

УДК 541.64:533.15

## ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2020 г. Н. Н. Фатеев<sup>1</sup>, В. И. Соломахин<sup>1</sup>, Б. А. Байминов<sup>2</sup>, А. В. Чучалов<sup>2,3</sup>,  
Д. А. Сапожников<sup>2,\*</sup>, Я. С. Выгодский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Общество с ограниченной ответственностью “ТЕКОН Мембранные технологии”  
123298 Москва, 3-я Хорошёвская ул., 20, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

\*e-mail: ssddaa@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 26.06.2020 г.

Одностадийной высокотемпературной полициклоконденсацией синтезированы органорастворимые гомо- и сополиимиды, содержащие различные боковые группы:  $\text{CF}_3$ -,  $\text{COOH}$ -,  $\text{Cl}$ -, флуореновые и их некоторые комбинации, изучено их влияние на коэффициент проницаемости пленок относительно  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{He}$  и  $\text{CH}_4$ . Полученные полимеры с логарифмической вязкостью, равной 0.41–0.76 дл/г, характеризуются высокой теплостойкостью ( $230^\circ\text{C} \leq T_c \leq 380^\circ\text{C}$ ) и формируют прочные пленки ( $60 \text{ МПа} \leq \sigma \leq 140 \text{ МПа}$ ;  $0.9 \text{ ГПа} \leq E \leq 1.6 \text{ ГПа}$ ). Показано, что в зависимости от природы боковых групп рассмотренные полиимиды демонстрируют, например, для одного из полимеров селективность разделения  $\text{He}/\text{CH}_4 = 315$  (коэффициент проницаемости  $\text{He}$  9.5 Баррер), а для другого полимера  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 34$  (коэффициент проницаемости  $\text{CO}_2$  37.3 Баррер). Для сшитых полиимидных пленок селективность разделения  $\text{He}/\text{CH}_4$  достигает 125 (при коэффициенте проницаемости  $\text{He}$  19.7 Баррер),  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 43$  (при коэффициенте проницаемости  $\text{CO}_2$  7.0 Баррер).

DOI: 10.31857/S2308114720020053

### ВВЕДЕНИЕ

Разделение газовых смесей с помощью полимерных мембран нашло коммерческое применение в конце 70-х годов XX века. Интерес к этой области газоразделения привел к активной разработке новых полимеров с набором специальных свойств [1]. К настоящему времени полиимиды являются одними из самых привлекательных полимеров для использования в мембранных технологиях [2, 3]. Термостойкость полиимидов позволяет применять мембраны на их основе при повышенных температурах в течение долгого времени, высокая пленкообразующая способность делает их отличным материалом для изготовления асимметричных мембран в форме полых волокон или в форме полотна. Значительное разнообразие диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов дает

предпосылки для получения полиимидных мембран с самыми разными газотранспортными характеристиками [2, 4].

Наиболее перспективными методами модификации полиимидов для использования в качестве мембран считаются введение некомпланарных фрагментов (таких как спиро- и кардовые фрагменты), использование фрагментов, приводящих к появлению изгибов полимерной цепи, включение боковых заместителей, например  $-\text{CF}_3$ , а также массивных и других групп атомов [2, 5].

Использование мономеров с фрагментами, имеющими некомпланарную структуру, уменьшает степень упаковки полимерных цепей, увеличивает долю свободного объема [2, 6] и способствует повышению растворимости газов в поли-

мере [2, 7]. К изгибам полимерной цепи приводят метазамещенные фенилены и т.д. [8, 9].

Другой способ увеличения коэффициента проницаемости и растворимости полиимидов – применение асимметричных диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот [2, 10]. Несимметричное строение полиимидов уменьшает межцепочечные взаимодействия и степень упаковки макромолекул при сохранении жесткости основной цепи [11, 12]. Такие полиимиды характеризуются большей долей свободного объема, приводя к более высокой газопроницаемости, но меньшей селективности.

Полиимиды со спироструктурой содержат непрерывную последовательность колец, которые связаны с центральным атомом, например углеродом, образуя тетраэдрическую структуру [2, 13]. Такое строение способствует увеличению свободного объема полиимида, повышая его газопроницаемость, улучшает его растворимость в органических растворителях, тепло- и термостойкость [14–16].

