

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.64+66.074.35

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН С ДИФфуЗИОННЫМИ СЛОЯМИ ИЗ N-АЛКИЛИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛПИРИДИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ*М.А. Полунина, младший научный сотрудник, В.А. Тверской, профессор,**Н.В. Дорофеева, студент**кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева**МИТХТ им. М.В. Ломоносова**e-mail: tverskoy@mitht.ru*

Изучены проницаемость O_2 и N_2 мембран с диффузионными слоями из кватернизованного поливинилпиридина и его комплексов с додецилсульфатом натрия. Показано влияние химической структуры слоя на селективность разделения этих газов.

O_2 and N_2 permeability of membranes with diffusive layers from quaternary poly(vinyl pyridine) and its complexes with sodium dodecyl sulfate was studied. The influence of a layer's chemical structure on these gases selectivity separation was shown.

Ключевые слова: комплекс полиэлектролит – поверхностно-активное вещество, газоразделительные мембраны, кислород проницаемость, азот проницаемость, поливинилпиридины.

Key words: polyelectrolyte-surfactant complex, gas separated membranes, oxygen permeability, nitrogen permeability, poly(vinylpyridine).

Несмотря на большое количество исследований в области газопереноса в полимерах [1], до настоящего времени практически отсутствуют высокоселективные для кислорода, по сравнению с азотом, мембраны, формируемые из раствора. Достаточно высокой селективностью разделения кислорода с азотом обладают мембраны из полимеров, содержащих в своей структуре комплексы порфиринов с переходными металлами [2]. Однако невысокая химическая устойчивость и сложность синтеза такого типа полимеров ограничивает возможности их применения в качестве мембран лишь в модельных системах. В то же время в ряде работ [3–6] отмечается увеличение проницаемости кислорода и селективности разделения смеси кислорода с азотом мембранами из полимеров, содержащих в своей структуре аминогруппы. Считают, что это связано с избирательным обратимым взаимодействием молекулы кислорода с аминогруппой с образованием комплексов [7].

К числу таких полимеров относятся и поливинилпиридины, пиридиновая группа которых обладает электронодонорными свойствами и может образовывать комплекс с кислородом, обладающим электроноакцепторными свойствами. Сами по себе поливинилпиридины являются стеклообразными полимерами с температурой стеклования выше 100 С, образующими хрупкие пленки. Вследствие низких физико-механических свойств из поливинилпиридинов не могут быть изготовлены гомогенные либо анизотропные

мембраны, однако это не препятствует их применению в качестве диффузионных слоев многослойных мембран [8]. В настоящей работе исследуются газоразделительные свойства двухслойных мембран, состоящих из анизотропной мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), на которой формируется диффузионный слой из N-алкилированных производных поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) и комплексов этих полимеров с анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовался ПМВП со средневязкостной молекулярной массой $7.9 \cdot 10^4$, полученный радикальной полимеризацией 2-метил-5-винилпиридина в метаноле с инициатором азоизобутиронитрилом. Додецилсульфат натрия (ДСН), марки «хч», использовался без дополнительной очистки. Алкилирующие агенты – этилбромид, *n*-бутилбромид и *n*-октилбромид, все марки «хч», очищались перегонкой при атмосферном давлении или вакуумной перегонкой. Алкилирование ПМВП алкилбромидами проводили в диметилформамиде при 80 °С. Степень кватернизации регулировали временем проведения процесса. Полученные продукты осаждали из раствора диэтиловым эфиром, затем переосаждали из раствора в изопропанол также диэтиловым эфиром и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы при температуре 40-50 °С. Степень кватернизации ПМВП, ф, рассчитывали из данных анализов полимеров на

