

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИИЗОБОРНИЛАКРИЛАТ–ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Ю.О. Кирилина, аспирант, *В. Ван Камп, старший научный сотрудник, И.В. Бакеева, доцент, *Ф.Е. Дюпре, профессор, В.А. Тверской, профессор, В.П. Зубов, профессор

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Department of Organic Chemistry, Polymer Chemistry Research Group, Ghent University
e-mail: kirilinaulia@yandex.ru

Амфифильные блок-сополимеры полиизоборнилакрилата–полиакриловой кислоты, синтезированные методом квазиживой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) использовались для получения мембран. Измерение газопроницаемости проводили на индивидуальных газах: диоксиде углерода, кислороде, азоте.

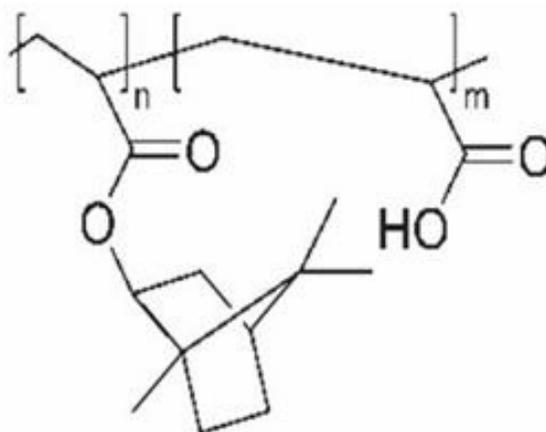
Ключевые слова: метод ATRP, амфифильные сополимеры, полиизоборнилакрилат, полиакриловая кислота, блок-сополимеры, газопроницаемость.

Введение

Амфифильные блок-сополимеры в последние годы вызывают неослабевающий интерес исследователей, благодаря, в частности, их способности стабилизировать коллоидные дисперсии, образовывать упорядоченные ассоциаты и адсорбированные слои с разделенными доменами полярного и неполярного компонентов. Особый интерес в этом плане представляют амфифильные блок-сополимеры с закономерно варьируемыми длинами блоков при узком распределении их по длинам, так как при этом можно ожидать возникновения различных упорядоченных морфологий из взаимопроникающих полярной и неполярной фаз. Подобная «мозаичная» структура позволяет надеяться на проявление

селективной газопроницаемости этих полимеров, зависящей от состава и строения их макромолекул. Такие объекты стали доступны в результате развития методов контролируемой полимеризации, в частности, квазиживой радикальной полимеризации. Недавно методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) были синтезированы амфифильные блок-сополимеры варьируемого состава и строения, гидрофобными фрагментами которых были блоки полиизоборнилакрилата (ПИБА), а гидрофильными – блоки полиакриловой кислоты (ПАК) [1].

В данной работе исследовали газопроницаемость блок-сополимеров ПИБА-ПАК (рис. 1), отличающихся соотношением гидрофильного и гидрофобного блоков:



где $n_1 = 52$, $m_1 = 26$ и $n_2 = 17$, $m_2 = 97$

Рис. 1. Структура блок-сополимеров ПИБА-ПАК.

Экспериментальная часть

Амфифильные блок-сополимеры были синтезированы согласно методике, использованной в работах [1, 2].

Измерения газопроницаемости мембран проводили на индивидуальных газах (диоксид углерода, кислород, азот) увлажненных до относительной влажности 92-95% при температуре 25 °С на установке с регистрацией пенным расходомером газового потока, прошедшего через мембрану.

Для обеспечения механических свойств мембраны пленки, полученные из блок-сополимеров в качестве диффузионных слоев, формировали на анизотропной мембране из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), выполняющей роль подложки. Блок-сополимеры растворяли в изопропиловом спирте, а затем при комнатной температуре методом полива формировали пленки с последующим удалением следов растворителя вакуумированием. Толщину сформированного диффузионного

слоя регулировали концентрацией раствора блок-сополимера и его объемом.

Результаты и их обсуждение

Известно [3–5], что присутствие влаги практически не влияет на газопроницаемость гидрофобных полимеров, тогда как для гидрофильных полимеров характерно значительное увеличение газопроницаемости в присутствии влаги [6, 7]. Так, проницаемость кислорода, азота и диоксида углерода в целлофане увеличивается в 5.4, 5.7 и 54.3 раза, соответственно, при испытаниях на влажных газах по сравнению с сухими. Поэтому для диоксида углерода высокопроницаемой и, вследствие этого, высокоселективной является насыщенная сорбированной влагой фаза ПАК, а для кислорода фаза ПИБА за счет избирательного обратимого взаимодействия кислорода с полярными группами полиметакрилата [9]. В табл. 1 приведены результаты исследований газопроницаемости этих двухслойных мембран.

Таблица 1. Газопроницаемость двухслойных мембран. Расчетная толщина сформированного слоя 0.5 мкм.

