

УДК 541.64:533.15

## СТРУКТУРА И ЖЕСТКОСТЬ ЦЕПЕЙ СТЕКЛООБРАЗНЫХ АМОРФНЫХ ТЕФЛОНОВ AF

© 2007 г. А. В. Токарев, Г. Н. Бондаренко, Ю. П. Ямпольский

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.11.2006 г.

Принята в печать 27.02.2007 г.

Методом квантовой химии изучена структура аморфного перфторированного полимера AF2400 и других близких по структуре перфторированных полимеров. Получены электронные и структурные характеристики элементарного звена и моделей полимеров с 10 и 9 элементарными звеньями. Установлено существование двух неплоских изомеров для различных моделей перфторированного диоксоланового кольца, различие между энергетическими минимумами которых составляет 10.8 кДж/моль. Предложено блочно-ортогональное строение полимерной цепи гомополимера перфтордиоксолана и его сополимера с тетрафторэтиленом, найдены размеры блоков и оценен возможный диаметр полости, образованной двумя соседними цепями полимера. Построены кривые потенциальной энергии при вращении отдельных фрагментов цепи вокруг различных связей основной цепи полимеров и показано, что жесткость полимера существенно зависит от мольного соотношения перфтордиоксолановых и тетрафторэтиленовых звеньев в сополимере и от геометрии перфтордиоксоланового кольца.

### ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия накоплена большая информация относительно влияния химической структуры полимеров на их свободный объем и определяемые им транспортные и термодинамические параметры – коэффициенты диффузии и проницаемости газов, параметры изотерм сорбции и другие [1, 2]. Анализ этих данных позволяет сформулировать основные требования к дизайну повторяющегося звена полимера, приводящему к росту свободного объема и зависящих от него транспортных параметров. Наиболее сильные и подробно документированные в литературе эффекты связаны с введением объемистых заместителей в основные цепи. В качестве таких боковых групп могут выступать группы  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , присоединенные непосредственно или через спейсеры к виниловым, полиеновым, оксифениленовым и другим основным цепям [1–5]. Влияние указанных групп оказывается сильнее для более жестких основных цепей, в частности, как показывают недавние исследования, весьма жестких аддиционных по-

линоборненов с различными боковыми группами ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) [6, 7].

Между тем, жесткости, как самостоятельному фактору, приводящему к значительному увеличению свободного объема и зависящих от него параметров, не уделялось достаточного внимания. В работе [8] было показано, что для поли(триметилсиллил пропина) (ПТМСП), полимера, имеющего наиболее высокие из всех известных полимеров коэффициенты проницаемости, характерны весьма высокие барьеры вращения вокруг одинарных связей ( $\sim 170$  кДж/моль), так что этот полимер сохраняет конформацию основной цепи, возникшую в процессе полимеризации. В результате полимер в зависимости от *цис-транс*-стереорегулирующей способности катализатора полимеризации имеет разную микроструктуру и геометрию цепей. Известно также, что содержание *цис*-звеньев в полиацетилене коррелирует с коэффициентами диффузии газов и лэнгмюровскими сорбционными параметрами  $C'_H$ , т.е. со свободным объемом [9]. На это же указывает и работа [10], где было продемонстрировано, что найденные квантово-химическим методом барьеры-

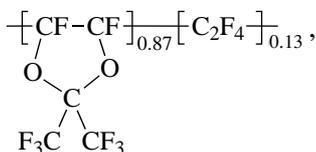
E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).



ры вращения вокруг связей в полиимидах также хорошо коррелируют со значениями  $C_H'$ .

Особую актуальность вопрос о роли жесткости цепей приобрел с появлением и систематическим изучением перфторированных высокопроницаемых материалов – аморфных тефлонов AF или сополимеров 2,2-[бис-(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксолана] и тетрафторэтилена [11]. Эти сополимеры, структурная формула которых приведена ниже, имеют совершенно иной дизайн по сравнению с обсуждавшимися выше полимерами, так что их свойства не могут быть объяснены наличием объемистых боковых групп, затрудняющих плотную упаковку цепей. Входящая в структуру цикла гексафторизопропилиденовая группа  $-C(CF_3)_2-$  встречается во многих поликонденсационных материалах, например в полиимидах [12]. Между тем ее появление вместо родственной группы  $-C(CH_3)_2-$  приводит к сравнительно незначительному увеличению свободного объема и газопроницаемости.

Аморфный тефлон AF2400 со структурой



обладает одним из самых высоких коэффициентов проницаемости (например,  $P(O_2) = 1140$  Баррер [13]), элементы свободного объема в этом полимере по данным различных зондовых методов имеют диаметр 12–16 Å [14–16], что было подтверждено расчетами с использованием метода молекулярной динамики [17]. В связи с установленными высокими транспортными параметрами, низкой тенденцией к пластификации под действием органических примесей и исключительно высокой химической стабильностью этот полимер привлекает внимание как материал мембран для газоразделения [13], первапорации [18], пертракции озона в водные среды [19].

Наряду с отмеченным интересом к причинам высоких значений проницаемости и свободного объема в аморфных тефлонах AF существует еще несколько обстоятельств, обусловивших по-

становку данной работы. В последние годы были подробно изучены перфторированные полимеры с циклическим фрагментом различной структуры и разным мольным соотношением перфторированных циклических и линейных звеньев (аморфные тефлоны AF, сополимеры Nuflon AD, Cytop) [20, 21]. Для этого ряда полимеров транспортные параметры варьируются в широком диапазоне (например, для коэффициента проницаемости по азоту  $P(N_2)$  лежит в пределах от 435 до 5 Баррер). Представляет интерес связать эти изменения с особенностями их структуры.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Квантово-химические расчеты

Для расчетов электронных, энергетических и структурных характеристик модели фрагмента тефлона AF2400 использовалась программа Морас (метод AM1).

### Расчет моделей

Построение структуры осуществляли для двух модельных фрагментов основной цепи – октамера и декамера. Первый представлял собой комбинацию восьми диоксолановых звеньев и группы  $-C_2F_4-$ , тогда как декамер имитировал участок цепи из 10 перфтордиоксолановых звеньев. Таким образом, октамер имитировал структуру сополимера AF2400, содержащего 87 мол. % перфтордиоксоланового сомономера, а декамер – структуру соответствующего гомополимера, не содержащего звеньев  $-C_2F_4-$ . Построение моделей осуществляли следующим образом. Сначала оптимизировали геометрию единичного перфтордиоксоланового кольца, затем два оптимизированных кольца соединяли и оптимизировали геометрию димера. Полученные два связанных оптимизированных кольца соединяли с идентичной парой. Такую конструкцию снова подвергали оптимизации. Полный алгоритм построения моделей октамера и декамера приведен ниже.





