

УДК 541.64:532.72

ПЕРВАПОРАЦИЯ СПИРТОВ ЧЕРЕЗ ПЛЕНКИ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОГО ПОЛИМЕРА PIM-1¹

© 2008 г. С. В. Адымканов*, Ю. П. Ямпольский*, А. М. Поляков*,
Р. М. Budd**, К. J. Reynolds**, N. B. McKeown ***, K. J. Msayib***

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva
Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

**School of Chemistry, The University of Manchester
Manchester, M13 9PL, UK

***School of Chemistry, Cardiff University
Cardiff, CF10 3AT, UK

Поступила в редакцию 21.02.2007 г.

Принята в печать 01.08.2007 г.

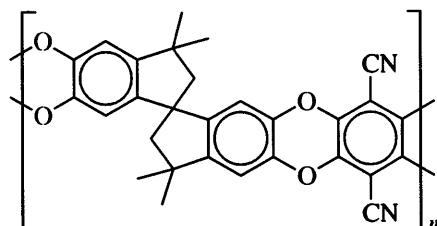
Поликонденсационный материал PIM-1 привлек внимание исследователей своими высокими транспортными параметрами при газоразделении и большим свободным объемом. В настоящей работе систематически изучены его первапорационные характеристики. В качестве объектов исследования выбраны низшие алифатические спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$), а также вода. Измерены скорости массопереноса индивидуальных компонентов при разной температуре, а также процесс разделения бинарной смеси этанол–вода. Пленки на основе исследуемого полимера проявляют свойства органофильтральной мембраны и характеризуются высокой проницаемостью по спиртам. Ка-жущаяся энергия активации проницаемости сравнительно низкая, что является общим свойством первапорационных мембран на основе стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом. Параметры разделения водно-спиртовой смеси превосходят соответствующие величины, наблюдавшиеся для типичных органофильтральных мембран на основе ПДМС; они сравнимы со значениями, наблюдавшимися для политриметилсилилпропина. В то же время для PIM-1 не характерно быстрое снижение проницаемости во времени.

ВВЕДЕНИЕ

Органоселективная и гидрофобная первапорация потенциально представляют собой чрезвычайно важные мембранные процессы, так как направлены на разделение разнообразных жидкых смесей органических веществ и их выделение из водных растворов [1, 2]. Однако широкое распространение этих процессов сдерживается в значительной мере отсутствием высокопроизводительных мембранных материалов, селективных к органическим компонентам. В связи с этим внимание привлекают полимеры, отличающиеся высокой проницаемостью и(или) стабильностью при контакте с органическими веществами. Часто в качестве материалов первапорационных мембран обращаются к полимерам, обладающим

высокой газопроницаемостью, например ПДМС, политриметилсилилпропину (ПТМСП) или аморфным тефлонам AF [3–6].

Недавно были описаны новые поликонденсационные материалы, так называемые полимеры с внутренней микропористостью или PIM [7]. Наиболее интересные газоразделительные свойства были обнаружены для полимера PIM-1, синтезированного по реакции конденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3', 3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 05-1000008-7862).

E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).

