

УДК 541.64:539.2

ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СТРУКТУРА СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИ-*n*-КСИЛИЕНА

© 1993 г. В. А. Сочилин, А. В. Пебалк, В. И. Семенов, М. А. Севостьянов, И. Е. Кардаш

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

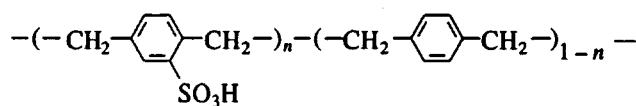
Поступила в редакцию 18.01.93 г.

Исследованы газоразделительные свойства (на примере смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2$) и структура пленок сульфированного поли-*n*-ксилена, а также диффузионно-транспортные свойства композитной мембранны поливинилtrimетилсилан-сульфирированный поли-*n*-ксилен в зависимости от степени сульфирования. При малых степенях сульфирования ($X_s < 0.2$) свободные пленки поли-*n*-ксилена характеризуются симметричной пористой структурой с градиентом размера пор по толщине от поверхности пленки к ее середине, а пленки на подложке – асимметричной пористой структурой с гомогенным слоем, прилегающим к подложке. При больших степенях сульфирования ($X_s > 0.6$) пленки поли-*n*-ксилена имеют однородную, непористую структуру. Структурные особенности определяют сложный характер зависимости проницаемости по CO_2 и N_2 композитной мембранны от степени сульфирования и влажности газов. Приведены расчетные и экспериментальные данные по фактору разделения композитной мембранны с активным слоем сульфирированного поли-*n*-ксилена ($X_s = 0.7$) толщиной 0.3 - 9.0 мкм.

В настоящее время в процессах мембранного газоразделения применяют синтетические мембранны на основе полимеров различных классов [1]. Повышение их эффективности возможно как путем химической или физической модификации уже существующих мембранны, так и применением новых полимерных материалов. Одним из перспективных материалов для мембранного газоразделения, по нашему мнению [2], является поли-*n*-ксилен (ППК), получаемый газофазной пиролитической полимеризацией циклического ди-*n*-ксилена (ЦДПК). Этот полимер в настоящее время в основном применяют в качестве влагозащитного покрытия для изделий радиоэлектроники [3, 4]. ППК обладает весьма низкой газопроницаемостью, сравнимой с проницаемостью ПЭТФ, однако введение различных заместителей в ароматические кольца позволяет изменять его газоразделительные свойства в достаточно широком диапазоне [5]. Вместе с тем модификация пленок ППК возможна не только введением заместителей в исходный мономер ЦДПК, но и проведением реакций замещения в пленках полимера [2]. Кроме того, особенности формирования ППК-пленок на подложках [6] методом газофазной пиролитической полимеризации позволяют создавать ультратонкие (<0.1 мкм) бездефектные слои ППК и его замещенных, что открывает возможность использования их для создания новых композитных мембранны, а также для “заливания” дефектов в существующих мембранных материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследованы структура и газоразделительные свойства по паре газов CO_2/N_2 сульфирированного ППК



($n = 0.05 - 0.7$) и композитной мембранны, состоящей из подложки – асимметричной мембранны на основе поливинилtrimетилсилана (ПВТМС) толщиной 150 мкм и активного слоя на основе ППК, который модифицировали реакцией сульфирования. В качестве мономера при нанесении ППК-слоя на ПВТМС использовали ЦДПК с $T_{\text{пп}} = 285 - 286^\circ\text{C}$. Лабораторная установка по нанесению ППК и режимы процесса описаны в работе [7]. Толщину слоя ППК, который наносили со стороны гомогенного слоя мембранны ПВТМС, контролировали в ходе процесса с помощью лазерного интерферометра [8]. Сульфирование ППК, нанесенного на ПВТМС, проводили по методике [9]. Газопроницаемость мембранны измеряли методом газовой хроматографии [10] при комнатной температуре. В процессе измерения мембранны обдували с одной стороны смесью исследуемых газов $\text{CO}_2 : \text{N}_2$ в соотношении 1 : 10, а с другой – газом-носителем (He). Для поддержания заданной влажности газовую смесь и газ-носитель барботировали через воду (относительная влажность 98%). Поверхность слоя ППК и его сколы исследовали на электронном микроскопе JEM-100CX в растровом режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и в табл. 1 представлены данные по проницаемости N_2 и CO_2 и селективности ($\alpha = Q_{CO_2}/Q_{N_2}$) композитной мембраны ПВТМС-сульфированный ППК (толщина слоя δ ППК 1.5 мкм) в зависимости от времени сульфирования. Известно, что перенос газов через гидрофильные полимеры, к которым относятся и слой сульфированного ППК композитной мембранны, существенно зависит от содержания в них сорбированной влаги [11, 12]. Например, для мембран, полученных сульфированием ПС, привитого к ПЭ, проницаемость по CO_2 растет симбатно ходу изотерм сорбции воды [12].

