

МЕМБРАНЫ

УДК 541.64:533.15

© 1992 г. Г. А. Погоцкая, Ю. П. Кузнецов, А. В. Анкин,
Н. В. Лукашова, Т. И. Жукова, В. М. Светличный,
В. В. Кудрявцев, М. А. Еремина, В. М. Светличная

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

Изучена взаимосвязь химического строения и транспортных свойств композитных мембран с селективным слоем из ряда ароматических полиэфиримидов на микропористой подложке из поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), полученных в стандартных условиях. В полимерах, различающихся по строению диангидридного фрагмента, введение шарирных групп $-O-$ понижает селективность разделения при незначительном повышении газопроницаемости. В полизифиримидах с переменным диаминным фрагментом переход от шарирного $-O-$ к объемным мостиковым группам ($-SO_2-$ и $C(CF_3)_2$) способствует достижению оптимального сочетания газопроницаемости и селективных свойств в ряду изученных полимеров. Данные по газопроницаемости и селективности разделения пар газов He/N_2 и O_2/N_2 коррелируют с анализом плотности упаковки и внутримолекулярной сегментальной подвижности макромолекул. Показано, что введение в полизифиримиды олигодиметилсилоксановых звеньев определяет низкий уровень селективности и высокую газопроницаемость мембран, что является следствием двухфазной морфологии таких сополимеров и преимущественным транспортом газов по фазе, содержащей силоксановые фрагменты. Изучена зависимость величин коэффициентов диффузии He и Ar от молекулярной массы полимера, установлено, что при $M_w \geq (12-14) \cdot 10^3$ транспортные свойства постоянны.

Одной из актуальных задач в области полимерных газоразделительных мембран является направленный поиск новых материалов и разработка на их основе мембран, оптимально сочетающих селективные свойства и проницаемость. В последние годы внимание исследователей привлекают ароматические ПИ, имеющие высокую химическую, термическую, механическую и радиационную стойкость, перспективные для целей газоразделения. Специфика физико-химических свойств полимеров этого класса (повышенная структурная упорядоченность и температура стеклования, фиксированный свободный объем, термодинамические параметры) определяют высокий уровень селективности при разделении различных смесей газов или паров жидкостей, но относительно низкие величины коэффициентов пропицаемости. В ряде работ изучено влияние химического строения ПИ на их транспортные свойства [1-3]. Показана возможность значительного повышения газопроницаемости мембран в виде гомогенных пленок без существенной потери селективных свойств при использовании ПИ, имеющих объемные шарирные развязки между фенильными ядрами в аминной и ангидридной компонентах или заместители в ароматических фрагментах аминной составляющей.

Цель настоящей работы – исследование транспортных свойств ряда ароматических полиэфиримидов, отличающихся числом и типом шарнирных атомов и групп в диангидридной или диаминной части мономерного звена.

Объектами исследования служили композитные мембранные, полученные в стандартных условиях на подложке из поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) при толщине селективного слоя полиэфиримида (ПЭИ) $2 \pm 0,5$ мкм.

Синтез ПЭИ-1 – ПЭИ-5 осуществляли по известным методикам [4, 5]. Сополимеры, содержащие олигогидрофенилсилоксановые звенья, получали как описано ранее [6].

В работе использовали ПФО производства ЧСФР, $M_w \sim 1,2 \cdot 10^6$.

