

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:533.15

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КАРДОВЫХ ПОЛИИМИДОВ СТАТИСТИЧЕСКОЙ И ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРЫ

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

(кафедра химической технологии)

При температуре 22°C и в интервале температур 25–150°C для индивидуальных газов CO₂ и N₂ изучены газоразделительные свойства мембран на основе синтезированных сополиэфиримидов со статистическим и строго повторяющимся распределением звеньев кардового диамина по цепи. Установлена корреляция между типом распределения кардовых фрагментов и параметрами газопроницаемости. Показано, что перспективным мембранным материалом для газоразделения является аморфный четырехкомпонентный сополиэфиримид со статистическим распределением кардовых фрагментов.

Введение в полимерную цепь полиимидов (ПИ) кардовых фрагментов, в частности фрагмента 9,9'-дианилинофлуорена, дает возможность модификации свойств и позволяет получать высокоэффективные мембраны с высокими значениями газопроницаемости [1, 2]. Это хорошо согласуется с представлениями о влиянии концентрации, размера и распределения элементов свободного объема на транспортные свойства полимерных газоразделительных мембран при введении в макромолекулу ПИ жестких кардовых фрагментов. Распределение свободного объема в полимерном материале связано прежде всего со структурными особенностями полимерной цепи.

В настоящей работе исследованы газопроницаемость CO₂ и N₂ через мембраны, полученные на основе новых гомо- и сополиэфиримидов (СПЭИ), содержащих фрагменты дианилинофлуорена и различающихся как по структуре диангидридного и диаминового фрагментов, так и по типу распределения диаминового фрагментов (статистическое или строгое чередование звеньев).

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили на пленках, полученных на основе статистических и чередующихся СПЭИ, содержащих фрагменты 4,4-дианилинофлуорена (ДАФ), *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА), 2,2-бис-[(4-аминофеноксифенил)-пропана (БАФП), диангидрида 2,2-бис-[(3,4-дикарбоксифеноксифенил)-пропана (ДА) и диангидрида 3,3,4,4-тетракарбоксифенилоксида (ДО).

СПЭИ получали методом высокотемпературной каталитической полициклизации в расплаве бензойной кислоты (БК) при 140°C в инертной среде [3–5]. Синтезы и исследования структуры проведены в лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН под руководством зав. лабораторией А.А. Кузнецова и научн. сотр. М.Ю. Яблоковой.

Заданная полимерная структура СПЭИ формировалась при проведении синтеза двумя способами. Для получения полимерной структуры со статистическим распределением звеньев загрузку сомономеров производили одновременно. Под статистическим сополимером в данном случае понимали сополимер с определенной композиционной неоднородностью, возникающей вследствие различия реакционной способности сомономеров и изменения состава смеси по глубине конверсии. Соотношение сомономеров составляло 1:1, их общее содержание в реакционной смеси – 10 мас.%; продолжительность синтеза 2 ч. Для получения полимерной структуры со строгим чередованием звеньев синтез СПЭИ проходил в 2 стадии. Наличие строгого чередования звеньев в сополимере подтверждено результатами определения критической концентрации осадителя, при которой происходит переход “клубок–глобула”. Подтверждение чередующегося или статистического характера распределения основывалось также на результатах турбидиметрического титрования. Загрузку сомономеров производили поочередно в 2 или 3 приема. Соотношение сомономеров на первой стадии составляло 1:0,5, на следующей стадии

Параметры газопереноса для сополиимидов (22°C)

Номер образца	Состав СПЭИ	Структура СПЭИ	$P(\text{CO}_2)$, Ва	$P(\text{N}_2)$, Ва	$D(\text{CO}_2) \times 10^9$ см ² /с	$\alpha = P(\text{CO}_2) / P(\text{N}_2)$	$T_{\text{ст}}$, °С	$T_{\text{пл}}$, °С
1а	[(-ДА-м-ФДА-ДА-) БАФП-]n	чередующаяся	2,5	0,28	3,9	8,9	205	355
1б	(50% м-ФДА+ 50% БАФП)УДА	статистическая	3,6	0,68	4,9	5,3	210	–
2а	[(-ДА-ДАФ-ДА-) БАФП-]n	кардовая чередующаяся	7,9	3,7	15	2,1	205	340
2б	(50% ДАФ+ 50%БАФП) /ДА	кардовая статистическая	10	6,8	23	1,5	225	–
3а	{[-ДАФ-(-ДА-м-ФДА-ДА-) ДАФ]-ДО}n	кардовая чередующаяся	7,6	2,7	4,5	2,8	245	330
3б	(50% ДАФ+50%м-ФДА)/(50%ДА+50%ДО)	кардовая статистическая	30	5,6	54	5,4	270	–
4	(-ДА-БАФП-)n	аморфная	1,5	0,6	4,1	2,5	–	–

Примечание. 1 Баррер (Ва) = 10^{-10} см³(н.у.)см/см² с см Нг.

