

Т. В. Смотрина, А. Ю. Алентьев, В. А. Смотрин,
О. В. Стоянов

СОРБЦИЯ ВОДЫ АРОМАТИЧЕСКИМИ ПОЛИИМИДАМИ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Ключевые слова: полиимиды с гидроксильными группами, сорбция воды, ядерная магнитная релаксация.

Изучены процессы спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в ароматических гидроксилсодержащих полиимидах вдоль изотермы сорбции воды. Показана корреляция данных ЯМР с параметрами квазихимического уравнения сорбции водяного пара. Высказано предположение, что основными центрами сорбции и релаксации в этих полимерах являются гидроксильные группы.

Keywords: Polyimides with hydroxyl groups, sorption of water, nuclear magnetic relaxation.

Studied the processes of spin-lattice and spin-spin relaxation in aromatic hydroxyl-containing polyimides along isotherms of water sorption. Shows the correlation of the NMR data with parameters of quasichemical equations sorption of water vapor. It is suggested that the main centers of adsorption and relaxation in these polymers are hydroxyl groups.

Введение

Полиимиды (ПИ) – перспективный класс высокомолекулярных соединений, используемых для изготовления лаков и пленок электроизоляционного назначения (пазовая изоляция, изоляция проводов и кабелей, ленточные провода и кабели и т. п.), в качестве связующих в производстве стеклопластиков и высокомодульных композиционных материалов.

Одной из важнейших проблем современной химии высокомолекулярных соединений является установление зависимости физико-химических свойств полимеров от их химического строения. От ее успешного решения зависит возможность нахождения эффективного подхода к решению фундаментальной задачи получения полимерных материалов с заданными свойствами.

В настоящее время активно развиваются исследования полиимидов с гидроксильными группами в диаминном фрагменте, обладающих фоточувствительными и нелинейными оптическими свойствами. Гидроксилсодержащие ПИ обладают высокой селективностью газоразделения, но низкой проницаемостью за счет возможности образования межцепных водородных связей [1]. Кроме того, данные полимеры склонны к физическому старению, что приводит к еще большему снижению проницаемости и увеличению селективности. Одним из способов повышения проницаемости таких ПИ без потери селективности является их термообработка при температурах выше 350 °С в вакууме или в инертной атмосфере, приводящая к изменению химической структуры и снижению растворимости полимера [2]. Однако механизм термохимических превращений в таких полимерах остается до конца невыясненным [3, 4].

Изучение механизма термического поведения полиимидов, содержащих гидроксильные группы, требует детального анализа влияния гидроксильной группы в диаминном фрагменте на структурные особенности и физико-химические свойства ПИ. В частности, интерес представляет изучение влияния гидроксильной группы на сорбционные и релаксационные свойства ПИ, поскольку ОН-группы являются потенциальными центрами сорб-

ции и ядерной магнитной релаксации в полимерах. Кроме того, в литературе практически отсутствуют сведения об особенностях взаимодействия гидроксилсодержащих ПИ с водой и водяным паром, что необходимо учитывать при подборе оптимальных условий эксплуатации материалов на их основе.

Экспериментальная часть

В работе в качестве объектов исследования использовали не фторированный полиимид, содержащий одну гидроксильную группу в диаминном фрагменте в орто-положении к имидному циклу (ПИ I) и фторированный полиимид (ПИ II) с двумя ОН-группами. Формулы ПИ приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Структурные формулы полиимидов

Образец	Структура элементарного звена	T _{ст} , °С
ПИ I		230
ПИ II		350

ПИ I синтезирован и охарактеризован в Институте высокомолекулярных соединений РАН по методике [5]. ПИ II синтезирован по методике [6] в Южной Корее.

Объекты исследования относятся к классу гидрофобных полярных полимеров, о чем свидетельствует соотношение дисперсионной и полярной составляющих удельной свободной поверхностной энергии, численно равное соответственно 12 и 14 мДж/м² для ПИ I и 13 и 13 мДж/м² для ПИ II соответственно. В [7] показано, что в элементарном звене ПИ, содержащих гидроксильные группы в диаминном фрагменте в орто-положении к имидному циклу, существует внутримолекулярная водородная связь между атомом О имидного цикла и атомом Н гидроксильной группы. Наличие в диаминном фрагменте гидроксильных групп, способных к внутримолекулярному связыванию, увеличивает кинети-

ческую жесткость цепи, вследствие чего ПИ с гидроксильными группами обладают более высокими температурами стеклования по сравнению с аналогами ПИ без гидроксильных групп (табл. 1).

