

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

## ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ СОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В МАТРИМИДЕ

© 2020 г. А. В. Петров<sup>1, \*</sup>, А. М. Тойка<sup>1</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: a.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 11.11.19 г.

После доработки 13.11.19 г.

Принята к публикации 05.12.19 г.

Рассмотрены особенности электронной структуры Матримиды, важные для оценки сорбционной способности указанного полимера как мембранного материала. Методом теории функционала плотности рассчитаны зарядовые состояния сорбционных центров в Матримиде. Исследованы наиболее вероятные атомы полимера, ответственные за невалентные взаимодействия полярных молекул газов или жидкостей при прохождении через мембраны на основе данного полимера.

**Ключевые слова:** Матримид, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0132665120020092

Матримид (Матримид<sup>®</sup>5218) является известным стеклообразным термопластом из класса полиимидов, обладающим достаточно высокой температурой стеклования (в форме полимерных пленок выше ~550 К) [1]. Это определило его широкое применение как мембранного материала для газоразделения и первапорации.

Известны, в частности, мембраны на основе Матримиды для разделения промышленно значимых газов [2, 3], водно-органических и органических смесей [4, 5]. В указанных работах авторы ограничиваются преимущественно общей констатацией эффективности мембранного материала, без оценки сорбционных характеристик в ходе диффузии пенетранта в теле мембраны. Подобная информация существенна не только для анализа особенностей взаимодействия “полимер–пенетрант”, но и для прогнозирования хода мембранного разделения в целом, в частности, для оценки коэффициентов диффузии. В первую очередь, важна характеристика электростатических взаимодействий, которые вносят наибольший вклад в невалентные связи и, соответственно, влияют на сорбционные свойства. При прохождении молекул растворителя или газа через мембрану влияют активные сорбционные центры молекул полимера является одним из главных факторов, определяющих диффузию пенетрантов. С целью оценки этого влияния в нашей работе исследованы зарядовые состояния сорбционных центров в молекуле Матримиды. Эти задачи решались с использованием различных функционалов, применяемых в методе ТФП. Влияние растворителя на величины зарядов оценивалось в рамках модели COSMOS.

В соответствии с проведенным анализом литературных данных, квантово-химические расчёты полиимидов, выполненные с различными приближениями, хорошо объясняют физико-химические свойства: ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры [6], оптические абсорбционные спектры [7], фотоэмиссионные спектры [8], конформационные свойства [9], тонкая структура плотности состояний валентной зоны [10],

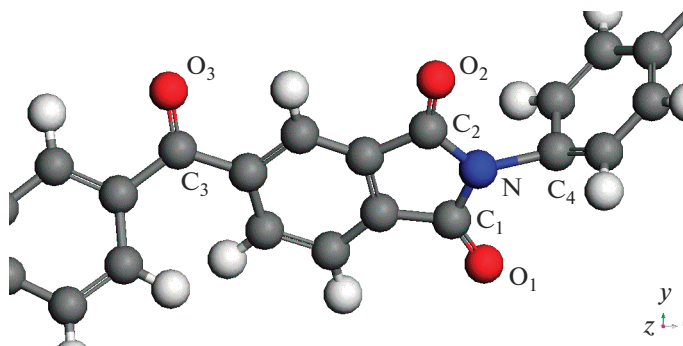


Рис. 1. Фрагмент молекулы Матримид.

адгезия меди и никеля [11], ИК-спектр [12], энергетика больших деформаций [13], диэлектрическая постоянная и энергетическая щель [14]. Однако, изучению зарядовых состояний атомов в полиимиде и, в частности, в Матримиде, практически не уделяется внимание. В то же время, такая информация представляется полезной и значимой при оценке механизмов сорбции полярных молекул в Матримиде в ходе мембранного разделения.

