

УДК 541.64:533.15.

## НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН<sup>1</sup>

© 1993 г. Ю. П. Ямпольский

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский проспект, 29.

Поступила в редакцию 21.04.92 г.

Рассмотрены результаты исследования транспортных свойств новых полимеров – потенциальных материалов газоразделительных мембран. Обсуждена связь строения и транспортных свойств (коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости) для высокоселективных полимеров (в том числе полимида, поликарбонатов) и высокопроницаемых полимеров, прежде всего полимеров с кремнийсодержащими заместителями основной цепи. Кратко проанализированы транспортные свойства некоторых сополимеров и полимерных смесей. Рассмотрены перспективы создания газоразделительных мембран следующего поколения.

### ВВЕДЕНИЕ

Явление селективной газопроницаемости полимеров известно более 150 лет, однако только в конце 70-х - начале 80-х годов текущего столетия его удалось использовать в промышленном масштабе для разделения или концентрирования различных газовых смесей. Наиболее широкую известность приобрели успехи фирмы "Монсанто" (США) при промышленном выделении водорода из содержащих его газообразных потоков процесса синтеза аммиака, оксосинтеза, а также в процессах нефтепереработки и нефтехимии [1]. Это привлекло большое внимание к мембранныму газоразделению, до сих пор остававшемуся как бы в тени и вызывавшему меньший интерес у фирм по сравнению с другими мембранными процессами, такими, как обратный осмос и ультрафильтрация. Сейчас почти все крупные химические фирмы (не считая специализированных мембранных фирм) США, Японии и Западной Европы проводят исследования, так или иначе связанные с мембранным газоразделением.

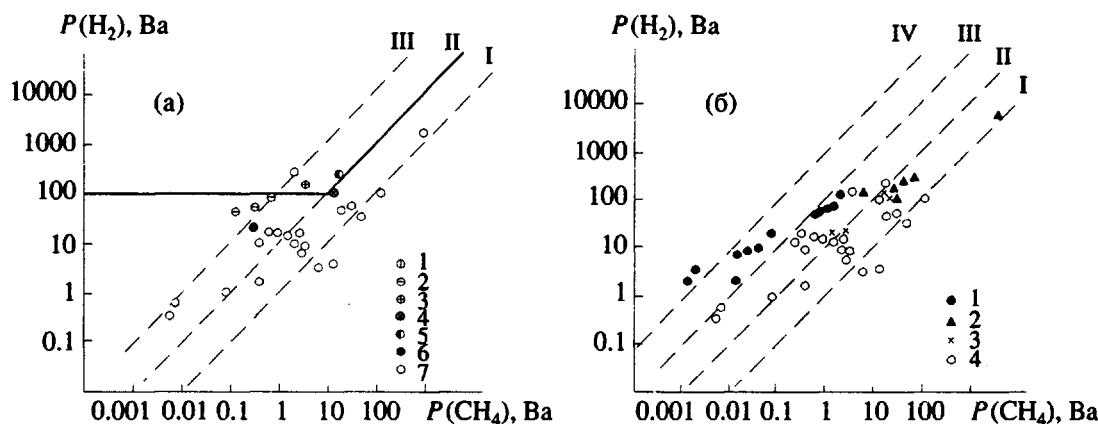
Между тем ассортимент новых мембранных материалов и мембран, появившихся на рынке за последние 5 - 6 лет, невелик. Кроме того, с гораздо большим, чем ранее, размахом и систематичностью был начат направленный поиск новых материалов для газо- и паропроницаемых мембран. Если раньше традиционными объектами при исследовании проницаемости и других транс-

портных параметров выступали наиболее известные и доступные полимеры (полиэтилен, ацетат целлюлозы, поликарбонат, полисульфон и т.д.), то сейчас ежегодно оказываются охарактеризованными транспортные свойства большого числа новых, часто специально синтезированных полимеров. Во многих случаях данные накоплены для целых классов и достаточно представительных рядов полимеров. Можно предполагать, что именно осуществляемый сегодня поиск полимерных материалов приведет к созданию газоразделительных мембран нового поколения. Другая задача, которая при этом успешно решается, – установление связи между транспортными и другими физико-химическими свойствами полимера и его химическим строением.

В настоящей работе сделан краткий обзор новых, исследованных в последние годы полимеров – потенциальных материалов мембран, обладающих повышенной селективностью, проницаемостью или, что особенно привлекательно, комбинацией этих свойств. Наибольшее внимание будет уделено гомополимерам, однако интересные данные опубликованы также для некоторых сополимеров, продуктов полимераналогичных превращений, полимерных смесей. В связи с этим некоторые примеры для таких систем также кратко рассмотрены в настоящем обзоре.

Хорошо известно, что при выборе материала мембранны наибольшее значение имеет комбинация высоких коэффициентов проницаемости  $P_i$  ( $\text{н}\cdot\text{см}^3 \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$  см рт. ст.) и факторов разделения  $\alpha_{ij} = P_i / P_j$ , что является необходимым, хотя и не достаточным условием возможности создания высокоэффективной мембраны. Соответственно

<sup>1</sup> Доложено на Конференции по мембранный технологии, Сузdal, декабрь, 1991 г.



**Рис. 1. Корреляции коэффициентов проницаемости  $P(H_2)$  и  $P(CH_4)$ .** а – данные середины 80-х годов: 1 – полисульфон, 2 – полиииды, 3 – полифениленоксид, 4 – поли-4-метилпентен-1, 5 – поливинилтриметилсилан, 6 – ацетат целлюлозы, 7 – прочие полимеры; б – современные данные: 1 – полиииды, 2 – полиакетилены, 3 – полинорборнены, 4 – прочие полимеры (те же, что и на рис. 1а). Значения  $\alpha = 1$  (I), 10 (II), 100 (III) и 1000 (IV).

в литературе можно найти много примеров корреляций между селективностью  $\alpha_{ij}$  и проницаемостью полимера (обычно рассматривают величину  $P_i$  для “быстропроникающего” газа). Такие корреляции можно найти для пар He / N<sub>2</sub> [2], O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> [3, 4], CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> [4], H<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> [5, 6]. Основная трудность в выборе материалов мембран состоит в том, что величины  $\alpha_{ij}$  и  $P_i$  для большинства полимеров ведут себя антибатно: большими проницаемостями соответствуют меньшие факторы разделения и наоборот.

