

УДК 541.64:533.15

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СОПОЛИЭФИРИМИДОВ КАРДОВОГО СТРОЕНИЯ

Е.С. Николина, А.В. Воробьев, О.В. Малышева

(кафедра химической технологии)

При 22 °С и в интервале температур 25–150 °С изучены транспортные свойства пленочных мембран на основе новых растворимых сополиэфиримидов кардового строения с различным содержанием фрагментов диаминофлуорена в структуре полиимида. Показано, что введение оптимального количества фрагментов диаминофлуорена в структуру полиимида позволяет получить мембранные материалы, характеризующиеся высокими значениями коэффициентов проницаемости и фактора разделения по отношению к газам CO₂ и CH₄.

Газоразделительные мембраны на основе ароматических полиимидов (ПИ) различной структуры отличаются высокими значениями фактора разделения, необходимыми механическими свойствами, термостойкостью, химической стабильностью, но относительно низкой газопроницаемостью [1,2]. В последние годы значительное число работ посвящено исследованию и поиску составов и структур полиимидов, способствующих повышению коэффициента газопроницаемости без существенного снижения селективности разделения [2–8]. Потенциальную возможность для получения новых мембранных материалов с необходимыми транспортными свойствами представляют полиимиды кардового строения [9,10]. В настоящей работе исследовано влияние относительно содержания кардовых фрагментов в структуре по-

лиимида на изменение его транспортных свойств по отношению к газам CO₂ и CH₄.

Экспериментальная часть

С целью получения термостойкого мембранного материала, обладающего наилучшей комбинацией коэффициента проницаемости и фактора разделения, синтезирована серия растворимых сополиэфиримидов (СПЭИ) на основе диангирида [2,2'-бис-[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана] и метафенилендиамина (м-ФДА) с различным содержанием фрагментов диаминофлуорена (ДАФ). СПЭИ получали одностадийной высокотемпературной каталитической полициклизацией [1, 9]. Синтезы проведены в лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН под руководством зав. лабораторией

Экспериментальные значения параметров газопереноса для сополиимидов различного состава (22 °С)

| Содержание диаминофлуорена, мас. % | $P(\text{CO}_2)$, Ва | $P(\text{CH}_4)$, Ва | $D(\text{CO}_2) \times 10^8$, см ² /с | $S = P/D \times 10^3$, см ³ /см ³ см Нг | $\alpha = (\text{CO}_2)/P(\text{CH}_4)$ | Температура стеклования, T _с , °С |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| 0 | 1,5 [13] | 0,03 | – | – | 45 [13] | 230 |
| 5 | 1,6 | 0,04 | 3,12 | 5,2 | 40 | 235 |
| 10 | 21,7 | 0,65 | 50 | 4,3 | 33 | 238 |
| 20 | 46,9 | 1,7 | 108 | 4,3 | 28 | 245 |
| 30 | 94,7 | 3,6 | 385 | 2,5 | 26 | 256 |

Примечание. 1 Баррер (Ва) = 10⁻¹⁰ см³ (н.у.) см/см²с.см Нг.

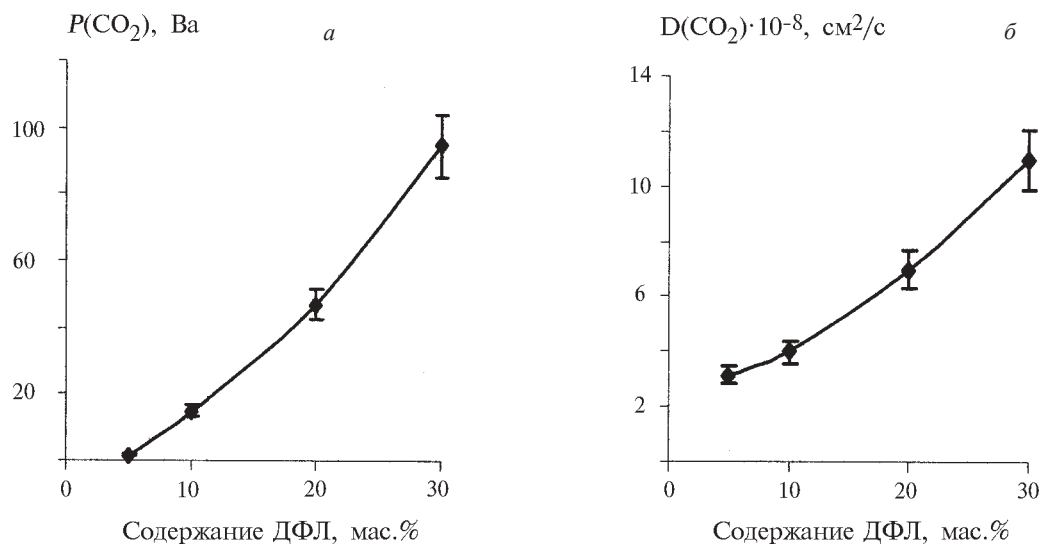


Рис. 1. Зависимость коэффициентов проницаемости $P(\text{CO}_2)$ и диффузии $D(\text{CO}_2)$ от состава СПЭИ ($t = 22^\circ\text{C}$)

А.А. Кузнецова и научн. сотр. М.Ю. Яблоковой. Различное содержание фрагментов ДАФ в структуре полиимида достигалось путем изменения мольного соотношения ДАФ /м-ФДА от 0:1,0 до 0,9:0,1. Синтез проводили в среде азота при перемешивании при 140°C в течение 2 ч. При соотношении ДАФ/м-ФДА не более 0,3:0,7 СПЭИ были растворимы в органических растворителях.

