

УДК 541.64:539.196

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-бис-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА¹

© 1994 г. Л. Э. Стараникова*, Д. Р. Тур**, В. В. Тепляков*, Н. А. Платэ*

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

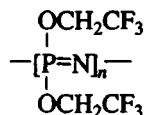
**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 15.04.94 г.

Исследованы газоразделительные свойства сверхвысокомолекулярного, химически высокооднородного, линейного поли-бис-трифтотретоксифосфазена – одного из представителей класса полифосфазенов, сочетающих в себе основную макроцепь неорганической природы и органические боковые заместители. Измерены коэффициенты проницаемости и диффузии He, Xe, O₂, N₂, CO₂ и CH₄ в интервале 20 - 110°C, а также определены температурные параметры проницаемости и энергии активации диффузии исследуемых газов в полимере. Показано, что он является высокопроницаемым полимером, обладающим повышенной растворимостью по CO₂. Найдено, что увеличение степени кристалличности полимера приводит к уменьшению газопроницаемости, связанному в основном с понижением растворимости газов при сохранении уровня их диффузии в полимерной матрице. В мезоморфном же состоянии газоразделительные свойства указанного полимера не зависят от степени кристалличности исходного полимера.

Интенсивное развитие мембранный технологии определяет целесообразность поиска новых полимерных материалов для газоразделительных мембран. Наиболее надежно эта задача может быть решена в рамках обоснованной теории селективного переноса газов в полимерных мембранах, что требует систематического изучения взаимозависимостей между структурой полимера и его газоразделительными характеристиками. В этом аспекте все большее внимание исследователей привлекают полиорганофосфазены, имеющие формулу $-\left[N=P(R_2)\right]_n-$, как полимеры с неорганической основной цепью, изменение транспортных свойств которых можно достичь варьированием химического строения R [1 - 8].

Настоящая работа посвящена исследованию газоразделительных свойств одного из основных представителей этого класса полимеров – линейного, сверхвысокомолекулярного поли-бис-трифтотретоксифосфазена (ПТФЭФ)



В плане мембранных материалов ПТФЭФ обладает благоприятным комплексом свойств: для этого полимера характерны высокая гибкость цепи, низкая температура стеклования, повышен-

ное сопротивление действию растворителей и хорошие пленкообразующие свойства.

Кроме того, ПТФЭФ в широком интервале температур (70 - 250°C [9]) находится в мезоморфном состоянии. Температура плавления его кристаллической фазы T_1 изменяется в области 70 - 90°C в зависимости от термической предыстории образца [10]. Известно также [11, 12], что предыстория получения и термическая обработка приводят к изменению не только степени кристалличности этого полимера, но и типа кристаллической решетки.

В аспекте селективного переноса газов можно ожидать, что фазовое состояние ПТФЭФ окажет существенное влияние на транспортные характеристики мембран. К сожалению, опубликованные данные по параметрам газопроницаемости ПТФЭФ достаточно разноречивы [2, 4, 6, 7, 13], что, по-видимому, связано с известной долей неопределенности в химической однородности исследованных образцов, их степени кристалличности и морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химически высокооднородный ПТФЭФ получали конденсацией линейного полидихлорфосфазена ($[\eta] = 5.18$ дL/g, толуол, 25°C) с трифтотретатом натрия по методике [14]. Содержание незамещенного хлора в ПТФЭФ составляло <0.01 мас. % (по данным кулонометрического титрования), что соответствует содержанию незамещенных PCl₃-групп <0.03 мол. %; ($[\eta] = 4.5$ дL/g,

¹ Работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08197a).

ТГФ, 25°C); $\bar{M}_n = 29\,720\,000$ ($[\eta] = 1.77 \times 10^{-4} M^{0.59}$ [15]); $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.4$. Частично кристаллические неориентированные пленки ПТФЭФ толщиной 80 - 230 мкм получали из 1%-ного раствора в этилацетате путем полива на стеклянную подложку с последующим медленным испарением растворителя в атмосфере сухого аргона. Прочность пленок на разрыв ~20 кг/мм², удлинение при разрыве ~700%. Согласно данным ДСК (ДСМ 2М, скорость нагревания 8 град/мин), $T_1 \sim 78^\circ\text{C}$, теплота плавления кристаллической фазы $\Delta H_{\text{пл}} = 11.1 - 12.2$ Дж/г. Ранее было показано, что $\Delta H_{\text{пл}}$ полностью закристаллизованного ПТФЭФ составляет 35.6 Дж/г [10]. Это позволило оценить степень кристалличности ϕ исходных пленок при комнатной температуре на уровне 31 - 34% (образцы А).