содержание брома. Синтез комплексов кватернизованных ПМВП с ДСН проводили по однотипной методике, добавляя по каплям при интенсивном перемешивании к водному раствору ДСН водный раствор полимера. ДСН брали в реакцию с 5% избытком по отношению к количеству кватернизованных групп ПМВП. Во время смешивания компонентов выделялся белый твердый осадок, который промывали водой и после высушивания на воздухе пересаждали водой из раствора в изопропанол. Окончательно полученный комплекс сушили под вакуумом при температуре 40-50 С до постоянной массы. Диффузионные слои формировали из растворов кватернизованных ПМВП и их комплексов с ДСН в изопропанол на анизотропной мембране ПВТМС марки ПА-160-С-3.1 известной площади, далее мембраны сушили на воздухе при комнатной температуре. Толщины сформированных слоев регулировали концентрацией раствора полимера. Опытным путем было установлено, что наиболее оптимальная толщина формируемого диффузионного слоя составляет ~0.35 мкм. При малой (0.1 мкм) и большой (0.5 мкм) толщине возможно образование дефектов вследствие нарушения сплошности сформированного слоя. Измерения газопроницаемости мембран проводили на сухих индивидуальных газах волюмометрическим методом с регистрацией пенным расходомером потока газа, прошедшего через мембрану рабочей площадью 10 см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, кватернизованные ПМВП, содержащие длинноцепные N-алкильные заместители, и их комплексы с анионными ПАВ из-за своей амфифильной природы [9] имеют высокую адгезию к подложкам различной природы, в частности, к гидрофобной поверхности анизотропной мембраны из ПВТМС. Благодаря этому, из них могут быть сформированы диффузионные слои газоразделительных мембран с регулируемой проницаемостью и селективностью. Действительно, ПМВП, кватернизованный этилбромидом, образует лишь хрупкие пленки. Замена N-этильного на N-октильный радикал приводит к уменьшению хрупкости полимера и возможности формирования пленок с весьма удовлетворительным комплексом физико-механических свойств, имеющих высокую адгезию к гидрофобной поверхности. Тот же результат достигается и при формировании диффузионных слоев из комплексов кватернизованных ПМВП с ДСН. Как видно из табл. 1, селективность O₂/N₂ анизотропной мембраны из ПВТМС (образец 1) увеличивается во всех случаях при формировании на ее поверхности диффузионного слоя. Из сравнения свойств мембран (образцы 2 и 3, 4 и 5, 6 и 7) видно, что слои, сформированные из ПМВП с низкой степенью кватернизации, обеспечивают более высокую селективность разделения смесей O₂-N₂, чем слои из ПМВП с высокой степенью кватернизации.

Таблица 1. Газоразделительные свойства мембран со слоями, сформированными из N-алкилированных производных ПМВП и их комплексов с ДСН.

| Образец № | Сформированный слой | | | | Производительность, л/м ² ·час·ата | | Селективность O ₂ /N ₂ |
|-----------|----------------------------------|----------|----------|--------------|---|----------------|--|
| | N-алкил | φ, моль% | Комплекс | Толщина, мкм | O ₂ | N ₂ | |
| 1 | - | - | - | - | 800 | 350 | 2.3 |
| 2 | n-октил | 8 | - | 0.24 | 7.2 | 0.8 | 9.0 |
| 3 | n-октил | 99 | - | 0.31 | 13.8 | 2.0 | 6.9 |
| 4 | этил | 22 | + | 0.33 | 12.0 | 1.5 | 8.0 |
| 5 | этил | 98 | + | 0.35 | 20.6 | 4.7 | 4.4 |
| 6 | n-октил | 14 | + | 0.34 | 9.5 | 1.6 | 5.9 |
| 7 | n-октил | 99 | + | 0.35 | 109.1 | 45.5 | 2.4 |
| 8 | полиэтилен низкой плотности [10] | - | - | - | - | - | 2.48 |

Такое снижение селективности O₂/N₂ с увеличением степени кватернизации, безусловно, связано с уменьшением концентрации свободных пиридиновых групп, избирательно взаимодействующих с кисло-

родом, как обсуждалось выше. Кроме того, при увеличении степени кватернизации, и тем более, при комплексообразовании с ДСН увеличивается относительное содержание в слое гидрофобных алкиленовых цепей,

которые в присутствии полярных пиридиновых групп и ионных (пиридиниевые группы и анионы противоиона) групп склонны к агрегации за счет гидрофобного взаимодействия. При высокой степени кватернизации такие ассоциированные длинноцепные алкильные группы могут образовывать сплошные пути трансмембранного переноса с относительно высокой проницаемостью как кислорода, так и азота и низкой селективностью O_2/N_2 , как это наблюдается у полиэтилена (образец 8). Следует отметить, что такие двухслойные мембраны не изменяют своих характеристик при длительной эксплуатации.