Из растворов сополимеров указанного состава готовили пленки для дальнейшего исследования их в качестве газоразделительных мембран. Плоские гомогенные пленки получали из 20 мас.% растворов полимеров в хлороформе отливкой на силилированную стеклянную подложку. Полученные пленки последовательно высушивали в течение 1 сут на воздухе при комнатной температуре и в течение 5–6 ч в вакууме при 100°C до постоянной массы. Толщину полученных пленок оценивали по 20 измерениям по всей поверхности мембраны. Толщина образцов составляла 28 ± 2 мкм.

Коэффициенты проницаемости (P) оценивали газохроматографическим методом по индивидуальным газам при температуре 22°C и в интервале температур $25\text{--}150^\circ\text{C}$. Коэффициенты диффузии (D) оценивали из диффузионных кривых проницаемости методом линеаризации [11]. Фактор разделения (α), характеризующий селективность мембраны, рассчитывали как отношение $P(\text{CO}_2)/P(\text{CH}_4)$. Коэффициент растворимости (S) определяли косвенно из выражения $P = D \cdot S$.

Степень кристалличности и температуру стеклования (T_g) определяли методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии (ДСК). Характер рас-

пределения кардовых фрагментов подтверждался результатами турбодиметрического титрования. Независимо от содержания ДАФ-фрагмента образцы СПЭИ были представлены аморфной фазой со статистическим характером распределения повторяющихся фрагментов.

Экспериментальные данные по газопроницаемости (P, D, S, α) и температуры стеклования синтезированных СПЭИ представлены в таблице и на рис. 1, 2. Четкая корреляционная зависимость между коэффициентами проницаемости и диффузии (рис. 1) дает возможность предположить, что массоперенос в исследованных нами сополиимидах определяется в основном диффузией. В интервале температур $25\text{--}150^\circ\text{C}$ для исследованных кардовых сополиэфиримидов характерна аррениусовская зависимость коэффициентов проницае-

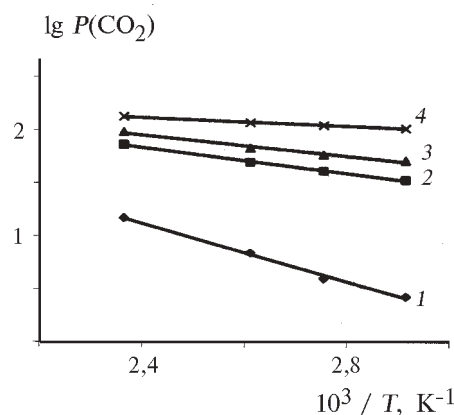


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента проницаемости СПЭИ при содержании ДАФ (%): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30

мости (P) и диффузии (D) (рис. 1). В отличие от многих исследованных ранее полиимидов в синтезированных кардовых СПЭИ наряду с высокими значениями коэффициента проницаемости во всей области исследованных составов сохраняется относительно высокое значение фактора разделения α (CO_2/CH_4) (рис. 2).

Полученные значения коэффициентов проницаемости и фактора разделения для мембран на основе исследованных нами СПЭИ, содержащих диаминофлуорен, хорошо согласуются с наиболее высокими значениями аналогичных показателей для полиимидных мембран других составов [2, 4, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Лавров С.В., Кузнецов А.А., Берендяев В.И., Котов Б.В. Пат.1809612 Россия, 1995.
2. Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H. // J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics. 1989. **27**. P. 1887.
3. Ямпольский Ю.П., Плате Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. **36**. № 11. С. 1894.
4. Hergenrother P. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. **29**. P.1262.
5. Junyan Zhang, Jinjun Lu, Weimin Liu, Qunji Xue //J. Thin Solid Films. 1999. **340**. P. 106.
6. Staudt-Bickel C., Koros W.J.// J. Membr. Sci. 1999. **155**. P. 145.
7. Кориков А.П., Выгодский Я.С., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. **36**. №11. С. 1894.
8. Stern A.S. // J. Membr. Sci. 1994. **94**. P. 1.
9. Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Tsegelskaya A.Yu., Lavrov S.V., Berendyaev V.I., Kotov B.V.// Abstr. East Asian Symp. On Polymers for Advanced Technologies (EASPAT-2001). Volgograd, 2001.
10. Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by D.R. Paul, Yu.P. Yampolskii. 1994.
11. Швыряев А.А., Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1981. **22**. С. 517.
12. Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1975. **7**. С. 51.
13. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999.

Поступила в редакцию 11.03.03

GAS SEPARATION PROPERTIES OF MEMBRANES BASED ON CARDO COPOLYESTERIMIDES

E.S. Nikolina, A.V. Vorobjev, O.V. Malysheva

(Division of Technology Chemistry)

Transport properties of of new soluble Cardo Poly(imides)-Based film membranes with the various contents of Cardo Poly (diamines) fragments Poly(imides) on the circuit structure are investigated at 22°C and in 25~ -150°C temperatures interval It is shown, that introduction of optimum amount of Cardo Poly (diamines) fragments in Poly(imides) structure allows to receive the membranes materials with high values of gas permeability and the separation factor to gases CO_2 and CH_4 .