

УДК 541.64:532.72

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ

© 2007 г. М. Н. Видякин*, Ю. Н. Лазарева*, А. Ю. Алентьев*, Д. А. Русов*,
Ю. П. Ямпольский*, И. А. Ронова**, М. Л. Кештов**

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

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

Поступила в редакцию 13.03.2007 г.
Принята в печать 07.05.2007 г.

Изучены транспортные свойства нового класса мембранных материалов – ряда полифенилхиноксалинов с гетероциклическими фрагментами в основной цепи. Такие полимеры имеют общие фрагменты химической структуры. Поэтому можно проследить, как изменяются транспортные параметры при введении различных фрагментов в основную цепь. Определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для газов H_2 , He , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , а также факторы разделения по соответствующим парам газов. Результаты сопоставлены с изученными ранее полимерами ряда полифенилхиноксалинов.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение полимерных мембранных материалов во многих областях науки и техники стимулирует исследования новых рядов полимеров в качестве потенциальных материалов мембран. Такие исследования часто проводятся с целью поиска материалов, способных работать в жестких условиях: при повышенных температуре, давлении и т.д.

К настоящему времени проведено исследование большого числа стеклообразных полимеров, полученных реакцией поликонденсации и включающих ароматические циклы с гетероатомами в основную цепь [1, 2]. Ранее нами были определены транспортные параметры ряда полифенилхиноксалинов (**ПФХ**) [3], рассмотрена группа полимидов с фенилхиноксалиновыми фрагментами (**ПИФХ**) [4]. Транспортные свойства полифенилхиноксалинов с гетероциклическими фрагментами в основной цепи (гетероциклические полифенилхиноксалины – **ГПФХ**) до настоящего момента не изучались. Химические и физико-химические свойства таких полимеров также очень мало ис-

следованы, известно лишь, что синтез ГПФХ ориентирован на перспективу их применения в оптоэлектронике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы, а также некоторые физико-химические параметры изученных ГПФХ приведены в табл. 1. ГПФХ, содержащие N- этилкарбазольные (ГПФХ-1) и дibenзотиофеновые (ГПФХ-2 и ГПФХ-3) фрагменты в основной цепи, получали реакцией поликонденсации соответствующих тетракетонов и тетрааминов в *m*-крезоле при 220–250°C в атмосфере аргона в течение 20 ч, затем высаждали в избыток метанола. Пленкообразующие свойства наблюдались только у изученных в данной работе полимеров ГПФХ-1–ГПФХ-3, а полимеры, родственные исследованным, механически прочных тонких пленок не образовывали.

Пленки ГПФХ готовили методом полива 6–8%-ного раствора полимера в хлороформе на целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя и доведением образца в вакуумном шкафу до постоянной массы.

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

Таблица 1. Структура и некоторые физические свойства изученных ГПФХ

Полимер	R	R'	ρ , г/см ³	T_g , °C	FFV, %	CED, кДж/см ³	A_{fr} , Å	A_h , Å	C_∞
ГПФХ-1		-CH ₂ -	1.23	299.6	9.38	0.42	17.58	28.12	1.33
ГПФХ-2		-CH ₂ -	1.32	319.3	6.22	0.45	15.35	25.02	1.195
ГПФХ-3		-O-	1.33	308.5	7.00	0.44	16.69	27.20	1.31

Потеря массы пленок вследствие удаления остаточного растворителя не превышала 4–6 мас. %. Транспортные свойства пленок ГПФХ изучали на масс-спектрометре "Balzers QMG-420" с помощью стандартной методики [5]. Эксперименты проводили при 23 ± 2 °C, давлении в надмембранном и подмембранном пространстве 0.7–0.9 атм и 10^{-3} мм рт. ст. соответственно. В условиях проведения эксперимента обратной диффузией газа пренебрегали.

Для газов H₂, He, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄ определяли коэффициенты проницаемости P , диффузии D и растворимости S .

Коэффициент проницаемости P вычисляли по формуле

$$P = J_S l / \Delta p, \quad (1)$$

где J_S – удельный поток пермеата через единицу поверхности мембранны, см³/с см²; Δp – перепад парциального давления через мембрану, см рт. ст.; l – толщина мембранны, см.

Коэффициенты диффузии определяли по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ , а коэффициенты растворимости $S_i = P_i / D_i$ и идеальные селективности разделения

α_{ij} рассчитывали из экспериментальных значений P_i и D_i .