В ходе эксперимента определяли параметры газопроницаемости для He, Xe, O₂, N₂, CO₂ и CH₄ в интервале 20 - 110°C, причем начиная с 70°C эксперимент проводили непрерывно. После нагревания до 110°C и охлаждения до 20°C T_1 образцов возрастила до ~82 - 84°C, $\Delta H_{\text{пл}}$ до 20.6 - 23.3 Дж/г, а ϕ до 58 - 65% (образцы В).

Измерение параметров газопереноса осуществляли на хроматографической установке с помощью ячейки дифференциального типа в интервале 20 - 110°C и перепаде парциальных давлений исследуемых газов 1 атм [16]. Коэффициенты диффузии газов определяли из дифференциальных кривых проницаемости по методу функциональных масштабов, используя полную форму экспериментальной кинетической кривой [17]. Результаты обработки кинетических кривых газопроницаемости с помощью ЭВМ показали, что диффузионный процесс подчиняется законам Фика (факторы корреляции с теоретической кривой составляли 0.999). Коэффициенты растворимости газов S (см³/см³ см рт. ст.) рассчитывали косвенно из соотношения $S = P/D$, где P - коэффициент проницаемости газа (см³ см/см² с см рт. ст.); D - коэффициент диффузии газа (см²/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Найдено, что при 25°C ПТФЭФ с $\phi = 31 - 34\%$ характеризуется высокими коэффициентами проницаемости исследованных газов, сравнимыми с поливинилтриметилсиланом (ПВТМС) [18], натуральным каучуком [19] и поли(4-метил-1-пентеном) (ПМП) [20] (табл. 1). При этом селективность разделения пар газов, таких как He/N₂, O₂/N₂ и CO₂/CH₄, составляет 7.4; 2.3 и 10.3 соответственно. Следует отметить повышенную (в ~2 - 3 раза) селективность разделения CO₂/CH₄, не характерную для других частично кристаллических полимеров (например, ПЭ) или полимеров, имеющих основную макроцепь неорганической природы (например, полидиметилсилоксан)

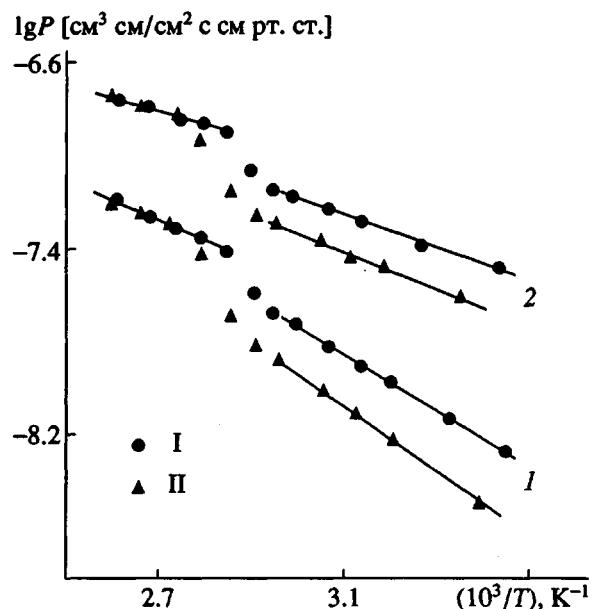


Рис. 1. Зависимости $\lg P_{O_2}$ (I) и $\lg P_{CO_2}$ (2) от $1/T$ для ПТФЭФ: I - образцы А, II - образцы В.

