

УДК 541.64:539.199

## СВЯЗЬ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДОВ С КОНФОРМАЦИОННОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ ИХ ЦЕПЕЙ<sup>1</sup>

© 2007 г. А. Ю. Алентьев\*, И. А. Ронова\*\*, Б. В. Щукин\*\*, Ю. П. Ямпольский\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева

Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова

Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 28.03.2006 г.  
Принята в печать 24.07.2006 г.

Для ряда полииimidов проведены расчеты сегментов Куна методом Монте-Карло в приближении свободного вращения и энергии когезии методом групповых вкладов. Показано, что для изомерных ПИ при близкой энергии межцепных взаимодействий понижение жесткости цепи всегда приводит к уменьшению свободного объема и газопроницаемости. Для ПИ с родственной структурой одновременное (и зачастую разнонаправленное) влияние жесткости цепи и энергии межцепных взаимодействий неоднозначно оказывается на газопроницаемости. При оценке влияния жесткости цепи на транспортные параметры полимеров необходимо учитывать оба фактора. В случае уменьшения жесткости цепей определяющее влияние на транспортные параметры оказывают мелкомасштабные эффекты упаковки и подвижности фрагментов цепей.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение газопроницаемости аморфных стеклообразных полимеров является практически важным направлением в связи с широким применением полимерных мембран в процессах газоразделения. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по транспортным параметрам полимерных пленок. Так, в базе данных ИНХС РАН [1] представлено более 700 стеклообразных полимеров. Широко исследуется связь химической структуры мономерного звена с транспортными параметрами полимеров, влияние физико-химических свойств макромолекул на транспортные свойства полимерных пленок. Существуют четкие представления о влиянии свойств газов на параметры их переноса в полимерах. В то же время для систем газ–полимер гораздо более сложным объектом для количественного описания свойств является полимерный материал мембран. На сегодняшний день многочисленные экспериментальные данные о влиянии химической структуры полимера на его

транспортные и физические свойства удается объяснять в основном эмпирическими закономерностями. Между тем, крайне важна роль отдельных физических параметров, характеризующих аморфные полимеры и их связь с транспортными свойствами.

В работах [2, 3] показано, что от конформационной жесткости полимера зависят такие физические свойства полимера, как температура стеклования  $T_g$ , эластичность, модуль упругости и даже огнестойкость. С другой стороны, как сегмент Куна, так и плотность энергии когезии определяются химическим строением звена. Поэтому в настоящей работе поставлена задача проследить зависимость мембранных характеристик полимеров (например, плотность  $\rho$ , свободный объем  $V_f$ , доля свободного объема  $FFV$ , коэффициенты проницаемости и диффузии) от величины сегмента Куна и плотности энергии когезии.

В качестве объекта исследования выбраны полииimidы – один из наиболее изученных и в то же время перспективных для мембранных газоразделения классов стеклообразных полимеров. Большое число изученных полииimidов различного химического строения предоставило возмож-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 01-172).

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

ность выявить влияние конформационной жесткости на примере достаточно представительного набора данных.

Поскольку при охлаждении полимера ниже температуры стеклования  $T_g$  полимерная цепь теряет сегментальную подвижность, неравновесный “замороженный” свободный объем, связанный с размером и концентрацией “дырок”, должен в значительной степени определяться флюктуационным свободным объемом, присущим полимеру выше  $T_g$ . А именно, размеры неравновесных “дырок” в стекле должны коррелировать с размерами флюктуационных “дырок” выше  $T_g$ . В свою очередь размер флюктуационных “дырок” должен коррелировать с размерами сегментов, участвующих в движении цепи. Действительно, в работе [4] была продемонстрирована зависимость среднего размера “дырок”, определенного методом аннигиляции позитронов [5–7] в различных полимерах от  $T_g$ ; такие размеры варьировались в весьма широких пределах. При этом убедительно показано, что размер “дырок” и соответственно значения транспортных параметров (коэффициентов проницаемости  $P$  и диффузии  $D$ ) при  $T_g$  для гибкоцепных полимеров (каучуков) значительно ниже, чем размер “дырок” и транспортные параметры в жестких стеклах с высокими  $T_g$  [4, 8]. С учетом сказанного можно ожидать корреляций коэффициентов проницаемости и диффузии с параметрами конформационной жесткости молекулы, например, с размером сегмента Куна  $A$ . В то же время плотность упаковки цепей в плотной части матрицы, т.е. в областях, окружающих элементы свободного объема (так называемые “стенки” [9]), должна зависеть как от жесткости цепей, так и от энергии межцепных взаимодействий. Поэтому корреляцию транспортных параметров с жесткостью цепи удобнее наблюдать для полимеров сходной химической структуры, имеющих близкие по значению энергию межцепных взаимодействий.