Полученные конструкции подвергали окончательной оптимизации.

Другие методы получения модели полимера (последовательное соединение колец, соединение и последующая оптимизация тройками, последующее объединение таких троек) не дали приемлемых результатов: найденная энергия существенно (на десятки кДж/моль) превышала значения, полученные для моделей, найденных по описанному выше алгоритму.

#### Расчет потенциальных кривых (барьеров вращения)

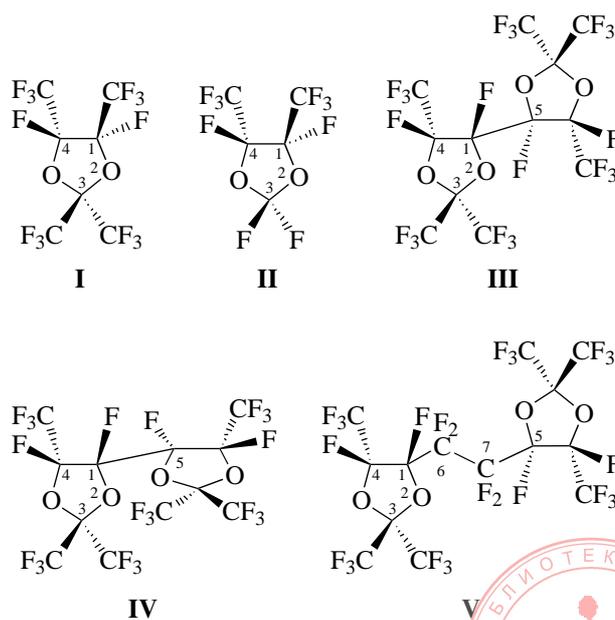
Потенциальные кривые были получены путем вращения плоскости одного кольца относительно плоскости смежного с ним другого. При этом в одном варианте расчеты параметры (длина связей и валентные углы) были фиксированы ("заморожены"). То же относилось ко всем диэдрическим углам, кроме углов, образованных связями С–F, которые и оптимизировали. В другом варианте были проведены расчеты, в которых оптимизировали все параметры, кроме диэдрического угла между плоскостями циклов.

Расчет силовых констант выполняли в программе Gaussian с помощью ab initio метода Hartree-Fock в базе STO-3G.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура элементарных фрагментов аморфных тефлонов

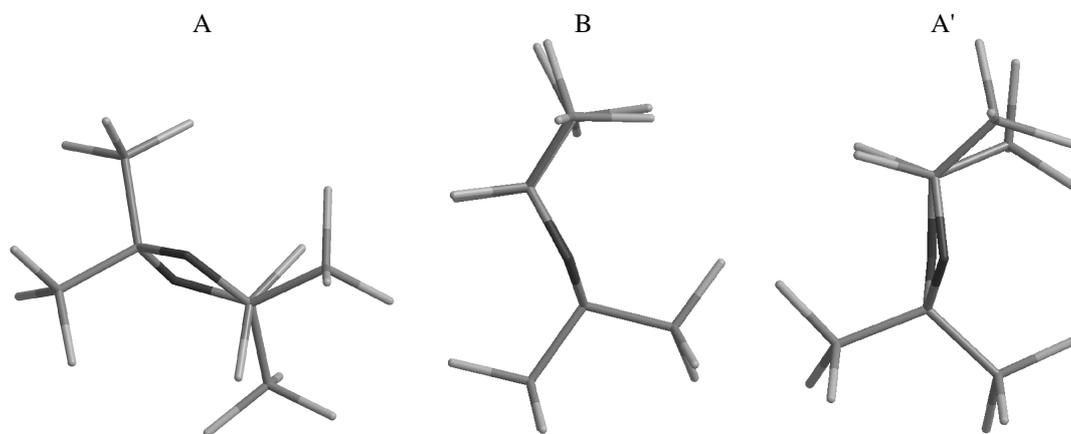
Был проведен расчет структуры элементарных фрагментов аморфных тефлонов AF с полной оптимизацией всех геометрических параметров моделей I–V, входящих в состав полимерных цепей различных тефлонов AF.



Из них также ясны используемые в дальнейшем обозначения разных атомов, входящих в состав циклов. Вначале был рассмотрен единичный перфтордиоксолановый цикл I с гексафторизопропилиденовой группировкой как в сополимерах AF. Здесь и далее для того, чтобы объекты исследования представляли собой валентно-насыщенные соединения, к циклу присоединялись две группы  $\text{CF}_3$ , имитирующие соседние атомы углерода основной цепи. Для исследования влияния гексафторизопропилиденовой группировки на барьеры вращения был рассмотрен также цикл II, не входящий в реально существующие перфторированные полимеры. Структуры I и III–V моделируют любые элементарные фрагменты и их соединения в тефлонах AF2400, AF1600, а структура II описывает цикл, входящий в структуру сополимеров Nuflon AD. Структуры III и IV моделируют димер из двух перфторированных диоксолановых колец, отличающихся взаимным расположением этих колец: в структуре III кольца расположены во взаимно перпендикулярных

плоскостях, а в структуре IV они сопланарны. Именно такие структурные элементы реализуются при оптимизации геометрии декамера, о котором речь пойдет ниже. Структура V моделирует соединение перфтордиоксоланового кольца с тетрафторэтиленом, реализующееся в сополимерах AF2400 и AF1600.

Работа была начата с исследования пространственной структуры цикла I. Расчет показал, что существуют две конформации цикла I: в первой (A) атомы кислорода выходят из плоскости, проходящей через три атома углерода цикла; во второй (B) внутри цикла реализуется плоскость, включающая оба кислородных атома и два атома углерода, принадлежащие к основной цепи, а центральный атом углерода, связанный с двумя перфторированными метильными группами, выходит из этой плоскости. Поясним, что в модели A пространственная ориентация выбрана таким образом, чтобы подчеркнуть конформацию цикла. При этом связь между атомами C1 и C4 расположена перпендикулярна плоскости рисунка.



Также показана промежуточная, не реализуемая в изолированном виде конформация: геометрия кольца (A'), выделенного из декамера (см. раздел “Структура декамера”). Первая конформация оказалась энергетически выгодней второй (разница энергий  $\sim 10.8$  кДж/моль). Отметим, что аналогичные два типа конформаций были найдены также для цикла II.

