

УДК 541.64: 539.2

ИЗМЕНЕНИЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ВСЛЕДСТВИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

© 1993 г. С. В. Кононова, Ю. П. Кузнецов, Т. Е. Суханова, Г. П. Белоновская,
К. А. Ромашкова, Л. Д. Будовская

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 12.04.92 г.

Изучены морфология и газоразделительные свойства композиционных мембран с поверхностными слоями из полимеров, различающихся по температуре стеклования (поливинилтриметилсиликат, полипропилметакрилат, полиоктафторамилакрилат, поли(метилтрифторметилпропил)силоксан) на микропористых подложках из полiamидоимидов с аминной компонентой разного строения. Показана возможность регулирования фактора разделения для смеси O_2/N_2 выбором подложек с различными поверхностными свойствами. Для каждого покровного полимера на разнотипных подложках с близкой морфологией получена серия мембран с существенно различающимися величинами фактора разделения (2.6 - 6.3). Его максимальные значения характерны для мембран с покрытиями из фторсодержащих полимеров, причем для поли(метилтрифторметилпропил)силоксана — на подложке из фторированного полiamидоимида, а для полифторамилакрилата — на подложке, не содержащей фтора. Изучены температурные зависимости фактора разделения для некоторых типов мембран. Сделан вывод о возможном влиянии на газоразделительные свойства эффекта структурирования в пристенном слое покровного полимера на стадии формирования мембран.

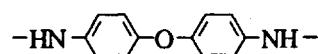
ВВЕДЕНИЕ

Полимерные газоразделительные композиционные мембранны (КМ) широко используют на практике, а закономерности их конструирования представляют значительный интерес [1, 2]. В мембранных этого типа путем формирования тонкого селективного слоя полимера на микропористой подложке с заданной морфологией, обеспечивающей минимальное сопротивление потоку газа, реализуется возможность получения высокой производительности и селективности при использовании полимерных материалов, не обладающих суммой таких свойств.

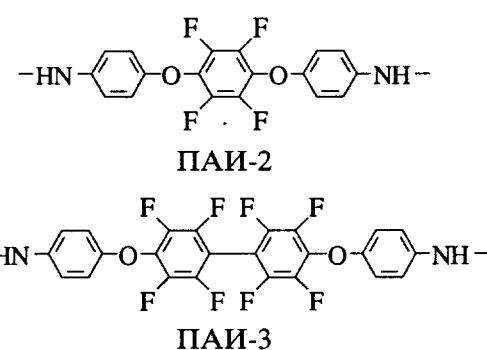
Весьма перспективны для использования в качестве селективных слоев КМ полимеры с низкой температурой стеклования, которые могут сохранять в составе КМ разделительные свойства, присущие пленкам из этих материалов [3], в ряде случаев существенно превосходить их и в определенных условиях способствовать реализации разделительных способностей полимера подложки [4]. При формировании КМ следует учитывать не только газоразделительные особенности полимера поверхностного слоя, а также морфологические и физико-механические характеристики материала подложки, но и возможность взаимодействия полимеров на границе раздела слоев, в том числе определенные энергетические

характеристики поверхности подложки, ответственные за специфическую адсорбцию молекул покровного полимера при формировании КМ. Наличие структурированных "пристенных" слоев, образование которых полимерами вблизи твердой, в том числе полимерной, поверхности описано в литературе [5], также может влиять на газоразделительные свойства КМ.

