

УДК 541.64:533.15

СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДОВ И СОПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ЖЕСТКОГО И ГИБКОГО ДИАНГИДРИДОВ

© 2006 г. Ю. Н. Лазарева*, М. Н. Видякин*, Ю. П. Ямпольский*,
А. Ю. Алентьев*, М. Ю. Яблокова**, Г. К. Семенова**,
А. А. Кузнецов**, Д. Ю. Лихачев***

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

***Национальный автономный университет Мексики
04510 Мексико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика

Поступила в редакцию 15.03.2006 г.
Принята в печать 18.05.2006 г.

Исследованы газоразделительные мембранные характеристики ряда новых полииimidов с общими диангидридными и диаминными фрагментами, включая два сополииimidа регулярного строения. Измерены плотности полимерных пленок, коэффициенты проницаемости и диффузии для газов H_2 , CO , CO_2 , CH_4 . Определены величины свободного объема, коэффициенты растворимости указанных газов, а также селективности газоразделения. Показано, что транспортные параметры полииimidов зависят от сочетания жестких и гибких диаминных и диангидридных фрагментов. При этом наиболее перспективными сочетаниями являются жесткие диангидридные фрагменты с жесткими диаминными фрагментами, а также гибкие диангидридные с симметричными гибкими диаминными.

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные методы разделения газов уже показали свою высокую эффективность для решения многих химических и технологических задач. Поиск новых, эффективных полимеров мембранных назначения – одна из основных задач мембранных материаловедения. Основой для направленного поиска и синтеза новых полимеров служит зависимость транспортных свойств полимеров от их химического строения.

Анализ Базы данных ИНХС РАН [1] по мембранныму разделению смесей H_2/CO , H_2/CH_4 показал [2], что химический дизайн ПИ может обеспечить высокую эффективность разделения водородсодержащих смесей.

ПИ характеризуются термической стабильностью, устойчивы к радиационному и химическому

воздействию, обладают надежными изоляционными свойствами, хорошей механической прочностью и вследствие этого находят широкое применение в различных областях промышленности, в том числе и для мембранныго газоразделения [2–6].

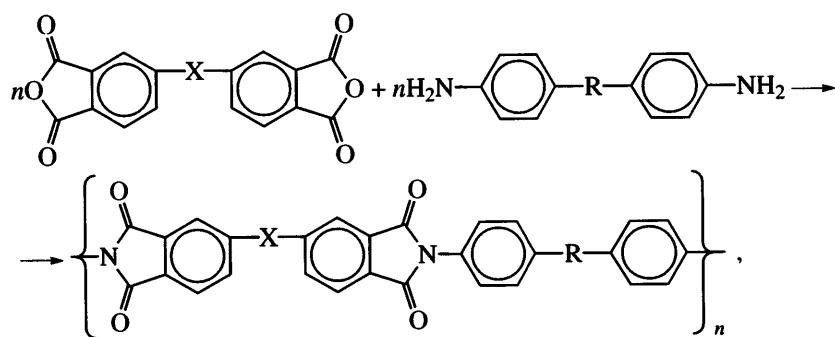
Цель настоящей работы – исследование возможности разделения газовых смесей H_2/CO , H_2/CH_4 с помощью новых ПИ на основе диангидридов 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и 2,2-[(3,4-дикарбоксиfenокси)-фенил]-пропана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров и формирование пленок

При получении ПИ использовали одностадийный каталитический синтез в расплаве бензойной кислоты [6]:

E-mail: Lazareva@ips.ac.ru (Лазарева Юлия Николаевна).



где $X = -$ (диангидрид I) или
 $-O-C(CH_3)_2-O-$ (диангидрид II),
 $R = -O-C(CH_3)_2-O-$ (диамин III),
 $-O-C(CF_3)_2-O-$ (диамин IV),
 SO_2 (диамин V) и CH_2 (диамин VI).