В табл. 1 представлены структурные и электронные параметры изученных моделей – длина связей, валентные углы, заряды на атомах отдельных фрагментов. Сравнение данных о длине связей и валентных углах в моделях I и II показы-

вает, что замена групп  $\text{CF}_3$  на атомы F при атоме C3 диоксоланового цикла не приводит к заметному изменению структуры циклов (например, длина связей меняется не более чем на  $0.008$  Å). Аналогичный вывод можно сделать и при рассмотрении других моделей. Исключение составляет длина связи C6–C7 модели V, равная  $1.618$  Å, в то время как длина остальных связей не превышает  $1.600$  Å. Такая длина связи может указывать на возможность более свободного вращения вокруг связи  $\text{CF}_2\text{--CF}_2$ , имеющейся только в модели V. Значения валентных углов в рассматриваемых моделях практически не различаются между собой.



**Таблица 1.** Структурные и электронные характеристики моделей (I–V) элементарных фрагментов аморфных тефлонов AF

Структурные и электронные параметры	Модели				
	I	II	III	IV	V
Длина связей, Å					
C1–O2	1.430	1.423	1.433	1.435	1.430
O2–C3	1.417	1.418	1.417	1.416	1.417
C1–F	1.361	1.361	1.363	1.367	1.364
C3–C	1.592	–	1.592	1.593	1.592
C3–F	–	1.344	–	–	–
C1–C4	1.584	1.592	1.594/1.589*	1.600/1.588*	1.587/1.594*
C1–C5	–	–	1.574	1.583	–
C1–C6, C6–C7, C7–C5	–	–	–	–	1.594; 1.618; 1.594
Валентные углы, град					
C1–O2–C3	112	112	112	112	112
O2–C3–O	108	108	108	107	108
O2–C1–C4	104	104	104	104	104
O2–C3–C	110	–	110	110	110
O2–C3–F	105	105	104	104	105
O2–C1–F	–	110	–	–	–
O2–C3–F	–	–	116	115	–
C4–C1–C5	–	–	–	–	117
C4–C1–C6	–	–	–	–	109
C1–C6–C7	–	–	–	–	111
Заряды атомов, e					
C1	0.162	0.169	0.209/0.201*	0.208	0.166/0.171*
O2	–0.244	–0.292	–0.257/–0.254*	–0.251/–0.244*	–0.245/0.249*
C3	0.120	0.514	0.123	0.122	0.121
C (–C3)	0.430	–	0.430	0.431	0.430
F (–C3)	–	–0.096	–	–	–
F (–C1)	–0.080	–0.085	–0.078	–0.079	–0.082
F (–C–C3)	–0.129	–	–0.129	–0.127	–0.129
C6	–	–	–	–	0.244
C7	–	–	–	–	0.251
F (–C6)	–	–	–	–	–0.110

\* Значения относятся к разным диоксолановым циклам.

*Оценка жесткости*

Оптимизированный перфтордиоксолановый цикл с найденными параметрами использовали в дальнейших расчетах при оценке жесткости цепей и для построения моделей октамера и декамера. Для количественной оценки жесткости были применены два независимых подхода.

*Потенциальные кривые барьеров вращения*

В первом методе были построены зависимости общей энергии фрагмента цепи от диэдрического угла между плоскостями ближайших колец. В качестве модельных фрагментов использовали ряд, построенный из двух циклов с различным содержанием перфторэтилена, как показано в табл. 2.



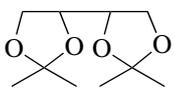
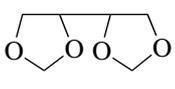
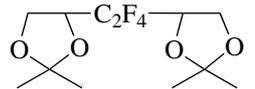
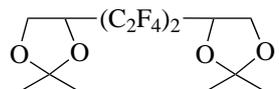
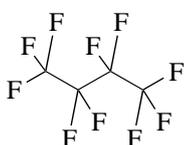
Здесь модель 1 соответствует в большей степени гомополимеру (поли-2,2-бис-(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксолану) и сополимеру AF2400, модель 3 лучше соответствует статистическому составу сополимера AF1600 (содержание тетрафторэтиленового сомономера 35 мол. %), а модель 5 – ПТФЭ. Вероятности появления различных моделей (комбинаций сомономеров) в рассмотренных статистических сополимерах представлены в табл. 3. Доля фрагмента в полимере рассчитывалась как произведение вероятностей звеньев сополимера. Поэтому, из-за разного количества звеньев в фрагментах, имеет смысл только сравнение долей фрагмента в различных полимерах, но не сравнение долей фрагментов в одном полимере (кроме моделей 1 и 5 – в них количество звеньев совпадает и равно двум).

Результаты расчетов полуэмпирическим методом AM1 существенно зависят от выбора внутренних степеней свободы, оптимизируемых при вычислениях. В связи с этим для каждой модели были рассмотрены два предельных случая. В первом все степени свободы (длина связей, валентные углы, диэдрические углы, кроме углов при атомах фтора и углерода в положении 3 для групп  $CF_3$ ) были фиксированы (“заморожены”); во втором случае оптимизировали все степени свободы, кроме диэдрических углов, образованных связями атомов углерода основной цепи. Как будет показано ниже, сделанные допущения действительно сильно влияют на получаемые в расчете барьеры вращения.

Анализ кривых общей энергии фрагментов в зависимости от диэдрического угла (рис. 1 и 2) позволяет сделать ряд наблюдений. Рассмотрим вначале первый вариант расчета. Прежде чем обсудить результаты, поясним локализацию диэдрических углов, вокруг которых происходит вращение в рассмотренных моделях. В моделях 1 и 2 она очевидна. В моделях 3 и 4 вращение осуществляется в центре алифатической углеродной цепочки, соединяющей циклы. Наконец, в модели 5 оно осуществляется по связи, соединяющей два фрагмента  $-C_2F_5$ . При этом, как отмечалось, все остальные диэдрические углы фиксируются.

