

УДК 541.64:539.2:533.72

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ПОЛИАНИЛИНА НА ПОРИСТЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНКАХ¹

© 2005 г. А. Stolarczyk*, Г. К. Ельяшевич**, Е. Ю. Розова**, М. Lapkowski*, ***

*Department of Chemistry, Silesian University of Technology, ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice, Poland

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

*** Institute of Coal Chemistry, Polish Academy of Sciences,
ul. Sowinskiego 5, 44-121, Gliwice, Poland

Поступила в редакцию 01.06.2004 г.

Принята в печать 20.10.2004 г.

Газоразделительные мембранны получены методом окислительной полимеризации анилина на пористых пленках полиэтилена *in situ*. Слои полианилина имеют хорошую адгезию к пористой подложке. Для оценки толщины и однородности слоя полианилина в композиционных мембранных использовали методы УФ-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Измерены зависимости проницаемости, селективности, коэффициентов диффузии и сорбции для ряда газов от степени допирования полианилина. Проанализировано влияние диффузии и сорбции на транспортные характеристики мембранных. Исследованы изменения газопроницаемости и селективности мембранных в процессах дедопирования–редопирования полианилина.

ВВЕДЕНИЕ

Газоразделительные полимерные мембранны в последние годы привлекают серьезное внимание исследователей в связи с тем, что высокоселективные мембранные материалы с высокой производительностью требуются для целого ряда областей практического использования [1, 2], а мембранный способ разделения газовых смесей высокоэффективен благодаря его экономичности и экологической чистоте.

Согласно теоретическим предсказаниям, для достижения высоких транспортных характеристик более всего подходят полимеры с высокой жесткостью цепей и низкой плотностью упаковки. Такими являются сопряженные полимеры, в частности электропроводящие, поскольку наличие π-сопряжений вдоль полимерных цепей обес-

печивает их высокую жесткость, что, как известно, определяет высокую селективность газоразделения. Именно с этим связан большой интерес к газотранспортным свойствам проводящих полимеров, таких как полианилин (**ПАНИ**) и полипиррол [3–5]. После того, как были опубликованы результаты измерений проницаемости различных газов через ПАНИ [6], он стал рассматриваться как многообещающий полимер для газоразделения.

Одной из основных проблем, ограничивающих потенциальное применение проводящих полимеров в качестве мембранных материалов, является их низкая механическая прочность и высокая хрупкость. Для решения этой проблемы разрабатываются композиционные мембранны с использованием обычных термопластичных полимеров; в частности, синтез проводящего полимера проводится в пористой матрице другого полимера, которая обеспечивает желаемые механические свойства, а проводящий полимер действует как активный компонент. ПАНИ весьма перспективен для получения таких мембранных благодаря его высокой стабильности в агрессивных химических средах и хорошей совместимости с пористыми подложками.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32290 и 04-03-32229) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН, проект “Синтез и исследование новых полимерных систем, содержащих полисопряженные полимеры и обладающих полупроводниковыми и электропроводящими свойствами”, направление “Электропроводящие и электроактивные полимеры”.

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

В настоящей работе в качестве пористой подложки для приготовления композиционных газоразделительных мембран использовали пористые пленки из ПЭ [7, 8], который обладает всеми необходимыми для этой цели свойствами, а именно, механической прочностью и эластичностью, а также стойкостью по отношению к органическим растворителям, кислотам и щелочам. ПАНИ как активный компонент представляется особенно интересным в связи с тем, что его морфологические и физические свойства могут быть изменены обратимым и контролируемым образом с помощью процессов допирования–дедопирования. Следовательно, можно провести контролируемую модификацию морфологии мембранных, оптимальную для разделения конкретной пары газов.

В работе [9] была исследована роль аниона-допанта при формировании структуры ПАНИ. В данной работе изучали транспортные и газоразделительные свойства композиционных мембран, полученных нанесением слоя ПАНИ на пористую ПЭ-подложку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Микропористые пленки, используемые в качестве эластичных подложек, получали из линейного ПЭНД с $M_w = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 6–8$ и температурой плавления 132°C. Образцы формовали экструзией расплава ПЭ с последующим отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией [7, 10]. Толщина пленок составляла 10–15 мкм. Пленки содержали сквозные каналы размером 0.05–0.45 мкм, общая пористость образцов 40–50%. Как было показано ранее [11, 12], пористые ПЭ-пленки, полученные таким методом, характеризуются сильно развитой рельефной поверхностью, которая обеспечивает высокую адгезию различных полимерных слоев к ПЭ-подложке.