№	Сформированный слой	Производительность, л/м ² ·ч ата			Селективность		
		CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /O ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
1	-	1311	471	142	2.8	3.3	9.2
2	ПИБА ₅₂ -ПАК ₂₆	51	32	7	1.6	4.6	7.4
3	ПИБА ₁₇ -ПАК ₉₇	303	136	26	2.2	5.2	11.8

Видно, что независимо от состава блок-сополимера слой последнего на мембране ПВТМС приводит к значительному снижению проницаемости всех газов. Модель массопереноса в многослойной мембране позволяет рассчитать газопроницаемость слоя из блок-сополимера в предположении об отсутствии сопротивления на межфазной границе сополимер–ПВТМС. В общем случае производительность многослойной мембраны подчиняется уравнению [3, 8, 9]:

$$\frac{1}{Q} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{Q_i} \quad (1)$$

где Q_i – производительность i -го слоя.

В рассматриваемом случае это уравнение преобразуется в:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{спл}}} + \frac{1}{Q_{\text{пвтмс}}} \quad (2)$$

где $Q_{\text{спл}}$ и $Q_{\text{пвтмс}}$ – производительности слоя

блок-сополимера и слоя ПВТМС, соответственно. Так как $Q = P/l$, где P – коэффициент проницаемости, l – толщина слоя, то уравнение (2) можно преобразовать в:

$$\frac{1}{Q} = \frac{l}{P_{\text{спл}}} + \frac{1}{Q_{\text{пвтмс}}} \quad (3)$$

где l – толщина слоя из блок-сополимера, $P_{\text{спл}}$ – коэффициент проницаемости этого слоя.

Откуда:

$$P_{\text{спл}} = \frac{l}{\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_{\text{пвтмс}}}} \quad (4)$$

Рассчитанные по этому уравнению величины коэффициентов проницаемости диоксида углерода, кислорода и азота для обоих блок-сополимеров представлены в табл. 2. Из данных этой таблицы видно, что селективности слоев, сформированных из блок-сополимеров, зависят от соотношения блоков в этих сополимерах.

Таблица 2. Коэффициент проницаемости и селективности блок-сополимеров.

Блок-сополимер	Коэффициент проницаемости · 10 ⁸ , см ³ ·см/см ² ·с·ата			Селективность		
	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /O ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
ПИБА ₅₂ -ПАК ₂₆	7.4	4.8	1.0	1.5	4.8	7.4
ПИБА ₁₇ -ПАК ₉₇	55.1	26.8	4.4	2.1	6.0	12.4

Увеличение относительной доли ПИБА в блок-сополимере приводит к снижению селективности разделения кислорода с азотом. Вероятной причиной этого является большой свободный объем в ПИБА, что приводит к росту коэффициентов проницаемости всех газов. Из данных таблиц 1 и 2 видно, что блок-сополимеры имеют высокую (выше, чем у

ПВТМС) селективность при разделении кислорода и азота. Селективность же выделения диоксида углерода (CO₂/O₂ и CO₂/N₂) значительно выше у блок-сополимера с большим содержанием ПАК. Таким образом, изменение соотношения длин блоков в сополимерах позволяет направленно регулировать их газопроницаемость и селективность газоразделения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кирилина, Ю.О. Синтез новых амфифильных блок-сополимеров методом ATRP / Ю.О. Кирилина, В. Ван Камп, И.В. Бакеева, Ф.Е. Дюпре, В.П. Зубов // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, №4. – С.32–38.
2. Dervaux, B. Synthesis of poly(isobornyl acrylate) containing copolymers by atom transfer radical polymerization / B. Dervaux, W. Van Camp, L. Van Renterghem, F. E. Du Prez // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.. – 2008. – Vol. 46. – P. 1649–1661.
3. Рейтлингер, С. А. Проницаемость полимерных материалов / С. А Рейтлингер. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
4. Хванг, С.-Т. Мембранные процессы разделения / С.-Т. Хванг, К. Каммермейр, пер. с англ. – М. : Химия, 1981. – 464 с.
5. Николаев, Н. И. Диффузия в мембранах / Н. И. Николаев. – М. : Химия, 1980. – 232 с.
6. Notley, N. T. Permeability to oxygen of cellophane laminates / N. T. Notley // J. Appl. Chem. – 1963. – Vol. 13, № 1. – P. 107–111.
7. Современное состояние разработок высокоселективных мембран для выделения диоксида углерода и применения в них полиэлектролитных комплексов / В. А. Тверской, Ю. А. Федотов, П.А. Вдовин, В. П. Дубяга // Сер. Критические технологии. Мембраны. – 2007. – № 4. – С. 17–40.
8. Ежов, В. К. Влияние межфазной границы на газопроницаемость многослойных полимерных материалов / В. К. Ежов // Высокомолек. соед. Б. – 1987. – Т. 29, № 2. – С. 118–121.
9. Тверской, В. А. Строение структурнонеоднородных сульфокатионовых мембран и их газопроницаемость / В. А. Тверской // Высокомолек. соед. А. – 1987. – Т. 30, № 12. – С. 2584–2589.