Применение полиимидов, содержащих фторированные фрагменты в цепи, также активно исследуется в мембранной технологии газоразделения [2, 5, 17, 18]. Фторсодержащие заместители приводят к увеличению растворимости полиимидов без негативного воздействия на их термостойкость [17]. Например, трифторметильные группы увеличивают свободный объем полиимидов, и соответственно их газопроницаемость. Полиимиды на основе диангидрида 6F имеют газопроницаемость в 5–10 раз выше по сравнению с аналогами на основе других коммерчески доступных диангидридов, в то время как их селективность уменьшается только в 2–4 раза [4]. Эту особенность связывают не только с увеличением дименов между полимерными цепями, но и с подавлением внутрисегментного вращения, что приводит к более высоким значениям диффузионной селективности [18].

Наличие полярных мостиковых групп, таких как –O–, –SO<sub>2</sub>– и т.д., в структуре полиимидов обеспечивает дополнительные межцепочечные дипольные взаимодействия и образование водородных связей, вызывая уменьшение доли свободного объема [14], что обеспечивает таким полиимидам меньшую газопроницаемость, но более высокую селективность. Кроме того, неполярные и объемные группы, такие как >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, наоборот, способствуют увеличению свободного объема полиимидов [13].

В настоящей работе показано влияние различных по природе боковых групп, входящих в

структуру полиимида (CF<sub>3</sub>–, COOH–, Cl–, флуореновые) и их комбинаций на газотранспортные свойства пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные соединения

3,5-Диаминобензойная кислота (ДАБК) ( $T_{пл} = 236–237/234–235^{\circ}\text{C}$ ; здесь и далее в знаменателе приведены значения  $T_{пл}$  по данным каталога “Aldrich”), 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорен – **анилинфлуорен** ( $T_{пл} = 236–237/234–235^{\circ}\text{C}$ ), 2-хлор-1,4-диаминобензол ( $T_{пл} = 65–67/62–66^{\circ}\text{C}$ ), диангидриды 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана (**диангидрид 6F**) ( $T_{пл} = 244–245/244–247^{\circ}\text{C}$ ), 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (**диангидрид ДФО**) ( $T_{пл} = 229–230/225–229^{\circ}\text{C}$ ) и бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (**диангидрид БЗФ**) ( $T_{пл} = 226–227/218–222^{\circ}\text{C}$ ) очищали возгонкой в вакууме (~20 Па) при температуре, близкой к их температуре плавления. N-(2-Аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (“Evonic Industries AG”), *n*-фенилендиамин (“Sigma-Aldrich”) и полиэфирамин Jeffamine D-400 (“Huntsman”) использовали без дополнительной очистки. 1,6-Гексаметилендиамин перегоняли над КОН. Экспериментально установленные температуры плавления мономеров соответствовали литературным данным.

*m*-Крезол и N-метил-2-пирролидон (МП) перегоняли в вакууме (МП над CaH<sub>2</sub>). ДМФА, ДМАА, хлороформ и этанол (96%) применяли без предварительной очистки.

### Синтез полиимидов

Полиимиды получали с количественным выходом одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в *m*-крезоле или МП в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора или без нее [19, 20]. В ИК-спектрах всех полученных полимеров присутствуют характерные для имидных циклов полосы поглощения [19, 20].

### Изготовление пленок

Пленки ПИ-1–ПИ-8 получали поливом их 2%-х растворов в ДМАА на стеклянную подложку, обработанную ПДМС, и нагревании при ~50–70°C в течение 1 суток. Образцы выдерживали в течение 4 ч в этаноле, а затем сушили 4 ч при 160°C. Толщина пленок составляла 30–40 мкм.

Сшитые пленки ПИ-1.1, ПИ-1.2 и ПИ-1.3 получали аналогичным способом согласно ра-

боте [21] при добавлении в 2 мас. % раствор ПИ-1 в ДМАА 0.03 мас. % N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана, *n*-фенилендиамина и полиэфирамина Jeffamine D-400 соответственно.