Несколько иной тип корреляции представлен на рис. 1, где приведены данные о проницаемости полимеров по отношению к метану и водороду. Точки на рисунке характеризуют значения коэффициентов проницаемости  $P(H_2)$  и  $P(CH_4)$  для разных полимеров, а штриховые линии отвечают постоянству факторов разделения метано-водородных смесей (будем называть их линиями изоселективности). На рис. 1а представлены данные, полученные примерно до 1986 г. [7], на рис. 1б – те же данные, дополненные значениями проницаемости нескольких новых групп полимеров, изученных за последние годы. Как видно, область точек, отражающих транспортные свойства индивидуальных полимеров, пересекает под некоторым углом семейство линий изоселективности. Если произвольно выделить некоторый достаточно высокий уровень проницаемости и селективности (на рис. 1а за них принят  $\alpha = 10$  и  $P(H_2) = 100$  Ва, где 1 Ва =  $10^{-10}$  н·см<sup>3</sup> см см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> см рт. ст.). то можно выделить группу известных в начале 80-х годов полимеров, отличающихся благоприятной комбинацией проницаемости и селективности. К ним относятся полисульфон, поливинилтриметилсилан, поли-4-метилпентен-1 и некоторые другие. Сравнение рис. 1а и 1б показывает динамику изменения транспортных свойств изу-

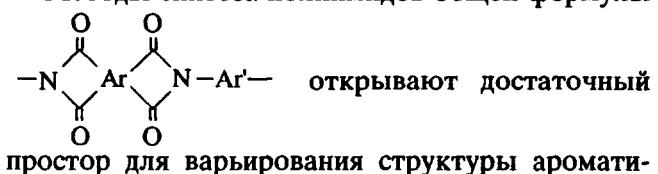
ченных за последние годы полимеров. На нем наряду со старыми представлены данные только для трех групп интенсивно изучаемых полимеров (общее количество охарактеризованных в последние годы полимеров несравненно больше). Можно отметить появление целых классов полимеров, например полииидов, характеризующихся недостижимым прежде уровнем селективности ( $\alpha = 100 - 1000$ ) и даже выше. Кроме того, обнаруживается дрейф точек вправо вдоль линий изоселективности у некоторых групп полимеров, т.е. рост проницаемости при сохранении факторов разделения. Эта тенденция представлена на графике полиакетиленами и полинорборненами.

В дальнейшем транспортные свойства изученных в последние годы полимеров, а также связь свойств и строения удобно рассмотреть для групп полимеров, обладающих повышенной проницаемостью или селективностью.

### ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В последние годы были получены результаты, свидетельствующие о том, что высокие факторы разделения простых газов (He / N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> и т.д.) наблюдаются для представителей нескольких достаточно хорошо известных классов полимеров – поликарбонатов [4, 8, 9], полисульфонов [10 - 12], полииидов. Наиболее подробно во многих исследовательских центрах были изучены полиииды [13 - 19].

Методы синтеза полииидов общей формулы



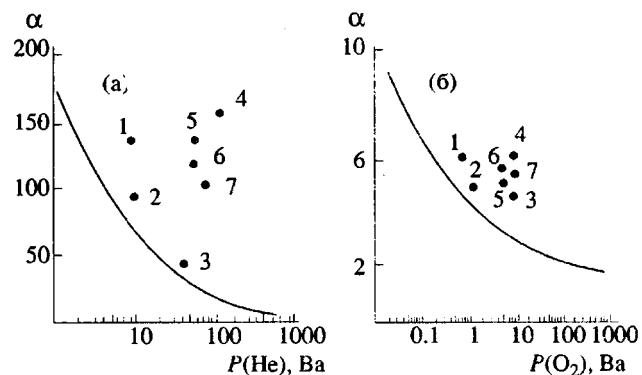
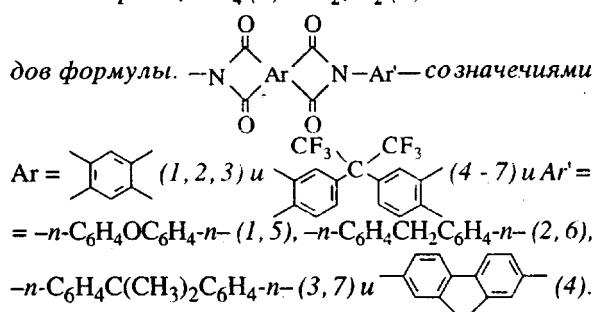


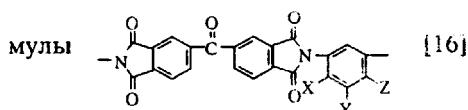
Рис. 2. Корреляции проницаемость–селективность *пар* He / CH<sub>4</sub> (а) и O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> (б) для полиимидов формулы.



ческого остатка как в диангидридовом (Ar), так и в диаминном (Ar') компонентах. Наиболее подробно и уже достаточно давно изученные представители этого класса – это полиимид марки “Каптон” фирмы “Du Pont” (Ar =  $\text{C}_6\text{H}_4$ , Ar' =  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) и полиимид “Упилекс” фирмы “Ube Industries” (Ar =  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ , Ar' такой же, как и в Каптоне). Они обладают сравнительно высокой селективностью (например, для Каптона  $\alpha(\text{He} / \text{CH}_4) = 130$ ,  $\alpha(\text{O}_2 / \text{N}_2) = 6$  [4], в том числе и при температурах выше 100°, однако недостаточно высокой проницаемостью ( $P(\text{O}_2) = 7$  Ва для Каптона). Варьирование строения групп Ar и Ar' позволяет достичь более благоприятной комбинации этих характеристик.

