

УДК 541.6:66.071.6

## СОРБЦИОННЫЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ИЗОМЕРОВ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА

© 2022 г. А. Ю. Алентьев<sup>а, \*</sup>, В. Е. Рыжих<sup>а</sup>, Р. Ю. Никифоров<sup>а</sup>, Д. А. Безгин<sup>а</sup>,  
С. В. Чирков<sup>а</sup>, Н. А. Белов<sup>а</sup>, А. М. Орлова<sup>б</sup>, А. А. Кузнецов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт  
Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,  
Ленинский проспект, д. 29, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Институт Синтетических Полимерных Материалов  
им. Н.С. Ениколопова Российской Академии Наук, Профсоюзная улица, д. 70, Москва, 117393 Россия

\*e-mail: Alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

В работе изучен транспорт кислорода, азота и углеводородов  $C_1-C_4$  в полиимидах на основе 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида (6FDA) и диангидрида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (BPDA) и диэтилтолуилендиамины (DETDA). Рассмотрены зависимости коэффициента диффузии от эффективного диаметра диффузанта и коэффициентов растворимости от потенциала парного взаимодействия Леннарда–Джонса. Показано, что коэффициенты диффузии бутана отклоняются от линейной зависимости логарифма коэффициента диффузии от квадрата эффективного диаметра диффузанта, что может свидетельствовать о пластификации полимеров бутаном при давлении 1 атм. Проведены исследования проницаемости смесей газов  $O_2-N_2$  (29 : 71 об./об.) и  $CO_2-CH_4$  (62 : 38 об./об.). Значимых отличий параметров газоразделения в сравнении с индивидуальными газами не наблюдается, однако, для смеси  $CO_2-CH_4$  было обнаружено небольшое увеличение фактора разделения в сравнении с идеальной селективностью. Также в статье представлены данные измерения изотерм сорбции и коэффициентов растворимости  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CH_4$ . Коэффициенты растворимости газов оказались близки значениям, полученным косвенно, как  $P/D$ .

**Ключевые слова:** полиимида, проницаемость, селективность, диффузия, сорбция

**DOI:** 10.31857/S2218117222050029

### ВВЕДЕНИЕ

Среди полимерных материалов для мембранного газоразделения особое место занимают полиимида (ПИ) благодаря их термостойкости, химической стабильности, механической прочности и высокой селективности газоразделения [1–3]. Несмотря на то, что большинство ПИ не обладают высокой газопроницаемостью, ряд ПИ являются материалами промышленных полуволоконных газоразделительных мембран таких фирм, как Ube Industries [4], Evonik [5], Air Liquide [6], применяемых для разделения биогаза, воздуха, выделения водорода из потоков нефтехимических производств, а также гелия и  $CO_2$  из природного газа. На диаграммах Робсона [7, 8] положение верхних границ в области низких проницаемостей и высоких селективностей определяются, в основном, именно ПИ. В последние десятилетия наиболее популярными элементами дизайна

ПИ для увеличения их газопроницаемости являются жесткие изломы цепи в диамином или диангидридном фрагментах [9–11], или введение объемистых заместителей в диаминовые фрагменты [10, 12, 13], что приводит к уменьшению энергии межцепных взаимодействий, увеличению заторможенности вращения и жесткости цепи, и, как следствие, к увеличению свободного объема и газопроницаемости полимеров [13, 14]. Использование при синтезе ПИ смеси изомеров диэтилтолуилендиамины (табл. 1) с объемистыми боковыми группами также приводит к достаточно высокой для ПИ газопроницаемости, что было впервые продемонстрировано в работе [15] и подтверждено в работах [16, 17]. ПИ с жесткими диангидридными фрагментами 6FDA и BPDA на диаграммах Робсона [7, 8] занимают положение вблизи верхней границы 1991 г [7, 15].

**Таблица 1.** Структура элементарного звена и температура стеклования исследованных полиимидов (ПИ) на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина (2,4-диамино-3,5-диэтилтолуол (80%) и 2,6-диамино-3,5-диэтилтолуол (20%))

ПИ	Диангидридный фрагмент	Структура элементарного звена	$T_g$ , °C [15]
ПИ-1	6FDA	<p><math>R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3</math> или <math>R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5</math></p>	365
ПИ-2	BPDA	<p><math>R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3</math> или <math>R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5</math></p>	>450

Данные по газотранспортным характеристикам пленок ПИ-1 и ПИ-2 для  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CH_4$ , полученные в работе [15] при 22°C и в работах [16, 17] при 35°C, представлены в табл. 2.