Пленки ПИ-1.4 представляют собой дополнительно сшитые пленки ПИ-1.1. Пленки ПИ-1.1 погружали в раствор 10 мас. % полиэфирамина Jeffamine D-400 в этаноле и выдерживали 1 ч, после чего промывали этанолом и т.д.

Образцы пленок ПИ-6.1 получали термической сшивкой пленок ПИ-6 при 300°C в течение 4 ч в вакууме ~2 мм рт. ст. [22].

#### Методы исследования

Логарифмическую вязкость  $\eta_{\text{in}}$  растворов 0.05 г полимера в 10.0 мл МП определяли в вискозиметре Оствальда при 25°C.

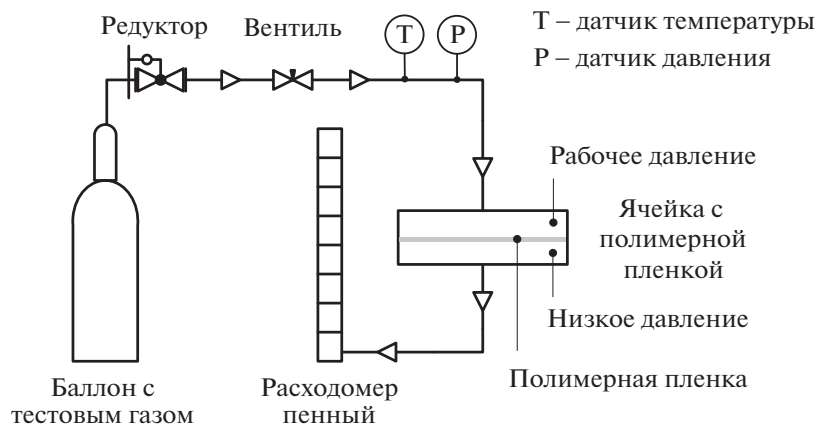
ИК-спектры снимали на спектрометре “Tensor 37” (“Bruker”); образцы прессовали с KBr.

Термостойкость полимеров определяли методом динамического термогравиметрического анализа на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин на дериватографе Q1500 (производство фирмы MOM, Венгрия) на образцах массой ~15 мг.

Термомеханические кривые снимали на приборе ТМА Q400 фирмы “TA Instruments”, диаметр зонда 2.54 мм, сила нагружения 1Н (100 г), скорость нагревания 5 град/мин.

Физико-механические испытания пленок проводили на динамометре типа “Поляни”.

Газопроницаемость полиимидных пленок измеряли на установке, представленной ниже.

