

УДК 541.6+539.217

Ю.В. Савельев, Е.Р. Ахранович, В.Я. Веселов, Л.П. Робота, А.А. Усенко

**ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ С (МАКРО)ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

Изучены газотранспортные свойства двух типов полиуретанов (полиуретаносульфосемикарбазидов и полиуретаномочевин) с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи по отношению к N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He и Ar. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что газопроницаемость полиуретаносульфосемикарбазидов и полиуретаномочевин зависит от специфического взаимодействия краун-эфиров (их отрицательно заряженных полостей) с газом-пенетрантом, а также от химического строения полимерной цепи.

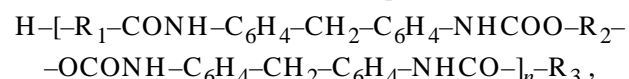
Разделение газовых смесей с использованием полимерных мембран (в том числе материалов на основе полиуретанов) в настоящее время является динамично и быстро развивающейся областью современных химических технологий [1—4]. Одно из перспективных направлений исследований применительно к разделению газовых потоков, содержащих газы с максимально различающимися параметрами, — создание мембранных материалов на основе линейных полимеров. В зависимости от структуры мембраны проницаемость может быть диффузионной или фазовой. Диффузионная проницаемость характерна для мембран, в которых отсутствуют внутренние границы раздела с газовой фазой (иначе говоря, макропоры), однако существует “собственная” структурная микрогетерогенность в виде областей локального уплотнения и разрыхления молекулярной упаковки флукуационной или неравновесной природы. Если же мембрана обладает структурой макроскопических (по сравнению с молекулярными размерами газа-пенетранта) сообщающихся пор, диаметр которых намного превышает средние межмолекулярные расстояния, но меньше длины свободного пробега молекул газа, то последние сорбируются на внутренней поверхности пор и массоперенос через мембрану протекает по механизму молекулярного течения (фазовая проницаемость) [5, 6].

Сегментированные полиуретаны (СПУ) — типичные представители полиблочных сополимеров, принадлежащие к большому семейству термоэластомеров, обладают структурной микрогетерогенностью. Свойства сегментированных полиуретанов зависят как от их химической структуры, так и от степени микрофазового разделения

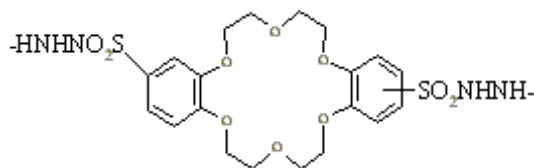
между гибкими и жесткими сегментами полимерной цепи.

Особый интерес представляют полиуретаны, в основной макроцепи которых имеются (макро)гетероциклические фрагменты [7, 8]. Однако их физико-химические характеристики (в том числе газопроницаемость) изучены недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы является установление взаимосвязи между структурой сегментированных полиуретанов с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи и их газотранспортными свойствами.

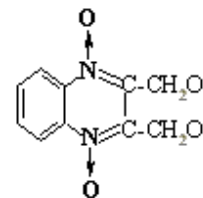
Синтез СПУ с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи описан в работах [9, 10]. Элементарное звено исследуемых полиуретаносульфосемикарбазидов (ПУС) и полиуретаномочевин (ПУМ) может быть представлено так:



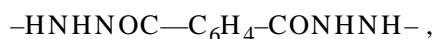
где R<sub>1</sub> — остаток дигидрида дисульфодибензо-18-краун-6 (ДГДСДБ18К6) (ПУС-2, ПУС-3):



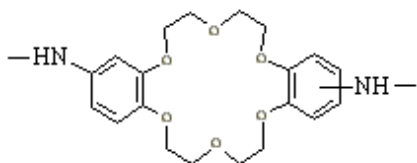
R<sub>1</sub> — остаток 1,4-ди-N-оксида 2,3-бис(оксиметил)-хиноксалина (ДО) (ПУС-4, ПУС-5):



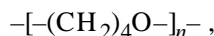
R<sub>1</sub> — остаток дигидразида изофталевой кислоты (ДГИФК) (ПУС-1):



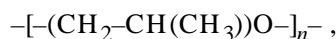
R<sub>1</sub> — остаток диаминодобензо-18-краун-6 (ДАДБ18К6) (ПУМ-6, ПУМ-7, ПУМ-8, ПУМ-9, ПУМ-10):



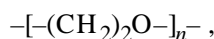
R<sub>2</sub> — остаток полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ, ММ 1050) (ПУС-1 — ПУС-5):