Слои ПАНИ на поверхности пористых ПЭ-пленок получали методом окислительной полимеризации анилина в растворе *in situ* [12, 13]. Реакцию проводили в 1 М водном растворе соляной кислоты в условиях избытка кислоты в реакционной смеси при температурах между –5 и –3°C [14]. В качестве окисляющего агента использовали 1.5 М раствор персульфата аммония в 1 М кислоте. Процесс дедопирования осуществляли, по-

мещая мембранны в 1 М раствор NH₄OH на 12 ч, редолирование проводили в 4 М растворах HCl. Степень допирования контролировали по результатам элементного анализа.

Толщину слоя ПАНИ d в приготовленных композиционных мембранных измеряли методом УФ-спектроскопии по оптическому поглощению на длине волны 400 нм на основании установленной [15] линейной корреляции между толщиной слоя ПАНИ (ПЭ в этой области прозрачен) и оптическим поглощением образца A_{400} . Корреляционное соотношение имеет вид: $A_{400} = (5.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}d$, где d определяется в нм.

Определение газопроницаемости мембран для водорода, кислорода, азота и метана проводили с помощью специально изготовленной ячейки APG-1 [16]. Измерения основывались на волюметрическом методе. Скорость потока измеряли прибором Bronkhost (0–250 мл/мин), присоединенным к выходу из ячейки. С помощью полученных коэффициентов проницаемости P и диффузии D рассчитывали коэффициенты растворимости S по формуле $P = DS$. Коэффициент диффузии определяли по времени запаздывания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Транспортные характеристики композиционных мембран ПАНИ_{C₆}/ПЭ, полученных в процессе синтеза ПАНИ

Предлагаемый метод полимеризации анилина на пористой ПЭ-пленке позволяет получить композиционную мембрану с активным слоем ПАНИ толщиной 250–300 нм. Так как пористая подложка имеет развитую рельефную поверхность с масштабом рельефа 0.5–0.7 мкм, при столь малой толщине слой оказывается недостаточно равномерным. Для увеличения толщины слоя процесс полимеризации был многократно повторен, причем при синтезе каждого последующего слоя подложкой являлась композиционная мембрана, полученная в предыдущем акте полимеризации, и использовалась свежая полимеризационная смесь [17]. При повторении полимеризации можно было контролировать увеличение толщины активного слоя до 1.5–2 мкм. Повторная полимеризация позволила увеличить толщину композиционных мембран, определенную по УФ-спектрам, до 2.2 мкм, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии, согласно кото-

рым толщина слоя составляла 2 мкм. Электронно-микроскопические снимки показывают также, что активный слой очень однороден, не содержит дырок и дефектов и характеризуется одинаковой толщиной.

Для всех исследованных газов (H_2 , O_2 , N_2 и CH_4) были измерены зависимости коэффициентов проницаемости P от толщины слоя ПАНИ, которые показали, что при толщине больше 0.3 мкм величина коэффициента проницаемости не зависит от толщины слоя. Таким образом, минимальная толщина мембранны, позволяющая использовать фиксовскую модель транспорта газов, составляет 0.3 мкм.

Транспортные свойства композиционных мембран $PANI_{Cl}/P\bar{E}$ исследованы на образцах, в которых ПАНИ был допирован в процессе синтеза соляной кислотой; толщина активного слоя 0.8 мкм.

