

УДК 541.64:533.15

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КАРДОВЫХ ПОЛИИМИДОВ: ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ

© 2001 г. А. П. Кориков*, Я. С. Выгодский**, Ю. П. Ямпольский*

*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 19.09.2000 г.
Принята в печать 13.01.2001 г.

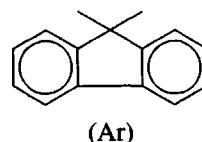
Изучена проницаемость новых кардовых полииimidов: гомо- и сополимеров по отношению к легким газам He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄. Показано, что при введении кардовой группы в структуру полииимида коэффициенты проницаемости возрастают. Для сополииimidов продемонстрирована возможность предсказания транспортных параметров сополииimidов методом групповых вкладов. Проведен анализ влияния остаточного растворителя на параметры газопроницаемости. Обнаружено, что его удаление приводит к заметному росту проницаемости газов при незначительном снижении, а иногда повышении селективности газоразделения.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых материалов для газоразделятельных мембран является одной из важных задач мембранный науки и технологии. Для разделения таких смесей как O₂/N₂, H₂/CH₄, CO₂/N₂, He/N₂ в качестве мембранных материалов наиболее эффективно используют стеклообразные полимеры. В настоящее время имеются данные по транспортным параметрам (коэффициентам проницаемости, диффузии, растворимости и энергиям активации проницаемости и диффузии) для нескольких сотен стеклообразных полимеров, представителей различных классов. Наиболее подробные данные накоплены для ароматических полииimidов [1, 2]. Эти соединения привлекают внимание главным образом возможностью широкого варьирования структуры и свойств. Многие полииimidы относятся к высокоселективным материалам и проявляют при этом хорошие пленкообразующие свойства. В то же время их проницаемость сравнительно низкая, а основное требование, предъявляемое к мембранным материалам и, в частности, полииimidам – сочетание высокой проницаемости и селективности. В этой связи важен поиск такого варьирования структуры новых полииimidов, который приводил бы к росту газопроницаемости с минимальными потерями, а, возможно, и с ростом селективности газоразделения.

E-mail: Korikov@ips.ac.ru (Кориков Александр Петрович).

Потенциальным типом подобной структуры могут служить так называемые кардовые полииimidы. Эти полимеры были впервые синтезированы в 70-х годах [3]. Отличительной особенностью кардовых полимеров (греч. “кардо” – петля) является наличие так называемой кардовой группы, в роли которой может выступать фталидная, фталиimidная, анtronовая, флуореновая, циклогексановая и некоторые другие группы. Описан синтез и изучены транспортные свойства ряда полииimidов [4, 5] и полiamидов [6] кардового строения, содержащих флуореновую группу



Сравнительное изучение кардовых полииimidов и обычных ароматических полииimidов [4] показало, что введение плоской и протяженной флуореновой составляющей как боковой группы в указанные полимеры приводит к увеличению проницаемости (по O₂) в несколько раз, причем селективность разделения газовой пары O₂/N₂ может практически не меняться или даже возрастать.

Согласно Koros и Fleming [7], плоские протяженные фрагменты основных цепей, например в поликарбонатах, содержащих спиробииндановые

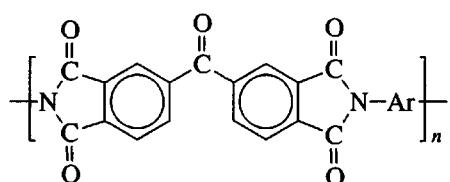
группировки, или в полипирролах, затрудняют упаковку цепей и подвижность боковых групп. Первое приводит к увеличению свободного объема, второе – к некоторому возрастанию селективности диффузии D_A/D_B для пары газов A и B. В целом, переход к таким структурам сопровождается повышением как проницаемости P_A , так и селективности P_A/P_B . Возможно, эта интерпретация может быть применена и к кардовым полимида. Таким образом, флуореновую боковую группу можно рассматривать как элемент дизайна структуры полимеров, способствующий реа-

лизации желаемой комбинации транспортных свойств.

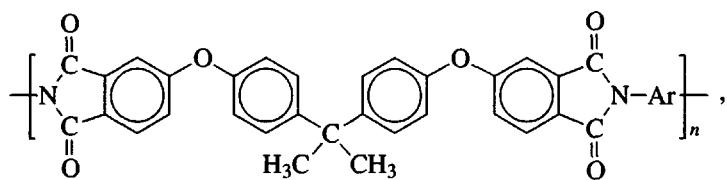
В настоящей работе изучены гомо- и сополимииды, содержащие в своем составе флуореновый заместитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования брали два кардовых гомополимида, которым соответствуют формулы



