УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
*Том 154, кн. 3* Физико-математические науки *2012*

УДК 539.189.1

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРИСТЫХ МЕМБРАННЫХ ПОЛИМЕРАХ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*Д.И. Камалова, М.Х. Салахов, Э.Р. Шаймухаметова*

**Аннотация**

Исследовано локальное молекулярное движение в стеклообразных пористых мембранных полимерах на примере полисульфона и поликарбоната. Охарактеризована подвижность бензольных колец основной цепи макромолекул с помощью ИК-спектроскопического метода конформационных зондов. Проведено сравнение полученных результатов с данными других методов по релаксационным переходам в исследованных полимерах ниже температуры стеклования. Исследовано влияние сверхкритического диоксида углерода на температуру замораживания конформационной подвижности зонда в полимере.

**Ключевые слова:** локальная молекулярная динамика, подвижность бензольных колец, метод конформационных зондов, сверхкритический диоксид углерода.

## Введение

Изучение релаксационных процессов, происходящих в полимерах при температурах ниже температуры стеклования $T_g$, имеет большое значение, поскольку от типов локального движения макромолекул зависят многие физические и химические свойства полимеров. При температурах ниже $T_g$ в полимере происходят $\beta$-, $\gamma$-, $\delta$-релаксации, обусловленные тепловой подвижностью различных по объёму молекулярных групп, фрагментов полимерной цепи и макромолекулы (вторичные релаксационные переходы) [1]. Релаксационные свойства полимеров и материалов из них определяют возможность их практического использования, а природа и характер релаксационных процессов зависят от строения и молекулярной динамики полимеров. Поэтому даже у широко распространённых стеклообразных полимеров релаксационные процессы до настоящего времени изучаются различными физическими методами. Эти исследования являются актуальными и способствуют выработке современных фундаментальных представлений о структуре и природе локальной молекулярной динамики полимеров. Исследуемые в настоящей работе полисульфон (ПСФ) и поликарбонат (ПК) относятся к пористым стеклообразным полимерам, применяемым в мембранном разделении смесей веществ. Кроме того, эти полимеры являются термопластами и составляют основу композиций при создании новых конструкционных материалов для электротехники, электроники, автомобилестроения, авиации и других отраслей промышленности. Полученные в настоящей работе результаты сравниваются с данными, полученными другими физическими методами исследования вторичных релаксационных переходов в полимерах.

При синтезе и модифицировании полимеров особый интерес вызывает сверхкритический диоксид углерода как среда, способная заменить многие экологически небезопасные растворители. Широкое использование сверхкритического $CO_2$

обусловлено его специфическими физико-химическими свойствами, такими как негорючесть, нетоксичность, относительная инертность в химических процессах. Кроме того, переход диоксида углерода в сверхкритическое состояние происходит при достаточно низких давлении (7.38 МПа) и температуре (31.1 °C), поэтому после проведения процесса с участием этого растворителя нет необходимости в его дополнительной очистке с целью повторного использования, а также в очистке целевого продукта от $CO_2$ (он переходит в газообразное состояние при снижении давления и/или температуры) [2].

## 1. Экспериментальная часть

Исследовались порошкообразные ПСФ ($M_w = 35000$ и $M_\eta = 16000$) и ПК ($M_w = 64000$) фирмы Aldrich. В качестве конформационных зондов использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ), 1,2-дибромэтан (ДБЭ), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ) и 1,2-дифенилэтан (ДФЭ). Чистоту проверяли по ИК-фурье-спектрам. 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 зонда в области $300 \div 100$ K использовали криостат фирмы Specac, охлаждаемый жидким азотом. Температуру измеряли с точностью $\pm 1$ K. Выбор ИК-полос поглощения различных конформаций молекул зондов, методика проведения эксперимента и обработки спектроскопической информации описаны в [3]. Для получения плёнок ПСФ и ПК полимер растворяли в хлороформе. Раствор наносили на пластину KBr. Плёнки высушивали при температуре 60 °C в течение 1–3 ч для удаления остаточного растворителя. Зонды ДХЭ, ТХЭ, ДБЭ и ТБЭ вводили в полимер из газовой фазы. При комнатной температуре соединение ДФЭ является кристаллическим, поэтому для введения этого зонда в полимер готовили тройную смесь: зонд + полимер + растворитель. Полученный раствор наносили на пластину KBr и также выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких дней для удаления растворителя. За концентрацией зонда и растворителя в плёнках наблюдали по ИК-спектрам.