Можно было бы предположить, что в условиях одинаковой 98%-ной относительной влажности с увеличением степени сульфирования, приводящей к росту влагосодержания полимера, должен наблюдаться постепенный рост газопроницаемости сульфированного ППК или композитной мембранны на его основе. Однако, как видно, в нашем случае имеет место более сложная зависимость.

Проницаемость мембранны, состоящей из ПВТМС и несульфированного ППК, на ~3 порядка меньше, чем у немодифицированной подложки ПВТМС, а фактор разделения составляет 25.1. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с литературными данными по проницаемости и селективности ППК для данных газов [5]. Очевидно, что в этом случае перенос газов через композитную мембрану определяется в основном нанесенным слоем ППК.

Композитная мембрана с низкой степенью сульфирования слоя ППК проявляет неожиданные свойства – резкое увеличение проницаемости по N_2 и CO_2 . Для образцов 5, 6 (табл. 1) проницаемость по CO_2 уступала проницаемости немодифицированной подложки ПВТМС менее, чем в 2 раза. Такой резкий (на ~3 порядка) рост проницаемости сложно объяснить только химической модификацией, тем более что степень сульфирования X_s слоя ППК для данных образцов невелика (от 5 до 15 сульфогрупп на 100 звеньев ППК) и его набухание в воде незначительно [9].

Исследование этих образцов методом электронной микроскопии показало, что поверхностный слой ППК имеет пористую структуру. Более подробно образование пористой структуры исследовали на свободных пленках ППК толщиной 17 мкм. В отличие от исходной пленки ППК, имеющей высокую прозрачность, пленки с малой степенью сульфирования ($X_s < 0.2$) представляют собой белый, матовый материал, сохраняющий, как и несульфированный ППК, первоначальные размеры во влажной атмосфере [9]. Электронные микрофотографии поверхности и сколов пленок слабосульфированного ППК приведены на рис. 2. Уже в самом начале процесса сульфири-

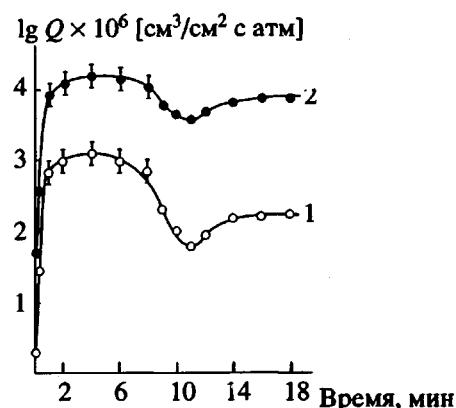


Рис. 1. Проницаемость композитной мембранны ПВТМС-сульфированный ППК по N_2 (1) и CO_2 (2) в зависимости от времени сульфирования. $\delta_{ППК} = 1.5$ мкм; относительная влажность исследуемых газов 98%.