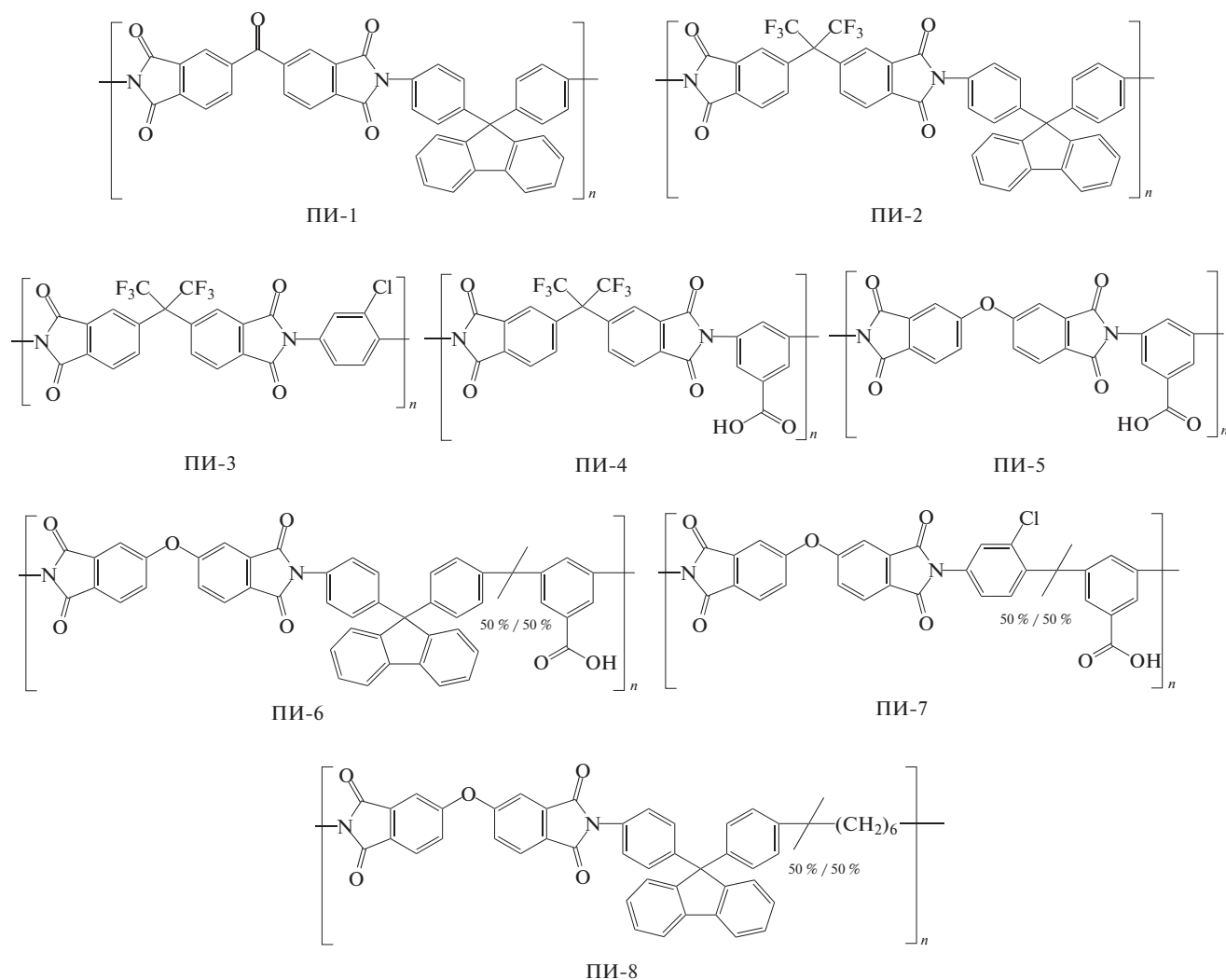


Однородную полимерную пленку фиксировали в металлической ячейке с помощью уплотнений и стягивающего крепежа. Для предотвращения прогиба пленки и ее механического повреждения при рабочих давлениях под нее помещали слой пористого фильтровального материала и пористой пластины в виде тонкого диска из спрессованного металлического порошка. Предварительно тестировали герметичность ячейки и присоединительных патрубков. Газ из баллона подавали в ячейку в зону над полимерной пленкой (зона рабочего давления). Измерения проводили при различных давлениях (до 10 бар) и температуре 23°C. В качестве тестовых газов использовали кислород, азот, гелий, диоксид углерода и метан. Проникший через полимерную пленку газ при атмосферном давлении поступал в пенный расходо-

мер, где фиксировался расход поступившего газа. По результатам замеров рассчитывали коэффициент проницаемости тестируемого образца для конкретного газа. Из каждого полимера изготавливали три–пять пленок, которые проходили тестирование. Отклонения по значениям газопроницаемости не превышали 15%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью сопоставления оказываемого эффекта различных объемных боковых групп, а также их комбинаций, на газотранспортные свойства полиимидов синтезированы гомо- и сополимеры с флуореновыми,  $\text{CF}_3$ -, Cl- и  $\text{COOH}$ -группами:



Полученные ПИ имеют высокие ММ ( $\eta_{\text{ln}} = 0.41\text{--}0.76$  дл/г) и формируют высокопрочные пленки с  $\sigma = 60\text{--}140$  МПа,  $E = 0.9\text{--}1.6$  ГПа и  $\epsilon = 7\text{--}15\%$ . За исключением ПИ-7, содержащего гибкие гексаметиленовые фрагменты, все ПИ характеризуются высокой  $T_c = 315\text{--}380^\circ\text{C}$  (табл. 1).