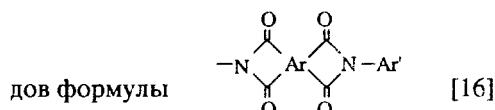
На рис. 2 представлены корреляции селективности и проницаемости полиимидов [4]. Кривые характеризуют некоторый средний уровень корреляции  $\alpha_i-P_i$  для большого числа производимых промышленно и охарактеризованных полимеров. Видно, что многие полиимиды значительно пре-восходят Каптон по проницаемости, сохраняя примерно тот же уровень селективности, а иногда даже имея более высокую селективность. Для рассматриваемой группы полиимидов наилучшие результаты достигнуты для полимера 4 (рис. 2), содержащего гексафторизопропилиденовую связь в диангидридовом компоненте Ar

Таблица 1. Влияние замещения в диаминовом фрагменте на транспортные свойства полиимидов фор-



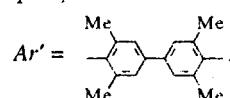
X	Y	Z	$P_{\text{H}_2}$ , Ва	$P_{\text{CH}_4}$ , Ва	$\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$
H	H	H	3.5	0.002	160
H	H	Cl	7	0.015	470
H	H	CH <sub>3</sub>	9	0.025	320
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	20	0.08	250
H	CF <sub>3</sub>	H	10	0.04	260
H	COOH	H	2	0.0014	1400

Таблица 2. Влияние строения ангидридной и диамино-вой компоненты на транспортные свойства полиими-

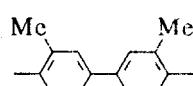


Образец №	Ar	$P_{\text{H}_2}$ , Ва	$P_{\text{CH}_4}$ , Ва	$\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$
1		60	1.1	53
2		65	1.4	45
3		50	0.63	80
4		2	0.002	1000
5		130	2	60

Примечание. Для образцов 1-3 и 5



а для образца 4 –



**Таблица 3.** Соотношение “быстрого” (A) и “медленного” (B) компонентов (%) в пермеате при различных  $\alpha_{A/B}$  и составах исходных смесей (малые степени отбора пермеата)

$\alpha$	A : B = 70 : 30	A : B = 30 : 70
5	92	68
10	96	81
50	99.1	95.5
100	99.6	97.7
500	99.9	99.5
1000	99.9	99.8

**Таблица 4.** Влияние замещения метильными группами на транспортные свойства поликарбоната и полисульфона [20]

Полимер	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$	$P_{He}$ , Ва	$P_{CO_2}$ , Ва	$\alpha(CO_2/CH_4)$
ПК	1.20	150	15	10	20
ТМПК	1.085	192	50	18	19
ПСФ	1.24	186	9.6	3.8	24
ТМПСФ	1.146	228	48	23	21

и конденсированный трициклический остаток в Ar'. Ниже будет показано, что мостиковая связь – C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>– приводит к улучшенным транспортным свойствам мембран и в других случаях. Предполагается, что такое строение Ar и Ar' увеличивает жесткость цепи, что подтверждается ростом температур стеклования. Для многих полимеров с этой группой отмечен и повышенный свободный объем. Это в свою очередь является причиной роста коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости. Указать причины роста факторов разделения, являющихся относительными величинами, как правило, сложнее.

Помимо изменения жесткости цепи транспортные свойства полимера можно варьировать введением заместителей в ароматические кольца.

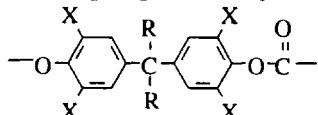
Наблюдаемый эффект зависит от числа введенных групп, их объема, полярности и, возможно, положения. Это можно проиллюстрировать данными для разнообразных полиимидов, синтезированных и изученных в Исследовательском центре фирмы “Mitsubishi Kasei” (Япония). Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 1 и 2.

Введение различных заместителей в ароматическое ядро диаминового компонента заметно оказывается на проницаемости и селективности. Увеличение межцепочных расстояний и свободного объема, сопровождающие введение таких заместителей как CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, Cl приводят к повышению проницаемости  $P(H_2)$  и понижению селективности. Рост диполь-дипольных взаимодействий, который должен сопровождать введение Cl, играет меньшую роль, чем отмеченный эффект раздвижения цепей. В то же время появление карбоксильной группы, способной к образованию водородных связей, приводит к уменьшению проницаемости  $P(H_2)$ , по-видимому, благодаря более интенсивным межцепочным взаимодействиям.

В табл. 2 прослежено влияние строения диангидридного компонента. Видно, что для случая тетразамещенного диамина она сравнительно слабо оказывается на общем высоком уровне проницаемости ( $P(H_2)$  порядка 10<sup>2</sup> Ва) при умеренно высокой селективности. Понижение степени замещенности диамина вызывает резкое уменьшение  $P(H_2)$  и рост  $\alpha$ . Данные этой таблицы показывают, что и среди полиимидов, традиционно считавшихся низкопроницаемыми, хотя и селективными полимерами, можно вырызованием строения мономерного звена достичь высокой газопроницаемости.

В связи с этим уместно поставить вопрос: к каким значениям  $P_i$  и  $\alpha_{ij}$  следует стремиться при выборе полимерных материалов для мембран? В табл. 3 приведены составы пермеата при малых степенях отбора в зависимости от  $\alpha$  для двух составов исходных смесей. Применительно к

**Таблица 5.** Коэффициенты проницаемости  $P$  (Ва), растворимости  $S$  (н·см<sup>3</sup> см<sup>-3</sup> атм<sup>-1</sup>), диффузии  $D \times 10^8$  (см<sup>2</sup>/с) и соответствующие селективности для системы O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> в поликарбонатах при 35°C и 2 атм [4]



R	X	$P_{O_2}$	$P_{O_2}/P_{N_2}$	$S_{O_2}$	$S_{O_2}/S_{N_2}$	$D_{O_2}$	$D_{O_2}/D_{N_2}$
CH <sub>3</sub>	H	1.6	4.8	0.21	1.5	5.8	3.2
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5.6	5.1	0.46	1.2	9.2	4.1
CF <sub>3</sub>	H	6.9	4.1	0.47	1.3	11.0	3.2
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	32	4.1	0.78	1.3	31.0	3.2

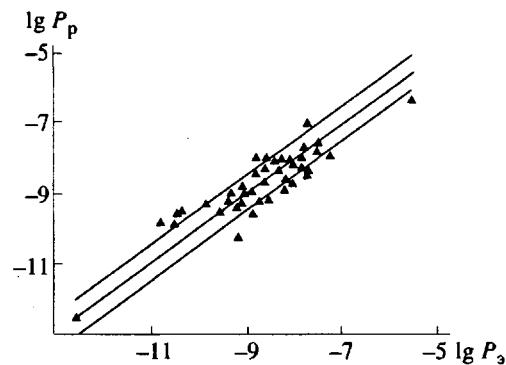
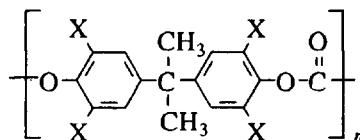


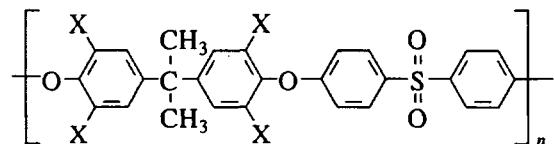
Рис. 3. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по методу групповых вкладов коэффициентов проницаемости полимеров  $P$  ( $\text{n}\cdot\text{см}^2 \text{с}^{-1} \text{ см рт. ст}^{-1}$ ) по отношению к  $\text{CO}_2$ .