вания (рис. 2а и 2б) пленка ППК приобретает хорошо выраженную пористую структуру. Видно (рис. 2б), что процесс сульфирования происходит фронтом, что подтверждает наше предположение [9] о фронтальном характере гетерогенного

Таблица 1. Газопроницаемость по N_2 и CO_2 и селективность мембранны ПВТМС-сульфированный ППК в зависимости от времени сульфирования

Образец, №	Продолжительность сульфирования, мин	Газопроницаемость $Q \times 10^3$, $см^3/см^2 с атм$ (при 25°C)		Селективность $\alpha = Q_{CO_2}/Q_{N_2}$
		азот	углекислый газ	
Подложка ПВТМС	–	3.44	25.8	7.5
1	0	0.00196	0.0492	25.1
2	10 с	0.0286	0.374	13.1
3*	1	0.685	7.72	11.3
4*	2	0.911	12.1	13.3
5*	4	1.21	15.0	12.4
6*	6	0.974	14.6	15.0
7*	8	0.689	10.9	15.8
8	9	0.195	6.12	31.4
9	10	0.0925	4.43	47.9
10	11	0.0643	3.67	57.1
11	12	0.0878	4.57	52.1
12	14	0.148	6.41	43.3
13	16	0.159	6.68	42.0
14	18	0.163	6.82	41.8

* Образцы с пористым слоем сульфированного ППК характеризуются разбросом значений газопроницаемости при одной и той же степени сульфирования.

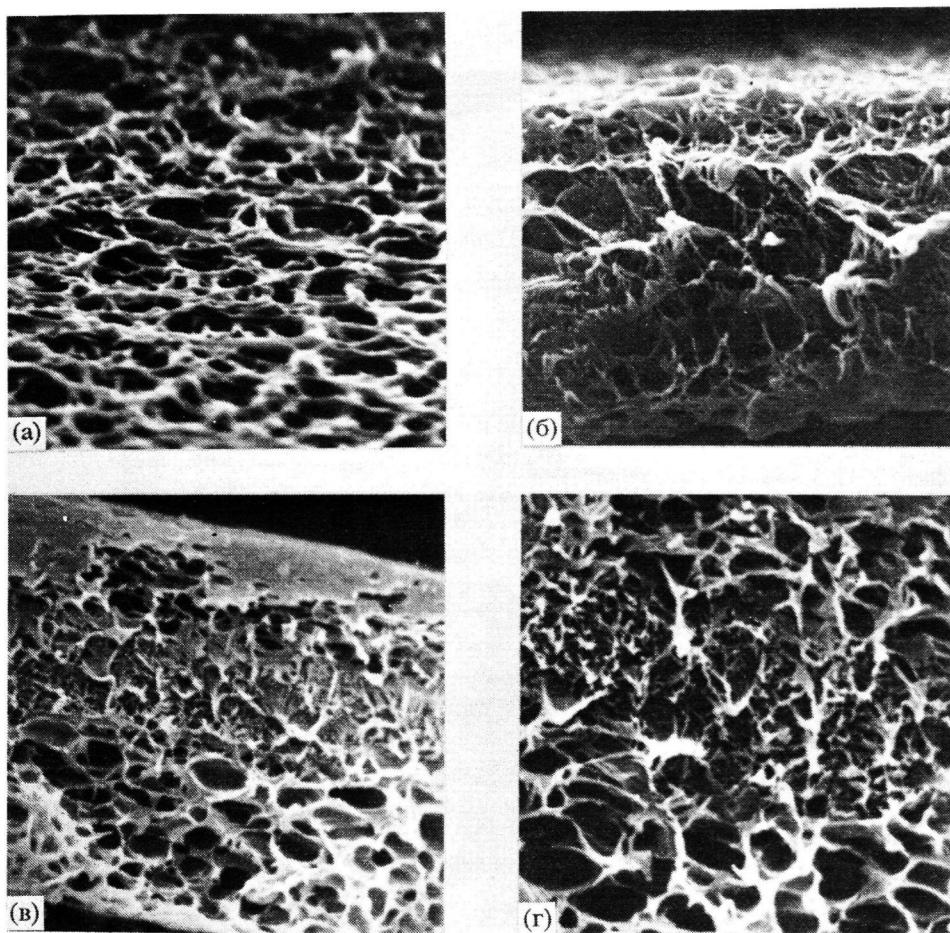


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности (а) и сколов (б - г) пленок слабосульфицированного ППК ($\delta = 17 \text{ мкм}$; $X_s < 0.2$). Время сульфирования 0.5 (а); 1 (б); 3 (в) и 4 мин (г). а - в - $\times 4000$, г - $\times 6500$.

