

УДК 541.64:533.15

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ С ФРАГМЕНТАМИ ФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

© 2007 г. М. Н. Видякин\*, Ю. Н. Лазарева\*, Ю. П. Ямпольский\*,  
А. Ю. Алентьев\*, И. А. Ронова\*\*, М. Bruma\*\*\*, Е. Намсиец\*\*\*, R. Lungu\*\*\*

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

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

\*\*\*Institute of Macromolecular Chemistry Romanian Academy  
Alea Gr.Ghica Voda, 41A, Iasi, 700487 Romania

Поступила в редакцию 05.10.2006 г.  
Принята в печать 22.03.2007 г.

Впервые изучена газопроницаемость ряда новых структурно родственных полииimidов с фрагментами фенилхиноксалинов. Исследованные полимеры имеют различные диангидридные фрагменты, в то время как их диаминные составляющие различаются наличием гибких эфирных связей –O– в основной цепи, что отражается на эффективной упаковке цепей и, в результате, на транспортных параметрах. Определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для газов H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, а также идеальные факторы разделения по парам газов. Проведено сравнение транспортных характеристик изученных полимеров в рядах между собой, а также с другими рядами полимеров по литературным данным.

### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня имеются обширные данные о транспортных параметрах ПИ [1–5]. Значительно меньше известно о проницаемости полифенилхиноксалинов (ПФХ) [6, 7]. Наконец, до сих пор не изучали транспортные характеристики полииimidов с фрагментами фенилхиноксалинов (ПИФХ), полимеров, которые получены реакцией поликонденсации ароматических диаминов с полифенилхиноксалиновыми группировками с различными бис-эфирангидридами. Общая структурная формула ПИФХ может быть представлена как совокупность диангидридного фрагмента, а также диаминного, включающего группировки ПФХ (табл. 1). ПИФХ хорошо растворимы в органических растворителях, в том числе и в хлороформе, и образуют достаточно прочные тонкие пленки [8–10]. Нами была изучена газопроницаемость полимеров этого ряда.

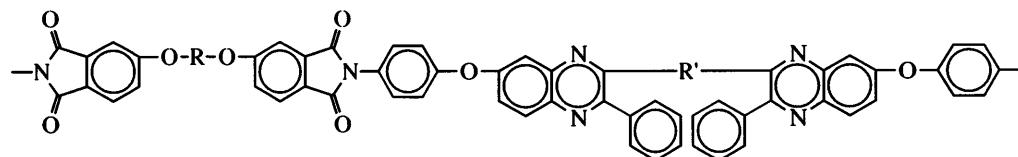
E-mail: MVidyakin@ips.ac.ru (Видякин Михаил Николаевич).

Отметим, что многие ПИ обладают низкой проницаемостью и высокой селективностью [2–5], в то время как ПФХ имеют более высокие коэффициенты проницаемости [6, 7]. Рассматривая ряд ПИФХ, мы планировали сопоставить уже полученные результаты с данными для структурно родственных рядов – ПИ и ПФХ.

Хорошо известно, что транспортные характеристики полимеров определяются химическим строением мономерного звена, поэтому при их изучении целесообразно рассматривать структурно близкие ряды [11–14]. Подчеркнем, что изученные ПИФХ имеют общие диаминные фрагменты с ПФХ-кольцами, которые содержат развязки –O– в основной цепи (табл. 1). В зависимости от числа эфирных связей изменяется эффективная упаковка цепей и, следовательно, транспортные параметры.

Следует отметить, что не только транспортные, но и другие физико-химические свойства ПИФХ описаны не достаточно подробно [8, 15, 16], хотя, например, физико-химические свойства

Таблица 1. Структура и некоторые физические свойства изученных полимеров



ПИФХ	R	R'	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_g$ , °C	FFV, %	CED, кДж/см <sup>3</sup>	$l_0$ , Å	$A_{fr}$ , Å	$C_\infty$
1			1.259	247.1	11.6	0.43	54.60	26.09	0.478
2			1.260	197.2	10.4	0.42	54.49	25.05	0.460
3			1.310	237.9	12.9	0.41	49.84	26.45	0.531
4			1.255	218.2	11.6	0.43	49.84	25.92	0.520

такого редкого класса полимеров, как ПИФХ, изучены достаточно хорошо [17–20].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПИФХ синтезировали реакцией поликонденсации эквимольных количеств диаминофенилхиноксалинов с различными диангидридами в N-метилпирролидоне. Более подробно синтез и некоторые свойства ПИФХ описаны в работах [8–10].