Во всех случаях суммарная концентрация равномольной смеси мономеров составляла 10 мас. % от реакционной системы. Реакция протекала гомогенно, в процессе реакции полимеры оставались в растворе вплоть до охлаждения реакционной массы. Полученные ПИ имели характеристическую вязкость 0.4–0.5 дL/g (измерения проводили в N-метилпирролидоне при 20°C). Данные ИК-Фурье спектроскопии подтвердили химические структуры синтезированных ПИ.

Пленки получали путем отливки 6–7%-ного раствора полимера в хлороформе на стекло с последующим медленным испарением растворителя и доведением образца до постоянной массы в вакуумном термошкафу в течение месяца.

Методы исследования

Газотранспортные характеристики ПИ изучали на масс-спектрометре “Balzers QMG-420” с помощью стандартной методики [7]. Эксперименты проводили при температуре $25 \pm 3^\circ\text{C}$ и давлении над мембраной в интервале 0.7–0.9 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст., поэтому в условиях прове-

дения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленку ПИ в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса и коэффициенты диффузии D по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ (с): $D = l^2/6\theta$, где l – толщина пленки, см.

Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле $S = P/D$. Кроме того, из полученных данных были найдены идеальные факторы разделения ($\alpha_{ij} = P_i/P_j$), селективности диффузии ($\alpha_{ij}^D = D_i/D_j$) и растворимости ($\alpha_{ij}^S = S_i/S_j$) для разных пар газов i и j .

Плотность полимеров ρ (г/см³) определяли методом гидростатического взвешивания, сравнивая массу образца полимера на воздухе и в изо-пропаноле.

Долю свободного объема FFV оценивали по методу Бонди [8]:

$$FFV = (V_{sp} - 1.3V_w)/V_{sp} = \\ = 1 - 1.3V_w/V_{sp} = 1 - 1.3V_w\rho/M,$$

где V_w – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена (рассчитывали по методу Аскадского [9]), $V_{sp} = M/\rho$ – занятый объем полимера, M – молекулярная масса мономерного звена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Некоторые физико-химические свойства изученных ПИ приведены в табл. 1. Следует отме-

Таблица 1. Исследованные полиимиды

ПИ	Исходные мономеры*	$[\eta]$, дл/г	T_c , °C	ρ , г/см ³	FFV, %
1	I + III	0.45	230	1.301	9.4
2	I + IV	0.42	250	1.386	12.5
3	I + 0.5III + 0.5V**	0.44	—	1.184	8.7
4	0.5I + 0.5II + III***	0.45	210	1.294	8.7
5	II + III	0.45	205	1.267	9.7
6	II + V	0.40	240	1.357	9.5
7	II + VI	0.47	—	1.262	11.4

* При использовании смеси сомономеров указана их мольная доля.

** Регулярный сополимер диангидрида I с двумя диаминами III и V в соотношении 1 : 1.

*** Регулярный сополимер диамина III с двумя диангидридами I и II в соотношении 1 : 1.

тить, что полимеры отличаются относительно низкой для ПИ температурой стеклования (до 250°C). Доля свободного объема FFV варьируется в сравнительно узких пределах (9–12.5%).

Измеренные коэффициенты проницаемости для изученных ПИ представлены в табл. 2, а в табл. 3 – идеальные селективности проницаемости.

Диаграммы проницаемость–селективность для пар газов H₂/CO, H₂/CH₄ показаны на рис. 1 [10]. Темные точки – исследованные в настоящей работе полимеры, а остальные точки соответствуют литературным данным [1]. Поскольку экспериментальные измерения проницаемости и селективности для пары H₂/CO по сравнению с другими парами газов недостаточно представлены в литературе, проведенные исследования позволили существенно дополнить Базу данных по этой паре газов [1].