Предварительную $CO_2$-обработку ПСФ осуществляли с использованием сверхкритической флюидной экстракционной установки циркуляционного типа и ячейки фазового равновесия высокого давления. Конструкция основных узлов этой установки подробно описана в [2]. Использовали диоксид углерода, отвечающий ГОСТ 8050-85 (сертификат качества № 2052) с 99.995%-ным объемным содержанием $CO_2$.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены структурные формулы мономерных звеньев ПСФ и ПК. Как видно из формул, эти полимеры не содержат объёмных боковых групп, за исключением малых по объему метильных групп. В таких случаях локальная конформационная подвижность в макромолекулах может определяться поворотами бензольных колец вокруг связей основной цепи. При поворотах бензольных колец возникают подвижные «дырки», размеры которых определяются углами поворотов бензольных колец. В ПК должен присутствовать только один тип локальной подвижности, связанный с поворотами бензольных колец, присоединенных с одной стороны к атому кислорода, а с другой стороны – к группе $C(CH_3)_2$. В ПСФ, согласно его структурной формуле, должны наблюдаться два типа конформационной подвижности: вращение бензольного кольца вокруг связей C–O и C–$C(CH_3)_2$ аналогично ПК и вращение бензольного кольца вокруг связей C–O и C–$SO_2$. Поскольку,

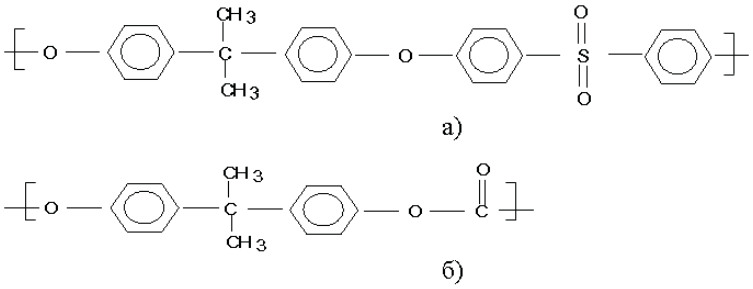
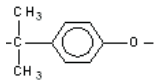
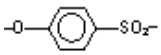
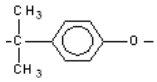



Рис. 1. Структурные формулы мономерных звеньев полисульфона (*а*) и поликарбоната (*б*)

Табл. 1

Температуры замораживания конформационной подвижности молекул зондов в ПК и ПСФ

| Зонд | $V_p^{\neq}$, Å$^3$ | Поликарбонат | | Полисульфон | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_f$, K | Релаксатор | $T_f$,K | Релаксатор |
| ДХЭ | 24 | – |  | 195 ±15 |  |
| ДБЭ | 31 | 260 ±15 | | - | |
| ТХЭ | 42 | 240 ±15 | | 260 ±10 |  |
| ТБЭ | 57 | 250 ±5 | | 235 ±10 | |
| ДФЭ | 86 | 260 ±5 | | 270 ±10 | |

как указано выше, полимеры ПК и ПСФ не содержат больших по объему боковых фрагментов, а формирование подвижных «дырок» обусловлено поворотами бензольных колец основной цепи, то становится затруднительным определение объемов релаксаторов полимера, ответственных за вторичные релаксационные переходы в нем. Тем не менее метод конформационных зондов позволяет установить тип локальной молекулярной подвижности в этих полимерах. Полученные нами методом конформационных зондов температуры замораживания конформационных переходов исследованных зондов в ПК близки и находятся в интервале 240–260 K (табл. 1). Следовательно, бензольные кольца макромолекулы ПК, присоединенные с одной стороны к атому кислорода, а с другой стороны – к группе $C(CH_3)_2$, являются релаксаторами, соответствующими единственному вторичному релаксационному переходу в ПК при средней температуре 255 K.

В ПСФ конформационная подвижность зондов ДФЭ, ТБЭ и ТХЭ также замораживается при почти одинаковой температуре 255 K (табл. 1), то есть при той же, что и в ПК. Поэтому мы связываем этот вторичный релаксационный переход с тем же типом локальной подвижности, что и в ПК, а именно с замораживанием вращения бензольного кольца, присоединенного к атому кислорода и группе $C(CH_3)_2$ (первый релаксатор).