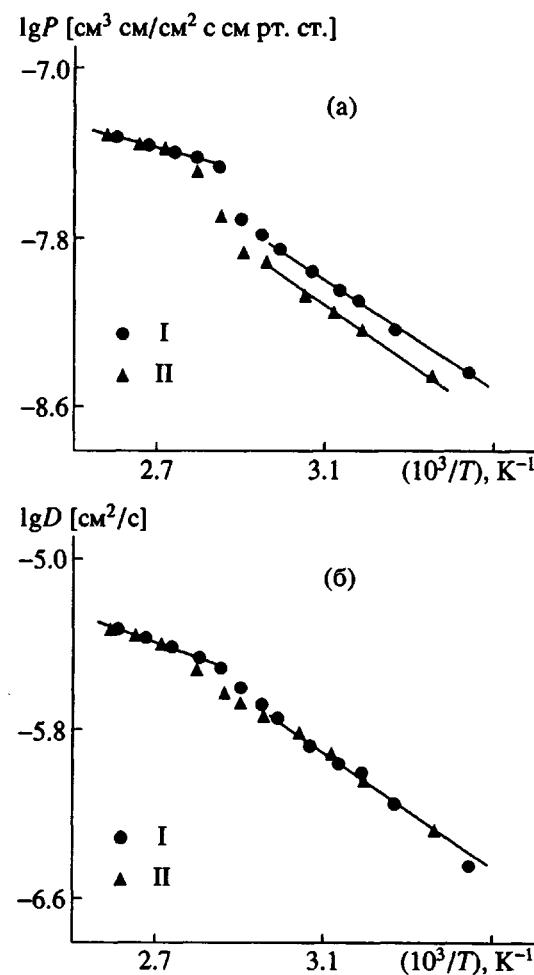


Рис. 2. Зависимости $\lg P_{Xe}$ (а) и $\lg D_{Xe}$ (б) от $1/T$ для ПТФЭФ: I - образцы А, II - образцы В.

Таблица 1. Коэффициенты и энергии активации проницаемости газов в ПТФЭФ ниже и выше T_1

Газ	$P^1 \times 10^9$	E_P^1	$P^2 \times 10^9$	E_P^2	$P^1 \times 10^9$	E_P^1	$P^2 \times 10^9$	E_P^2
	образцы А				образцы В			
He	23.0	15.8	91.5	15.7	11.7	17.2	97.4	14.7
Xe	4.6	24.8	42.1	15.2	3.4	25.3	39.9	12.9
O ₂	7.2	21.5	50.0	16.3	4.1	23.7	50.4	13.6
N ₂	3.1	24.3	28.3	19.3	2.0	26.4	27.4	18.4
CO ₂	36.9	13.1	144.7	11.2	24.2	14.8	140.9	11.1
CH ₄	3.6	25.4	37.5	16.3	2.3	25.8	34.0	18.0

Примечание. P^1, P^2 – коэффициенты проницаемости газа ($\text{см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с см рт. ст.}$) при 25 и 90°C соответственно. E_P^1, E_P^2 – энергии активации проницаемости газа (кДж/моль) ниже и выше T_1 соответственно.

Таблица 2. Параметры диффузии и растворимости газов в ПТФЭФ ниже T_1

Газ	$D^1 \times 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	$E_D^1, \text{кДж/моль}$	$S^1 \times 10^3, \text{см}^3/\text{см}^3 \text{ см рт. ст.}$	$\Delta H_s^1, \text{кДж/моль}$	$D^1 \times 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	$E_D^1, \text{кДж/моль}$	$S^1 \times 10^3, \text{см}^3/\text{см}^3 \text{ см рт. ст.}$	$\Delta H_s^1, \text{кДж/моль}$
	образцы А				образцы В			
Xe	0.5	31.2	9.2	-6.4	0.5	30.8	6.8	-5.5
O ₂	2.2	18.5	3.3	3.0	2.0	17.5	2.1	6.2
N ₂	1.2	22.5	2.6	1.8	1.1	22.3	1.8	4.1
CO ₂	1.4	22.7	26.4	-9.6	1.4	22.5	17.3	-7.7
CH ₄	0.8	24.7	4.5	0.7	0.9	24.6	2.6	1.2

Примечание. D^1, S^1 – соответственно коэффициенты диффузии и растворимости газа при 25°C. $E_D^1, \Delta H_s^1$ – соответственно энергия активации диффузии и теплота растворения газа ниже T_1 .

[19]. Увеличение ϕ ПТФЭФ до 58 - 65% приводит к уменьшению P исследованных газов на 26 - 50%.

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости $\lg P_{O_2, CO_2}$ от $1/T$ для образцов А и В. В интервалах температур от 20 до 55 - 60°C и выше T_1 (78 и 84°C для образцов А и В соответственно) наблюдаются аррениусовские зависимости $\lg P$ от $1/T$. В промежуточном температурном диапазоне происходит скачок величин P , причем величина скачка пропорциональна ϕ полимера.

