
**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 533.15:538.931

**ВЛИЯНИЕ АЛМАЗНОЙ ШИХТЫ НА ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН**© 2017 г. С. В. Крючкова^а, Ю. В. Костина^б, М. Ю. Яблокова^а, Л. Г. Гасанова^а, А. В. Кепман^а^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^бРоссийская академия наук, Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва, Россияe-mail: essoch@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2016 г.

Исследованы морфологическая структура и газотранспортные свойства жесткоцепных полимеров на основе полиимида и полиамидоимида, содержащих высокодисперсный углеродный наполнитель — алмазную шихту. Проведены измерения газотранспортных свойств и проанализировано влияние на них межмолекулярного взаимодействия функциональных групп полимерной цепи с высокодисперсным наполнителем.

Ключевые слова: газотранспортные свойства, наполнитель, морфология, полиимиды, полиамидоимиды

DOI: 10.7868/S0044453717100247

Полимерные мембранные материалы используются во многих газоразделительных процессах, например при подготовке природного газа, выделении водорода из смеси газов, разделении воздуха и др. Среди применяемых полимерных материалов широко используются как полиимиды, так и полиамидоимиды [1, 2]. Полиимиды обладают высокой термической стабильностью, хорошими механическими свойствами, устойчивостью к агрессивным средам. Полиамидоимиды объединяют как свойства полиамидов, так и полиимидов.

Для практического мембранного газоразделения необходима как высокая проницаемость полимерных мембран, так и селективность газоразделения. Однако, как правило, мембранные материалы показывают либо высокие значения проницаемости, но низкую селективность, либо низкую проницаемость, но высокую селективность газоразделения. Иллюстрацией этого является диаграмма “проницаемость—селективность” (диаграмма Рейтлингера—Робсона), на которую нанесена теоретическая “верхняя граница”, показывающая существующие на сегодняшний день значения параметров газоразделения для полимеров разных классов [3]. На практике выбираются полимеры с “компромиссными” значениями проницаемости и селективности [4].

Создание полимерных мембран основано как на поиске новых мембранных материалов, обладающих более высокими значениями проницаемости и селективности, так и на модификации известных полимеров. Одним из способов модификации полимерных мембран является введение

наполнителей различной природы в полимерную матрицу, таких как SiO₂, TiO₂, углеродные нанотрубки [5–7], металлоорганические каркасные соединения [8–11], цеолиты [12], углеродные молекулярные сита [13].

В зависимости от природы полимерной матрицы и вводимого наполнителя получаемая композитная мембрана обладает рядом свойств, отличных от свойств образцов на основе исходного полимера, и может показывать увеличение проницаемости, как при снижении селективности, так и при ее сохранении. Влияние химической структуры полимера на газотранспортные свойства получаемых композитных мембран продемонстрировано в работах [14, 15]. В работе [14] описано введение наночастиц металлоорганического каркасного соединения MIL-101 в полимер PIM-1, что сопровождается одновременным ростом проницаемости и селективности, который вызван увеличением свободного объема полимерной матрицы и ростом коэффициентов диффузии. Введение того же наполнителя MIL-101 в полиимид с изофторпропилиденовыми группами приводит к увеличению проницаемости композитной мембраны при полной потере селективности, а в случае полипиромеллитимида наблюдается рост проницаемости при сохранении селективности при содержании наполнителя 10 мас. % [15].

В качестве добавок применяются и различные оксиды, в частности SiO₂. Эти частицы вводились во многие полимеры: в полисульфоны, в полиимиды, полиэфиримиды и другие [16]. В большинстве случаев для композитных мембран наблюда-

ется увеличение проницаемости со снижением селективности, что обусловлено разрыхлением упаковки цепей на границах раздела полимер – наполнитель [16]. При введении углеродных нанотрубок в полимерную матрицу показано улучшение газотранспортных свойств композитных мембран [16].