Пленки ПИФХ получали путем поливки 7–8%-ного раствора полимера в хлороформе на ровную целлофановую подложку с дальнейшим медленным испарением растворителя и доведением полученного образца до постоянной массы в вакуумном шкафу при 60°C. В этом случае потеря массы пленок вследствие удаления остаточного растворителя не превышала 5 мас. %.

Транспортные свойства ПИФХ изучали по стандартной масс-спектрометрической методике [21] на приборе “Balzers QMG-420”. Эксперимен-

ты проводили при  $26 \pm 2^\circ\text{C}$  и давлении над мембраной в интервале 0.8–1.0 атм. Давление в подмембранным пространстве поддерживали на уровне  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст., поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией газа-пенетранта пренебрегали.

Для газов H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> определяли коэффициенты проницаемости  $P$ , диффузии  $D$  и рассчитывали коэффициенты растворимости  $S$ .

Величины  $P$  находили по кривой натекания газа через полимерную пленку в калиброванный подмембранный объем, а коэффициенты диффузии  $D$  – по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания  $\theta$ .

Коэффициенты растворимости рассчитывали из экспериментальных данных, идеальные селективности разделения – из полученных значений  $P$ ,  $D$  и  $S$ .

Плотность  $\rho$  изученных ПИФХ находили с помощью метода гидростатического взвешивания, сравнивая вес образца полимера на воздухе и в изопропаноле.

Температуру стеклования  $T_g$  определяли методом ДСК при скорости нагревания образцов 10 К/мин.

Долю свободного объема  $FFV$  оценивали с помощью метода Бонди [22] по формуле

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

где  $V_w$  – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, оцененный по методу групповых вкладов Аскадского [23];  $V_{sp} = M/\rho$  – занятый объем полимера,  $M$  – молекулярная масса мономерного звена полимера.

Плотность энергии когезии рассчитывали следующим образом:

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

где  $E_{cog}$  – энергия когезии (кДж/моль), вычисленная по методу групповых вкладов [23].

Геометрическое строение мономерных звеньев ПИФХ (длина виртуальных связей, валентные углы и контурная длина  $l_0$ ) уточняли квантово-химическим методом AM1 [24]. Конформационные параметры полимерных молекул (сегмент Куна  $A_{fr}$  и характеристическое соотношение  $C_\infty$ ) вычисляли методом Монте-Карло [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные формулы, а также некоторые физико-химические свойства исследованных ПИФХ представлены в табл. 1.

Выбор исходных веществ для реакции поликонденсации позволил сгруппировать четыре изученных ПИФХ попарно: ПИФХ-1 и ПИФХ-2, ПИФХ-3 и ПИФХ-4. Они имеют одинаковые диаминные фрагменты, поэтому при сравнении физико-химических и транспортных свойств следует учитывать данное обстоятельство.

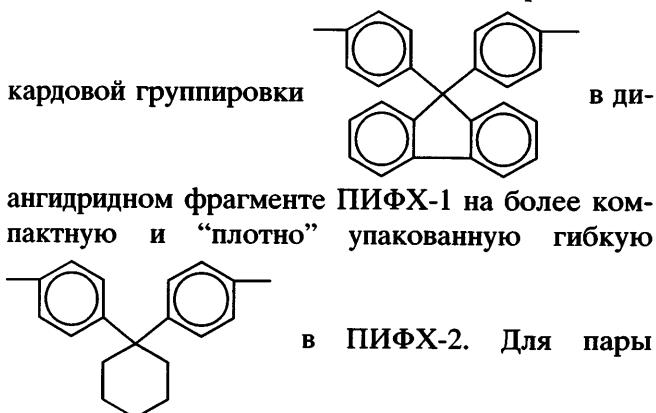
Как видно из табл. 1, плотность энергии когезии  $CED$  для всех изученных ПИФХ практически одинакова. Исходя из этого, можно ожидать, что упаковка цепей, а следовательно, физико-химические и транспортные параметры должны зави-

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости ПИФХ для различных газов

Газ	Значения $P$ , Баррер			
	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4
H <sub>2</sub>	8.64	5.77	8.41	5.33
He	8.26	5.73	9.50	5.47
N <sub>2</sub>	0.154	0.147	0.135	0.113
O <sub>2</sub>	0.644	0.528	0.643	0.467
CO	0.197	0.191	0.285	0.214
CO <sub>2</sub>	3.08	1.55	3.02	2.22
CH <sub>4</sub>	0.105	0.0923	0.0892	0.0797

сеть от кинетической и термодинамической жесткости цепей, мерой которых могут служить температура стеклования  $T_g$  и рассчитанный статистический сегмент Куна  $A_{fr}$  соответственно. Действительно, значения  $T_g$  и  $A_{fr}$  меняются в зависимости от природы диангидридного фрагмента.