Наличие одного глобального минимума (при угле 0 или, что то же,  $360^\circ$ ) свидетельствует о большой термодинамической жесткости. Как видно из рис. 1, для модели 1 (табл. 2) резкое воз-

**Таблица 2.** Ряд модельных фрагментов из двух колец с различным содержанием перфторэтилена

Модель	Название	Структурная формула
1	Цикл–цикл	
2	Цикл II–цикл II	
3	Цикл– $C_2F_4$ –цикл	
4	Цикл– $C_2F_4$ – $C_2F_4$ –цикл	
5	$C_4F_{10}$	

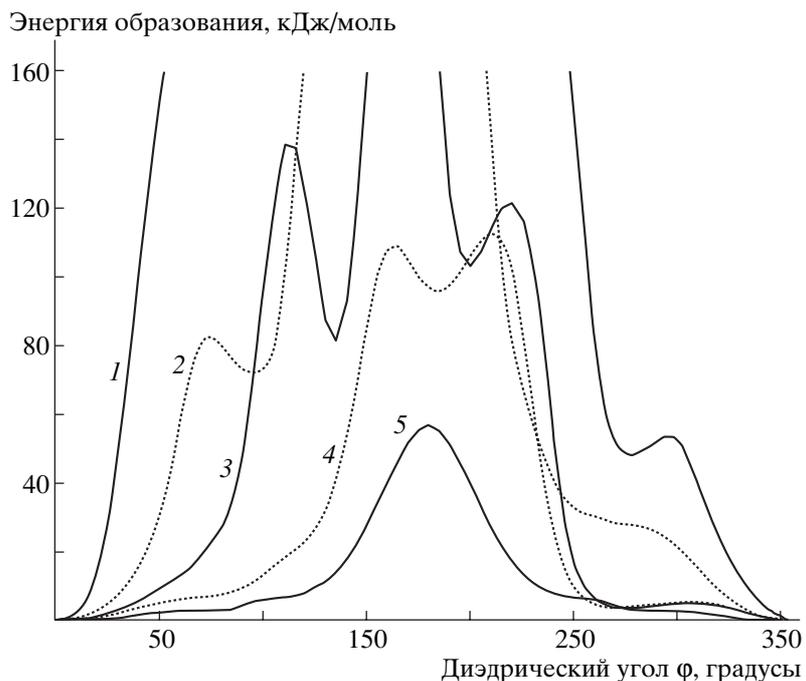
**Таблица 3.** Доля фрагментов в полимерах

Модель	Доля фрагментов, %			
	гомополимер	AF2400	AF1600	ПТФЭ
1	100	75.7	42.3	0
2	0	0	0	0
3	0	9.8	14.8	0
4	0	1.3	5.2	0
5	0	1.7	12.2	100

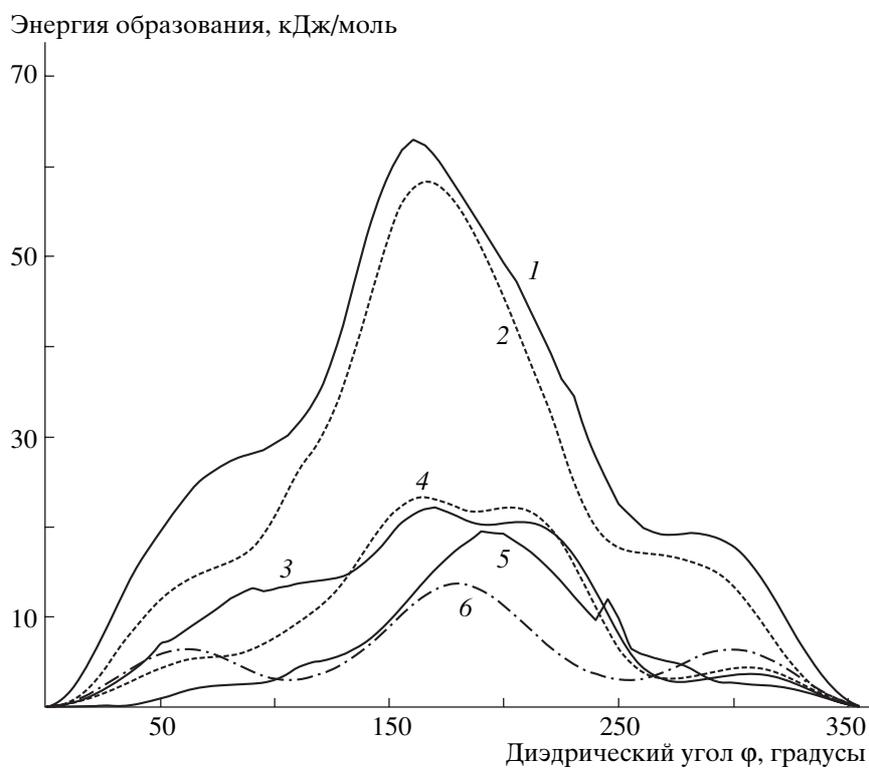
растание энергии наблюдается уже для малых диэдрических углов. Это же, хотя и несколько слабее, выражено и для модели 2. Появление звеньев  $-C_2F_4-$  (рис. 1) приводит к существенно более высокому увеличению энергии при начальном росте диэдрического угла, что особенно характерно для модели 5.

Одновременно наблюдается эволюция самих барьеров вращения: наиболее высокие значения характерны для модели 1, тогда как для модели 5 (участок цепи ПТФЭ) высота барьера сравнительно невелика. Здесь уместно вспомнить, что длина этой связи наибольшая (табл. 1). Ниже приведены относительные величины максимальных энергий на потенциальных кривых, причем за единицу принят барьер вращения в модели 5. Можно отметить монотонное и резкое возраста-





**Рис. 1.** Зависимость энергии образования фрагмента цепи от диэдрического угла  $\phi$  между плоскостями ближайших колец для различных модельных соединений при расчете по первому варианту: цифры у кривых соответствуют номерам моделей.



**Рис. 2.** Зависимость энергии образования фрагмента цепи от диэдрического угла между плоскостями ближайших колец для различных модельных соединений при расчете по второму варианту: номера кривых 1–5 соответствуют номерам моделей, 6 – *n*-бутану.



**Таблица 4.** Расчетные характеристики жесткости модельных фрагментов для обоих вариантов и экспериментальные характеристики соответствующих полимеров

Модель	Барьер вращения, кДж/моль	$\partial^2 U / \partial \phi^2$ , Дж/моль град <sup>2</sup>	Полимер	$T_c$ , °C	$P(O_2)$ , Баррер
1	1818/63	42/28	Гомополимер AF AF2400	>250 250	1540 1140
2	736/58	14/10	–	–	–
3	318/22	6.7/7	AF1600	156	170
4	113/23	5.0/6	–	–	–
5	58/20	2.5/0.2	ПТФЭ	–97/127*	2.7
6	22/14	9/8	ПЭ	–	–

Примечание. В числителе – для расчета без оптимизации, в знаменателе – с полной оптимизацией.

\* Не существует единой точки зрения на то, какой из этих переходов следует считать стеклованием.

ние барьеров вращения при движении вдоль ряда 5 → 1.

