

УДК 541.64:533.15

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

© 2006 г. М. Н. Видякин*, Ю. Н. Лазарева*, Ю. П. Ямпольский*, А. Ю. Алентьев*,
Д. Ю. Лихачев**, А. Л. Русанов***, О. В. Козлова****

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

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

***Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

****Объединенный центр исследований и разработок
119333 Москва, Ленинский пр., 66/1, стр. 3

Поступила в редакцию 26.10.2005 г.
Принята в печать 23.01.2006 г.

Рассмотрена связь между химической структурой и газотранспортными свойствами для нового класса мембранных материалов – ряда структурно родственных полифенилхиноксалинов, которые различаются числом гибких эфирных связей –O– в мономерном звене и жесткостью цепи. Определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для газов H₂, He, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, а также факторы разделения по парам газов. Показано, что при близких значениях плотности энергии когезии, характеризующей межцепные взаимодействия, уменьшение жесткости цепи приводит к снижению проницаемости и увеличению селективности газоразделения.

ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой современной науки о мембранных является поиск новых аморфных стеклообразных полимеров с улучшенными транспортными параметрами: газопроницаемостью и селективностью разделения.

При изучении зависимости транспортных характеристик от химического строения мономерного звена полимера целесообразно рассматривать структурно родственные ряды [1–7]. На сегодняшний день имеются обширные данные о газопроницаемости полиимидов [8], поликарбонатов [9], полисульфонов [10] и других полимеров с ароматическими циклами в основной цепи. В то же время почти ничего неизвестно о транспортных характеристиках полифенилхиноксалинов (ПФХ). Авторам известна только одна работа [11], в которой были охарактеризованы транспортные характеристики одного из полимеров этого ряда.

Синтез, термодинамические и оптические свойства, электропроводность ПФХ изучены до-

статочно хорошо [12–29], что облегчает изучение газотранспортных характеристик в рядах ПФХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовлению пленок ПФХ по растворной технологии предшествовало изучение их растворимости. Было обнаружено, что лучшим растворителем для ПФХ является хлороформ, который в отличие, например, от нитробензола растворяет все исследованные полимеры при комнатной температуре. Другие изученные растворители (N-метилпирролидон, ДМФА, ДМАА) способны растворять их только при нагревании.

Полимерные пленки из ПФХ получали путем полива 6–7%-ного раствора полимера в хлороформе на целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя и доведением образца до постоянной массы в вакуумном термошкафу. Было установлено, что при сушке готовых пленок в вакуумном термошкафу при комнатной температуре пленки достигают постоянной массы через 20 суток после отливки (метод 1). В то же время при циклическом нагревании “свежих” пленок ПФХ в вакуумном термошкафу до 200°C в течение 3 ч постоянство массы

E-mail: MVidyakin@ips.ac.ru (Видякин Михаил Николаевич).

Таблица 1. Некоторые физические свойства изученных ПФХ

Полимер	Структура	T_g , °C	ρ , г/см ³	CED , кДж/см ²
ПФХ ₀		380	1.25	0.42
ПФХ ₁		295	1.23	0.41
ПФХ ₂		283	1.23	0.40

достигалось через три-четыре цикла нагревание–охлаждение (метод 2). Потери массы пленок в обоих случаях не превышали 6% и происходили вследствие удаления остаточного растворителя.

Транспортные свойства ПФХ изучали на массспектрометре “Balzers QMG-420” с помощью стандартной методики [30]. Для пленок, полученных методами 1 и 2, транспортные характеристики совпадали. Эксперименты проводили при температуре 25 ± 3 °С и давлении над мембраной в интервале 0.6–0.9 атм. Давление в подмембранным пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст., поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией газа-пенетранта пре-небрегали.

В работе определяли коэффициенты проницаемости P , диффузии D и растворимости S для следующих газов: H₂, He, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄.