Отметим, что у зонда с меньшим активационным объемом (ДХЭ) при этой температуре конформационное равновесие не заморожено; следовательно, в полимере продолжаются движения другого бензольного кольца, а именно повороты бензольного кольца, связанного с атомом кислорода и группой $SO_2$ (второй релаксатор).

Табл. 2

Температуры вторичных релаксационных переходов в ПК ($T_g = 423$ K)

| $T_{\text{rel}}$, K | Метод | Отнесение | Ссылка |
|---|---|---|---|
| 130 | диэлектрическая релаксация | $\beta$-релаксация, движение карбонатных групп | [6] |
| $> 150$ | диэлектрическая релаксация | $\gamma$-релаксация,вращение фенильных колец на углы $90^\circ$и движение карбонатных групп | [7] |
| 158 | измерение скорости звука | движение метильных групп основной цепи | [8] |
| 162 | механическая релаксация | $\gamma$-релаксация, движение фенильных групп в сочетании с карбонатными группами | [9] |
| 200 | диэлектрическая релаксация | $\beta$-релаксация, движение фенильных групп с кооперированным движением карбонатных групп | [6] |
| 255 $\pm 10$ | конформационные зонды | повороты бензольных колец, связанных с атомом кислорода и группой $C(CH_3)_2$ | |

Дальнейшее понижение температуры приводит к замораживанию в ПСФ поворотов бензольных колец, присоединенных к $SO_2$, при температуре 195 K. В пользу такого отнесения релаксационных переходов в ПСФ указывает и тот факт, что длина химической связи $C_{\text{аром}}$–S больше длины связи $C_{\text{аром}}$–$C_{\text{алиф}}$ [4], и поэтому подвижность бензольных колец вокруг $C_{\text{аром}}$–S менее затруднена и возможна до более низкой температуры по сравнению с бензольными кольцами первого типа. Проведённые ранее в [5] квантовохимические расчёты энергий различных конформаций 2,2-дифенилпропана, рассматриваемого в качестве модельного соединения, позволили заключить, что бензольные кольца в ПК и ПСФ колеблются с большой амплитудой относительно равновесной конфигурации, при этом углы изменяются в пределах от $20^\circ$ до $90^\circ$. В табл. 2 и 3 приведены для сопоставления данные по температурам вторичных релаксационных переходов в ПК и ПСФ, полученные разными авторами методами механической и диэлектрической релаксации, акустическим методом (измерение скорости звука), а также наши данные, полученные методом конформационных зондов. Как видно из этих таблиц, наблюдается некоторое многообразие температур переходов, отнесённых авторами к одному типу подвижности, и, наоборот, один и тот же релаксационный переход сопоставляется с разными типами подвижности, в том числе и с движением фенильных групп основной цепи ПК и ПСФ. Например, определённая методом диэлектрической релаксации в [6] температура 200 K вторичного перехода в ПК ($\beta$-релаксация) отнесена к движению фенильных групп с кооперированным движением карбонатных групп, а температуры 204 и 205 K, установленные в ПСФ методами диэлектрической [10] и механической [9] релаксации, отнесены соответственно к движению поглощённых молекул воды и подвижности простой эфирной связи –O– ($\gamma$-релаксация).

Таким образом, считаем, что определённые методом конформационных зондов температуры вторичных релаксационных переходов и выполненное отнесение их к двум типам подвижности бензольных колец дополняют и уточняют приведённые в табл. 2 и 3 результаты экспериментальных исследований локальной молекулярной динамики в полисульфоне и поликарбонате и могут быть полезными при создании новых композитных материалов на их основе.

Исследование влияния сверхкритического диоксида углерода на локальную подвижность в полимере было проведено нами для системы ПСФ + ТБЭ. Введение зонда ТБЭ осуществлялось после предварительной импрегнации полимера сверхкритическим диоксидом углерода. Для системы ПСФ + ТБЭ с предварительной