Несмотря на то, что газотранспортные характеристики ПИ-1 и ПИ-2, полученные в работе [15] при 22°C, в целом, выше, чем в работах [16, 17] при 35°C, анализ табл. 2 позволяет выявить некоторые закономерности. Так, величины коэффициентов проницаемости и диффузии для ПИ-1 существенно выше, чем для ПИ-2, а коэффициенты растворимости  $O_2$  и  $N_2$ , для обоих ПИ в пределах ошибки (15%) практически совпадают, в то время как для  $CO_2$  и  $CH_4$ , коэффициенты растворимости для более жесткоцепного и менее проницаемого ПИ-2 больше, чем для ПИ-1. Этот факт может свидетельствовать о близости размеров элементов свободного объема в этих полимерах и несколько отличающемся распределении их по размерам. Тем не менее, величины  $S$  получены

в работах [15] и [16, 17] косвенным методом из экспериментальных коэффициентов проницаемости и диффузии, поэтому необходимо исследование сорбции газов в этих ПИ прямыми методами.

С другой стороны, высокопроницаемые ПИ с объемистыми заместителями в диаминном фрагменте [3, 18–20] рассматривают как перспективные материалы для разделения олефинов и парафинов. В то же время, транспортные параметры углеводородов для ПИ на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина до сих пор не были исследованы. Следовательно, информация о газотранспортных параметрах углеводородов  $C_2$ – $C_4$  для данных ПИ и сравнение их с близкими по структуре высокопроницаемыми ПИ [3, 18–20] была бы крайне полезна для оценки их использования в аналогичных процессах.

В предыдущих работах по ПИ на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина [15–17] были исследованы только транспортные параметры по индивидуальным газам, поэтому развитие работ по перспективным мембранным материалам ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 1) предполагает и работу со смесью газов.

Таким образом, задачей настоящей работы было исследование сорбционных и транспортных параметров ПИ-1 и ПИ-2 для  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , транспортных параметров для смесей газов  $O_2/N_2$  и  $CO_2/CH_4$ , а также оценка транспортных параметров по углеводородам  $C_2$ – $C_4$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПИ-1 и ПИ-2 синтезированы в расплаве бензойной кислоты по методике, аналогичной пред-

**Таблица 2.** Коэффициенты проницаемости ( $P$ , Barrer), диффузии ( $D \times 10^8$ ,  $cm^2/c$ ) и растворимости ( $S \times 10^3$ ,  $cm^3(н. у.)/(cm^3 \cdot cm \text{ рт. ст.})$ ) пленок ПИ

Полимер		ПИ-1			ПИ-2		
газ	ссылка	$P$	$D$	$S$	$P$	$D$	$S$
$O_2$	[15]	82	36	23	28	14	20
	[16, 17]	66	46	14	22	14	16
$N_2$	[15]	24	13	18	7.1	4.4	16
	[16, 17]	20	18	11	5.7	4.6	12
$CH_4$	[15]	22	3.5	63	10.7	1.4	76
	[16, 17]	22	5.6	39	8.3	1.5	55

ставленной в работе [15]. Пленки ПИ толщиной 25–30 мкм формировали из 5%-ного раствора в хлороформе ХЧ на целлофановой подложке и высушивали при комнатной температуре в течение 2–3 сут с последующим доведением в вакууме до постоянной массы. По данным ТГА в пленках, полученных таким образом, остаточный растворитель отсутствует. По данным РСА все образцы исследованных пленок ПИ были аморфны.

Коэффициенты проницаемости и диффузии индивидуальных газов  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , и  $C_4H_{10}$  для полученных свободных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной лабораторной установке с датчиками давления MKS Varatron и с воздушным термостатом [21] при  $35^\circ C$ , для управления экспериментом использовалось программное обеспечение на основе “LabView”. Эксперименты проводили при давлении над мембраной в интервале 0.7–0.9 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне  $\sim 1.3 \times 10^{-7}$  атм., поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленку ПИ в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости  $P$  (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса) и коэффициенты диффузии  $D$  (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания  $\theta$  (с):  $D = l^2/6\theta$ , где  $l$  – толщина пленки). Значения коэффициентов диффузии  $O_2$  и  $N_2$  для ПИ-1 не определялись из-за малых времен запаздывания (менее 1 с). Коэффициенты растворимости  $S$  рассчитывали из экспериментальных значений  $P$  и  $D$  по формуле  $S = P/D$ . Из полученных данных были найдены идеальные селективности разделения ( $\alpha = P_i/P_j$ ) и селективности диффузии ( $\alpha^D = D_i/D_j$ ) и растворимости ( $\alpha^S = S_i/S_j$ ) для разных пар газов  $i$  и  $j$ . Экспериментальная ошибка измерения  $P$  составляла 5%,  $D$  – 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения  $S$  составляла 15%,  $\alpha$  – 10%,  $\alpha^D$  – 20%,  $\alpha^S$  – 30%.