Коэффициент проницаемости P вычисляли по формуле

$$P = Jl/s\Delta p, \quad (1)$$

где J – поток пермеата через мембрану, см³/с; s – рабочая площадь поверхности мембраны, см²; Δp – перепад парциального давления через мем-

рану, см рт. ст.; l – толщина мембранны, см. Мерой для измерения коэффициента проницаемости через мембрану служил ионный ток наиболее интенсивного иона в масс-спектре каждого газа.

Коэффициент диффузии рассчитывали по методу Дейнеса–Баррера, используя формулу

$$D = l^2/6\theta \quad (2)$$

(θ – время запаздывания, с).

Коэффициент растворимости находили как

$$S = P/D \quad (3)$$

Плотность полимеров ρ определяли методом гидростатического взвешивания, сравнивая значения веса образца на воздухе и в изопропаноле.

Плотность энергии когезии рассчитывали по формуле

$$CED = E_{cog}\rho/M, \quad (4)$$

где E_{cog} – энергия когезии, вычисленная по методу групповых вкладов, кДж/моль [31]; M – молекулярная масса мономерного звена полимера.

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости ПФХ для газов при $25 \pm 3^\circ\text{C}$

Газ	Значения P , Баррер		
	ПФХ ₀	ПФХ ₁	ПФХ ₂
H ₂	21.8	16.4	8.75
He	16.0	13.2	7.85
N ₂	0.826	0.403	0.120
O ₂	2.66	1.86	0.730
CO	1.09	0.661	0.205
CO ₂	15.6	10.9	4.02
CH ₄	0.710	0.367	0.133

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры изученных ПФХ представлены в табл. 1. Химические структуры этих полимеров различаются только количеством гибких эфирных развязок –O– в мономерном звене.

Как видно из табл. 1, с увеличением числа эфирных развязок в звене происходит снижение температуры стеклования полимера, которую в данном случае можно рассматривать как меру жесткости цепи. Изменение плотности полимера и плотности энергии когезии при этом незначительно. Более того, учитывая точность оценки энергии когезии E_{cog} , величину CED можно принять постоянной для изученного ряда полимеров. Таким образом, следует считать, что для полимеров ПФХ₀–ПФХ₂ энергия межцепочных взаимодействий практически постоянна, и именно жесткость цепей должна определять их упаковку, а следовательно, и транспортные параметры.

Коэффициенты проницаемости представлены в табл. 2, а коэффициенты диффузии и растворимости – в табл. 3. Для водорода и гелия величины времени запаздывания θ были слишком малы (высокие значения D) для точного определения коэффициентов диффузии, поэтому для этих газов приведены только значения P .

Как видно из табл. 2 и 3, значения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости снижаются с уменьшением жесткости цепи полимера в ряду ПФХ₀–ПФХ₂.

Хорошо известно, что основной вклад в величину S в стеклообразных полимерах вносит так называемая лэнгмюровская сорбционная емкость C'_n . Величина C'_n снижается с уменьшением T_g [32], следовательно, должен уменьшаться и коэффициент растворимости, что и наблюдается в ряду ПФХ₀–ПФХ₂ (табл. 3).

Величина D должна зависеть от жесткости цепей и определяемой ею плотности упаковки цепей. Вопрос о влиянии жесткости цепей стеклообразных полимеров (характеризуемой T_g) на коэффициенты диффузии и проницаемости неоднократно рассматривался в литературе [10, 33, 34]. В частности, в работе [33] значения D были определены для сорока двух полиимидов с T_g 230–320°C, однако четкой связи между D и T_g авторам установить не удалось. Это, вероятно, связано со сложным взаимным влиянием двух параметров – T_g и CED.