Известно, что в изомерных полигетероариленах с различным характером замещения *пара*- и *мета*-фениленовых циклов в основной цепи для *мета*-изомеров по сравнению с *пара*-изомерами обнаруживается более низкий уровень проницаемости и свободного объема, более высокие плотность полимера  $\rho$  и селективность газоразделения [10]. Причиной данного эффекта обычно считают вращательную подвижность *пара*-фениленовых

колец вокруг оси симметрии, в то время как в асимметричных *мета*-фениленовых заместителях эта степень свободы отсутствует [11, 12]. Известно также [13], что *мета*-замещенные полигетероарилены по сравнению с *пара*-изомерами обладают существенно меньшей конформационной жесткостью цепи. Поскольку в *пара*- и *мета*-изомерах энергия когезии постоянна, такие ряды являются удобными объектами для проверки влияния жесткости цепи на транспортные параметры полимеров.

Таким образом, основная задача, поставленная в настоящей работе, сводится к ответу на вопрос, выполняется ли эта зависимость? В работе сравнивали экспериментальные транспортные параметры полииimidов и рассчитанные по методике, представленной в работах [2, 13], значения статистического сегмента Куна для тех же полимеров.

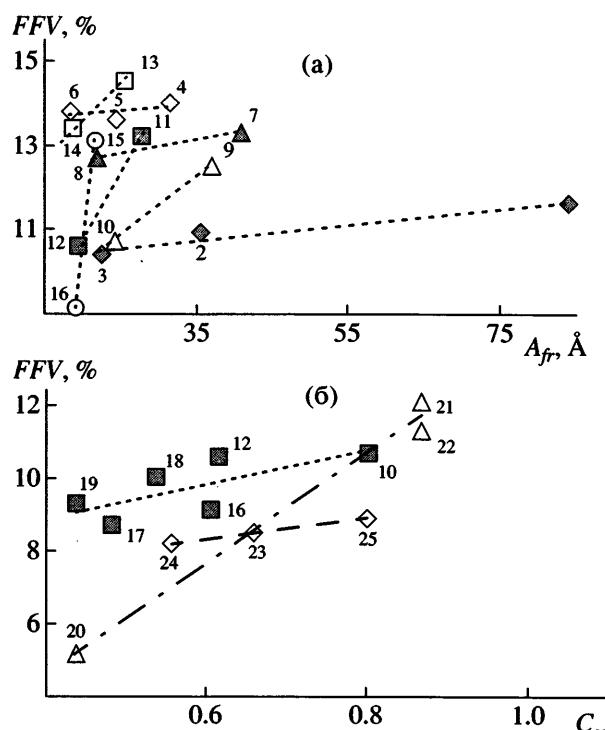
## МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Мерой конформационной жесткости является величина статистического сегмента Куна

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

где  $\langle R^2 \rangle/nl_0$  – отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи, усредненное по всем возможным конформациям, к его контурной длине,  $n$  – число звеньев,  $l_0$  – контурная длина повторяющегося звена (не зависящая от конформации макромолекулы сумма отрезков, соединяющих середины виртуальных связей звена). Расчеты сегментов Куна в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей  $A_f$ , проводили методом Монте-Карло в варианте, описанном в работе [13]. Для всех изученных полимеров была построена и квантово-химическим методом AM1 уточнена геометрия повторяющегося звена. Для сравнения конформационных характеристик полимеров с сильно отличающимися размерами мономерных звеньев использовали характеристическое отношение  $C_\infty$ , равное отношению сегмента Куна к контурной длине звена:

$$C_\infty = \frac{A_f}{l_0}$$



**Рис. 1.** Зависимость свободного объема от величины сегмента Куна для изомерных ПИ (а) и от характеристического отношения для родственных ПИ (б). Здесь и на рис. 2, 3 и 5 номера точек соответствуют номерам ПИ в таблице.

Энергию когезии  $E_{coh}$  определяли по методу Аскадского [14], а плотность энергии когезии  $CED$  вычисляли из энергии когезии и экспериментальной плотности полимеров ( $CED = E_{coh}\rho/M$ , где  $M$  – молекулярная масса повторяющегося звена).