Измерение проницаемости смесей газов  $O_2/N_2$  состава  $\sim 29/71$  (близкой по составу к воздуху) и  $CO_2/CH_4$  состава  $\sim 62/38$  (приближенной по составу к биогазу [22] с повышенным содержанием углекислого газа) проводили дифференциальным методом на газохроматографической установке при температуре 20–22°C и давлении 1.15 атм. Стационарный поток смеси газов при атмосферном давлении омывал входную поверхность пленки, тогда как проникающий через нее поток газа увлекался газом-носителем, в качестве которого служил гелий. Парциальное давление пенетранта в потоке после мембраны было пренебрежимо мало по сравнению с давлением до мембраны. Коэффициенты проницаемости рассчитывали по концен-

трации пенетранта в потоке газа-носителя и скорости этого потока. Концентрацию пенетранта определяли согласно площади характерного пика на хроматограмме и предварительно полученной калибровочной прямой для каждого из газов.

Сорбционные измерения проводили объемным методом с хроматографическим детектированием на оригинальной установке [23]. В качестве сорбционной ячейки (петли) использовали металлическую трубку с внутренним диаметром 2 мм, длина – 90 мм, в которую помещали полимерную пленку известной массы, нарезанную на полоски. Подготовку сорбционного объема осуществляли вакуумированием петли. Затем сорбционный объем с полимерной пленкой насыщали газом при определенном давлении. Момент насыщения образца определяли следующим образом: в петлю с образцом подается газ при определенном давлении и выдерживается 5 мин, далее количество газа детектируется в хроматографе, эксперимент повторяется, увеличив время выдержки на 5 мин, до тех пор, пока сигнал детектора хроматографа не будет изменяться с увеличением времени выдержки. После полного насыщения образца детектировали количество газа в ячейке с помощью детектора по теплопроводности хроматографа КристалЛюкс-4000. Количество газа, сорбированного в полимерной пленке, определяли на основе расчетов, описанных в работе [23]. На основе полученных данных строили изотермы сорбции и рассчитывали коэффициент растворимости по углу наклона начального участка изотермы (0.1–2 атм.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Газотранспортные свойства ПИ*

В табл. 3 приведены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для пленок исследованных ПИ.

По данным табл. коэффициенты проницаемости  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CH_4$  для обоих ПИ, полученные в настоящей работе и в работах [16, 17] для тех же ПИ и газов (табл. 2), оказываются практически идентичны. Также в пределах ошибки совпадают данные  $D$  и  $S$ , полученные в данной работе (табл. 3) и опубликованные в работах [16, 17] (табл. 2) для тех же ПИ и газов. Следовательно, для исследованных в данной работе образцов ПИ и исследованных в работах [16, 17] есть возможность проверить корреляции  $D$  с квадратом эффективного кинетического диаметра и  $S$  с потенциалом Леннарда-Джонса, которые должны быть линейны в поллогарифмических координатах [24]. Эти корреляции представлены на рис. 1.