Для ПИФХ-1 и ПИФХ-2 наблюдается снижение температуры стеклования на 50°C при замене



ангидридном фрагменте ПИФХ-1 на более компактную и “плотно” упакованную гибкую

в ПИФХ-2. Для пары

ПИФХ-3 и ПИФХ-4 замена гексафторметиленовой группы  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  на ее углеводородный аналог  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  также сопровождается снижением  $T_g$ , однако не столь резким, как для первой пары. Это согласуется с литературными данными для ряда поликонденсационных полимеров [5]. Изменение  $A_{fr}$  также хорошо соотносится с изменением  $T_g$ . Плотность полимеров и  $FFV$  варьируются в небольших пределах.

Значения коэффициентов проницаемости представлены в табл. 2, идеальные селективности разделения по парам газов, рассчитанные по данным о коэффициентах проницаемости – в табл. 3, а коэффициенты диффузии  $D$  и растворимости  $S$  – в табл. 4. Вследствие высоких значений  $D_{\text{H}_2}$  и  $D_{\text{He}}$

**Таблица 3.** Селективность проницаемости  $\alpha_{ij}$  ПИФХ для различных пар газов

Пары газов	Значения $\alpha_{ij}$			
	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	82	63	94	67
He/N <sub>2</sub>	53	39	70	48
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	4.2	3.6	4.8	4.1
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	29	17	34	28
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	20	11	22	20
H <sub>2</sub> /CO	44	30	30	25
CO <sub>2</sub> /CO	16	8	11	10
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	56	39	62	47

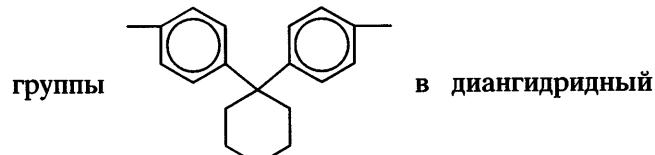
времена запаздывания  $\theta$  были слишком малыми для точного определения коэффициентов диффузии, поэтому для газов H<sub>2</sub> и He представлены только величины  $P$ .

Хотя коэффициенты проницаемости варьируются в узких пределах, все же наблюдаемая тенденция роста кинетической и термодинамической жесткости ( $T_g$  и  $A_{fr}$ ) приводит к более высоким значениям  $P$ . Для большинства полимеров рост проницаемости сопровождается снижением селективности и наоборот (компенсационный эффект). Интересно, что для изученных ПИФХ наблюдается противоположное явление: с повышением термодинамической жесткости цепи одновременно увеличивается и проницаемость, и селективность разделения.

Как видно из табл. 2 и 4, в ряду ПИФХ-1 и ПИФХ-2 с одинаковым диаминным фрагментом с повышением термодинамической жесткости цепи растет проницаемость по всем газам, одновременно при этом увеличиваются значения селективности разделения по парам газов (табл. 3). Объяснить более высокие значения  $P$  и  $\alpha$  для

ПИФХ-1 можно большими значениями коэффициентов растворимости, которые различаются сильнее, чем коэффициенты диффузии (табл. 4). При этом по сравнению с ПИФХ-2 для ПИФХ-1 больше как селективность растворимости, так и диффузии, что определяет большую селективность проницаемости по всем парам газом по сравнению с ПИФХ-2.

По-видимому, модификация плотной матрицы полимера при введении относительно гибкой



фрагмент ПИФХ-2 влияет на упаковку цепей и делает их "рыхлыми": увеличиваются коэффициенты диффузии, однако одновременно уменьшаются коэффициенты растворимости. Компенсационный эффект в данном случае не выполняется, и ПИФХ-1 оказывается более перспективным, чем ПИФХ-2, вследствие одновременно больших значений и проницаемости, и селективности. Коэффициенты проницаемости изученных ПИФХ также хорошо коррелируют со свободным объемом: при уменьшении  $FFV$  снижается проницаемость по всем газам (табл. 1 и 2).