Для исследованных в данной работе ПФХ параметр CED зафиксирован, вследствие чего можно более точно проследить, как жесткость цепи влияет на газопроницаемость полимеров. Снижение жесткости цепи в ряду ПФХ₀–ПФХ₂ приводит

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

Газ	$D \times 10^8, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$			$S \times 10^3, \text{ н}\cdot\text{см}^3 \text{ см}^{-3} \text{ см рт. ст.}$		
	ПФХ ₀	ПФХ ₁	ПФХ ₂	ПФХ ₀	ПФХ ₁	ПФХ ₂
N ₂	1.51	0.81	0.53	5.47	4.98	2.26
O ₂	3.31	2.74	1.73	8.04	6.79	4.22
CO	1.61	1.09	0.55	6.77	6.06	3.73
CO ₂	1.23	1.11	0.803	127	98.2	50.1
CH ₄	0.263	0.238	0.129	27.0	15.4	10.3

Таблица 4. Селективность проницаемости α_{ij} ПФХ для различных пар газов при $25 \pm 3^\circ\text{C}$

Пары газов	Значение α_{ij}		
	ПФХ ₀	ПФХ ₁	ПФХ ₂
H ₂ /CH ₄	31	45	67
He/N ₂	21	33	68
O ₂ /N ₂	3.2	4.6	6.3
CO ₂ /CH ₄	22	30	31
CO ₂ /N ₂	21	27	34
H ₂ /CO	20	25	44
CO ₂ /CO	14	17	20
H ₂ /N ₂	29	41	73

Таблица 5. Селективность диффузии α_{ij}^D и растворимости α_{ij}^S ПФХ для различных газов при $25 \pm 3^\circ\text{C}$

Пары газов	α_{ij}^D			α_{ij}^S		
	ПФХ ₀	ПФХ ₁	ПФХ ₂	ПФХ ₀	ПФХ ₁	ПФХ ₂
O ₂ /N ₂	2.2	3.4	3.3	1.5	1.4	1.9
CO ₂ /CH ₄	4.7	4.7	6.2	4.7	6.4	4.9
CO ₂ /N ₂	0.8	1.4	1.5	23	20	22
CO ₂ /CO	0.8	1.0	1.5	19	16	13

к закономерному уменьшению D (табл. 3), что, скорее всего, происходит за счет увеличения плотности упаковки цепей.

По найденным значениям коэффициентов проницаемости были рассчитаны идеальные факторы разделения для различных пар газов (табл. 4). Для всех пар газов в ряду ПФХ₀–ПФХ₂ происходит увеличение селективности газоразделения с уменьшением жесткости цепи, т.е. рост проницаемости сопровождается снижением селективности (табл. 2 и 4).

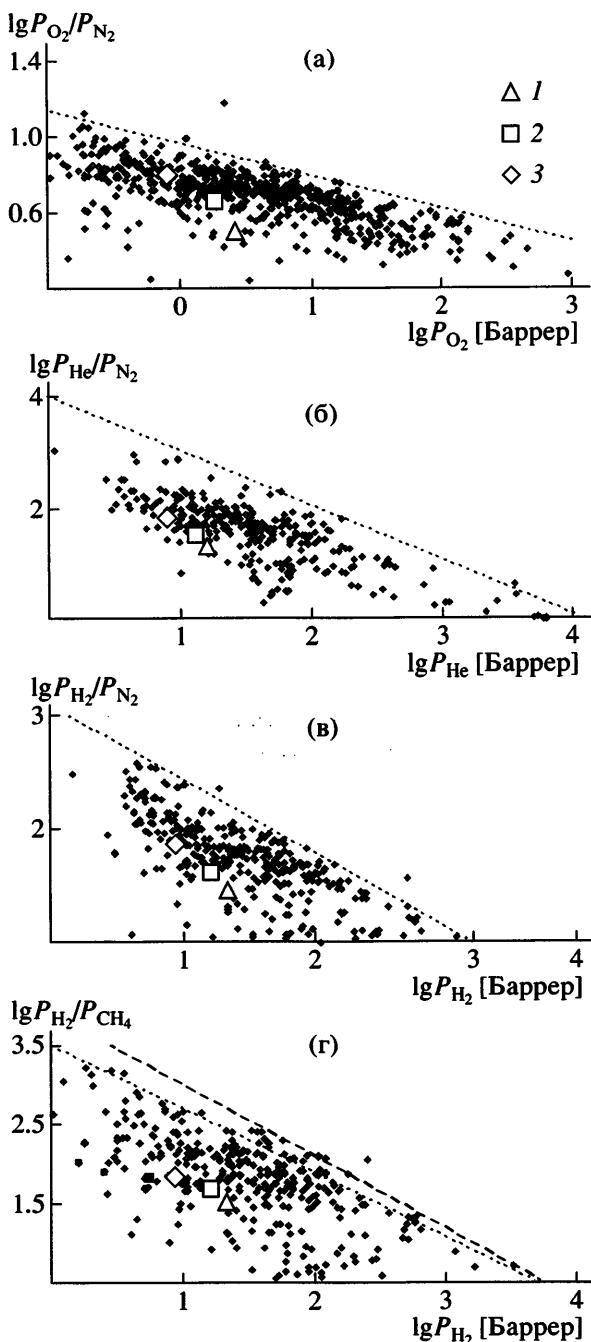
В табл. 5 показана селективность диффузии α_{ij}^D и растворимости α_{ij}^S . Вклад селективности сорбции в селективность разделения для пар CO₂/N₂ и CO₂/CO значителен, тогда как для пары CO₂/CH₄ вклад диффузионной составляющей сравним с термодинамической α_{ij}^S . Для пары газов O₂/N₂ превалирует диффузионная составляющая селективности разделения.