I

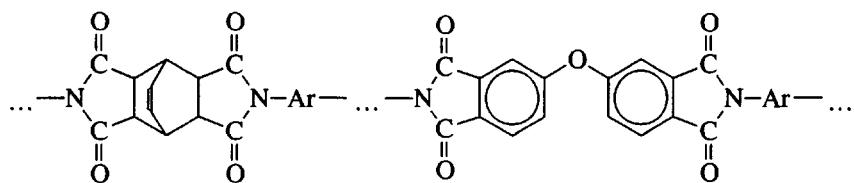


II

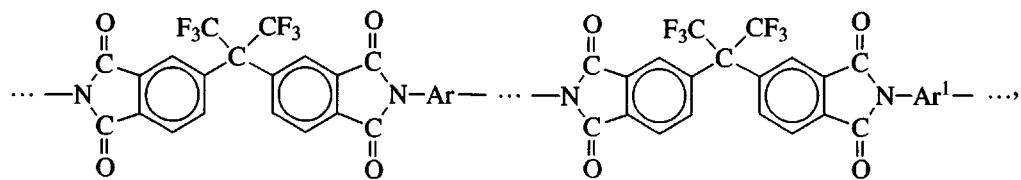
в которых Ar – приведенный выше флуореновый радикал.

В случае трех изученных сополимидов III–V диамин кардового строения подвергали поликонденсации с двумя диангидридами (полимер III) или исполь-

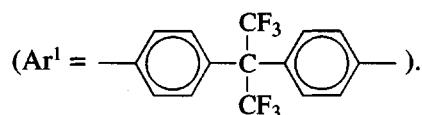
зовали в смеси с другим диамином для поликонденсации с одним и тем же диангидридом (IV и V). Ниже представлены формулы составных звеньев этих сополимидов (как и выше Ar – флуореновая группа), являющихся статистическими сополимерами

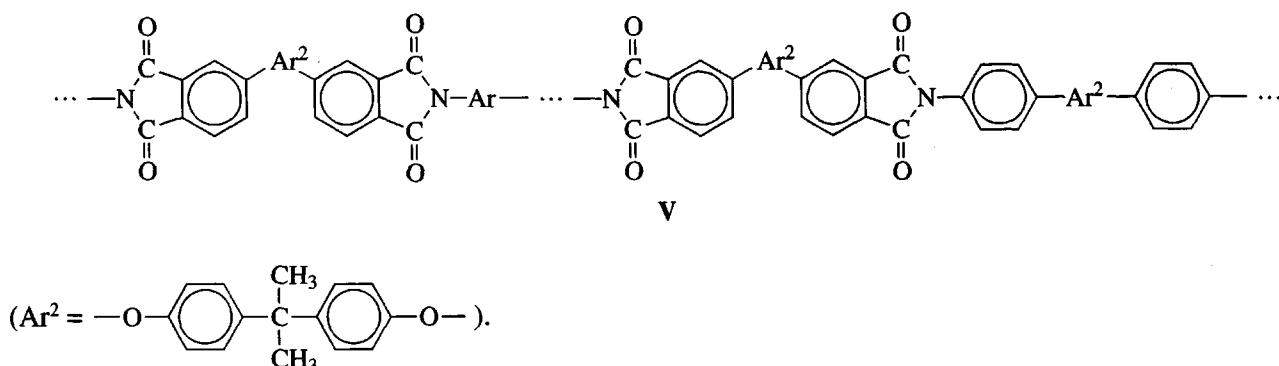


III



IV





Входящие в состав сополиимида IV диангидрид и второй диамин содержали гексафторизопропилиденовую группировку в основной цепи, обычно приводящую к возрастанию газопроницаемости и свободного объема полииimidов [8, 9]. Сополимер V является сополиэфириимидом: полииimidы с подобным строением цепи обнаружили интересные свойства [10]. Введение кардоструктуры осуществлено с целью возможной модификации свойств изученных ранее материалов.

Гомополимеры синтезировали поликонденсацией соответствующих диангидридов и диаминов, взятых в мольном соотношении 1 : 1. Методика синтеза описана в работе [11]. Сополимеры получали совместной поликонденсацией диангидридов и диаминов, взятых в соответствующих мольных долях. Так, для получения 1 моля сополимеров IV и V исходные смеси содержали по 0.5 моля соответствующего диангидрида и по 0.25 моля диамина. При синтезе сополиимида III, наоборот, брали 0.5 моля диамина и по 0.25 моля каждого из диангидридов.

Плоские гомогенные пленки полимеров получали отливкой на стекло из растворов в хлороформе с концентрацией 0.85–1.0 мас. % при комнатной температуре. Для замедления испарения растворителя отливаемые пленки покрывали чашками Петри и стеклянными колпаками. После отливки пленки доводили до постоянной массы путем удаления растворителя в вакууме при 60°C (до 3 суток). Обработку образцов этанолом проводили вымачиванием в спирте в течение 24 ч при комнатной температуре, затем образцы пленок помещали в вакуумный шкаф и сушили при тех же условиях. Непосредственно перед проведением измерений транспортных параметров полученные пленки дополнительно выдерживали в вакуумном шкафу при комнатной температуре в течение 1 суток. Контроль массы образцов осуществляли при помощи лабораторных аналитических весов (точность до 0.1 мг).