В табл. 4 сопоставлены коэффициенты диффузии и растворимости газов в изученных ПИ для

всех газов, кроме H₂, для которого наблюдались слишком короткие времена запаздывания. Коэффициенты диффузии ПИ варьируются в более широких пределах, чем коэффициенты проницаемости и растворимости.

Данные по селективностям диффузии и растворимости приведены в табл. 5; сравнение полученных коэффициентов проницаемости с литературными данными показано в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее часто сравнивают транспортные характеристики ПИ с одинаковыми диангидридными фрагментами и разными по структуре и жесткости диаминами. В настоящей работе проведено сравнение рядов ПИ и сополиимидов на основе жесткого диангидрида I (ПИ-1–ПИ-4) и гибкого II (ПИ-4–ПИ-7), а также гибких диаминов различной химической структуры III–V и относительно жесткого диамина VI (ПИ-3, ПИ-6).

ПИ с жестким диангидридным фрагментом I

Как видно из табл. 1, среди всех исследованных полимеров наибольшим свободным объемом характеризуется ПИ-2, который отличается от ПИ-1 заменой группы (CH₃)₂C в диамином фрагменте на группу (CF₃)₂C. Такая химическая модификация обычно приводит к росту проницаемости и малым изменениям селективности. Для ПИ-1 и ПИ-2 наблюдается увеличение проницаемости по всем газам в 2–3 раза (табл. 2), а также селективности по отношению к CH₄, в то время как селективность по отношению к CO практически не меняется (табл. 3). Анализ коэффициентов диффу-

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости ПИ для различных газов при 25 ± 3°C

ПИ	Значения P (Баррер) для газов			
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
1	2.53	0.0567	0.644	0.0329
2	5.91	0.145	1.64	0.0504
3	1.79	0.0395	0.428	0.0099
4	4.43	0.250	1.57	0.205
5	3.20	0.0678	0.762	0.0305
6	3.56	0.0836	0.891	0.0418
7	5.07	0.136	1.62	0.080

зии и растворимости для ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 4) показывает, что в ПИ-2 для газов CO_2 и CO одновременно возрастают как коэффициенты диффузии, так и коэффициенты растворимости, в то время как для CH_4 коэффициент растворимости не меняется, поэтому относительное увеличение проницаемости CH_4 существенно меньше, чем для других газов, что и сказывается на повышении селективности по отношению к CH_4 .

Модификация ПИ-1 сополимеризацией с более жестким, полярным и "высокоселективным" [1, 11] диамином V (ПИ-3) при незначительных изменениях свободного объема также приводит к увеличению селективности по отношению к CH_4 (табл. 3) за счет повышения селективности диффузии (табл. 5), и падению проницаемости всех газов (табл. 2); это происходит вследствие резкого понижения коэффициентов диффузии (табл. 4). Коэффициенты растворимости CO_2 и CO (в отличие от CH_4) в сополимере 3 по сравнению с ПИ-1 значительно возрастают, что, как и в случае ПИ-1 и ПИ-2, не вызывает увеличения селективности по отношению к CO.

Можно сделать вывод о том, что в рядах ПИ с жестким диангидридным фрагментом I повышение жесткости диаминного фрагмента в ряду III–IV–V (ПИ-1–ПИ-3) приводит к росту селективности по паре газов H_2/CH_4 . При этом изменение проницаемости зависит от химической природы диаминного фрагмента.

Отмеченные изменения транспортных параметров удобно рассматривать с точки зрения микрогетерогенности структуры аморфных полимеров. Уровень коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости в основном зависит от размера элементов свободного объема. В то же время селективность газоразделения зависит от строения и структуры плотно упакованной фазы полимерной матрицы между соседними элементами свободного объема [12]. Вероятно, повышение жесткости цепи ПИ способствует образованию структурно однородной упаковки цепей в плотной фазе полимерной матрицы (в пределе – к формированию кристаллитов [13, 14]), приводящей к увеличению селективности; химическая же структура звена влияет на размеры элементов свободного объема и соответственно на величину проницаемости. Такой вывод подтверждает и модификация ПИ-1 сополимеризацией с гибким ди-