Модель	1	2	3	4	5
Вариант расчета (1/2)	31/3.2	13/3.0	5.4/1.1	1.9/1.2	1/1

Рассмотренные модели образуют две последовательности: совокупность моделей 1 и 3–5 характеризуют эффект появления групп  $-C_2F_4-$  в основной цепи. Комбинация моделей 1 и 2 отражает влияние групп  $CF_3$ , присоединенных к циклу. Видно, что наличие уже одной развязки  $-C_2F_4-$  приводит к резкому снижению барьера вращения. Удлинение цепочки  $-(C_2F_4)-$  ведет к дальнейшему снижению барьеров вращения.

Неожиданным результатом оказался найденный существенно более низкий барьер вращения для модели 2 по сравнению с моделью 1. Этот результат свидетельствует о сложном характере вращения циклов (в данном приближении) и существенном участии во внутримолекулярных взаимодействиях сравнительно крупных групп  $CF_3$ . Вероятно, на то же указывает сложный вид потенциальных кривых для всех моделей, кроме модели 5, для которой характерна кривая, близкая к гауссовой. На всех кривых можно отметить локальные минимумы, причем высокие значения соответствующей потенциальной энергии (от 50 до 170 кДж/моль) не позволяют считать их глобальными.

Очень высокие барьеры вращения для некоторых типов связей свидетельствуют о большой кинетической жесткости (табл. 4). Напомним, что при расчете большая часть степеней свободы модели была фиксирована, и оптимизированы толь-

ко диэдрические углы атомов фтора, что может служить причиной высоких вычисленных барьеров вращения.

Найденные барьеры вращения для некоторых моделей существенно превышают энергию диссоциации любых связей, входящих в рассмотренные модельные структуры. Этот несколько неожиданный результат также наблюдали и в других работах по моделированию барьеров вращения в жесткоцепных полимерах с большим свободным объемом (см., например, результаты моделирования ПТМСП [8]). Обсуждаемый эффект может быть связан с тем, что при некоторых значениях диэдрических углов мы попадаем в область сильных взаимодействий, обусловленных отталкиванием близко подходящих друг к другу групп. Такая область соответствует левой ветви обобщенной кривой Морзе. По нашему мнению, данное обстоятельство не сказывается на обнаруженной тенденции в ряду модельных фрагментов (табл. 4).

Как отмечено выше, с появлением фрагментов  $-C_2F_4-$  и увеличением их доли в моделях 3–5 снижается как величина барьера вращения, так и вторая частная производная в точке глобального минимума (вблизи нулевых диэдрических углов на графике). Иными словами, уменьшается и кинетическая, и термодинамическая жесткость цепи (табл. 4).

Во втором варианте расчетов, как отмечалось выше, оптимизировали все степени свободы, кроме диэдрических углов атомов углерода в основной цепи ( $C_1$ ,  $C_5$ ). Расчеты в этом приближении приводят к существенно более низким значениям барьеров вращения (рис. 2). Снова наибольшие



барьеры вращения наблюдаются для модели 1, однако исчезновение объемистых групп  $CF_3$  в положении 3 диоксоланового цикла (модель 2) уже почти не влияет на барьер вращения. Переход к моделям, включающим относительно гибкие молекулы  $-C_2F_4-$ , также способствует снижению найденных барьеров вращения. Несколько изменяется и вид кривых потенциальной энергии. В области весьма малых диэдрических углов производные энергии по диэдрическому углу изменяются гораздо меньше при переходе от одной модели к другой. Появляются также области диэдрических углов, где производная потенциальной энергии меняется незначительно, что будет обсуждено ниже.

Следует отметить, что расчеты в приближении AM1 наилучшим образом описывают равновесную геометрию основного состояния. Для моделирования переходных (неравновесных) состояний получается менее точный результат: часто энергия оказывается заниженной в  $\sim 2$  раза [22]. В связи с этим в расчеты была включена еще одна, в данном случае углеводородная модель – молекула *n*-бутана (рис. 2, кривая б). Для этой модели можно сравнить результаты настоящей работы с данными метода *ab initio*, использованного в работе [22]. Как видно из рис. 2, кривая для *n*-бутана включает барьер, отвечающий переходу из *транс*- в *гаус*-конфигурацию, причем его высота (6.4 кДж/моль) хорошо соответствует литературным данным [22]. При этом расчет методом Хартри–Фока в базисе STO-3G дает значение около 15 кДж/моль.

Рассмотрим величину барьеров вращения, полученных для разных моделей в таком варианте расчета (табл. 4). Отметим, что барьер для модели ПТФЭ (или модели 5, т.е. для перфторбутана) на 30% выше, чем для бутана. Порядок изменения барьеров вращения в разных моделях примерно тот же, что и для первого варианта расчета, однако диапазон изменения, как видно из сопоставления рис. 1 и 2, гораздо уже. Так, высота барьера вращения для модели 1 всего в 3.2 раза выше, чем для модели 5, принятой за начало отсчета. Если считать (с учетом сделанного выше замечания), что величина барьера вращения для модели 1 (63 кДж/моль) дает нижнюю границу значений, то полученная величина сопоставима с найденным в работе [8] барьером вращения для ПТМСП. Надо также учесть, что температура

стеклования у сополимера AF2400 существенно ниже, чем у ПТМСП, так что более низкий барьер вращения в данном случае, возможно, оправдан.

Модели 3–5 можно сопоставить с имеющимися многочисленными данными расчетов для ПТФЭ [23]. Обсуждаемые в указанном обзоре результаты получены полуэмпирическими методами в основном в 60-е годы, поэтому относиться к ним надо с осторожностью. В то же время многие данные были в дальнейшем подтверждены более поздними расчетами структуры ПТФЭ [24–27]. Согласно работе [23], барьер вращения в цепи, содержащей группы  $CF_2$ , существенно выше, чем в полиметиленовой цепи. Для гексафторэтана барьер вращения составляет 17 кДж/моль, тогда как для сопоставимой модели этана 12 кДж/моль.

Более поздние работы подтвердили относительно высокие барьеры вращения вокруг связей  $CF_2-CF_2$  в перфторалканах и ПТФЭ. Так, Tonelli [24] в расчетах, основанных на теории Флори, нашел, что энергия некоторых конформаций превышает 20 кДж/моль. Более точные расчеты методом *ab initio* [25] свидетельствовали о еще более высоких энергиях некоторых конформаций в ПТФЭ – они достигают 32–40 кДж/моль. Высокие барьеры вращения в перфторалканах на основе расчетов методами *ab initio* и Монте-Карло были получены в работе [26]. Отметим также, что, как и в настоящей работе, ранее наблюдались несимметричные зависимости энергии конформаций от диэдрического угла [27]. Природа этого явления пока не ясна.

