

Д. И. Камалова, А. Б. Ремизов, Э. Р. Шаймухаметова,
Ф. М. Гумеров, Ф. Р. Габитов

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПОЛИКАРБОНАТА ПОД ВЛИЯНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Ключевые слова: вторичные релаксационные переходы, ИК-фурье спектры, сверхкритический диоксид углерода.

Метод конформационных зондов применен для определения температур вторичных релаксационных переходов в полисульфоне и поликарбонате до и после обработки сверхкритическим диоксидом углерода. Исследования показали понижение температур вторичных релаксационных переходов в полисульфоне и поликарбонате. Проанализировано влияние сверхкритической флюидной обработки на разности энтальпий конформаций конформационно-неоднородных соединений в полимерных матрицах.

Keywords: secondary relaxation transitions, FTIR spectra, supercritical carbon dioxide.

The conformational probe method was applied to determine the temperatures of secondary relaxation transitions in polysulphone and polycarbonate before and after supercritical carbon dioxide treatment. The investigations demonstrated the decrease of temperatures of secondary relaxation transitions in polysulphone and polycarbonate. The influence of supercritical fluid treatment on the difference of enthalpy for conformationally-inhomogeneous compounds in polymeric matrices was analyzed.

Введение

Полисульфон и поликарбонат являются важными материалами в области полимерных мембранных технологий благодаря как их механической, термической и химической стабильности, так и отличным пленкообразующим свойствам. Они широко используются в ультра- и микрофильтрационном разделении смесей веществ. Вместе с тем эти полимеры могут быть применены и для газоразделения, например, проницаемость поликарбоната по отношению к кислороду составляет 1,4 баррер, а по азоту – 0,3 баррер. Фактор газоразделения равен отношению коэффициентов проницаемости и составляет 4,7 [1].

В баромембранном процессе действующей силой является разность давлений газов на входе и выходе из мембраны (трансмембранное давление). При этом поры материала мембран вследствие относительно больших своих размеров по сравнению с кинетическими диаметрами молекул газа не производят газоразделения, а газоразделение происходит благодаря наличию в стеклообразном полимере подвижных «дырок», которые, в процессе теплового движения соединяясь и разъединяясь с неподвижными «дырками», образуют кратковременные цилиндрические каналы, способствующие перескоку диффундирующих молекул из одного положения равновесия в другое (соседнее). Метод конформационных зондов позволяет определить эффективные размеры этих подвижных элементов свободного объема [2].

В полимерах при температурах ниже температуры стеклования происходят вторичные релаксационные переходы, которые соответствуют «размораживанию» внутреннего вращения боковых групп и других фрагментов (релаксаторов) полимерной цепи. Методом конформационных зондов можно определить температуру релаксационных переходов и отнести их к определенным релаксаторам, поворотной-изомерная подвижность которых способствует диффузии

разделяемых газов в полимерных мембранах, защитных слоях и покрытиях [2].

В последние годы большой интерес исследователей вызывает модифицирование стеклообразных аморфных полимерных материалов сверхкритическим диоксидом углерода (СК-СО₂) с целью направленного воздействия на их фазовую и надмолекулярную структуру, морфологию и др. [3, 4]. Набухание в сверхкритическом СО₂ должно приводить к увеличению внутреннего свободного объема и изменению физических характеристик полимера, связанных со свободным объемом (температура стеклования, транспортные характеристики, диэлектрическая проницаемость) [5], причём обнаружено, что изменение свободного объема зависит от температуры в плёнках, изготовленных в разных растворителях (хлороформ, тетрагидрофуран и др.). Представляет интерес исследовать влияние модифицирования стеклообразных полимеров сверхкритическим диоксидом углерода на конформационную динамику макромолекул и на температуры вторичных релаксационных переходов, обусловленных изменением распределения свободного объема по его элементам («дыркам») и замораживанием локальной подвижности фрагментов полимерных цепей.

В данной работе метод конформационных зондов применен для изучения локальной молекулярной подвижности полисульфона и поликарбоната до и после обработки сверхкритическим диоксидом углерода. Проанализировано влияние сверхкритической флюидной обработки на разности энтальпий конформаций зондов.