Для полученных образцов $PANI_{Cl}/P\bar{E}$, как и для других типов мембран [1, 2, 5], наблюдается корреляция между проницаемостью и кинетическим диаметром молекулы пенетранта. Коэффициенты проницаемости P для мембранны $PANI_{Cl}/P\bar{E}$ составили 2.32×10^{-10} , 0.33×10^{-10} , 0.038×10^{-10} и $0.044 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ см}/(\text{см}^2 \text{ с см рт. ст.})$ для H_2 , O_2 , N_2 и CH_4 соответственно. Как видно, самой высокой проницаемостью через исследуемые мембранны обладает водород, затем следует кислород, а самую низкую проницаемость имеют азот и метан, причем проницаемость мембранны для этих газов примерно одинакова. Однако проницаемость для азота оказалась много ниже, чем для кислорода, хотя их кинетические диаметры практически одинаковы. Измерения показали, что при этом проницаемость мембранны для воздуха близка к проницаемости для кислорода. Этот результат не согласуется с соотношением кислород : азот в воздухе ($N_2 : O_2 = 78 : 21$).

Так как транспорт газа лимитируется либо диффузией, либо сорбцией, были определены коэффициенты диффузии и сорбции. Коэффициенты диффузии практически не зависели от давления и мало различались между собой для всех газов, кроме водорода, причем они оказались на 6 порядков меньше коэффициентов сорбции. Это означает, что именно процессы диффузии ограничивают скорость проникновения газа в матери-

ал. Коэффициент диффузии для водорода (газа с самым маленьким кинетическим диаметром) на порядок выше, чем для остальных газов, что и обеспечивает самые высокие коэффициенты проницаемости.

Более высокие коэффициенты проницаемости кислорода по сравнению с азотом находят объяснение при сопоставлении коэффициентов сорбции для этих газов, которые отличаются более, чем в 5 раз, в то время как их коэффициенты диффузии – только в 1.5 раза.

Были измерены коэффициенты селективности исследуемых мембранны для ряда пар газов. Сравнение селективности этих мембранны с другими мембранными материалами [18–20] показало, что особого внимания заслуживают пары H_2/N_2 , H_2/O_2 , H_2/CH_4 и O_2/N_2 . Значения селективности для этих пар составили 61, 53, 7.5, 8.7, 1.2 и 7.0 соответственно.

Из полученных данных следует, что для пар газов, в которых участвует водород, транспортные характеристики определяются высокой диффузионной проницаемостью водорода по сравнению с другими газами. В случае пар газов O_2/CH_4 и O_2/N_2 определяющим фактором в процессе разделения является взаимодействие кислорода с ПАНИ, который находился в исследуемых мембранных в допированном состоянии.

Влияние степени допирования полианилина на сепарационные свойства композиционных мембранны $PANI_{Cl}/P\bar{E}$

Предложенный метод приготовления композиционных мембранны позволяет получить ПАНИ в протонированной форме непосредственно в процессе синтеза полианилина и формирования его слоя на пористой пленке (проводимость слоя составляла 1–8 См/см [8]). Электрическая проводимость ПАНИ может быть изменена контролируемым образом в широких пределах с помощью процессов дедопирования (до получения непроводящей, депротонированной, формы ПАНИ) и нового допирования (редопирования) тем же или другим анионом. Процессы допирования–дедопирования ПАНИ вызывают изменения в структуре мембранны, что в свою очередь влияет на ее газотранспортные свойства.

Зависимость проницаемости газов и газоселективности (α_{ij}) мембран ПАНИ_{Cl}/ПЭ от степени допирования ПАНИ

Степень допирования, %	$P \times 10^{10}$, см ³ см/(см ² с см рт. ст.)				α_{ij}					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /O ₂	O ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CH ₄ /N ₂
МС	2.32	0.33	0.038	0.044	61.05	52.73	7.03	7.50	8.68	1.16
0 (МД)	4.01	0.812	0.54	0.634	7.43	6.32	4.94	1.28	1.50	1.17
10	3.68	0.586	0.128	0.452	28.75	8.14	6.28	1.30	4.58	3.53
20	3.43	0.438	0.068	0.168	50.44	20.42	7.83	2.61	6.44	2.47
30	2.95	0.423	0.053	0.092	55.66	32.07	6.97	4.60	7.98	1.74
40	2.63	0.361	0.044	0.067	59.77	39.25	7.29	5.39	8.20	1.52
50	2.35	0.38	0.042	0.063	58.75	37.30	6.18	6.03	9.50	1.58

Для исследования влияния степени допирования на газоселективные свойства слоя ПАНИ использовали мембрану ПАНИ_{Cl}/ПЭ, синтезированную в соляной кислоте, т.е. допированную в процессе синтеза ионом хлора. Толщина активного слоя ПАНИ составляла 0.8 мкм.

