

© 1990 г. К. Д. Петренко, В. П. Привалко, А. М. Файнлейб,
Е. С. Кронгауз, Н. М. Беломоина, С. А. Бабич

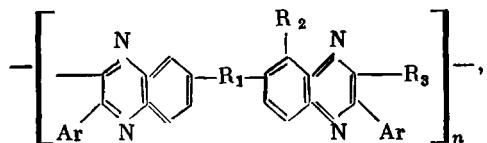
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Измерена проницаемость гелия, азота, аргона и диоксида углерода через пленки аморфных стеклообразных линейных полифенилхиноксалинов. Проанализирована зависимость проницаемости газов от химического строения полимеров, характеризуемого параметром растворимости полимера и долей его свободного объема. Усложнение повторяющегося звена полифенилхиноксалинов, заключающееся во введении дополнительных шарниров, фениленовых групп, приводит к увеличению проницаемости полимеров по гелию и диоксиду углерода; бромирование боковых фениленовых групп полимера также приводит к разрыхлению локальных областей аморфной структуры полимера и росту проницаемости гелия через него.

В настоящее время исследования в области полимеров для газоразделительных мембран направлены на поиск материалов с оптимальными газоразделительными характеристиками (проницаемость, селективность), а также на подбор различных физико-химических приемов модификации существующих мембранных полимерных материалов. Повышенное внимание уделяется исследованию стеклообразных полимеров [1–6]: кремний-органических [1, 2], полигетероариленов с имидными циклами [3, 4] и т. д. Полифенилхиноксалины (**ПФХ**) представляют собой аморфные термостойкие жесткоцепные полигетероарилены, для которых характерен относительно низкий уровень межмолекулярных взаимодействий вследствие нерегулярности пространственного расположения фенильных заместителей, конформационного и конформационного беспорядка в макроцепях [7]. Кроме того, эти полимеры легко растворяются в низкокипящих растворителях (например, хлороформе), что позволяет перерабатывать их в вязкотекучем состоянии. Это является преимуществом **ПФХ** в сравнении с другими представителями полигетероариленов, например полииimidами [8].

Представляло интерес провести исследование транспортных характеристик **ПФХ** и сравнить их с традиционными мембранными стеклообразными полимерами, выяснить взаимосвязь между изучаемыми характеристиками **ПФХ** и некоторыми их физико-химическими и молекулярными параметрами.

Исследовали серию полимеров следующего химического строения:



где

$\text{R}_1 = -$, $\text{R}_2 = -$, $\text{R}_3 = -\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_5-$ (**ПФХ-1**); $\text{R}_1 = 0$, $\text{R}_2 = -$,

$\text{R}_3 = -\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$ (**ПФХ-2**); $\text{R}_1 = 0$, $\text{R}_2 = -$, $\text{R}_3 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$,

$\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$ (**ПФХ-3**); $\text{R}_1 = 0$, $\text{R}_2 = -\text{Br}$, $\text{R}_3 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$,

$\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$ (**ПФХ-4**).

Пленки толщиной 20–40 мкм для определения газоразделительных характеристик готовили при 293 К поливом из хлороформа на гидратцеллю-

Исследованные и расчетные свойства ПФХ

Полимер	Проницаемость $K \cdot 10^{10}$, нсм ³ ·см/см ² ·с·см рт. ст.				Селективность			Плотность, г/см ³	$1/V_f$	δ , ($\Delta K/\text{см}^3$) ^{0,5}
	He	N ₂	Ar(CH ₃) ₄	CO ₂	He : N ₂	He : Ar(CH ₃) ₄	CO ₂ : N ₂			
ПФХ-1	9,5	2,1	4,3	35,5	4,5	2,2	16,9	1,208	3,41	19,33
ПФХ-2	16,3	1,0	1,3	44,2	16,3	12,5	44,2	1,135	2,91	19,08
ПФХ-3	17,7	1,9	2,0	90,0	9,3	8,9	47,4	1,120	2,78	18,88
ПФХ-4	27,6	13,0	—	228,0	2,1	—	17,5	1,303	2,39	19,82
ПФО [14]	21,0	3,9	(3,7)	78,0	5,4	(5,7)	20,0	1,050	2,34	22,91
ПИ [3]	2,7	0,05	(0,03)	1,1	54	(100)	22,0	1,410	3,23	25,24

лозные подложки с последующим удалением растворителя. Проницаемость гелия, азота, аргона и диоксида углерода при 293 К и парциальном переходе давления на мемbrane 0,1 МПа измеряли с погрешностью <10% с помощью установки на основе хроматографических детекторов по теплопроводности [9]. Значения параметра растворимости полимера δ и доли свободного объема V_f рассчитывали по методу инкрементов [10].

Результаты измерения газопроницаемости ПФХ, плотности, а также рассчитанные значения «идеального» фактора селективности $\Phi^{A/B} = K^A/K^B$ (K^A, K^B – проницаемость газов A, B через ПФХ), а также значения $\delta, 1/V_f$, представлены в таблице. В этой же таблице приведены данные по традиционным полимерам, используемым в качестве материалов для газоразделительных мембран: полифениленоксиду [11], полииимиду на основе пиromеллитового ангидрида и оксидианилиндиамина [3].