Представляет интерес рассмотреть корреляцию между найденными барьерами вращения и известными физико-химическими свойствами полимеров, структура которых ближе всего соответствует рассмотренным моделям (табл. 4 и 5). Наибольшие барьеры вращения наблюдаются для модели 1, имитирующей гомополимер с наиболее высокой газопроницаемостью [11], и в несколько меньшей степени сополимер AF2400. Для сополимера AF2400 характерны также высокие значения температуры стеклования, коэффициентов диффузии и растворимости, лэнгмюровского параметра сорбционной емкости  $S'_H$  (мера неравновесности полимера) и свободного объема. Модель 3, имитирующая сополимер AF1600 с газопроницаемостью меньшей, чем у гомополи-



мера и сополимера AF2400, характеризуется более низкими барьерами вращения. Для этого сополимера в литературе отмечены более низкие значения указанных выше физико-химических параметров. Наконец, ПТФЭ известен как полимер со сравнительно низкой газопроницаемостью. Таким образом, в табл. 4 и 5 прослеживается корреляция между величинами трех типов. К первой группе относится строение модели, т.е. доля  $C_2F_4$  в сополимере; ко второй – рассчитанные в работе параметры кинетической жесткости модельных фрагментов соответствующих сополимеров: высота барьера вращения и вторая производная энергии по диэдрическому углу между перфтордиоксолановыми циклами в точке глобального минимума; третья группа представлена физическими свойствами сополимеров: температурой стеклования  $T_g$ , долей свободного объема  $FFV$ , газопроницаемостью (здесь приведены значения коэффициента проницаемости по кислороду  $P(O_2)$ ).

#### Константы силового поля

Была осуществлена также независимая количественная оценка кинетической жесткости. С этой целью рассчитывались константы силового поля в естественных колебательных координатах для фрагментов цепи: цикл–цикл и цикл– $C_2F_4$ –цикл [30, 31]. Для такой оценки использовали константу силового поля, равную второй частной производной потенциальной энергии модельного фрагмента по диэдрическому углу между плоско-

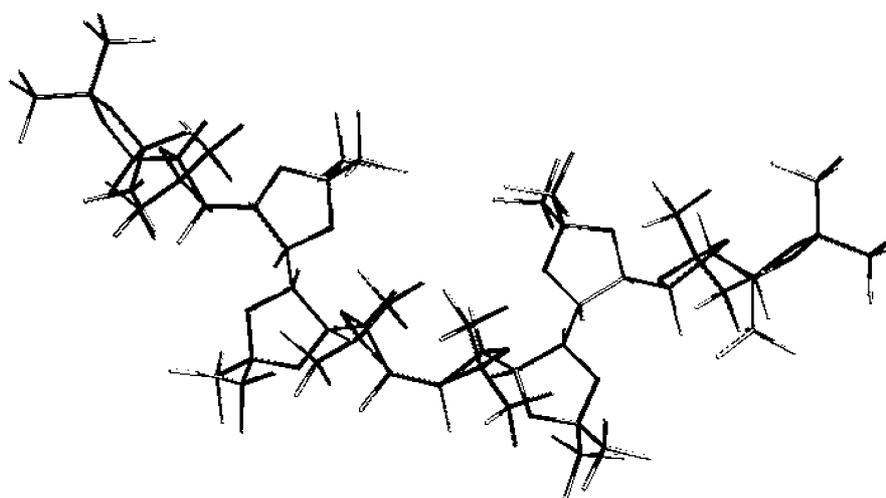
стями колец. В данном случае, чем выше эта производная, тем большей кинетической жесткости цепи следует ожидать:

$$U_1'' = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2} \right|_{\text{цикл-цикл}} > U_2'' = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2} \right|_{\text{цикл-C}_2\text{F}_4\text{-цикл}}$$

Расчет с использованием метода *ab initio* (Hartree-Fock в базисе STO-3G) дал следующее значение для приведенного выше неравенства:  $U_1'' = 1102 > U_2'' = 1023$  кДж/моль радиан<sup>2</sup> или  $335 > 311$  Дж/моль град<sup>2</sup>. Таким образом, для гомополимера константа (вторая производная энергии по диэдрическому углу между плоскостями соседних колец) больше, чем для системы цикл– $C_2F_4$ –цикл. Результаты двух независимых подходов показывают, что кинетическая жесткость модельного фрагмента цикл–цикл выше жесткости фрагмента цикл– $C_2F_4$ –цикл. Отметим, что численные значения второй производной, полученные методами AM1 и Хартри–Фока, различаются. Существенны, однако, не абсолютные значения, а тенденция их изменений в рядах структурных моделей, которая одинакова для обоих вариантов расчета.

#### Структура декамера

Рассчитанная, как это пояснено выше, структура модели декамера (гомополимера перфтордиоксолана) показана ниже.



**Таблица 5.** Корреляция физико-химических параметров аморфных тефлонов AF [13, 28, 29]

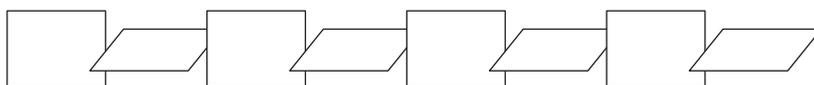
Полимер	$P(O_2)$ , Баррер	$D(O_2) \times 10^6$ , $cm^2 \cdot c^{-1}$	$S(O_2)$ , $n\text{-}cm^3/cm^3 \text{ атм}$	$C'_H(O_2)$ , $n\text{-}cm^3/cm^3$	$FFV^*$ , %	Радиус элемента свободного объема**, $\text{Å}$
AF2400	1140	9.8	0.87	44	31.5	6.0
AF1600	170	2.0	0.71	16.5	25.3	5.2

\* Доля свободного объема, рассчитанная по методу Бонди.

\*\* По данным метода аннигиляции позитронов.

Для поиска конформации с минимальной энергией помимо встроеной оптимизации Морас модель предварительно оптимизировали методом молекулярной механики (метод ММ2).

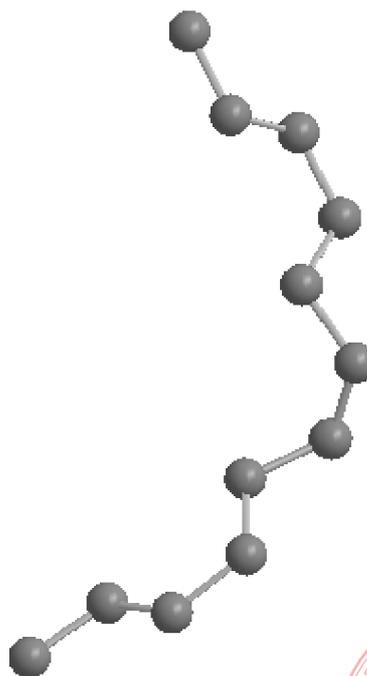
Видно, что каждые два соседних цикла (блоки) сопланарны, т.е. лежат в параллельных плоскостях. Плоскости любых двух смежных блоков ортогональны. Такое строение, показанное ниже, было названо блочно-ортогональным.