Селективность диффузии увеличивается для всех пар газов с уменьшением жесткости цепи в ряду ПФХ₀–ПФХ₂ и ростом плотности упаковки цепей, в то время как изменение селективно-

сти сорбции не имеет четкой зависимости в этом ряду.

Найденные в настоящей работе значения P для водорода, кислорода и азота близки к величинам, измеренным ранее [11] для полимера ПФХ₁. Небольшие различия можно объяснить различием условий экспериментов: средняя температура в работе [11] составляла 30°C, а в настоящей работе – 25°C.

При оценке возможности использования новых полимеров в качестве материала для мембран их газоразделительные свойства традиционно сравнивают с помощью диаграмм проницаемость–селективность для различных газов. Положение точки, характеризующей данный полимер, на диаграмме определяет перспективность его практического применения в качестве мембранных материалов. На таких диаграммах облако точек, описывающее свойства всех изученных полимеров, ограничено так называемой верхней границей по Робсону [35]. Чем ближе данный полимер к этой границе, тем более он интересен как материал для мембран.



Диаграммы проницаемость–селективность для пар газов: O_2/N_2 (а), He/N_2 (б), H_2/N_2 (в) и H_2/CH_4 (г). 1 – ПФХ₀, 2 – ПФХ₁, 3 – ПФХ₂. Тёмные точки – массив изученных полимеров, пунктирная и штриховая линии – верхняя граница по Робсону [35] и данным Базы данных [9] соответственно.

На рис. 1 представлены диаграммы проницаемость–селективность для пар газов O_2/N_2 , He/N_2 , H_2/N_2 и H_2/CH_4 . Видно, что характеристические точки изученных ПФХ для всех пар газов лежат вдали от верхней границы. Таким образом, ука-