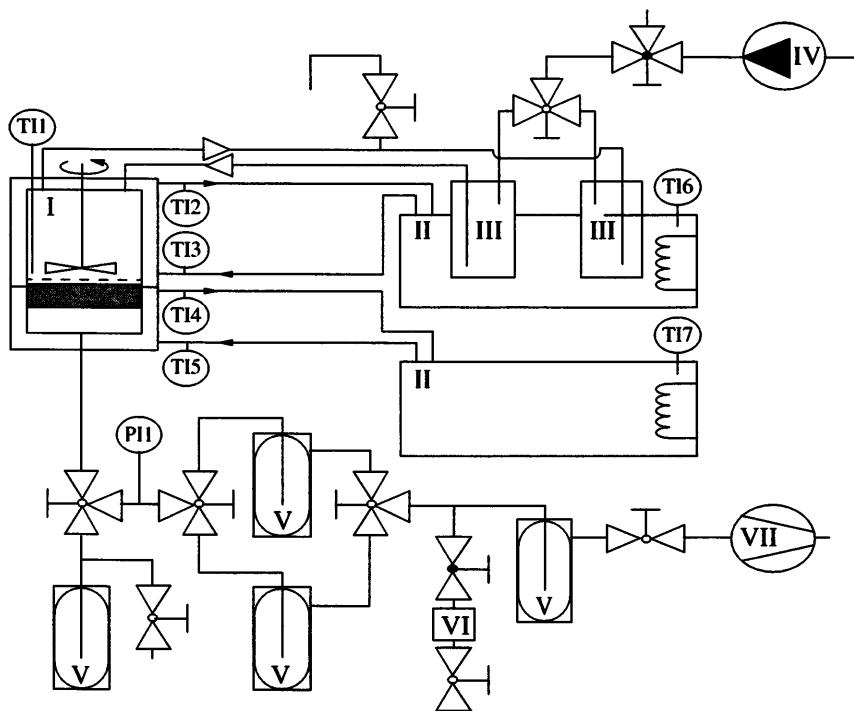


Рис. 1. Схема установки для изучения первапорации: I – мембранныя ячейка, II – термостат, III – монтиежу, IV – компрессор, V – ловушка, охлаждаемая жидким азотом, VI – осушитель, VII – вакуумный насос; ТI – термометр, РI – вакуумметр.

Полимер был получен конденсацией 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила, подробности синтеза описаны в работе [8]. Некоторые физико-химические свойства PIM-1 таковы [7–9]: $M_w = 2.7 \times 10^5$, $M_n = 9.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.8$, $T_c > 350^\circ\text{C}$, плотность 1.09 г/см³, доля свободного объема 22%, средний диаметр элемента свободного объема 5 Å, проницаемость по O₂ составляет 370 Баррер [7].

Как видно, PIM-1 – аморфный полимер с относительно низкой плотностью и большим свободным объемом, оцененным как по методу Бонди (FFV) [9], так и по методу аннигиляции позитронов [10]. Судя по значениям газоразделительных параметров и свободному объему, PIM-1 относится к группе высокопроницаемых полимеров, хотя и существенно уступает таким стеклообразным полимерам, как ПТМСП и аморфный тефлон AF2400. Тем не менее, имея в виду корреляцию между транспортными параметрами мембранных материалов в газоразделении и первапорации, исследование его проницаемости по отношению к

жидким пенетрантам несомненно представляет интерес.

Предварительные первапорационные исследования PIM-1 были проведены ранее со смесями фенол–вода [8]. Они выявили гидрофобный характер полимера (пермеат был обогащен фенолом) и весьма высокую проницаемость, сравнимую со значениями, измеренными ранее для ПД-МС [3]. В связи с этим в настоящей работе было предпринято систематическое исследование первапорации алифатических спиртов, воды и водно-спиртовой смеси через пленки на основе данного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом вакуумной первапорации, при котором движущая сила создается и поддерживается вакуумированием подмембранныго пространства. Схема установки приведена на рис. 1. В эксперименте использовали гомогенные пленки толщиной 25–40 мкм, отлитые из раствора в ТГФ. Перед измерениями пленки освобождали от остаточного растворителя выдержкой в вакуумном шкафу при комнатной тем-

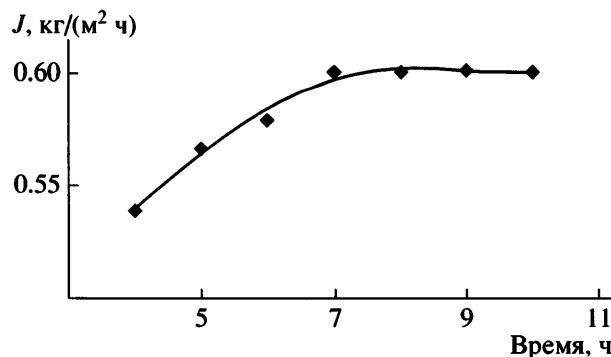


Рис. 2. Выход потока через мембрану J на стационарный режим. $T = 40^\circ\text{C}$, толщина мембранны 31 мкм.