С этой точки зрения изучены морфология и транспортные свойства биполимерных КМ с поверхностными слоями из полимеров различной химической природы и физико-механических свойств: поливинилтриметилсиликата (ПВТМС, $T_c = 117^\circ\text{C}$; $M_w = 9.3 \times 10^5$), хорошо известного с точки зрения газоразделения [6], полипропилметакрилата (ППМА, $T_c = 38^\circ\text{C}$; $M_w = 8.6 \times 10^5$), полиоктафторамилакрилата (ПФАА, $T_c = -52^\circ\text{C}$; $M_w = 2.5 \times 10^6$), а также поли(метилтрифторметилпропил)силоксана (ПФПС, $T_c = -75^\circ\text{C}$; $M_w = 5.6 \times 10^5$). В качестве подложек использованы асимметричные пористые мембранны на основе полiamидоимидов (ПАИ), отличающихся структурой аминного фрагмента



ПАИ-1



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подложки получали методом мокрого формования в водной осадительной ванне в одинаковых условиях (растворитель, характеристическая вязкость полимера, концентрация формовочного раствора, температура и время постобработки). КМ получали поливом раствора покровного полимера в подходящем растворителе (хлороформе, этилацетате) на свободную поверхность подложки с последующим удалением избытка раствора через фиксированный промежуток времени. КМ высушивали до постоянной массы и в случае мембран с двукратным покрытием подвергали аналогичной процедуре нанесения покровного слоя.

КМ тестировали по проницаемости воздуха – смеси газов с близкими кинетическими ди-

аметрами ($d_{O_2} = 3.46 \text{ \AA}$; $d_{N_2} = 3.64 \text{ \AA}$ [7]). Измерения проводили на установке ПГД-01 хроматографическим способом при 30° и постоянном перепаде парциального давления воздуха на мемbrane 1 атм.

Морфологию мембран исследовали методом растровой электронной микроскопии на приборе MSM-5 фирмы "Акаши" (Япония). Перед исследованием на поверхности низкотемпературных хрупких сколов наносили слои золота толщиной 20 нм термическим вакуумным напылением на установке VEF фирмы "Акаши". Толщину поверхностных слоев оценивали усреднением величин, измеренных на различных участках мембраны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены микрофотографии свободной поверхности и низкотемпературных сколов подложек PAI-1 – PAI-3. Подложки всех типов имеют близкую морфологию, характеризующуюся пальцеобразной структурой с макропорами, пересекающими все поперечное сечение мембраны и сужающимися к верхней поверхности. Стенки макропор имеют сетчатую морфологию с порами размером 50 - 100 нм. При этом введение в PAI-структуре фторсодержащих фрагментов приводит к изменению геометрии и

