

УДК 541.64:539(2+3)

## СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИПИРРОЛ<sup>1</sup>

© 2002 г. Д. В. Андреева\*, Н. В. Боброва\*, В. К. Лаврентьев\*,  
Z. Pientka\*\*, Г. А. Полоцкая\*, Г. К. Ельяшевич\*

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

\*\*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic  
Heyrovský Sq. 2, 16206 Prague, Czech Republic

Поступила в редакцию 16.05.2001 г.

Принята в печать 27.11.2001 г.

Предложен новый способ окислительной полимеризации пиррола в матрице полифениленоксида, отличающийся от известного ранее метода последовательностью стадий процесса полимеризации и позволяющий получить эффективные газоразделительные мембранны. Проведено сравнительное исследование структуры, транспортных и механических свойств двух типов мембран. Установлено, что мембранны, приготовленные известным ранее методом и содержащие микродомены полипиррола внутри матрицы полифениленоксида, имеют низкие транспортные и механические характеристики. Показано, что новый способ полимеризации приводит к формированию плотного слоя полипиррола на поверхности полимерной матрицы и получению высокоселективных мембран с хорошими механическими свойствами.

### ВВЕДЕНИЕ

Мембранный способ разделения газовых смесей является перспективным благодаря его высокой эффективности, экономичности и экологичности [1]. С помощью этого метода решают многие проблемы нефтедобычи и нефтепереработки, связанные с извлечением углекислого газа из его смеси с метаном в процессах повышения нефтеотдачи, извлечением водорода из отходящих газов синтеза аммиака, нефтеперерабатывающих установок, синтеза метана и многих других [2].

Проведенные за последние несколько лет исследования газоразделительных свойств большинства известных пленкообразующих полимеров показали, что основные параметры эффективности полимерных мембран (проницаемость и селективность) – показатели антибатные [1, 3]. Создание новых мембран с оптимальным соотно-

шением величин основных параметров реализуется как в направлении получения мембран с новой структурой, содержащих ультратонкие высокоселективные слои на поверхности высокопроницаемого материала, так и в направлении синтеза новых или модификации уже существующих полимеров.

В последнее время большой интерес вызывают исследования транспортных свойств проводящих полимеров, таких как полианилин и полипиррол [3–6]. Эти полимеры характеризуются высокой селективностью разделения смесей газов. Наличие π-сопряжений вдоль цепей полимера обеспечивает их высокую жесткость, что, как известно, определяет и высокую селективность материала.

Получение газоразделительных мембран на основе полипиррола сопряжено с определенными трудностями. Так как полипиррол не способен к пленкообразованию и обладает очень низкими механическими характеристиками [4–6], необходимо проводить его синтез в матрице другого полимера с хорошими механическими свойствами. Кроме того, многочисленные исследования, свя-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32290).

E-mail: pcd00151@mail.admiral.ru (Андреева Дарья Валерьевна).

занные с получением композиционных материалов, содержащих полипиррол, показали, что он в большинстве случаев значительно ухудшает механические свойства матричного полимера [5].

В настоящей работе в качестве матрицы был выбран известный мембранный материал поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (**ПФО**), который обладает достаточно высокой проницаемостью, но низкой селективностью. В задачу работы входили разработка и исследование новых способов получения газоразделительных мембран методом окислительной химической полимеризации пиррола в матрице ПФО с целью повышения их селективности; сравнительный анализ транспортных и механических свойств этих мембран и выявление зависимости указанных свойств от условий получения и структуры мембран.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты и методы исследования*

В качестве матричного полимера использовали коммерческий ПФО с  $M_w = 172\ 000$  (г. Брно, Чехия). Чтобы повысить гидрофильтрность матрицы для введения в нее водного раствора окисданта ( $\text{FeCl}_3$ ), проводили сульфирование ПФО. Сульфонат ПФО (**СПФО**) получали в результате взаимодействия ПФО со стехиометрическим количеством хлорсульфоновой кислоты [7]. Методами элементного анализа и ЯМР было показано, что степень сульфирования составила 50%.