пературе до постоянной массы. Первапорацию индивидуальных компонентов изучали в интервале 30–50°C (отклонения температуры от заданной не превышали 0.5°C). Первапорацию смеси 10 мас. % этанола в воде изучали в диапазоне 30–60°C. Остаточное давление под мембраной $p_{\text{ост}}$ составляло менее 1 кПа; известно, что дальнейшее углубление вакуума не приводит к увеличению эффективности процесса [11]. Погрешность при измерениях потока пермеата и его состава не превышала 10%.

Для проведения эксперимента использовали снабженную мешалкой мембранный ячейку реакторного типа с рубашкой. Процесс выходил на стационарный режим за ~7–8 ч, как это видно из рис. 2. Проницаемость определяли гравиметрическим методом. Эксперименты по оценке селективности пленки PIM-1 при первапорации водно-этанольной смеси осуществляли с использованием газовой хроматографии на колонке с фазой Chromosorb-10, нанесенной на твердый носитель Inerton. Длина колонки 1.5 м. Опыты проводили на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий, температуру в терmostате поддерживали на уровне 110°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первапорационные параметры

В первапорационных экспериментах измеряется поток пермеата J ($\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$), который удобно пронормировать на толщину мембранны, получая проницаемость Jl . Иногда представляют интерес сопоставить транспортные параметры одного и того же материала в первапорации и газоразделе-

нии. Для этого проницаемость следует пронормировать на давление насыщенных паров проникающего через мембранны компонента, являющееся движущей силой процесса. Тогда можно получить величину коэффициента проницаемости P , выражаемого в $(\text{кг} \cdot \text{мкм})/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$ или, что удобнее для сопоставления с газопроницаемостью, в Баррерах². Селективность первапорации можно характеризовать идеальными факторами разделения

$$\alpha_{12}^{\text{ид}} = J_1/J_2, \quad (1)$$

т.е. отношением потоков через мембранны компонентов 1 и 2.

Первапорация характеризуется сильным взаимодействием компонентов разделяемой смеси друг с другом или с материалом мембранны. Поэтому идеальные факторы разделения дают лишь предварительную оценку эффективности разделения бинарных или многокомпонентных смесей. В связи с этим процесс разделения бинарных смесей характеризуют фактором разделения, определяемым как

$$\alpha_{12} = y_1 x_2 / y_2 x_1 \quad (2)$$

(x_i и y_i – концентрация компонентов 1 и 2 в сырье и пермеате соответственно).

Процесс разделения также можно описать фактором обогащения

$$\beta = y_f/x_f \quad (3)$$

Здесь индекс f относится к легкопроникающему компоненту (применительно к рассматриваемым водно-спиртовым смесям в органофильтральных мембранных – к спируту).

Температурные зависимости скорости первапорации обычно передаются аррениусовскими зависимостями

$$J = J_0 \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

или

$$Jl = (Jl)_0 \exp(E_a/RT), \quad (5)$$

где E_a – кажущаяся энергия активации процесса первапорации, которая включает в себя член, ха-

² 1 Баррер = $10^{-10} (\text{n} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{см})/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{рт. ст.})$.

рактеризующий температурную зависимость движущей силы процесса, т.е. давления насыщенных паров. Чтобы учесть это обстоятельство, используют уравнение для истинной энергии активации E_p

$$E_p = E_a - \Delta H_v \quad (6)$$

Здесь ΔH_v – скрытая энтальпия парообразования [12].

Первапорация индивидуальных компонентов

Была измерена проницаемость PIM-1 по индивидуальным компонентам – низшим алифатическим спиртам (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) и воде. Значения проницаемости приведены в табл. 1. Из этих данных рассчитаны величины идеальных селективностей по отношению к воде. Как видно, для спиртов величина проницаемости Jl снижается с увеличением размеров молекулы пенетранта.