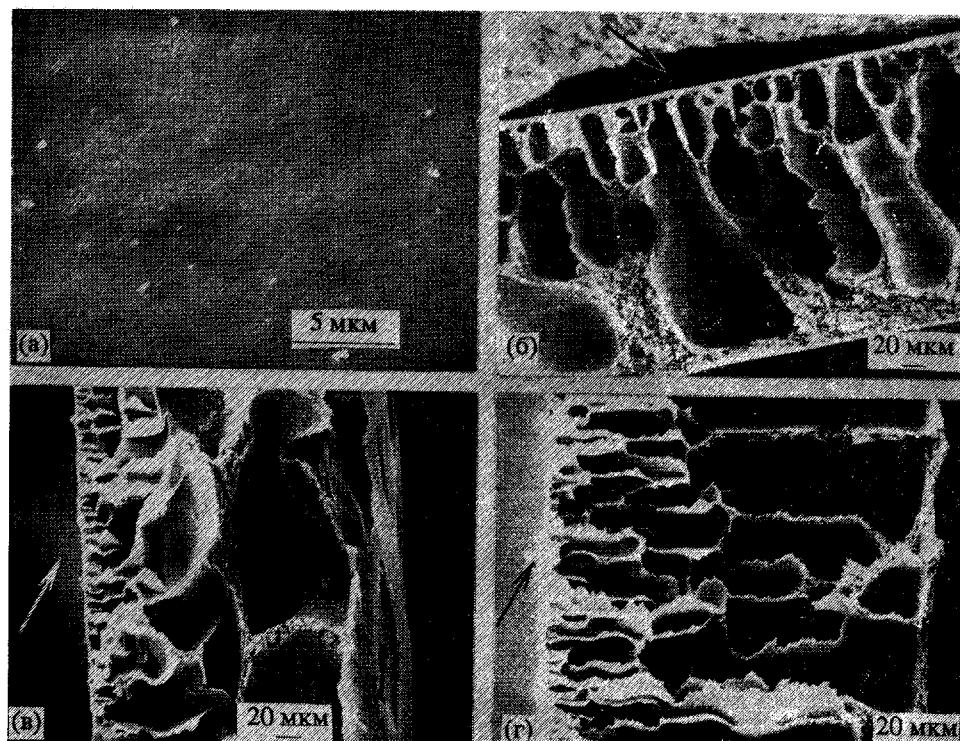


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности (а) и низкотемпературных сколов подложек PAI-1 (б), PAI-2 (в), PAI-3 (г); $\times 7000$ (а); 400 (б); 700 (в, г). Стрелкой указана свободная поверхность.

Таблица 1. Транспортные свойства КМ на основе ПАИ-ароматических подложек при 30°C

Образец, №	Полимер покрытия	Проницаемость $p \times 10^6$, $\text{см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ рт. ст.					
		ПАИ-1		ПАИ-2		ПАИ-3	
		O_2	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2
1	ПВТМС*	0.48	0.12	—	—	6.63	1.74
2	ППМА*	0.42	0.09	—	—	2.24	0.58
3	ПФАА*	0.38	0.08	8.14	4.82	2.01	0.44
4	ПФПС*	0.59	0.21	—	—	5.20	1.30
5	ПФПС**	0.42	0.17	17.30	6.88	3.21	0.69

* Для мембран с однократным и ** двукратным покрытиями.

размера макропор (в случае ПАИ-3 появляется значительно большее количество мелких пор, которые располагаются перпендикулярно поверхности), утоньшению стенок макропор и скин-слоя на поверхности, что соответствует транспортным свойствам подложек (проницаемость ПАИ-1 – ПАИ-3 по N_2 , например, составляет 4.1×10^{-3} ; 95.2×10^{-3} ; 13.6×10^{-3} $\text{см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (см рт. ст.) $^{-1}$ соответственно). Следует также отметить, что все

подложки имели гладкую, без дефектов, ровную поверхность с размером пор $< 200 \text{ \AA}$ (рис. 1).

В табл. 1 приведены данные по проницаемости биполимерных КМ с одинаковой кратностью покрытия для ПВТМС, ППМА, ПФАА, ПФПС на ПАИ-1 – ПАИ-3. Данные таблицы показывают, что для всех типов покрытий наблюдается рост проницаемости в ряду ПАИ-1, ПАИ-3, ПАИ-2, причем все мембранны с одним типом пок-