Для пары ПИФХ-3 и ПИФХ-4 решающее влияние на газотранспортные характеристики, по-видимому, оказывает структура диангидридного фрагмента, а не гибкость диаминного (табл. 1). Так, ПИФХ-3 с группой  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  в диангидридном фрагменте имеет несколько большие значения  $FFV$ ,  $\rho$ ,  $T_g$  и  $A_{fr}$  (табл. 1), чем ПИФХ-4, что согласуется с литературными данными [5, 26–28]. При этом и проницаемость, и селективность по всем парам газов у ПИФХ-3 больше, чем у ПИФХ-4, что является следствием одновременно более высоких значений  $D$  и  $S$  для ПИФХ-3. Боль-

**Таблица 4.** Коэффициенты диффузии и растворимости газов в ПИФХ

Газ	$D \times 10^8, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$				$S \times 10^3, \text{ н}\cdot\text{см}^3 \text{ см рт. ст.}$			
	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4
N <sub>2</sub>	0.592	1.16	0.404	0.393	2.6	1.27	3.34	2.87
O <sub>2</sub>	1.33	2.43	1.47	1.15	4.86	2.17	4.37	4.06
CO	0.578	0.929	0.610	0.549	3.59	2.11	4.67	3.90
CO <sub>2</sub>	0.421	0.508	0.410	0.307	73.7	30.5	73.5	72.2
CH <sub>4</sub>	0.0977	0.173	0.0923	0.0787	10.8	5.3	10.3	10.1

**Таблица 5.** Селективность диффузии  $\alpha_{ij}^D$  и растворимости  $\alpha_{ij}^S$  ПИФХ для различных пар газов

Пары газов	Значения $\alpha_{ij}^D$				Значения $\alpha_{ij}^S$			
	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2.25	2.09	3.64	2.93	1.87	1.71	1.31	1.41
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	4.31	2.94	4.33	3.90	6.82	5.75	7.14	7.15
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.71	0.44	0.99	0.78	28.35	24.02	22.01	25.16
CO <sub>2</sub> /CO	0.73	0.55	0.66	0.56	20.53	14.45	15.74	18.51

шая селективность проницаемости ПИФХ-3 объясняется более высокими значениями селективности диффузии и растворимости.

При этом отчетливо наблюдается следующая закономерность: в парах с одинаковым диаминным фрагментом ПИФХ-1 и ПИФХ-2, ПИФХ-3 и ПИФХ-4 полимеры, имеющие более высокие значения  $T_g$  и  $A_{fr}$  (т.е. более кинетически и термодинамически жесткую цепь) и  $P$ , отличаются заметно лучшей селективностью по всем парам газов (табл. 4), чем соответствующие ПИФХ с более гибкой цепью. Такая зависимость не характерна для поликонденсационных полимеров. По-видимому, это связано с упорядочением структуры полимерных цепей.

Следует отметить, что относительные изменения коэффициентов диффузии и растворимости в указанных парах не сказываются на механизме разделения: селективности диффузии  $\alpha_{ij}^D$  и растворимости  $\alpha_{ij}^S$  (табл. 5). Для пары O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> преобладает диффузионная составляющая разделения, тогда как для пар газов CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CO – селективность растворимости, что, видимо, связано с высокими коэффициентами растворимости CO<sub>2</sub>.

ПИФХ-3 оказался наиболее селективным из изученного ряда ПИФХ по большинству пар газов, кроме H<sub>2</sub>/CO (табл. 3), при этом коэффициенты проницаемости большинства газов в нем выше, чем для ПИФХ-2 и ПИФХ-4, и сравнимы с ПИФХ-1. Вероятно, поскольку  $T_g$  для ПИФХ-1 и ПИФХ-3 различаются не так сильно, как для ПИФХ-2 и ПИФХ-4 (табл. 1), эффективная упаковка диангидридных и гибкость диаминных фрагментов создают возможность для ориентации цепей таким образом, что обеспечивается более высокая и проницаемость, и селективность.