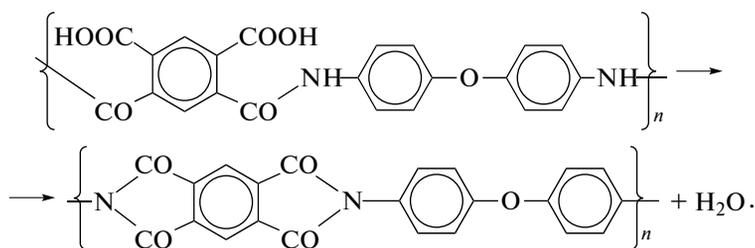
В данной работе рассматривается наполнитель – алмазная шихта (АШ). Алмазная шихта получается в результате детонационного превращения мощных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом (т.е. с меньшим, чем стехиометрическое, содержанием кислорода) [17]. Порошки АШ можно рассматривать как материал, состоящий из разных форм углерода, азота, водорода, кислорода и с наличием на поверхности функциональных групп различной химической природы типа $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_3$, $-\text{NO}_2$ и

др. [17]. Особым преимуществом данного наполнителя является наличие развитой поверхности, присутствие на поверхности частиц собственного функционального покрова, что обуславливает его взаимодействие с функциональными группами полимерной матрицы.

Целью работы является сравнительный анализ влияния высокодисперсного наполнителя на морфологию и газотранспортные свойства композитных мембран на основе полиамидоимида и полиимида.

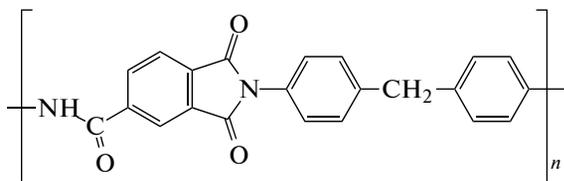
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурная формула полиимида (ПИ) на основе оксидифениламина и диангида пиромеллитовой кислоты (поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимид) представлена ниже:



Полиимид получали термической дегидроциклизацией полиамидокислоты при ступенчатом нагреве пленки до 300°C по методике [18]. Исходная полиамидокислота (ПАК, в виде лака марки АД-9103 ИС (ТУ 2311-007-18805827-2007), производство ООО “Эстроком”) представляет собой 13 мас. % раствор полипиромеллитокислоты в N,N-диметилформамиде.

Второй полимер



– полиамидоимид (ПАИ) на основе тримеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилметана (лак марки ПАИ-200А производства ЗАО “Электроизолит”).

В качестве углеродного высокодисперсного наполнителя была использована полученная детонационным синтезом алмазная шихта (АШ) производства СКТБ “Технолог”, представляющая систему, в состав которой входят углерод в алмазной и аморфной форме и различные графитоподобные структуры [19]. Стоит отметить, что поверхность частиц наполнителя из-за жестких условий синтеза имеет характерную “бахрому” из

функциональных групп: кислородсодержащих (гидроксильные, карбонильные, сложноэфирные, ангидридные и другие), азотсодержащих (амидные, amino-, циано-, нитрогруппы), сульфогруппы; наличие таких групп на поверхности определяет свойства данного типа наполнителя [20].

Для получения композитных мембран были приготовлены смесевые растворы полимеров, содержащие углеродный наполнитель в концентрационном диапазоне от 1 до 10 мас. %. Частицы АШ обладают очень высокой поверхностной энергией, что приводит к формированию массивных агрегатов, и что в свою очередь требует ультразвуковой обработки смесевых растворов. Обработку смесевых композиций проводили на лабораторном ультразвуковом генераторе производства “Криамид” ЛУЗД-1.5/1П в течение 25 мин, поскольку данный временной интервал является оптимальным для получения пленок с удовлетворительными прочностными свойствами. Предварительно проведенные эксперименты [21] показали, что меньшее время обработки приводит к формированию пленки с неудовлетворительными прочностными свойствами, а дальнейшее увеличение времени диспергирования существенно не влияет на качество получаемых пленок.

Пленочные образцы (мембраны) получали поливом смесевых растворов на стеклянную подложку и формированием пленки аппликатором.

Сушку и термическую обработку мембран проводили в сушильном электрошкафу “ШСВ-65” по ступенчатому режиму: для ПИ проводили термическую обработку по методике [18]; для ПАИ проводили температурную обработку в режиме от 20 до 200°C со скоростью 5 К/мин и термостатированию при 200°C в течение 1 ч. Из полученных пленочных образцов кольцевым ножом были вырезаны диски с диаметром 50 мм. Толщины полученных дисков были измерены микрометром “М 05101” с ценой деления 1 мкм. Толщины мембран для анализа свойств находились в диапазоне от 30 до 43 мкм для ПАИ и от 38 до 48 мкм для ПИ.