Изучали пленки толщиной 20–80 мкм, которую измеряли посредством микрометра М 05101; отклонения от однородности по толщине в среднем не превышали ± 1 мкм. Плотность изучаемых стеклообразных полимеров определяли при температуре около 20°C методом гидростатического взвешивания пленок в изопропиловом спирте. Искомую плотность (пикнометрическую) находили из разности массы пленки на воздухе и в спирте (погрешность не выше 0.5%). Геометрическую плотность рассчитывали как частное массы и объема (произведение площади пленки на ее толщину). Долю свободного объема (FFV) изученных образцов вычисляли по методу Бонди [12]

$$\text{FFV} = \rho(1/\rho - 1.3V_W),$$

где ρ – плотность образца, г/см³, а V_W – ван-дерваальсов объем его мономерного звена, рассчитанный согласно работе [13]. Как следует из этого уравнения, величина FFV безразмерна.

Температуры стеклования кардополииimidов определяли на термомеханическом приборе, описанном в работе [14].

Транспортные параметры измеряли согласно методу Дейнеса–Баррера [15] по масс-спектрометрической методике [16] на установке МИ-1309 при температуре около 20°C. Коэффициенты проницаемости определяли по индивидуальным газам. Давление над пленкой было в пределах 6–80 кПа, под пленкой – до 0.1 Па.

Количество остаточного растворителя в пленке находили гравиметрически: за точку отсчета принимали исходную массу сухого полимера до приготовления раствора. Потом взвешивали пленку сразу после отливки, затем после каждой стадии обработки по описанным выше методикам (т.е. с обработкой EtOH и без таковой). За конечную массу принимали массу пленки данного полимера после доведения ее до постоянной величины.

Таблица 1. Параметры изученных кардовых полиимидов

| Полимер | Плотность*, г/см ³ | FFV*, % | T _c , °C |
|---------|----------------------------------|---------|---------------------|
| I | 1.25 | 15.3 | 370 |
| II | 1.22 | 14.0 | 290 |
| III | 1.25 | 14.9 | 330 |
| IV | 1.36 | 18.2 | 290 |
| V | 1.25 | 14.4 | 275 |

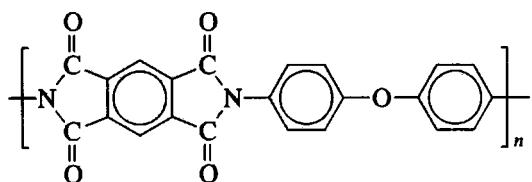
* При 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

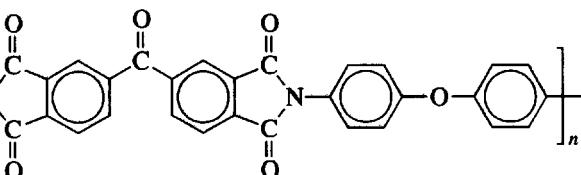
*Транспортные параметры
кардовых полиимидов*

Некоторые физические свойства изученных полиимидов приведены в табл. 1. Значения плотности и температуры стеклования T_c изученных в работе полиимидов, как показывает сравнение [1, 17], попадают в интервал характерный для других изученных полиимидов. По величине FFV они могут быть отнесены к группе материалов со средним свободным объемом, следовательно, учитывая корреляции газопроницаемости со свободным объемом, для них можно ожидать среднюю газопроницаемость.

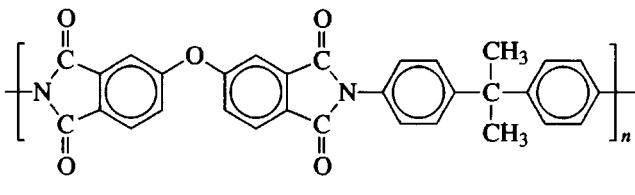
Полиимид I содержит остаток диангидрида бензофенонетракарбоновой кислоты. Полиимиды этого типа, полученные с участием различных диаминов, изучены достаточно подробно, что позволяет проанализировать влияние кардовой группы на транспортные свойства данной группы полимеров. Ниже приведены структуры некоторых полиимидов, которые использованы в настоящей работе для сравнения.



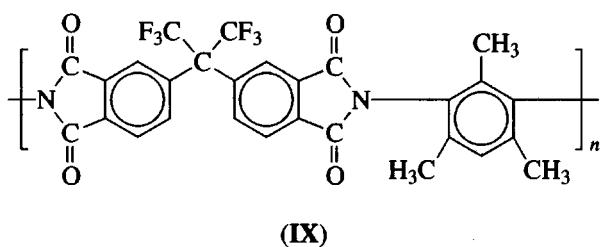
(VI)



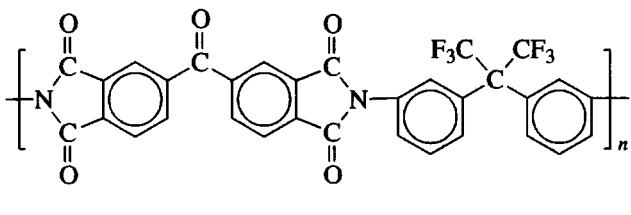
(VII)