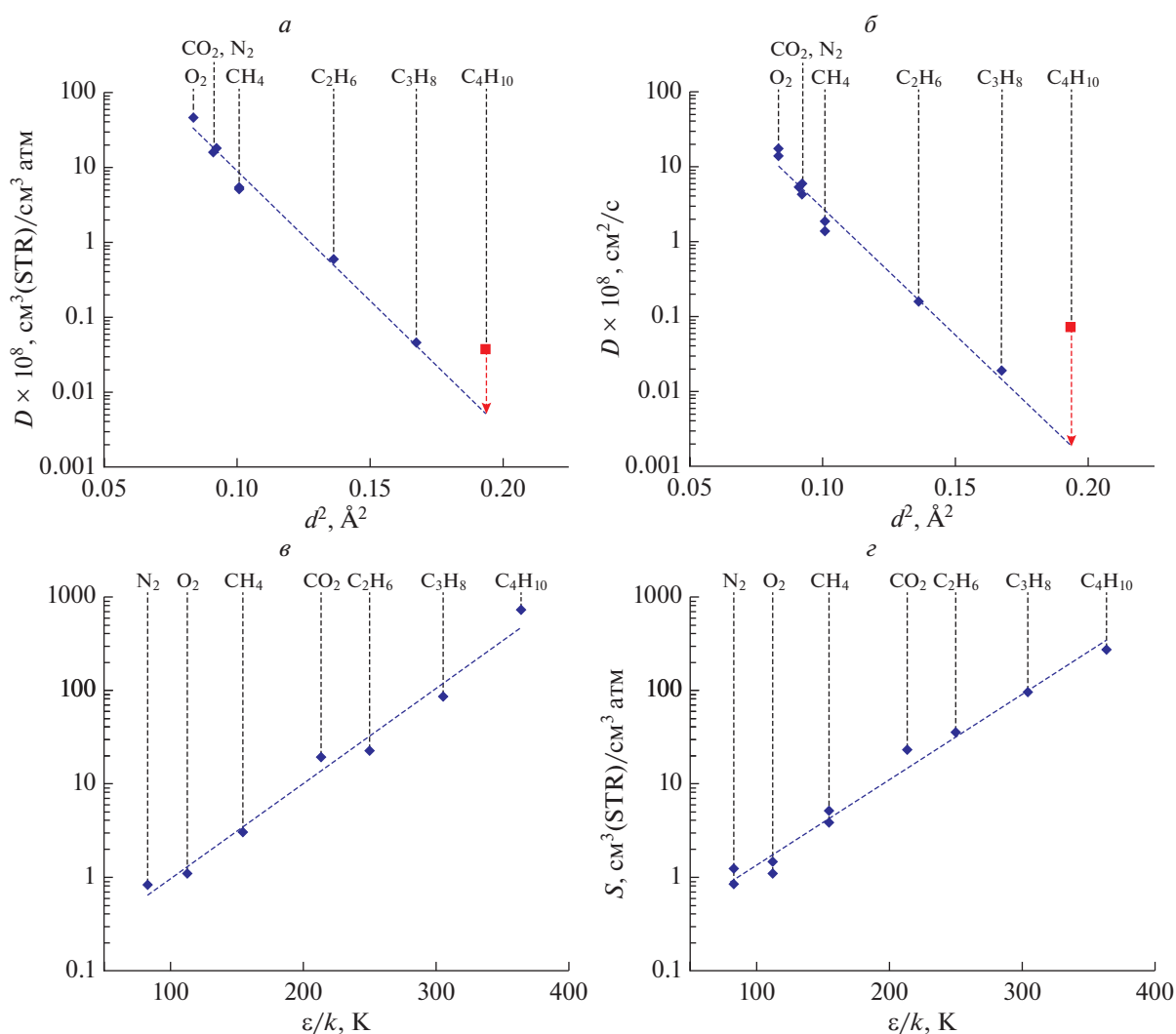
Как видно из рис. 1, для обоих ПИ линейные корреляции  $D$  с квадратом эффективного кинетического диаметра (рис. 1а и 1б) выполняются

**Таблица 3.** Коэффициенты проницаемости ( $P$ , Баррер), диффузии ( $D \times 10^8$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ) и растворимости ( $S$ ,  $\text{см}^3(\text{STR})/\text{см}^3/\text{атм.}$ ) пленок ПИ

Полимер	ПИ-1			ПИ-2		
	газ	$P$	$D$	$S$	$P$	$D$
$\text{O}_2$	$67.3 \pm 3.4$	—	—	$26.9 \pm 1.3$	$14 \pm 1$	$1.5 \pm 0.2$
$\text{N}_2$	$19.9 \pm 1.0$	—	—	$7.0 \pm 0.4$	$4.3 \pm 0.4$	$1.2 \pm 0.2$
$\text{CH}_4$	$20.8 \pm 1.0$	$5.1 \pm 0.5$	$3.1 \pm 0.5$	$9.5 \pm 0.5$	$1.4 \pm 0.1$	$5.2 \pm 0.8$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$17.6 \pm 0.9$	$0.59 \pm 0.06$	$23 \pm 3$	$7.6 \pm 0.4$	$0.16 \pm 0.02$	$36 \pm 5$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$5.2 \pm 0.3$	$0.046 \pm 0.005$	$86 \pm 13$	$2.4 \pm 0.1$	$0.019 \pm 0.002$	$96 \pm 14$
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$35.4 \pm 1.8$	$0.037 \pm 0.004$	$730 \pm 110$	$25.9 \pm 1.3$	$0.072 \pm 0.007$	$270 \pm 40$

для всех газов (ромбы) за исключением бутана (квадраты), а линейные корреляции  $S$  с потенциалом Леннарда–Джонса (рис. 1*в* и 1*г*) выполня-

ются для всех газов. Следовательно, коэффициент диффузии бутана для обоих ПИ завышен, что возможно в случае пластификации ПИ бутаном, и



**Рис. 1.** Корреляции  $D$  с квадратом эффективного кинетического диаметра [24] для ПИ-1 (*а*) и ПИ-2 (*б*), а также  $S$  с потенциалом Леннарда–Джонса [24] для ПИ-1 (*в*) и ПИ-2 (*г*) в полулогарифмических координатах.