Температуру стеклования T_g определяли методом ДСК при скорости нагревания образцов 10 К/мин. Плотность полимеров ρ (г/см³) оценивали с помощью метода гидростатического взвешивания путем сравнения веса образца полимера на воздухе и в изопропаноле.

Плотность энергии когезии рассчитывали по соотношению

$$CED = E_{cog} \rho / M \quad (2)$$

Здесь E_{cog} – энергия когезии, вычисленная по методу групповых вкладов, кДж/моль [6]; M – ММ мономерного звена полимера.

Долю свободного объема FFV оценивали по методу Бонди [7]:

$$FFV = 1 - 1.3V_w / V_{sp}, \quad (3)$$

где V_w – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, оцененный по методу групповых вкладов Аскадского [6]; $V_{sp} = M / \rho$ – занятый объем полимера (M – молекуллярная масса мономерного звена).

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости ГПФХ для различных газов

Газ	Значения P (Баррер) для полимеров		
	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3
H ₂	20.1	18	11.2
He	15.8	13.9	9.83
N ₂	0.590	0.422	0.36
O ₂	2.67	2.20	1.10
CO	0.920	0.720	0.433
CO ₂	13.0	12.1	5.50
CH ₄	0.503	0.485	0.310

Конформационные параметры полимерных молекул (сегмент Куна, в предположении свободного вращения A_{fr} [8], с учетом заторможенности вращения A_h [9] и характеристическое соотношение C_∞) вычисляли с помощью метода Монте-Карло.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ГПФХ-1 и ГПФХ-2 содержат в своей структуре одинаковую развязку $-\text{CH}_2-$, в то время как в ГПФХ-2 и ГПФХ-3 в основную цепь входят S-содержащие фрагменты, которые различаются развязками R' ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{O}-$) для ГПФХ-2 и ГПФХ-3 соответственно (табл. 1). Характерно, что доля свободного объема ГПФХ варьируется в узких пределах и имеет небольшие значения (6.0–9.4%). Далее сравнение физико-химических и транспортных свойств целесообразно проводить

в парах ГПФХ-1–ГПФХ-2 и ГПФХ-2–ГПФХ-3, имеющих общие фрагменты структуры.

Для изученного ряда ГПФХ величина CED практически постоянна (с учетом точности оценки энергии когезии E_{cog}). Вследствие этого упаковка цепей, а следовательно, физико-химические и транспортные свойства ГПФХ, должны зависеть от кинетической жесткости цепей, мерой которых в предположении постоянства CED может служить температура стеклования T_g . Действительно, с изменением числа и вида развязок в элементарном звене происходит некоторое изменение T_g полимера (табл. 1). При этом для пары ГПФХ-1 и ГПФХ-2, имеющей общий фрагмент $-\text{CH}_2-$ в основной цепи, замена объемного заме-

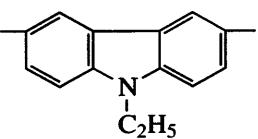
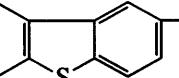
стителя  на серосодержащий  приводит к изменению физико-химических свойств (табл. 1). При этом с ростом T_g в ряду ГПФХ-1–ГПФХ-3–ГПФХ-2 снижаются значения FFV и параметры A_{fr} и A_h . Это свидетельствует об увеличении плотности упаковки с повышением кинетической жесткости цепи, что весьма неожиданно, поскольку для стеклообразных полимеров с ростом жесткости цепи при сохранении постоянства CED свободный объем должен увеличиваться [10]. Однако такая необычная зависимость FFV от жесткости цепи согласуется с результатами, полученными нами ранее для другого ряда ПФХ [3] и для ряда полиимидов с общим диангидридным фрагментом

Таблица 3. Коэффициенты диффузии и растворимости газов в ГПФХ

Газ	$D \times 10^8, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$			$S \times 10^3, \text{ н}\cdot\text{см}^3 \text{ см}^{-3} \text{ см рт. ст.}^{-1}$		
	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3
N ₂	1.02	0.997	1.21	5.79	4.22	2.9
O ₂	3.23	3.35	1.95	8.39	6.54	5.65
CO	1.09	1.23	0.843	8.48	6.06	5.13
CO ₂	0.87	1.35	0.615	150	89.4	90
CH ₄	0.29	0.265	0.182	17.4	18.3	17.2

Таблица 4. Селективность проницаемости α_{ij} ГПФХ для различных пар газов

Газ	Значения α_{ij}		
	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3
H ₂ /CH ₄	40	37	36
He/N ₂	27	33	27
O ₂ /N ₂	4.5	5.2	3.1
CO ₂ /CH ₄	26	25	18
CO ₂ /N ₂	22	29	15
H ₂ /CO	22	25	26
CO ₂ /CO	14	16	13
H ₂ /N ₂	34	43	31

бензофенонетракарбоновой кислоты (*BTDA*) [11]. Обратную традиционно наблюдаемой в полигетероариленах зависимость T_g от конформационной жесткости цепи [8] в ряду полимеров ГПФХ-1–ГПФХ-3–ГПФХ-2 можно объяснить проблемами упаковки макромолекул в стеклообразном состоянии.

