N.E., Pritula N.A., Golberg A.I., Yatsenko M. S., Plate N.A. // Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 1. P. 1.
6. Costello L.M., Koros W.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 4. P. 701.
7. Yampolskii Yu.P., Bespalova N.B., Finkelshtein E.Sh., Bondar V.I., Popov A.V. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 2872.
8. Матвеевшили 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. Алентьев А.Ю. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2003.
11. 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.
12. Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 41.
13. Yampolskii Yu.P., Bondarenko G.N. // Polymer. 1998. V. 39. № 11. P. 2241.
14. Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Йошкар-Ола; Уфа; Казань; М.: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 2005. Вып. XII. Ч. 1. С. 398.
15. Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Казакова Г.В., Комарова Л.Г., Пригожина М.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1566.

Effect of Structure and Conformational Composition on the Transport Behavior 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

e-mail: julia@ips.ac.ru

Abstract—With the example of two isostructural poly(ether imides), the effects of isopropylidene and hexafluoroisopropylidene groups and hydrogen bonding with chloroform on changes in geometry and energy parameters of polymer chains have been analyzed. The relationship between changes in the geometry characteristics of polymer chains and the gas-separation behavior of films cast from these poly(ether imides) has been established. It has been shown that an increase in permeability is related to a rise in rotation barriers and, consequently, to enhancement of chain rigidity, while the improvement of gas-separation selectivity is associated with a reduction in the amount of isoenergy conformers and an increase in the conformational uniformity of polymer chains. As was detected by FTIR spectroscopy and confirmed by quantum-chemical methods, the conformational nonuniformity and the small-scale mobility of poly(ether imide) chains are possible only in the Ph—O—Ph' fragment. The data obtained are applicable for estimation of the role of molecular mobility of polymer chains in the mechanism of gas or penetrant transfer through the polymer film and for predicting the transport behavior of polymers from this family. With the example of two other poly(ether imides), the prediction is confirmed by the experimental data on gas separation.