**Таблица 4.** Селективность газоразделения ( $\alpha = P_i/P_j$ ), селективность диффузии ( $\alpha^D = D_i/D_j$ ) и растворимости ( $\alpha^S = S_i/S_j$ ) различных пар газов для пленок ПИ

Полимер	ПИ-1			ПИ-2			
	Пары газов	$\alpha$	$\alpha^D$	$\alpha^S$	$\alpha$	$\alpha^D$	$\alpha^S$
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		3.4 ± 0.3	—	—	3.8 ± 0.4	3.3 ± 0.7	1.2 ± 0.4
CH <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		1.2 ± 0.1	8.6 ± 1.7	0.14 ± 0.04	1.3 ± 0.1	8.8 ± 1.8	0.14 ± 0.04
CH <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		4.0 ± 0.4	110 ± 20	0.036 ± 0.011	4.0 ± 0.4	74 ± 15	0.054 ± 0.016
CH <sub>4</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.59 ± 0.06	140 ± 30	0.0043 ± 0.0013	0.37 ± 0.04	19 ± 4	0.0019 ± 0.0006

**Таблица 5.** Проницаемость смесей газов в сравнении с проницаемостью индивидуальных газов для полиимидов ПИ-1 и ПИ-2

Смесь газов	Полимер	Газ	$P$	$P$ (инд.)	SF = $P_i/P_j$	$\alpha$ (инд.)
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 29/71	ПИ-1	O <sub>2</sub>	65.9 ± 3.6	67.3 ± 3.4 (д.р. *)	3.3 ± 0.4	3.3 ± 0.3 [16, 17]
		N <sub>2</sub>	19.9 ± 1.1	19.9 ± 1.0 (д.р.)		3.4 ± 0.3 (д.р.)
	ПИ-2	O <sub>2</sub>	19 ± 1	26.9 ± 1.3 (д.р.)	3.8 ± 0.5	3.9 ± 0.4 [16, 17]
		N <sub>2</sub>	5.1 ± 0.4	7.0 ± 0.4 (д.р.)		3.8 ± 0.4 (д.р.)
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 62/38	ПИ-1	CO <sub>2</sub>	451 ± 35	445 ± 22 [15]; 404 ± 20 [16, 17]	23 ± 3	20 ± 2 [15]; 18 ± 2 [16, 17]
		CH <sub>4</sub>	18 ± 1	20.8 ± 1.0 (д.р.)		
	ПИ-2	CO <sub>2</sub>	131 ± 12	202 ± 10 [15]; 150 ± 8 [17]	24 ± 4	19 ± 2 [15]; 18 ± 2 [16, 17]
		CH <sub>4</sub>	5.3 ± 0.5	9.5 ± 0.5 (д.р.)		

\* д.р. — данная работа.

что приводит к повышению  $P$  для бутана (табл. 3). При этом пластификация ПИ-2 больше, чем ПИ-1, что объяснимо с учетом того, что ПИ-1 содержит гексафторизопротопиленовые группы, поскольку известно, что фторсодержащие полимеры значительно меньше пластифицируются углеводородами и органическими парами, чем полимеры, не содержащие фтора в химической структуре элементарного звена [25].

Селективность газоразделения, селективности диффузии и растворимости представлены в табл. 4. Поскольку растворимости углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> больше, чем у метана, соответствующие величины селективности растворимости существенно меньше 1.

Как видно из табл. 4, селективность газоразделения для пары газов O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> совпадает с данными работ [15] и [16, 17]. Селективность диффузии для пары газов O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> для ПИ-2 совпадает с данными работ [16, 17] и немного выше данных работы [15]. Селективность газоразделения обоих ПИ для пары газов CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> близка к 1, что близко к данным для ПВТМС [26–29], при этом  $P$ (CH<sub>4</sub>) для ПВТМС (13 Баррер) занимает промежуточное положение между ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 2, 3). Селективность диффузии для пары газов CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> равно как и селективность газоразделения

CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (табл. 4) также близки к данным для ПВТМС (7.7) [26–29]. В то же время, для ПИ на основе диангирида бFDA и диаминов с объемистыми заместителями, такими как триметил м-фенилендиамин и тетраметил п-фенилендиамин [18], при сравнимых (табл. 3) величинах  $P$ (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) (2.7 и 4.3 соответственно [18, 26]) значения селективностей CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, вычисленных по данным для CH<sub>4</sub> тех же авторов [26, 29], оказываются несколько выше (6.6, 9.6 соответственно), чем для ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 4). Величины  $D$ (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) для тех же ПИ на основе диангирида бFDA и триметил м-фенилендиамина, или тетраметил п-фенилендиамина [18] оказываются на порядок выше (0.15 и 0.27 соответственно [18, 26]), чем для ПИ-1 и ПИ-2. В связи с этим селективности диффузии и растворимости CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> для ПИ-1 и ПИ-2 (табл. 4) оказываются существенно выше, чем для сходных по строению ПИ, вычисленных по данным для CH<sub>4</sub>, полученными теми же авторами [26, 29].