Для получения изотерм сорбции паров воды исследуемыми препаратами использовали метод изопиестических серий. Сущность этого метода заключается в том, что исследуемый образец выдерживается в закрытом объеме (эксикаторе) до достижения равновесного влагосодержания при постоянных температуре и относительном давлении паров воды. Постоянство относительных давлений обеспечивалось с помощью насыщенных растворов солей. Математическую обработку изотерм сорбции паров воды проводили с использованием уравнения квазихимической модели Линдстрема-Лаатикайнена (1) [8], следствием которого являются уравнения изотерм сорбции на активных центрах (2) и в кластерах (3), а также выражение для расчета среднего числа молекул в кластерах вдоль изотермы (4):

$$a = \frac{a_m \cdot \alpha \cdot P/P_0}{[1 - \beta \cdot P/P_0][1 + (\alpha - \beta) P/P_0]}; \quad (1)$$

$$a_{ц} = \frac{a_m \cdot \alpha \cdot P/P_0}{1 + (\alpha - \beta) P/P_0}; \quad (2)$$

$$a_{к} = \frac{a_m \cdot \alpha \cdot P/P_0}{[1 - \beta \cdot P/P_0][1 + (\alpha - \beta) P/P_0]}; \quad (3)$$

$$N_c = 1/[1 - \beta \cdot P/P_0], \quad (4)$$

где a_m – суммарная концентрация доступных для молекул сорбата первичных сорбционных центров; P/P_0 – относительное давление водяного пара; $a_{ц}$ – кол-во воды, сильно связанной с активными центрами полимера; $a_{к}$ – количество «кластерной» воды; N_c – число молекул воды в кластере; α , β – константы квазихимического равновесия.

Квазихимическая модель не противоречит независимым измерениям и моделям сорбционных явлений и требованиям термодинамики.

Параметры ядерной магнитной релаксации измеряли на ЯМР-анализаторе «Спин Трэк» производства ООО «Резонансные системы»: частота ЯМР на ядрах изотопа водорода 1H – 19 МГц; отношение сигнал/шум при 10 накоплениях на образце глицерина ЧДА не менее 100; время звона приемного тракта ЯМР-релаксометра не более 10 микросекунд; длительность возбуждающего радиочастотного импульса при повороте вектора ядерной намагниченности на 90° – не более 2.5 микросекунд. Методики обработки сигнала спада свободной индукции (ССИ), представляющего собой суперпозицию быстрорелаксирующей, отвечающей за релаксацию протонов полимерной матрицы, и медленнорелаксирующей, отвечающей за релаксацию протонов воды, компонент приведены в [9]. Для изучения процессов спин-решеточной релаксации и измерения времени T_1 измеряли кривую восстановления продольной намагниченности с использованием импульсной последовательности $\{90^\circ - \tau - 90^\circ\}$. T_{2d} протонной намагниченности воды при высокой скорости затухания поперечной намагниченности определяли непосредственно из сигнала спада свободной индукции, а при низкой – с использованием после-

довательности Карра-Парселла-Мейбума-Гиля (КПМГ) – $\{90^\circ_x - (\tau - 180^\circ_y - \tau - \text{эхо})_n\}$.

Обсуждение результатов

Изотермы сорбции исследуемых ПИ подобны и имеют σ -образную форму, характерную для стеклообразных аморфно-кристаллических полимеров (рис. 1). Это свидетельствует о близкой структуре исследуемых образцов и идентичном механизме сорбции ими паров воды.