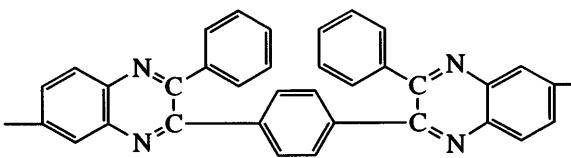
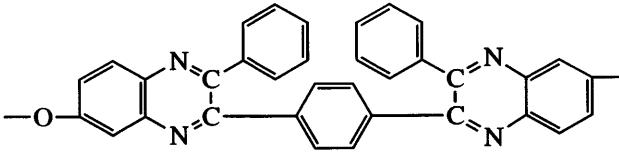
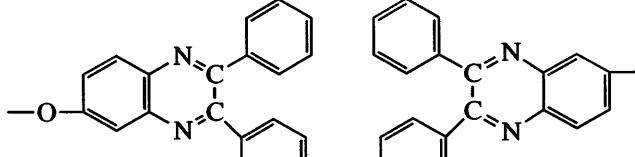
Однако проводить более детальное сравнение таких полимеров сложно, так как решающее влияние на упаковку цепей оказывает структура именно диангидридного фрагмента, которая различна для всех исследованных ПИФХ.

Поскольку изученные ПИФХ имеют сходные фрагменты структуры с некоторыми ранее изученными ПФХ, целесообразно провести сравнение их транспортных характеристик. Использованные для сравнения структуры ПФХ представлены в табл. 6.

Сравнивали ПИФХ-1 и ПИФХ-2 с ПФХ-3, а ПИФХ-3 и ПИФХ-4 с ПФХ-1 и ПФХ-2, так как эти полимеры имеют общие фрагменты химической структуры (табл. 1 и 6).

Для удобства и наглядности рассмотрения и сопоставления газотранспортных характеристик ( $P$ ,  $\alpha$ ) различных полимеров целесообразно использовать диаграммы проницаемость–селективность для разных газов. Положение характеристической точки для каждого полимера на такой диаграмме определяет его перспективность и, следовательно, возможность дальнейшего применения в качестве мембранных материалов, а также позволяет наглядно сопоставить полученные данные с большим массивом изученных ранее полимеров. На рис. 1 представлены такие диаграммы проницаемость–селективность для пар газов O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (а) и H<sub>2</sub>/CO (б) для изученных полимеров. Пара H<sub>2</sub>/CO – одна из наименее изученных, однако является перспективной в связи с актуальностью исследований по разделению водородсодержащих смесей. Пунктирная линия, ограничивающая облако изученных ранее полимеров, – верхняя граница, проведенная по Робсону [29].

Таблица 6. Структура и некоторые физико-химические свойства использованных для сравнения ПФХ [7]

ПФХ	Структура	$T_g$ , °C	FFV, %	$A_{fr}$ , Å	$C_\infty$
1		380	8.50	87.64	5.3
2		295	11.42	37.66	2.12
3		283	11.17	31.88	1.43

На диаграммах характеристические точки ПИФХ для всех пар газов лежат ниже верхней границы, однако целесообразно проследить, как изменение структуры ПИФХ влияет на положение характеристической точки на диаграмме, и сравнить положение точек соответствующих ПИФХ и ПФХ сходной структуры, изученных нами ранее [7]. Для пар газов  $O_2/N_2$  ПИФХ-1 и ПИФХ-2 оказываются менее проницаемыми и селективными по сравнению с ПФХ-3, несмотря на то, что исследованные ПИФХ имеют менее кинетически и термодинамически жесткую цепь (меньшие значения  $A_{fr}$  и  $T_g$ ). Такая тенденция наблюдается и для других пар газов.

Для пары газов  $H_2/CO$  наблюдается сходная картина, однако ПИФХ-1 в данном случае имеет примерно одинаковые транспортные характеристики с ПФХ-3 и при этом обладает самой высокой селективностью по паре  $H_2/CO$  из всех изученных ПИФХ. Можно отметить, что в ряду (ПИФХ-1 и ПИФХ-2)-ПФХ-3 наблюдается необычное изменение газотранспортных параметров: ПФХ-3 является более перспективным для мембранныго применения, поскольку обладает большей и проницаемостью, и селективностью, чем ПИФХ-1 и ПИФХ-2 (табл. 1, 2 и 6).