Как видно из таблицы, проницаемость мембран после дедопирования (МД) значительно выше, чем мембран после синтеза (МС). Это повышение проницаемости мембран обусловлено увеличением свободного объема после удаления иона-допанта и уменьшения упорядоченности в полимере в результате дедопирования. При повторном допировании проницаемость уменьшается со степенью допирования в результате заполнения свободного объема донатором. Наблюдалось также, что введение аниона-допанта в количестве 10% по массе в значительной степени блокировало поток газов с большим кинетическим диаметром молекул.

Для полностью протонированного ПАНИ (степень допирования 50%) проницаемость мембран достигает несколько более высоких значений, чем для МС. Это объясняется уменьшением степени кристалличности ПАНИ вследствие допирования, что было подтверждено результатами рентгеновских исследований [9].

Как известно, для газотранспортных мембран увеличение проницаемости сопровождается уменьшением селективности и наоборот. Сравнение данных таблицы подтверждает эту тенденцию, а именно, дедопирование приводит к увеличению проницаемости и падению селективности для МД по сравнению с МС, так же как снижение

проницаемости при повторном допировании сопровождается увеличением селективности со степенью допирования. Однако при наличии такой тенденции наблюдается ряд отклонений от нее. Так, например, для пар газов H₂/O₂ и O₂/N₂ селективность мембран, содержащих ПАНИ в протонированной форме, после повторного допирования оказалась выше, чем МС, при степенях допирования 20 и 40% для первой пары и при 50% для второй, а для пары CH₄/N₂ – при всех степенях допирования, несмотря на то, что редопирирование проводили тем же ионом, который использовался при синтезе (таблица). Это означает, что при операциях дедопирования–редопирирования необратимым образом изменяется структура мембран, причем эти изменения позволяют регулировать их транспортные свойства, и в первую очередь, повысить их селективность по сравнению с МС.

Отметим, что абсолютные значения селективности 9.50 для пары O₂/N₂, достигнутые для мембраны, редопирированной до степени допирования 50% (MP₅₀), являются одними из самых высоких, известных для этой пары из литературы [19, 20]. Об этом свидетельствует положение точки, характеризующей свойства данной мембраны на диаграмме Робсона (рис. 1). На этой диаграмме приведены данные для имеющихся мембран, которые иллюстрируют взаимосвязь селективности для пары кислород–азот и проницаемости для кислорода (1 Баррер = 10¹⁰ см³ см/(см² с см рт. ст.). Точки, описывающие наиболее эффективные материалы, лежат на этой диаграмме вблизи границы линии. Как видно, точка, соответствующая обсуждаемой мемbrane, расположена в непосредственной близости к этой линии, что свиде-