Таблица 1. Свойства полиимидов

Образец	$\eta_{\text{ln}}$ , дл/г	$T_c$ , °C	Растворимость				Пленки		
			хлороформ	МП	ДМФА	ДМАА	$\sigma$ , МПа	$E$ , ГПа	$\epsilon$ , %
ПИ-1	0.45	370	+	+	+	+	100		15
ПИ-2	0.70	380	+	+	+	+	100	1.6	7
ПИ-3	0.70	320	+	+	+		100	1.5	7
ПИ-4	0.41	340	–	+	+	+	60	0.9	7
ПИ-5	0.72	320	–	±	–	±	140	1.2	15
ПИ-6	0.75	345	–	+	+	+	135	1.2	15
ПИ-7	0.50	315	–	+	±		120	1.5	10
ПИ-8	0.76	230	+	+	–		100		10

Примечание. Растворимость: плюс – растворим при комнатной температуре, плюс–минус – растворим при нагревании, минус – не растворяется;  $\sigma$  – прочность на разрыв,  $E$  – модуль упругости при растяжении,  $\epsilon$  – разрывное удлинение.

Таблица 2. Транспортные свойства полиимидов

ПИ	Коэффициент проницаемости, Баррер					Селективность					
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	He	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	He/N <sub>2</sub>	He/CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
ПИ-1	1.138	0.172	3.774	12.005	0.181	6.62	21.94	20.90	69.79	66.46	0.95
ПИ-2	7.237	1.335	21.453	34.773	1.447	5.42	16.07	14.82	26.05	24.02	0.92
ПИ-3	6.801	1.295	37.343	29.564	1.092	5.25	28.84	34.20	22.83	27.07	1.19
ПИ-4	2.359	0.538	11.282	31.349	0.234	4.38	20.95	48.29	58.22	134.19	2.30
ПИ-5	0.048	0.006	0.203	2.082	0.003	8.35	35.06	73.62	359.87	755.74	2.10
ПИ-6	0.588	0.063	1.635	9.507	0.030	9.35	25.99	54.17	151.11	314.89	2.08
ПИ-7	0.104	0.012	0.612	2.986	0.007	8.76	51.33	84.28	250.42	411.20	1.64
ПИ-8	0.202	0.015	—	4.481	0.014	13.72	—	—	304.09	326.23	1.07

При сравнении газопроницаемости двух карбоновых гомополиимидов (табл. 2) на основе анилинфлуорена (ПИ-1 и ПИ-2) следует отметить, что проницаемость пленки из ПИ-2 с гексафторизопротопилиденной группой в ангидридном фрагменте в несколько раз выше пленки полиимида на основе диангирида БЗФ (ПИ-1), что согласуется с литературными данными [5, 23]. Так, проницаемость кислорода, азота, метана и углекислого газа через мембрану из ПИ-2 в 7–8 раз выше, в то время как селективность по парам O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> лишь на 10–25% меньше. Массивные группы CF<sub>3</sub> обеспечивают высокие значения доли свободного объема в полимерной пленке, также ингибируя ротацию [18]. Стоит отметить, что проницаемость обоих рассматриваемых мембран высока. Это обусловлено наличием в их структуре флуореновой группы, также обеспечивающей дополнительную долю свободного объема. Диангирида БЗФ тоже создает некоторый свободный объем вследствие некомпланарного строения, однако его вклад гораздо меньше по сравнению с диангиридом бФ (табл. 2).