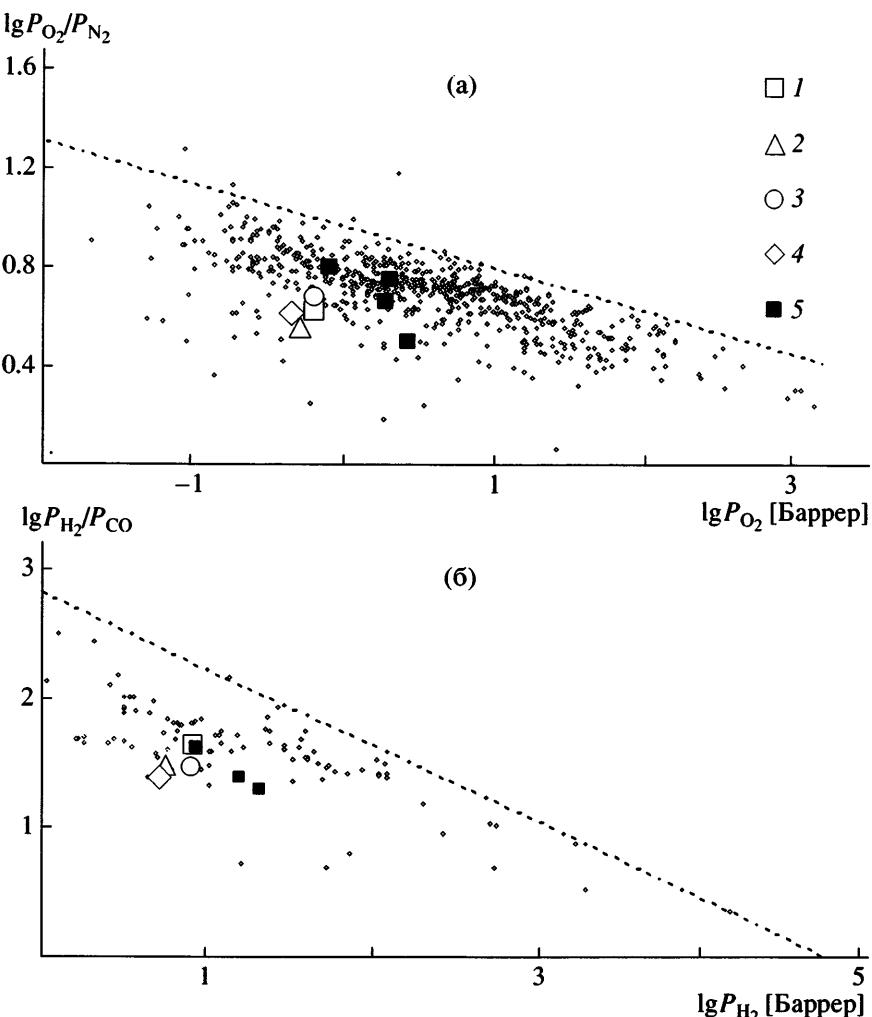
Данные по проницаемости ПИ с такими же, как для ПИФХ-1 или ПИФХ-2, структурами диангидридного фрагмента в литературе не описа-

ны. Имеются лишь результаты одной работы [30], в которой рассмотрен ПИ, имеющий сходную с ПИФХ-2 структуру. Однако данных для сравнения недостаточно, поскольку в литературе представлены транспортные характеристики только по одному газу –  $CO_2$ .

Сравнение транспортных характеристик ПИФХ-3 и ПИФХ-4 с ПФХ-1 и ПФХ-2 показывает, что в этом случае ПИФХ обладают более интересными транспортными параметрами, чем ПФХ. Они более селективны, но менее проницаемы.

Следует отметить корреляции коэффициентов диффузии ПИФХ и ПФХ со свободным объемом FFV и термодинамической жесткостью цепи  $A_{fr}$ . Зависимость  $D_{N_2}$  от  $1/FFV$  представлена на рис. 2. С уменьшением FFV увеличиваются коэффициенты диффузии, хотя традиционно зависимость носит иной характер: с уменьшением доли свободного объема коэффициенты диффузии уменьшаются. По-видимому, эти и другие отмеченные эффекты изменения транспортных свойств связаны с упорядочением полимерных цепей ПИФХ.

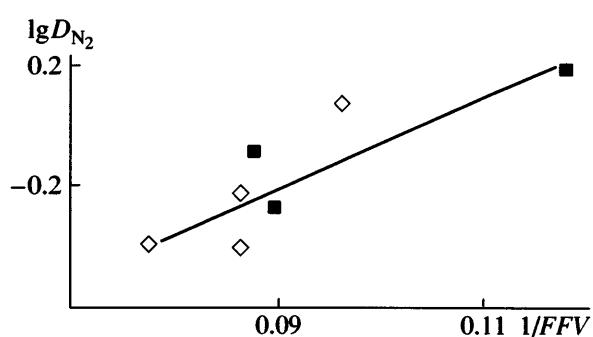
Различие в характеристиках транспорта и разделения газов для ПФХ и ПИФХ очень наглядно иллюстрирует рис. 3, где представлены зависимости  $D_{N_2}$  и  $\alpha(O_2/N_2)$  от  $A_{fr}$  для ПФХ и ПИФХ соот-



**Рис. 1.** Диаграммы проницаемость—селективность для пар газов:  $O_2/N_2$  (а),  $H_2/CO$  (б). 1–4 – ПИФХ-1–ПИФХ-4 соответственно, 5 – ПФХ. Мелкие точки – массив изученных полимеров, штриховая линия – верхняя граница по Робсону [29].