Таблица 3. Селективность проницаемости α_{ij} ПИ для различных пар газов при $25 \pm 3^\circ\text{C}$

ПИ	Значения селективности по парам газов			
	H_2/CH_4	CO_2/CH_4	H_2/CO	CO_2/CO
1	77	20	45	11
2	120	33	41	12
3	180	43	45	11
4	22	8	25	9
5	105	25	47	11
6	85	21	43	12
7	63	20	37	12

ангидридом II (ПИ-4). В данном случае наблюдается значительный рост коэффициентов проницаемости всех газов (табл. 2) и одновременное уменьшение селективности по всем парам газов (табл. 3). По-видимому, введение в ПИ-1 гибкого

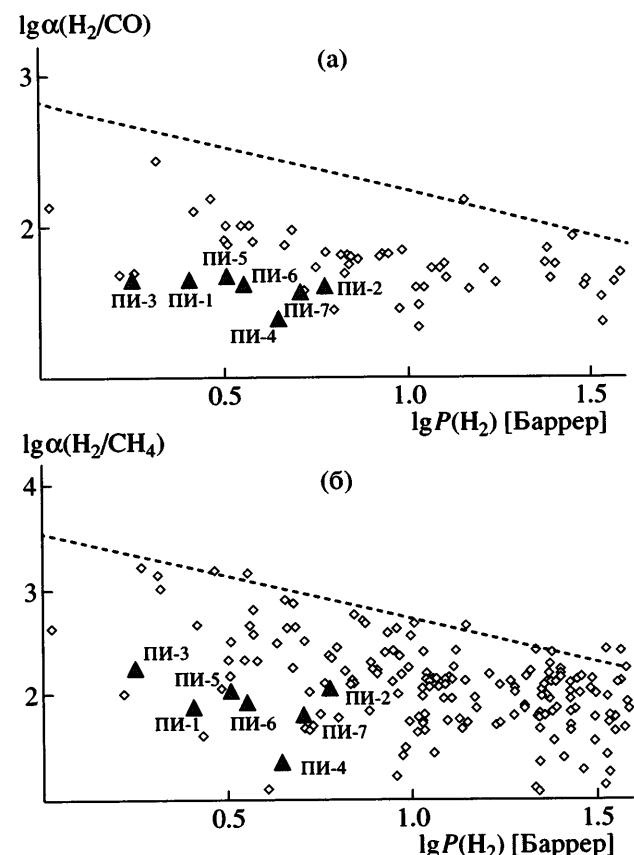


Рис. 1. Диаграммы проницаемость–селективность для пар газов H_2/CO (а) и H_2/CH_4 (б) при $25 \pm 3^\circ\text{C}$. Темные точки – экспериментальные данные для изученных ПИ; светлые – массив изученных полимеров; штриховая линия – верхняя граница по Робсону [10].

Таблица 4. Коэффициенты диффузии D и растворимости S газов в ПИ при $25 \pm 3^\circ\text{C}$

ПИ	$D \times 10^8, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$			$S \times 10^3, \text{ н}\cdot\text{см}^3 \text{ см}^{-3} \text{ см рт. ст.}^{-1}$		
	CO_2	CH_4	CO	CO_2	CH_4	CO
1	0.140	0.0442	0.299	43.3	7.47	1.90
2	0.256	0.0672	0.469	66.3	7.95	3.08
3	0.0544	0.00959	0.0996	88.6	10.3	3.98
4	0.440	0.320	0.804	37.4	6.4	3.11
5	0.199	0.0686	0.425	41.2	4.41	1.64
6	0.219	0.0831	0.453	41.9	5.03	1.85
7	0.370	0.101	0.608	45.7	7.86	2.24

диангидридного фрагмента II существенно разупорядчивает упаковку цепей, что и объясняет резкое падение селективности. Кроме того, если из разупорядченной структуры ПИ-4 исключить жесткий фрагмент I, то снова наблюдается рост селективности разделения (табл. 3) и уменьшение проницаемости (табл. 2), что свидетельствует об упорядочении структуры плотной части полимерной матрицы. При этом значения коэффициентов проницаемости и селективности для ПИ-5 оказываются близки к таковым для ПИ-1.