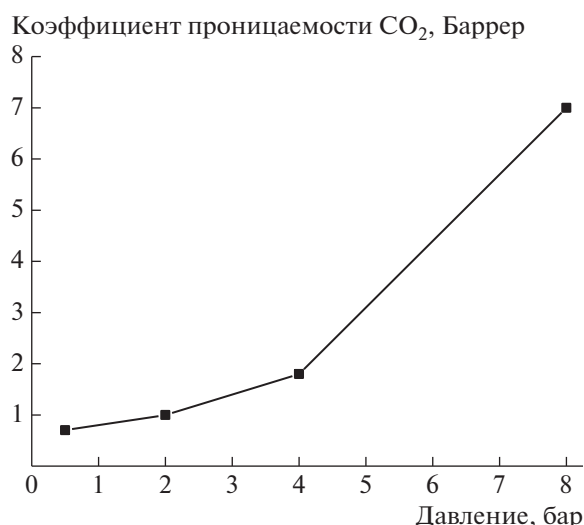
Измеренный коэффициент проницаемости по гелию для ПИ-2 в 3 раза выше, чем для ПИ-1. В связи с маленьким радиусом неполярных молекул гелия в процессе его транспорта доминирует диффузионная составляющая, поэтому для обоих рассматриваемых полиимидов проницаемость по гелию высока (табл. 2). А селективность разделения смесей гелий–азот и гелий–метан низкая. ПИ с высокими долями свободного объема имеют очень низкую диффузионную селективность, следовательно, полимеры данной группы не являются перспективными для процессов мембранного извлечения таких газов, как гелий или водород.

В ряду трех гомополиимидов на основе диангирида бФ (ПИ-2–ПИ-4) можно выделить следующие особенности: ПИ-2 и ПИ-3 сопоставимы по газоразделительным характеристикам; ПИ-4 демонстрирует более высокую селективность по

паре газов гелий–азот и гелий–метан; ПИ-3 имеет наиболее высокую проницаемость по углекислому газу. На основании изложенного выше можно сделать вывод, что 2-хлор-*n*-фенилендиамин, как и анилинфлуорен, вносит дополнительный вклад в долю свободного объема. Это, вероятнее всего, связано с тем, что объемные атомы Cl препятствуют плотной упаковке цепей, а также затрудняют их вращение. Более высокая проницаемость углекислого газа через мембрану из С1-содержащего ПИ-3 обусловлена, возможно, дополнительной поляризацией макромолекулы ПИ, которая обеспечивает ее большее сродство к углекислому газу. Мембрана на основе ПИ-3 может рассматриваться как потенциальный кандидат для очистки газовых смесей от CO<sub>2</sub>.

Газопроницаемость по гелию для всех трех гомо-ПИ на основе диангирида бФ остается примерно одинаковой за счет малых размеров молекулы гелия. По всем остальным исследуемым газам карбоксилсодержащий ПИ-4 имеет более низкую проницаемость. Боковые COOH-группы увеличивают межцепные дипольные взаимодействия, а также способствуют образованию достаточно прочных водородных связей. В результате таких взаимодействий упаковка цепей становится более плотной, а доля свободного объема снижается. Этим же обусловлена относительно высокая селективность мембран из ПИ-4 по паре газов азот/метан в отличие от ПИ-2 и ПИ-3 (табл. 2).

При сопоставлении свойств мембран из полиимидов на основе ДАБК (ПИ-4 и ПИ-5) вклад диангирида в ее конечные свойства является определяющим. В отличие от диангирида бФ диангирида ДФО способствует увеличению межцепных взаимодействий. Высокая плотность упаковки полимерных цепей с большим количеством водородных связей обеспечивает экстремально высокую селективность данного полиимида (ПИ-5) по паре газов гелий/метан, равную 755, в то время как его газопроницаемость по гелию в 15 раз ниже газопроницаемости фторированного ПИ-4.



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента проницаемости мембраны из ПИ-8 от давления CO<sub>2</sub>.

С целью повышения газопроницаемости мембраны на основе ПИ-5 за счет увеличения доли свободного объема в строение схожих полимеров ПИ-6 и ПИ-7 были включены кардовые группы и атомы хлора соответственно. Так, введение флуоренового фрагмента (ПИ-6) компенсирует сильные межцепные взаимодействия карбоксильной группы и оксидифталового ангидрида и привносит долю свободного объема, что увеличивает газопроницаемость полимера на порядок почти по всем газам (табл. 2). Однако такой ПИ все еще имеет умеренные газопроницаемость и селективность. Введение же боковых атомов хлора в полиимид (ПИ-7) в гораздо меньшей степени сказывается на повышении газопроницаемости мембраны.