Подтверждение существования такой модели можно усмотреть в кривых потенциальной энергии, показанных на рис. 2. В области диэдрических углов вблизи  $270^\circ$  для кривых 1 и 2 наблюдается горизонтальный участок, а для кривых 3 и 4 даже неглубокие локальные минимумы, отвечающие такому блочно-ортогональному строению цепи, а именно повороту соседних блоков на  $90^\circ$ . Данная структура, очевидно, обладает высокой жесткостью относительно поперечных деформаций. Учитывая указанную особенность строения цепи, ее высокую кинетическую и термодинамическую жесткость, эту цепь описывали персистентной моделью [32]. Размер одного такого блока составляет порядка  $5 \text{ Å}$ . Интересно отметить, что аналогичная структура имеется у другого известного полимера ПТМСП [33]. Правда, повороты основной цепи на  $90^\circ$  в последнем случае наблюдаются для каждого звена. Любопытно то, что величина структурной единицы ПТМСП (одно звено) составляет  $\sim 5 \text{ Å}$ , т.е. размер одного звена ПТМСП совпадает с размером двух сопланарных звеньев (блока) перфтордиоксолана.

Модель имеет изогнутую форму: два центральных цикла образуют излом. Такой изгиб может быть обусловлен следующими факторами: центральные три диэдрических угла основной цепи лежат в одном диапазоне ( $255^\circ$ ,  $303^\circ$ ,  $258^\circ$ ), что

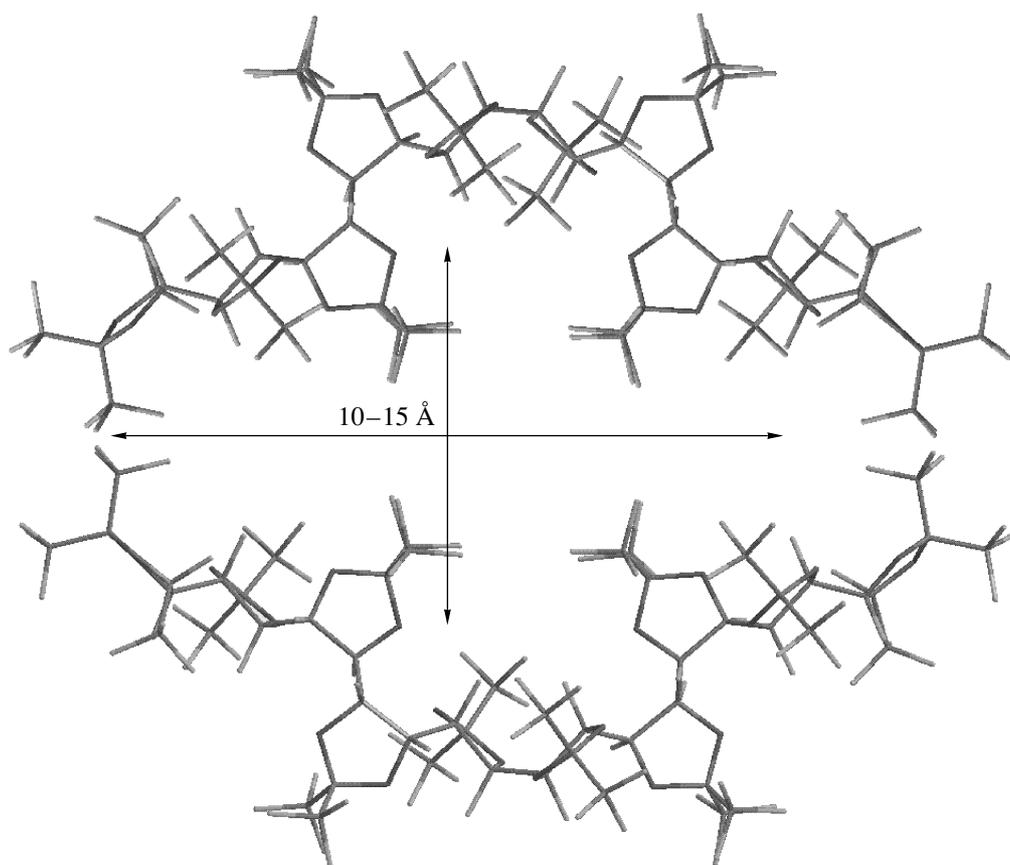
обуславливает некоторую спирализацию центра модели. Если рассматривать структуру скелетной цепи в аспекте *цис*- и *транс*-переходов, то центральная часть модели имеет чередующуюся последовательность *цис*- и *транс*-переходов (*транс-цис-транс-цис-транс-цис-транс*), как это видно ниже.



Цепь декамера состоит из перфтордиоксолановых циклов, находящихся в более энергетически выгодных конформациях А, причем менее энергетически выгодная конформация В вообще не реализуется в структуре декамера (см. раздел “Структура элементарных фрагментов аморфных тефлонов”). И только два цикла, смежные с центральным блоком, имеют немного искаженную структуру А' с промежуточной геометрией между конформациями А и В: один атом кислоро-

да лежит в плоскости углеродного скелета цикла, а другой лишь незначительно выходит из этой плоскости (см. тот же раздел). Таким образом, структура декамера выглядит следующим образом: [А-А]-[А-А']-[А-А]-[А'-А]-[А-А].

Этот изгиб может привести к образованию полости размером 10–15 Å между двумя цепями декамеров, если расположить два указанных фрагмента декамера гомополимера, как показано ниже.