метано-водородным фракциям первый может соответствовать продуктам пиролиза этановой или пропан-бутановой фракции, второй – пиролизу прямого гонного бензина или рафинингу. Если “быстрый” компонент (в данном случае водород) содержится в смеси в избытке, то можно вполне удовлетвориться уровнем  $\alpha_{AB} = 10^2$ , как в случае ряда полимеров, представленных в табл. 2. В то же время появление более селективных мембран расширяет круг потенциальных объектов газоразделения, т.е. позволяет, например, выделять водород из фракций с существенно меньшим его содержанием.

В связи с задачами поиска новых материалов для мембран, а также установления связи химического строения и транспортных свойств крайне важным представляется то, что аналогичные изменения коэффициентов проницаемости наблюдаются в результате одинаковых изменений структуры для разных рядов полимеров. В табл. 4 представлены данные, характеризующие влияние замещения ароматических ядер в поликарбонате и полисульфоне [20], структура которых показана ниже.



$\text{X} = \text{H}(\text{ПК})$  и  $\text{CH}_3$  (тетраметилполикарбонат)



$\text{X} = \text{H}$  (полисульфон) и  
 $\text{CH}_3$  (тетраметилполисульфон)

Замена атомов  $\text{H}$  на метильные группы приводит к увеличению межцепочечного расстояния, оцениваемого рентгеноструктурным методом, и значительному снижению плотности. Одновременно цепи становятся менее гибкими, что проявляется в росте температур стеклования. Эти изменения структуры и физических свойств полимера сопровождаются заметным увеличением проницаемости без существенного падения селективности.

Поскольку коэффициент проницаемости  $P$  является сложной величиной, включающей коэффициент диффузии  $D$  и коэффициент растворимости  $S$

$$P = DS$$

и аналогичное соотношение справедливо для факторов разделения

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j = (D_i / D_j)(S_i / S_j) = \alpha_{Dij} \alpha_{Sij},$$

представляет интерес проанализировать влияние структурных факторов на величины  $D$ ,  $S$ ,  $\alpha_{Dij}$ ,  $\alpha_{Sij}$ . Проиллюстрируем это данными для поликарбонатов [4]. Как следует из табл. 5, рост проницаемости при замещении ароматического ядра является следствием увеличения и коэффициентов диффузии и коэффициентов растворимости. При этом селективности для пары  $\text{O}_2 / \text{N}_2$   $\alpha_{Dij}$  и  $\alpha_{Sij}$  меняются несущественно. Таблица 5 позволяет

Таблица 6. Экспериментальные [24] и расчетные значения  $P$  ( $\text{n}\cdot\text{см}^2 \text{с}^{-1} \text{ см рт. ст}^{-1}$ ) и  $D$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) для полиэтилметакрилата

Газ	$\lg D$			$\lg P$		
	эксперимент	расчет	$\Delta$	эксперимент	расчет	$\Delta$
He	-4.88	-4.80	-0.08	-8.62	-8.82	0.20
$\text{H}_2$	-5.36	-5.46	0.10	-8.66	-8.70	0.04
$\text{O}_2$	-6.94	-7.18	0.24	-9.73	-9.29	-0.44
$\text{N}_2$	-7.44	-7.67	0.23	-10.49	-9.81	-0.68
$\text{CH}_4$	-7.98	-7.46	-0.52	-10.46	-9.74	-0.72

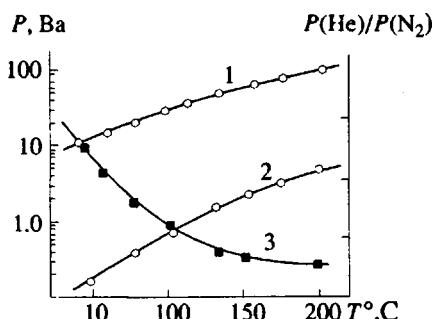


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости по отношению к He (1) и N<sub>2</sub> (2), а также факторов разделения  $\alpha(He/N_2)$  полифенилтриазола (3).

также сравнить влияние "сочленения", т.е. группы, соединяющей фениленовые ядра. Замена  $-C(CH_3)_2-$  на более объемистую группу  $-C(CF_3)_2-$  делает цепи более жесткими (рост  $T_c$ ), затрудняет их упаковку (увеличение межцепного расстояния), понижает плотность, хотя и не влияет на мелкомасштабную подвижность  $T_g$ . Все это приводит к очень существенному повышению проницаемости за счет увеличения значений  $D$  и  $S$ .

Эти примеры, которые могут быть дополнены и расширены, показывают, что уже сегодня могут быть сформулированы некоторые общие правила относительно связи структуры и транспортных свойств полимеров. В частности, применительно к жесткоцепочным полимерам, установлено [4], что изменения структуры, которые одновременно затрудняют упаковку цепей и торсионную подвижность в гибких сочленениях, вызывают или одновременный рост значений  $P$  и  $\alpha$ , или значительное увеличение  $P$  почти без изменения  $\alpha$ . Изменения структуры, которые понижают концентрацию гибких сочленений, приводят к росту  $\alpha$ , не за счет уменьшения  $P$ .

Одноковое поведение таких групп, как CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, Br, Cl, в разных рядах полимеров позволяет предположить, что метод групповых вкладов, который широко используют при расчете термодинамических и даже кинетических параметров низко- и высокомолекулярных веществ [21, 22], может быть использован для предсказания коэффициентов проницаемости и других транспорт-

ных параметров. Такая возможность была рассмотрена в работе [23]. Для поиска групповых вкладов в значения  $P_i$  и  $D_i$ , соответствующих различным атомам и группам, входящим в состав мономерных звеньев (например, C(sp<sup>3</sup>), C(sp<sup>2</sup>), O=, -O- и т.п.), могут быть использованы многочисленные данные, имеющиеся в литературе для различных газов и полимеров, в состав которых входят одни и те же структурные элементы. На рис. 3 показана корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями коэффициентов проницаемости. Среднее различие между двумя рядами данных соответствует коэффициенту 2 - 3, тогда как общий диапазон изменения значений  $P$  и  $D$  составляет 4 - 6 десятичных порядков (в зависимости от газа).