Гибкие макромолекулы ПИ-8, содержащие алифатические фрагменты в основной цепи, заполняют долю свободного объема, что приводит к росту селективности и уменьшению газопроницаемости мембраны [24]. Однако в силу своей

алифатической природы такой сополимер набухает в среде углекислого газа [25], что способствует повышению газопроницаемости мембраны с увеличением парциального давления при практически полной потере селективности (рис. 1).

Для повышения химической стойкости мембран, увеличения селективности, а также для улучшения механических свойств применяют различные методы сшивки макромолекул. Как правило, используют два способа сшивки полиимидов: диаминами или диолами и термическую сшивку по функциональным группам полимера, например, за счет декарбоксилирования [21, 22, 26–28]. В данной работе оба подхода были использованы для мембран из ПИ-1 и ПИ-6 (сшивка диаминами и декарбоксилированием соответственно).

Обработанные диаминами пленки ПИ-1.1–ПИ-1.4 (см. Экспериментальную часть) частично растворяются в хлороформе, что приводит к их разрушению, в то время как несшитые пленки ПИ-1 полностью растворяются в нем. В ДМАА образцы ПИ-1.1–ПИ-1.4 растворяются полностью. Пленки ПИ-6.1, полученные термическим декарбоксилированием пленок ПИ-6, устойчивы в ДМАА при нагревании, что свидетельствует о “плотной” сшивке макромолекул ПИ.

Газотранспортные свойства сшитых полиимидных пленок представлены в табл. 3. Пленка ПИ-1.2 хрупкая и отличается более высокой селективностью, но меньшей проницаемостью по сравнению с ПИ-1, что, вероятнее всего, связано с жесткой структурой *n*-фенилендиамина. Проницаемость ПИ-1.3 незначительно понижается по сравнению с исходным полимером (ПИ-1) при более высокой селективности. Напротив, ПИ-1.1 проявляет возросшую проницаемость, особенно по таким газам, как диоксид углерода и метан, а его диффузионная селективность ниже исходного ПИ-1, что, скорее всего, вызвано наличием кремнийсодержащего фрагмента в боковой цепи диамина, резко повышающего растворимость газов в полимерной пленке. В связи с

**Таблица 3.** Транспортные свойства сшитых полиимидных пленок

ПИ	Коэффициент проницаемости, Баррер					Селективность					
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	He	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	He/N <sub>2</sub>	He/CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
ПИ-1	1.138	0.172	3.774	12.005	0.181	6.6	21.94	20.90	69.79	66.46	0.95
ПИ-1.1	2.002	0.271	9.792	15.241	0.291	7.3	35.85	33.63	55.80	52.35	0.94
ПИ-1.2	0.891	0.092	4.112	7.172	0.073	9.9	45.49	57.83	79.31	100.83	1.27
ПИ-1.3	0.991	0.123	4.462	9.051	0.100	8.3	37.64	42.86	76.34	86.92	1.14
ПИ-1.4	2.071	0.271	7.071	19.731	0.162	7.6	25.90	44.66	72.26	124.60	2.07
ПИ-6	0.588	0.063	1.635	9.507	0.030	9.4	25.99	54.17	151.11	314.89	2.08
ПИ-6.1	0.452	0.041	1.281	8.521	0.022	10.9	32.1	63.82	213.03	426.05	2.00

этим образец ПИ-1.1 был подвергнут дополнительной сшивке, но уже другим диамином — Jeffamine D-400 (ПИ-1.4). Выбор данного соединения обусловлен его меньшим влиянием на проницаемость мембраны при увеличении ее селективности, что показано на примере ПИ-1.3. Мембрана ПИ-1.4 характеризуется более высокой проницаемостью и селективностью по сравнению с несшитым ПИ-1. Сшивка мембраны ПИ-6 за счет декарбоксилирования привела к возрастанию ее селективности и незначительному снижению проницаемости, что вызвано уменьшением свободного объема полимера (ПИ-6.1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние природы боковых групп полиимидов и их комбинаций на газотранспортные свойства пленок. Установлено, что сополиимид, содержащий флуореновые и карбоксильные группы (мольное соотношение 50 : 50) в аминном компоненте, характеризуется селективностью разделения пары  $\text{He}/\text{CH}_4$  равной 315, при коэффициенте проницаемости  $\text{He}$  9.5. В то же время сочетание боковых трифторметильных групп и атомов хлора обеспечивает селективность разделения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , равную 34, при коэффициенте проницаемости  $\text{CO}_2$  37.3. Такой полиимид может рассматриваться в качестве потенциального кандидата для очистки газовых смесей от  $\text{CO}_2$ . Дополнительная сшивка полиимидных пленок приводит к росту их селективности и проницаемости до двукратных значений.