Коэффициенты проницаемости изученных ГПФХ представлены в табл. 2, коэффициенты диффузии и растворимости – в табл. 3 (величины D для H₂ и He не приведены вследствие малых значений времен запаздывания Θ), идеальные селективности проницаемости – в табл. 4, селективности диффузии и растворимости – в табл. 5.

Для пары ГПФХ-1 и ГПФХ-2 с общим фрагментом –CH₂– наблюдается уменьшение коэф-

фициентов проницаемости и одновременно коэффициентов растворимости по всем газам в ряду ГПФХ-1–ГПФХ-2. При этом коэффициенты диффузии уменьшаются для CH₄ и N₂ и возрастают для остальных газов. Изменение P и S коррелирует с уменьшением величины FFV , а изменение D не поддается четкому объяснению. При таком варьировании P , D и S идеальные селективности разделения увеличиваются практически по всем парам газов с уменьшением FFV . Это обусловлено более резким ростом селективности диффузии α_{ij}^D по сравнению с уменьшением селективности растворимости α_{ij}^S по всем парам газов. Наблюдаемое изменение селективности α_{ij}^D и α_{ij}^S логично, поскольку для CO₂ (входит в три пары газов в табл. 5) величина D увеличивается, следовательно, растет α_{ij}^D .

Для пары ГПФХ-2 и ГПФХ-3 с одинаковым

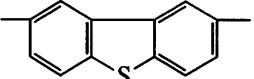
фрагментом  существенно снижаются коэффициенты проницаемости. Это сопровождается одновременным уменьшением и D (кроме значения для N₂), и S практически по всем газам. Традиционно считают, что уменьшение величин D и S происходит вследствие такой модификации полимера, при которой снижается величина FFV (более плотная упаковка цепей). В данном случае эта трактовка не подходит, поскольку FFV для пары ГПФХ-2–ГПФХ-3 возрастает, хотя и незначительно. В то же время изменение селективности разделения соответствует

Таблица 5. Селективность диффузии α_{ij}^D и растворимости α_{ij}^S ГПФХ для различных пар газов

Газ	α_{ij}^D			α_{ij}^S		
	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3
O ₂ /N ₂	3.2	3.4	1.6	1.5	1.6	1.7
CO ₂ /CH ₄	3.0	5.1	3.4	8.65	4.9	5.2
CO ₂ /N ₂	0.85	1.4	0.50	26	21	26.4
CO ₂ /CO	0.8	1.1	0.70	18	15	17.5

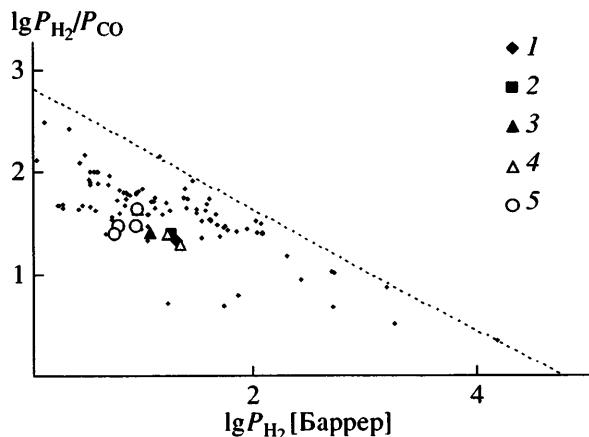


Рис. 1. Диаграмма проницаемость–селективность для пары газов H_2/CO . 1–3 – ГПФХ-1–ГПФХ-3 соответственно, 4 – ПФХ [3], 5 – ПИФХ [4]; штриховая линия – верхняя граница по Робсону [12].

ожидаемому: α_{ij} уменьшается практически по всем парам газов (или остается постоянной), в то время как FFV несколько увеличивается. Неоднозначное снижение селективности проницаемости объясняется небольшим уменьшением селективности диффузии α_{ij}^D при одновременном повышении селективности сорбции в ряду ГПФХ-2–ГПФХ-3, что в свою очередь также хорошо коррелирует с ростом величины FFV . Характерно, что для пар газов с CO_2 вклад α_{ij}^S в величину общей селективности больше, чем вклад α_{ij}^D для всех изученных ГПФХ, что традиционно для большинства стеклообразных полимеров.