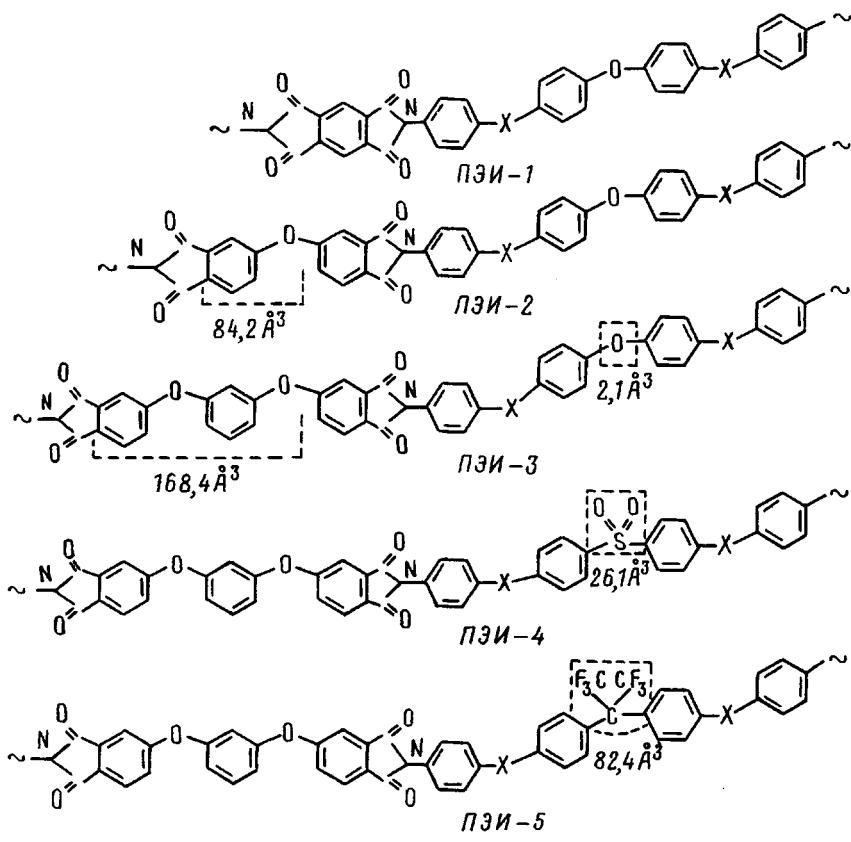
Гомогенные пленки (толщиной 20–50 мкм) получали поливом на целлофан 5%-ного раствора ПЭИ в хлороформе с последующим высушиванием до постоянной массы.

Композитные мембранные готовили поливом 1–5%-ного раствора ПЭИ в N-метилпирролидоне на микропористую подложку из ПФО, поры которой предварительно заполняли агентом, инертным к материалу подложки и селективного слоя и не смешивающимся с растворителем ПЭИ [7].

Параметры газопроницаемости измеряли на газохроматографической установке ПГД-01 с помощью ячейки диффузионного типа при 303 К и перепаде парциальных давлений исследуемых газов 1,5–2 атм.

Молекулярные параметры ПЭИ-3 определяли на хроматографе «Waters-150» с использованием четырех колонок, заполненных ультрастирогелем марок 10^4 , 10^5 , 10^4 и 10^3 Å в хлороформе при скорости элюирования 1 мл/мин. ММ рассчитывали методом универсальной калибровки с использованием уравнений: $[\eta] = 1,47 \cdot 10^{-4} M^{0,703}$ для полистирольных стандартов [8] и $[\eta] = 0,35 \cdot 10^{-2} M^{0,81}$ [9] для ароматического полиэфира (АСПЭ), близкого по строению цепи к изучаемым полимерам.

Изучена взаимосвязь транспортных свойств и химической природы ряда ароматических ПЭИ



$$X = O, S$$

Таблица 1

Газоразделительные свойства композитных мембран ПЭИ/ПФО

Полиимид	$\rho/l \cdot 10^6$, см ³ /см ² ·с·см Hg			Фактор разделения α	
	He	N ₂	O ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂
ПЭИ-1	2,6	0,028	0,43	94	4,6
ПЭИ-2	6,3	0,15	0,64	42	4,2
ПЭИ-3	14,2	0,21	0,86	68	4,0
ПЭИ-4	14,3	0,22	0,87	65	4,0
ПЭИ-5	23,2	0,33	1,52	70	4,6

структуре которых изменяли либо по диангидридной (ПЭИ-1 – ПЭИ-3), либо по диаминной (ПЭИ-3 – ПЭИ-5) части звена полииамида. В табл. 1 приведены данные по проницаемости мембран для O₂, N₂ и He и их селективные свойства.

Как известно [10, 11], газопроницаемость и селективность таких мембран зависят, в первом приближении, от двух факторов – плотности упаковки полимерных молекул и внутримолекулярной подвижности. Повышение газопроницаемости мембран при сохранении или увеличении их селективности обеспечивается разрыхлением упаковки молекул при одновременном ограничении внутримолекулярной подвижности.