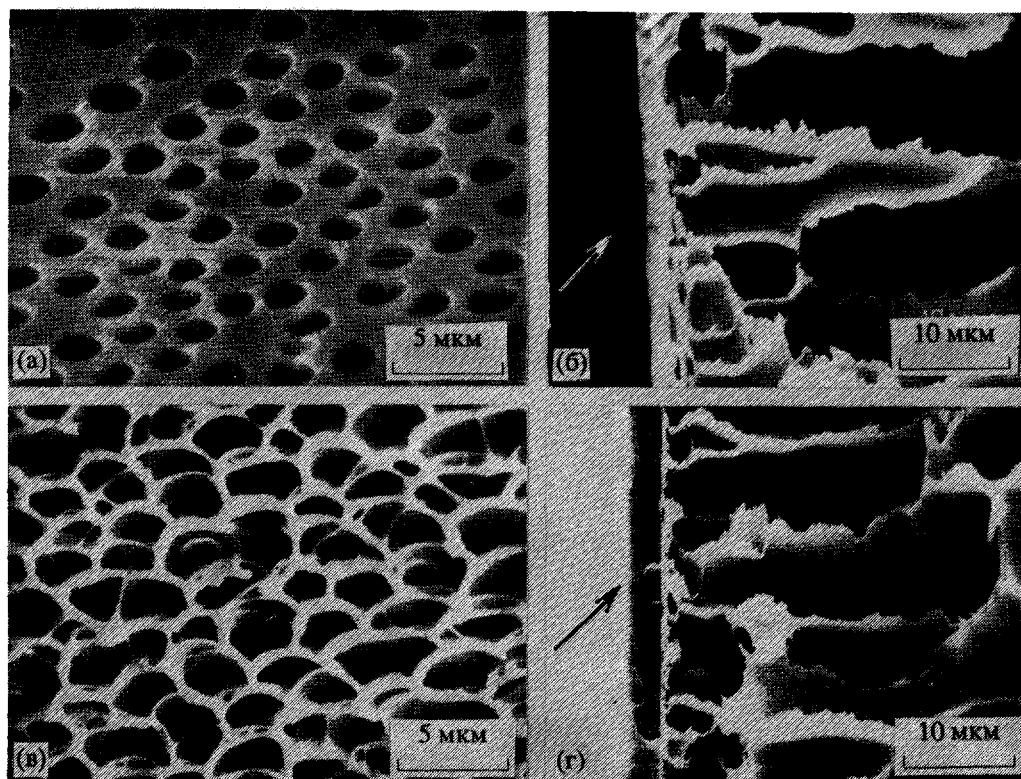


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхностей (а, в) и низкотемпературных сколов (б, г) мембран ПВТМС – ПАИ-3 (а, б) и ППМА – ПАИ-3 (в, г); $\times 7000$ (а, в); 3000 (б, г). Стрелкой указана верхняя поверхность.

Таблица 2. Сравнительные характеристики селективных свойств КМ и гомогенных пленок полимеров покрытий

Образец, №	Полимер покрытия	Толщина пленки l , мкм	α_{O_2/N_2}	Кратность покрытия	α_{O_2/N_2}		
					ПАИ-1	ПАИ-2	ПАИ-3
1	ПВТМС	47	4.0 [6]	1	3.9 - 4.0		3.5 - 3.7
				2			2.1
2	ППМА	50	3.6	1	4.6 - 5.7		3.8
				2			2.5
3	ПФПС	55	2.3	1	2.9	1.3	5.5
				2	2.6	2.5	4.6
4	ПФАА	55	2.7	1	3.5 - 5.2	1.6 - 1.7	4.6
				2	5.2 - 6.3	3.5 - 3.6	3.6
5	ПФАА*	-55	2.7	1	5.4		
				2	6.0		

* Для мембран, покрытия которых приготовлены с использованием растворов большей концентрации.

ровного полимера на разных подложках проявили неодинаковые разделительные свойства, о чем свидетельствуют значения селективностей, представленные в табл. 2. Из таблицы следует, что при нанесении на ПАИ-1 – ПАИ-3 все полимеры, кроме ПВТМС, существенно изменяют свои газоразделительные характеристики по сравнению с их пленками. При этом для ряда КМ величина фактора селективности α достигает 5.5 - 6.3.

ПВТМС сохраняет на ПАИ-1 значение $\alpha_{O_2/N_2} = 3.9$, свойственное пленке. ППМА и ПФАА резко повышают свою селективность по отношению к воздуху в составе ППМА – ПАИ-1 и ПФАА – ПАИ-1. В случае КМ из ПФПС на ПАИ-1 наблюдается небольшое увеличение разделительных свойств по сравнению с таковыми для самого ПФПС.

При переходе от ПАИ-1 к ПАИ-3 селективность КМ из ПВТМС и ППМА немного уменьшается. По-видимому, это связано со специфичной макроструктурой поверхностных слоев мембран. Микрофотографии (рис. 2) показывают, что ПВТМС и ППМА образуют на поверхностях подложек тонкие слои (2.6 и 4.8 мкм соответственно) ячеистой структуры, различающиеся формой и размером ячеек. "Поры", видимые на микрофотографиях (рис. 2), образуются с наружной стороны покровного слоя и не являются сквозными, что подтверждается данными по селективности и проницаемости этих мембран (табл. 1 и 2).