Авторы выражают благодарность Е.С. Афанасьеву за термомеханические испытания полимеров, Е.М. Чайке за механические испытания пленок и Е.Л. Вулаху за предоставленный хлорированный диамин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Общества с ограниченной ответственностью “ТЕКОН Мембранные технологии” и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bernardo P., Clarizia G. // Chem. Eng. Trans. 2013. V. 32. P. 199.
- Sanaeepur H., Ebadi Amooghini A., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B. // Progr. Polym. Sci. 2019. V. 91. P. 80.
- Hajipour A., Rafiee F., Azizi G. Polyimides: Synthesis Properties, Characterization and Applications. New York: Wiley, 2011.
- Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D. // Polymer. 2013. V. 54. № 18. P. 4729.
- Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S. // Progr. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 7. P. 907.
- Liaw D.-J., Hsu P.-N., Chen W.-H., Liaw B.-Y. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 9. P. 1483.
- Ding M. // Progr. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 6. P. 623.
- Baker R.W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 6. P. 1393.
- Rezakazemi M., Sadrzadeh M., Matsuura T. // Progr. Eng. Comb. Sci. 2018. V. 66. P. 1.
- Smith Z.P., Hernández G., Gleason K.L., Anand A., Doherty C.M., Konstas K., Alvarez C., Hill A.J., Lozano A.E., Paul D.R., Freeman B.D. // J. Membr. Sci. 2015. V. 493. P. 766.
- Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 12. P. 5871.
- Ishida Y., Ogasawara T., Yokota R. // High Performance Polymers. 2006. V. 18. № 5. P. 727.
- Hsiao S.-H., Yang C.-Y. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 1997. V. 35. № 13. P. 2801.
- Li J., Kato J., Kudo K., Shiraiishi S. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2289.
- Buonomenna M.G., Yave W., Golemme G. // RSC Adv. 2012. V. 2. № 29. P. 10745.
- Polyimides Synthesis Application and Research / Ed. by C. Murphy. New York: Nova Sciences Publ., Inc. 2017.
- Qiu W., Zhang K., Li F. S., Zhang K., Koros W.J. // ChemSusChem. 2014. V. 7. № 4. P. 1186.
- Brink M.H., Brandom D.K., Wilkes G.L., McGrath J.E. // Polymer. 1994. V. 35. P. 5018.
- Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Y.S. // J. Macromol. Sci. C. 1974. V. 11. № 1. P. 45.
- Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Y.S. // Russ. Chem. Revs. 1996. V. 65. № 3. P. 249.
- Shao L., Liu L., Cheng S.-X., Huang Y.-D., Ma J. // J. Membr. Sci. 2008. V. 312. № 1–2. P. 174.
- Qiu W., Chen C.-C., Kincer M.R., Koros W.J. // Polymer. 2011. V. 52. № 18. P. 4073.
- Korikov A.P., Yampolskii Yu.P., Vygodskii Y.S. // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 6. P. 638.
- Chung C.-M., Lee J.-H., Cho S.-Y., Kim J.-G., Moon S.-Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. № 1. P. 532.
- Chiou J., Barlow J.W., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 6. P. 2633.
- Ahmad M.Z., Pelletier H., Martin-Gil V., Castro-Munoz R., Fila V. // Membranes (Basel). 2018. V. 8. № 3. P. 67.
- Qiu W., Xu L., Chen C.-C., Paul D.R., Koros W.J. // Polymer. 2013. V. 54. № 22. P. 6226.
- Pan H., Pu H., Wan D., Jin M., Chang Z. // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 10. P. 3077.
- Xu S., Wang Y. // J. Membr. Sci. 2015. V. 496. P. 142.