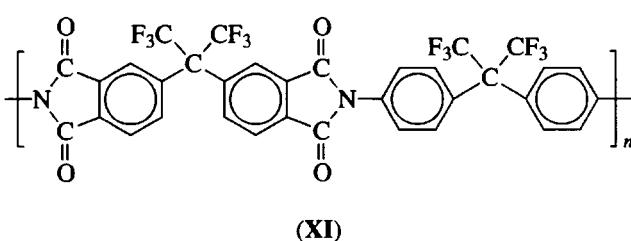
(VIII)



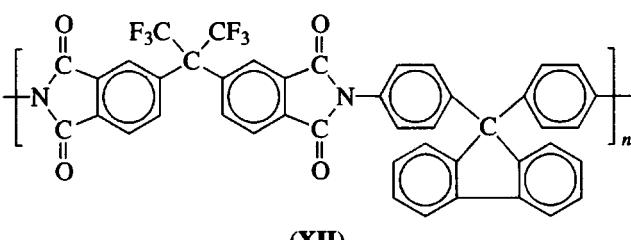
(IX)



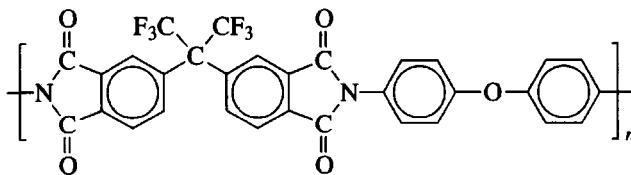
(X)



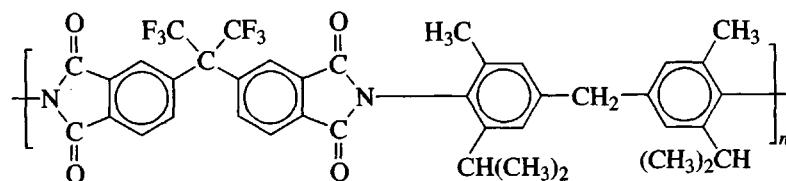
(XI)



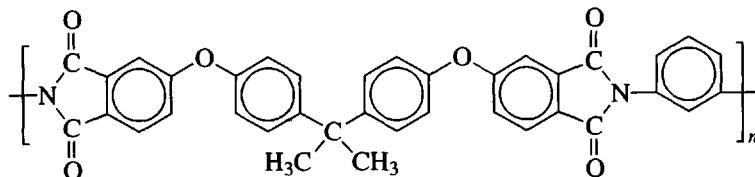
(XII)



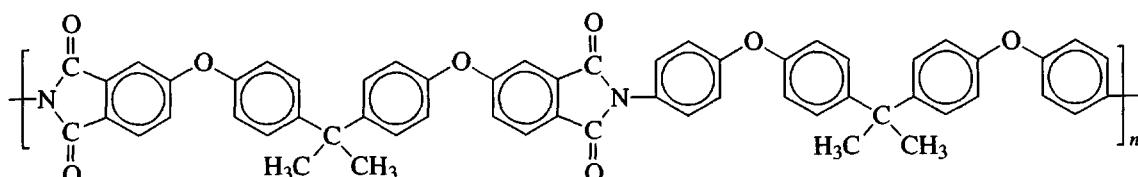
(XIII)



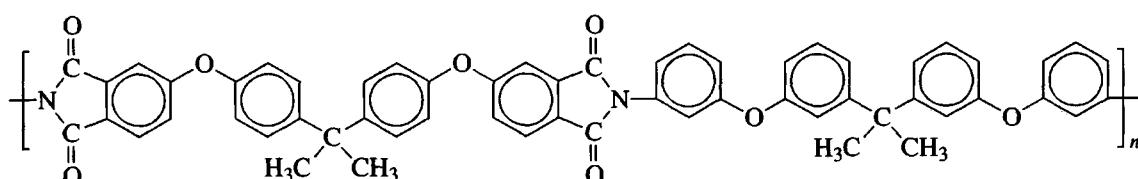
(XIV)



(XV)



(XVI)



(XVII)

В табл. 2 представлены коэффициенты проницаемости изученных в работе полимеров I–V, а также некоторых структурно родственных полииимидов, исследованных ранее. Сравнение последних с проницаемостью кардовых полииимидов I–V по разным газам показывает, что введение кардовой группы приводит к значительному росту проницаемости. Более высокие значения P наблюдаются только для полииимида IX со значительным замещением фениленового цикла метильными группами. Подчеркнем, что различия в значениях P в действительности должны быть еще больше, поскольку данные табл. 2 для полииимидов VI–IX относятся к более высокой температуре (35°C). Рост проницаемости сопровождается заметным снижением селективности. Отметим, что проницаемость полииимида I по отношению к CO₂ и N₂ была изучена ранее в работе [5]. Полученные там значения проницаемости несколько выше ($P(\text{CO}_2) = 15$ Баррер), но это может быть связано

с особенностями обработки пленки, как показано нами в опытах с обработкой этанолом (см. ниже).