Гомогенные пленки СПФО получали методом испарения 3%-ного раствора СПФО в метаноле; затем их высушивали под вакуумом при 40°C в течение 24 ч.

Пиррол (Aldrich) перед использованием перегоняли и хранили при 4°C.

Плотность мембран определяли дилатометрическим методом в системе бензол– $\text{CCl}_4$ . Установлено, что за время эксперимента в указанной системе растворителей мембранны не претерпевают каких-либо изменений.

Механические характеристики мембран (разрывная прочность, модуль Юнга и разрывное удлинение) определяли на универсальной установке УМИВ-3 (Завод измерительных приборов, Иваново) при скорости растяжения 5 мм/мин, размерах образцов 25 × 2 мм и расстоянии между зажимами 15 мм. Прочность рассчитывали на начальное сечение образца, модуль Юнга определяли при деформации 0.5%. Усреднение проводили по 10 измерениям.

Рентгеновские измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-2.0 при  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучении.

Толщину слоя полипиррола на поверхности СПФО определяли методом атомно-силовой микроскопии в режиме соударений на приборе "Multimode Scanning Probe Microscope" (MMSPM), оборудованном NanoScope IIIa и сканером 1553D ("Digital Instruments", Santa Barbara, CA, USA).

Газоразделительные свойства мембран измеряли на лабораторной высоковакуумной установке, снабженной статической ячейкой, с предварительным терmostатированием образца при 30°C в течение 24 ч. Проницаемость рассчитывали по изменению давления в продуктовой камере по формуле

$$P = \frac{\Delta p_p V_p l}{\Delta t S p_i R T} \frac{1}{\text{мл}} \quad (1)$$

где  $p_i$  – давление подаваемого газа в сырьевой камере;  $\Delta p_p$  – изменение давления газа в продуктовой камере;  $V_p$  – объем продуктовой камеры;  $\Delta t$  – время измерения;  $l$  – толщина мембраны;  $S$  – площадь ячейки;  $T$  – температура и  $R$  – универсальная газовая постоянная. Все измерения проводили при 30°C. Проницаемость, рассчитанную с помощью уравнения (1), измеряли в Баррерах. (1 Баррер =  $10^{-10}$  н·см<sup>3</sup> см/см<sup>2</sup> с см рт. ст) Селективность определяли как отношение коэффициентов проницаемости сравниваемых газов и рассчитывали по формуле:  $\alpha_{P_i/P_j} = P_i/P_j$ , где  $P_i$  – коэффициент проницаемости более проницаемого газа, а  $P_j$  – коэффициент проницаемости менее проницаемого газа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

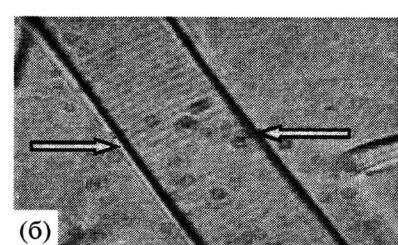
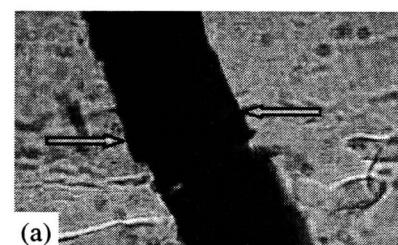
Известно [3], что окислительная полимеризация пиррола в растворе (как электрохимическая, так и химическая) приводит к формированию микропористой структуры полипиррола, характеризующейся низкой газоселективностью. В настоящей работе исследованы два альтернативных способа получения полипиррола методом химической окислительной полимеризации пиррола из его газовой фазы в матрице СПФО, приводящие к формированию мембран, существенно различающихся по их структуре, транспортным и механическим свойствам. Исследование структуры таких мембран показало, что в зависимости от способа проведения полимеризации пиррола *in situ* могут быть получены мембранны либо с макрооднородной структурой, в которой полипиррол равномерно распределен в полимерной матрице, либо с двуслойной структу-

рой, где полипиррол образуется в виде слоя на поверхности СПФО.