Из вышеизложенного следует, что N-алкилированные производные ПМВП с высо-

ким содержанием свободных пиридиновых групп имеют высокую селективность разделения кислорода с азотом. Увеличение степени кватернизации приводит к уменьшению селективности разделения кислорода с азотом не только из-за уменьшения концентрации свободных пиридиновых групп, но и из-за увеличения относительной доли в полимере алкиленовых групп. Таким образом, оптимальной структурой селективного диффузионного слоя для разделения смесей кислорода с азотом являются ПМВП с низкой степенью кватернизации длинноцепным алкилгалогенидом или комплексы ПМВП с низкой степенью кватернизации короткоцепным алкилгалогенидом с анионным ПАВ, в частности, ДСН.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ямпольский, Ю. П. Химическая структура, свободный объем и предсказание мембранных свойств полимеров / Ю. П. Ямпольский, В. П. Шантарович // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43, № 12. – С. 2329-2349.
2. Nishide, H. Polymer complex membranes for gas separation / H. Nishide, E. Tsuchida // в кн. «Polymers for gas separation», под ред. Toshima N. – New York : VCH Publishers inc., 1992. – P. 183-219.
3. Zhang, W. -Z. Permeability to O_2 and N_2 of poly (vinyl alcohol) membranes swollen with aqueous solutions of nonvolatile substances / W. -Z. Zhang, M. Satoh, I. Komiyama // J. Membr. Sci. – 1987. – Vol. 31, № 2/3. – P. 147-156.
4. Zhang, W. -Z. Effects of nonvolatile additives on permeabilities of O_2 and N_2 through water-swollen poly (vinyl alcohol) membranes / W. -Z. Zhang, A. Nodera, M. Satoh, I. Komiyama // J. Membr. Sci. – 1988. – Vol. 35, № 3. – P. 311-324.
5. Taniguchi, Y. PVA Derivative Membrane Selective to Oxygen from Nitrogen Gases / Y. Taniguchi, S. Horigome // Polym. J. – 1975. – Vol. 7, № 4. – P. 519-520.
6. Lai, J. Y. Preparation of vinylpyridine irradiation-grafted poly(4-methyl-pentene-1) membrane for oxygen enrichment / J. Y. Lai, S. L. Wei // J. Appl. Polym. Sci. – 1986. – Vol. 32, № 7. – P. 5763-5775.
7. Бучаченко, А. Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами / А.Л. Бучаченко. - М. : Наука, 1984. – 157 с.
8. Пат. 2146169 РФ, МКИ⁷ В 01 Д 67/00. Способ изготовления композиционной полимерной мембраны для выделения диоксида углерода из газовых смесей / М. Г. Дьякова, Н. В. Шевлякова, В. А. Тверской. – № 98110234/12 ; заявлено 26.05.98 ; опубл. 10.03.2000, Бюл. № 7. – 6 с.
9. Полунина, М.А. Конформационные переходы в растворах амфифильных частично N-алкилированных поли-2-метил-5-винилпиридинов и их комплексов с алкилсульфонатом натрия / М. А. Полунина, С. В. Рылеев, Н. В. Шевлякова, В. А. Тверской // «Полимеры-2004»: Тезисы устных и стендовых докладов III Всероссийской Каргинской Конф., Москва, 27 янв.-1 февр. 2004. – М. : МГУ, 2004. – Т. 1. – С. 346.
10. Энциклопедия полимеров / Ред. коллегия: В. А. Каргин (глав. ред.) [и др.] Т. 1: М. : Советская энциклопедия, 1972. – 1224 с.