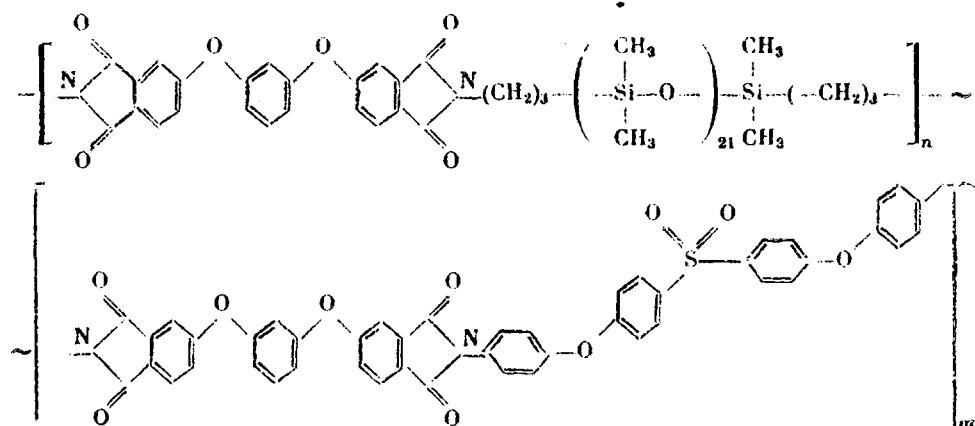
В мембранных первой группы (ПЭИ-1 – ПЭИ-3) менялось строение диангидридного фрагмента полииамида цепи: пиромеллитимидный – в ПЭИ-1, фталимида группы, разделенные одним кислородным мостиком, в ПЭИ-2 или двумя кислородными мостиками с фенильным ядром в *мета*-положении в случае ПЭИ-3. Следует отметить, что ПЭИ-1 представляет собой систему, в которой может формироваться структура с плотной упаковкой полимерных цепей, благодаря тому, что жесткие участки и ангидридного, и аминного фрагментов являются плоскими по своей геометрии и могут легко подстраиваться друг к другу. Замена пиромеллитимидного фрагмента двумя фталимида группами (ПЭИ-2), разделенными кислородным мостиком, приводит к тому, что диангидридный фрагмент уже не будет плоским [12], что должно мешать эффективной упаковке цепей. Введение в диангидридный фрагмент цепи фениленового цикла в *мета*-положении (ПЭИ-3) дополнительно усложняет конфигурацию этого участка, в образцах ПЭИ-3 должна формироваться менее плотно упакованная структура по сравнению с ПЭИ-2 и, тем более по сравнению с ПЭИ-1.

Внутримолекулярная подвижность в цепях ПЭИ-1 – ПЭИ-3 – это главным образом вращательные колебания фениленовых циклов [4] диаминного фрагмента, расположенных в *пара*-положении и разделенных мостиковыми группами –O– и –S–. Введение кислородных мостиков в диаминный фрагмент должно вносить свой вклад в изменение внутримолекулярной подвижности и сторону ее некоторого увеличения. Таким образом, в ПЭИ-1 – ПЭИ-3 изменения в химическом строении диангидридного фрагмента должны вызывать разрыхление упаковки полимерных цепей, при этом внутримолекулярная подвижность не снижается, а возрастает, что в свою очередь, как видно из табл. 1, приводит к повышению проницаемости мембран и снижению их селективности.

В полииамидах второй группы (ПЭИ-3 – ПЭИ-5) диангидридный фрагмент не менялся, а в диаминном фрагменте кислородный мостик (собственный объем которого составляет 2,1 Å³) заменялся на более объемные группы: –SO₂– в ПЭИ-4 [$V=26,1$ Å³ [13]] и –C(CF₃)₂– в ПЭИ-5 [$V=82,4$ Å³ [13]]. Переход к объемным развязкам способствует разрых-

лению упаковки полимерных молекул и, соответственно, увеличению доли свободного объема в полимере, но внутримолекулярная подвижность будет при этом существенно ограничена [1]. Влияние этих факторов проявляется в дальнейшем повышении газопроницаемости мембран в ряду изученных полиимидов при сохранении высокого уровня селективных свойств (табл. 1).