#### *Макрооднородные мембранны*

Разработанный нами ранее [7] способ модификации СПФО полипирролом состоит в том, что сначала гомогенную пленку СПФО (толщина 10–20 мкм) выдерживали в 1 М водном растворе  $\text{FeCl}_3$  в течение 30 мин. Данные элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что за это время происходит насыщение пленок оксидантом [8]. Затем после промывания водой и высушивания под вакуумом в течение 1 ч пленки, содержащие ионы трехвалентного железа, помещали в реакционный сосуд в среду паров пиррола и пластификатора. Реакционный сосуд представлял собой лабораторную стеклянную вакуумную установку, снабженную весами Мак-Бена и ртутным манометром. Полимеризация завершалась удалением реакционной среды вакуумированием до достижения постоянной массы образца. Таким образом, пластификатор полностью удаляли из образцов.

Проведенные нами исследования показали, что в отсутствие пластификатора полимеризация пиррола в матрице гомогенных пленок СПФО не осуществляется. Это связано с тем, что ионы железа, равномерно распределенные в гомогенной матрице стеклообразного полимера, оказываются стерически недоступными для молекул пиррола. Введение пластификатора в матрицу СПФО обеспечивает увеличение гибкости цепей СПФО, подвижности надмолекулярных структур и, следовательно, повышает доступность ионов окисдантса для мономера.



**Рис. 1.** Оптические микрофотографии поперечного среза мембраны с макрооднородной (а) и двуслойной структурой (б). б: полипиррол образует слой на обеих поверхностях мембраны. Границы мембран обозначены стрелками.  $\times 900$ .

Проведенные ранее микроскопические, спектроскопические и сорбционные исследования морфологии поверхности и структуры мембран [8] показали, что такой способ приводит к равномерному распределению полипиррола внутри матрицы СПФО и формированию мембран с макрооднородной структурой (рис. 1а).

Транспортные свойства СПФО и продуктов его модификации, полученных данным способом, представлены в табл. 1. Как видно, введение окисдантса в матрицу СПФО повышает проницаемость мембран, при этом селективность мембран практически не меняется. С одной стороны, обра-

**Таблица 1.** Транспортные свойства мембран с макрооднородной структурой

Образец	Количество полипиррола, %	Пластификатор	Проницаемость $P$ , Баррер				Селективность, $\alpha$	
			$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{CO}_2/\text{CH}_4$
СПФО	–	–	$1.93 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.01$	$8.09 \pm 0.22$	$0.13 \pm 0.01$	6.8	62
СПФО- $\text{Fe}^{3+}$	–	–	$4.88 \pm 0.03$	$0.69 \pm 0.01$	$22.6 \pm 0.35$	$0.31 \pm 0.02$	7.0	68
СПФО + + полипиррол	2.5	Ацетонитрил	$4.23 \pm 0.08$	$0.62 \pm 0.035$	$21.7 \pm 0.5$	$0.33 \pm 0.04$	6.8	66
	12		$2.31 \pm 0.06$	$0.33 \pm 0.01$	$12.2 \pm 0.2$	$0.18 \pm 0.02$	7.0	68
	24		$0.75 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.07$	$6.0 \pm 0.2$	$0.13 \pm 0.01$	4.2	45
	4		$4.00 \pm 0.08$	$0.66 \pm 0.02$	$23.8 \pm 0.4$	$0.48 \pm 0.05$	6.1	50
	12		$2.14 \pm 0.075$	$0.39 \pm 0.02$	$10.6 \pm 0.1$	$0.16 \pm 0.035$	5.4	66
	18		$1.56 \pm 0.09$	$0.56 \pm 0.02$	$12.6 \pm 0.45$	$0.35 \pm 0.01$	2.8	36

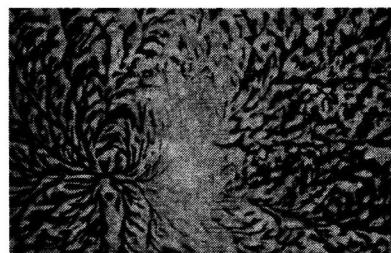


**Рис. 2.** Кривые рентгеновского рассеяния для немодифицированного СПФО (1) для СПФО, обработанного оксидантом (2) и для СПФО, модифицированного полипирролом (3).