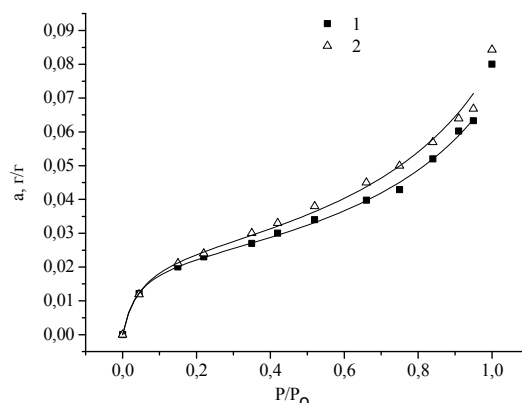


Рис. 1 – Изотермы сорбции паров воды: 1 – ПИ I, 2 – ПИ II (точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация с использованием уравнения (1))

Как видно из рис. 1 и представленных в табл. 2 результатов обработки сорбционных данных с помощью уравнения (1) общая водосорбционная способность изучаемых полиимидов не превышает 10%, что подтверждает сведения об их гидрофобности. ПИ II характеризуется несколько более высокой концентрацией активных центров и величиной предельной сорбции. Параметр β , рассчитываемый из констант квазихимического уравнения, в наибольшей степени связанный с «жесткостью» структуры полимера и ее изменением в процессе сорбции, то есть показывающий возможность в результате кинетической подвижности звеньев предоставить пространство для размещения молекулы сорбата, для обоих ПИ практически одинаков. Следовательно, различия в сорбционной способности исследуемых полиимидов обусловлены в большей мере не структурными различиями, а различным содержанием ОН-групп в диаминоном фрагменте, являющихся для данных полимеров основными центрами сорбции.

Таблица 2 – Константы уравнения (1)

Образец	a_m , г/г	β	a_0 , г/г*
ПИ I	0,022	0,7	0,072
ПИ II	0,025	0,7	0,081

*предельная величина сорбции a_0 , отвечающая относительному давлению $P/P_0=1$

Парциальные изотермы связанной воды на стадии заполнения активных центров для ПИ I и ПИ II совпадают (рис. 2), что указывает на единую природу сорбционных центров, в качестве которых выступают, по нашему мнению, только гидроксильные группы. При одинаковом числе молекул сорбата в

кластере процесс кластерообразования в ПИ II протекает более интенсивно, что может быть обусловлено только различием в концентрации первичных активных центров.

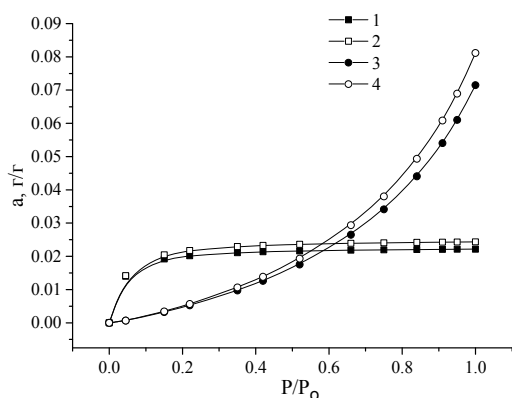


Рис. 2 – Парциальные изотермы сорбции: 1, 2 – воды, сильно связанной с активными центрами (a_n); 3, 4 – кластерообразования (a_k). 1, 3 – ПИ I; 2, 4 – ПИ II

Дополнительную информацию об особенностях взаимодействия полиимидов с водяным паром можно получить при исследовании молекулярной динамики в системе ПИ – вода методом релаксационной спектроскопии ЯМР. Для полимеров характерны три типа релаксационных переходов. Эти переходы связаны с локальным и сегментальным движениями остова макромолекулы и с локальными движениями боковых и концевых групп. К настоящему времени у всех ароматических ПИ твердо установлено существование трех основных релаксационных переходов: высокотемпературного (α), среднетемпературного (β) и низкотемпературного (γ). Считается, что низкотемпературный γ -переход наблюдается только в присутствии адсорбированной влаги и имеет «примесное» происхождение. Для хорошо высушенных образцов γ -переход не наблюдается [10]. Эти переходы проявляются в ЯМР экспериментах по их влиянию на значения времени спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации, поскольку величина и скорость флуктуаций локального дипольного поля, определяющее каждое из этих времён, напрямую связаны с молекулярным движением.