Представляет интерес сравнить полученные результаты с тенденцией изменения проницаемости в гомологическом ряду алифатических спиртов в других полимерах. Для этой цели лучше всего подходит подробно изученный ПДМС (экспериментальные данные относятся преимущественно к водным растворам спиртов). Было показано [13–15], что проницаемость возрастает в гомологическом ряду от метанола к бутанолам. Это указывает на преобладающую роль термодинамических факторов – рост растворимости пенетранта в мембране, т.е. увеличение движущей силы. Такая же тенденция отмечена и для проницаемости спиртов $\text{C}_1\text{--C}_4$ в пленке ПТМСП [16], хотя для пары метанол–этанол в работе [17] отмечалась противоположная тенденция. В то же время в аморфном тефлоне AF2400 проницаемость спиртов снижается при переходе от метанола к этанолу [6]. По аналогии с этим подробно изученным мембранным материалом можно считать, что в полимере PIM-1 решающее влияние на проницаемость оказывают изменения коэффициентов диффузии.

Интересно также сопоставить абсолютные значения проницаемости Jl в PIM-1 и других полимерах. Данные, приведенные выше, свидетельствуют о том, что проницаемость PIM-1 для спиртов на два порядка больше, чем для аморфного тефлона AF2400: для AF2400 (Jl)_{Бюн} = 0.98 (кг мкм)/(м² ч) [6]; для свежей пленки

Таблица 1. Проницаемость PIM-1 по индивидуальным компонентам (30°C)

Пенетрант	Проницаемость, Jl , (кг мкм)/(м ² ч)	Идеальный фактор разделения $\alpha(\text{ROH}/\text{H}_2\text{O})$
H_2O	10.4	–
CH_3OH	315.6	30.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	113.1	10.9
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	38.0	3.65

ПТМСП (Jl)_{Бюн} = 270 (кг мкм)/(м² ч). Однако вследствие быстрого старения уже через сутки (Jl)_{Бюн} составляло 126 (кг мкм)/(м² ч) (процессы старения ПТМСП и сопровождающие их изменения проницаемости подробно изучены в работах [5, 18]). Таким образом, значения Jl для PIM-1 близки к уровню наиболее проницаемого материала в органофильной первапорации – ПТМСП. Иными словами, он демонстрирует существенно большую проницаемость в органофильной первапорации, чем можно было бы ожидать по аналогии с мембранным газоразделением.

Приведенные идеальные факторы разделения для пары спирт–вода показывают, что в отличие от газоразделения в данном случае компенсационный эффект не наблюдается – большей проницаемости отвечает меньшая селективность. Наборот, максимальное значение фактора разделения характерно для метанола, для которого отмечена максимальная проницаемость.

Температурная зависимость скорости первапорации

Температурные зависимости проницаемости H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$ были изучены в интервале 30–50°C. Результаты приведены на рис. 3. Видно, что энергия активации для воды заметно больше, чем для спиртов. В результате с ростом температуры селективность разделения на данной гидрофобной мембране ухудшается. Вычисленные по уравнению Аррениуса величины энергии E_a и E_p для изученных пенетрантов приведены в табл. 2. Сравнение со значениями энергий активации первапорации E_a , полученными для различных мембран [1], показывает, что для PIM-1 характерны сравнительно низкие энергии актива-

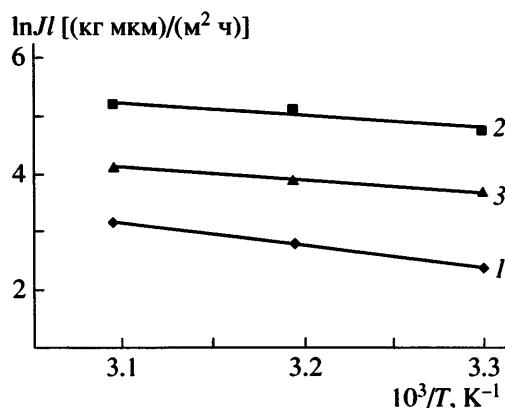


Рис. 3. Температурная зависимость проницаемости PIM-1 по индивидуальным пенетрантам Jl : 1 – вода, 2 – этанол, 3 – *n*-бутанол.

ции, поэтому PIM-1 имеет отрицательные значения истинной энергии активации E_p .