Увеличение ϕ ПТФЭФ после прогревания до 110°C вызывает незначительное повышение энергий активации проницаемости газов E_P при температурах $< T_1$ (табл. 1) и почти не сказывается на энергии активации диффузии E_D газов (табл. 2). Уменьшение газопроницаемости с возрастанием ϕ ПТФЭФ связано, по-видимому, с уменьшением величин S газов, так как значения D газов для образцов А и В практически одинаковы (табл. 2). На рис. 2 в качестве примера приведены температурные зависимости P_{Xe} и D_{Xe} для образцов А и В.

Поскольку полагают, что в большинстве частично кристаллических полимеров в процессе газопереноса принимает участие в основном аморфная фаза, а кристаллическая практически непроницаема для газов [21], наблюдаемая независимость D газов от ϕ ПТФЭФ выглядит довольно неожиданной.

Однако из литературы известно, что, например, в частично кристаллическом ПМП в процессе газопереноса участвует не только аморфная, но и кристаллическая фаза полимера [20]. При изучении газопроницаемости ПМП с различной ϕ (22 - 66%) было найдено, что растворимость газов (H₂, He, N₂, O₂, CH₄ и CO₂) в кристаллической фазе лишь в 4 - 5 раз ниже, чем в аморфной, а величины D исследованных газов отличаются в 1.5 - 10 раз. Полученные экспериментальные данные позволили авторам рассчитать величины D газов. Оказалось, что для CO₂ и CH₄ значения D в аморфной части полимера выше D газов в кристалле лишь в 1.5 и 3 раза соответственно. Факт участия кристаллической фазы ПМП в процессе газопереноса авторы объясняют открытой структурой кристаллитов ПМП, имеющей между

цепями полимера пустоты размером ~4 Å, в которых возможно растворение газовых молекул. Вследствие неполной упаковки кристаллов ПМП плотность кристаллической фазы незначительно ниже плотности аморфной фазы, в то время как, например, у полиэтилена плотность кристаллов на ~15% выше плотности аморфной фазы [22].

Плотность кристаллической упаковки α -фазы в ПТФЭФ, определяемая по кристаллографическим данным при 20°C, равна 1.78 г/см³, γ -фазы 1.73 г/см³ [23], а частично кристаллической пленки 1.71 г/см³ [24]. Исходя из этого можно полагать, что плотность кристаллических упаковок и аморфной фазы отличается незначительно, а содержание кристаллической фазы не будет существенно влиять на коэффициенты диффузии газов в ПТФЭФ.

Результаты исследования газопроницаемости ПМП [20] показывают, что упорядочивание полимерной системы в большей степени оказывается на термодинамической компоненте проницаемости S , чем на кинетической составляющей D . По аналогии с этим можно ожидать, что максимальные значения S газов будут в аморфной фазе ПТФЭФ, минимальные – в кристаллической.

Если допустить, что в кристаллической фазе газ, хотя и мало, но растворяется, то тогда величину S газа в частично кристаллическом ПТФЭФ можно определить по аддитивному соотношению

$$S = S_a(1 - \phi) + S_k\phi, \quad (1)$$

где S_a и S_k – коэффициенты растворимости газа в аморфной и кристаллической фазе.

Проанализировав данные по растворимости газов в исследуемых образцах (табл. 2) с учетом уравнения (1), мы получили значения S_a и S_k для каждого газа. Например, для Xe они составляют 12.0×10^{-3} и 4.5×10^{-3} см³/см³ см рт. ст., а для CO₂ равны 34.7×10^{-3} и 8.1×10^{-3} см³/см³ см рт. ст. соответственно. Принимая, что значения D газов в аморфной и кристаллической фазах практически одинаковы, мы получили значения P газов в 100%-ном аморфном и 100%-ном кристаллическом ПТФЭФ (табл. 3).