Естественно, что в процессе формирования биполимерной КМ равномерность распределения наносимого полимера относительно скин-слоя подложки зависит от степени растекания используемого раствора по ее свободной поверхности. Приготовленные по одной и той же

методике из ПАИ-1 – ПАИ-3 подложки существенно различаются энергетическими характеристиками свободной поверхности. Так, величины углов смачивания θ подложек ПАИ водой составляют при 22° и влажности воздуха 23% (воздушное термостатирование): 54, 43 и 60°, а рабочим раствором ПФАА, 18, 6 и 24° соответственно.

Из представленных данных видно, что ПАИ-2 обладает особыми свойствами в исследуемом ряду подложек. Имея, по данным электронной микроскопии, более плотную упаковку скин-слоя, ПАИ-2 благодаря макропористой структуре основного сечения подложки (рис. 1) и лучшей смачиваемости свободной поверхности растворами наносимых полимеров позволяет получать наиболее проницаемые КМ. Однако все мембранны, приготовленные однократным нанесением на ПАИ-2 фторсодержащих полимеров (например, табл. 2 образцы 3 и 4), имеют низкие коэффициенты селективности по отношению к смеси O_2 и N_2 . При двукратном покрытии разделительная способность таких КМ увеличивается. Так, при двукратном нанесении ПФАА на ПАИ-2 свойства мембранны приближаются к свойствам ПФАА ПАИ-3 ($\alpha = 3.6$). Вероятно, каждый тип изученных нами мембран имеет критическую толщину поверхностного слоя, начиная с которой КМ обладает удовлетворительными (не хуже свойств покровного полимера) газоразделительными характеристиками. Для ПФАА эта величина на ПАИ-2 существенно больше таковой на ПАИ-3.

В случаях ПФАА, ПФПС – ПАИ-1, ПАИ-3 получены образцы мембран с высокими разделительными свойствами (табл. 2). Величины α , превосходящие α пленок покровных полимеров, уже наблюдали ранее при исследовании КМ с

покровными слоями из полимеров с низкими T_c [4, 8]. Эти свойства трактовались в рамках модели сопротивления как проявление высоких разделительных способностей полимерного материала подложки в результате залечивания свободной поверхности последней. В каждом случае представлялось возможным выявить оптимальную толщину покровного слоя, соответствующую максимальному значению α . В работе [8], где наиболее полно рассматривается влияние свойств материалов слоев на разделительную способность соответствующего композита, показано: величина α_{\max} может быть настолько велика, что соответствует рассчитанному значению лишь с учетом некоторой поправки.

Полученные в настоящей работе результаты также трудно было бы объяснить только с позиций модели сопротивления. Из табл. 2 видно, что величины α КМ с покровными слоями из ПФАА и ПФПС на ПАИ-подложках существенно различаются. Различия в этих величинах, а также изменение последних с толщиной лежат в рамках представлений данной модели лишь в случае ПАИ-3. При близкой толщине покровных слоев селективности этих типов мембран изменяются симбатно, причем разность значений соответствующих величин селективностей невелика. Так, при переходе от однократного покрытия к двукратному (с ростом толщины покровного слоя) газоразделительные свойства как ПФАА – ПАИ-3, так и ПФПС – ПАИ-3 ухудшаются ($\alpha_1(\text{ПФАА}) = 4.6$; $\alpha_2(\text{ПФАА}) = 3.6$; $\alpha_1(\text{ПФПС}) = 5.5$; $\alpha_2(\text{ПФПС}) = 4.6$). КМ с толщиной покровного слоя ПФАА $l_1 = 5$ мкм и ПФПС $l_2 = 4$ мкм имеют одинаковые величины коэффициента селективности $\alpha = 4.6$ (табл. 2). Этого и следовало ожидать, поскольку данные мембранны приготовлены нанесением близких по газоразделительным свойствам полимеров ($\alpha = 2.7$ для ПФАА и 2.3 для ПФПС) на одну и ту же подложку ПАИ-3.