Для оценки полученного результата в табл. 3 сопоставлены энергии проницаемости для разных полимеров и спиртов, а также воды в качестве пенетрантов. Как для гидрофильных полимеров (поливинилового спирта), так и для гидрофобных каучуков (ПДМС) наблюдаются относительно высокие значения E_a и соответственно положительные величины E_p . В то же время для гидрофобных стеклообразных полимеров, отличающихся повышенным неравновесным свободным объемом (поливинилtrimетилсиликан, аморфный тефлон AF2400), характерны более низкие энергии активации E_a и отрицательные значения E_p . Природу этого явления применительно к газопроницаемости связывают с необычно низкими энергетическими барьерами диффузии (энергиями активации диффузии) [23] в указанных полимерах, так что преобладающее влияние на скорость переноса оказывает теплота сорбции. Аналогичная трактовка применима к

процессу первапорации в PIM-1, полимере с относительно высоким свободным объемом.

Разделение смеси этанол–вода

Проницаемость по индивидуальным компонентам и идеальные факторы разделения дают лишь предварительную информацию о транспортных свойствах первапорационных материалов. Более полная характеристика может быть получена при изучении разделения смесей. В настоящей работе в качестве модельной была взята водно-этанольная смесь с содержанием этанола 10 мас. %. Опыты проводили в интервале 30–60°C в режиме повышающейся температуры. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 4. Как видно, с ростом температуры поток пенетранта J довольно резко увеличивается. Одновременно несколько снижается селективность разделения. Фактор обогащения β в изученном интервале температур составляет ~5.

Чтобы охарактеризовать разделительные свойства нового первапорационного материала PIM-1, необходимо сравнить транспортные параметры для него и для других высокопроизводительных органофильных материалов. Поскольку поток пермеата J , проницаемость Jl и селективность разделения зависят от ряда параметров (в том числе состава исходной смеси и температуры), которые в опубликованных работах варьируются в значительных пределах, такое сравнение приходится делать по данным разных работ. Результаты представлены в табл. 5, где в качестве мембранных материалов (или мембран) взяты различные гидрофобные материалы, в том числе ПДМС и ПТМСП.

Приведенное сопоставление различных материалов показывает, что селективность разделения в пленках полибутадиена и сополимера диметилсиликсана и винилtrimетилсиликана ниже по сравнению с PIM-1. Учитывая разброс условий экспериментов в разных публикациях, можно полагать, что мембранны на основе ПДМС характеризуются примерно такими же значениями J и Jl , что и для PIM-1. В то же время наблюдаемые селективности разделения смесей этанол–вода в случае PIM-1 заметно выше.

Сравнение с транспортными параметрами ПТМСП дополнительно осложнено физическим

Таблица 2. Параметры температурной зависимости

Пенетрант	Кажущаяся энергия активации E_a , кДж/моль	Теплота испарения, кДж/моль [12]	Истинная энергия активации E_p , кДж/моль
H_2O	33.4	40.7	-7.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	19.4	38.7	-19.3
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	19.0	44.0	-25.0

Таблица 3. Энергия активации проницаемости воды и спиртов в различных полимерах

Полимер	Пенетрант	E_a	E_p	Литература
		кДж/моль		
ПВС (сшитый)	H_2O	42–54	11–13.7	[19]
ПВС	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	91	52	[20]
ПДМС	CH_3OH	49.6	14.3	[21]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	43.3	4.6	
ПТМСП	H_2O	31.3	–9.4	[22]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	27.7	–11	
Аморфный тефлон AF2400	CH_3OH	26.8	–8.5	[6]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	17.1	–21.6	

Таблица 4. Проницаемость и селективность для 10%-ного раствора этанол–вода в диапазоне 30–60°C

$T, ^\circ\text{C}$	Поток, кг/(м ² ч)	Проницаемость, (кг мкм)/(м ² ч)	Селективность	Содержание этанола в пермеате, %
30	0.47	14.6	10.7	54
40	0.65	20.1	10.2	52
50	1.10	34.2	9.7	51
60	1.40	43.3	9.3	50

Таблица 5. Транспортные параметры органофильтральных первапорационных материалов: разделение смесей этанол–вода

Мембрана	Содержание этанола в сырье, %	$T, ^\circ\text{C}$	α	$J, \text{кг}/(\text{м}^2 \text{ч})$	$Jl, (\text{кг мкм})/(\text{м}^2 \text{ч})$	Литература
Полибутидиен	7	30	6.5	–	–	[24]
Блок-сополимер*	7	30	4.8	–	–	[24]
ДМС и ВТМС						
ПДМС	5	40	3.7	–	16.2	[14]
	10	40		0.3	24	[15]
	13–20	40	3–6	0.6	–	[25]**
ПТМСП	10	75	8–11	0.54	54	[26]
	10	40	18.5	0.97	19–24	[22]
	7	30	10	–	2–3	[24]
	10	40	13.5	–	75	[27]

* Сополимер диметилсилоксана (70%) и винилтриметилсилана.