При построении корреляций с вычисленными конформационными параметрами в работе использованы транспортные характеристики для изомерных ПИ как из Базы данных ИНХС [1], так и экспериментально изученных масс-спектрометрическим методом в работах [15, 16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура ПИ, их физические свойства и конформационные параметры представлены в таблице. Поскольку для всех изомеров выполняется условие постоянства энергии когезии, а при этом плотность изомеров различна, величины  $CED$  в изомерных рядах различаются. Как видно из таблицы, в триадах полииimidов 1–3 и 4–6, а также в парах изомеров 7–8, 9–10, 11–12, 13–14 и 15–16 с уменьшением жесткости цепи закономерно пада-

ет  $T_g$  и повышается плотность, а, следовательно, увеличивается  $CED$  и растет плотность упаковки цепей. Можно отметить закономерное уменьшение  $FFV$  при переходе от *пара*- к *мета*-изомерам, что иллюстрирует рис. 1а. При этом, поскольку значения контурной длины звеньев в изомерах близки,  $A_{fr}$  является удовлетворительной характеристикой жесткости цепи в изомерных рядах. Аналогичную закономерность (уменьшение  $FFV$  с понижением жесткости цепи) можно наблюдать для неизомерных рядов ПИ (рис. 1б): с одинаковым диамином (10, 12, 16–19), с одинаковым диандигидридом (19–22) и в полинафтилимидах (23–25). Но в этом случае из-за больших различий в контурной длине повторяющихся звеньев более корректно использовать в качестве меры жесткости цепи характеристическое отношение  $C_\infty$ , показывающее, сколько мономерных звеньев укладываются в сегменте Куна. Таким образом, для всех без исключения рассмотренных групп полииimidов с близкой химической структурой повторяющегося звена значения  $FFV$  возрастают с повышением конформационной жесткости цепи. Однако параметры этих зависимостей и сами наблюдаемые значения  $FFV$  варьируются в широких пределах и не обнаруживают общей для всех ПИ закономерности.

Из рис. 1 следует, что в тех же группах ПИ должны также систематически изменяться и транспортные параметры. Действительно, уменьшение жесткости цепи приводит к снижению коэффициентов проницаемости. На рис. 2а представлены зависимости коэффициентов проницаемости ряда газов для трех изомеров 1 (*пара*-*пара*), 2 (*пара*-*мета*) и 3 (*мета*-*мета*). Как видно, коэффициенты проницаемости для любых газов снижаются практически линейно с уменьшением величины статистического сегмента Куна. Эта же закономерность прослеживается и для группы изомеров 4–6. Один из примеров таких зависимостей приведен на рис. 2б, из которого следует, что для полимеров 4–6 с большим свободным объемом, по сравнению с полимерами 1–3, наблюдается больший относительный рост проницаемости при увеличении жесткости цепи (наклон прямых). Данное явление можно объяснить малыми различиями  $CED$  для полимеров 4–6 (таблица) и, следовательно, большим относительным вкладом жесткости в разрывление упаковки. Для всех пар *пара*- и *мета*-изомеров уменьшение газопроница-

емости с повышением жесткости цепи также очевидно (рис. 2в), причем направление эффекта не зависит от метода измерения, поскольку экспериментальные данные, представленные на этом рисунке, взяты из работ разных авторов. Влияние изменения упаковки в результате варьирования химической структуры мономерного звена, по-видимому, превалирует над влиянием предыстории пленок, по крайней мере для рассматриваемых в настоящей работе полимеров.

Таким образом, известный эффект уменьшения газопроницаемости в изомерах при переходе от *пара*- к *мета*-замещенным фениленовым циклам в основной цепи для всех изомеров может быть объяснен уменьшением жесткости цепи и, следовательно, уплотнением упаковки цепей.

Для различающихся, хотя и родственных структур, таких как ряды экспериментально исследованных в работах [15, 16] ПИ (10, 12, 16–25), закономерности оказываются более сложными.