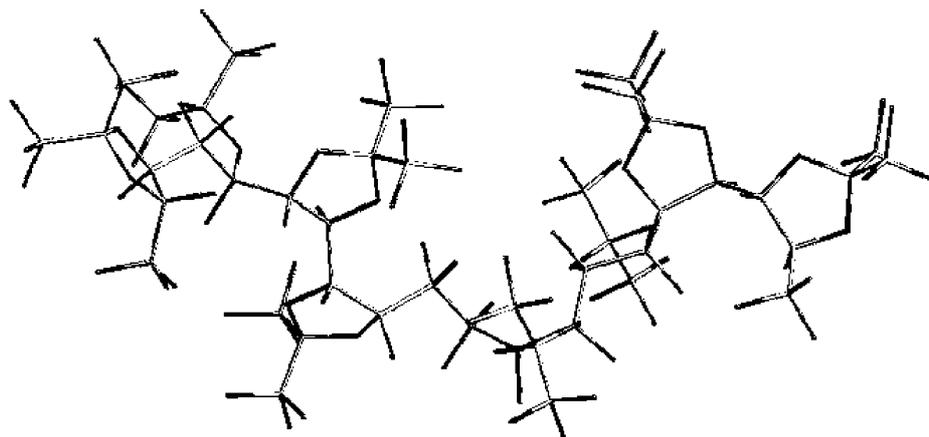


Этот результат согласуется с данными о размерах элемента свободного объема (12–16 Å), найденными методами молекулярной динамики [17] и зондовыми экспериментальными методами (метод аннигиляции позитронов, обращенная газовая хроматография, метод ЯМР  $^{129}\text{Xe}$ ) [14–16].

#### Структура октамера

Модель аморфного сополимера AF2400 была построена из восьми диоксолановых колец и одного звена  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Такое соотношение имитирует статистический состав сополимера AF2400. Были получены три конформации с близкими значениями общей энергии (различие составляло до ~4 кДж/моль на цикл), т.е. вероятности их реализаций близки. Ниже показана одна из этих конформаций – конформация с изломом цепи.





Расстояние между концами цепи в этом случае составляет также порядка 10–15 Å. Две другие конформации не имеют характерного излома. Все конформации октамера имеют также блочно-ортогональное строение и конформационный набор диоксолановых циклов такой же, как и в случае декамера. Таким образом, жесткость этого сополимера проявляется уже на структурном уровне.

### ВЫВОДЫ

Установлена структура элементарного звена и фрагмента цепи тефлона AF2400. Оценены размеры полостей, образуемых цепями полимеров.

На моделях впервые систематически исследованы барьеры вращения в рядах перфторированных полимеров с высокой газопроницаемостью и свободным объемом.

Показано, что вращение вокруг связей, соединяющих перфторированные диоксолановые циклы в этих полимерах, характеризуются повышенными барьерами. Вероятно, именно жесткость цепей является основной причиной высокой газопроницаемости и свободного объема в этих полимерах.

Структуры с высоким содержанием перфторированных циклов (гомополимер AF и сополимер AF2400) отличаются повышенной термодинамической и кинетической жесткостью.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Plate N.A., Yampolskii Yu.P.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 155.
2. *Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D.* Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation. Chichester: Wiley, 2006.
3. *Morisato A., Pinnau I.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
4. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 5. P. 721.
5. *Perego G., Roggero A., Sisto R., Valentini C.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 55. № 3. P. 325.
6. *Wilks B.R., Chung W.J., Ludovice P.J., Rezac M.R., Meakin P., Hill A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. № 18. P. 2185.
7. *Finkelshtein E., Makovetskii K., Gringolts M., Rogan Yu., Golenko T., Starannikova L., Yampolskii Yu., Shantarovich V., Suzuki T.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 20. P. 7022.
8. *Clough S.B., Sun X.F., Tripathy S.K., Baker G.L.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 15. P. 4264.
9. *Morisato A., Miranda N.R., Freeman B.D., Hopfenberg H.B., Costa G., Grosso A., Russo S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 12. P. 2065.
10. *Simazu A., Maeda M., Hachisuka H., Ikeda K.* // Proc. Int. Congress on Membranes (ICOM'96). 1996. P. 114.
11. *Nemser S.M., Roman I.C.* // Pat. № 5 051 114 USA. 1991.
12. *Fluoropolymers* / Ed. by Hougham G. New York: Plenum Press, 1999. P. 233.



13. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Plate N.A. // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 126. № 1. P. 123.
14. Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Y. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 20. P. 7453.
15. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.
16. Golemme G., Nagy J.B., Fonseca A., Algieri C., Yampolskii Yu. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 17. P. 5039.
17. Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lerbret A., Heuchel M., Yampolskii Yu. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 22. P. 8528.
18. Polyakov A.M., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P. // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 216. № 2. P. 241.
19. Ямпольский Ю.П., Поляков А.М., Алентьев А.Ю. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 8. С. 1528.
20. Prabhakar R.S., Freeman B.D., Roman I. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 20. P. 7688.
21. Merkel T.C., Pinnau I., Prabhakar R., Freeman B.D. // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* / Ed. by Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D. Chichester: Wiley, 2006. P. 251.
22. Foresman J.B., Frisch E. // *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996.
23. Бейтс Т. // *Фторполимеры* / Под ред. Уолла Л.А. М.: Мир, 1975. С. 365.
24. Tonelli A.E. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 3. P. 734.
25. Smith G.D., Jaffe R.L., Yoon Do Y. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 12. P. 3166.
26. Watkins E.K., Jorgensen W.L. // *J. Phys. Chem.* 2001. V. 105. № 16. P. 4118.
27. Holt D.B., Framer B.L. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 16. P. 4667.
28. Alentiev A., Shantarovich V., Merkel T.C., Bondar V., Freeman B.D., Yampolskii Yu. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 25. P. 9513.
29. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.
30. Дашевский В.Г. // *Конформационный анализ макромолекул*. М.: Наука, 1987.
31. Де Жен П. // *Идеи скейлинга в физике полимеров*. М.: Мир, 1982.
32. Хохлов А.Р., Гросберг А.Ю. *Статистическая физика полимеров*. М.: Наука, 1989.
33. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Якиманский А.В., Платэ Н.А., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 12. С. 1973.

## Chain Structure and Stiffness of Teflon AF Glassy Amorphous Fluoropolymers

A. V. Tokarev, G. N. Bondarenko, and Yu. P. Yampol'skii

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: Yampol@ips.ac.ru*

**Abstract**—The structure of the amorphous perfluorinated polymer Teflon AF 2400 and other structurally close perfluoropolymers was studied by means of a quantum chemistry method. The electronic and structural characteristics of the repeating unit and polymer models with ten and nine monomer units were obtained. It was found that two nonplanar isomers can exist for different models of the perfluorinated dioxolane ring with the difference of their energy minimums of 10.8 kJ/mol. The orthogonal-block structure of the polymer chain of the perfluorodioxolane homopolymer and its copolymer with tetrafluoroethylene was proposed, the block size was found, and a possible diameter of the void formed by two neighboring polymer chains was evaluated. Potential energy curves for the rotation of certain chain fragments about different bonds of the polymer main chain were constructed, and the polymer stiffness was shown to substantially depend on the molar ratio between perfluorodioxolane and tetrafluoroethylene units in the copolymer and on the geometry of the perfluorodioxolane ring.