Тот же вывод о возрастании проницаемости под действием кардовой группы может быть сделан путем сравнения полииимида II и известного полиэфиримида Ultem (XV) [18, 22]. Для этого полимера приведено значение $P(\text{CO}_2) = 1.3$ Баррер [18], тогда как для полииимида II получено значение 9.1 Баррер. Следует подчеркнуть, что для кардового полииимида II характерна и более высокая селективность $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 36$, тогда как для Ultem она составляет 25. Представленные в табл. 2 сополииимиды III–V изучены впервые. Полииимиды III и IV отличаются сравнительно высокой проницаемостью. В случае полимера IV она вызвана как присутствием кардовой группы, так и наличием групп $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ в диангидридном и в дигидновом остатках.

При интерпретации данных по газопроницаемости полимеров часто используют корреляции

Таблица 2. Коэффициенты газопроницаемости полиимидов (20°C)

| Полимер | Коэффициент проницаемости P , Баррер* | | | | | |
|-----------|---|----|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | H ₂ | He | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | CH ₄ |
| I | 17 | 17 | 2.0 | 0.30 | 5.9 | 0.25 |
| II | 19 | 16 | 1.7 | 0.25 | 9.1 | 0.48 |
| III | 29 | 22 | 3.1 | 0.61 | 16 | 0.71 |
| IV | 47 | 52 | 16 | 4.0 | 72 | 2.1 |
| V | 11 | 12 | 1.1 | 0.25 | 3.7 | 0.22 |
| VI [18] | 3.01 | — | 0.22 | 0.049 | 1.14 | 0.026 |
| VII [19] | 4.8 | — | 0.191 | 0.0236 | 0.625 | 0.011 |
| VIII [20] | 12.6 | — | 0.795 | 0.119 | 3.76 | 0.089 |
| IX [21] | 516 | — | 109 | 31.6 | 431 | 26.0 |

* 1 Баррер = $1.0 \times 10^{-10} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с} \text{ см Hg}$.

со свободным объемом V_f ($\text{см}^3/\text{г}$) или с долей свободного объема FFV [17]. При этом во многих случаях получают достаточно высокие коэффициенты корреляции R . В то же время анализ многочисленных данных для полиимидов с широко варьируемой структурой свидетельствует о довольно слабом влиянии FFV на газопроницаемость [23].

Результаты настоящей работы позволяют проверить корреляцию коэффициентов проницаемости с FFV на новых объектах. Кроме того, в

литературе имеются данные для гомополиимидов, полученных на основе тех же диангидридов и диаминов, что и изученные в настоящей работе сополиимиды. Эти результаты сопоставлены для $P(O_2)$ на рис. 1, на который также нанесены данные для полимеров VI [18], VIII [20], X [24], XI [19], XII [4], XIII [25], XIV [4], XV [22]. Прежде всего для изученных в настоящей работе кардовых полиимидов не наблюдается достаточно хорошей корреляции ($R = 0.86$). Тот же вывод можно сделать при совместном рассмотрении этих данных и параметров описанных в литературе гомополиимидов родственной структуры. Таким образом, можно заключить, что хотя проницаемость полиимидов зависит от их суммарного свободного объема, другие факторы, например характер распределения по размерам элементов свободного объема, должны быть приняты во внимание при более детальном описании процессов диффузии и проницаемости в полиимидах.

Селективности газоразделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$ для изученных полиимидов, представлены в табл. 3. В целом проявляется компенсационный эффект, т.е. наиболее проницаемые полимеры наименее селективны. Уровень проницаемости, P и селективности полимеров часто характеризуют корреляциями с критическим объемом пенетранта. На рис. 2 такая корреляция показана для газопроницаемости исследованных кардовых полиимидов. Для сравнения также представлены прямые для "типового" низкопроницаемого полиимода VI

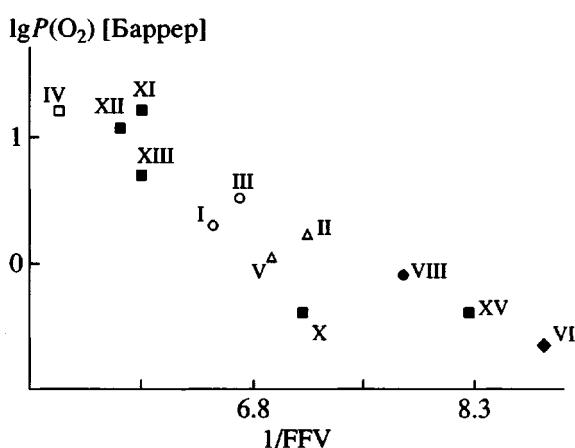


Рис. 1. Корреляция коэффициентов проницаемости с долей свободного объема пенетранта для изученных в работе кардовых полиимидов и некоторых родственных полиимидов.

Таблица 3. Селективность газоразделения P_i/P_j для различных пар газов

| Полимер | Селективность P_i/P_j | | | | |
|-----------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /CH ₄ | H ₂ /CH ₄ | He/N ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| I | 6.7 | 24 | 68 | 57 | 20 |
| II | 6.8 | 19 | 40 | 64 | 36 |
| III | 5.2 | 23 | 41 | 36 | 26 |
| IV | 4 | 34 | 22 | 13 | 18 |
| V | 4.4 | 17 | 50 | 48 | 15 |
| VI [19] | 4.5 | 44 | 116 | — | 23 |
| VII [20] | 8.1 | 57 | 436 | — | 27 |
| VIII [21] | 6.7 | 42 | 142 | — | 32 |
| IX [18] | 3.4 | 17 | 20 | — | 14 |

[18] и для высокопроницаемого полимера IX, содержащего группы $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ [21]. Видно, что, варьируя структуру кардовых полииимидов, можно в широких пределах изменять их проницаемость. Более проницаемые полимеры (например, полимер IV) описываются более пологими корреляциями, т.е. обнаруживают меньшую селективность.

