

УДК 541.6+539.217

Ю.В. САВЕЛЬЕВ, А.А. УСЕНКО, Е.Р. АХРАНОВИЧ, В.Я. ВЕСЕЛОВ

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КРАУН-ЭФИРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Изучены газотранспортные свойства пяти линейных полиуретанов с макрогетероциклическими фрагментами в основной цепи. Измерены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости кислорода (O_2), азота (N_2), углекислого газа (CO_2) и метана (CH_4) в интервале температур 293–328 К в диапазоне давлений 1–10 бар.

Достижения полимерной и физической химии в вопросах мембранного газоразделения показали необходимость направленного поиска и синтеза новых полимеров, которые отличаются комбинацией трех взаимосвязанных характеристик: проницаемости, селективности и стабильности при контакте с разделяемыми средами [1]. Это создает основу для установления связи между строением полимера и его транспортными характеристиками [2,3]. Полиуретаны с макрогетероциклическими циклами — типичные представители полиблочных сополимеров, принадлежащие к большому семейству термоэластомеров, свойства которых зависят от размеров и соотношения жестких и гибких фрагментов полимерной цепи, а так же от степени микрофазового разделения между компонентами.

Целью данных исследований было изучение газотранспортных свойств линейных полиуретанов с макрогетероциклическими фрагментами в

основной цепи.

Синтез линейных полиуретанов с краун-эфирными фрагментами в основной цепи осуществлялся в две стадии [4]. На первой стадии получали форполимер взаимодействием 4,4'-дифенилметанадиизоцианата (ДФМДИ) и олиготетраметиленгликоля молекулярной массы 1000 (П-1000). На второй стадии форполимер обрабатывали стехиометрическим количеством удлинителя цепи — дигидразидом дисульфонилдibenзо-18-краун-6 (ДГДСДБ18К6), дигидразидом изофталевой кислоты (ДГИФК), диоксином (1,4-ди-N-оксидом 2,3-бис(оксиметил)хиноксалина) (ДО) в диметилформамиде и для блокирования непрореагировавших изоцианатных групп — моногидразидом моносульфонилбензо-18-краун-6 (МГСБ18К6). Состав сегментированных полиуретанов приведен в таблице.

Плоские непористые мембраны толщиной 0,1–0,3 мм были приготовлены отливкой 10 мас.% раствора полиуретана в диметилформамиде. От-

© Ю.В. Савельев, А.А. Усенко, Е.Р. Ахранович, В.Я. Веселов, 2008

Состав линейных полиуретанов с макрогетероциклическими фрагментами в основной цепи

Образец	Полиэфир	Диизоцианат	Удлинитель цепи	Блокиратор
ПУ1	П-1000	4,4'-ДФМДИ	ДГИФК	–
ПУ2	–	–	ДГДСДБ18К6	–
ПУ3	–	–	ДГДСДБ18К6	МГСБ18К6
ПУ4	–	–	ДО	–
ПУ5	–	–	ДГИФК:ДО	–

фильтрованный раствор выливался на гладкую стеклянную пластину и помещался горизонтально в вакуумный термостат. Отлитые пленки слегка подсушивались при температуре 40⁰С и давлении 500 мбар, после чего температура постепенно повышалась до 80⁰С, а давление понижалось до 1 мбар. После сушки, полученные пленки удалялись со стеклянной подложки и помещались на 48 часов в вакуумный термостат при температуре 160⁰С и давлении 1 мбар. Полученные таким образом сплошные мембраны в конечном итоге имели толщину от 200 до 250 мкм. Отклонение в толщине для всех полученных мембран не превышало 3%. Для удаления следов воды и диметилформаида, непосредственно перед измерением газотранспортных свойств полученные пленки выдерживались при давлении ~10⁻⁵ мбар на протяжении 48 часов. Отсутствие следов растворителя и воды контролировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Проведенный контроль показал отсутствие пиков на кривых ДСК в интервалах температур характерных для воды и растворителя.

Измерение газотранспортных характеристик было проведено волюмометрическим методом в интегральном режиме: с одной стороны мембраны поддерживается высокое давление газа, с другой – вакуум 10⁻⁶ бар. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке.