ПТФЭФ при 25°C представляет собой двухфазную полимерную систему, состоящую из аморфной фазы и α - или γ -кристаллической, в которой обе фазы газопроницаемы. Учитывая, что параметры газопереноса для α - и γ -модификаций ПТФЭФ близки, мы рассчитали величины $P_{\text{эфф}}$ газов для исследованных нами образцов частично кристаллического ПТФЭФ с $\phi \sim 34$ и 65%. Для расчетов была использована модель, описывающая проницаемость полимерных композиций, представляющих собой дисперсии частиц произвольной формы в непрерывной среде. Модель получена комбинацией уравнения Фрике [25] и Хигучи [26] и описывается обобщенным уравнением [27]

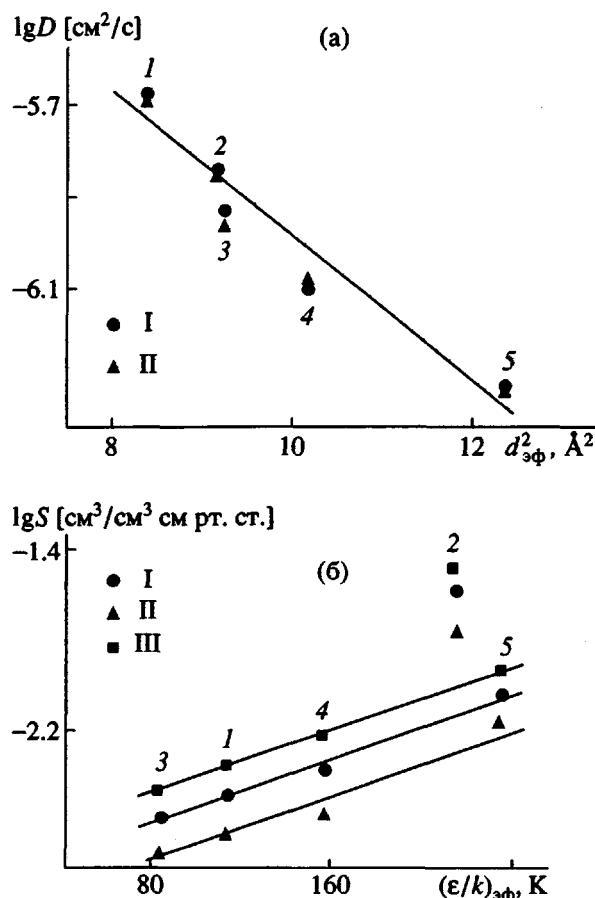


Рис. 3. Зависимости $\lg D$ от d^2_ϕ (а) и $\lg S$ от $(\varepsilon/k)_\phi$ (б) для ПТФЭФ при 25°C для O₂ (1), CO₂ (2), N₂ (3), CH₄ (4) и Xe (5): I – образцы А, II – образцы В, III – расчетные данные для аморфного полимера.

$$P_{\text{эфф}} = P_n + \frac{f_n}{3(1-f_n)} \times \sum_{i=1}^3 \frac{P_n - P_{\text{эфф}}}{1 + (A_i/2)(P_n/P_n - 1 - z/P_n)}, \quad (2)$$

где $P_{\text{эфф}}$ – коэффициент проницаемости двухфазной полимерной композиции; P_n и P_d – коэффициенты проницаемости составляющих полимерных

Таблица 3. Проницаемость CO₂ и Xe через ПТФЭФ при 25°C

$\phi, \%$	$P \times 10^9, \text{ см}^3 \text{ см}/\text{см рт. ст.}$			
	CO ₂		Xe	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
0	–	49.3	–	5.9
34	36.9	32.5	4.6	4.4
65	24.2	21.1	3.4	3.2
100	–	11.5	–	2.2

Таблица 4. Параметры диффузии и растворимости газов в ПТФЭФ выше T_1

Газ	$D^2 \times 10^6$, см ² /с	E_D^2 , кДж/моль	$S^2 \times 10^3$, см ³ /см ³ см рт. ст.	ΔH_s^2 , кДж/моль
Xe	3.7	19.1	11.4	-3.9
O ₂	13.3	14.9	3.8	1.4
N ₂	10.9	16.4	2.6	2.9
CO ₂	11.4	13.3	12.7	-2.1
CH ₄	9.8	16.9	3.8	-0.6

Примечание. D^2 , S^2 – коэффициенты диффузии и растворимости газа при 90°C. E_D^2 , ΔH_s^2 – энергия активации диффузии и теплота растворения газа выше T_1 .

компонентов (непрерывной среды и дисперсной фазы); f_d – объемная доля дисперсной фазы; A_i – параметр, учитывающий форму частиц: в случае частиц сферического вида $A_1 = A_2 = A_3 = 2/3$; z – параметр взаимного влияния для концентрированных дисперсий, вычисляемый по уравнению

$$z = \frac{0.78 (P_u - P_a)}{2P_u + P_a}.$$

Оказалось, что P газов, рассчитанные по уравнению (2), близки к экспериментально найденным значениям (табл. 3), что свидетельствует в пользу участия кристаллической фазы ПТФЭФ в процессе газопереноса.

На рис. 1 и 2, иллюстрирующих температурные зависимости P и D газов, отчетливо просматривается температурный интервал перехода ПТФЭФ в мезоморфное состояние. Как уже отмечалось, при температурах выше T_1 наблюдается аррениусская зависимость $\lg P$ и $\lg D$ от $1/T$, причем E_P и E_D газов для образцов А и В, находящихся в мезоморфном состоянии ниже, чем при температуре ниже T_1 (табл. 1, 2 и 4). Таким образом, диффузионное сопротивление среды в мезоморфном состоянии понижено по сравнению с частично кристаллическим. Кроме того, анализ температурных параметров диффузии газов показал, что предэкспоненциальный множитель температурной зависимости D в мезофазе, являющейся мерой энтропии газопереноса, существенно ниже этой величины в частично кристаллической среде. Так, для Xe D_0 составили 0.15 ($T < T_1$) и 0.002 ($T > T_1$). Это означает, что перенос газов в мезофазе более упорядочен (а значит и более эффективен) по сравнению с диффузионной миграцией в частично кристаллической среде.

Наряду с этим нами впервые установлено, что газоразделительные свойства ПТФЭФ при температурах выше T_1 (в мезоморфном состоянии) не зависят от степени кристалличности исходного образца и типа кристаллической фазы (рис. 1 и 2). Это хорошо согласуется с представлением о

мезофазе ПТФЭФ как однородной полимерной системе [23].

Мезоморфный ПТФЭФ обладает высокими параметрами газопроницаемости и с учетом стабильности мезофазы может использоваться в качестве высокотемпературных газоразделительных мембран. В некоторых случаях он имеет явные преимущества перед известными газоразделительными материалами (например, при 90°C P_{O_2} и P_{CO_2} для ПТФЭФ в 5 - 6 раз выше, чем для ПВТМС при практической той же селективности по паре CO₂/O₂).

Анализ полученных экспериментальных данных по газопроницаемости показывает, что для ПТФЭФ при температурах ниже T_1 и в мезоморфном состоянии соблюдаются основные закономерности газопереноса, характерные для полимеров. Так, наблюдается закономерное уменьшение коэффициентов диффузии газов с увеличением характеристического размера газовых молекул d_{eff}^2 (рис. 3а), а также увеличение коэффициентов растворимости с возрастанием величины силовой постоянной потенциала Леннарда-Джонса (ϵ/k)_{eff} (рис. 3б). Величины d_{eff}^2 и $(\epsilon/k)_{\text{eff}}$ взяты из работы [28]. На рис. 3б также приведены значения коэффициентов растворимости газов для 100%-ного аморфного ПТФЭФ, рассчитанные по уравнению (1).

Необычным можно назвать факт повышенной растворимости CO₂ в ПТФЭФ (рис. 3б), что уже отмечалось ранее [2]. Повышенная растворимость CO₂ приводит к усиленной проницаемости этого газа через ПТФЭФ. Немногочисленные эффекты такого рода описаны в литературе: растворимость CO₂ в некоторых полимерах (например, бутадиен-акрилонитрильные сополимеры [29, 30], политрифторметилметилсиликсан [31, 32], поливинилиденфторид [33]) выше, чем можно было бы ожидать по сравнению с другими газами. Это явление авторы объясняют специфическим взаимодействием полярных групп и молекул CO₂, способных к поляризации. Можно предположить, что повышение растворимости CO₂ в ПТФЭФ обусловлено как взаимодействием молекул газа с полярными боковыми группами, так и с полярной основной цепью.

Таким образом, ПТФЭФ обладает высокими параметрами селективного газопереноса и является перспективным материалом для газоразделительных мембран, в частности для разделения CO₂-содержащих смесей. Особый интерес представляет мезофаза ПТФЭФ, которая может обеспечить получение мембран, стабильно работающих при повышенных температурах. Результаты настоящей работы ставят ПТФЭФ в ряд полимеров мембранных назначения вместе с ПВТМС, ПМП, ПДМС и поли-1-(trimetilsilil)-1-пропионом.

Авторы выражают благодарность И.И. Дубовику (ИНЭОС РАН) за определение T_1 и $\Delta H_{\text{пл}}$ образцов методом ДСК и Е.М. Антипову (ИНХС РАН) за полезное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCaffrey R.R., Cummings D.G. // Sep. Sci. Technol. 1988. V. 23. № 12/13. P. 1627.
2. Hirose T., Kamiya Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 5. P. 809.
3. Mizoguchi K., Kamiya Y., Hirose T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1991. V. 29. № 6. P. 695.
4. Kajiwara M. // Sep. Sci. Technol. 1991. V. 26. № 6. P. 841.
5. Hirose T., Mizoguchi K. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. № 5. P. 891.
6. Drioli E., Zhang S.-M., Basile A., Gollemme G., Gaeta S.N., Zhang H.-C. // Gas Separation Purification. 1991. V. 5. P. 252.
7. Allcock H.R., Nelson C.J., Coggio W.D., Manners I., Korous W.J., Walker D.R.B., Pessan L.A. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1493.
8. Starannikova L.E., Tur D.R., Teplyakov V.V., Platé N.A. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-93). Heidelberg, 1993. P. 2.18.
9. Kulichikhin V.G., Antipov E.M., Borisenkova E.K., Tur D.R. // Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V., Lam L. New York: Springer-Verlag, 1994. Ch. 8.
10. Папков В.С., Литвинов В.М., Дубовик И.И., Слонимский Г.Л., Тур Д.Р., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1423.
11. Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Борисенкова Е.К., Тур Д.Р., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2385.
12. Литвинов В.М., Папков В.С., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 289.
13. Kraus M.A., Murphy M.K. // Eur. Pat. 150700. 1985.
14. Vinogradova S.V., Tur D.R., Minosjanz I.I., Lependina O.L., Larina N.I., Korshak V.V. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. № 10. С. 598.
15. Тур Д.Р., Тимофеева Г.И., Тузар З., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 712.
16. Тепляков В.В., Евсеенко А.Л., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.
17. Швыряев А.А., Бекман И.Н. // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1981. Т. 22. № 5. С. 517.
18. Стараникова Л.Э., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1266.
19. Brandrup J., Immergut E.H. // Polymer Handbook. 2nd ed. New York: Willey, 1975. Ch. 3. P. 229.
20. Puleo A.C., Paul D.R., Wong P.K. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1357.
21. Michaels A.S., Bixler H.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 393, 413.
22. Wunderlich B. // Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1973. Ch. 4.
23. Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Голова Л.К., Кручинин Н.П., Тур Д.Р., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 108.
24. Олкок Г. // Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. С. 419.
25. Fricke H. // Phys. Rew. 1924. V. 24. P. 575.
26. Higuchi W.J., Higuchi T. // J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. 1960. V. 49. № 9. P. 598.
27. Иевлев А.Л. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1985.
28. Teplyakov V.V., Meares P. // Gas Separation Purification. 1990. V. 4. P. 66.
29. Amerongen G.J. // J. Appl. Phys. 1946. V. 17. № 11. P. 972.
30. Amerongen G.J. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 3. P. 307.
31. Shah V.M., Hardy B.J., Stern S.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. № 9. P. 2033.
32. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 6. P. 1263.
33. El-Hibri M.J., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 31. № 8. P. 2533.

Gas Separation Properties of Poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)]

L. E. Starannikova*, D. R. Tur**, V. V. Teplyakov*, and N. A. Platé*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – Gas separation properties of ultrahigh-molecular-mass, high-homogeneous, linear poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)], a representative of polyphosphazenes, which combines the backbone chain of an inorganic nature and organic side groups, were studied. Permeability and diffusion coefficients with respect to He, Xe, O₂, N₂, CO₂, and CH₄ were measured in the range from 20 to 110°C. Temperature permeability parameters and activation energies for diffusion of the above gases were determined. Poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)] is a high-permeable polymer, which shows increased solubility with respect to CO₂. Increase in the crystallinity of the polymer led to a decrease in gas permeability, which was mainly related with a decrease in the gas solubility, whereas the level of their diffusion in the polymeric matrix remained unchanged. The gas separation properties of the mesomorphic poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)] were independent of the level of crystallinity of the starting polymer.