Недавно был предложен и успешно использован метод предсказания транспортных параметров гомополииимидов [9]. Представляет интерес проверить применимость этого метода для сополииимидов. Для расчета транспортных параметров сополимеров была использована предложенная Paul эмпирическая формула [26] для полимерных смесей и статистических сополимеров

$$\lg P_{\text{сопол}} = \alpha_a \lg P_a + \alpha_b \lg P_b,$$

где P_a , P_b , α_a и α_b – соответственно коэффициенты проницаемости гомополимеров его составляющих и их мольные доли в сополимере (в нашем случае $\alpha_a = \alpha_b = 0.5$). Значения P_a и P_b были вычислены с использованием групповых вкладов, данных в работе [9]. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных величин приведено в табл. 4. В ней данные сопоставлены как для двух гомополимеров (I, II), так и для двух сополимеров (IV, V). Отсутствие в таблице сополимера III вызвано тем, что для одного из диангидридов значений групповых вкладов нет. Видно, что совпадение экспериментальных и предсказанных данных вполне удовлетворительное для гомо- и сополимеров, что является новым результатом. Таким образом, продемонстрирована применимость метода групповых вкладов для сополииимидов, что

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно работе [9] коэффициентов проницаемости

| Полимер | $P(\text{O}_2)$, Баррер | | $P(\text{N}_2)$, Баррер | |
|---------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|
| | экспери-мент* | расчет | экспери-мент* | расчет |
| I | 2.0 | 1.5 | 0.30 | 0.34 |
| II | 1.7 | 2.0 | 0.25 | 0.47 |
| IV | 16 | 15 | 4.0 | 3.8 |
| V | 1.1 | 1.0 | 0.25 | 0.19 |

* При 20 °C.

должно значительно расширить область его применения.

Зная экспериментальные значения коэффициентов проницаемости сополииимида III, можно оценить групповые вклады для образующего его диангидрида. Полученные значения групповых вкладов для диангидрида, входящего в полимер III следующие: $\lg P(\text{O}_2) = -0.23$, $\lg P(\text{N}_2) = -0.38$.

Используя формулу Пола, и с учетом данных для гомополимеров XI [4] и XII [19], для сополимера IV получим следующие рассчитанные значения коэффициентов проницаемости: $\lg P(\text{O}_2) = 1.14$, $\lg P(\text{N}_2) = 0.5$. Для сравнения экспериментально найденные величины составляют: 1.2 и 0.6 соответственно.

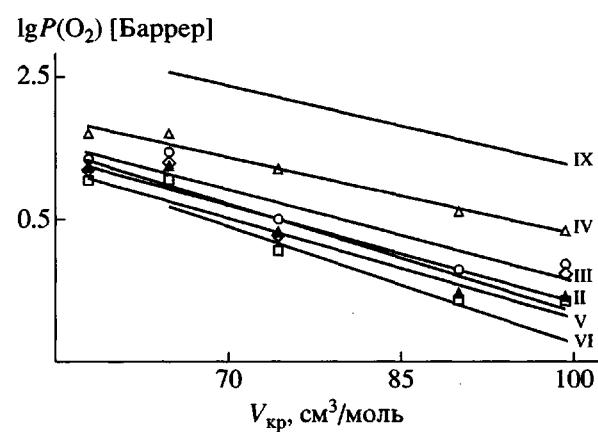
**Рис. 2.** Зависимость коэффициента проницаемости от критического объема пенетранта для изученных полимеров.

Таблица 5. Сравнение двух полиимидов-изомеров (20 °C)

| Газ | <i>P</i> (Баррер) для полиимидов | |
|-----------------|----------------------------------|-----------|
| | XVI | XVII [27] |
| H ₂ | 6.4 | 4.3 |
| He | 9.0 | 5.1 |
| O ₂ | 0.71 | 0.24 |
| N ₂ | 0.25 | 0.035 |
| CO ₂ | 1.5 | 1.3 |
| CH ₄ | 0.10 | 0.040 |

Пространственная структура полиимидов (*мета*- или *пара*-замещение в фениленовых циклах) оказывает влияние на их транспортные свойства [8]. Результаты нашей работы позволяют проверить этот эффект на примере полиэфиридов. Структурные звенья гомополиэфирида XVI входят в состав сополимера V. В последнем фениленовые циклы замещены только в *пара*-положении. Для сравнения были рассмотрены гомополиэфириды XVII, содержащий *мета*-замещенные фениленовые циклы [27]. Коэффициенты проницаемости полимера XVI оценивали по свойствам сополимера V с использованием формулы Поля. Сопоставление газопроницаемости соединений XVI и XVII (табл. 5) показывает, что

и в случае полиэфиридов *пара*-изомеры по сравнению с *мета*-производными характеризуются более высокими значениями *P*. Однако некоторое понижение газопроницаемости в случае *мета*-изомера компенсируется значительным возрастанием селективности. Так, для полиэфирида XVII фактор разделения $\alpha(O_2/N_2) \sim 7$.

