

03;12

## Исследование диффузии газа через пленки фуллеренсодержащего полифениленоксида

© Г.А. Полоцкая, Д.В. Андреева, Г.К. Ельяшевич

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 29 декабря 1998 г.

В окончательной редакции 15 февраля 1999 г.

Изучена возможность использования фуллеренсодержащих полимеров в качестве материалов газоразделительных мембран. Получен фуллеренсодержащий полифениленоксид, оценена его плотность и свободный объем. Для полифениленоксида с различным содержанием фуллерена измерены коэффициенты газопроницаемости и факторы селективности разделения воздуха на кислород и азот. Установлена корреляция изменения транспортных свойств и свободного объема. Показана перспективность модификации полифениленоксида фуллереном для улучшения транспортных свойств мембран.

### Введение

Новая аллотропная форма углерода — фуллерены ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) обладают уникальными свойствами, которые освещены в ряде обзоров [1–3]. Одним из основных направлений в исследовании фуллеренов является разработка новых материалов для использования в технике и промышленности. Широкие возможности для создания таких материалов открывают полимеры. Первые публикации о результатах исследований по получению фуллеренсодержащих полимеров появились в 1992 г. [4,5]. В серии работ, выполненных в ИВС РАН под руководством В.Н. Згонника, по изучению фуллеренсодержащих полистирола [6,7], полиэтиленоксида [8], полиметилметакрилата [9], поли-N-винилпирролидона [10], показано, что полимеры, содержащие  $C_{60}$  в ковалентно связанном состоянии, существенно изменяют свои исходные свойства. Исследования концентрировались в основном в области синтеза, изучения структуры и молекулярно-массовых характеристик и

при использовании методов светорассеяния, масс-спектрометрии, УФ спектроскопии, ЯМР и хроматографических методов.

Сведений об исследовании диффузии газов через фуллеренсодержащие полимеры в литературе пока нет. Диффузия используется для концентрирования и очистки газовых смесей с помощью полимерных мембран. Области применения мембранного газоразделения непрерывно расширяются, тогда как ассортимент используемых в промышленности мембран пока ограничен, а их свойства далеки от совершенства.

Задачей настоящей работы является создание фуллеренсодержащей композиции из  $C_{60}$  и поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) и исследование диффузии молекул газов через фуллеренсодержащий ПФО с целью использования его в качестве материала для газоразделительных мембран. ПФО известен как конструкционный материал с хорошими физико-механическими свойствами [11] и производится промышленностью многих стран, включая Россию, США, Чехию, Японию и т. д.

## Экспериментальная часть

Фуллерен с содержанием  $C_{60}$  более 98% (ФТИ РАН) очищали от следов влаги при прогреве до  $100^\circ\text{C}$  в вакууме. Использовали раствор  $C_{60}$  в толуоле. Промышленный ПФО с молекулярной массой  $170 \cdot 10^3$  (г. Брно, Чешская Республика) растворяли в хлороформе. Пленки фуллеренсодержащего ПФО получали из раствора  $C_{60}$  и ПФО в смеси толуола и хлороформа на поверхности целлофана при температуре  $40^\circ\text{C}$ .

Плотность пленок ( $\rho$ ) определяли флотационным методом в растворе сахарозы при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Свободный объем ( $v_f$ ) рассчитывали по формуле

$$v_f = v_{sp} - 1.3v_w,$$

где  $v_{sp} = 1/\rho$  — удельный объем,  $v_w$  — ван-дер-ваальсов объем, рассчитанный по методу Бонди.

Транспорт молекул газа исследовали на установке ПГД-01 путем пропускания потока воздуха через пленку из фуллеренсодержащего ПФО, расположенную в ячейке диффузионного типа, при температуре  $30^\circ\text{C}$  и перепаде парциальных давлений газов 1 ат. Количество и состав газа на выходе из ячейки анализировали хроматографическим методом.