сульфирования пленок ППК, сделанном на основании анализа кинетических кривых. На микрографии различается граница сульфицированных приповерхностных слоев и центрального слоя несульфицированного полимера.

Дальнейшее сульфирование (рис. 2в и 2г) способствует изменению структуры ППК по всему объему. Обращает на себя внимание различие структур приповерхностных и центральных слоев сульфицированной пленки. Для приповерхностных слоев характерными являются крупные поры размером 0.5 - 2.0 мкм, а для центрального слоя более мелкие поры размером менее 0.1 мкм. Граница между приповерхностными и центральными сульфицированными слоями имеет отчетливо выраженный фронтальный характер и сохраняется для всех слабосульфицированных образцов ($X_s < 0.2$) независимо от времени сульфирования.

Образование пористой структуры мы наблюдали и для других ароматических полимеров, которые подвергались гетерогенному сульфированию в серной кислоте до невысоких степеней. На рис. 3 представлена микрография скола

пленки слабосульфицированного полисульфона. Здесь также отчетливо различается пористая структура поверхностных сульфицированных слоев и гомогенная структура несульфицированного центрального слоя полимера.

Можно предположить, что формирование пористой структуры в ППК с низкой степенью сульфирования происходит на стадии обработки образцов водой. В ходе процесса сульфирования ППК ограниченно набухает в серной кислоте. Поскольку количество вошедших в ППК сульфогрупп невелико и полимер остается в основном гидрофобным, вода выступает в качестве осадителя, что, по-видимому, и приводит к фазовому разделению и образованию в пленке пор.

Известно, что перенос газов через пористые и плотные гомогенные пленки существенно отличается как по механизму, так и по диффузионно-транспортным характеристикам [10]. Например, по данным работы [13], коэффициенты газопроницаемости пленок ППК, пористая структура которых формируется в процессе полимеризации, возрастают по сравнению с плотными непорис-

тыми пленками на 5 - 6 порядков. Приведенные выше результаты электронно-микроскопического исследования указывают на то, что аномальное увеличение проницаемости композитной мембранны, обнаруженное нами на начальных стадиях сульфирования, очевидно, также связано с изменением структуры и образованием пор в поверхностном слое ППК.

Необходимо отметить, что при переходе на сухие газы проницаемость композитной мембранны со слабосульфированным ППК снижается (табл. 2). Для объяснения этого результата рассмотрим возможное влияние влажности исследуемых газов на проницаемость отдельных слоев композитной мембранны. Неполярные полимеры, к которым относится ПВТМС, характеризуются постоянной газопроницаемостью как в сухом, так и в увлажненном виде. Проницаемость пористых пленок, очевидно, также не должна зависеть от влажности. Поэтому уменьшение газопроницаемости композитной мембранны при переходе на сухие газы связано, по-видимому, с особенностью слоя ППК композитной мембранны. Как мы предполагаем, процесс формирования пористой структуры пленок ППК, нанесенных на подложку, имеет существенное отличие: процесс не затрагивает прилегающий к подложке слой ППК.

Высказанное предположение было подтверждено нами результатами электронно-микроскопического исследования пленок ППК ($\delta = 5 \text{ мкм}$), которые предварительно наносили на полированную стеклянную подложку, а затем сульфировали до невысоких степеней ($X_s < 0.2$). Поверхность образцов, снятых с подложки, существенно различалась. Внешняя поверхность имела вид, аналогичный рис. 2а, внутренняя была сплошной.

Асимметричная структура слабосульфированного ППК на подложке обеспечивает более высокую (в ~2 раза) селективность композитной мембранны (табл. 1, образцы 3 - 7) по сравнению с немодифицированной подложкой ПВТМС.