Влияние удаления остаточного растворителя на проницаемость и селективность

Известно, что протокол обработки пленок и мембран (выбор растворителя, время и температура его удаления и т.д.) существенно влияет на их транспортные свойства [28–30]. При отливке пленок из хорошего растворителя (в данном случае хлороформа) его полное удаление затруднено, а остаточный растворитель благодаря эффекту антипластификации может понижать газопроницаемость.

С целью изменить газопроницаемость и селективность карбовых полиимидов пленки обрабатывали этанолом, являющимся нерастворителем. В результате такой обработки пленок содержание остаточного растворителя после вакуумирования снижается по сравнению с контрольным образцом, который только вакуумировали (не обрабатывая EtOH). Величина этого эффекта различная для разных полиимидов (табл. 6). Для всех образцов и пар газов данная обработка приводит к заметному возрастанию коэффициентов проницаемости, причем одновременно возрастают коэффициенты диффузии и растворимости. Однако, как видно из табл. 7, селективность газоразделения

Таблица 6. Содержание остаточного растворителя в пленках карбовых полиимидов, обработанных по двум различным методикам (ω_1 и ω_2) и соответствующие коэффициенты проницаемости P_2 для различных газов (20°C)

| Полимер | ω_1^* , мас. % | ω_2^* , мас. % | Коэффициенты проницаемости P_2 (Баррер) для газов | | | | | |
|---------|-----------------------|-----------------------|---|------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | | | H ₂ | He | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | CH ₄ |
| I | 4.2 | 1.5 | 31 (1.8) | 30 (1.8) | 2.8 (1.4) | 0.67 (2.3) | 12 (2.0) | 0.80 (3.2) |
| II | 8.7 | 0.9 | 33 (1.7) | 26 (1.6) | 13 (7.6) | 3.0 (12.4) | 15 (1.6) | 2.70 (5.6) |
| IV | 3.0 | 0.4 | 73 (1.6) | 79 (1.5) | 22 (1.4) | 6.9 (1.7) | 120 (1.7) | 5.7 (2.7) |
| V | 7.4 | 0.8 | 17 (1.6) | 16 (1.4) | 1.9 (1.7) | 0.26 (1.0) | 7.6 (2.1) | 0.30 (1.2) |
| | | | 16 (1.6) | 15.2 (1.4) | 1.7 (1.7) | 0.24 (1.0) | 7.4 (2.1) | 0.28 (1.2) |

Примечание. В скобках приведен фактор увеличения P_2/P_1 . Индекс 1 соответствует данным, полученным для образца, прошедшего только вакуумирование, 2 – обработку этанолом и вакуумирование; m_0 – масса навески полимера (до приготовления раствора).

* Рассчитано по формулам $\omega_1 = [(m_1 - m_0)/m_0] \times 100\%$; $\omega_2 = [(m_2 - m_0)/m_0] \times 100\%$; m_1, m_2 – массы пленок, прошедшие указанные обработки.

Таблица 7. Селективность газоразделения P_i/P_j для различных пар газов (после обработки этанолом)

| Поли-имид | Селективность P_i/P_j | | | | |
|-----------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /CH ₄ | H ₂ /CH ₄ | He/N ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| I | 4.2 | 15.0 | 38.8 | 44.8 | 17.9 |
| II | 4.3 | 5.6 | 12.2 | 8.7 | 5.0 |
| IV | 3.2 | 21.1 | 12.8 | 11.4 | 17.4 |
| V | 7.3 | 25.3 | 56.7 | 61.5 | 29.2 |

$\alpha_{ij} = P_i/P_j$, как правило, понижается. В случае сополимера V селективности разделения для пар газов, приведенных в табл. 7, не уменьшаются, а даже возрастают, что особенно заметно для пары O₂/N₂. Чтобы оценить относительную роль изменений проницаемости и селективности ряда образцов представляется разумным рассмотреть относительное положение соответствующих точек на диаграмме проницаемость—селективность. Такого рода диаграммы рассматривали в различных работах (см., например, работы [31, 32]), где показана связь проницаемости и селективности различных материалов для различных пар газов. На рис. 3 эта диаграмма приведена для пары O₂/N₂. Штриховой линией показана так называемая верхняя граница по Робсону, т.е. линия, ограничивающая сверху массив данных для других изученных полимеров. “Хорошие” мембранные материалы расположены вблизи или выше данной линии. Иными словами, чем выше и правее расположены

полимер на данной диаграмме, тем более он перспективен для газоразделения. В верхней части массива точек полиимидов лежат данные для полимеров I и II, что свидетельствует о возможном применении этих кардовых полиимидов в газоразделении. При обработке EtOH пленок для большинства полиимидов ухудшаются газоразделительные свойства, о чем можно судить по положению точек на диаграмме. Однако для сополиимida V удаление хорошего растворителя в результате обработки приводит к улучшению транспортных свойств, а именно к улучшенной комбинации проницаемость—растворимость: одновременно возрастают оба параметра. Повторные эксперименты для сополиимida V дали тот же результат (табл. 6). Выяснение причин подобного поведения сополиэфиримида V требует дальнейшего изучения.