Известно [14], что существенное повышение газопроницаемости полимеров может быть достигнуто за счет разупорядочения их структуры включением в полимерную цепь разнотипных звеньев. В случае ПИ синтез осуществляют методом поликонденсации с последовательным или одновременным введением в реакционную среду смеси различных диангидридов или диаминов при сохранении эквимолярного соотношения реагентов. Нами изучены транспортные свойства пленок и композитных мембран с селективным слоем из сополиимидов, содержащих различное количество олигодиметилсилоксановых звеньев.



Из сопоставления данных табл. 2 и 1 (для ПЭИ-4) видно, что проницаемость мембран, содержащих олигодиметилсилоксановые фрагменты,

Таблица 2

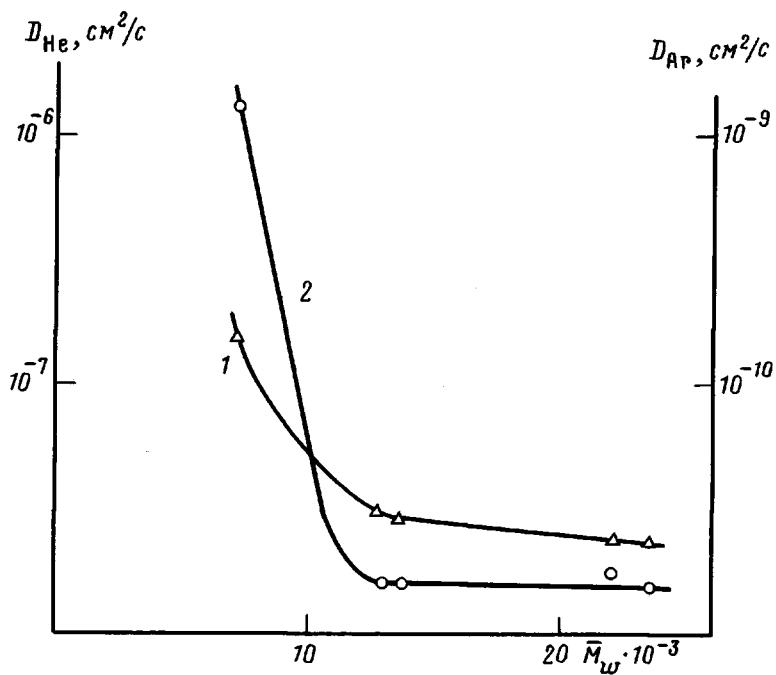
Транспортные свойства сополизфиримида-6

Сополимер, мол. %	Композитные мембранные сополизфиримид-6/ПФО						Пленки			
	$p \cdot l \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{см} \cdot \text{см Hg}$			a			$\frac{p \cdot 10^6}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см Hg}}$		a	
	n	m	He	N ₂	O ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂
20	80	41,3	4,2	10,4	10	2,4	4,6	2,2	2,1	
40	60	51,7	7,24	20,1	7	2,8	1,8	0,81	2,3	

Таблица 3

Транспортные свойства ПЭИ-3

Способ имидизации	Композитные мембранные						Пленки		$\bar{M}_w \cdot 10^4$	
	$p \cdot l \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{см} \cdot \text{см Hg}$			a			$D, \text{ см} / \text{s}$			
	He	N ₂	O ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂	He	Ar			
Химический	24,0	2,77	5,9	9	2,2	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,53	7,2	
Термический	14,8	0,22	0,87	68	4,0	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	1,33	22,0	



Зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы ПЭИ-3.
1 - Не, 2 - Аргон

ты, значительно возрастает с одновременным существенным уменьшением селективных свойств, близких к таковым для гомогенных пленок из сополиэфиримидов. Можно полагать, что газоразделительные свойства сополиэфиримидов определяются их двухфазной морфологией и, как следствие, транспортом газов по более проницаемой фазе, содержащей олигодиметилсилоксановые фрагменты. Наличие двухфазной морфологии подтверждается данными работы [6].

При исследовании транспортных свойств ПЭИ-3 наблюдали значительное различие результатов в зависимости от используемого в процессе синтеза способа имидизации: химический или термический (табл. 3). Композитные мембранные с химически имидизованным ПЭИ-3 были значительно более проницаемы для O_2 и N_2 ; коэффициенты диффузии пленок в $\sim 10\text{--}100$ раз превосходили такие для термически имидизованного ПЭИ-3. Методом ИК-спектроскопии была показана идентичность химических структур ПЭИ-3, имидизованного различными способами. Можно полагать, что причиной аномальных различий в транспортных свойствах является существенная разница в характеристических вязкостях и соответственно в молекулярных массах химически и термически имидизованного полимера.