Исследуемый образец помещался в измерительную ячейку М и подвергался предваритель-

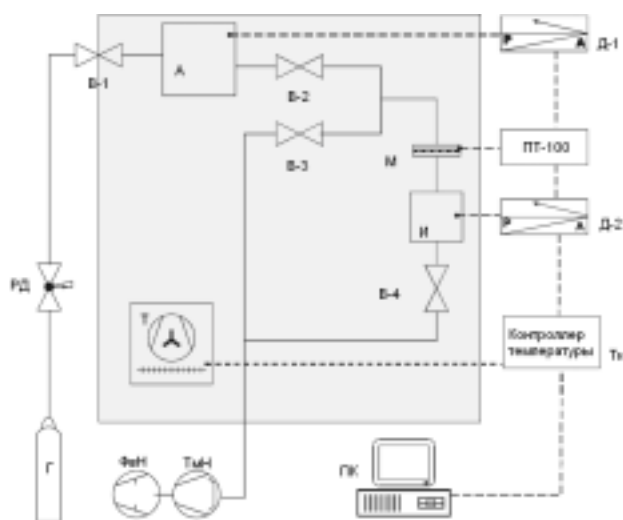


Схема экспериментальной установки

ной дегазации при давлении ~10⁻⁶ мбар и максимальной для данного опыта температуре на протяжении 6 часов. Затем предварительно термостатированный газ заданного давления подавался из автоклава А в надмембранное пространство. Проникая через полимерную мембрану, газ накапливался в измерительном объеме И. При постоянной температуре, концентрация газа пенетранта прямо пропорциональна величине давления в объеме И. Изменение давления газа в объеме И регистрируется сенсором давления Д-2. При каждом последующем измерении дегазацию исследуемого полимера проводили на протяжении времени 10τ, где τ определяли по кривым временной зависимости низкого давления.

Феноменологически в рамках сорбционно-диффузионной модели, процесс проникновения молекул газа сквозь мембрану вследствие разности давлений происходит в три этапа: (I) сорбция молекул газа на поверхности мембраны со стороны более высокого давления, (II) диффузия сорбированных молекул газа через мембрану под воздействием градиента давления (разности концентраций), и (III) десорбция молекул газа с поверхности мембраны на сторону низкого давления. В идеальном случае величины диффузии D и сорбции S являются постоянными, применимость закона Фика для диффузии на этапе (II) и пропорциональность зависимости внешнего давления газа и соответствующей равновесной концентрации на этапах (I) и (III) дает простое соотношение:

$$P=D \cdot S, \tag{1}$$

где проницаемость P равна по определению устойчивому стационарному потоку, разделенному на градиент давления поперек мембраны, приведенной к толщине мембраны.

Уравнение (1) предполагает, что процессы диффузии (кинетический фактор) и сорбции (термодинамический фактор) определяют проницаемость пенетранта сквозь мембрану. Значения коэффициента диффузии (D) исследуемых полимерных мембран были рассчитаны на основании формулы:

$$D=l^2/6 \cdot \tau, \tag{2}$$

где τ получено путем экстраполяции стационарного участка временной зависимости низкого дав-

ления к нулевому давлению $P=0$.

Значения проницаемости P исследуемых полимерных мембран были рассчитаны в соответствии с методом описанным в работах [5,6] на основании формулы:

$$P=(V \cdot l \cdot T_0 / A \cdot T \cdot p_1 \cdot p_0) \cdot (\Delta p / \Delta t)_s, \quad (3)$$

где V – объем измерительной камеры, см^3 ; l – толщина мембраны, см ; A – площадь мембраны, см^2 ; T_0 – 273,15 К; p_0 – 1,013 бар; T – температура, К; p_1 – высокое давление (в надмембранном объеме), бар; $(\Delta p / \Delta t)_s$ – приращение давления в условиях установившегося стационарного потока газа, бар/сек.

В реальных условиях применения мембранных материалов наряду с проницаемостью P , которая определяет производительность мембран, рассчитывается идеальная селективность α_{AB} мембраны, которая определяет применимость мембраны к разделению реальных смесей газов:

$$\alpha_{AB}=P_A / P_B, \quad (4)$$

где P_A и P_B идеальные проницаемости мембраны для газов А и В, соответственно.