R<sub>2</sub> — остаток полиоксипропиленгликоля (ПОПГ, ММ 430) (ПУМ-6), (ПОПГ, ММ 1050) (ПУМ-7); (ПОПГ, ММ 2100) (ПУМ-8):



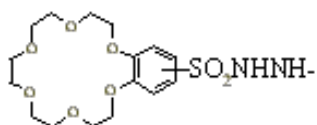
R<sub>2</sub> — остаток полиэтиленоксида (ПЭО, ММ 400) (ПУМ-9):



R<sub>2</sub> — остаток полиэтиленгликоль адипината (ПЭГА, ММ 430) (ПУМ-10):



R<sub>3</sub> — остаток гидразида сульфобензо-18-краун-6 (ГСБ18К6) (ПУС-3):



Плоские непористые мембраны отливали с использованием раствора ПУС в диметилформамиде (ДФМА) концентрации 10 % мас. Пленки сушили до постоянного веса. Полученные сплошные мембраны имели толщину от 200 до 250 мкм (отклонение в толщине не превышало 3 %). Непосредственно перед измерением газотранспортных свойств контролировали отсутствие следов ДМФА и воды методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Проведенный контроль показал отсутствие пиков на кривых ДСК в интервалах температур, характерных для воды и ДМФА. Пленки ПУМ толщиной 0.1—0.3 мм отливали на тефлоновые подложки с последующим удалением ДМФА и сушили до постоянного веса. Состав СПУ с (макро)гетероциклическими фрагментами приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Состав полиуретанов с (макро)гетероциклическими фрагментами в основной цепи \*\*

Образец	Полиэфир	Удлинитель цепи
ПУС-1	ПОТМГ-1050	ДГИФК
ПУС-2	ПОТМГ-1050	ДГДСДБ18К6
ПУС-3 *	ПОТМГ-1050	ДГДСДБ18К6
ПУС-4	ПОТМГ-1050	ДО
ПУС-5	ПОТМГ-1050	ДГИФК : ДО
ПУМ-6	ПОПГ-430	ДАДБ18К6
ПУМ-7	ПОПГ-1050	ДАДБ18К6
ПУМ-8	ПОПГ-2100	ДАДБ18К6
ПУМ-9	ПЭО-400	ДАДБ18К6
ПУМ-10	ПЭГА-430	ДАДБ18К6

\* Блокатор — ГСБ18К6; \*\* диизоцианат — 4,4'-ДФМДИ.

Измерение газотранспортных характеристик было проведено волюмометрическим методом в интегральном режиме. Значения проницаемости  $P$  исследуемых ПУС-мембран были рассчитаны в соответствии с методом, описанным в [11] на основании формулы:

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

$$[P] = [\text{Barrer}] = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / \text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{рт.ст.},$$

где  $V$  — объем измерительной камеры, см<sup>3</sup>;  $l$  — толщина мембраны, см;  $A$  — площадь мембраны, см<sup>2</sup>;  $T_0$  — 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/с. В реальных условиях применения мембранных материалов наряду с проницаемостью  $P$  рассчитывается идеальная селективность  $\alpha_{AB}^P$  мембраны, которая определяет применимость мембраны к разделению реальных смесей газов:  $\alpha_{AB}^P = P_A / P_B$ , где  $P_A$  и  $P_B$  — величины идеальной проницаемости мембраны для газов А и В. Значения коэффициента диффузии  $D$  исследуемых ПУС были рассчитаны на основании соотношения:  $D = l^2 / 6\tau$ , где  $l$  — толщина пленки, а  $\tau$  получено экстраполяцией стационарного участка временной зависимости низкого давления к нулевому давлению. Коэффициент растворимости газов  $S$  был рассчитан из соотношения  $S = P / D$  для каждого полимера. Коэффициенты  $P$

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты проницаемости  $P$  (баррер) и селективность  $\alpha^P$  образцов ПУС при 35 °С и давлении 2 бар (числитель), 10 бар (знаменатель)

Образец	$P(N_2)$	$P(O_2)$	$P(CO_2)$	$P(CH_4)$	$\alpha^P O_2/N_2$	$\alpha^P CO_2/CH_4$
ПУС-1	1.9 / 1.9	3.9 / 5.3	32.1 / 34.4	4.4 / 5.9	2.1 / 2.8	7.3 / 5.84
ПУС-2	3.1 / 1.95	4.0 / 5.5	52.2 / 46.5	4.8 / 6.2	1.3 / 2.8	10.8 / 7.5
ПУС-3	2.6 / 1.8	4.6 / 5.0	30.5 / 48.0	3.6 / 5.5	1.8 / 2.9	8.5 / 8.7
ПУС-4	2.2 / 1.8	4.0 / 5.2	34.2 / 45.2	4.2 / 5.5	1.8 / 3.0	8.1 / 8.69
ПУС-5	2.2 / 1.8	4.2 / 5.5	41.8 / 54.7	4.3 / 5.6	1.9 / 3.1	9.7 / 9.8

и  $D$  для  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $He$  и  $Ar$  через пленки ПУМ были измерены (относительная ошибка 20 %) при комнатной температуре с помощью хроматографической приставки с детектором по теплопроводности [12].