ботка пленок СПФО водным раствором  $\text{FeCl}_3$  вызывает сшивание цепей СПФО, который при этом становится не растворимым в большинстве растворителей [7]. Сшивка полимерных цепей повышает их жесткость и уменьшает подвижность, что, как известно, сопровождается уменьшением проницаемости и увеличением селективности мембран. С другой стороны, данные рентгеновского рассеяния (рис. 2) показали, что СПФО является частично кристаллическим полимером. Оптической поляризационной микроскопией также обнаружено наличие в пленках СПФО сферолитов (рис. 3), которые занимают

**Таблица 2.** Плотность пленок СПФО и продуктов его модификации

Образец	Тип мембранны	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
СПФО		$1.324 \pm 0.007$
СПФО- $\text{Fe}^{3+}$	Макрооднородные	$1.332 \pm 0.005$
СПФО- $\text{Fe}^{3+}$ + полипиррол (12%)		$1.310 \pm 0.005$
СПФО- $\text{Fe}^{3+}$ + полипиррол (30%)		$1.32 \pm 0.06$
СПФО + пиррол	Двухслойные	$1.31 \pm 0.02$
СПФО + полипиррол- $\text{Fe}^{3+}$		$1.340 \pm 0.003$



**Рис. 3.** Оптическая поляризационная микрофотография поверхности пленки СПФО, содержащей сферолиты.  $\times 900$ .

~30–40% объема пленки. Присутствие кристаллитов в полимере значительно понижает его проницаемость, так как кристаллические области являются практически непроницаемыми для газов. Из рентгеновских данных (рис. 2) видно, что введение оксиданта в матрицу СПФО приводит к аморфизации СПФО, что в свою очередь сопровождается увеличением проницаемости полимера. Приведенные результаты позволяют предположить, что одновременная аморфизация СПФО и сшивка его цепей вызывает увеличение проницаемости полимера при неизменных значениях селективности.

Это предположение косвенно подтверждается и значениями плотности мембран. Так как плотность пленок СПФО (табл. 2), обработанных оксидантом, выше, чем плотность пленок немодифицированного СПФО, уменьшение степени кристалличности СПФО компенсируется более плотной упаковкой цепей за счет образования сшитой структуры.

Как видно из табл. 1, при полимеризации пиррола в матрице СПФО наблюдается одновременное понижение проницаемости и селективности мембран. Данная тенденция практически не зависит от условий проведения модификации, а именно, типа пластификатора, присутствия кислорода, удаления сорбированного пиррола или нагревания образцов. Кроме того, плотность образцов, содержащих полипиррол, меньше плотности пленок немодифицированного СПФО (табл. 2). Можно было ожидать, что полипиррол повысит плотность исходной пленки, поскольку обладает очень высокой плотностью ( $1.55 \text{ г}/\text{см}^3$ ) по сравнению с СПФО. Уменьшение плотности модифицированных образцов может быть связано либо с взаимодействием полипиррола с полимерной матрицей, либо с появлением в матрице микродефектов при синтезе в ней полипиррола. Так как данные ИК-спектроскопии [8] не показали каких-либо заметных взаимодействий полипиррола с СПФО, можно сделать вывод, что введение жесткоцепного поли-

мера в гомогенные пленки СПФО скорее всего вызывает образование в ней микродефектов.

Понижение проницаемости таких мембран при модификации полипирролом обусловлено тем, что наряду с дефектами в матрице СПФО образуются микродомены полипиррола, для которых характерна очень высокая плотность упаковки его цепей. О микронеоднородности структуры мембран свидетельствует и широкий разброс значений плотности (табл. 2). Следовательно, такой способ введения полипиррола в матрицу СПФО приводит к формированию мембран с микронеоднородной структурой, когда чередуются области с высокой плотностью (микродомены полипиррола) и пустоты, образовавшиеся в результате нарушения структуры СПФО.