ПИ с гибким диангидридовым фрагментом II

Для ПИ с гибким диангидридовым фрагментом II и с гибким диаминным фрагментом близкой длины ранее было отмечено, что способ формирования пленки значительно влияет на величину проницаемости и селективности [6, 15–18].

Таблица 5. Селективности диффузии α_{ij}^D и растворимости α_{ij}^S в ПИ для пар газов CO_2/CH_4 , CO_2/CO при $25 \pm 3^\circ\text{C}$

ПИ	α^D		α^S	
	CO_2/CH_4	CO_2/CO	CO_2/CH_4	CO_2/CO
1	3.2	0.47	5.8	23
2	3.8	0.55	8.3	22
3	5.7	0.55	8.6	22
4	1.4	0.55	5.8	12
5	2.9	0.47	9.3	25
6	2.6	0.48	8.3	23
7	3.7	0.61	5.8	20

При этом рост конформационной однородности цепи [19] за счет комплексообразования с остаточным растворителем может вызвать существенное увеличение селективности газоразделения.

В ряду ПИ с гибким диангидридом II (ПИ-4–ПИ-7) наиболее селективным полимером является ПИ-5 с гибким диамином III, близким по длине и гибкости к диангидриду II. Сополимер 4 в описанной выше группе ПИ-1–ПИ-4 оказывается наиболее проницаемым и наименее селективным.

Замена гибкого диамина III на более жесткий полярный диамин V (ПИ-6) приводит в отличие от ряда ПИ с жестким диангидридом I к небольшому повышению проницаемости (табл. 2), но одновременно и к некоторому падению селективности (табл. 3), причем как селективности диффузии, так и растворимости (табл. 5). Замена в структуре диамина полярной группы SO_2 на неполярную CH_2 (ПИ-7) способствует еще большему увеличению проницаемости и уменьшению селективности.

В ряду ПИ-5–ПИ-7 рост проницаемости обусловлен повышением коэффициентов диффузии; при этом коэффициенты растворимости для неполярных газов (CH_4 и CO) увеличиваются, а для CO_2 практически не меняются (табл. 4). Такое относительное изменение растворимости газов приводит к тому, что снижение селективности газоразделения вызывается уменьшением селективности растворимости газов (табл. 5).

Отметим, что в рядах ПИ с гибким диангидридом II введение жестких коротких фрагментов как в случае сополиимида 4 (диангидридовый

Таблица 6. Коэффициенты проницаемости P газов в полиимидах при 35°C

ПИ	Значения P , Баррер		
	H_2	CO_2	CH_4
1	—	$\frac{0.784^*}{2.8 [15]}$	$\frac{0.0454^*}{0.0846 [15]}$
2	$\frac{7.23^*}{17.3 [18]}$	$\frac{1.932220^*}{7.33 [15]; 4.96 [18]}$	$\frac{0.0686^*}{0.216 [15]; 0.145 [18]}$
7	$\frac{6.23^*}{9.36 [21]}$	—	—

Примечание. В числителе – данные настоящей работы, в знаменателе – литературные.

* Экспериментальные результаты приведены к температуре 35°C по методике [12].

фрагмент), так и в случае ПИ-5 и ПИ-6 (диаминные фрагменты) способствует разупорядочиванию упаковки цепей и соответственно росту проницаемости и падению селективности. Сочетание гибкого диангидридного фрагмента II с гибким диаминным фрагментом близкой длины как для ПИ-5, так и в случае ПИ, родственных по структуре мономерного звена [6, 15–18], оказывается наиболее перспективным.