Для группы ПИ с общим диамином, содержащим гексафтормолибденовую группировку  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  в основной цепи, и разными диангидридами (10, 12, 16–19) температуры стеклования не коррелируют с другими физическими свойствами (таблица). Доля свободного объема *FFV*, оцененная по методу Бонди, для этого ряда ПИ варьируется в сравнительно узких пределах, но при этом хорошо коррелирует с характеристическим отношением  $C_\infty$  (рис. 1б). Понижение плотности энергии когезии *CED* в указанном ряду хорошо соответствует увеличению длины повторяющегося звена (таблица), хотя именно с увеличением длины звена падает относительная концентрация групп  $\text{CF}_3$  в звене, теоретически способствующая понижению *CED* [15]. Более того, с увеличением жесткости цепи для данного ряда ПИ плотность энергии когезии в среднем увеличивается (рис. 3, точки *a*). Поскольку изменение жесткости цепи в этом ряду определяется только изменением строения диангидридного фрагмента, по-видимому, для более жестких диангидридных фрагментов предпочтительнее ориентационное взаимодействие фталимидных циклов, приводящее в некоторых случаях к появлению кристалличности [12]. С подобным эффектом может быть связано и увеличение *CED*. Таким образом, в ряду полимеров (10, 12, 16–19) с общим диамином при уменьшении конформационной жесткости цепи

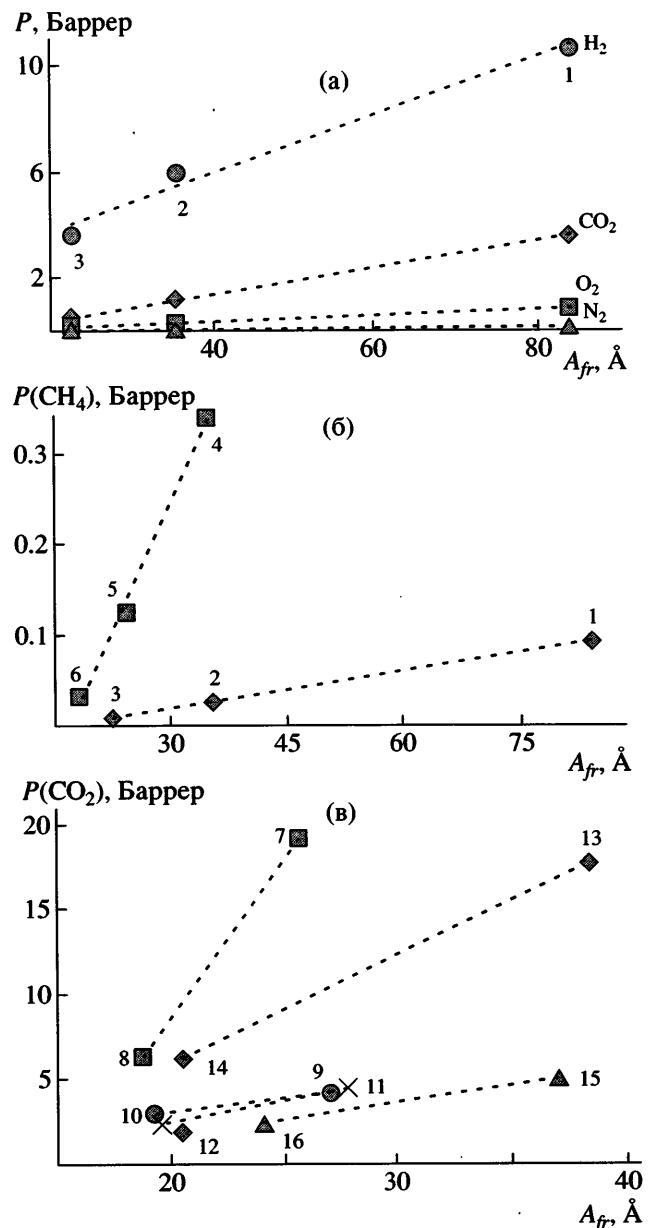


Рис. 2. Зависимость газопроницаемости от конформационной жесткости для изомерных ПИ: а – коэффициенты проницаемости различных газов для изомеров 1–3; б – сравнение коэффициентов проницаемости метана для двух групп изомеров 1–3 и 4–6 с разным уровнем свободного объема; в – коэффициенты проницаемости углекислого газа для пар *пара*- и *мета*-изомеров.