Совершенно иная тенденция изменения величин α с толщиной покровного слоя характерна КМ, полученным аналогичным образом с использованием подложки ПАИ-1. При переходе от однократного покрытия к двукратному в случае ПФАА ($l_1 = 2$ мкм; $l_2 = 8$ мкм) величина α возрастает ($\alpha_1 = 5.2$; $\alpha'_2 = 6.1$), а в случае ПФПС ($l_1 = 1$ мкм; $l_2 = 2.5$ мкм) уменьшается ($\alpha_1 = 2.9$; $\alpha_2 = 2.6$). При этом близким значениям l ($l_1(\text{ПФАА}) = 2$ мкм; $l_2(\text{ПФПС}) = 2.5$ мкм) соответствуют совершенно различные значения α ($\alpha_1(\text{ПФАА}) = 5.2$; $\alpha_1(\text{ПФПС}) = 2.6$). Знание общих тенденций изменения величины α с толщиной покровного слоя для КМ этого типа [3, 9] позволяет утверждать, что для ПФАА – ПАИ-1 и ПФПС – ПАИ-1 максимальные значения α соответствуют совершенно различным значениям l , что не согласуется с используемой моделью сопротивления.

Сравнение свойств КМ с одним и тем же покровным полимером на разных подложках показывает, что переход от ПАИ-1 к фторсодержащей ПАИ-3 для КМ типа ПФАА – ПАИ-1, ПАИ-3 ведет к ухудшению газоразделительных свойств. Например, однократное нанесение ПФАА на ПАИ-1, ПАИ-3 из растворов двух, различающихся в 2.5 раза концентраций, позволило получить мембранны с близкими толщинами покровных слоев: $l_1(\text{ПФАА} - \text{ПАИ-1}) = 4.5$ мкм; $l_1(\text{ПФАА} - \text{ПАИ-3}) = 5$ мкм. Полученные таким образом КМ характеризуются различными значениями величины α : $\alpha_1((\text{ПФАА} - \text{ПАИ-1})) = 5.4$ и $\alpha_1((\text{ПФАА} - \text{ПАИ-3})) = 4.6$ и соответствующими проницаемостями $p \times 10^6$ (см³ см⁻² с⁻¹ см⁻¹ рт. ст.) по O₂: 0.42 и 2.01; по N₂: 0.09 и 0.44.

Для КМ типа ПФПС – ПАИ-1, ПАИ-3 переход к фторсодержащей ПАИ-3 позволяет, наоборот, улучшить газоразделительные свойства. Мембранны этого типа с близкой толщиной покровных слоев получены, например, при двукратном нанесении ПФПС на ПАИ-1 ($l_2(\text{ПФПС} - \text{ПАИ-1}) = 2.5$ мкм) и при однократном нанесении на ПАИ-3 ($l_1(\text{ПФПС} - \text{ПАИ-3}) = 2$ мкм). Данные образцы имели коэффициенты селективности 2.6 и 5.5 при проницаемостях по O₂: 0.42 и 5.20; по N₂: 0.17 и 1.30 для ПАИ-1 и ПАИ-3 соответственно.

Ухудшение газоразделительных свойств на фоне улучшения транспортных характеристик для КМ с равнотолщинным покровным слоем из ПФАА и, наоборот, повышение селективности с ростом проницаемости для КМ из ПФПС при переходе к фторсодержащей подложке позволяет предположить, что данные покровные полимеры под влиянием материала подложки способны проявлять в составе КМ различную структурную организацию. Представляется, что эти явления связаны со специфической ориентацией молекул покровных полимеров в пристенных слоях. В процессе формирования КМ молекулы гибкоцепных ПФАА и ПФПС, адсорбируясь из разбавленных растворов на свободную поверхность ПАИ-1, располагаются определенным образом относительно свободных узлов адсорбции этой поверхности. Смена природы активных узлов адсорбции при переходе к фторсодержащей подложке приводит к изменению механизма адсорбции и, как следствие, к возникновению совершенно иных структур в пристенном слое КМ. Возможность возникновения относительно упорядоченных полимерных структур в процессе адсорбции полимерных молекул из разбавленных растворов на твердую поверхность другого полимера была показана ранее [9, 10].