В заключение авторы выражают свою признательность А.Ю. Алентьеву за ценные замечания, которые помогли в написании настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide membranes. Tokyo: Kodansha and Gordon and Breach Publ., 1996.
2. Langsam M. // Polyimides / Ed. by Ghosh M.K., Mittal K.L. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 697.
3. Виноградова С.В., Слонимский Г.Л., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Мжельский А.И., Чурочкина Н.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2725.
4. Langsam M., Burgoyne W.F. // Int. Congr. on Membranes (ICOM-90). Chicago, USA, 1990. V. 2. P. 809.
5. Tokuda Y., Fujisawa E., Okabayashi W., Matsumiya N., Takagi K., Mano H., Haraya K., Sato M. Energy Convers. Management. Amsterdam: Elsevier, 1997. V. 38. P. 111.
6. Kazama S., Kaneta T., Sakashita M. // Gas separation technology / Ed. by Varsant E.F., Devolfs R. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 429.
7. Koros W.J., Fleming G.K. // J. Membr. Sci. 1993. V. 82. № 1. P. 1.
8. Stern S.A. // J. Membr. Sci. 1994. V. 94. № 1. P. 65.
9. Alentiev A.Yu., Loza K.A., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2000. V. 167. № 1. P. 91.
10. Алентьев А.Ю., Русанов А.Л., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А. // Тез. докл. Всерос. научн. конф. “Мембранные-98”. М., 1998. С. 72.
11. Виноградова С.В., Васенев В.А., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266.
12. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.

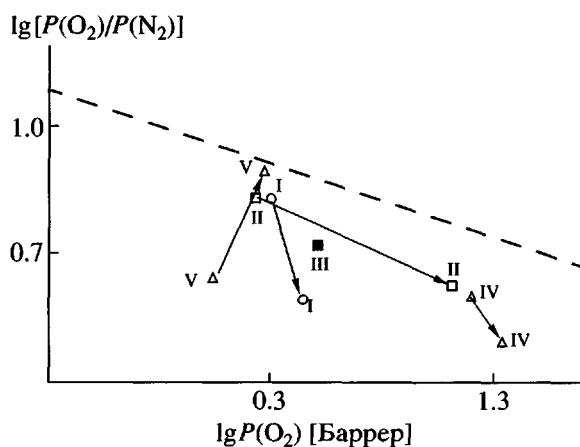


Рис. 3. Корреляция селективности газоразделения $P(O_2)/P(N_2)$ и коэффициента проницаемости по кислороду для изученных полимеров. Стрелки указывают направление изменений мембранных свойств в результате обработки этанолом.

13. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
14. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. С 352.
15. Daynes H.A. Gas Analysis by Measurement of Thermal Conductivity. London: Cambridge Univ. Press, 1933. P. 250.
16. Иващенко Д.А., Кротов В.А., Талакин О.Г., Фукс Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 2109.
17. Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press., 1994.
18. Mi Y., Stern S.A., Trohalaki S. // J. Membr. Sci. 1993. V. 77. № 1. P. 41.
19. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 585.
20. Li Y., Ding M., Xu J. // J. Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 12. P. 2769.
21. Tanaka K., Okano M., Toshino H., Okamoto K. // Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 5. P. 907.
22. Barbari T.A., Koros W.J., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 42. № 1. P. 69.
23. Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Nonomiya K., Sakakibara T., Tamary T. // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 2. P. 183.
24. Coleman M.R., Koros W.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 11. P. 1915.
25. Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P. 1887.
26. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 508.
27. Попов А.В., Алеутьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л. // Тез. докл. II Всерос. Каргинского симпозиума 2000. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2000. С. С3.
28. O'Brien K.C., Koros W.J., Husk G.R. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 3. P. 211.
29. Kesting R.E., Fritsche A.K. Polymeric Gas Separation Membranes. New York: Wiley, 1993.
30. Jolly C., Le Cerf D., Cheppé C., Langevin D., Muller G. // J. Membr. Sci. 1999. V. 16. № 1. P. 47.
31. Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
32. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.

Transport Properties of Cardo Poly(imides): Homo- and Copolymers

A. P. Korikov*, Ya. S. Vygodskii**, and Yu. P. Yampol'skii*

*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—Permeability of new cardo poly(imides), homo- and copolymers, for light gases such as He, H₂, O₂, N₂, CO₂, and CH₄ was studied. It was shown that the introduction of cardo groups into poly(imides) leads to an increase in the permeability and diffusion coefficients. It was demonstrated that the transport parameters of copoly(imides) can be predicted by the group contribution method. The effect of a residual solvent on the gas permeability parameters was analyzed. It was found that the removal of the residual solvent brings about a significant growth of gas permeability, while the selectivity of gas separation drops slightly or sometimes even increases.