Экспериментальная часть

Исследовали порошкообразные полисульфон (ПСФ) ($M_w = 35000$ и $M_n = 16000$) и поликарбонат (ПК) ($M_w = 64000$) фирмы Aldrich, имеющие температуры стеклования 463 и 423 К

соответственно. В качестве конформационных зондов использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ). В жидкости и растворах имеется динамическое равновесие *транс* и *гош* форм этих соединений [6]. Объемы конформационно-подвижных фрагментов молекул зондов равны 24, 42 и 57 Å³ для ДХЭ, ТХЭ и ТБЭ соответственно [2]. По этим данным мы оцениваем эффективные объёмы релаксаторов в полимерной цепи, ответственных за локальную тепловую подвижность, а также изменения в распределении свободного объёма в полимере, вызванные изменением температур вторичных релаксационных переходов вследствие влияния сверхкритической флюидной обработки или по каким-либо другим причинам.

Наблюдение за конформационным равновесием зондов в полимерах осуществляли по ИК-спектрам поглощения, которые регистрировали на фурье-спектрометре Spectrum 100 фирмы Perkin Elmer в области 400-4000 см⁻¹. Число сканов 64, расстояние между точками 1 см⁻¹. Для изучения влияния температуры на конформационную динамику зондов в области 300-100 К использовали криостат фирмы Spescas, охлаждаемый жидким азотом. Температуру измеряли с точностью ±1 К. Выбор ИК-полос поглощения различных конформаций молекул зондов, методика проведения эксперимента и обработки спектроскопической информации описаны в [2].

Для получения плёнок порошкообразный ПСФ или ПК растворяли в хлороформе. Раствор наносили на пластину КВг. Плёнки высушивали при температуре 60°C в течение 1-3 часов для удаления остаточного растворителя.

СК-СО₂-обработку ПСФ и ПК осуществляли с использованием сверхкритической флюидной экстракционной установки циркуляционного типа и ячейки фазового равновесия высокого давления. Конструкция основных узлов этой установки подробно описана в [7]. Использовали диоксид углерода, отвечающий ГОСТ 8050-85 (сертификат качества №2052) с 99.995 % объемным содержанием СО₂. Обработку проводили в статическом и динамическом режимах при температуре 60°C, давлении 400 бар и длительности процессов 4 часа.

В предварительно обработанный с помощью СК-СО₂ полимер вводили зонды ДХЭ, ТХЭ и ТБЭ из газообразной фазы. Концентрация зондов составляла 1-3 масс. %, что не оказывало пластифицирующего влияния на температуры вторичных релаксационных переходов. За концентрацией зонда и растворителя в плёнках наблюдали по ИК-фурье-спектрам.

Результаты и их обсуждение

Исследование локальной динамики макромолекул методом конформационных зондов основано на изучении температурной зависимости конформационной динамики низкомолекулярных конформационно-неоднородных зондов в полимере по ИК-фурье-спектрам [2]. В жидкости и растворах

молекулы зонда находятся в двух конформациях (*транс* и *гош*), между которыми устанавливается динамическое равновесие. Во многих случаях это равновесие сохраняется и в стеклообразном состоянии полимера при понижении температуры от T_g до T_f (T_g и T_f – температуры стеклования полимера и замораживания равновесия конформаций зонда соответственно). В ИК-спектре зонда выделяют две аналитические полосы, относящиеся к *транс* и *гош* конформациям. Для их интегральных оптических плотностей D выполняется закон Ламберта-Бугера-Бера:

$$D_{\text{транс}} = \alpha_{\text{транс}} l c_{\text{транс}}, \quad D_{\text{гош}} = \alpha_{\text{гош}} l c_{\text{гош}},$$

где $\alpha_{\text{транс}}$ и $\alpha_{\text{гош}}$ – интегральные коэффициенты поглощения соответствующих полос, l – толщина поглощающего слоя, $c_{\text{транс}}$ и $c_{\text{гош}}$ – концентрации *транс* и *гош* конформаций. Константа равновесия K , равная отношению концентраций конформаций, зависит от температуры и определяется как

$$K = c_{\text{транс}} / c_{\text{гош}} = \exp(-\Delta G_0 / RT).$$

Здесь ΔG_0 – разность свободных энергий конформаций, которая может быть представлена как разность энтальпийного и энтропийного членов:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0,$$

ΔH_0 и ΔS_0 – соответственно разности энтальпий и энтропий конформаций.