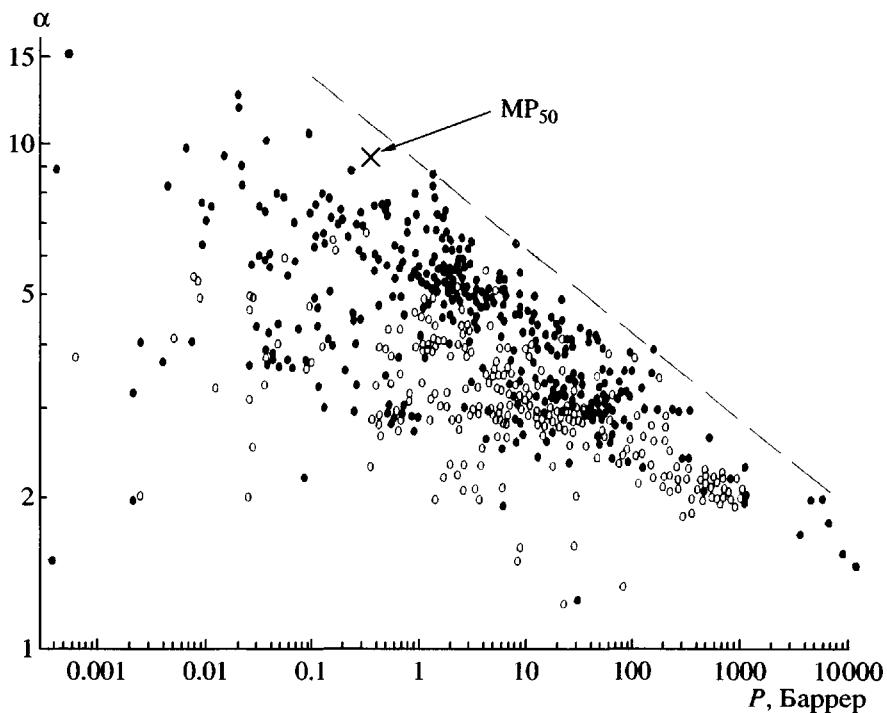


Рис. 1. Диаграмма Робсона для пары кислород–азот; α – селективность при разделении пары кислород–азот, P – коэффициент проницаемости для кислорода. Темные точки – стеклообразные полимеры, светлые – эластомеры. MP_{50} – точка, описывающая характеристики мембранны ПАНИ_{Cl}/ПЭ, редопированной до степени допирования 50%.

тельствует о ее высокой эффективности для газоразделения.

Чтобы проанализировать роль различных процессов при транспорте газа, было проведено исследование зависимостей коэффициентов диффузии и сорбции от степени допирования ПАНИ для мембран ПАНИ_{Cl}/ПЭ (рис. 2). Для всех газов коэффициенты диффузии при дедопировании увеличивались, а при редопировании уменьшались, что согласуется с изменением свободного объема при этих процессах. Как и следовало ожидать, самые высокие коэффициенты диффузии были получены для самых маленьких молекул H_2 (рис. 2а, кривая 1). Для этого же газа наблюдали и самое сильное влияние на коэффициенты D степени допирования. Коэффициент сорбции для водорода, напротив, меняется незначительно (рис. 2б, кривая 1). Это является свидетельством того, что растворимость газа не зависит от состояния полимера, а регистрируемое изменение проницаемости обусловлено изменением коэффициента диффузии.

Для остальных газов коэффициенты диффузии изменились в ряду $O_2 > CH_4 > N_2$. Характер из-

менения значений коэффициентов диффузии для этих газов такой же, как для водорода (рис. 2а), т.е. они монотонно уменьшаются со степенью дипиривания. Что касается коэффициентов сорбции, то они изменяются со степенью дипиривания немонотонно (рис. 2б), причем для азота и метана уменьшение коэффициента сорбции выражено больше, чем для кислорода, который лучше растворяется в материале мембранны. Для мембранны в депротонированном состоянии (степень дипиривания равна нулю) коэффициенты сорбции азота, метана и кислорода близки (рис. 2б, максимумы на кривых 2, 3 и 4), и только введение допанта вызывает изменение сорбции. Это указывает на существенное влияние протонирования на процесс проникновения газа через мембранны. На основе приведенных данных можно сделать вывод, что разделение азот/кислород происходит в результате уменьшения сорбции азота вследствие протонирования ПАНИ, а не увеличения растворимости кислорода в мембранны.

Таким образом, проведенные исследования показали, что окислительная полимеризация ПАНИ на пористых пленках ПЭ позволяет получить