Исследование влияния типа пластификатора, используемого при получении мембран, на структуру мембран и их транспортные свойства показало, что мембранны, полученные в безводной среде (парах ацетонитрила), являются более эффективными, чем мембранны, полученные в присутствии паров воды. Известно [3], что электрохимическая полимеризация пиррола в среде ацетонитрила позволяет достичь более высокой степени полимеризации и меньшей степени дефектности цепей полипиррола, чем в водной среде. Видимо, те же причины обуславливают более высокие транспортные характеристики мембран, полученных в присутствии ацетонитрила.

При практическом использовании эффективность мембран определяется не только транспортными, но и механическими свойствами. Известно, что полипиррол значительно ухудшает механические свойства большинства полимеров, используемых в качестве матрицы для его синтеза. Этот эффект и наблюдается для мембран с макрооднородной структурой. На рис. 4 представлены зависимости механических характеристик мембран, полученных в атмосфере воды и ацетонитрила, от времени их хранения. Как видно, введение жестких молекул полипиррола в матрицу СПФО повышает прочность и модуль упругости и одновременно понижает удлинение при разрыве, т.е. эластичность свежеприготовленных мембран в первые дни их хранения. Увеличение этих характеристик наблюдается в первые два дня хранения, если мембрана была получена в присутствии воды, и в течение трех дней, если мембрана была получена в присутствии ацетонитрила. При последующем хранении и прочность, и модуль Юнга, и относительное удлинение при разрыве резко уменьшаются, т.е. мембранны становятся хрупкими.

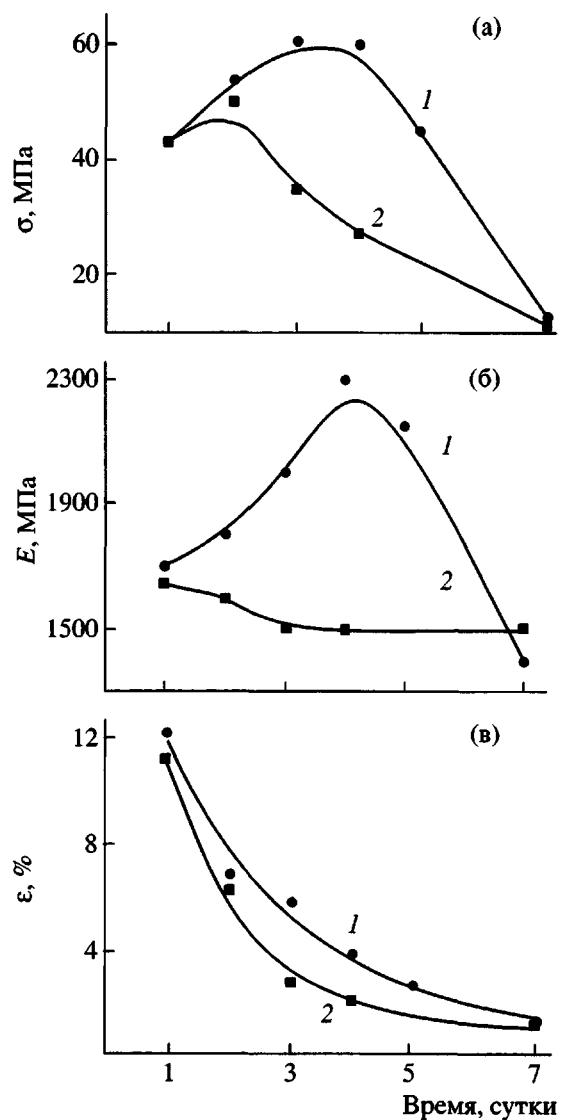


Рис. 4. Прочность при разрыве  $\sigma$  (а), модуль упругости  $E$  (б) и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon$  (в) мембран с макрооднородной структурой, полученных в присутствии воды (1) и ацетонитрила (2) в зависимости от времени их хранения.