Атомы кислорода и азота в составе молекулы Матримиде (детальный фрагмент молекулы представлен на рис. 1) являются сорбционными центрами: это связано с электростатическим взаимодействием с полярными молекулами диффундирующего флюида. Заряды на этих центрах формируются в результате распределения электронной плотности в молекуле Матримиде. Неоднородность такого распределения оценивается по схеме Малликена [15] для относительного сравнения зарядовых состояний, выполненных в рамках одной методики.

Для расчетов электронной структуры мономера Матримиде с полной оптимизацией геометрии применялся метод ТФП, реализованный на атомном базисе DNP (v. 4.4) с функционалами PBE [16], PW91 [17] и HCTH [18] в программе DMol<sup>3</sup> [19] из программного пакета Materials Studio. Как видно из результатов расчетов в вакууме, представленных в таблице, максимальный отрицательный заряд имеют атомы кислорода O<sub>1</sub> и O<sub>2</sub>, которые смещают на себя электронную плотность связанных с ними атомов углерода C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>. Таким образом, атомы C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> имеют положительные заряды, близкие к атомам кислорода по абсолютной величине. Значительный отрицательный заряд имеет атом кислорода O<sub>3</sub>, который не компенсирует положительный заряд ближайшего атома углерода C<sub>3</sub>. Атом азота также имеет значительный отрицательный заряд, но меньший в сравнении с атомами кислорода.

Оценку взаимодействия полярных жидкостей с полимером проводили на основе континуальной модели окружающей среды COSMOS. Рассматривали конкретные жидкости – воду и метанол. Расчеты показали, что распределение электронной плотности, по сравнению с вакуумом, меняется таким образом, что отрицательные заряды атомов кислорода увеличиваются (по абсолютной величине), а заряд атома азота уменьшается (см. табл. 1). Наибольшие отрицательные заряды имеют атомы кислорода, что определяет их преимущественное влияние на сорбцию полярных молекул в ходе диффузии.

Сравнительный анализ применения различных функционалов обобщенной градиентной аппроксимации отражает сохранение общих тенденций в расчетах зарядовых состояний сорбционных центров Матримиде, как в вакууме, так и в полярных жидкостях, что говорит об устойчивости распределения электронной плотности в полимере.

**Таблица 1.** Заряды сорбционных центров в Матримиде (в единицах заряда электрона)

Функционал	N	O <sub>1,2</sub>	O <sub>3</sub>	C <sub>1,2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
Вакуум						
PBE	-0.303	-0.386 -0.391	-0.380	0.388 0.386	0.343	0.195
PW91	-0.305	-0.391 -0.387	-0.380	0.386 0.389	0.336	0.185
HCTH	-0.337	-0.393 -0.397	-0.380	0.394 0.388	0.318	0.212
Вода						
PBE	-0.289	-0.442 -0.441	-0.435	0.408 0.405	0.361	0.179
PW91	-0.293	-0.442 -0.440	-0.435	0.407 0.405	0.353	0.171
HCTH	-0.317	-0.451 -0.450	-0.436	0.413 0.407	0.340	0.194
Метанол						
PBE	-0.290	-0.439 -0.440	-0.432	0.407 0.405	0.361	0.180
PW91	-0.294	-0.439 -0.439	-0.433	0.407 0.404	0.353	0.172
HCTH	-0.318	-0.450 -0.448	-0.435	0.413 0.406	0.339	0.195