Значение коэффициента проницаемости в системе полимер—газ определяется не только свойствами диффундирующих в полимере молекул газа, но и свойствами полимерной среды. В табл. 2 приведены коэффициенты проницаемости  $P$  и идеальной селективности  $\alpha^P_{AB}$  для  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$  при 35 °С для ПУС. Кинетические диаметры используемых газов  $d$ , Å:  $He$  — 2.6,  $CO_2$  — 3.3,  $O_2$  — 3.46,  $N_2$  — 3.64,  $CH_4$  — 3.80 [13]. Коэффициенты проницаемости для всех исследованных ПУС уменьшаются с увеличением кинетического диаметра диффундирующих газов и только значение  $P(CO_2)$  аномально высокое. Это можно объяснить высокой растворимостью  $CO_2$  в ПУС, что согласуется с литературными данными по специфической растворимости в полимерах в целом [4, 14—16]. Как видно из табл. 2, в случае ПУС подтверждается эмпирическое правило, согласно которому повышение проницаемости достигается за счет уменьшения селективности. Увеличение селективности при давлении 2 бар по паре газов  $O_2/N_2$  в ряду ПУС-3  $\approx$  ПУС-4 < ПУС-5 < ПУС-1 по сравнению с ПУС-2 можно объяснить специфическим взаимодействием (сульфонилсодержащих) краун-эфирных фрагментов и молекул газов, которое однако нивелируется с повышением давления. Согласно [14] для увеличения  $\alpha^P_{AB}$  необходимо возрастание как отношения коэффициентов диффузии газов, так и отношения коэффициентов их растворимости в полимере.

В табл. 3 приведены величины коэффициентов диффузии  $D$ . С увеличением кинетического диаметра газов значения  $D$  уменьшаются. Введение

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты диффузии ( $10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) образцов ПУС при 35 °С и давлении 2 бар (числитель), 10 бар (знаменатель)

Образец	$D(N_2)$	$D(O_2)$	$D(CO_2)$	$D(CH_4)$
ПУС-1	8.4 / 5.0	11.7 / 7.52	4.8 / 5.6	3.9 / 3.5
ПУС-2	7.6 / 7.0	9.0 / 8.3	5.1 / 6.4	4.1 / 4.0
ПУС-3	3.7 / 5.4	10.9 / 7.7	4.9 / 5.8	3.6 / 3.6
ПУС-4	8.12 / 5.22	11.2 / 7.82	4.2 / 5.2	4 / 4.1
ПУС-5	8.12 / 7.8	11.8 / 8.2	4.4 / 5.3	4.2 / 4.3

краун-эфирных фрагментов в полимерную цепь (ПУ-2) приводит к уменьшению коэффициента диффузии. Это можно объяснить тем, что плотность упаковки краун-эфирсодержащих жестких блоков в доменах ПУС-2 в 4 раза выше, чем плотность упаковки жестких блоков в доменах ПУС-1 вследствие участия в межмолекулярных взаимодействиях краун-эфирсодержащих фрагментов жестких блоков, полость которых характеризуется повышенным электростатическим потенциалом [17, 18].

В рамках активационной модели константу диффузии можно выразить как

$$D = D_0 \cdot \exp(-\Delta E_D / RT),$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $\Delta E_D$  — энергия активации диффузии.

Энергия активации диффузии зависит от объема диффундирующих молекул и от свойств среды, в которой происходит диффузия. Часть энергии активации расходуется на преодоление сил взаимодействия диффундирующей молекулы с материалом мембраны, другая часть — на преодоление когезионных сил. Значения энергий ак-

Т а б л и ц а 4

Энергии активации диффузии  $E_D$  (кДж·моль<sup>-1</sup>) при давлении 10 бар

Образец	$E_D$			
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
ПУС-1	40.6	35.4	35.3	39.2
ПУС-3	37.0	36.1	34.1	40.0

тивации для ПУС-1, не содержащего краун-эфирных звеньев, и для ПУС-3 с максимальным содержанием краун-эфирных звеньев представлены в табл. 4. Величина  $E_D$  возрастает с увеличением размера молекулы газа, поскольку для того, чтобы более крупные молекулы могли продиффундировать между цепями молекул полимера, требуется затратить больше энергии на преодоление когезионных сил.