наблюдается понижение как свободного объема, так и (в отличие от рассмотренных выше изомеров) существенные изменения плотности энергии когезии. Противоположно направленные эффекты сложным образом сказываются на транспортных параметрах ПИ (таблица), поэтому четких

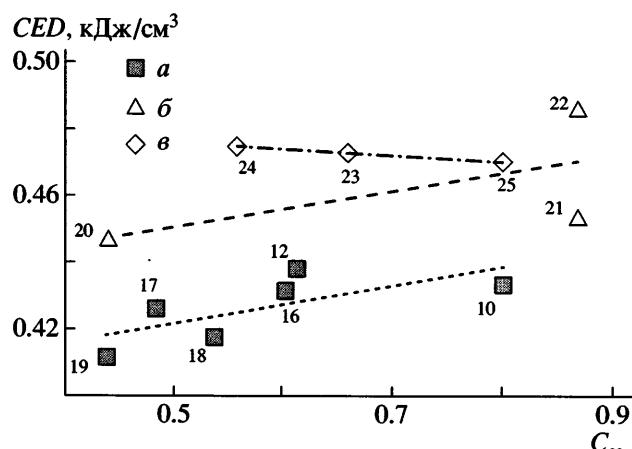


Рис. 3. Связь плотности энергии когезии с конформационной жесткостью для рядов экспериментально исследованных ПИ.

закономерностей изменения проницаемости ни с жесткостью, ни с плотностью энергии когезии в данном ряду найти не удается.

Для группы ПИ с общим диангидридом и разными диаминами (19–22) доля свободного объема  $FFV$  также хорошо коррелирует с характеристическим отношением  $C_\infty$  (рис. 1б). Аналогично ряду ПИ с общим диамином, для ПИ 19–22 с увеличением жесткости цепи плотность энергии когезии в среднем увеличивается (рис. 3, точки б). Так как для этой группы ПИ жесткость цепи определяется строением диаминного фрагмента, можно предположить, что введение коротких *мета*-фенилендиаминовых фрагментов в ПИ 21 и ПИ 22 способствует как разрыванию упаковки, так и усилию межцепных ориентационных взаимодействий. И в данном случае, как и для ряда ПИ с общим диамином, однозначной связи проницаемости с жесткостью или плотностью энергии когезии найти не удается (таблица).

Для группы полинафтилимидов (ПНФИ) 23–25, как и для изомерных ПИ, со снижением жесткости цепи наблюдается уменьшение свободного объема (рис. 1б) и увеличение плотности энергии когезии (рис. 3, точки в). ПНФИ более термостабильны, чем ПИ, основным элементом структуры которых являются фталимидные циклы. Однако диангидридные фрагменты ПНФИ содержат неплоские нафтилимидные циклы [20] в отличие от плоских фталимидных. В связи с этим для указанных полимеров ориентационные взаимодействия становятся невозможными, и, значит, как и для изомерных ПИ, все установленные за-

кономерности влияния жесткости на свободный объем, плотность энергии когезии и газопроницаемость выполняются (таблица).

Таким образом, для ПНФИ и изомерных ПИ при близкой энергии межцепных взаимодействий понижение жесткости цепи всегда приводит к увеличению плотности и, следовательно, к возрастанию плотности энергии когезии, уменьшению свободного объема и газопроницаемости. В то же время для ПИ с родственной структурой одновременное (и зачастую разнонаправленное) влияние жесткости цепи и энергии межцепных взаимодействий неоднозначно оказывается на газопроницаемости. Поэтому при оценке влияния жесткости цепи на транспортные параметры полимеров необходимо учитывать оба этих фактора.

Обращает на себя внимание и пока не находит окончательного объяснения факт изменения в довольно широких пределах углов наклона зависимостей для коэффициентов проницаемости, показанных на рис. 1 и 2. Следует отметить, что влияние  $A_{fr}$  на коэффициенты проницаемости может быть связано и с ростом свободного объема при увеличении  $A_{fr}$  (рис. 1а), и с особенностями упаковки или мелкомасштабной подвижности цепей в "стенках" элементов свободного объема. Разделить влияние этих двух факторов достаточно сложно. Можно лишь отметить, что группы изомерных полимеров, обнаруживающие более резкую зависимость  $P(A_{fr})$  (например, полимеры 4–6 по сравнению с полимерами 1–3), характеризуются более высокими значениями свободного объема. С большей системностью и для большего числа объектов это показано на рис. 4. Видно, что чем выше значения  $FFV$  для *пара*-изомеров ( взяты в качестве примера), тем больше угол наклона соответствующих зависимостей  $P(A_{fr})$  (рис. 2).