Наличие фторсодержащих узлов адсорбции на поверхности подложки вынуждает, согласно этой схеме, гибкие полимерные цепи ПФПС, фторированные группы которого находятся в боковых фрагментах молекулы, разворачиваться с образованием более упорядоченной структуры, чем

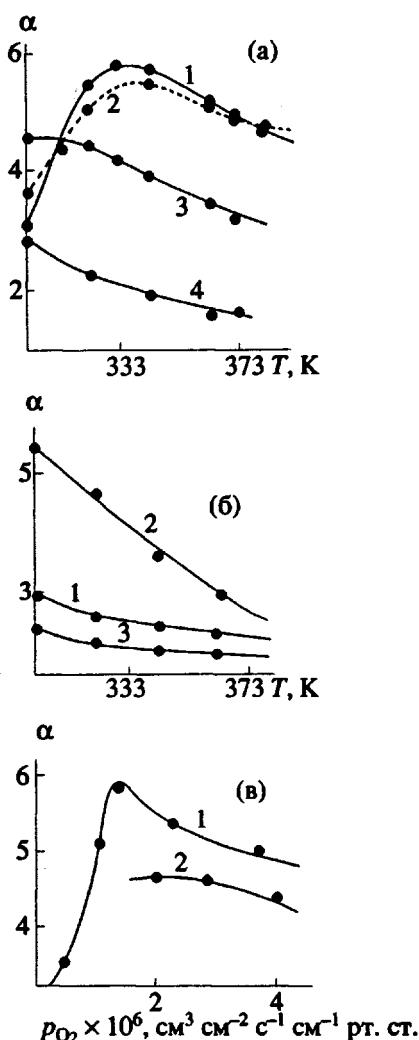


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента селективности α (а, б), а также зависимость α от проницаемости p_{O_2} (в). а: ПФАА – ПАИ-1 на первом (1) и втором (2) циклах прогревание – охлаждение; 3 – ПФАА–ПАИ-3 при однократном покрытии из растворов одинаковых концентраций; 4 – пленки ПФАА; б: ПФПС – ПАИ-1 (1) и ПФПС – ПАИ-3 (2) при однократном покрытии из растворов одинаковых концентраций, 3 – пленки ПФПС; в: ПФАА – ПАИ-1 (1), ПФАА – ПАИ-3 (2).

свойственная полимеру в массе. С этим может быть связано существенное возрастание селективности на фоне значительного увеличения проницаемости при переходе от композиционной мембранны ПФПС – ПАИ-1 к ПФПС – ПАИ-3. Для ПФАА, наоборот, свободная поверхность ПАИ-1 способствует реализации более упорядоченной структуры, а фторсодержащие узлы адсорбции поверхности ПАИ-3 разворачивают цепи полимера так, что порядок структуры нарушается. Известно, что ПФАА имеет ориентационно-упорядоченные боковые цепи. В рабо-

те [11] подтверждена мезоморфная структура указанного полимера, характеризующаяся наличием слоев, образованных антипараллельно упакованными фторсодержащими боковыми фрагментами. По-видимому, рост селективности КМ при переходе к бислойному покрытию ПФАА на ПАИ-1 соответствует реализации этой структуры, что подтверждается данными электронной микроскопии о неаддитивном изменении толщины покровного слоя (5 и 25 мкм для образцов 5 в табл. 2). В случае ПАИ-3 часть фторсодержащих боковых фрагментов молекул первого слоя ПФАА заблокирована фторсодержащими узлами адсорбции подложки. Формируемая при этом бислойная конструкция менее упорядочена, а соответствующее изменение толщины покровного слоя близко к аддитивному.