Такой характер зависимости механических свойств от времени обусловлен особенностями полимеризации пиррола в матрице СПФО. Ранее проведенные исследования с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа [8] показали, что мембранны, полученные в бескислородной среде, содержат полипиррол и сорбированный пиррол, который способен полимеризоваться при хранении мембранны на воздухе. В первые дни хранения мембранны на воздухе весь сорбированный пиррол превращается в полипиррол. Следовательно, в течение первых двух дней хранения, если мембрана была получена в водной среде, и в течение трех дней, если пластификатором был ацетонитрил, количество

**Таблица 3.** Механические свойства мембран с макрооднородной структурой, хранящихся в присутствии пластификатора (воды)

Время хранения мембран, сутки	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E$ , МПа
1	47	9.0	1500
2	72	11.0	1700
3	61	10.0	1600
4	59	10.0	1600
5	60	10.0	1600
8	46	10.0	1400

полипиррола в ней увеличивается за счет полимеризации сорбированного пиррола. Таким образом, ухудшение всех механических характеристик макрооднородных мембран при хранении вызвано двумя основными причинами: повышением концентрации полипиррола в мемbrane и удалением остатков пластификатора.

Из рис. 4 видно, что механические свойства мембран в первые дни хранения зависят от типа пластификатора. Мембранные, полученные в среде ацетонитрила, характеризуются более высокой прочностью и модулем упругости. Данные элементного анализа показали, что количество сорбированного пиррола не зависит от типа пластификатора, поэтому можно предположить, что более высокие механические характеристики таких мембран могут быть связаны с образованием более длинных и менее дефектных цепей полипиррола [3].

В табл. 3 представлены механические характеристики мембран, хранящихся в среде набухающего агента. Как видно, в таких условиях ухудшения механических свойств мембран не наблюдается. Возможно, что в присутствии пластификатора образование микродоменов полипиррола либо вооб-

ще не имеет места, либо они оказываются менее структурированными и не имеют четких границ, поэтому не вызывают разрушения структуры матрицы СПФО.

Таким образом, способ полимеризация пиррола в матрице СПФО, приводящий к образованию материала с микронеоднородной структурой, не позволяет получить транспортно-эффективные и механически прочные газоразделительные мембранны.

### Двухслойные мембранны

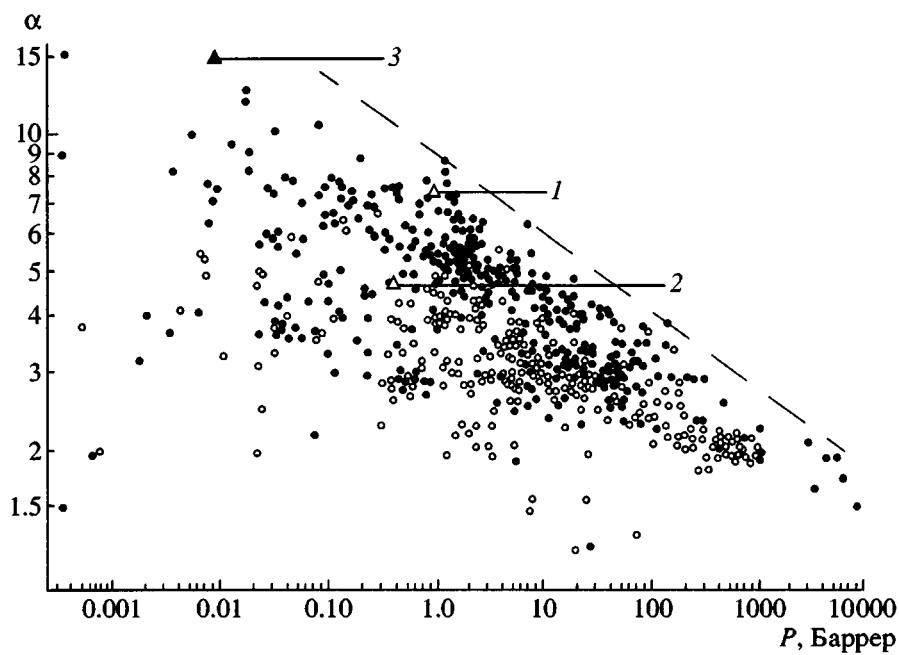
Нами впервые был разработан новый способ полимеризации пиррола в матрице СПФО, благодаря которому удалось получить мембранны, характеризующиеся качественно иной структурой, обеспечивающей хорошие транспортные и механические свойства мембранны.