Представленные на рис. 3 экспериментальные данные были прежде использованы при подсчете групповых вкладов, использованных в дальнейшем для предсказания значений  $P$ . Более строгая проверка предсказательной силы расчета требует сравнения расчетных и экспериментальных значений  $P$  и  $D$  для полимеров, характеристики которых не были учтены при определении групповых вкладов. Это сделано в табл. 6 для полиэтилметакрилата, изученного в работе [24]. Видно, что различия экспериментальных и предсказываемых значений  $P$  и  $D$  не слишком отличаются от показанных на рис. 3.

Такой подход может оказаться очень полезным при поиске новых полимерных материалов для мембран, так как он позволяет предсказывать значения коэффициентов проницаемости полимеров, до сих пор не изученных или даже не синтезированных. Включение новых, появляющихся в литературе данных для различных полимеров в расширяющуюся базу данных должно сделать в дальнейшем предсказания более достоверными.

До сих пор речь шла только о двух важнейших свойствах полимерного материала мембран – проницаемости и селективности. Однако для успешной реализации процесса мембранныго разделения существенны также механические характеристики, стабильность полимера при хранении и при контакте с разделяемой средой, рабочий диапазон температур. Последний фактор особенно важен, поскольку существует много

Таблица 7. Параметры массопереноса  $P(Ba)$ ,  $D(cm^2/c)$ ,  $S(\mu\text{-}cm}^3 \text{ см}^{-3} \text{ см рт. ст}^{-1})$  для ПТМСП и других полимеров

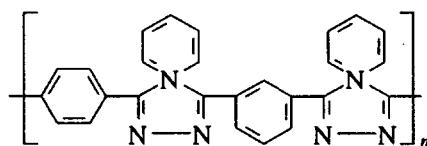
Полимер	$P$	$D \times 10^7$	$S \times 10^3$	$P$	$D \times 10^7$	$S \times 10^3$
	$O_2$			$N_2$		
ПТМСП	2600	360	7	1500	255	6
ПДМС	600	160	4	280	150	1.9
ПВТМС	44	7.6	5.8	11	3.8	3.0
ПС	2.9	1.7	1.7	0.53	0.50	1.0

Таблица 8. Значения  $P$  ( $\text{n}\cdot\text{см}^3 \text{см см}^{-2} \text{с}^{-1}$  см рт. ст $^{-1}$ ),  $D$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) и  $S$  ( $\text{n}\cdot\text{см}^3 \text{см см}^{-3}$  см см рт. ст $^{-1}$ ) для замещенных полиацетиленов  $[-\text{CR}=\text{CR}'-]_n$  [37]

R	R'	$P \times 10^9$	$D \times 10^7$	$S \times 10^3$	$P \times 10^9$	$D \times 10^7$	$S \times 10^3$
		$\text{H}_2$			$\text{CH}_4$		
Me	$\text{SiMe}_3$	520	1800	2.9	430	160	27
Me	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SiMe}_2$	5.3	100	0.53	1.3	3.2	4.1
Me	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	7.6	110	0.69	4.0	17	2.4
H	<i>m</i> - <i>p</i> - <i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	30	340	0.88	8.5	14	6.1

технических задач, где процесс разделения желательно осуществлять при повышенных температурах. Многие полимеры, содержащие ароматические ядра в основной цепи (например, полииимида), являются термостабильными, а высокие факторы разделения при комнатной температуре создают некоторый резерв: несмотря на понижение селективности с температурой, полимер и при повышенных температурах сохранит приемлемый уровень факторов разделения.

Одним из интересных полимеров, позволяющих осуществлять газоразделение вплоть до температур, существенно превышающих  $100^\circ\text{C}$ , является полифенилтриазол



На рис. 4 представлены температурные зависимости коэффициентов проницаемости  $P(\text{He})$  и  $P(\text{N}_2)$  и факторов разделения  $\alpha(\text{He} / \text{N}_2)$ . Видно, что, несмотря на значительное понижение  $\alpha$ , се-

лективность полимера сохраняется на высоком уровне вплоть до  $150 - 200^\circ\text{C}$ . В то же время коэффициенты проницаемости  $P(\text{He})$  растут с температурой и достигают в этом диапазоне достаточно высоких значений [25].

### ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В течение многих лет господствовало представление, что высокопроницаемыми (и низкоселективными) полимерами являются каучуки, тогда как полимерные стекла, наоборот, обнаруживают низкую проницаемость. Действительно, наибольшие коэффициенты проницаемости были обнаружены для полидиметилсилоxана и других силоксанов [26], а также для ряда углеводородных каучуков [27]. Первый удар по этой точке зрения был нанесен в начале 70-х годов, когда были установлены транспортные свойства поливинилtrimетилсила (ПВТМС), коэффициенты проницаемости которого для легких газов ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) приближаются к соответствующим значениям в ПДМС (подробнее см. работы [28, 29]). Следующим важным событием в

Таблица 9. Влияние положения группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  на транспортные свойства в различных полимерах

Полимеры	$\text{R}_{\text{Si}}$	$P, \text{Ba}$		
		$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$
Полиацетилены	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	3000	1800	4300
	$[\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{R}_{\text{Si}}]_n$	75	21	45
Полиолефины	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	44	11	17
	$[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}_{\text{Si}}]_n$	48	13	18
Полинорборнены	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	30	7	17
	$[\text{---} \text{C}_5\text{H}_8 \text{---}]_n$	16	3.7	8.5

Таблица 10. Коэффициенты проницаемости  $P$ (Ba) и диффузии  $D$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) фторированных полимеров норборнена

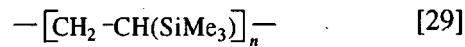
Газ						
	$P$	$D \times 10^7$	$P$	$D \times 10^7$	$P$	$D \times 10^7$
$\text{H}_2$	21	—	166	—	130	—
$\text{O}_2$	2.8	1.5	50	1.35	55	5.7
$\text{N}_2$	1.5	0.44	17	0.84	17	4.4
$\text{CO}_2$	15.4	1.6	200	0.84	200	4.0
$\text{CH}_4$	2.5	0.36	13	0.33	18	2.3
$\text{C}_2\text{H}_6$	1.4	0.16	6.6	0.056	14	0.42