Следует отметить, что относительные изменения газопроницаемости для разных газов, определяющие изменения селективностей газоразделения, весьма неоднозначно зависят от жесткости цепи и плотности энергии когезии (рис. 5). Так, для групп изомеров 1–3, 4–6 и 13–14 селективность растет с уменьшением жесткости цепи (рис. 5а). В то же время для групп изомеров 7–8, 9–10 и 11–12 наблюдается противоположная тенденция: с повышением жесткости цепи увеличивается и селективность (рис. 5а). Аналогичные зависимости наблюдаются и для других пар газов, в том числе и для изомеров 15–16 по паре газов  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Для родственных полимеров 10, 12,

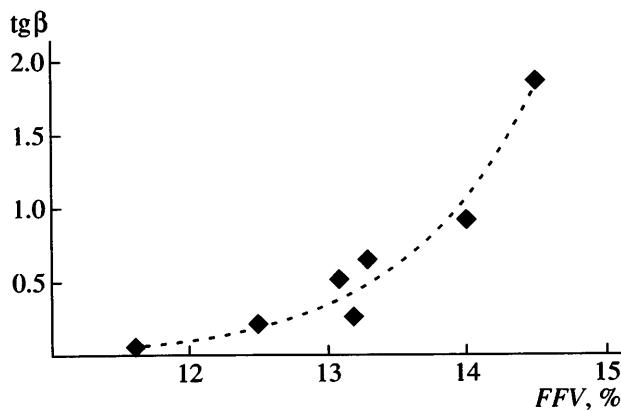


Рис. 4. Зависимость угла наклона  $\beta$  зависимостей  $P(\text{CO}_2)-A_{fr}$ , представленных на рис. 2в, от свободного объема пара-изомеров.

16–19 явной зависимости селективности от жесткости не наблюдается (рис. 5б). Зависимости селективности от плотности энергии когезии существенно отличаются как в разных группах изомеров (рис. 5в), так и в родственных полимерах (рис. 5г). При этом вместе с жесткостью цепи для групп изомеров 1–3 и 13–14 селективность, как и следовало ожидать, растет с увеличением плотности энергии когезии (рис. 5в). Однако для изомеров 4–6 селективность не зависит от CED, а для групп изомеров 7–8, 9–10 и 11–12, а также и для изомеров 15–16 по паре газов  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  с увеличением CED селективность падает. Схожее падение селективности с ростом CED отмечается в целом и для групп родственных полимеров (рис. 5г). Характерно, что понижение селективности с уменьшением жесткости цепи и увеличением плотности энергии когезии наблюдается для ПИ с длинными и гибкими диаминами или диангидридными фрагментами, содержащими “шарнирные” развязки Ph—O—Ph. Для этих полимеров, иногда выделяемых в отдельный класс полиэфиримидов, характерны сравнительно небольшие вариации  $T_g$  [1, 12], модуля упругости [12], среднего размера “дырок” (по данным аннигиляции позитронов [4]), а также FFV и CED (таблица). По-видимому, при уменьшении жесткости цепи и увеличении плотности упаковки цепей селективность газоразделения начинает в большей степени зависеть от строения плотно упакованной части полимерной матрицы, определяемого взаимодействием гибких фрагментов цепей. Таким образом, при понижении жесткости цепей на транспортные параметры начинают оказывать определяющее влияние мелкомасштабные