Полученные данные позволяют утверждать, что именно рассмотренные сорбционные центры должны оказывать существенное влияние на диффузию полярных флюидов в непористой полимерной мембране.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант № 16-13-10164.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Konnertz N., Bohning M., Schonhals A.* Dielectric investigations of nanocomposites based on Matrimid and Polyhedral Oligomeric Phenethyl-Silsesquioxanes (POSS) // *Polymer*. 2016. Vol. 90. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.02.060>
2. *Castro-Muñoz R., Martín-Gil V., Ahmad M.Z., Fíla V.* Matrimid® 5218 in preparation of membranes for gas separation: Current state-of-the-art // *Chem. Eng. Comm.* 2018. V. 205(2). P. 161. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1378647>
3. *Aziz F., Ismail A.F.* Preparation and characterization of cross-linked Matrimid® membranes using para-phenylenediamine for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation // *Sep. Purif. Technol.* 2010. V. 73. P. 421. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.05.002>
4. *Castro-Muñoz R., Galiano F., Fíla V., Drioli E., Figoli A.* Matrimid®5218 dense membrane for the separation of azeotropic MeOHMTBE mixtures by pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* 2018. 199. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.045>
5. *Jiang L.Y., Chung T.-S., Rajagopalan R.* Dehydration of alcohols by pervaporation through polyimide Matrimid asymmetric hollow fibers with various modifications // *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.026>
6. *Brédas J.L., Clarke T. C.* Electronic structure of polyimide // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. P. 253. <https://doi.org/10.1063/1.452615>
7. *LaFemina J.P., Arjavalingam G., Hougham G.* Electronic structure and ultraviolet absorption spectrum of polyimide // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 5154. <https://doi.org/10.1063/1.456558>
8. *Meyer III H.M., Wagner T.J., Weaver J.H., Feyereisen M.W., Almlof J.* Photoemission, inverse photoemission, and ab initio SCF investigations of the electronic structure of polyimide // *Chem.*

- Phys. Lett. 1989. V. 164. P. 527.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85251-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85251-0)
9. *Kafaji S.A., LaFemina J.P., Nauss J.L.* Electronic Structure and Conformation of Polymers from Cluster Molecular Orbital and Molecular Mechanics Calculations: Polyimide // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 8742.  
<https://doi.org/10.1021/ja00180a015>
  10. *Kowalczyk S.P., Stafström S., Brédas J.L., Salaneck W.R., Jordan-Sweet J.L.* Electronic structure of polyimide and related monomers: Theory and experiment // *Phys. Rev. B.* V. 41. 1990. P. 1645.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1645>
  11. *Zhang J., Sullivan M.B., Zheng J.W., Loh K.P., Wu P.* Theoretical Study on Polyimide-Cu(100)/Ni(100) Adhesion // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 5312.  
<https://doi.org/10.1021/cm052865n>
  12. *Nishikawa Y., Nakano Y., Noda I.* Two-Dimensional Correlation Analysis of Polyimide Films using Attenuated Total Reflection-Based Dynamic Compression Modulation Step-Scan Fourier Transform Infrared Spectroscopy // *Appl. Spectroscopy.* 2007. V. 61. P.873.  
<https://doi.org/10.1366/000370207781540015>
  13. *Fujinami A., Ogata S., Kimizuka H., Shibutani Y.* The Energetics of Large Deformations of a Single Polyimide Molecular Chain: DFT and MO Calculations // *Macromol. Theory Simul.* 2008. V. 17. P. 488.  
<https://doi.org/10.1002/mats.200800058>
  14. *Ma R., Baldwin A.F., Wang C., Offenbach I., Cakmak M., Ramprasad R., Sotzing G.A.* Rationally Designed Polyimides for High Energy Density Capacitor Applications // *Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 10445.  
<https://doi.org/10.1021/am502002v>
  15. *Mulliken R.S.* Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I and Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies // *J. Chem. Phys.*, 1955. V. 23. P. 1833.  
<https://doi.org/10.1063/1.1740588>, [10.1063/1.1740589](https://doi.org/10.1063/1.1740589)
  16. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.*, 1996. V. 77. P. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
  17. *Perdew J.P., Wang Y.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 13244.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
  18. *Boese A.D., Handy N.C.* A new parametrization of exchange–correlation generalized gradient approximation functionals // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 5497.  
<https://doi.org/10.1063/1.1347371>
  19. *Delley B.* An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* V. 92. P. 508.  
<https://doi.org/10.1063/1.458452>