химии высокопроницаемых полимеров явилось открытие в 80-х годах Масудой с сотр. политетрифторметилсилилпропина (ПТМСП) – стеклообразного полимера, обладающего рекордно высокими коэффициентами проницаемости. Некоторое представление о транспортных свойствах ПТМСП дает табл. 7, где значения  $P$ ,  $D$  и  $S$  сопоставлены для этого полимера, ПДМС, ПВТМС и ПС – полимера, который часто рассматривают как типичный стеклообразный полимер. Видно, что величины  $P$  для ПТМСП на 2 - 3 порядка выше, чем у других стеклообразных полимеров, причем это является следствием как высоких коэффициентов диффузии, так и высоких коэффициентов растворимости.

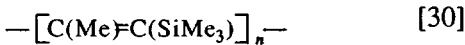
В дальнейшем транспортные, сорбционные и другие физико-химические свойства этого полимера были тщательно исследованы [31 - 36]. Результаты приведенных работ свидетельствуют о том, что основной причиной сверхвысокой проницаемости ПТМСП является повышенный свободный объем, который составляет около 20%, тогда как для большинства полимеров он составляет 2 - 3% и редко превышает 5 - 6%. Крайне интересно, что эти физические свойства ПТМСП можно связать с особенностями его структуры. В работе [37] были изучены транспортные свойства большого числа поликаетиленов  $-[\text{CR}=\text{CR}']_n$ , различающихся радикалами  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  (кремнийсодержащие, углеводородные, в том числе ароматические и алифатические, и т.д.). Некоторые данные представлены в табл. 8; они показывают, что ПТМСП по значениям  $P$ ,  $D$ ,  $S$  резко отличается также и от других поликаетиленов, в том числе и от кремнийсодержащих.

Кроме того, за последние годы накоплено много информации о полимерах, различающихся строением основной цепи, но содержащих в ка-

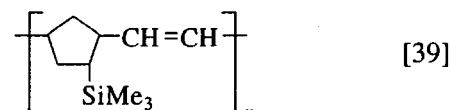
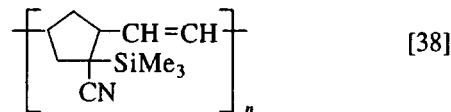
честве ее заместителя одну и ту же группу  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Их строение представлено ниже.



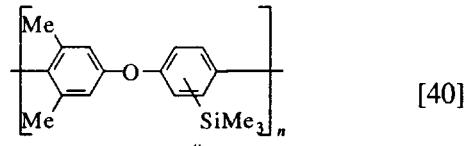
поливинилтриметилсилан



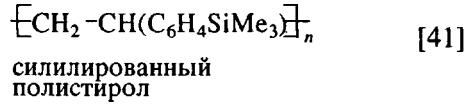
политриметилсилилпропин



полимеры норборнена



силицированный полифениленоксид



силицированный полистирол

] Во всех случаях введение триметилсилильного заместителя существенно увеличивает коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости. Также наблюдается уменьшение энергий активации диффузии, рост экзотермичности сорбции и лэнгмюровского параметра  $C'_H$ , характеризующего адсорбционную емкость в областях неравновесного свободного объема стеклообразного полимера. Совокупность этих данных и результаты исследования свойств поликаетиленов позволяют однозначно заключить,

что уникальные свойства ПТМСП являются следствием исключительной жесткости его полиновой цепи и того, что в нем объемистый триметилсилильный заместитель расположен непосредственно у макроцепи.

Несмотря на исключительно высокую газопроницаемость и очень хорошие механические и пленкообразующие свойства, ПТМСП как материал мембран имеет один существенный недостаток: для него характерна очень низкая селективность. Так, факторы разделения для него равны:  $\alpha(O_2 / N_2) = 1.7 - 2$ ,  $\alpha(H_2 / N_2) = 3.5 - 4$  [30, 33]. И, хотя имеются некоторые интересные исключения, например,  $\alpha(n\text{-}C_4H_{10} / iso\text{-}C_4H_{10}) = 11$  [33], представляется, что этот полимер может найти широкое применение либо как компонент композиционных мембран, либо после его химической модификации.

Транспортные свойства полимеров зависят не только от объема заместителя основной цепи, но и от его симметрии и наличия в нем спейсерных групп. Как можно заключить, анализируя данные табл. 9, введение в группу  $SiMe_3$  второго кремнийсодержащего радикала либо резко понижает проницаемость, либо оставляет ее на том же уровне. Можно предположить, что при этом локальный свободный объем, существующий вблизи симметричных групп  $SiMe_3$ , частично заполняется, что приводит к более плотной упаковке и пониженным транспортным параметрам.

Одним из изученных в последние годы рядов сравнительно высокопроницаемых полимеров являются полимеры норборнена. Введение вместо атомов H заместителей силильного типа вызывает, как уже отмечалось, рост проницаемости, но также увеличение селективности [39]. Попытка увеличить селективность дополнительным введением групп CN [38] не увенчалась успехом. Сравнительно высокий свободный объем кремнийзамещенных полимеров норборнена, по-видимому, отчасти обусловлен неплотностью упаковки самой макроцепи незамещенного полинорборнена, содержащей в сравнимых количествах двойные связи в *цис*- и *транс*-конфигурациях. С этим предположением согласуется тот факт, что введение небольших углеводородных радикалов в макроцепь полинорборнена уменьшает коэффициенты проницаемости, тогда как для полиимидов или поликарбонатов наблюдается обратная закономерность (табл. 1 и 4).