занные полимеры не имеют преимуществ в своих транспортных характеристиках по сравнению с другими стеклообразными полимерами. В то же время исследованный ряд ПФХ хорошо иллюстрирует влияние жесткости цепи на значения P , D и S при неизменной плотности энергии когезии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robeson L.M. // Curr. Opin. in Solid State and Mat. Sci. 1999. V. 4. № 6. P. 549.
2. Robeson L.M., Smith C.D., Langsam M. // J. Membr. Sci. 1997. V. 132. № 1. P. 33.
3. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 291.
4. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2000. V. 165. № 2. P. 201.
5. Yampolskii Yu., Shishatskii S., Alentiev A., Loza K. // J. Membr. Sci. 1998. V. 149. № 2. P. 203.
6. Yampolskii Yu., Shishatskii S., Alentiev A., Loza K. // J. Membr. Sci. 1998. V. 148. № 1. P. 59.
7. Cussler E.L., Hughes S.E., Ward W.J., Aris R. // J. Membr. Sci. 1988. V. 38. P. 161.
8. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties. Tokyo: Gordon and Breach, 1996. P. 314.
9. База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
10. Pixton M.R., Paul D.R. // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994.
11. Gao X., Lu F. // Polymer. 1996. V. 37. № 2. P. 249.
12. Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
13. Кузнецов А.И., Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Миронцева Г.А., Травникова А.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 396.
14. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1450.
15. Павлова С.-С.А., Тимофеева Г.И., Ронова И.А., Кроян С.А., Кронгауз Е.С., Травникова А.Н., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1698.
16. Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M., Klapper M., Pakula T., Demeter A. // Polymer. 2004. V. 42. № 14. P. 5955.

17. Jandke M., Kreger K., Strohriegl P. // *Synth. Metals.* 2000. V. 111–112. P. 221.
18. Ooi I.H., Hergenrother P.M., Harris F.W. // *Polymer.* 2004. V. 41. № 13. P. 5095.
19. Kim B.S., Korleski J.E., Zhang Y., Klein D.J., Harris F.W. // *Polymer.* 1999. V. 40. № 16. P. 4553.
20. Elce E., Hay A.S. // *Polymer.* 1996. V. 37. № 9. P. 1745.
21. Волошук К.А., Цейтлин Г.М., Забельников Н.С., Буря А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 386.
22. Волошук К.А., Цейтлин Г.М., Блюменфельд А.Б., Забельников Н.С., Атрушикевич А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 295.
23. Gubbelmans E., Verbiest T., Picard I., Persoons A., Samyn C. // *Polymer.* 2004. V. 46. № 6. P. 1784.
24. Gubbelmans E., Van den Broeck K., Verbiest T., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C. // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. № 5. P. 969.
25. Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Stiller B., Mercer F. // *Mater. Sci. Eng.* 1999. V. 8–9. P. 361.
26. Wenle Z., Meixiang W., Fengcai L. // *Polymer.* 1994. V. 35. № 14. P. 2977.
27. Bruma M., Hamciuc E., Schulz B., Kopnick T., Stiller B., Mercer F. // *Polymer.* 1999. V. 40. № 24. P. 6865.
28. Chi Z., Zhugan L., Fengcai L. // *Polymer.* 1991. V. 32. № 17. P. 3075.
29. Liu W., Shen J., Wang Z., Lu F., Xu M. // *Polymer.* 2001. V. 42. № 17. P. 7461.
30. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
31. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
32. Petropoulos J.H. // *Polymeric Gas Separation Membranes* / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994.
33. Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 111. № 1. P. 169.
34. Ямпольский Ю.П., Шишацкий С.М. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1191.
35. Robeson L.M. // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 62. P. 165.

Transport Properties of Polyphenylquinoxalines

**М. Н. Видякин^a, Ю. Н. Лазарева^a, Ю. П. Ямпольский^a, А. Ю. Алентьев^a,
Д. Ю. Лихачев^b, А. Л. Рusanov^c, and О. В. Козлова^d**

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

^b National Autonomous University of Mexico,
04510 Mexico City, DF, Mexico

^c Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^d United Research and Development Centre,
Leninskii pr. 66/1, stroenie 3, Moscow, 119333 Russia

Abstract—The correlation between the chemical structure and the gas transport properties is considered for a new class of membrane materials based on the family of structurally similar polyphenylquinoxalines that are characterized by different numbers of flexible -O- ether bonds in the repeating unit and different chain rigidities. Permeability, diffusion, and solubility coefficients have been estimated for gases, such as H₂, He, O₂, N₂, CO, CO₂, and CH₄; separation factors for various pairs of gases have been determined. For the materials with a similar level of cohesive energy density, which characterizes interchain interactions, permeability decreases with a decrease in chain rigidity but selectivity of gas separation increases.