Этот способ, в отличие от использованного ранее [8], состоит в том, что была изменена последовательность в проведении стадий полимеризации. Сначала гомогенную пленку СПФО насыщали мономером (пирролом) из его газовой фазы. Через определенное время проводили вакуумирование до достижения постоянной массы образца. Затем полимеризацию сорбированного пиррола осуществляли под действием 1 М водного раствора  $FeCl_3$ . В этом случае, как показали данные атомно-силовой [8] и оптической микроскопии (рис. 1б), на поверхности СПФО образуется слой полипиррола и формируется двухслойная структура мембранны, состоящих из тонкого слоя полипиррола (70–180 нм) на матрице СПФО (20 мкм).

Исследования транспортных свойств этих мембранны показало, что данный способ полимеризации пиррола приводит к формированию высокоселективных мембранны. Их селективность для пары газов кислород–азот равна 10 (табл. 4), что является одним из самых высоких значений, приведенных в литературе. Более высокая селективность таких мембранны, по сравнению с селективностью как немо-

**Таблица 4.** Транспортные свойства мембран с двухслойной структурой

Образец	Время выдерживания в 1 М водном растворе $FeCl_3$ , мин	Проницаемость $P/I \times 10^6$ , н·см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> с см рт. ст.			Селективность, $\alpha$	
		$O_2$	$N_2$	$CO_2$	$H_2/N_2$	$O_2/N_2$
СПФО + пиррол	–	$0.024 \pm 0.007$	$0.005 \pm 0.001$	$0.13 \pm 0.07$	58	4.8
СПФО + полипиррол	3	$0.021 \pm 0.001$	$0.0021 \pm 0.0003$	$0.078 \pm 0.006$	267	10.0
	22	$0.0054 \pm 0.0008$	$0.0009 \pm 0.0001$	$0.025 \pm 0.004$	256	6.0



**Рис. 5.** Диаграмма Робсона для пары кислород–азот.  $\alpha$  – селективность кислород–азот;  $P$  – коэффициент проницаемости для кислорода. Темные точки – стеклообразные полимеры, светлые – эластомеры. 1 – СПФО, 2 – макрооднородная мембрана, 3 – расчетная проницаемость и селективность слоя полипиррола двуслойной мембраны.

дифицированного СПФО, так и мембран, полученных по предыдущему способу, обусловлена формированием на поверхности СПФО плотного диффузационного слоя полипиррола. Рассчитанная по методу, предложенному в работе [6], проницаемость такого слоя для кислорода оказалась равной 0.009 Баррер, для азота – 0.0006 Баррер, а селективность для пары кислород–азот равна 15. Одновременно с повышением селективности слой полипиррола понижает проницаемость мембран. Из-за низкой проницаемости образцов чувствительность используемого нами газоразделительного оборудования не позволяет определить проницаемость мембран для метана.

Транспортные характеристики мембран, полученных в различных условиях, показаны на диаграмме Робсона [9] (рис. 5), которая иллюстрирует взаимосвязь значений селективности для пары кислород–азот и проницаемости для кислорода. Точки, описывающие наиболее эффективные материалы, лежат на этой диаграмме вблизи пограничной линии. Видно, что мембранны, полученные по первому способу [8], менее эффективны по сравнению с немодифицированными пленками СПФО. Так как двуслойные мембранны – композиционный материал, то на диаграмме Робсона могут быть показаны транспортные свойства только слоя полипиррола в двуслойной мембране. Следует отметить, что точка, характеризующая

транспортные свойства плотного слоя полипиррола, полученного на поверхности матрицы СПФО, лежит в верхней левой части диаграммы Робсона, вблизи пограничной линии, что свидетельствует о высокой эффективности такого слоя.

Как видно из табл. 2, плотность двуслойных мембран выше, чем пленок немодифицированного СПФО. Следовательно, образование полипиррола на поверхности СПФО не вызывает разрушения матричного полимера.