Другой интересный результат, обнаруженный для полимеров норборнена, состоит в том, что удается достичь высокого уровня проницаемости введением не только Si-содержащих, но и F-содержащих групп [42] (табл. 10). Природа роста проницаемости для этих полимеров не до конца ясна и требует дальнейших исследований. Хочется, однако, обратить внимание на то, что появление перфторалкильных групп в структуре полимера вызывает, как было отмечено ранее,

Таблица 11. Проницаемость сульфирированного поли-сульфона [43]

Степень сульфирования*, м-экв/г	$P$ , Ва			$\alpha$	
	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	He / N <sub>2</sub>
0	29	2.7	0.51	5.4	57
1.1	21	1.0	0.15	6.4	136
1.2	16	0.7	0.10	7.0	160
1.6	10	0.26	0.034	7.8	300

\*Полимер в H<sup>+</sup>-форме

Таблица 12. Проницаемость и селективность поли(4-метилпентен-1-4-винилпиридин)а [47]

Степень прививки, %	$P_{O_2}$ , Ва	$\alpha(O_2 / N_2)$
0	34	3.5
3.8	31	4.1
21	27	6.5
48	25	7.1
80	18	10.1

Таблица 13. Проницаемость и селективность смесей ПМП/ПДМС [48] (ПМП марки ТРХ (MX-001), ПДМС- $M_w = 75000$ ,  $T_{\text{смеш}} = 65^\circ\text{C}$ )

ПДМС, %	$P_{O_2}$ , Ва	$\alpha(O_2 / N_2)$
0	29.1	4.4
10	157	6.9
20	207	5.5
30	237	3.6
40	407	2.9
100	600	2.0

рост транспортных параметров для многих рядов полимеров.

Таким образом, и в случае высокопроницаемых полимеров удается сформулировать общие закономерности для связи структуры и транспортных свойств. Значения  $P$ ,  $D$  и  $S$  в стеклообразных полимерах, как правило, растут благодаря введению объемистого симметричного заместителя макроцепи. Этот эффект тем сильнее, чем более жесткая макроцепь, чем ближе кремнийсодержащая группа к макроцепи и чем меньше гибкость спейсера.

### СОПОЛИМЕРЫ, ПОЛИМЕРАНАЛОГИ, ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

Поиск новых материалов, отличающихся повышенными проницаемостью и селектив-

ностью, разумеется, не ограничивается синтезом и испытаниями гомополимеров. В последние годы ряд интересных результатов был получен при осуществлении полимераналогичных превращений, сополимеризации, приготовлении различного типа полимерных композиций и смесей. Ввиду большой сложности структуры и морфологии, а также большого разнообразия подобных систем результаты, рассмотренные в данном разделе, будут носить более фрагментарный и иллюстративный характер.

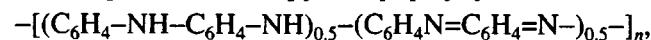
Метод полимераналогичных превращений (например, бромирования, силирирования и т.д.) часто привлекают для придания полимеру (и мемbrane) комплекса желательных свойств. Так, в работе [43] было показано, что сульфирование полисульфона формулы  $-\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\right]_n-$  приводит к существенному росту селективности, хотя и при некоторой потере проницаемости (табл. 11).

Химическую модификацию ПТМСП рассматривают как один из перспективных путей увеличения его селективности, а также как способ, позволяющий приостановить характерное для этого полимера понижение во времени транспортных характеристик [44]. Значительное увеличение селективности ПТМСП было отмечено [45, 46] в результате его бромирования, причем и в виде уже готовой мембраны.

Один из высокопроницаемых полимеров, в течение многих лет привлекающих к себе внимание, – частично кристаллический поли-4-метилпентет-1. Главный его недостаток как материала для мембран – сравнительно низкая селективность. Предлагается повышать ее путем сополимеризации с 4-винилпиридином [47] (табл. 12). Проницаемость мембран на основе этого полимера может быть увеличена при его смешении с силоксаном [48]. При этом, как следует из табл. 13, существует область составов, когда возрастают одновременно и проницаемость и селективность. Это крайне интересная закономерность, и поэтому она нуждается в проверке и подтверждении. Отметим, что имеются и другие примеры, когда гетерофазные системы (например, блоксополимеры) с малым содержанием одного из компонентов обнаруживают селективность, большую, чем каждый из гомополимеров [49].

Ряд интересных данных, свидетельствующих о высоких транспортных характеристиках сополимеров и полимерных смесей, можно найти в работах [50 - 52].

В заключение остановимся на обнаруженных недавно весьма необычных транспортных свойствах полианилина [53]. Этот полисопряженный полимер, имеющий брутто-формулу



существенно меняет свойства (как электропроводность, так и газопроницаемость) в результате допирования электронодонорными галоидводородами. Путем проведения нескольких циклов допирования и удаления донанта удается получить систему, характеризующуюся рекордными значениями селективностей:  $\alpha(\text{H}_2 / \text{N}_2) = 3590$ ,  $\alpha(\text{He} / \text{N}_2) = 4075$ ,  $\alpha(\text{CO}_2 / \text{CH}_4) = 336$ ,  $\alpha(\text{O}_2 / \text{N}_2) = 30$ . При этом уровень газопроницаемости хотя и невысок, но приемлем:  $P(\text{H}_2) = 10$  Ба. Природа такой высокой селективности пока неясна, однако полученные к настоящему моменту данные оправдывают интерес к полисопряженным системам, как к потенциальному материалу газоразделительных мембран.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение результатов работ последних 5 - 7 лет свидетельствует о резко возросшем интересе к направленному поиску улучшенных материалов для газоразделительных мембран. Наметилось не только отчетливое возрастание числа публикаций по этому направлению, но и ряд качественных изменений: введение в рассмотрение целых классов полимеров, систематическое варьирование структуры (и транспортных свойств) как внутри одного класса, так и для различных рядов полимеров. Обстоятельством, стимулирующим подобные работы, на наш взгляд, является то, что при этом естественно решаются две группы задач: практические, связанные с созданием полимеров, обладающих улучшенными транспортными свойствами, и теоретические, состоящие в установлении взаимосвязи строения полимерного вещества и свойств переноса. В ходе решения последней удалось установить ряд новых закономерностей, что открывает возможности и для предсказания значений  $P_i$ ,  $D_i$ ,  $\alpha_{ij}$ .

Что касается практических задач, то в последние годы для многих систем получены прежде не достижимые транспортные параметры, например факторы разделения  $\alpha(\text{O}_2 / \text{N}_2) = 10 - 20$ ,  $\alpha(\text{H}_2 / \text{CH}_4) = 10^2 - 10^3$ , коэффициенты проницаемости  $P_i = 10^2 - 10^3$  Ба, диапазон рабочих температур расширен вплоть до области 150 - 200°C. Все это создает хорошие предпосылки для появления в ближайшие годы ряда новых газоразделительных мембран.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Дургарьян С.Г., Ямпольский Ю.П. // Хим. пром-сть. 1988. № 4. С. 195.
2. Капанин В.В., Чалых А.Е., Рейтлингер С.А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 1. С. 147.
3. Baker R.W., Blume I. // Chemtech. 1986. № 4. Р. 232.