В высушенных полимерах при комнатной температуре спин-решеточная релаксация (СРР) осуществляется, главным образом, за счет структурных неоднородностей, на которых происходит рассеивание энергии спиновой системы. В [11] показано, что боковые группы с большой подвижностью, например, метильные группы оказывают значительное влияние на релаксационный процесс всего полимера и часто являются стоками релаксации, существенно ускоряя процесс обмена энергией между спиновой системой и решеткой.

Диаминный фрагмент ПИ I содержит две метильные и одну гидроксильную группы, каждая из которых может выступать в качестве центра ядерной магнитной релаксации. Во фторированном ПИ II подвижные фторметильные группы не содержат протонов, поэтому не могут оказывать влияния

на протонную релаксацию полимерной матрицы. При этом содержание ОН-групп в элементарном звене ПИ II в два раза выше, чем в ПИ I. Исходя из вышесказанного, можно предположить, что процесс ядерной магнитной релаксации во фторированном полиимиде должен протекать несколько медленнее, чем полиимиде без фторированных групп. Значения времени СРР для полиимидов ПИ I и ПИ II составляют соответственно 310 мс и 220 мс, следовательно при комнатной температуре основной вклад в релаксацию высушенных полиимидов вносят не CH_3 -, а ОН-группы, с увеличением содержания которых T_1 закономерно снижается. Это предположение подтверждают результаты работы [11], в которой показано, что релаксационный переход в полимерах, обусловленный вращением метильных групп, наблюдается при температурах < 200 К.

Снижение T_1 с увеличением влагосодержания и последующий релаксационный переход (минимум T_1) (рис. 3) свидетельствуют о появлении дополнительного стока релаксации, обусловленного эффектами движения воды, сорбированной на гидроксильных группах, и, возможно, интенсификацией движения самих этих групп на частотах, близких к резонансной, под влиянием пластифицирующего действия сорбата. Значения времени СРР для ПИ I и ПИ II в точке минимума примерно одинаковы, а его положение в обоих случаях соответствует значению максимальной сорбции паров воды (a_0), рассчитанному по уравнению (1). Это свидетельствует об идентичной природе сорбционных и релаксационных центров в изучаемых полиимидах и одинаковом характере молекулярных движений, развивающихся под влиянием молекул воды. Интенсивное снижение T_1 для обоих образцов происходит вдоль изотермы кластерообразования (рис. 2, кривые 3, 4) до P/P_0 0,9, соответствующего образованию кластеров, состоящих из ~ 3 молекул воды.

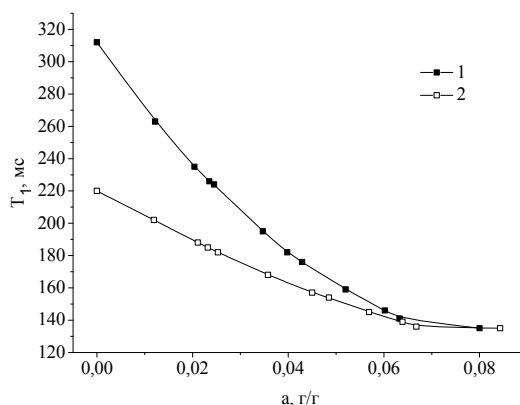


Рис. 3 – Зависимость T_1 от величины сорбции: 1 – ПИ I, 2 – ПИ II

Значения T_2 быстрорелаксирующей компоненты ССИ для полиимидов лежат в диапазоне, характерном для ароматических полярных полимеров. Средние межпротонные расстояния в ПИ II выше по сравнению с ПИ I, что обусловлено наличием фторированных метильных групп, поэтому для ПИ II наблюдаются и несколько большие значения време-

ни СРР (~ 24 и 26 мкс для ПИ I и ПИ II соответственно). С ростом влагосодержания увеличение локальной подвижности протонов полимера под влиянием молекул воды способствует более эффективному усреднению диполь-дипольных взаимодействий между ними, вследствие чего наблюдается тенденция к незначительному увеличению T_2 .