Если верно предположение об адсорбционном характере структурирования покровных слоев, то упорядоченная бислойная структура не во всех случаях является максимально реализуемой для данного полимера, а лимитируется количеством активных узлов адсорбции на свободной поверхности подложки и подвижностью молекулярных цепей. На рис. 3 представлены температурные зависимости α для ПФАА, ПФПС – ПАИ-1, ПАИ-3, свидетельствующие о возможности повышения уровня структурной организации гребнеобразного ПФАА в отличие от ПФПС (рис. 3а, 3б) в пристенном слое в области температур вблизи 323 К. В случае ПАИ-1 зависимость $\alpha = f(T)$ для всех КМ с ПФАА-покрытием имеет ярко выраженный экстремальный характер, в случае ПАИ-3 экстремум менее выражен при однократном покрытии, а при двукратном – полностью сглажен. Экстремальный вид зависимости для ПФАА – ПАИ-1 сохранялся по крайней мере на двух циклах прогревание – охлаждение в интервале 303 – 393 К (рис. 3а). С ростом селективности в области экстремума улучшаются и транспортные свойства КМ (рис. 3в), что характерно для процессов, связанных со структурными изменениями в полимерах [12], и отмечалось ранее лишь для ЖК-композиций [13].

ВЫВОДЫ

Анализ экспериментальных и литературных данных позволяет сделать вывод, что возможные процессы структурирования покровного слоя полимера в некоторых типах КМ могут внести существенные корректировки в предполагаемые с позиций модели сопротивления газоразделительные свойства КМ и требуют дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенова С.И., Модина З.В., Вдовин П.А., Ландышева В.А. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по

- мембранным методам газоразделения. 1987. Т. 2. С. 5.
2. *Kesting R.S. // Synthetic Polymeric Membranes. New York, Wiley, 1985. P. 277.*
 3. *Pinna I., Wijmans J.G., Blume I., Kurola T., Peinemann K.-V. // J. Membr. Sci. 1988. N. 37. P. 81.*
 4. *Haues R. A. Pat. 4717394 USA. 1988.*
 5. *Малинский Ю.М. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 8. С. 1511.*
 6. *Тепляков В.В. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1987. Т. 32. № 6. С. 693.*
 7. *Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. Membr. Sci. 1988. N. 37. P.45.*
 8. *Chen Y., Miyano T., Fouda A., Matsuura T. // J. Membr. Sci. 1990. N. 48. P. 203.*
 9. *Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.*
 10. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.*
 11. *Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Оскар Л.Н., Лукасов С.В., Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Наследов Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 561.*
 12. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. // Мембранные разделение газов. М.: Химия, 1991. С. 86.*
 13. *Kajiyama T., Washizu Sh., Kumano A., Terada I., Takayanagi M. // J. Appl. Polym. Sci., Symp. 1985. V. 41. P. 327.*

Gas Separation Properties of Composite Membranes: Effects of the Support on the Structure of a Selective Skin Layer

S. V. Kononova, Yu. P. Kuznetsov, T. E. Sukhanova,
G. P. Belonovskaya, K. A. Romashkova, and L. D. Budovskaya

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Morphology and gas separation properties of composite membranes comprising a selective skin, layer prepared from various polymers having different glass transition temperatures (polyvinyltrimethylsilane, poly(propyl methacrylate), poly(octafluoroamyl acrylate), poly(methyltrifluoropropyl)siloxane), and a microporous support, prepared from polyamidoimides having different structure of the amine fragment, were examined. It was shown that for the O₂/N₂ mixture the separation factor could be varied by choosing supports having various surface properties. For each skin polymer, the membranes prepared using various supports displaying similar morphology showed significantly different separation factors (from 2.6 to 6.3). The factor was maximal for membranes having a fluoro-containing polymer skin layer: for poly(methyltrifluoropropyl)si-
loxane skin the separation factor was maximal when fluorinated polyamidoimide support was used, whereas in the case of poly(fluoroamyl acrylate) skin, the non-fluorinated support gave the best results. For some kinds of the membranes, temperature dependences of the separation factor were examined. The reported results suggest that the gas separation properties of the membranes are affected by the structuration of the skin polymer at the interface with the support during the membrane casting.