Для отношения оптических плотностей аналитических полос поглощения *транс* и *гош* конформаций имеем

$$\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = \ln(\alpha_{\text{транс}}/\alpha_{\text{гош}}) - \Delta H_0/RT + \Delta S_0/R.$$

Если в системе зонд + полимерная матрица существует динамическое равновесие этих конформаций и разность энтальпий конформаций $\Delta H_0 \neq 0$, то температурная зависимость $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}})$ определяется как температурным смещением конформационного равновесия, так и зависимостью $\ln(\alpha_{\text{транс}}/\alpha_{\text{гош}})$ от температуры. По виду графика зависимости $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = f(1/T)$ в области температур $T < T_g$ можно определить температуру T_f , при которой конформационные переходы зонда в полимере замораживаются. В этом случае рассматриваемая зависимость в области температур $T < T_g$ будет состоять из двух ветвей, пересекающихся при температуре T_f .

При охлаждении полимера с зондом, начиная с температуры ≈ 300 К, наблюдалось динамическое равновесие *транс* и *гош* конформаций зонда. С достижением температуры T_f равновесие замораживается, т.е. в области температур $T < T_f$ *транс-гош* превращения конформаций зонда не происходят. При $T = T_f$ величина E_i возрастает и характерное время релаксации τ_i увеличивается.

Исследование локальной подвижности в ПСФ и ПК и влияния на нее обработки СК-СО₂ было проведено нами для систем ПСФ+ТБЭ, ПСФ+ТХЭ, ПСФ+ДХЭ, ПК+ДХЭ. Были получены температурные зависимости конформационных равновесий молекул зондов в плёнках ПСФ и ПК. Смещение конформационного равновесия и температура его замораживания регистрировались по ИК-фурье-спектрам зондов в полимерных

матрицах. В качестве примеров на рис. 1 приведены зависимости $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = f(1/T)$ для *транс* и *гош* полос поглощения зонда ТХЭ в ПСФ и ДХЭ в ПК без обработки и после обработки СК-СО₂. Зависимости состоят из двух ветвей, пересекающихся при температурах T_f . Ветви зависимостей в области температур $T < T_f$ параллельные оси абсцисс, свидетельствуют о замораживании конформационного равновесия зонда в полимере.

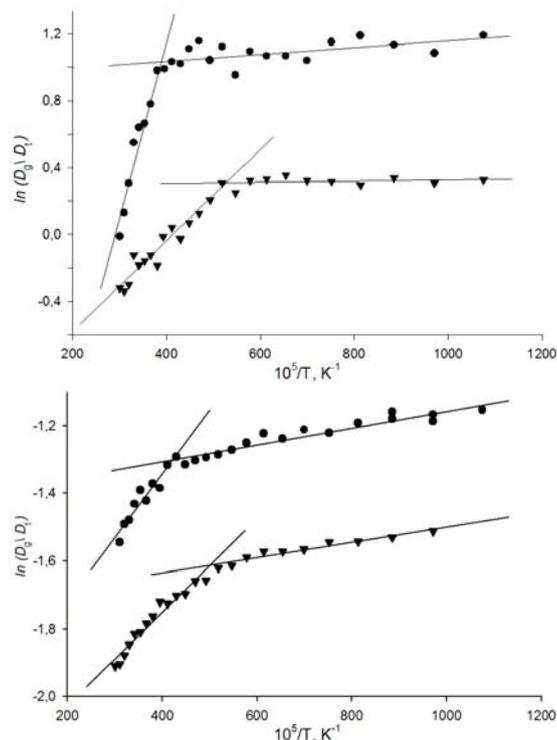


Рис. 1 - Зависимости логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения зонда в полимере от обратной температуры без обработки (●) и после обработки (▼) сверхкритическим диоксидом углерода для систем а) 1,1,2,2-тетрахлорэтан в полисульфоне и б) 1,2-дихлорэтан в поликарбонате

Температуры T_f соответствуют температурам $T_{\text{рел}}$ вторичных релаксационных переходов в исследуемых полимерах. Полученные результаты для ПСФ и ПК после СО₂-обработки и без обработки приведены в таблице 1.