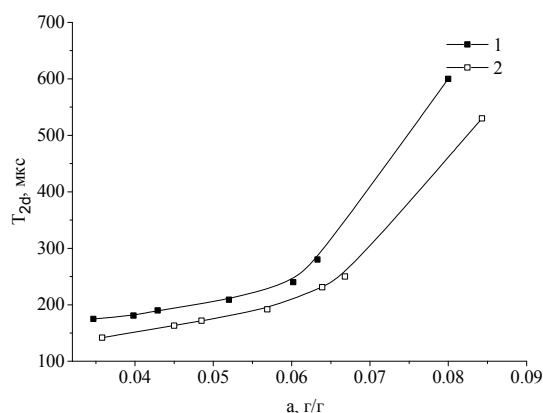


Рис. 4 - Зависимости T_2 протонов воды от величины сорбции: 1 - ПИ I, 2 - ПИ II

Медленнорелаксирующей компоненте ССИ со временем релаксации T_{2d} соответствует процесс спин-спиновой релаксации протонной намагниченности молекул воды. По характеру зависимости T_{2d} -f(a) (рис. 4) чаще всего судят о подвижности сорбата и формах связи его с сорбентом. Из зависимости можно определить формы связи сорбированной воды - связанную до излома и относительно свободную. Можно видеть, что в изучаемых полиимидах сорбированная вода при относительных давлениях водяного пара менее 0.9, соответствующих, как от-

мечалось выше, формированию тримерных кластеров воды, остается в связанном состоянии, что еще раз свидетельствует о протекании сорбционного процесса с преимущественным участием гидроксильных групп полимера.

Литература

1. А.Ю. Алентьев, Ю.П. Ямпольский, М.Н. Видякин Ю.Н. Лазарева, *Высокомолек. соед.*, Сер. А, **48**, 10, 1876-1884 (2006).
2. H.V. Park, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, S.J. Pas, S.T. Mudie, E. Van Wagner, B.D. Freeman, D.J. Cookson, *Science*, **318**, 5848, 254-257 (2007).
3. И.Е. Кардаш, А.Н. Праведников, *Высокомолек. соед.*, Б, **9**, 12, 873-876 (1967). – 1967. – Т.9, №12. – С. 873-876.
4. J.H. Hodgkin, B.N. Dao, *Eur. Polym. J.*, **45**, 11, 3081-3092 (2009).
5. Т.К. Мелешко, Д.М. Ильгач, Н.Н. Богорад, Н.В. Куркаркина, Е.Н. Власова, А.В. Добродумов, И.И. Малахова, Н.И. Горшков, В.Д. Красиков, А.В. Якиманский, *Высокомолек. соед.*, Б., **52**, 10, 1840-1851 (2010).
6. С.Н. Jung, Y.M. Lee, *Macromol. Res.*, **16**, 3, 555-560 (2008).
7. О.Ю. Русакова. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ин-т нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, 2012. 24 с.
8. M. Laatikainen, M. Lindstrom, *Acta Polytechn. Scand. Chem. Technol. and Met. Ser.*, **178**, 105-116 (1987).
9. Т.В. Смотрина, Л.П. Кулакова, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **49**, 4, 403-407 (2013).
10. М.Бессонов, М.М.Котон, В.В.Кудрявцев, Л.А. Лайус, *Полиимиды – класс термостойких полимеров*. Наука, Ленинград, 1983. 328 с.
11. В.Д. Федотов, Х. Шнайдер, *Структура и динамика полимеров. Исследования методом ЯМР*. Наука, Москва, 1992. 208 с.

© **Т. В. Смотрина** – канд. хим. наук, доц. каф. физики, Поволжский государственный технологический университет, tatyana-smotrina@yandex.ru; **А. Ю. Алентьев** – д-р хим. наук, проф., вед. науч. сотр. лаб. мембранного газоразделения, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Alentiev1963@mail.ru; **В. А. Смотрин** - асп. каф. технологии пластических масс КНИТУ, slava-tt-smotrin@yandex.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© **T. V. Smotrina** - Candidate of chemical sciences, docent, Department of physics, Volga State Technological University, tatyana-smotrina@yandex.ru; **A. Yu. Alentiev** -doctor of chemistry, professor, laboratory of membrane technology, A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Alentiev1963@mail.ru; **V. A. Smotrin** - graduate student, Department of technology of plastics, KNRTU, slava-tt-smotrin@yandex.ru; **O. V. Stoyanov** – professor, Kazan National Research Technological University, Department of Plastics Technology, ov_stoyanov@mail.ru.