4. Koros W.J., Hellums M.W. // Fluid Phase Equilibria. 1989. V. 53. № 1. P. 339.
5. Дургарьян С.Г., Ямпольский Ю.П. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 5. С. 579.
6. Avrillon R., Deschamps A., Driancourt A., Mileo J.C., Robert E. // Rev. Inst. Franc. Petr. 1990. V. 45. N. 4. P. 507.
7. Yampol'skii Yu. P. // Synthetic Polymeric Membranes / Ed. DeGruyter W. New York, 1987. P. 327.
8. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1991. V. 29. N. 6. P. 731.
9. Hellums M.W., Koros W.J., Husk G.R., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 46. N. 1. P. 93.
10. Aitken C.L., Paul D.R., Koros W.J. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, 1990. P. 821.
11. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // Polymer. 1991. V. 32. N. 5. P. 840.
12. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // Polymer. 1991. V. 32. N. 12. P. 2618.
13. O'Brien K.C., Koros W.J., Husk G.R. // J. Membr. Sci. 1988. V. 35. N. 2. P. 217.
14. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. N. 4. P. 1767.
15. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. Membr. Sci. 1988. V. 37. N. 1. P. 45.
16. Kobyashi Y., Kasai T. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, 1990. P. 1407.
17. Langsam M., Burgoyne W.F. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, 1990. P. 809.
18. Stern S.A. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, 1990. P. 783.
19. Smit E., Teunis H.A., Meertens R.M., Kamps K., Venhoven B., Mulder M., Smolders C.A. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, 1990. P. 786.
20. Moe M.B., Koros W.J., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1988. V. 26. N. 9. P. 1931.
21. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
22. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
23. Ямпольский Ю.П., Шишацкий С.М. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 653.
24. Chiou J.S., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 45. N. 1/2. P. 167.
25. Gebben B., Mulder M.H.V., Smolders C.A. // J. Membr. Sci. 1989. V. 46. N. 1. P. 29.
26. Robb W.L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1968. V. 146. P. 119.
27. Van Amerongen G.J. // Rubber Chem. Technol. 1964. V. 37. N. 5. P. 1065.
28. Платэ Н.А., Антипов Е.М., Тепляков В.В., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1123.
29. Platé N.A., Durgaryan S.G., Khotimskii V.S., Teplyakov V.V., Yampol'skii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1990. V. 52. N. 3. P. 289.
30. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higachimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. N. 4. P. 1605.
31. Ichiraku Y., Stern S.A., Nakagawa T. // J. Membr. Sci. 1987. V. 34. N. 1. P. 5.
32. Бокарев А.К., Волков В.В., Калюжный Н.Э., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 117.
33. Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. N. 1. P. 13.
34. Witchey-Lakshmanan L.C., Hopfenberg H.B., Chern R.T. // J. Membr. Sci. 1990. V. 48. N. 2/3. P. 321.
35. Yampol'ckii Yu.P., Shantorovich V.P., Chernyakovskii F.P., Kornilov A.I., Platé N.A. // J. Appl. Polym. Sci. (in press).
36. Auvil S.R., Srinivasan R., Burban P.M. // Prepr. Int. Symp. "Membranes for Gas and Vapor Separation". Suzdal. 1989. NPO "Polymersintez", Vladimir. P. 19.
37. Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T. // Polymer. 1988. V. 29. N. 11. P. 2041.
38. Kawakami Y., Toda H., Higashino M., Yamashita Y. // Polym. J. 1988. V. 20. N. 4. P. 285.
39. Finkelshtein E. Sh., Makovetskii K.L., Yampol'skii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaliuzhnyi N.E., Pritula N.A., Plate N.A. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. N. 1. S. 1.
40. Perego G., Roggero A., Sisto R., Valentini C. // J. Membr. Sci. 1991. V. 55. N. 3. P. 325.
41. Kawakami Y., Sugisaka T., Yamashita Y. // Polym. J. 1988. V. 20. N. 8. P. 685.
42. Беспалова Н.Б., Бовина М.А., Зефиров Н.С., Калюжный Н.Э., Лермонтов С.А., Лузина Е.Л., Платэ Н.А., Попов А.И., Финкельштейн Е.Ш., Ямпольский Ю.П. // Заявка № 4876069/26 (от 19.10.90; решение о выдаче А.с. от 26.04.91).
43. Bikson B., Gotz G., Nelson J.K., Ozcayir Y., Perrin J., Kawakami J.H. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, 1990. P. 490.
44. Nakagawa T., Sekiguchi M., Nagai K., Higuchi A. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, 1990. P. 824.
45. Langsam M., Anand M., Karwacki E.J. // Gas Separation Purification. 1988. V. 2. P. 162.
46. Langsam M. Pat. 4 657 564 USA. 1987.
47. Lai J.Y., Wei S.L. // J. Appl. Polym. Sc. 1986. V. 32. N. 7. P. 5763.
48. Lai J.Y., Wu G.J., Shyu S. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. N. 2. P. 559.
49. Ямпольский Ю.П., Гладкова Н.К., Филиппова В.Г., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1917.
50. Hachisuka H., Kito H., Tsujita Y., Takizawa A., Kinoshita T. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. N. 5. P. 1333.
51. Chiou J.S., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. N. 4. P. 1503.
52. Cabasso I., Tsai H. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, 1990. P. 806.
53. Anderson M.R., Matters B.R., Reiss H., Kaner R.B. // Science. 1991. V. 252. N 5011. P. 1412.

# New Polymeric Materials for Gas-Separation Membranes

Yu. P. Yampol'skii

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
117912, Moscow, Leninskii Prospect, 29*

**Abstract** – The transport properties of some polymers, which constitute a new class of potential materials for gas separation processes, are considered. Relationships between the structure and transport properties (coefficients of permeability, diffusion, and solubility) are discussed for highly selective polymers (including polyimides and polycarbonates) and highly permeable polymers (primarily, polymers with silicon-containing fragments in the main chain). A brief analysis of transport properties of some copolymers and polymer blends is presented. Prospects for the development of a new generation of the gas separation membranes are discussed.