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) регистрировали на ИК-микроскопе “HYPERION2000” (Bruker, Германия), сопряженном с вакуумным ИК-спектрометром IFS 66 v/s (Bruker) кристалл Ge, в области 600–4000 см⁻¹. Обработку ИК-НПВО спектров проводили с помощью программного обеспечения OPUS (Bruker, Германия).

Эксперимент по определению параметров газопереноса через плоские дисковые мембраны проводили на барометрической установке “Time lag pressure increase plant” (“GKSS Forschungszentrum”, Германия) [22]. Установка включает в себя вакуумный пост “Pfeiffer Vacuum”, датчик давления “MKS Baratron”; для управления экспериментом используется программное обеспечение “LabView”. Измерения проводили для газов N₂, He, O₂, Ar, CH₄, CO₂ и H₂ при комнатной температуре. Анализируемую пленку помещали в герметичную ячейку. Особая конструкция ячейки, а также специальная методика последовательного уплотнения резиновыми кольцами исключают проникновение газов, минуя мембрану. Исследуемый газ из баллона под давлением 1 атм подается в надмембранное пространство. Со стороны приемного объема создается глубокий вакуум, что позволяет пренебречь обратной диффузией пентранта в мембране. Режим регистрации – интегральный.

В интегральном методе газ, прошедший через мембрану, заполняет постоянный замкнутый калиброванный объем от мембраны до анализатора. При этом проницаемость описывается как скорость увеличения давления пермеата в указанном объеме. Коэффициент проницаемости P (Баррер, 1 Баррер = 10⁻¹⁰ см³ (н.у.) см см⁻² с⁻¹ (см рт. ст.)⁻¹), измеренный при перепаде давления исследуемого газа на мембране в 1 атм, рассчитывается по углу наклона прямолинейного участка кривой натекания, $\tan \alpha$ [23]. Погрешность определения коэффициента проницаемости составляет 5%. По каждому газу для каждой концентрации наполнителя было получено по три композитных пленки, из которых были вырезаны плоские диски. Далее для каждого диска было

проведено не менее пяти измерений до сходимости результатов. Были рассчитаны средние значения коэффициентов проницаемости.

Идеальную селективность газоразделения (селективность проницаемости) для сплошных пленок рассчитывали как отношение коэффициентов проницаемости индивидуальных газов по формуле [23]:

$$\alpha_{i/j,ideal} = P_i'/P_j'$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полиамидокислота, прекурсор полиимида, и полиамидоимид представляют собой полимеры, полученные методом поликонденсации и имеющие в своей структуре такие функциональные группы как имидные, карбоксильные, амидные и концевые аминные, способные к межмолекулярному взаимодействию с образованием нековалентных связей как внутри, так и между цепями полимера, а также с функциональными группами АШ. Структурирование (упорядочение упаковки) полимерных цепей является результатом особой укладки жестких фрагментов ПИ в процессе циклизации [24]. Полиамидоимид также представляет собой жесткоцепной полимер [25], структурирующийся благодаря наличию в цепи амидных групп, способных к межмолекулярному взаимодействию [26].

Изучение влияния наполнителя на структуру полимерной цепи методом ИК-НПВО-спектроскопии

Влияние АШ на химическую и конформационную структуру полимерных композиционных образцов было исследовано методом ИК-НПВО-спектроскопии. На рис. 1, 2 приведены фрагменты ИК-НПВО-спектров композиционных мембран на основе ПАИ и ПИ в наиболее информативной спектральной области. Для полос поглощения валентных колебаний С=О в имидном цикле (1780 см⁻¹, 1720 см⁻¹) не регистрируется перераспределение интенсивности и сдвига положения максимумов при увеличении массового содержания наполнителя в пленках ПАИ, табл. 1. Хорошо известна высокая чувствительность относительных интенсивностей валентных колебаний $\nu_{C=O}$ имидного цикла ($A_{\nu_{as}}/A_{\nu_s}$) к изменению его структурных параметров [27]. Неизменность этого отношения с точностью до 0.01 (табл. 1) свидетельствует о том, что имидный цикл ПАИ не меняет своей геометрии при введении АШ в полимер, т.е. взаимодействия функциональных групп АШ с гетероатомами имидной группы полимера не происходит.