

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 объёма [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-изомерной подвижностью 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- CO_2) с целью направленного воздействия на их фазовую и надмолекулярную структуру, морфологию и др. [3, 4]. Набухание в сверхкритическом CO_2 должно приводить к увеличению внутреннего свободного объёма и изменению физических характеристик полимера, связанных со свободным объёмом (температура стеклования, транспортные характеристики, диэлектрическая проницаемость) [5], причём обнаружено, что изменение свободного объёма 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 объёма 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 $M_h = 16000$) 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 KBr. Плёнки высушивали при температуре 60°C в течение 1-3 часов для удаления остаточного растворителя. СК-CO₂-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 CO₂. 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-CO₂ 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: $D_{\text{транс}} = \text{атранс} \cdot l \cdot \text{странс}$, $D_{\text{гош}} = \text{агош} \cdot l \cdot \text{сгош}$, где атранс и агош интегральные коэффициенты поглощения соответствующих полос, l – толщина поглощающего слоя, странс и сгош – концентрации транс и гош конформаций. Константа равновесия K , равная отношению концентраций конформаций, зависит от температуры и определяется как $K = \text{странс} / \text{сгош} = \exp(-DG_0 / RT)$. Здесь DG_0 разность свободных энергий конформаций, которая может быть представлена как разность энтальпийного и энтропийного членов: $DG_0 = DH_0 - TDS_0$, DH_0 и DS_0 соответственно разности энтальпий и энтропий конформаций. Для отношения оптических плотностей аналитических полос поглощения транс и гош конформаций имеем $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = \ln(\text{атранс}/\text{агош}) - DH_0/RT + DS_0/R$. Если в системе зонд + полимерная матрица существует динамическое равновесие этих конформаций и разность энтальпий конформаций $DH_0 \neq 0$, то температурная зависимость $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}})$ определяется как температурным смещением конформационного равновесия, так и зависимостью $\ln(\text{атранс}/\text{агош})$ от температуры. По виду графика зависимости $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}}) = f(1/T)$ в области температур $T \rightarrow T_f$ 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- CO_2 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- CO_2 . Зависимости состоят из двух ветвей, пересекающихся при температурах T_f . Ветви зависимостей в области температур $T \rightarrow T_f$, 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-тетрахлортан в полисульфоне и б) 1,2-дихлорэтан в поликарбонате. Температуры T_f соответствуют температурам Трел вторичных релаксационных переходов в исследуемых полимерах. Полученные результаты для ПСФ и ПК после CO₂-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(CH₃)₂. В ПСФ могут иметь место два типа конформационной подвижности: вращение бензольного кольца вокруг связей C-O и C-C(CH₃)₂ (релаксатор первого типа) аналогично ПК и вращение бензольного кольца вокруг связей C-O и C-SO₂ (релаксатор второго типа).

Таблица 1 – Температуры замораживания конформационной подвижности в полисульфоне и поликарбонате до и после сверхкритической флюидной CO₂-обработки Трел, К Релаксатор ΔT, К до СК-CO₂ после СК-CO₂ 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 поворотно-изомерной модели внутреннее тепловое движение макромолекул представляется как последовательные перескоки между различными поворотными изомерами релаксатора [8]. При этом возникают подвижные «дырки». Обработка СК-CO₂ ПСФ и ПК привела к модификации полимеров: понизилась температура Трел 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-CO₂ обработки (рис. 1). Это означает, что величина разности энтальпий конформаций ΔH_0 , зависящая от межмолекулярных взаимодействий, изменяется при обработке СК-CO₂, 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 CO₂-обработка «раздвигает» молекулы, уменьшает межмолекулярные взаимодействия, изменяет величину ΔH_0 . Эти процессы связаны с «набуханием» полимеров при обработке СК-CO₂.