дополнительно загружали второй сомономер в количестве, соответствующем достижению стехиометрии 1:1 по функциональным группам. Продолжительность каждой стадии составляла 2 ч.

Плоские пленки для мембран получали из растворов СПЭИ (4 мас.%) в хлороформе отливкой на силилированную стеклянную подложку. Образцы высушивали при комнатной температуре, а затем в течение 5–6 ч при температуре 100°C (до постоянной массы). Толщина полученных пленок по всей поверхности образцов составляла 28 ± 2 мкм.

Исследование структуры проводили методами дифференциальной калориметрии и оптической микроскопии. Результаты ДСК свидетельствуют, что СПЭИ строго чередующейся структуры являются частично кристаллическими, тогда как статистические сополимеры – полностью аморфными. Результаты оптической микроскопии полностью согласуются с данными ДСК.

Определение коэффициентов проницаемости (P) проводили газохроматографическим методом по индивидуальным газам при температурах ниже температуры стеклования ($T_{\text{с}}$). Коэффициенты диффузии (D) определяли из диффузионных кривых проницаемости методом линеаризации [6]. Фактор разделения α определяли как отношение проницаемости

$P(\text{CO}_2) / P(\text{N}_2)$. Составы полученных полимерных пленок и экспериментальные данные представлены в таблице. Для сравнения в таблице приведены газоразделительные свойства гомополиимида (-ДА-БАФП-)n, сведения о которых в литературе отсутствуют.

Видно, что изменение характера распределения фрагментов в случае СПЭИ на основе БАФП-м-ФДА (образец 1а и 1б) и БАФП-ДАФ (образец 2а и 2б) практически не влияет на газопроницаемость сополимера, однако введение ДАФ в полимерную цепь приводит к увеличению проницаемости. По-видимому, более низкая газопроницаемость СПЭИ строго чередующейся структуры обусловлена его способностью к кристаллизации, в результате чего кристаллические домены в строго регулярных полиимидах становятся недоступными для молекул пенетранта даже в случае введения в состав полиимида кардовых фрагментов, разделенных гибкими связками. Наилучшее сочетание проницаемости и фактора разделения наблюдается для мембран на основе четырехкомпонентного статистического СПЭИ, содержащего по два ангидридных и аминных фрагмента, одним из которых является ДАФ (образец 3а и 3б). В этом случае увеличение газопроницаемости связано, по-видимому, с большим проявлением эффекта свободного объема, вносимого в полимер фрагментами ДАФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alentiev A.Y., Loza K.A., Ympolskii Y.P. // Membr. Sci. 2004. 14. MAR. P. 91.
2. Кориков А.П., Выгодский Я.С., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. 36. № 11. С. 1894.
3. Лавров С.В., Кузнецов А.А., Берендлев В.И., Котов Б.В. Пат. 1809612. Россия. 1995.
4. Kuznetsov A.A. // High Perorm. polym. 2000. 12. P. 445.
5. Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Tsegelskaya A.Yu. // Abstr. East Asian Symp. On Polymers for 1. Advanced Tecnologies (EASPAT-2001). Volgograd, 2001. P. 10.
6. Швыряев А.А., Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1981. 22. С. 517.

Поступила в редакцию 11.03.04

GAS SEPARATIONS MEMBRANES PROPERTIES OF CARDO POLY(IMIDES) STATISTICAL AND ALTERNATING STRUCTURE

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

(Division of Chemical Technology and New Materials)

Gas Separations Membranes Properties of synthesized new Cardo Poly(imides): homo and copolymers statistical and strictly alternating distribution Cardo Poly (diamines) fragments on a circuit structure for individual gases CO₂/N₂ are investigated at 22°C and in 25–150°C temperatures interval. Correlation between type of distribution and gas permeability parameters is established. It is shown that the amorphous 4 componental Cardo Poly(imides) with statistical Cardo Poly (diamines) fragments distribution may be perspective materials for Gas Separations Membranes.