Экспериментальные результаты коэффициентов проницаемости P для CO_2 , CH_4 , O_2 и N_2 для всех исследованных ПУ понижается в соответствии со следующим порядком газов:

$$P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) \cong P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2).$$

Наиболее высокое значение $P(\text{CO}_2)$ вызвано его высокой растворимостью, для $P(\text{O}_2)$, $P(\text{CH}_4)$ и $P(\text{N}_2)$ их взаиморасположение хорошо сочетается с кинетическим диаметром их молекул.

Коэффициенты диффузии D уменьшаются в порядке, который определяется кинетическим диаметром соответствующих газов:

$$D(\text{O}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CH}_4).$$

Коэффициенты проницаемости и диффузии для CO_2 повышаются и позволяют расположить исследованные полимеры в следующем порядке:

$$P_{\text{ПУ1}} < P_{\text{ПУ4}} < P_{\text{ПУ3}} < P_{\text{ПУ4}} < P_{\text{ПУ5}},$$

$$D_{\text{ПУ4}} < D_{\text{ПУ3}} \cong D_{\text{ПУ5}} < D_{\text{ПУ1}} < D_{\text{ПУ2}}.$$

Было бы логично предположить, что увеличение содержания краун-эфирных звеньев в составе полиуретана приводит к увеличению свободного объема, но результаты исследования показали, что ПУ2 имеет меньшее количество краун-эфирных звеньев, однако его проницаемость несколько выше проницаемости ПУ3.

Как было показано в ряде работ [5–7] для

большинства газов, разделение которых представляет практический интерес (CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2), основным фактором определяющим их проницаемость сквозь непористые мембранные материалы, является кинетический т.е. диффузный вклад. Нужно также отметить, что это не всегда верно для CO_2 , в силу аномально высокой растворимости последнего в полимерах. Исследования структуры исследуемых полиуретанов показали, что все они имеют примерно одинаковую степень микрофазового разделения в полимерной системе и примерно одинаковое распределение размеров областей микрогетерогенности, образованных жесткими блоками, в непрерывной матрице, образованной гибкими блоками [7]. Так как нет явной зависимости газотранспортных свойств от количества краун-эфирных звеньев, то можно предположить, что эти свойства, главным образом, зависят от степени микрофазового разделения и распределения размеров микрообластей. Несколько более высокие значения проницаемости ПУ5 по сравнению с ПУ4 можно объяснить возрастанием персистентной длины жесткого фрагмента полимерной цепи за счет введения удлинителя цепи дигидрида изофталевой кислоты, что приводит к менее плотной упаковке полимера в блоке и, как следствие, к увеличению доли свободного объема в полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А. Можно ли предсказать транспортные свойства полимеров, исходя из химического строения цепей // Высокомолекул. соед. – 1994. – Т.7. – № 11. – С.1894-1906.
2. Gas transport properties of segmented poly(ether siloxane urethane urea) membranes / Gomes D., Peinemann K.-V., Nunes S.P., Kujawski W., Kozakiewicz J. // J. Membr. Sci. – 2006. – Vol.281. – P.747-753.
3. Galland G., Lam T.M. Permeability and diffusion of gases in segmented polyurethanes: structure – properties relations // J. Appl. Polym. Sci. – 1993. – Vol.50. – P.1041-1058.
4. Краунсодержащие полиуретаны: синтез, свойства / Ю.В. Савельев, А.П. Греков, Е.Р. Ахранович, В.Я. Веселов // Высокомолекул. соед. Сер.Б. – 1995. – Т.37. – № 12. – С.2053-2057.
5. Koros W.J., Chern R.T. Handbook of separation Process Technology / Rossenau. – Wiley Interscience; New York, 1987. – 862 p.
6. Stern. S.A., Trohalaki S. Barrier Polymers and Structures // ACS Symposium. – Washington: American Chemical Society. – 1990. – Series No.423. – P.22.
7. Особенности структуры и некоторые свойства полиуретанов с макрогетероциклическими фрагментами / Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранович Е.Р., Штомпель В.И., Веселов В.Я. // Высокомолекул. соед. Сер.Б. – 1999. – Т.41. – № 3. – С.534-538.

Поступила в редакцию 07.04.2008