Увеличение времени (степени) сульфирования поверхностного слоя ППК приводит к снижению газопроницаемости композитной мембранны с одновременным ростом селективности (образцы 8 - 10). При времени сульфирования 11 мин проницаемость композитной мембранны в 7 раз ниже, чем проницаемость чистой подложки ПВТМС, а фактор разделения достигает максимального значения 57.0. Высокие значения селективности указывают на изменение структуры слоя сульфированного ППК, а следовательно, и механизма переноса газов через поверхностный слой ППК.

На следующих стадиях сульфирования газопроницаемость композитной мембранны постепенно возрастает, что, видимо, связано с увеличением концентрации сорбированной влаги в сульфированном ППК. При $X_s > 0.6$ (образцы 12 - 14)

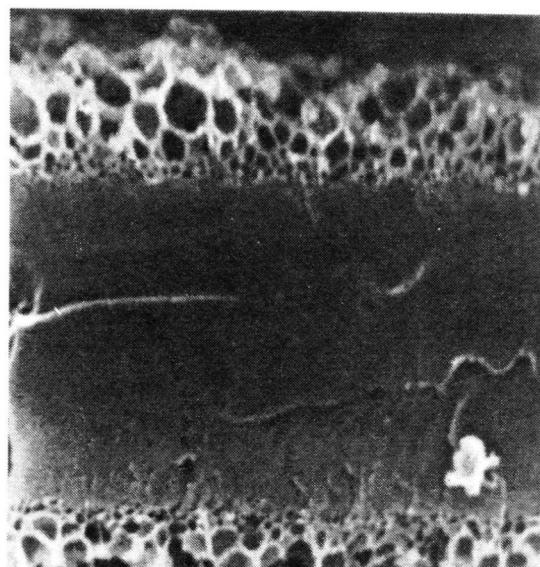


Рис. 3. Электронная микрофотография скола пленки слабосульфированного полисульфона ($\delta = 20 \text{ мкм}$). $\times 5000$.

ППК имеет (по данным электронной микроскопии) гомогенную непористую структуру в отличие от пористой структуры слабосульфированного полимера. На последних стадиях сульфирования (образцы 13, 14) селективность композитной мембранны достигает 41 - 42 и далее остается практически постоянной. Необходимо отметить, что фактор разделения для свободных пленок ППК при тех же степенях сульфирования ($X_s > 0.6$) составляет 54 - 55, что выше селективности композитной мембранны в ~1.3 раза.

Проницаемость двуслойной мембранны может быть рассчитана по формуле [10]

$$Q = \frac{Q_1 Q_2}{Q_1 + Q_2},$$

где Q_1 и Q_2 – проницаемости первого и второго слоя.

Таблица 2. Газопроницаемость по азоту и углекислому газу композитной мембранны ПВТМС-сульфирированный ППК ($X_s < 0.2$) на сухих и влажных газах

Образец, №	Толщина ППК, мкм	Газопроницаемость $Q \times 10^3, \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ с атм}$ (при 25°C)			
		влажные газы		сухие газы	
		CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
1	1.5	7.82	0.518	4.13	0.304
2	1.5	8.48	0.489	2.85	0.237
3	0.7	10.8	0.771	7.38	0.671
4	0.7	14.1	0.922	11.5	0.821

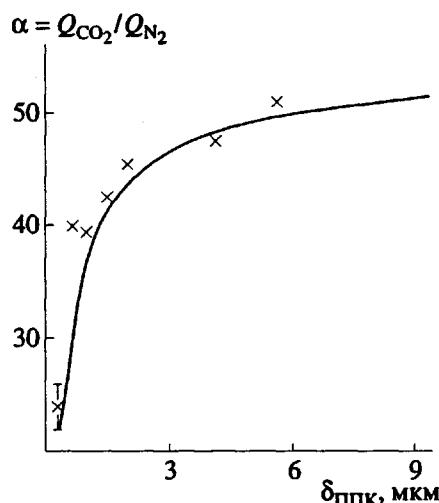


Рис. 4. Расчетная кривая и экспериментальные данные для зависимости фактора разделения композитной мембраны ПВТМС-сульфированный ППК от толщины слоя сульфированного ППК. $X_s = 0.7$; относительная влажность газов 98%.