#### Смеси газов

Данные, полученные для смесей газов, и их сравнение с данными для индивидуальных газов представлены в табл. 5.

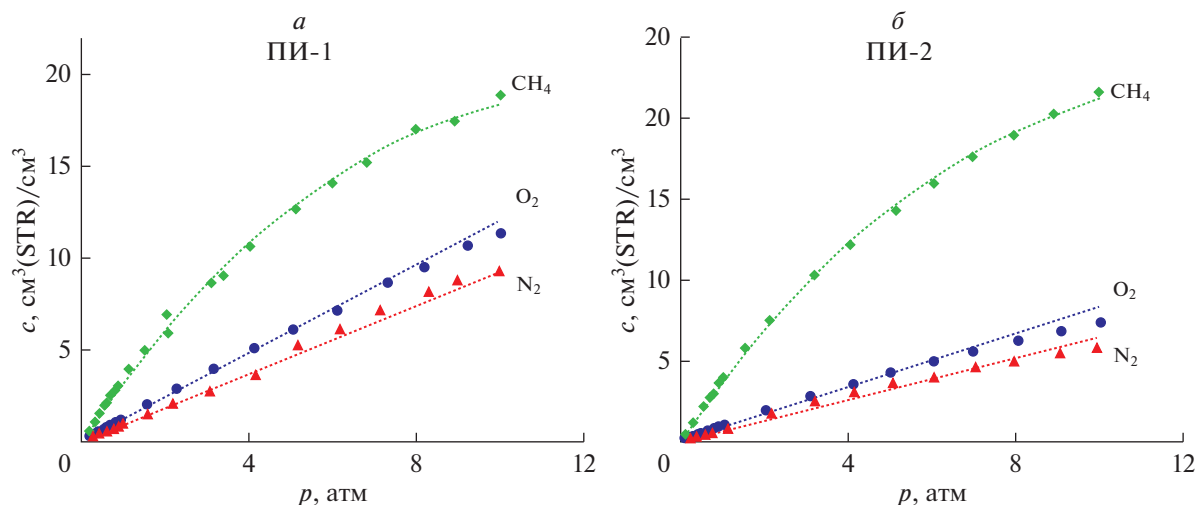


Рис. 2. Изотермы сорбции  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CH_4$  для ПИ-1 и ПИ-2.

Как видно из табл. 2, данные по проницаемости ПИ-1 для смеси газов  $O_2/N_2$  не отличаются от данных для индивидуальных газов, полученных в данной работе (д.р.) и в работах [16, 17]. Селективность разделения для смеси газов  $O_2/N_2$  аналогична селективности разделения индивидуальных газов. Для ПИ-2 величины  $P$  для смеси газов  $O_2/N_2$  несколько ниже, чем для индивидуальных газов, полученных в данной работе (д.р.) и в работах [16, 17] (табл. 2). Однако фактор разделения для этой смеси газов остается неизменным. Для ПИ-1 величины  $P(CO_2)$  для смеси газов  $CO_2/CH_4$  близки к данным работы [15], однако величины  $P(CH_4)$  оказываются несколько ниже как полученных в данной работе (д.р.), так и в работах [15]; [16, 17], что приводит к некоторому увеличению фактора разделения смеси газов  $CO_2/CH_4$ . Для ПИ-2 величины  $P(CO_2)$  и  $P(CH_4)$

для смеси газов  $CO_2/CH_4$  ниже, чем для индивидуальных газов (табл. 2). Однако относительное снижение  $P(CH_4)$  больше, что, также как и в случае ПИ-1, приводит к увеличению селективности разделения смеси газов  $CO_2/CH_4$ . Возможно, в случае смеси газов  $CO_2/CH_4$  высокие коэффициенты растворимости  $CO_2$  приводят к конкурентной сорбции газов, что, в свою очередь, приводит к увеличению селективности растворимости и вследствие этого к росту селективности газоразделения.

#### Сорбция газов

Изотермы сорбции газов  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CH_4$ , представлены на рис. 2, данные обработки изотерм в сравнении с данными, полученными для косвен-

Таблица 6. Данные обработки изотерм сорбции в сравнении с данными, полученными для косвенного определения коэффициентов растворимости по уравнению  $S = P/D$

Полимер	$S, \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3/\text{атм}$			
	ПИ-1		ПИ-2	
Газ	Exp	$S = P/D$	Exp	$S = P/D$
$O_2$	$1.37 \pm 0.21$	$1.1 \pm 0.2$ [15–17]	$1.15 \pm 0.17$	$1.2 \pm 0.2$ [15]; $1.1 \pm 0.2$ [16, 17]; $1.5 \pm 0.2$ (д.р.)
$N_2$	$0.79 \pm 0.12$	$0.84 \pm 0.13$ [15–17]	$0.74 \pm 0.11$	$0.94 \pm 0.14$ [15]; $0.85 \pm 0.13$ [16, 17]; $1.2 \pm 0.2$ (д.р.)
$CH_4$	$3.64 \pm 0.55$	$3.0 \pm 0.5$ [15–17]; $3.1 \pm 0.5$ (д.р.)	$4.7 \pm 0.7$	$4.2 \pm 0.6$ [15]; $3.9 \pm 0.6$ [16, 17]; $5.2 \pm 0.8$ (д.р.)