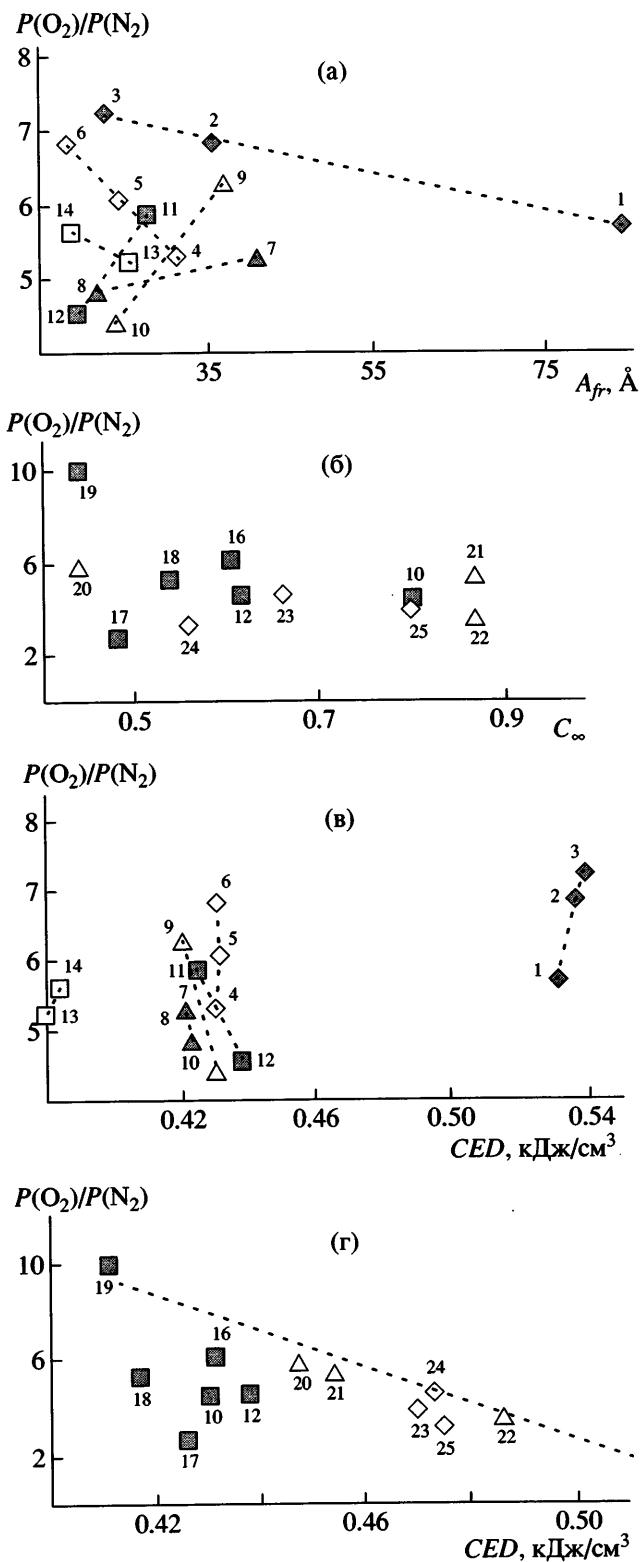
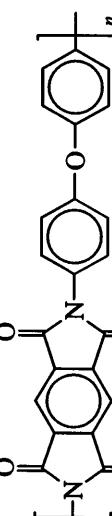
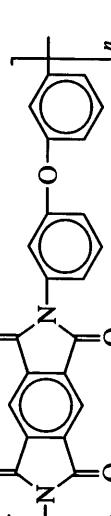
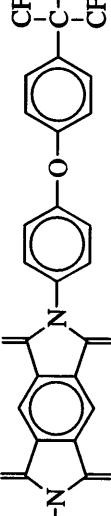


Рис. 5. Зависимость селективности разделения  $\text{O}_2/\text{N}_2$  от величины сегмента Куна для изомерных ПИ (а), от характеристического отношения для родственных ПИ (б) и от плотности энергии когезии CED для изомерных (в) и родственных ПИ (г).

Структурная формула, физические свойства и конформационные параметры исследованных ПИ

Номера, штук	Структура мономерного звена	Параметры			
		T <sub>g</sub> , °C	FFV, %	CED, kJ/km <sup>3</sup>	P*, Барр/па
1		420	11.6	0.531	15.98
2		-	10.9	0.536	17.13
3		287	10.4	0.539	16.71
4		299	14.0	0.430	22.52
5		260	13.6	0.431	22.45
6		244	13.8	0.430	22.05
7		302	13.3	0.421	26.40

### Таблица. Продолжение

Номер п. Номенклатура мономерного звена	$P^*$ , Барреп	Информация							
		$C_\infty$	$O_2$	$CO_2$					
8	235	12.7	0.423	26.69	21.90	0.820	1.4	6.12	[18]
9	244	12.5	0.420	30.97	36.97	1.193	1.54	4.96	[17]
10	220	10.7	0.430	30.08	24.11	0.802	0.875	2.38	[15]
11	232	13.2	0.425	32.27	27.84	0.862	1.14	4.37	[17]
12	220	10.6	0.438	31.88	19.61	0.615	1.03	2.30	[15]
13	243	14.5	0.380	32.20	25.63	0.796	5.13	19.1	[17]

Таблица. Продолжение

$\Phi_{\text{допнеп.}}$	Структура мономерного звена	$P^*, \text{Баррер}$			$C_\infty$	$O_2$	$CO_2$	Интерполя	
		$A_f$	$A_e$	$A_0$					
14		224	13.4	0.384	32.02	18.79	0.587	1.35	6.3 [18]
15		233	13.1	0.412	26.91	21.62	0.800	—	4.10 [19]
16		180	9.1	0.431	31.90	19.28	0.604	0.875	2.95 [15]
17		200	8.7	0.426	36.78	17.76	0.483	0.406	0.796 [15]
18		220	10.0	0.417	41.32	22.39	0.537	0.419	1.93 [15]
19		180	9.3	0.411	41.87	18.34	0.438	1.12	5.15 [15]
20		170	5.2	0.447	41.87	18.34	0.438	0.289	1.29 [15]