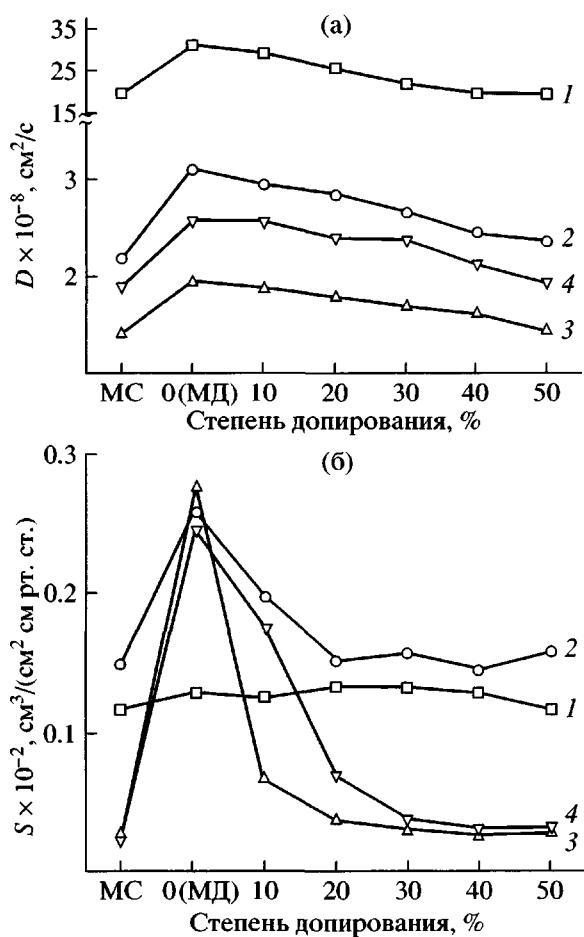


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии (а) и сорбции (б) от степени допирования ПАНИ в мембранных ПАНИ_{Cl}/ПЭ для водорода (1), кислорода (2), азота (3) и метана (4).

мембранны с эффективным сочетанием производительности и газоселективных свойств. Результаты этих исследований позволяют также заключить, что проведение процессов допирования–дедопирования ПАНИ приводит не только к переходу ПАНИ из проводящей формы в непроводящую, но и вызывает изменения в структуре мембранны, что в свою очередь дает возможность регулировать как степень проницаемости мембран для различных газов, так и их селективность при газоразделении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 51.
- De Jesus M.C., Fu Y., Weiss R.A. // Polym. Eng Sci. 1997. V. 37. № 12. P. 1936.
- Concllin 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. P. 945.
- Feng J., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 131.
- Parthasarathy R.V., Menon V.P., Martin Ch.R. // Chem. Mater. 1997. № 9. P. 560.
- Anderson M.A., Mattes B.R., Reiss R., Kaner R.B. // Science. 1991. V. 252. P. 1412.
- Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
- Elyashevich G.K., Rosova E.Yu., Kuryndin I.S. // Desalination. 2002. № 144. P. 21.
- Stolyarczyk A., Lapkowski M. // Synth. Met. 2001. V. 212. P. 1385.
- Кудашева О.В., Розова Е.Ю., Карпов Е.А., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1635.
- Розова Е.Ю., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Блега М., Кудела В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
- Elyashevich G.K., Gospodinova N., Mokreva P., Terlemezyan L. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. № 13. P. 2665.
- Elyashevich G.K., Lavrentyev V.K., Kurindin I.S., Rosova E.Yu. // Synth. Met. 2001. V. 119. P. 277.
- Rebatter L., Escoubes M., Pineri M., Genies E.M. // Synth. Met. 1995. V. 71. P. 213.
- Stejskal J., Sapurina I., Prokes J., Zemek J. // Synth. Met. 1996. V. 81. P. 49.
- Izydorczyk J., Podkowka J., Salwinski J. // Polimery. 1989. V. 34. P. 4.
- Розова Е.Ю., Куриндин И.С., Боброва Н.В., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 923.
- Stern S.A. // J. Membr. Sci. 1994. V. 94. № 1. P. 1.
- Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
- Orlov A.V., Kiseleva S.G., Karpacheva G.P., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Starannikova L.E., Lebedeva T.L. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 5. P. 1379.

Gas-Separation Properties of Polyaniline Layers on Porous Polyethylene Films

A. Stolarczyk*, G. K. Elyashevich**, E. Yu. Rosova**, and M. Lapkowski*, ***

**Department of Chemistry, Silesian University of Technology,
ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice, Poland*

***Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

****Institute of Coal Chemistry, Polish Academy of Sciences,
ul. Sowinskiego 5, 44-121, Gliwice, Poland*

Abstract—Gas-separation membranes were prepared by the oxidative polymerization of aniline carried out *in situ* on porous polyethylene films. Polyaniline layers were shown to have good adhesion to the porous support. The thickness and homogeneity of polyaniline layers in composite membranes were estimated by UV spectroscopy and scanning electron microscopy. For a number of gases, permeability, selectivity, and diffusion and sorption coefficients in relation to the doping degree of polyaniline were measured. The effects of diffusion and sorption on the transport characteristics of the above membranes were analyzed. Changes in the gas-permeability and selectivity of membranes in the course of dedoping–redoping of polyaniline were studied.