ного определения коэффициентов растворимости по уравнению  $S = P/D$ , – в табл. 6.

Как видно из изотерм сорбции в интервале давлений от 0 до 10 атм, изотермы сорбции метана для обоих полимеров имеют явно выраженный нелинейный характер, однако данных для обработки изотермы в рамках модели двойной сорбции недостаточно. Изотермы сорбции кислорода уже при давлениях более 8 атм начинают отклоняться от линейности, и только изотермы сорбции азота имеют очевидный линейный характер. Возможно, такое поведение связано с большим размером элементов свободного объема, о чем свидетельствуют и высокие значения величин коэффициентов растворимости (табл. 6).

Как видно из табл. 6, величины коэффициентов растворимости, полученные прямым методом из изотерм сорбции, для обоих газов и полимеров в пределах ошибки определения, в целом, совпадают с данными, полученными косвенным методом из коэффициентов проницаемости и диффузии как в данной работе, так и в работах [15–17]. Следовательно, для ПИ-1 и ПИ-2 значения коэффициентов растворимости не зависят от метода определения и близки к равновесным величинам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные в работе параметры транспорта углеводородов  $C_1$ – $C_4$  через пленки на основе полиимидов 6FDA-DETDA (ПИ-1) и BPDA-DETDA (ПИ-2) указывают на возникновение эффекта пластификации полимеров бутаном; особенно эффект заметен для ПИ-2, что может быть связано с тем, что он, в отличие от полиимида ПИ-1, не содержит гексафторизопропилиденные группы.

Были измерены проницаемости смесей газов  $O_2$ – $N_2$  (29 : 71 об./об.) и  $CO_2$ – $CH_4$  (62 : 38 об./об.) и показано отсутствие значимых изменений газоразделительных параметров в сравнении с индивидуальными газами. Отмечено небольшое увеличение фактора разделения для смеси  $CO_2$ – $CH_4$ , которое обусловлено снижением коэффициента проницаемости метана. Предположительно, данный эффект связан с конкурентной сорбцией газов в данной смеси.

Сорбционные эксперименты показали, что для полиимидов ПИ-1 и ПИ-2 изотермы сорбции метана носят выраженный нелинейный характер, и кроме того, незначительная нелинейность наблюдается для кислорода при 8 атм. Такое поведение изотерм сорбции может означать, что данные полиимиды обладают большим размером элемента свободного объема, что косвенно подтверждается значениями коэффициентов растворимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Научного и технологического исследо-

вательского совета Турции (TUBITAK) в рамках проекта № 21-58-46011.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I.* Eds. Polyimide membranes: applications, fabrications, and properties, Tokyo: Amsterdam: Kodansha; Gordon and Breach, 1996.
2. *Ghosh M.K., Mittal K.L.* Eds., Polyimides: fundamentals and applications, N.Y.: Marcel Dekker, 1996.
3. *Tanaka K., Okamoto K.-I.* Structure and Transport Properties of Polyimides as Materials for Gas and Vapor Membrane Separation // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. P. 271–291.
4. Ube Industries. URL: <https://www.ube.com/contents/en/chemical/separation/index.html>
5. *Evonik* URL: <https://www.membrane-separation.com/en>
6. Air Liquide URL: <https://www.airliquideadvancedseparations.com/our-membranes>
7. *Robeson L.M.* // J. Membrane Science. 1991. V. 62. № 2. P. 165–185.
8. *Robeson L.M.* // J. Membrane Science. 2008. V. 320. № 1–2. P. 390–400.
9. *Xiao Y., Low B.T., Hosseini S.S., Chung T.S., Paul D.R.* // Progress in Polymer Science. 2009. V. 34. № 6. P. 561–580.
10. *Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S.* // Progress in Polymer Science. 2012. V. 37. № 7. P. 907–974.
11. *Low Z.-X.* // Chemical Reviews. P. 41.
12. *Banerjee S., Bera D.* Polycondensation Materials Containing Bulky Side Groups: Synthesis and Transport Properties // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation / ed. Yampolskii Y., Finkelshtein E., Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. P. 223–269.
13. *Barnali Dasgupta Ghosh, Susanta Banerjee, Alexander Alentiev, Inga Ronova, Yuri Yampolskii.* Polyimides with Bulky Groups: Synthesis, Characterization, and Physical Properties // Imidic Polymers and Green Polymer Chemistry. New Technology and Developments in Process and Product. / ed. A. I. Barzic, N.K. Rawat, A.K. Naghi., Palm Bay, FL: Apple Academic Press, 2021. P. 23–88.
14. *Ronova I.A., Alentiev A.Yu., Bruma M.* // Polymer Reviews. 2018. V. 58. № 2. P. 376–402.
15. *Kuznetsov A.A., Tsegelskaya A.Yu., Orlova A.M., Belov N.A., Chirkov S.V., Nikiforov R.Yu., Alentiev A.Yu.* // Membranes and Membrane Technologies, 2019, V. 16 № 56, P. 316–322.
16. *Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А.* // Мембраны и Мембранные технологии. 2022. V. 12. № 2. P. 107–115.
17. *Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А.* // Мембраны и Мембранные технологии. V. 12. № 3.