Для ПИ с гибким диаминным фрагментом именно его строение оказывает определяющее влияние на упаковку цепей. При этом для создания оптимальной упаковки диангидридные фрагменты не должны значительно отличаться от диаминных по структуре, жесткости и размеру звена.

Таким образом, для создания высокоселективной упорядоченной упаковки цепей необходимо сочетать либо структурно родственные гибкие диаминные и диангидридные фрагменты, либо жесткие диангидридные с жесткими полярными диаминными. Такой дизайн приводит к формированию упорядоченной упаковки полимерных цепей в плотной фазе полимерной матрицы, что способствует увеличению селективности газоразделения. Сочетание гибких фрагментов с жесткими оказывается неперспективным из-за увеличения разупорядоченности цепи.

ПИ-1–ПИ-7 на диаграммах проницаемость–селективность (рис. 1) располагаются внутри общего “облака” точек изученных ранее полимеров. Несмотря на то, что исследованные ПИ не являются перспективными материалами для раз-

деления водородсодержащих смесей, выявленные закономерности изменения транспортных характеристик в рядах с жесткими и гибкими диангидридными и диаминными фрагментами способствуют целенаправленному выбору химической структуры новых мембранных материалов.

Характерно, что для рядов ПИ-1–ПИ-3 и ПИ-5–ПИ-7 достаточно четко прослеживается традиционная закономерность линейного уменьшения $lg P$ от $1/FFV$ (рис. 2). Выпадающей из общей закономерности является точка, соответствующая наиболее неупорядоченному сополиимиду 4.

Транспортные характеристики ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-7 для некоторых газов были ранее охарактеризованы в литературе [13–18, 20, 21]. Сравнение

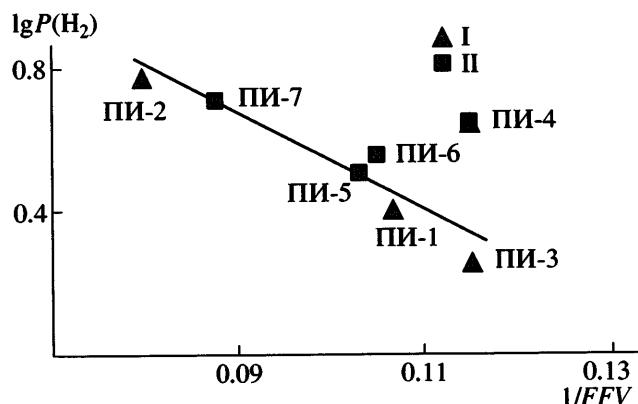


Рис. 2. Зависимость проницаемости по водороду от свободного объема для изученных ПИ в полулогарифмических координатах. Пояснения в тексте.

результатов настоящей работы с известными из литературы (табл. 6) показывает, что почти все полученные в данной работе коэффициенты проницаемости ниже, чем представленные в литературе; это может быть связано с различием условий формирования пленок и длительностью процесса удаления остаточного растворителя из них [22]. Все экспериментальные результаты, представленные в табл. 6, приведены к температуре 35°C по методике [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отмеченные изменения транспортных характеристик полиимидов и сополиимидов на основе диангидридов I и II, вероятно, являются следствием влияния нескольких структурных факторов.

Сочетание гибкого диангидрида и гибкого диамина благоприятно оказывается на транспортных характеристиках: увеличении селективности при сохранении или повышении проницаемости.

Введение жесткого диангидридного фрагмента в сополиимид (ПИ-4) при наличии гибкого диангидридного фрагмента (в ПИ-1) значительно уменьшает селективность и увеличивает проницаемость, создавая определенную разупорядоченность цепей сополиимida. При введении жесткого диамина в сополиимид, содержащий фрагменты жесткого диангидрида и гибкого диамина, повышается селективность при одновременном понижении проницаемости.