ветственно. Поскольку в полимерах сравнительно близкой структуры относительное увеличение жесткости цепи, как правило, способствует росту свободного объема, такая корреляция очень наглядна. Если для ПФХ наблюдается закономерное увеличение коэффициентов диффузии  $N_2$  и падение селективности разделения ( $O_2/N_2$ ) с повышением жесткости цепи (рис. 3а и 3в), то для изученного ряда ПИФХ характерна обратная закономерность: с ростом жесткости цепи коэффициенты диффузии уменьшаются, а селективность разделения увеличивается (рис. 3б и 3г). Такие зависимости наблюдаются для всех газов и пар газов как для ПФХ, так и для ПИФХ, что подтверждает сделанное предположение о

возможном упорядочении цепей ПИФХ вследствие наличия объемных фенилхиноксалиновых фрагментов.



**Рис. 2.** Зависимость  $D_{N_2}$  от свободного объема для ПИФХ (светлые точки) и ПФХ (темные).

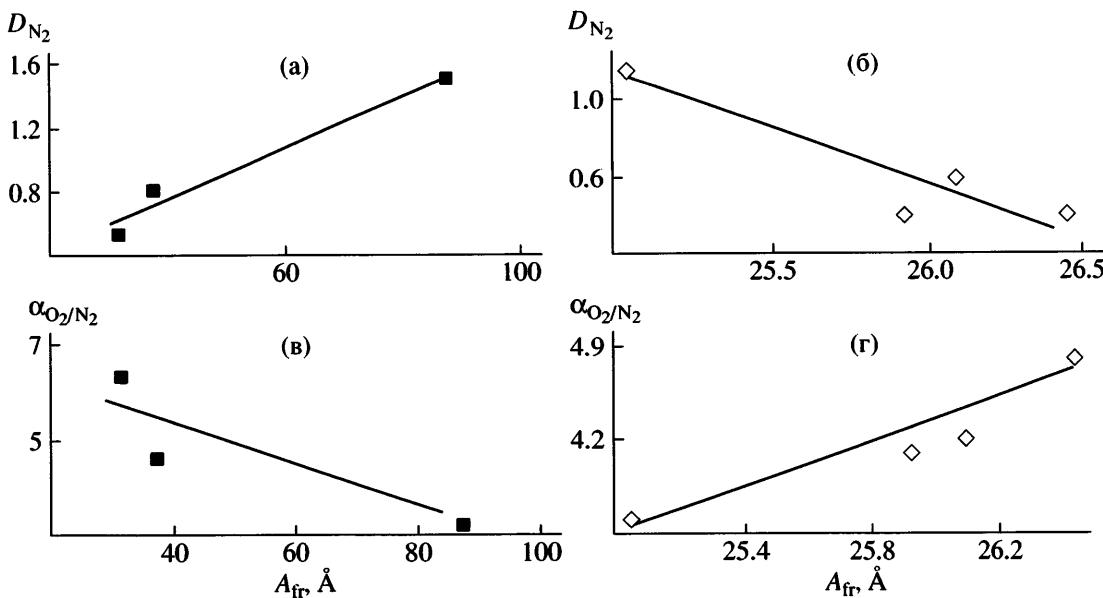
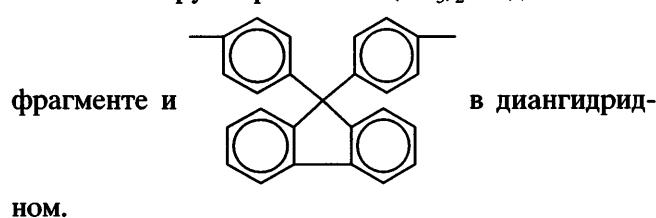


Рис. 3. Зависимости от  $A_{fr}$  параметров  $D_{N_2}$  (а, б) и  $\alpha$  (в, г) для пары газов  $O_2/N_2$  ПФХ (а, в) и ПИФХ (б, г).