18. Tanaka K., Taguchi A., Hao J., Kita H., Okamoto K. // *J. Membrane Science*. 1996. V. 121. № 2. P. 197–207.
19. Shimazu A., Miyazaki T., Matsushita T., Maeda M., Ikeda K. // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1999. V. 37. № 21. P. 2941–2949.
20. Shimazu A., Miyazaki T., Maeda M., Ikeda K. // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2000. V. 38. № 19. P. 2525–2536.
21. Белов. Н.А., Никифоров Р.Ю., Бермешев М.В., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2017. Т. 7. № 5. С. 305.
22. Wellinger A., Murphy J.D., Baxter D. Eds. *The biogas handbook: science, production and applications*. Elsevier. 2013.
23. Nizhegorodova Yu.A., Belov N.A., Berezkin V.G., Yampol'skii Yu.P. // *Russian J. Physical Chemistry A*. 2015. V. 89. № 3. P. 502–509.
24. Teplyakov V., Meares P. // *Gas Separation & Purification*. 1990. V. 4. № 2. P. 66–74.
25. Ямпольский Ю.П., Белов Н.А., Алентьев А.Ю. // *Успехи химии*. 2019. Т. 88. № 4. С. 387.
26. TIPS RAS. Database “Gas Separation Parameters of Glassy Polymers”, 1998, URL: [http://www.ips.ac.ru/index.php?option=com\\_content&task=view&lang=en&id=853](http://www.ips.ac.ru/index.php?option=com_content&task=view&lang=en&id=853).
27. Yampolskii Yu.P., Novitskiy E.G., Durgarjan S.G., Nametkin N.S. // *Vysokomolekularnye Soedineniya B*. 1978. V. 20. № 8. P. 632–635.
28. Yampolskii Yu.P., Durgarjan S.G., Nametkin N.S. // *Vysokomolekularnye Soedineniya B*. 1979. V. 21. № 8. P. 616–621.
29. Tanaka K., Okano M., Toshino H., Kita H., Okamoto K.-I. // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1992. V. 30. № 8. P. 907–914.

## Sorption and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on a Mixture of Diethyl Toluene Diamine Isomers

A. Yu. Alentiev<sup>1</sup> \*, V. E. Ryzhikh<sup>1</sup>, R. Yu. Nikiforov<sup>1</sup>, D. A. Bezgin<sup>1</sup>, S. V. Chirkov<sup>1</sup>,  
N. A. Belov<sup>1</sup>, A. M. Orlova<sup>2</sup>, and A. A. Kuznetsov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Federal State Budgetary Institution of Science A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospekt, 29, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Federal State Budgetary Institution N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences, Profsouznaya Street, 70, Moscow, 117393 Russia*

\*e-mail: Alentiev@ips.ac.ru

The transport of oxygen, nitrogen and hydrocarbons C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> in polyimides based on 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and diphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid (BPDA) and diethyl toluene diamine (DETDA) is studied. The dependences of the diffusion coefficient on the diffusant effective diameter and the solubility coefficients on the Lennard-Jones potential of pair interaction are considered. It is shown that the diffusion coefficients of butane are out of the linear dependence of the logarithm of the diffusion coefficient on the square of the effective diameter of the diffusant, which may indicate the plasticization of polymers with butane at a pressure of 1 atm. The permeability of mixtures of gases O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> (29 : 71 v/v) and CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> (62 : 38 v/v) has been studied. There are no significant differences in the gas separation parameters in comparison with the experiment for individual gases, however, for a mixture CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>, a slight increase in the separation factor was found in comparison with the ideal selectivity. The data on the measurement of sorption isotherms and solubility coefficients O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are also presented in the article. Gas solubility coefficients were close to the values obtained indirectly as P/D.

**Keywords:** polyimides, permeability, selectivity, diffusion, sorption