Локальная конформационная подвижность в ПСФ и ПК определяется поворотами бензольных колец вокруг связей основной цепи. При таких поворотах возникают подвижные «дырки», размеры которых определяются углами поворотов бензольных колец. Тип локальной подвижности (релаксатор первого типа) в ПК связан с поворотами бензольных колец, присоединенных с одной стороны к атому кислорода, а с другой стороны к группе $C(CH_3)_2$. В ПСФ могут иметь место два типа конформационной подвижности: вращение бензольного кольца вокруг связей С–О и С–С(CH_3)₂ (релаксатор первого типа) аналогично ПК и

вращение бензольного кольца вокруг связей С–О и С–СО₂ (релаксатор второго типа).

Таблица 1 – Температуры замораживания конформационной подвижности в полисульфоне и поликарбонате до и после сверхкритической флюидной СО₂-обработки

$T_{\text{рел}}, \text{K}$		Релаксатор	$\Delta T, \text{K}$
до СК-СО ₂	после СК-СО ₂		
Полисульфон			
195±15	160±10		35
255±10	195±10		60
Поликарбонат			
240±10	180±5		60

Обсудим результаты с использованием соотношения [8]: $\tau_i = B_i \exp(E_i/RT)$, где τ_i – время релаксации *i*-го релаксатора, B_i характерное для *i*-го релаксатора время (B_i для разных релаксаторов не обязаны совпадать), E_i – энергия активации соответствующего процесса. В поворотной-изомерной модели внутреннее тепловое движение макромолекул представляется как последовательные перескоки между различными поворотными изомерами релаксатора [8]. При этом возникают подвижные «дырки».

Обработка СК-СО₂ ПСФ и ПК привела к модификации полимеров: понизилась температура $T_{\text{рел}}$ на 35–60 К (таблица 1). Кроме того, отметим, что в области температур $T > T_f$ наклон прямых $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = f(1/T)$ различен для состояний исследованных полимеров до и после СК-СО₂ обработки (рис. 1). Это означает, что величина разности энтальпий конформаций ΔH_0 , зависящая от межмолекулярных взаимодействий, изменяется при обработке СК-СО₂, а именно, она уменьшается с 2 до 0,5 ккал/моль для ТХЭ в ПСФ, с 0,4 до 0,3 ккал/моль для ДХЭ в ПК, с 0,5 до 0,1 ккал/моль для ТБЭ в ПСФ. Таким образом, можно считать, что СО₂-обработка «раздвигает» молекулы, уменьшает межмолекулярные взаимодействия, изменяет величину ΔH_0 . Эти процессы связаны с «набуханием» полимеров при обработке СК-СО₂.

Литература

1. М. Мулдер, *Введение в мембранную технологию*, пер. с англ. Мир, Москва, 1999. 513 с.
2. Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, М.Х. Салахов, *Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров*. Физматкнига, Москва, 2008. 160 с.

3. S.G. Kazarian, N.H. Brantley, B.L. West, M.F. Vincent, C.A. Eckert, *Applied Spectroscopy*, **51**, 4, 491-494 (1997).
4. И.А. Ронова, В.А. Медведева, Л.Н. Никитин, Е. Namchiuk, M. Gupta, Е.А. Соколова, М.Ю. Яблоков, И.А. Чмутин, *Структура и динамика молекулярных систем*: сб. статей. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, вып. XVII, ч. 1, 146-155 (2010).
5. И.А. Ронова, *Структура и динамика молекулярных систем*: сб. статей. Йошкар-Ола: МарГТУ, вып. XVI, ч. 1, 40-45 (2009).
6. *Внутреннее вращение молекул*, под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. Мир, Москва, 1977. 510 с.
7. Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова, *Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров*. Казань: ФЭН, 2007. 336 с.
8. Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель, *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990. 432 с.

© **Д. И. Камалова** - д-р физ.-мат. наук, проф. каф. оптики и нанофотоники КФУ, kamalova@ksu.ru; **А. Б. Ремизов** - д-р хим. наук, проф. каф. общей химической технологии КНИТУ, remizov@kstu.ru; **Э. Р. Шаймухаметова** - инж. Зеленодольского филиала КФУ; **Ф. М. Гумеров** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ; **Ф. Р. Габитов** - д-р техн. наук, проф. той же кафедры.