Самой высокой эффективностью обладают мембранны с наиболее тонким слоем полипиррола на поверхности СПФО (табл. 4). Если время полимеризации пиррола больше 20 мин, то, по данным оптической микроскопии [8], полипиррол образуется не только на поверхности, но и внутри матрицы СПФО. Скорее всего, это связано с набуханием пленок СПФО в водном растворе оксиданта. В слое полипиррола, который успел сформироваться за это время на поверхности пленок, образуются микротрешины, и оксидант проникает внутрь пленок. В результате газоселективность мембран для пары кислород–азот понижается.

Помимо хороших транспортных свойств, двуслойные мембранны обладают еще одной особенностью, делающей их привлекательными для использования в газоразделительных системах, а

именно, высокими механическими характеристиками (разрывная прочность 65 МПа, модуль упругости 1700 МПа и разрывное удлинение 7.4%), которые практически не ухудшаются со временем. Для пленок немодифицированного СПФО характерны следующие значения механических характеристик: разрывная прочность 43 МПа, модуль упругости 1250 МПа и разрывное удлинение 13.5%. Видно, что образование слоя жесткоцепного полимера на поверхности СПФО повышает прочность и модуль упругости материала и одновременно понижает его удлинение при разрыве. Однако понижение разрывного удлинения не достигает критических с практической точки зрения величин, т.е. пленки сохраняют достаточный запас эластичности, особенно в сравнении с макрооднородными мембранами. Если продолжить сравнение, то можно отметить также очень маленький разброс значений механических характеристик двуслойных мембран, что свидетельствует о структурной однородности образцов по всему объему.

Таким образом, два разработанных нами способа полимеризации пиррола в матрице СПФО приводят к формированию мембран, имеющих существенно различную структуру и физические свойства. При получении макрооднородных мембран образование микродоменов полипиррола в матрице СПФО нарушает структуру матрицы и резко понижает ее механические и транспортные характеристики. Впервые предложенный в настоящей работе способ полимеризации пиррола с образованием слоя полипиррола на поверхности

СПФО позволил получить двуслойные мембранны с эффективным сочетанием газоразделительных свойств. Высокая селективность таких мембран определяется структурой плотного диффузионного слоя полипиррола, а хорошие механические свойства и их стабильность во времени – матрицей СПФО.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 51.
2. Тимашев С.Ф. // Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
3. Conklin J.A., Su T.M., Huang S.C., Kaner R.B. // Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A. New York: Marcel Dekker, 1986. Р. 945.
4. Розова Е.Ю., Погоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Блега М., Кудела В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
5. De Jesus M.C., Fu Y., Weiss R.A. // Polym. Eng. Sci. 1997. V. 37. № 12. P. 1936.
6. Parthasarathy R.V., Menon V.P., Martin Ch.R. // Chem. Mater. 1997. № 9. P. 560.
7. Погоцкая Г.А., Гладченко С.В., Сазанов Ю.Н., Андреева Д.В., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 5.
8. Andreeva D.V., Pientka Z., Brožová L., Bleha M., Polotskaya G.A., Elyashevich G.K. // Abstrs. Conf. 14 Int. Congr. of Chemical and Process Engineering. Praha, Czech Republic, 2000. V. 2. P. 274.
9. Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.

## Structure, Transport, and Mechanical Properties of Gas-Separating Membranes Containing Poly(pyrrole)

**D. V. Andreeva\*, N. V. Bobrova\*, V. K. Lavrentyev\*, Z. Pientka\*\*,  
G. A. Polotskaya\*, and G. K. Elyashevich\***

\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia

\*\*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,  
Heyrovský Sq. 2, 16206 Prague, Czech Republic

**Abstract**—A new method was suggested for the oxidative polymerization of pyrrole in a poly(phenylene oxide) matrix that differs from the previously reported method by the sequence of stages in the polymerization process and allows efficient gas-separation membranes to be prepared. A comparative study of the structure and transport and mechanical properties of the two types of membranes was performed. Membranes prepared by the well-known method and containing the domains of poly(pyrrole) inside the poly(phenylene oxide) matrix were shown to possess low transport and mechanical characteristics. It was demonstrated that the new method of polymerization leads to the formation of a dense poly(pyrrole) layer on the surface of the polymer matrix and yields highly selective membranes with good mechanical properties.