На пленках была изучена зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы ПЭИ-3 (рисунок). С увеличением ММ от $7.2 \cdot 10^3$ до $13.5 \cdot 10^3$ происходит резкое увеличение коэффициента диффузии, причем повышение M_w в большей степени затрудняет диффузию более объемной молекулы аргона по сравнению с молекулой гелия. Последующее увеличение M_w до $22 \cdot 10^3$ и далее практически не изменяет коэффициента диффузии. Очевидно, при высоких молекулярных массах газопроницаемость не зависит от молекулярной массы, так как область зоны активации при элементарном акте диффузии, или иначе размеры кинетического сегмента, значительно меньше длины молекулы полимера [15].

Таким образом, проведенное исследование показало возможность регулирования транспортных характеристик полимеров класса полиимидов, обусловленную спецификой их физико-химических свойств на молекулярном и надмолекулярном уровне. В ряду изученных ПЭИ оптимальные транспортные свойства имеют полиэфиримиды с объемными шарирными группами между фенильными ядрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koros W. J., Fleming G. K., Jordan S. M., Kim T. H., Hoehr H. H.* // *Progress in Polymer Sci.* 1988. V. 13. № 4. P. 339.
2. *Stern S. A., Mi Y., Yamamoto H.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys.* 1989. V. 27. № 9. P. 1887.
3. *Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki J.* // *J. Membr. Sci.* 1989. V. 47. P. 203.
4. *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 328, 266.
5. *Harris F. W., Sridher K.* // *Polymer Preprints.* 1985. V. 26. № 1. P. 142.
6. *Светличный В. М., Архипова Е. В., Денисов В. М., Колцов А. И., Копылов В. М., Рейгесфельд В. О., Светличная В. М.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.
7. *Полotsкая Г. А., Кузнецова Ю. П., Ромашкова К. А., Блесга М., Схаузер Я.* А. с. 4638856 СССР.
8. *Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Пальчик Р. И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
9. *Цеетков В. Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 163.
10. *Kim T. H., Koros W. J., Husk G. R., O'Brien K. C.* // *J. Membr. Sci.* 1988. V. 37. P. 45.
11. *Buys H. C. W., Van Elven A., Jansen A. E., Tinnemans A. H. A.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1990. V. 41. № 5/6. P. 1261.
12. *Зубкова В. А., Бирштейн Т. М., Милевская И. С.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1955.
13. *Аскадский А. А.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
14. *Stern S. A., Vaidyanathan R., Pratt J. R.* // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 49. № 1. P. 1.
15. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 84.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
09.07.91

G. A. Polotskaya, Yu. P. Kuznetsov, A. V. Anikin,
N. V. Lukashova, T. I. Zhukova, V. M. Svetlichnyi,
V. V. Kudryavtsev, M. A. Yerenina, V. M. Svetlichnaya

CHEMICAL STRUCTURE AND GASSEPARATING PROPERTIES OF AROMATIC POLYESTERIMIDES MEMBRANES

Summary

Correlation between chemical structure and transport properties of compositional membranes with the selective layer from some aromatic polyesterimides (PEI) on the microporous carrier from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyloxide) prepared in standard conditions has been studied. Introducing of hinge –O– groups into PEI with dianhydride fragments of various structure decreases the separation selectivity with slight increase of gaspermeability. The transition from hinge –O– to bulk bridge groups ($-\text{SO}_2-$ and $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$) permits to attain the optimal combination of gaspermeability and selectivity of separation. These characteristics for He/N_2 and O_2/N_2 gases pairs correlate with the packing density and intramolecular segmental mobility of macromolecules. Introducing of oligodimethylsiloxane units into PEI results in decreasing of selectivity and increasing of gaspermeability of membranes because of the two-phase morphology of such copolyimides and predominant transport of gases throughout the phase containing siloxane fragments. The dependence of values of coefficients of diffusion of He and Ar on MM of the polymer has been studied. For $M_w \geq (12-14) \cdot 10^3$ the transport properties are shown to be constant.