Для большинства газов, разделение которых представляет практический интерес (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>,

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты сорбции (см<sup>3</sup>·см<sup>-3</sup>·МПа<sup>-1</sup>) образцов ПУС при 35 °С и давлении 2 бар (числитель), 10 бар (знаменатель)

Образец	S(N <sub>2</sub> )	S(O <sub>2</sub> )	S(CO <sub>2</sub> )	S(CH <sub>4</sub> )
ПУС-1	0.22 / 0.38	0.33 / 0.71	7.17 / 6.13	1.13 / 1.68
ПУС-2	0.41 / 0.28	0.43 / 0.66	10.22 / 7.3	1.17 / 1.55
ПУС-3	0.69 / 0.33	0.42 / 0.67	6.29 / 8.28	1.01 / 1.51
ПУС-4	0.27 / 0.34	0.36 / 0.67	8.14 / 8.69	1.1 / 1.34
ПУС-5	0.27 / 0.23	0.35 / 0.67	9.54 / 9.30	1.0 / 1.35

Т а б л и ц а 6

Коэффициенты проницаемости  $P$  (10<sup>2</sup> баррер) и диффузии  $D$  (10<sup>8</sup> см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>) образцов ПУМ при комнатной температуре

Образец	N <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		He		Ar	
	$P$	$D$	$P$	$D$	$P$	$D$	$P$	$D$	$P$	$D$
ПУМ-6	0.076	3.4	0.14	3.0	0.3	3.8	0.13	—	0.12	4.0
ПУМ-7	0.029	2.8	0.09	4.4	0.12	4.3	0.18	—	—	—
ПУМ-8	0.11	4.6	0.48	5.0	0.63	5.7	0.87	—	0.35	—
ПУМ-9	0.01	—	0.01	—	0.02	0.14	0.06	—	—	—
ПУМ-10	0.01	0.25	0.04	0.11	0.03	0.31	0.09	—	0.02	0.81

CH<sub>4</sub>), как было показано еще в работе [11], основным фактором проницаемости через непористые мембранные материалы является диффузия. Нужно также отметить, что это не всегда выполняется для CO<sub>2</sub> в силу аномально высокой растворимости последнего в полимерах. Значения коэффициентов растворимости газов в исследованных ПУС представлены в табл. 5. Как видно, коэффициенты растворимости газов в ПУС увеличиваются с возрастанием кинетических диаметров соответствующих газов, поскольку известно, что коэффициенты растворимости зависят от природы газа.

Для образцов СПУ на основе ДАДБ18К6 было исследовано влияние природы и молекулярной массы олигоэфирной составляющей на их газотранспортные свойства. Как видно из табл. 6, для всех исследованных ПУМ коэффициент проницаемости  $P$  уменьшается с увеличением кинетического диаметра молекул газа. Для всех исследованных ПУМ значения  $P$ (CO<sub>2</sub>) также аномально высокие. Это можно объяснить более высокой растворимостью CO<sub>2</sub> в ПУМ. Для всех исследованных ПУМ отмечено увеличение коэффициентов проницаемости  $P$  при увеличении молекулярной массы полиэфирной составляющей: ПУМ-8 (ММ 2100) >> ПУМ-7 (ММ 1050) > ПУМ-6 (ММ 430) ≥ ПУМ-10 (ММ 430) ≥ ПУМ-9 (ММ 400). Как видно из табл. 6, при уменьшении молекулярной массы полиэфирного фрагмента снижается и коэффициент диффузии в ряду:

ПУМ-8 > ПУМ-7 > ПУМ-6 > ПУМ-10 ≈ ПУМ-9.

Образец ПУМ-8 характеризуется более высокими значениями  $P$  и  $D$  по сравнению с остальными образцами ПУМ (табл. 6). Это объясняется тем, что у образца ПУМ-8 более высокое содержание микрофазы, обогащенной гибкими сегментами, и основное количество транспортируемого

общего газового потока проходит через нее.

Феноменологически в рамках сорбционно-диффузионной модели процесс проникновения молекул газа сквозь мембрану вследствие разности давлений происходит в три этапа: сорбция молекул газа на поверхности мембраны со стороны более высокого давления (I), диффузия сорбированных молекул газа через мембрану под воздействием градиента давления (разности концентраций) (II) и десорбция молекул газа с поверхности мембраны на сторону низкого давления (III). Присутствие краун-эфирных фрагментов в цепи СПУ привносит специфическое взаимодействие “газ—краун-эфир” вследствие наличия отрицательно заряженной полости краун-эфира и влияет на процесс газопроницаемости.