Исходя из значений проницаемости, определенных для немодифицированной подложки ПВТМС и пленок сульфированного ППК ($X_s = 0.7$) была найдена проницаемость по азоту и углекислому газу, а также селективность композитной мембраны ПВТМС-сульфированный ППК для разной толщины слоя сульфированного ППК. Проницаемость слоев сульфированного ППК рассчитывали, исходя из измеренной проницаемости свободной сульфированной пленки толщиной 9 мкм ($X_s = 0.7$)

$$Q_{CO_2} = 1.47 \times 10^{-3},$$

$$Q_{N_2} = 2.70 \times 10^{-5} (\text{см}^3 \text{см}^{-2} \text{с}^{-1} \text{атм}^{-1}).$$

Расчетная кривая зависимости фактора разделения от толщины слоя сульфированного ППК представлена на рис. 4. Там же приведены экспериментальные данные, полученные для ряда образцов композитной мембранны с различной толщиной слоя сульфированного ППК (δ от 0.3 до 5.6 мкм; $X_s = 0.7$), которые достаточно хорошо совпадают с расчетной кривой. Как видно, фактор разделения композитной мембранны с умень-

шением толщины ППК существенно снижается, что, по-видимому, связано с возрастающим влиянием подложки ПВТМС на перенос газов через мембрану.

Таким образом, изменяя толщину ППК в композитной мемbrane и степень сульфирования, можно в широком диапазоне варьировать его диффузионно-транспортные характеристики. Полученные результаты подтверждают предположение о возможности использования модифицированного ППК в качестве мембранных материалов, в частности для процессов газоразделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991.
2. Кардаш И.Е., Пебалк А.В., Сочилин В.А., Семенов В.И. // Тез. Всесоюз. конф. "Мембранные технологии в решении экологических проблем". Улан-Удэ, 1990. С. 13.
3. Szwarc M. // Polym. Eng. and Sci. 1976. V. 16. No. 7. P. 473.
4. Кардаш И.Е., Пебалк А.В., Праведников А.Н. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 19. С. 66.
5. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Мир, 1972.
6. Маилян К.А., Пебалк А.В., Горбачева Л.Б., Севостьянов М.А., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 544.
7. Маилян К.А., Пебалк А.В., Мишина Е.И., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1530.
8. Taylor R.C., Welber B. // Thin Solid Films. 1975. V. 26. No. 2. P. 221.
9. Сочилин В.А., Пебалк А.В., Семенов В.И., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1536.
10. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
11. Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1365.
12. Тверской В.А., Семенов В.И., Шевлякова Н.В., Бузин А.В., Замыслов П.А., Добров И.В., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2584.
13. Yen Y.-S., James W.J., Yasuda H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. No. 3. P. 545.

Gas-Permeability and Structure of Sulfonated Poly(*n*-xylylene)

V. A. Sochilin, A. V. Pebalk, V. I. Semenov, M. A. Sevost'yanov, and I. E. Kardash

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The gas separation of a CO₂–N₂ mixture and the structure of films based on sulfonated poly(*n*-xylylene) as well as the diffusion and transport properties of a composite membrane based on poly(vinyl trimethylsilane) and sulfonated poly(*n*-xylylene) were studied as a function of the degree of sulfonation. At low degrees of sulfonation ($X_s < 0.2$), free films of poly(*n*-xylylene) are characterized by a symmetrical porous structure with a pore size gradient from the film surface to its inner layer. The films deposited on a support possess an asymmetric porous structure with a homogeneous dense layer adjacent to the support. At high sulfonation degrees ($X_s > 0.6$), poly(*n*-xylylene) films exhibit a homogeneous nonporous structure. For a composite membrane, the structural peculiarities are shown to be responsible for the complicated dependences of carbon dioxide and nitrogen permeabilities on the sulfonation degree and moisture content of the gaseous feed mixtures. The calculated and experimental data on the separation factor of the composite membrane with an active layer of sulfonated poly(*n*-xylylene) ($X_s = 0.7$) with a thickness of 0.3 - 9.0 μm are presented.