## Обсуждение результатов

При совмещении растворов  $C_{60}$  и ПФО наблюдается появление коричневой окраски, которая сохраняется при переходе в конденсированное состояние, что указывает на вероятное образование комплекса между  $C_{60}$  и ПФО. Максимальное содержание  $C_{60}$  в исследуемой системе 25% wt. Дальнейшее увеличение количества фуллерена приводит к гетерогенности системы ПФО– $C_{60}$  как в растворе, так и в пленках.

В результате комплексообразования может происходить либо компактизация структуры полимерных цепей, либо, наоборот, могут образовываться более рыхлые структуры. Для выяснения структурных изменений макромолекул ПФО при добавлении  $C_{60}$  была определена плотность пленок ПФО с различным содержанием  $C_{60}$  и рассчитан их свободный объем (см. таблицу). Согласно данным, представленным в таблице, плотность ( $\rho$ ) ПФО увеличивается с увеличением содержания  $C_{60}$ , т.е. полимерные клубки становятся компактнее, при этом свободный объем ( $v_f$ ) фуллеренсодержащего ПФО уменьшается.

Такие физические параметры, как плотность и свободный объем, определяют многие практически значимые свойства полимеров, в частности транспорт малых молекул через полимерные материалы. Процесс транспорта молекул газа оценивается количественно по величине коэффициента газопроницаемости ( $\bar{P}_i$ ) и по фактору селективности разделения газовых смесей ( $\alpha$ ). Коэффициент проницаемости газа  $i$  зависит от физической природы полимера мембраны и определяется

Физические свойства ПФО, модифицированного  $C_{60}$

$C_{60}$ , % wt.	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	$v_f \cdot 10^3$ , m <sup>3</sup> /kg
0	1057	0.181
0.25	1070	0.171
0.5	1088	0.154
1.0	1093	0.150
2.0	1120	0.128

уравнением

$$\bar{P}_i = \frac{V \cdot l}{A \cdot \tau \cdot \Delta p},$$

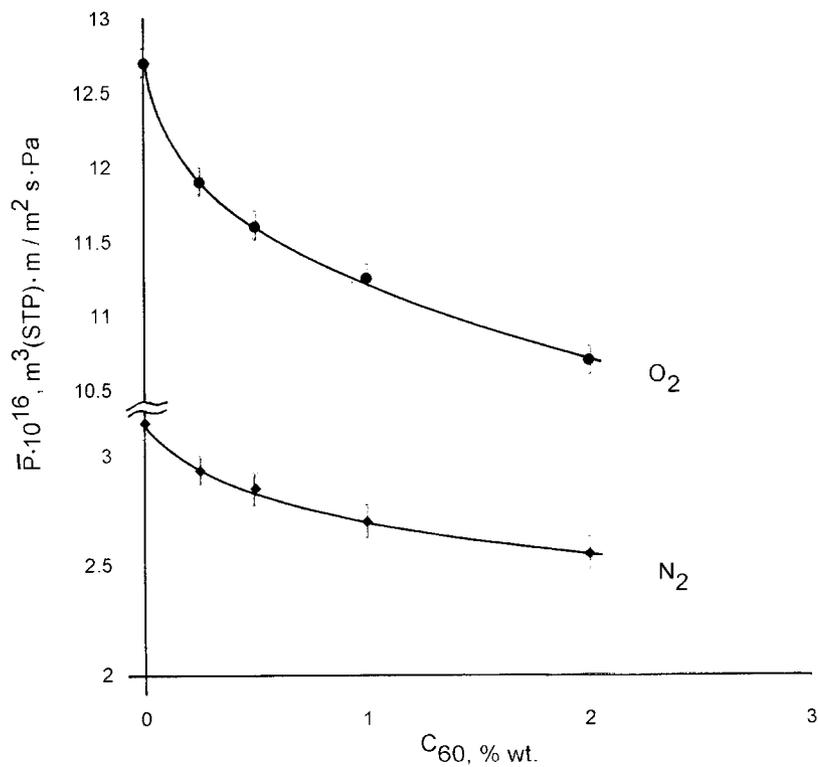
где  $V$  — объем газа,  $l$  — толщина мембраны,  $A$  — площадь мембраны,  $\tau$  — время проницаемости газа,  $\Delta p$  — перепад давлений между сторонами мембраны. Газоразделение основано на различной проницаемости мембран для отдельных компонентов газовой смеси. Фактор селективности разделения определяется соотношением констант проницаемости двух газов:

$$\alpha_{i/j} = \frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_j}.$$

Полимеры, перспективные для использования в качестве газоразделительных мембран, должны обладать высокой газопроницаемостью и высокой селективностью. Однако для большинства полимеров эти величины являются антибатными, и, как правило, ставится задача увеличить селективность высокопроницаемого полимера или увеличить проницаемость высокоселективного полимера.

ПФО является одним из наиболее газопроницаемых стеклообразных полимеров, однако он характеризуется невысокими факторами селективности разделения газов [12,13]. Уже были предприняты попытки увеличения его селективности трудоемкими и опасными способами химической модификации: бормирование, сульфирование, алкилирование и т.д. [14–16], которые до сих пор не нашли промышленного использования.

На рисунке представлены результаты измерения коэффициентов проницаемости кислорода и азота для ПФО и его комплексов с  $C_{60}$ , содержащих от 0.25 до 2% wt.  $C_{60}$ . Как следует из рисунка, при переходе от чистого ПФО к фуллеренсодержащему полимеру происходит уменьшение коэффициентов газопроницаемости, которое сопровождается некоторым увеличением селективности разделения смеси этих газов из воздуха от  $\alpha = 4.0$  до 4.2. Хотя изменения  $\alpha$  по абсолютной величине кажутся небольшими, но они существенно превышают точность измерения, что позволяет с уверенностью сказать, что присутствие фуллерена приводит к увеличению селективности. В настоящее время в промышленности используются мембраны с  $\alpha(O_2/N_2) \cong 3$ , а высокоселективными считаются мембраны с  $\alpha(O_2/N_2) = 5-6$ .



Зависимость коэффициентов проницаемости кислорода и азота от содержания  $C_{60}$  в пленках ПФО.

Следует отметить, что установленная тенденция изменения транспортных свойств коррелирует с уменьшением свободного объема в фуллеренсодержащем ПФО по сравнению с чистым ПФО.

## Заключение

Таким образом, при совмещении растворов  $C_{60}$  и ПФО получен фуллеренсодержащий ПФО, который обладает повышенной плотностью и меньшим свободным объемом по сравнению с исходным ПФО. Эти

характеристики определяют характер изменения транспортных свойств ПФО. Для фуллеренсодержащего ПФО характерно понижение газопроницаемости и увеличение селективности газоразделения. Это способ модификации ПФО фуллереном с целью улучшения транспортных свойств представляется наиболее простым из всех известных к настоящему времени.

## Список литературы

- [1] Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455–473.
- [2] Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Мак А.А. // Оптический журн. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–39.
- [3] Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 4. С. 353–373.
- [4] Loy A.D., Assing R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. N 10. P. 3977–3985.
- [5] Shi S., Khemani K.C., Wuld F. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. N 26. P. 10656–10664.
- [6] Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомол. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203–209.
- [7] Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шibaев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.И., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомол. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247–254.
- [8] Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шibaев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомол. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733–1739.
- [9] Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Новокрещенова А.В., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1538–1542.
- [10] Шibaев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 19–24.
- [11] Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1979. Т. 2. С. 818.
- [12] Bhide B.D., Stern S.A. // J. Membrane Sci. 1991. V. 1. P. 37–58.
- [13] Polotsky A.E., Polotskaya G.A. // J. Membrane Sci. 1998. V. 140. P. 97–102.
- [14] Chen R.T., Shen F.R., Jia L., Stannett D., Hopfenberg H.B. // J. Membrane Sci. 1987. V. 35. P. 103–115.
- [15] Story B.J., Koros W.J. // J. Membrane Sci. 1992. V. 67. P. 191–210.
- [16] Polotskaya G.A., Agranova S.A., Antonova T.A., Elyashevich G.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. P. 1439–1443.