Транспортные характеристики в рядах полимеров наглядно иллюстрируются диаграммой проницаемость–селективность для различных газов. Положение характеристической точки полимера на такой диаграмме позволяет сопоставить полученные данные с массивом изученных ранее полимеров. Пунктирная линия, ограничивающая массив точек ранее изученных полимеров, – верхняя граница по Робсону [12]. Чем ближе полимер к верхней границе, тем он более интересен в качестве мембранныго материала.

На рис. 1 приведена диаграмма проницаемость–селективность для пары газов H_2/CO . Для этой пары известно сравнительно мало опубли-

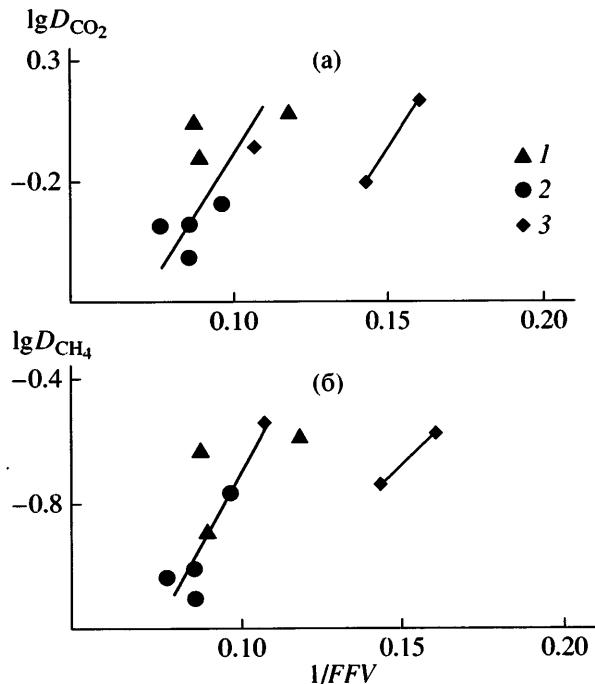


Рис. 2. Зависимость D_{CO_2} (а) и D_{CH_4} (б) от обратного свободного объема для ПФХ [4] (1), ПИФХ [4] (2) и ГПФХ (3).

кованных данных, хотя она важна в связи с проблемой выделения водорода из синтез-газа. Характеристические точки изученных ГПФХ для всех пар газов лежат вдали от верхней границы и близки к изученным ранее ПФХ [3].

Представляет интерес зависимость коэффициентов диффузии от свободного объема для ряда ГПФХ–ПФХ–ПИФХ. Зависимость D от свободного объема впервые была описана Cohen и Turnbull [13] и позднее применена к аморфным полимерам Fujita [14]. Она выражается формулой $D = A \exp(-B/FFV)$, где A и B – константы, зависящие от размера и формы молекулы пенетранта. Для аморфных полимеров характерно снижение коэффициентов диффузии и проницаемости с уменьшением свободного объема или FFV и наоборот. Такая корреляция помимо теоретического обоснования [14] была неоднократно подтверждена экспериментально [15, 16].

Зависимости коэффициентов диффузии для газов CO_2 (а) и CH_4 (б) от $1/FFV$ для изученных ГПФХ, ПФХ и ПИФХ [4] приведены на рис. 2. Для всех этих полимеров наблюдается тенденция

снижения коэффициентов диффузии с ростом FFV . Заметим, что для ГПФХ-2 и ГПФХ-3, содержащих S-гетероцикл в основной цепи, данная зависимость несколько смещена относительно других полимеров в ряду ПФХ, поскольку значения FFV для них несколько меньше (табл. 1).

Традиционно при рассмотрении изменения P_i и α_{ij} в рядах полимеров в большинстве случаев имеет место компенсационный эффект: более высоким значениям P_i соответствуют более низкие величины α_{ij} и наоборот (именно так ориентирован массив точек на диаграмме проницаемость–селективность). Однако для изученных полимеров эта тенденция не выполняется. На рис. 3 приведен фрагмент диаграммы проницаемость–селективность для пары газов O_2/N_2 для ГПФХ, ПФХ и ПИФХ. Для всех изученных полимеров с фенилхиноксалиновыми фрагментами, напротив, характерно одновременное увеличение и P_i , и α_{ij} с ростом жесткости цепи (стрелками показано направление увеличения T_g). Полимеры группы I имеют две или три эфирные развязки в основной цепи, в группе II – одну развязку $-\text{O}-$ или $-\text{CH}_2-$, а полимер III вообще не имеет гибких развязок в основной цепи. Аналогичные результаты получены для других пар газов. Такое поведение свидетельствует о сходных тенденциях изменения транспортных параметров в родственных рядах полимеров, содержащих в основной цепи фрагменты фенилхиноксалинов.