Для исследованного ряда ПФХ характерен относительно высокий уровень проницаемости (в сравнении с полииимидаами [3]), что, по-видимому, обусловлено характером молекулярной упаковки цепей ПФХ, определяющим заниженные значения параметра растворимости ПФХ и близкие с полииимидаами значения параметра плотности упаковки $1/V_f$ (таблица). Причиной такого уровня проницаемости может быть наличие большого числа фениленовых групп в основной цепи ПФХ и ее боковых фрагментах, способствующих, как указывалось выше, образованию дефектов упаковки макроцепей. Обнаруженная особенность, а именно увеличение проницаемости мембран по гелию с ростом концентрации фениленовых групп c_f в повторяющемся звене ПФХ согласуется с обнаруженной ранее корреляцией $K^{\text{He}} \sim c_f$ для двух рядов полiamидоимидов [12], являющихся, как и ПФХ, полигетероариленами. Проницаемость ПФХ по диоксиду углерода K^{CO_2} достигает значений, сравнимых с K^{CO_2} для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии [13], и при этом превосходит K^{He} в 2,7–8,3 раза, т. е. наблюдается значительный пластифицирующий эффект действия CO₂ на исследуемые полимеры. Это обстоятельство снижает, по нашему мнению, интерес к таким полимерам с точки зрения создания мембранных материалов для разделения смесей газов с существенно различающимися газокинетическими размерами молекул (например, пары газов H₂–CH₄, H₂–CO, H₂–N₂); вместе с тем систематические исследования в области поиска корреляций «транспортные свойства полимера – его молекулярные характеристики» для класса полигетероариленов представляют безусловный научный интерес.

Переход от образца ПФХ-1 к ПФХ-3 сопровождается усложнением повторяющегося звена полимера. Появление дополнительных шарниров в ПФХ-2 – ПФХ-3 приводит к закономерному ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия (параметр δ), падению плотности упаковки макроцепей (параметр $1/V_f$, (таблица)). Такие изменения в структуре повторяю-

ряющемся звена в ряду ПФХ-1 – ПФХ-3 приводят к возрастанию K^{He} и K^{CO_2} . Интересно отметить, что аналогичные изменения в структуре повторяющихся звеньев полиимидов [3] и полиамидоимидов [12] приводят к аналогичному результату – возрастанию проницаемости указанных полимеров по водороду и гелию.

Бромирование полимера ПФХ-3 (образец ПФХ-4) приводит к значительному (в 1,6–2,9 раза) возрастанию проницаемости полимера по H_2 и CO_2 . Механизм этого явления может быть следующим. Замещение водорода на бром в фениленовых группах ПФХ-3 может приводить к возрастанию растворимости в нем CO_2 из-за специфических взаимодействий бромированной фениленовой группы CO_2 [11]. Кроме этого, присутствие массивных атомов брома приводит к изменению характера упаковки макромолекул ПФХ-4: возрастают плотность полимера и δ при уменьшении параметра плотности упаковки $1/V_f$ (таблица). Возрастание плотности полимера и параметра δ формально противоречит уменьшению параметра плотности упаковки $1/V_f$, ПФХ-4 и росту K^{He} , K^{CO_2} . Как нам представляется, ПФХ-4 содержит больше локальных областей свободного объема, «открытых» для молекул исследуемых газов (в сравнении с ПФХ-1 – ПФХ-3) при незначительном увеличении доли свободного объема. Иными словами, бромирование приводит к перераспределению свободного объема ПФХ-4 при относительно незначительном увеличении брутто-значения параметра V_f .

Проанализируем теперь характер корреляции $K^{He} \sim 1/V_f$ для полимеров, представленных в таблице. Наблюдается закономерная обратно пропорциональная зависимость, характерная для множества стеклообразных полимеров, что свидетельствует об общности механизмов переноса молекул инертного гелия через жесткоцепные стеклообразные полимеры.

Следовательно, усложнение повторяющегося звена ПФХ за счет введения дополнительных шарниров, фениленовых групп, приводит к увеличению проницаемости полимеров по гелию и диоксиду углерода; бромирование фениленовых групп ПФХ также приводит к разрыхлению локальных областей аморфной структуры полимера и росту проницаемости гелия через него.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lee C.-L., Chapman H. L., Cifuentes M. E. // J. Membr. Sci. 1988. V. 38. № 1. P. 55.
- Тепляков В. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 6. С. 693.
- Stern S. A., Yamamoto H., Clair A. K. St. // J. Polymer Sci. B. Polymer Phys. 1989. V. 27. № 5. P. 1887.
- Хорта М., Кусуки Й. // Никкакё ГЭППО. Japan Chem. Ind. Assoc. Mon. 1987. V. 40. № 10. P. 31.
- Barbati T. A., Koros W. J., Paul D. R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 42. № 1. P. 69.
- Yampolskii Yu. P. // Advances in Membrane Phenomena and Processes/Ed. by Mika A. M., Winanicki T. Z., Wroclaw, 1989. P. 129.
- Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Бабич С. А., Раубах Х., Езлинский З., Паливода А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 664.
- Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 328.
- Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 272.
- Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 248.
- Chern R. T., Sheu F. R., Jia L., Stannett V. T., Hopfenberg H. B. // J. Membr. Sci. 1987. V. 35. № 1. P. 103.
- Petrenko K. D., Zanulina L. I., Pedosenko A. V., Privalko V. P. // Gas Separation and Purification. 1990. V. 4. № 2. P. 87.
- Chern R. T., Koros W. J., Hopfenberg H. B., Stannett V. T. // Mater. Sci. Synth. Membr. Symp. 187th Meet. Amer. Chem. Soc. Mo, St. Louis. Wash., 1985. P. 25.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26.03.90

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР