

УДК 541.64:533.7

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1994 г. Дж. Големме, Э. Дриоли, Ф. Люфрано

Исследовательский институт мембран и моделирования химических реакторов

Национальный совет научных исследований

Кафедра инженерной химии и материалов Университета Калабрии
1-87030 Ренде, Италия

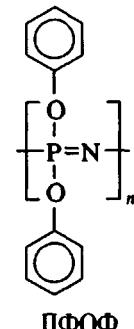
Поступила в редакцию 31.05.94 г.

Получены гомогенные пленки на основе двух растворимых полимеров – нового полизифирэфиркетона и поли-бис-(фенокси)фосфазена. Исследована газопроницаемость полученных пленок. Полимеры охарактеризованы методом ДСК, широкоуглового рентгеноструктурного анализа, ТГА; обнаружена высокая термическая стабильность пленок и селективность газоразделения. Проницаемость по отношению к CO_2 , He , N_2 и O_2 измерена в интервале 25 - 85°C. Кроме того, при низких давлениях измерена растворимость CO_2 в полизифирэфиркетоне. Показано, что сорбция в стеклообразном полизифирэфиркетоне описывается моделью двойной сорбции. Различия в транспортных свойствах пленок поли-бис-(фенокси)фосфазена разного происхождения и имеющих различную степень кристалличности не удается объяснить на основе простых соображений о различиях средней подвижности сегментов цепей в аморфной фракции полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Потребности промышленного мембранныго газоразделения выдвигают все новые требования к проницаемости и селективности мембранных материалов. Лимитирующим фактором для распространения полимерных мембран является узкий диапазон температур, в котором они способны работать и сохранять достаточно высокую селективность. Из-за этих ограничений другие, немембранные, методы разделения (например, короткоцикловая адсорбция и низкотемпературная дистилляция) оказываются более привлекательными для ряда применений [1].

В настоящей работе приводятся результаты исследования транспортных свойств двух полимеров, которые могут представить потенциальный интерес в качестве материалов мембран и удовлетворить требованиям ряда процессов газоразделения. Речь идет о новом полизифирэфиркетоне (ПЭЭК) и поли-бис-(фенокси)фосфазене (ПФОФ), строение которых показано ниже.

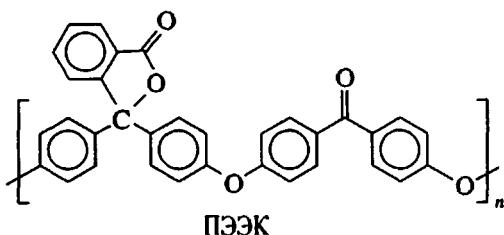


ПФОФ

ПЭЭК вследствие его хорошей термической, химической и механической стабильности в настоящее время изучается в нашей лаборатории. ПФОФ является представителем класса полифосфазенов, отличающихся большим разнообразием и широким диапазоном свойств (растворимость, кристалличность, химические свойства и т.д.), достигаемым благодаря варьированию природы органических заместителей при атоме фосфора [2], что тем самым позволяет тонко варьировать транспортные свойства полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПФОФ, предоставленный фирмой "Atochem^(R)", синтезирован путем поликонденсации N-дихлорфосфиноилтрихлорфосфазена в полигидрофосфазен с последующей обработкой его фенолят-анионом [3]. ПЭЭК – полимер, получаемый в промышленном масштабе поликонденсацией 4,4'-дихлорбензофенона с фенолфталеином.



ном [4]. Некоторые свойства этого полимера [5] представлены ниже.

Температура стеклования 228°C; температура 5%-ной потери массы (ТГА, 10 град/мин) 480°C; максимальная температура использования 200°C; прочность на разрыв 1000 кг/см² [5], прочность на разрыв после контакта с H₂O (150°C, 10 сут) 1000 кг/см² [5]; ударная прочность 60 кг/см² [5].

Мембранны отливали путем медленного испарения растворителя из раствора, вылитого в чашки Петри на горизонтальной поверхности. Другой метод отливки включал распределение раствора по поверхности стекла с помощью специальной рамки ("ножа"). Эта процедура могла повторяться несколько раз для увеличения толщины мембранны или для перекрывания небольших сквозных отверстий, которые могли образоваться в первом слое. Перед испытаниями все пленки подвергали нагреву в вакууме для удаления следов растворителя. Толщина пленок варьировалась в диапазоне от 12 до 130 мкм.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания на воздухе и в изо-пропаноле (реактив Fluka puriss., предварительно осущененный на молекулярных ситах) при 21.7°C (± 0.4 °C), с использованием для этого аналитических весов "Mettler H18". Кривые ДСК были получены на приборе "Setaram DSC92" в интервале 25 - 250°C при скорости нагревания 10 град/мин. Термогравиметрические измерения проводили на приборе "Netzsch STA 409" в атмосфере воздуха при той же скорости нагревания от комнатной температуры до температур в диапазоне 530 - 1050°C. Дифрактограммы в широких углах снимали на приборе ДРОН-3М с использованием монохроматического излучения линии CuK_{α1}, $\lambda = 1.542$ Å. Степень кристалличности полимерных образцов определяли, деля площадь под пиками, соответствующими кристаллической фазе полимера, на общую площадь под кривой рас-сияния.

Проницаемость по отношению к газам He, N₂, O₂ и CO₂ определяли волюметрическим методом ASTM [6] с использованием описанной ранее [7] ячейки в интервале температур от 25 до 75 - 85°C. Изотермы сорбции были измерены при давлениях до 3 атм на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью. При этом вводили поправку на архимедову силу, действующую на образец. Использовали обычные газы из баллонов чистотой 99.95% без какой-либо предварительной очистки. Измерения проницаемости в работе проводили при увеличении температуры (25, 35, 45, 55, 65, 75 и 85°C ± 0.1 °C) для индивидуальных газов, испытывавшихся в следующем порядке: N₂, O₂, He и CO₂, при перепаде давления на пленке 5.0 кг/см². Каждое из приводимых значений является средним из 5 - 10 измерений, проводившихся по достижении стационарного состояния потока через пленку; стандартное отклонение соответствует



Рис. 1. Корреляция степени кристалличности, оцененной по рентгеноструктурным данным, и плотности, измеренной при 21.7°C. Значения Δ получены экстраполяцией на основе измерений плотности.

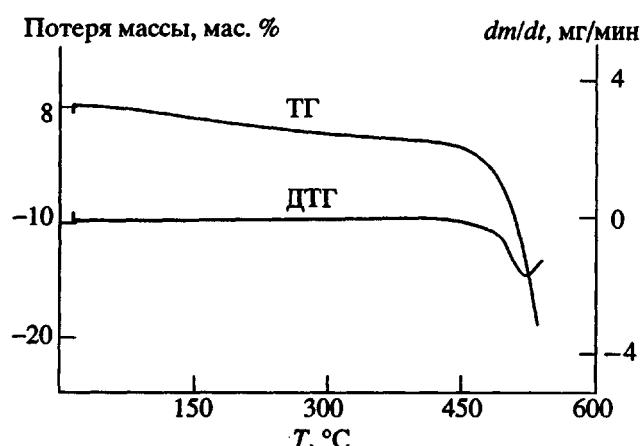


Рис. 2. Кривые термогравиметрии ПЭЭК.

дисперсии <4%. В ряде случаев проницаемость по отношению к азоту не приводится, так как измеряемые потоки были ниже надежного уровня чувствительности для данной ячейки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПЭЭК – аморфный стеклообразный полимер, имеющий температуру стеклования 228°C [8], тогда как ПФОФ – частично кристаллический полимер с температурой стеклования -6°C. Молекулярная масса ПФОФ 8.3×10^5 , он плохо растворим в ТГФ при комнатной температуре, но растворяется при нагревании до 45 - 50°C. Степень кристалличности пленок ПФОФ, полученных при использовании ножа, ниже (20%, образец

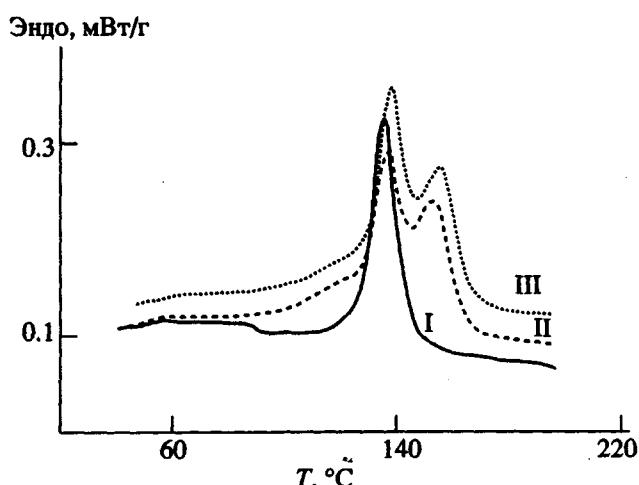


Рис. 3. Кривые ДСК для ПФОФ (образец АД):
I - III - циклы прогревания.

А4), чем при получении пленок испарением растворителя (50 и 53%, АД и А5). Степень кристалличности (в дальнейшем С) можно увеличить отжигом ПФОФ при температурах выше температуры перехода $T(1)$ в мезоморфное состояние. Исходные гибкие образцы ПФОФ с $C = 20\%$ после отжига при 200°C становились очень хрупкими, когда кристалличность достигала 50%. Была сделана попытка построить корреляцию степени кристалличности по рентгеноструктурным данным с плотностью образцов ПФОФ. Результаты представлены на рис. 1. Значения C для образцов А5 и АД получены с помощью такой корреляции и составили 53 и 100% соответственно.

TGA-исследование показало, что температура, соответствующая 5%-ной потере массы ПЭЭК на воздухе, составляет 480°C (рис. 2), что свидетельствует об исключительной термической стабильности этого полимера. В случае ПФОФ, как пока-

зали аналогичные измерения, соответствующая величина равна 395°C. Таким образом, и в этом случае термическая стабильность достаточно высока.

На рис. 3 приведены кривые ДСК для пленки ПФОФ (образец АД). В первом цикле прогревания наблюдается единственный эндотермический пик при 138°C, который расщепляется на два (139 и 155°C) при втором цикле, одновременно появляется плечо при температуре около 122°C. Полученные в третьем цикле максимумы несколько сдвинуты в область более высоких температур (плечо при 123°C, пики при 140 и 157°C). Эти пики обусловлены образованием мезофазы в полимере. Согласно работам [9 - 11], образование мезофазы происходит выше 160°C.

Температурные зависимости коэффициентов проницаемости, полученные для образцов А4, А5 и АД, представлены на рис. 4 и для некоторых температур (25, 55 и 75°C) в табл. 1 и 2. Для образца с $C = 20\%$ фактор разделения $\alpha(O_2/N_2) = P(O_2)/P(N_2)$ составляет 4.7 при 25°C. Наблюдаются следующий порядок изменения коэффициентов проницаемости: $CO_2 > He > O_2 > N_2$. Поскольку порядок изменения эффективных диаметров молекул иной ($N_2 > CO_2 > O_2 > He$) [12], можно заключить, что повышенная проницаемость CO_2 по сравнению с гелием определяется его более высокой растворимостью. При увеличении степени кристалличности полимера (образцы А5 и АД) наблюдаются рост селективности и снижение проницаемости, а также уменьшение эффективных энергий активации проницаемости (табл. 3). Температурная зависимость проницаемости гелия слабее, чем для газов, имеющих большую растворимость.

Информацию о механизме транспорта и структуре ПФОФ можно получить, выделив в значе-

Таблица 1. Проницаемость и факторы разделения ПФОФ при различных температурах

Образец	$C, \%$	$T, ^\circ C$	P, Ba^*			$\alpha(O_2/N_2)$	$\alpha(CO_2/N_2)$	$\alpha(CO_2/O_2)$	$\alpha(He/O_2)$
			O_2	CO_2	He				
A4	20	25	1.61	9.26	8.09	4.70	27.1	5.76	5.03
		55	7.49	33.7	20.5	3.34	15.1	4.51	2.74
		75	15.7	60.7	39.9	2.96	11.4	3.87	2.54
AD	50	25	0.97	4.73	4.65			4.88	4.81
		55	3.97	13.3	13.1	4.62	15.5	3.36	3.30
		75	8.53	21.4	21.8	4.54	11.4	2.51	2.55
A5	53**	25	0.85	4.54	4.08			5.31	4.79
		55	3.63	15.4	11.4	3.79	16.0	4.23	3.14
		75	7.51	27.0	22.5	3.09	11.1	3.60	2.99

* 1 Баррер = $10^{-10} \text{ н}\cdot\text{см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с}$ (см рт. ст.).

** Оценена по плотности образца.

ниях коэффициентов проницаемости вклады коэффициентов диффузии и растворимости

$$P_i = D_i \cdot S_i. \quad (1)$$

Если предположить, что средняя растворимость в пленке определяется произведением средней растворимости в аморфной фазе S и доли аморфной фазы (0.8 для образца A4 и 0.5 для образцов A5 и AD), тогда

$$D_i/D(A4) = 1.6P_i/P(A4). \quad (2)$$

В рамках этой модели предполагается, что различия растворимости в разных образцах ПФОФ для некоторой молекулы газа отсутствуют, т.е. увеличение селективности не связано с изменениями коэффициентов растворимости. Уравнение (2) позволяет просто определить отношения средних коэффициентов диффузии четырех газов при сравнении пленок с кристалличностью 50 и 20%. Температурные зависимости этих отношений представлены на рис. 5. Отношения, полученные для гелия, близки к единице: по-видимому, коэффициент диффузии гелия не изменяется в рассматриваемых образцах полимера. Аналогичный результат был получен ранее для частично кристаллического ПЭ [13 - 16]. Отношения $D_i/D(A4)$ составляют около 0.9, 0.7 и 0.65 для кислорода, азота и углекислого газа (образец AD), в то время как соответствующие значения для образца A4 равны 0.85, 0.8 и 0.7. Следует отметить, что порядки изменения отношений $D_i/D(A4)$ и эффективного размера молекул пенетрантов [12] совпадают. Вероятно, более высокие степени кристалличности способны придавать пленкам ПФОФ более высокие значения селективности диффузии. Отмеченное практически полное постоянство коэффициентов диффузии гелия позволяет предположить, что для образцов с разной кристалличностью наблюдается одна и та же степень извилистости диффузационных путей. Следовательно, снижение коэффициентов диффузии для молекул большего размера в пленках с кристалличностью 50% может быть вызвано главным образом ограничениями подвижности цепей в аморфной фазе полимера, через которую происходит массоперенос.

Наблюданное снижение энергии активации проницаемости при росте степени кристалличности полимеров тем более резкое, чем больше размеры молекулы диффузанта (табл. 3). Этот эффект требует специального рассмотрения. Майклс и Бикслер [13] обнаружили, что теплоты растворения аргона, кислорода и азота в ПЭ не зависят от степени кристалличности в широком диапазоне изменения этой величины, а также от способа кристаллизации полимера. Если данный результат справедлив также и для ПФОФ, то наблюдаемые изменения должны объясняться только изменениями энергии активации диффузии, что противоречит гипотезе об ограничениях

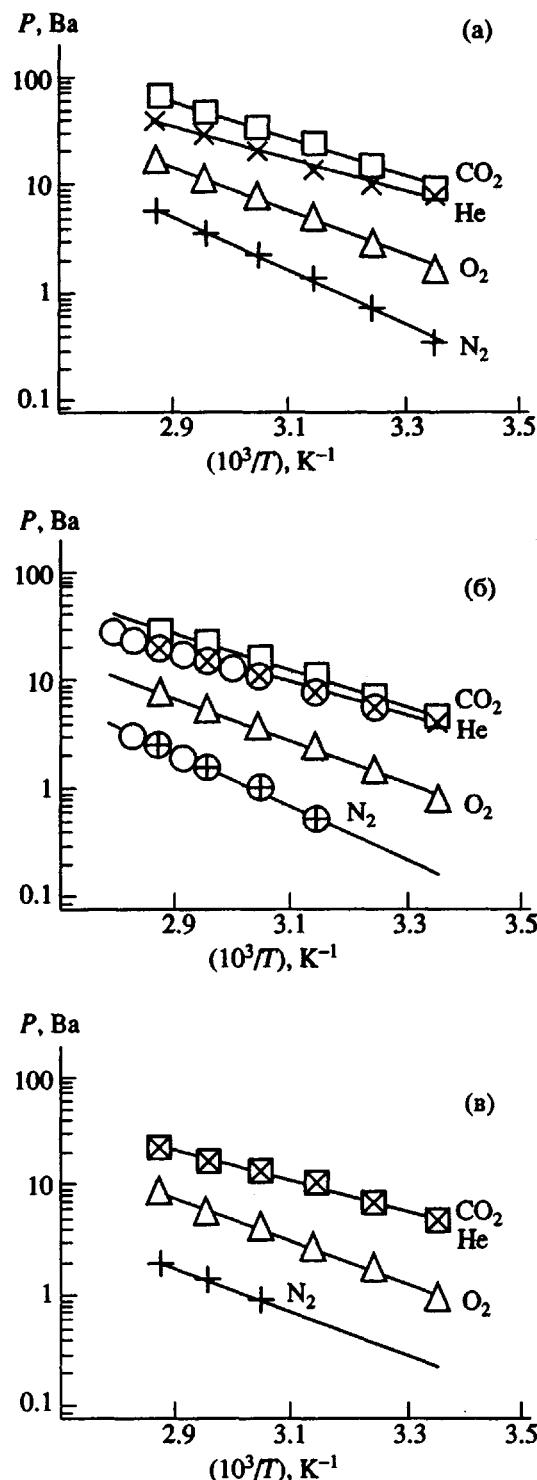


Рис. 4. Аррениусовская зависимость для коэффициентов проницаемости газов в ПФОФ: а – образец А4, б – образец А5; в – образец АД.

подвижности цепей в аморфной фазе. В этой упрощенной модели были, однако, проигнорированы многие факторы, такие, как эффект диффузии по границам кристаллитов [17], различная извилистость диффузационных путей для пенетран-

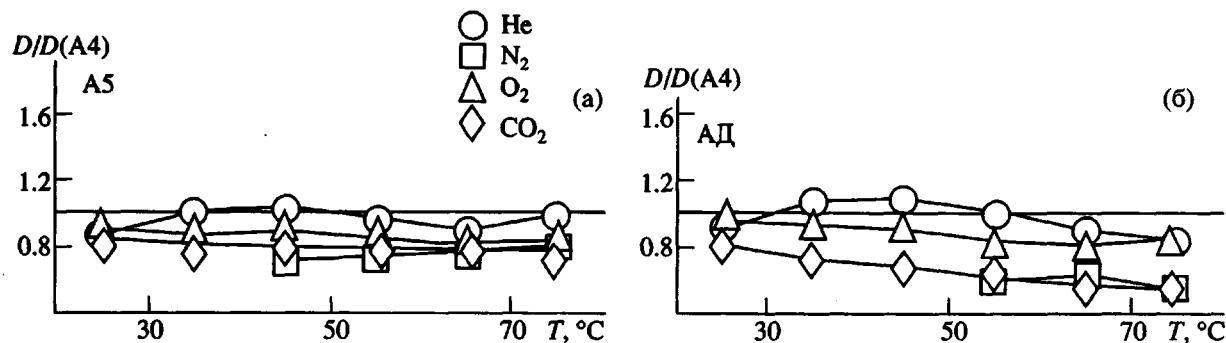


Рис. 5. Температурная зависимость отношения коэффициентов диффузии для ПФОФ: а – образцы А5 и А4; б – образцы АД и А4.

тов разного размера и зависимость извилистости от формы кристаллитов [18 - 20]. В настоящее время выполняются измерения растворимости, которые должны подтвердить эту модель, т.е. доказать пропорциональность коэффициентов растворимости доле аморфной фракции, и тем самым углубить наши представления о гетерофазных системах.

Ранее сообщалось [7] о транспортных свойствах ПФОФ, синтезированного методом полимеризации с раскрытием цикла в реакции гексахлорциклотрифосфазена с образованием поли(дихлорфосфазена). Хотя степень кристалличности полученных полимеров составляла 50%, коэффициенты проницаемости и эффективные энергии активации оказались выше, а факторы разделения – ниже, чем для образцов, изученных в данной работе. Более того, отношения

$D_i/D(A4)$, аналогичные показанным на рис. 5, оказались выше единицы, что свидетельствует об иной морфологии полимера. По-видимому, этот путь синтеза в той или иной степени приводит к разветвленному полимеру [2, 21], тогда как синтез путем поликонденсации N-дихлорфосфиноилтрихлорфосфазена приводит к линейным продуктам, практически не содержащим разветвленных структур [3]. Более высокая растворимость в бензоле, тетрагидрофуране и хлорпроизводных углеводородов, отмеченная для ПФОФ, описанного в работе [7], также свидетельствует о более дефектной (разветвленной) структуре. Отсюда можно заключить, что отсутствие разветвлений в полимерной цепи и высокая кристалличность пленок ПФОФ благоприятствуют селективности газоразделения, снижают проницаемость и эффективные энергии активации проницаемости. Обнаруживаемый в литературе (см. работу [7] и содержащуюся в ней библиографию) широкий диапазон значений коэффициентов проницаемости и факторов разделения обусловлен, по-видимому, различиями в условиях получения, кристалличности и морфологии исследованных полимерных пленок и мембран.

Для пленок ПЭЭК найден следующий порядок изменения коэффициентов проницаемости: $\text{He} > \text{CO}_2 > \text{O}_2$ (рис. 6). Все полученные аррениусовские зависимости линейны во всем интервале температур. Значения коэффициентов проницаемости сравнительно не высоки (0.55 и 7.0 Ва для кислорода и гелия при 25°C), однако к достоинствам этого полимера следует отнести относительно высокие факторы разделения для пары He/O_2 : 12.7 при 25°C и 11.6 при 75°C. Из-за очень низких коэффициентов проницаемости азота (менее 0.1 Ва при 25°C) не удалось надежно измерить факторы разделения для пар O_2/N_2 , CO_2/N_2 , He/N_2 . Эффективные энергии активации изменяются в следующем порядке: $\text{CO}_2 < \text{He} < \text{O}_2$ – и отражают вклады величины энергии активации диффузии, которая обратно пропорциональна размерам молекул [12] и, в случае CO_2 , теплоты сорбции. В работе китайских исследователей [8]

Таблица 2. Проницаемость и факторы разделения ПЭЭК при различных температурах

T, °C	P, Ва			$\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$	$\alpha(\text{He}/\text{O}_2)$
	O ₂	CO ₂	He		
25	0.55	2.71	6.99	4.94	12.7
55	1.09	4.53	13.2	4.14	12.0
75	1.61	6.05	18.6	3.76	11.6

Таблица 3. Эффективные энергии активации (кДж/моль) газопроницаемости через пленки ПФОФ и ПЭЭК

Образец	CO ₂	He	O ₂	N ₂
A4	32.6	28.9	39.3	47.3
A5	30.9	28.8	37.3	45.6*
AD	26.1	26.8	36.9	38.0**
ПЭЭК	13.8	17.2	18.7	–

* В интервале 45 - 75°C.

** В интервале 55 - 75°C.

был отмечен слабый излом при температуре около 68°C на аррениусовых зависимостях коэффициентов проницаемости ПЭЭК. Этот эффект не был подтвержден в данной работе: полученные зависимости почти не отклонялись от линейных.

Изотермы сорбции углекислого газа в ПЭЭК при 25, 35 и 45°C показаны на рис. 7. Изотермы имеют форму, типичную для сорбции в стеклообразных полимерах. Из-за узости изученного интервала давлений параметры уравнения двойной сорбции не были определены.

ВЫВОДЫ

Получены и охарактеризованы пленки на основе ПФОФ и ПЭЭК, исследована их газопроницаемость. Газоселективные свойства ПФОФ представляются интересными, если обратить внимание на то, что этот материал изучен выше его температуры стеклования. Здесь можно отметить факторы разделения для пары O₂/N₂, достигающие 4.5 при коэффициенте проницаемости по кислороду 8.5 Ва при 75°C. Рост селективности и снижение проницаемости и эффективных энергий активации проницаемости вызваны значительной кристалличностью и отсутствием разветвленности цепей полимера. Характер изменений проницаемости и селективности может быть объяснен на основе простой двухфазной модели. Более высокие степени кристалличности изученных пленок, по-видимому, не изменили степень извилистости диффузионных путей в материале, но все же привели к снижению коэффициентов диффузии для газов, молекулы которых крупнее, чем молекулы He, вероятно, из-за ограничений подвижности цепей в аморфной фазе. Модель, однако, не позволяет объяснить наблюдаемые изменения в эффективных энергиях активации проницаемости. Для решения этой проблемы требуются дальнейшие исследования.

Различия в методах синтеза, кристалличности и морфологии материала могут быть причиной большого разброса факторов разделения, отмеченного в литературе для данного полимера. Жидкокристаллическое поведение ПФОФ и других полифосфазенов представляет интерес, так как для этих материалов, предположительно, можно управлять диффузионными свойствами. Сейчас эта проблема изучается совместно с проф. Н.А. Платэ и его коллегами в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева.

Исключительно высокие селективности газоразделения, свойственные для ПЭЭК, и способность этого полимера растворяться и потому формовать мембранны методом инверсии фаз делает его одним из идеальных кандидатов для

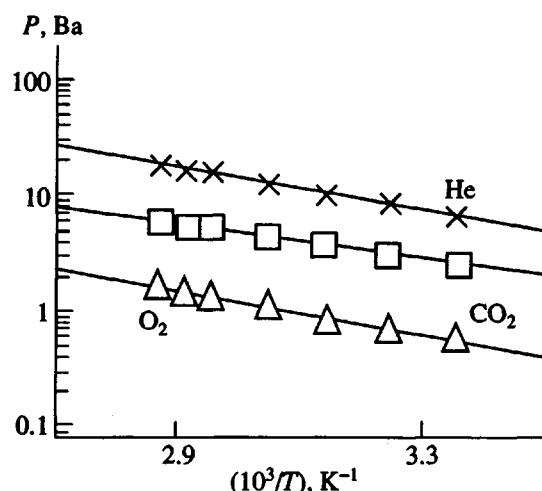


Рис. 6. Аррениусская зависимость для коэффициентов проницаемости газов в ПЭЭК (образец АД).

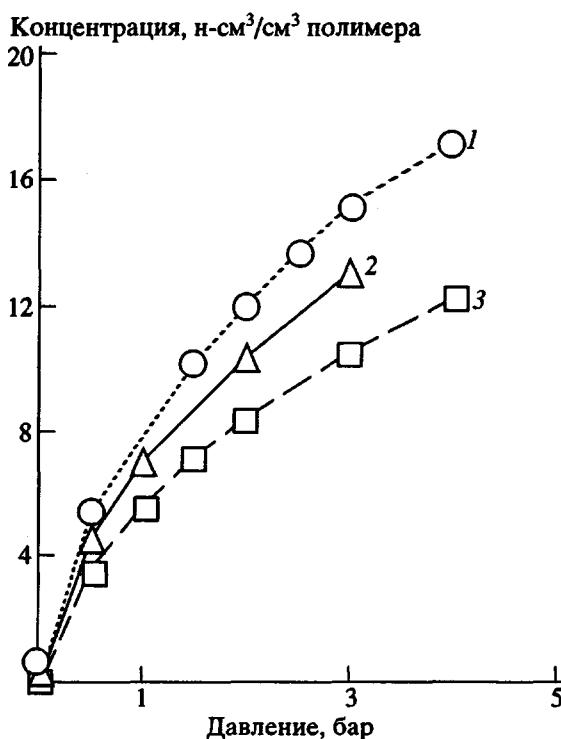


Рис. 7. Изотермы сорбции CO₂ в ПЭЭК при 25 (1), 35 (2) и 45°C (3).

создания промышленных газоразделительных мембран.

Авторы выражают благодарность доктору Ф. Бруно из фирмы "Атохем", любезно предоставившему образцы ПФОФ, С. Купцову (МГПУ им. В.И. Ленина, Москва) и Е.М. Антипову (ИНХС РАН) за получение и интерпретацию рентгенограмм, а также Н.А. Платэ за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koros W.J., Fleming G.K.* // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 83. P. 1.
2. *Allcock H.R.* *Phosphorus Nitrogen Compounds.* New York: Acad. Press, 1972.
3. *Potin Ph., De Jaer R.* // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1989. V. 98. № 9/10. P. 649.; *D'Hallum G., De Jaeger R., Potin Ph.* // *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1989. V. 98. № 9/10. P. 653.
4. *Zhang H.-C., Chen T.-L., Yuan Y.-G.* *Chinese Pat.* 85 108 751.
5. *Drioli E., Zhang H.-C.* // *Chimicaoggi.* 1989. V. 11. № 7. P. 59.
6. 1981 Annual Book of Standards, ASTM Standard Methods, D1434-80. Part 27. Americal Society fof Testing and Materials.
7. *Drioli E., Zhang S.-M., Basile A., Golemme G., Gaeta S.N., Zhang H.-C.* // *Gas Separation Purification.* 1991. V. 5. P. 252.
8. *Liu W.-Y., Chen T.-L., Xu J.-P.* // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 53. P. 203.
9. *Sun D.C., Magill J.H.* // *Polymer.* 1987. V. 28. P. 1243.
10. Годовский Ю.К., Панков В.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Наука, 1988.
11. *Kojima M., Magill J.H.* // *Polym. Commun.* 1983. V. 24. P. 329.
12. *Teplyakov V.V., Meares P.* // *Gas Separation Purification.* 1990. V. 4. № 2. P. 66.
13. *Michaels A.S., Bixler H.J.* // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 50. P. 393.
14. *Michaels A.S., Bixler H.J.* // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 50. P. 413.
15. *Bixler H.J., Sweeting O.J.* *The Science and Technology of Polymer Films* / Ed. by Sweeting O.J. New York: Wiley, 1971. V. 11. P. 2.
16. *Webb J.A., Bower D.J., Ward I.M., Cardew P.T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1993. V. 31. P. 743.
17. *Jeschke D., Stuart H.* // *Z. Naturforsch.* 1961. V. 16. P. 37.
18. *Weinkauf D.H., Paul D.R.* *Effet of Structural Order on Barrier Properties* / Ed. by Koros W.J., *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symp. Ser. 1990. V. 423. P. 60.
19. *Barrer R.M.* *Diffusion in Polymers* / Ed. by Crank J., Park G.S. London; New York: Acad. Press, 1968. P. 165.
20. *Petropoulos J.H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1985. V. 23. P. 1309.
21. *Hagnauer G.L.* // *J. Macromol. Csi., Chem.* 1981. V. 16. P. 385.

Gas Transport Properties of High Performance Polymers

G. Golemme, E. Drioli, and F. Lufrano

*Istituto di Ricerca su Membrane e Modellistica di Reattori Chimici-CNR,
Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali, Università della Calabria,
I-87030 Rende, Italy*

Abstract – Dense membranes made of PEEKWC, a novel soluble poly(aryletheretherketone), and poly[bis(phenoxy)phosphazene] (PPOP) have been prepared and tested for gas transport properties. The polymers have been characterized by DSC, Wide Angle X-ray Diffraction, thermogravimetric analysis and show excellent thermal stability and permselectivity. Permeability to CO₂, He, N₂ and O₂ have been measured at steady state from 25 to 85°C. CO₂ solubility in PEEKWC has been determined at low pressures. PEEKWC is a glassy polymer with a dual mode sorption behavior for carbon dioxide. Differences in the gas transport properties in PPOP membranes with different origin and crystalline fractions cannot be interpreted only as a simple effect of the variation of average mobility of the amorphous polymeric chain segments.