** Сравнивали две промышленные мембранны на основе ПДМС – СМГ-ОМ-010 и 1060-SULZER.

старением этого полимера – быстрым снижением во времени его проницаемости для жидкостей и газов [24, 28, 29]. Тем не менее собранные в табл. 5 данные нескольких работ позволяют прийти к определенным выводам. По данным ряда авторов, начальные потоки J пермеата и соответствующие проницаемости Jl весьма высоки, однако резко снижаются во времени, иногда с одновре-

менным падением селективности [17, 24, 26]. Так, согласно Волкову с соавторами [24], начальные значения Jl составляют 4–6 (кг мкм)/(м² ч), однако через две недели работы мембранны проницаемость снижается до 2–3 (кг мкм)/(м² ч). Представленные в табл. 4 величины позволяют считать найденные транспортные параметры РМ-1 весьма привлекательными в первапорации при усло-

вии, что разделение водно-спиртовой смеси не сопровождается аналогичными явлениями старения. Известно, что старение ПТМСП ускоряется при повышенных температурах [29]. Явления такого рода могли наблюдаваться при изучении температурной зависимости Jl и α . Однако было показано, что увеличение температуры в интервале 30–60°C в течение 70 ч (“чистое время” экспериментов при их общей длительности 2 месяца) не приводило к заметному изменению потока: исходная величина Jl при 30°C составляла 10.4 (кг мкм)/(м² ч), тогда как значение, полученное при той же температуре после завершения всей серии опытов составило 10.0 (кг мкм)/(м² ч), что укладывается в погрешность измерения потока.

ВЫВОДЫ

Исследование первапорации индивидуальных спиртов C₁–C₄ и водно-этанольной смеси через пленки на основе органофильного стеклообразного полимера PIM-1 продемонстрировало высокую проницаемость этого мембранныго материала. В ряду алифатических спиртов от метанола к бутанолу проницаемость снижается, что может указывать на преобладающую роль кинетических факторов (снижение коэффициентов диффузии) при транспорте этих пенетратов. При исследовании температурной зависимости проницаемости была обнаружена сравнительно низкая кажущаяся энергия активации первапорации и в результате – отрицательные истинные энергии активации. Такое поведение – общее для нового полимера PIM-1 и других материалов с высоким свободным объемом, таких как ПТМСП или аморфный тефлон AF2400. Опыты по разделению водно-этанольной смеси показали, что PIM-1 характеризуется высокими потоками пермеата J и проницаемостями Jl , близкими к соответствующим значениям, опубликованным для ПТМСП. В то же время для PIM-1 не отмечено быстрого снижения проницаемости во времени, что может рассматриваться как достоинство этого нового первапорационного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pervaporation Membrane Separation Processes / Ed. by R.Y.M. Huang. Amsterdam: Elsevier, 1991.
2. Волков В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 208.
3. Bennett M., Brisdon B.J., England R., Field R.W. // J. Membr. Sci. 1997. V. 137. № 1. P. 63.
4. Masuda T., Tang B.-Z., Higashimura T. // Polym. J. 1986. V. 18. № 7. P. 565.
5. Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Ya.A., McMillan J.D., Kelley S.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. № 5. P. 2271.
6. Polyakov A.M., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2003. V. 216. № 1–2. P. 241.
7. Budd P.M., Msayib K.J., Tattershall C.E., Ghanem B.S., Reynolds K.J., McKeown N.B., Fritsch D. // J. Membr. Sci. 2005. V. 251. № 1. P. 263.
8. Budd P.M., Elabas S.E., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E., Wang D. // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 5. P. 456.
9. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
10. Shantarovich V.P., Suzuki T., Ito Y., Kondo K., Yu R.S., Budd P.M., Yampolskii Yu.P., Berdonosov S.S., Eliyeev A.A. // Proc. 14 Int. Conf. Positron Annihilation, Report Post-95. McMaster University, Canada, 2006.
11. Дытнерский Ю.И., Быков И.Р. // Хим. пром-сть. 1989. № 8. С. 9.
12. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
13. Shaban H.I., Ali S.H., Mathew J. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 13. P. 3164.
14. Osorio-Galindo M., Iborra-Clar A., Alcaina-Miranda I., Ribes-Greus A. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 3. P. 546.
15. Favre E., Nguen Q.T., Bruneau S. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1996. V. 65. № 3. P. 221.
16. Fujii Y., Fusaoka Y., Aoyama M., Imazu E., Iwatani H. // Prepr. 6 Int. Symp. “Synthetic Membranes in Science and Industry”. Tuebingen, 1989. P. 74.
17. Tanimura S., Yamaguchi K., Nakao S., Kimura S. // J. Chem. Eng. Jpn. 1992. V. 25. № 5. P. 580.
18. Fadeev A.G., Selinskaya Ya.A., Kelly S.S., Meagher M.M., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V. // J. Membr. Sci. 2001. V. 186. № 2. P. 205.
19. Yeom C.K., Lee K.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 7. P. 1271.
20. Yeom C.K., Lee S.H., Lee J.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 79. № 6. P. 703.