В заключение можно отметить, что хотя на диаграммах проницаемость–селективность (рис. 1) изученные ПИФХ расположены ниже верхней границы и не могут быть рекомендованы в качестве мембранных материалов, необычные зависимости, отмеченные в настоящей работе, могут использоваться при дальнейшем синтезе и исследовании свойств новых ПИФХ. Например, было бы интересно изучить транспортные характеристики ПИ с группировкой  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  в диаминном



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
- Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties.* Tokyo: Gordon and Breach, 1996. P. 314.
- Nakagawa T. // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 314.*
- 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.*
- 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.*
- Gao X., Lu F. // Polymer. 1996. V. 37. № 2. P. 249.*
- 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.*
- Lungu R., Hamciuc E., Bruma M., Szieszta M., Müller P., Belomoina N.M. // Rev. Roum. Chim. 2005. V. 50. № 7–8. P. 579.*
- Брума М., Хамчук Е., Сава И., Беломоина Н.М. // Изв. РАН. 2004. № 9. С. 1739.*
- Брума М., Хамчук Е., Сава И., Беломоина Н.М. // Изв. РАН. 2004. № 9. С. 1952.*
- Robeson L.M., Smith C.D., Langsam M. // J. Membr. Sci. 1997. V. 132. № 1. P. 33.*
- Cussler E.L., Hughes S.E., Ward W.J., Aris R. // J. Membr. Sci. 1988. V. 38. № 2. P. 161.*
- Park J.Y., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. № 1–2. P. 23.*
- Yampolskii Yu., Shishatskii S., Alentiev A., Loza K. // J. Membr. Sci. 1998. V. 149. № 2. P. 203.*

15. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Ка-  
шутина Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19.  
№ 12. С. 2760.
16. Коршак В.В., Павлова С.-С.А., Грибкова П.Н.,  
Власова И.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М. //  
Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 93.
17. Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M., Klapper M., Paku-  
la T., Demeter A. // Polymer. 2004. V. 42. № 14. P. 5955.
18. Liu W., Shen J., Wang Z., Lu F., Xu M. // Polymer. 2001.  
V. 42. № 17. P. 7461.
19. Тимофеева Г.И., Кроян С.А., Ронова И.А., Павло-  
ва С.-С.А., Кронгауз Е.С., Травникова А.Н., Кор-  
шак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1.  
С. 60.
20. Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26.  
№ 2. С. 227.
21. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. //  
Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
22. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liq-  
uids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
23. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютер-  
ное материаловедение полимеров. М.: Научный  
мир, 1999. Т. 1.
24. Dewar M.J.S., Zoebisch E.F., Healy E.F., Stewart J.J. //  
J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3903.
25. Ronova I.A., Pavlova S.-S.A. // High Perform. Polym.  
1998. V. 10. № 3. P. 309.
26. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. // Polymer.  
1992. V. 33. № 3. P. 585.
27. Coleman M.R., Koros W.J. // J. Polym. Sci., Polym.  
Phys. 1994. V. 32. № 11. P. 1915.
28. Morisato A., Ghosal K., Freeman B.D., Chern R.T., Al-  
varez J.C., De la Campa J.G., Lozano A.E., De Aba-  
jo J. // J. Membr. Sci. 1995. V. 104. № 1–2. P. 231.
29. Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
30. Schmidhauser J.C., Longley K.L. // Am. Chem. Soc.,  
Polym. Prepr. 1989. P. 13.

## Transport Properties of Polyimides Containing Phenylquinoxaline Moieties

M. N. Vidyakin<sup>a</sup>, Yu. N. Lazareva<sup>a</sup>, Yu. P. Yampol'skii<sup>a</sup>,  
A. Yu. Alevantiev<sup>a</sup>, I. A. Ronova<sup>b</sup>, M. Bruma<sup>c</sup>, E. Hamciuc<sup>c</sup>, and R. Lungu<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

<sup>c</sup> Institute of Macromolecular Chemistry, Romanian Academy of Sciences,  
Alea Gr. Ghica Voda 41A, Iasi, Moscow, 700487 Romania

e-mail: MVidyakin@ips.ac.ru

**Abstract**—The gas permeability of a number of new structurally related polyimides containing phenylquinoxaline moieties was studied for the first time. The test polymers had different dianhydride units, whereas their diamine components differed in the presence of flexible ether bonds –O– in the main chain, a structure that is reflected in the effective packing of chains and, as a result, in transport parameters. The permeability, diffusion, and solubility coefficients for the gases H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>, as well as the ideal separation factors for gas pairs, were determined. The transport characteristics of polymers were compared within the given polymer series and with published data for other polymer series.