Наличие в цепи СПУ (макро)гетероциклических фрагментов влияет на надмолекулярную организацию и микрофазовое разделение [7, 19, 20], и, как следствие, — на диффузию и десорбцию молекул газа.

Таким образом, с одной стороны, подтверждается правило, согласно которому проницаемость для всех исследованных СПУ уменьшается с увеличением кинетического диаметра диффундирующих газов. С другой стороны, проведенные исследования позволяют сделать вывод о зависимости газопроницаемости ПУС и ПУМ от специфического взаимодействия краун-эфиров (их отрицательно заряженных полостей) с газом-пенетрантом, а также от химического строения полимерной цепи.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено газотранспортні властивості поліуретанів (поліуретаносулфосемікарбазидів та поліуретаносечовин) з (макро)гетероциклічними фрагментами у головному ланцюзі по відношенню до N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He та Ar. Показано, що газопроникність досліджених полімерів залежить від специфічної взаємодії негативно зарядженої порожнини макрогетероцикла з газом-пенетрантом, а також від хімічної будови полімерів.

**SUMMARY.** Gas transport properties polyurethanes poly(urethanesulfosemikarbazide)s and poly(urethaneurea)s with (macro)heterocyclic fragments in the main chain regarding to N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He and Ar had been investigated.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

It was shown gas permeability of the polymers determined by specific interaction with negatively charged cavity of (macro)heterocycle with gas-penetrant as well as by chemical structure of the polymers.

1. *Ulbricht M.* // *Polymer.* -2006. -**47**, № 7. -P. 2217—2262.
2. *Membrane Technology and Application* / Ed. By R.W. Baker. 2-nd ed. -J. Wiley and Sons, 2004.
3. *Pandey P., Chauhan R.S.* // *Progress in Polymer Science.* -2001. -**26**, № 6 -P. 853—893.
4. *Patrycio P.S.O., Sales J.A., Silva G.G.* // *J. Membr. Sci.* -2006. -**271**, № 2. -P. 177—185.
5. *Gomes D., Peinemann K.V., Nunes S.P. et al.* // *Ibid.* -2006. -**281**. -P. 747—753.
6. *Privalko V.P.* // *Ukr. Polym. J.* -1994. -**1**, № 2. -P. 146—156.
7. *Saveleyev Yu.V., Akhranovitch E.R., Grekov A.P. et al.* // *Polymer.* -1998. -**38**, № 15. -P. 3425—3429.
8. *Saveleyev Yu.V.* // *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers.* / Ed. by P. Fakirov. -Wiley-VCH GmbH&Co. KgaA, 2005. -P. 355—380.
9. *Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранович Е.Р. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* -1995. -**37**, № 12. -С. 2053—2057.
10. *Пат. № 2022976, Российская Федерация, С 08 G18/32, В 01 J 20/26.* -Опубл. 15.11.1994; Бюл. 1994, № 21.
11. *Kimura S., Hirose T.* *Polymer for Gas Separation.* -New York: VCH, 1992.
12. *Петренко К.Д., Рябов С.В., Хаенко Е.С. и др.* // *Укр. хим. журн.* -1990. -**56**, № 6. -С. 651—655.
13. *Mulder M.* *Basic Principles of Membrane Technology.* -Dordrecht: Kluwer, 1991.
14. *Sales J.A., Patrycio P.S.O., Machado J.C. et al.* // *J. Membr. Sci.* -2008. -**310**, № 1—2. -P. 129—140.
15. *Wolicska-Grabczyk A., Jankowski A.* // *Separation and Purification Technology.* -2007. -**57**, № 3. -P. 413—417.
16. *Tremblay P., Savard M.M., Vermette J. et al.* // *J. Membr. Sci.* -2006. -**282**, № 1—2. -P. 245—256.
17. *Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранович Е.Р. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* -1999. -**41**, № 3. -С. 534—538.
18. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* *Координационные соединения металлов с краун-лигандами.* -М.: Мир, 1991.
19. *Pissis P., Kanapitsas A., Saveleyev Yu.V. et al.* // *Polymer.* -1998. -**38**, № 15. -P. 3431—3435.
20. *Храновський В.О., Савельєв Ю.В., Ахранович О.Р. та ін.* // *Укр. хім. журн.* -2004. -**70**, № 4. -С. 117—121.

Поступила 23.06.2008