Проведенные ранее исследования для полимеров показали, что эффект одновременного увеличения проницаемости и селективности в стеклообразных полигетероариленах может быть связан с упорядочением упаковки конформационно однородных цепей. Это может происходить вследствие увеличения кинетической жесткости цепей при комплексообразовании [17] с остаточным растворителем, а также из-за эффекта “кондиционирования”, обусловленного увеличением селективности газоразделения при формировании пленки конформационно упорядоченного полимера [18]. Возможно, что подобное упорядочение упаковки цепей происходит и в рядах полимеров с жесткими фенилхиноксалино-

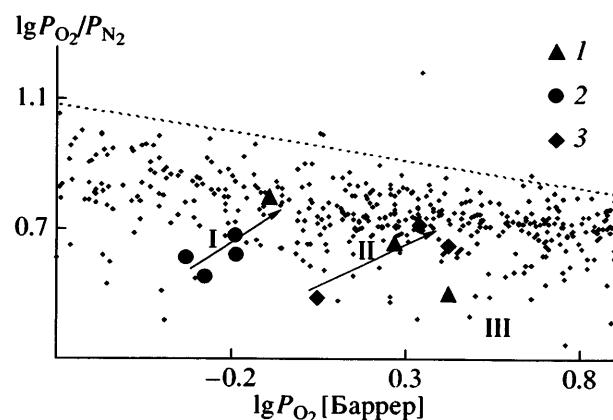


Рис. 3. Фрагмент диаграммы проницаемость–селективность для пары газов O_2/N_2 . 1 – ПФХ, 2 – ПИФХ, 3 – ГПФХ; штриховая линия – верхняя граница по Робсону [12]. Пояснения в тексте.

выми фрагментами, что и приводит к необычным закономерностям изменения их транспортных и физико-химических параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
2. Pixton M.R., Paul D.R. // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994.
3. Видякин М.Н., Лазарева Ю.Н., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л., Козлова О.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 933.
4. Видякин М.Н., Лазарева Ю.Н., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю., Ронова И.А., Bruma M., Hamcic E., Lungu R. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8.
5. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
6. Аскадский А.А., Кондраценко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
7. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
8. Ronova I.A., Pavlova S.S.A. // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 3. P. 309.
9. Ронова И.А., Дубровина Л.В., Ковалевский А.Ю., Хамчук К., Брума М. // Известия РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. № 7. С. 1287.

10. Алентьев А.Ю., Ронова И.А., Щукин Б.В., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 336.
11. Лазарева Ю.Н., Видякин М.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Яблокова М.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Уфа: Ин-т физики молекул и кристаллов УНИЦ РАН, 2006. Вып. XIII. Ч. 1. С. 476.
12. Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. P. 165.
13. Cohen M., Turnbull T. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 7. P. 1164.
14. Fujita H. // Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1961. V. 3. P. 1.
15. Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y. // J. Membr. Sci. 1989. V. 49. № 2. P. 203.
16. Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T. // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 2. P. 169.
17. Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 96.
18. Alentiev A., Yampolskii Yu., Kostina Ju., Bondarenko G. // Desalination. 2006. V. 199. № 1–3. P. 121.

Transport Properties of Poly(phenylquinoxalines) Containing Heterocyclic Moieties

**M. N. Vidyakin^a, Yu. N. Lazareva^a, A. Yu. Alentiev^a, D. A. Rusov^a,
Yu. P. Yampolskii^a, I. A. Ronova^b, and M. L. Keshtov^b**

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

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

e-mail: MVidyakin@ips.ac.ru

Abstract—The transport behavior of a new class of membrane materials—a series of poly(phenylquinoxalines) containing heterocyclic fragments in the backbone—has been studied. These polymers contain moieties of the common chemical structure. Therefore, it is possible to follow how the transport parameters change upon introduction of various moieties into the backbone chain. The coefficients of permeability, diffusion, and solubility for H₂, He, O₂, N₂, CO, CO₂, and CH₄ along with the separation factors for the corresponding pairs of gases have been determined. The results are compared with the data for previously studied polymers of the poly(phenylquinoxaline) series.