Таблица. Окончание

Номера, <sup>а</sup>	Структура мономерного звена	$T_g$ , °C	FFV, %	CED, kJ/m <sup>3</sup>	$A_f$ , А	$A_f$ , А	$C_\infty$	$P^*$ , Баррер	Интерпретация	
					$l_0$ , Å	$A_f$ , Å	$C_\infty$	$O_2$	$CO_2$	
21		215	12.1	0.454	27.00	23.41	0.867	1.13	4.5	[15]
22		223	11.3	0.486	27.00	23.41	0.867	0.495	2.14	[15]
23		270	8.5	0.473	38.10	25.10	0.659	0.965	1.55	[16]
24		250	8.2	0.475	33.23	18.48	0.556	0.399	1.14	[16]
25		290	8.9	0.470	27.00	21.60	0.800	1.05	2.43	[16]

\* При 35°C представлены для сравнения по Базе данных [1].

эффекты упаковки и подвижности фрагментов цепей, в то время как “брутто”-характеристики теряют свое решающее значение.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. База данных ИНХС РАН “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информ-регистр. 1998. № 3585.
2. Ронова И.А., Ёлишина Л.Б., Василюк А.Н., Русанов А.Л., Булычева Е.Г. // Изв. РАН. 2002. № 5. С. 757.
3. Ronova I.A., Pavlova S.S.A. // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 3. P. 309.
4. Yampolskii Yu.P., Kamiya Y., Alentiev A.Yu. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. № 11. P. 1691.
5. Jean Y.C., Shi H., Dai G.F., Huang C.M., Liu J. // Mater. Sci. Forum. 1993. V. 175–178. P. 691.
6. Tao S.J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5499.
7. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // J. Chem. Phys. 1981. V. 63 № 1. P. 51.
8. Srithawatpong R., Peng Z.L., Olson B.G., Jamieson A.M., Simha R., McGervey J.D., Maier T.R., Hala-sa A.F., Ishida H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 19. P. 2754.
9. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 291.
10. 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.
11. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. // Polyimide Membranes: Applications, Fabrications and Properties. Amsterdam; Tokyo: Gordon and Breach Sci. Publ., 1996. P. 314.
12. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Мартинкевич А.А., Дроздова Д.А. // Полиимиды. Синтез, свойства, применение. Минск: Белорусский гос-техн. ун-т, 2002. С. 304.
13. Pavlova S.S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovi-na L.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 12. P. 1725.
14. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1. С. 544.
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.
16. Булычева Е.Г., Ёлишина Л.Б., Русанов А.Л., Алентьев А.Ю., Ишунина Ю.Г., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1860.
17. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 585.
18. Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H., St.Clair A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P. 1887.
19. Matsumoto K., Xu P., Nishikimi T. // J. Membr. Sci. 1993. V. 81. № 1–2. P. 15.
20. Ronova I.A., Ponomarev I.I., Kovalevsky A.Yu., Shishkin O.V. // High Perform. Polym. 1999. V. 11. № 4. P. 355.

### Correlation between the Transport Behavior of Polyimides and the Conformational Rigidity of Their Chains

**A. Yu. Alentev<sup>a</sup>, I. A. Ronova<sup>b</sup>, B. V. Shchukin<sup>b</sup>, and Yu. P. Yampolskii<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ron@ineos.ac.ru

**Abstract**—For a number of polyimides, Kuhn segment lengths have been calculated by the Monte Carlo method under the free-rotation approximation and the energies of cohesion have been estimated by the group-contribution method. It has been shown that, in the case of isomeric polyimides characterized by close energies of interchain interactions, a decrease in the rigidity of chains always leads to reductions in the free volume and gas permeability. For polyimides of allied structures, the simultaneous (and frequently oppositely directed) effects of chain rigidity and the energy of interchain interactions ambiguously influence gas permeability. Both factors should be taken into account when estimating the influence of chain rigidity on the transport characteristics of polymers. Small-scale effects of packing and mobility of chain fragments exert the decisive effect on the transport characteristics of polyimides possessing a decreased mobility of chains.