Наличие группы $(CF_3)_2C$ в основной цепи полимера увеличивает свободный объем, вследствие чего возрастает проницаемость. Равномерное распределение свободного объема обеспечивается за счет гибкости цепи (нет затрудненных состояний, отражающих "неравновесность" системы). Вследствие этого с повышением проницаемости одновременно увеличивается селективность разделения, что хорошо согласуется с литературными данными [13, 23, 24].

Следовательно, при выборе химических структур для синтеза новых ПИ необходимо принимать во внимание жесткость цепных фрагментов диангидрида и диамина, которая определяет упаковку цепей и конформационные особенности ПИ.

Работа была поддержана проектом MULTIMATDESIGN 6-го рамочного соглашения Европейской Комиссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- База данных "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров". Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
- Alentiev A., Yampolskii Yu., Likhatchev D.* // ICOM-2005. Seoul, Korea, 2005. P. 485.
- Nakagawa T.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 399.
- Pixton M.R., Paul D.R.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 83.
- Barsema J.N., Kapantaikakis G.C., A. van der Vegt N.F., Koops G.H., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2003. V. 216. № 1–2. P. 195.
- Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I.* Polyimide Membranes: Applications, Fabrications and Properties. Tokyo: Gordon and Breach Sci. Publ., 1996.
- Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
- Bondi A.* Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
- Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
- Robeson L.M.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
- Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 2. P. 169.
- Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 291.
- Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K.* // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 585.
- Li Y., Wang X., Ding M., Xu J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 5. P. 741.
- Sykes G.F., St. Clair A.K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 2. P. 3725.
- Kobayashi Y., Kasai T.* // ICOM-90. Chicago, USA, 1990. P. 1407.
- Hirayama Y., Yoshinaga T., Nakanishi S., Kusuki Y.* // Polymer Membranes in Gas and Vapor Separation / Ed.

- by Freeman B.D., Pinna I. Washington: Am. Chem. Soc., 1999. P. 194.
18. Kim Y.-H., Lee S.-B., Kim S.Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. № 12. P. 2756.
 19. Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 41.
 20. Matsui S., Nakagawa T. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. № 1. P. 49.
 21. Matsui S., Ishiguro T., Higuchi A., Nakagawa T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 14. P. 2259.
 22. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Vidyakin M.N., Rusanov A.L., Chalykh A.E. // Proc. 5 Int. Symp. Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. Sankt Petersburg, 2005. P-175.
 23. Morisato, A., Ghosal K., Freeman B.D., Chern R.T., Alvarez J.C., De la Campa J.G., Lozano A.E., De Abajo J. // J. Membr. Sci. 1995. V. 104. № 3. P. 231.
 24. Coleman M.R., Koros W.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 11. P. 1915.

Chemical Structure–Transport Behavior Relationship for Polyimides and Copolyimides Based on Rigid and Flexible Dianhydrides

Yu. N. Lazareva^a, M. N. Vidyakin^a, Yu. P. Yampolskii^a, A. Yu. Alentiev^a,
M. Yu. Yablokova^b, G. K. Semenova^b, A. A. Kuznetsov^b, and D. Yu. Likhachev^c

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

^b Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

^c National Autonomous University of Mexico,
04510 Mexico City, DF, Mexico
e-mail: Lazareva@ips.ac.ru

Abstract—Gas-separation membrane characteristics of a number of new polyimides containing common dianhydride and diamine moieties, including two copolymers of the regular structure, have been investigated. The densities of polymer films have been measured, and the permeability and diffusion coefficients of H₂, CO, CO₂, and CH₄ gases have been estimated. The values of free volume, solubility coefficients of these gases, and selectivities of gas separation have been determined. The transport parameters of polyimides depend on the combination of rigid and flexible dianhydride and diamine fragments. The combination of rigid dianhydride fragments with rigid diamine moieties and of flexible dianhydride fragments with symmetric flexible diamine moieties is the most promising for membrane applications.