21. Mohammadi T., Aroujalian A., Bakhshi A. // Chem. Eng Sci. 2005. V. 60. № 7. P. 1875.
22. Liu Y., Wu Y., Zheng G., Qiu X. // J. Funct. Polym. 1998. V. 11. № 1. P. 34.
23. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 25. P. 8427.
24. Volkov V.V., Khotimskii V.S., Plate N.A. // Proc. 4 Int. Conf. on Pervaporation Processes in Chemistry and Industry, Fort Lauderdale, USA. 1989. P. 169.
25. Molina J.M., Vatai G., Bekassy-Molnar E. // Desalination. 2002. V. 149. № 1. P. 89.
26. Gonzales-Velasco J.R., Lopez-Dehesa C., Gonzales-Marcos J.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. № 8. P. 2255.
27. Gonzalez-Velasco J.R., Gonzalez-Marcos J.A., Lopez-Dehesa C. // Desalination. 2002. V. 149. № 1. P. 61.
28. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinna I. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.
29. Masuda T., Nagai K. // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yampolskii Yu., Pinna I., Freeman B.D. Chichester: Wiley, 2006. P. 231.

Pervaporation of Alcohols through Highly Permeable PIM-1 Polymer Films

S. V. Adykanova^a, Yu. P. Yampolskii^a, A. M. Polyakov^a,
P. M. Budd^b, K. J. Reynolds^b, N. B. McKeown^c, and K. J. Masaib^c

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

^b School of Chemistry, University of Manchester,
Manchester, M13 9PL, UK

^c School of Chemistry, Cardiff University,
Cardiff, CF10 3AT, UK
e-mail: Yampol@ips.ac.ru

Abstract—Polycondensation material PIM-1 has attracted the attention of researchers owing to its high transport parameters in gas separation and a high free volume. Pervaporation characteristics of PIM-1 have been systematically studied. Lower aliphatic alcohols (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, and $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) and water were selected as objects of research. The rates of mass transfer for individual components at various temperatures have been estimated, and for the ethanol–water binary mixture, the process of separation has been examined. The films based on the polymer under study exhibit the properties of organophilic membranes and are characterized by high permeability with respect to alcohols. The apparent activation energy of permeability is low. This behavior is common for pervaporation membranes based on glassy polymers with a high free volume. The parameters of separation for the water–alcohol mixture surpass corresponding values for typical organophilic membranes based on PDMS. These parameters are commensurable with the values observed for membranes based on poly(trimethylsilylpropyne). At the same time, PIM-1 does not reveal rapid decrease in permeability in the course of time.