Табл. 3

Температуры вторичных релаксационных переходов в ПСФ ($T_g = 463$ K)

| $T_{\rm rel}$, K | Метод | Отнесение | Ссылка |
|---|---|---|---|
| 155 | диэлектрическая и механическая релаксация | $\delta$-релаксация, подвижность $CH_3$-групп | [10] |
| 165 | механическая релаксация | $\gamma$-релаксация, движение фенильных групп в сочетании с соседними полярными группами | [9] |
| 166 | механическая релаксация | $\gamma$-релаксация, вращение фенильных групп | [11] |
| 195 $\pm$15 | конформационные зонды | повороты бензольных колец, связанных с атомом кислорода и группой $SO_2$ | |
| 204 | диэлектрическая и механическая релаксация | $\gamma$-релаксация, подвижность простой эфирной связи –O– | [10] |
| 205 | механическая релаксация | движение поглощенных молекул воды | [9] |
| 255 $\pm$10 | конформационные зонды | повороты бензольных колец, связанных с атомом кислорода и группой $C(CH_3)_2$ | |
| 303 | диэлектрическая и механическая релаксация | $\beta$-релаксация, суммарный вклад в подвижность всех групп между фенильными ядрами полимера | [10] |
| 352 $\pm$10 | механическая релаксация | $\beta$-релаксация, внутри- или межцепные кооперативные движения, включающие движения нескольких групп вдоль цепи | [11] |

сверхкритической флюидной $CO_2$-обработкой полимера был также применен метод конформационных зондов, который показал понижение температуры замораживания конформационной подвижности зонда ТБЭ до 200 K по сравнению с температурой 235 K для полимера без $CO_2$-обработки. Можно полагать, что введение в ПСФ сверхкритического $CO_2$ приводит к увеличению эффективных размеров элементов свободного объёма, поэтому конформационная подвижность зонда и соответствующих по объему фрагментов полимерной цепи замораживается при более низкой температуре.

Авторы благодарят доктора технических наук, профессора КНИТУ-КХТИ Ф.М. Гумерова за проведение импрегнации полимерных образцов сверхкритическим диоксидом углерода.

**Summary**

*D.I. Kamalova, M.Kh. Salakhov, E.R. Shaimukhametova.* Low-Temperature Relaxation Processes in Porous Membrane Polymers and the Influence of Supercritical Carbon Dioxide on Them.

Local molecular motion in glassy porous membrane polymers has been investigated by the example of polysulphone and polycarbonate. The mobility of benzene rings in the main chains of the macromolecules has been characterized by the IR spectroscopic method of conformational probes. The obtained results have been compared with the data of other methods on the relaxation transitions in the polymers under study at a temperature lower

than the glass transition temperature. The influence of supercritical carbon dioxide on the freezing temperature of the conformational mobility of the probe in the polymer has been studied.

**Key words:** local molecular dynamics, mobility of benzene rings, method of conformational probes, supercritical carbon dioxide.

**Литература**

1. *Иржак В.И.* Топологическая структура и релаксационные свойства полимеров // Усп. химии. – 2005. – Т. 74, № 10. – С. 1025–1056.
2. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. – Казань: ФЭН, 2007. – 336 с.
3. *Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х.* Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров. – М.: Физматкнига, 2008. – 168 с.
4. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.С.* Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
5. *Камалова Д.И., Колядко И.М., Ремизов А.Б., Галимуллин Д.З., Салахов М.Х.* Локальная динамика полиэфиримидов: конформационные зонды, ИК-Фурье спектры, квантово-химические расчеты // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 12. – С. 2312–2318.
6. *Aoki Y., Brittain J.O.* Isothermal and nonisothermal dielectric relaxation studies on polycarbonate // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. – 1976. – V. 14, No 7. – P. 1297–1304.
7. *Arrese-Igor S., Mitxelena O., Arbe A., Alegria A., Colmenero J., Frick B.* Molecular motions in glassy polycarbonate below its glass transition temperature // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352, No 42–49. – P. 5072–5075.
8. *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
9. *Chung C.I., Sauer J.A.* Low-temperature mechanical relaxations in polymers containing aromatic groups // J. Pol. Sci.: Part A-2. – 1971. – V. 9, No 6. – P. 1097–1115.
10. *Клименко Г.А., Молотков А.П., Зеленев Ю.В.* Релаксационные явления в полиэфирах // Высокомолек. соед. – 1985. – Т. 27А, № 2. – С. 256–262.
11. *Freid J.R., Letton A., Welsh W.J.* Secondary relaxation processes in bisphenol-A polysulphone // Polymer. – 1990. – V. 31, No 6. – P. 1032–1037.

Поступила в редакцию
04.04.11

**Камалова Дина Илевна** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: *Dina.Kamalova@ksu.ru*

**Салахов Мякзюм Халимулович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники, президент Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: *msalakh@ksu.ru*

**Шаймухаметова Эльвира Рамилевна** – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: *elvira-shai@rambler.ru*