

УДК 541.64:533.15

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ МОРФОЛОГИЮ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

С.В. Крючкова\*, М.Ю. Яблокова, А.Ю. Алентьев<sup>1</sup>, Л.Г. Гасанова, А.В. Кепман

(Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: [essoch@mail.ru](mailto:essoch@mail.ru))

**Исследованы морфология, надмолекулярная структура и газотранспортные свойства пленочных образцов на основе полимеров разной химической структуры. Показано влияние надмолекулярной структуры полимеров на морфологию пленочных образцов и их газоразделительные свойства. Исследованные полимеры являются низкопроницаемыми материалами, обладающими высокой селективностью по различным парам газов.**

**Ключевые слова:** газотранспортные свойства, идеальная селективность, коэффициент диффузии, коэффициент проницаемости, полиимиды, полисульфон.

Для создания технологии разделения смесей газов и паров при повышенных температуре и давлении необходима разработка мембранных модулей на основе термостойких поликонденсационных полимеров разного химического строения (полиимидов, полисульфонов и др.). Данные полимеры обладают высокой механической прочностью и термостабильностью, химической и радиационной стойкостью [1, 2], а также высокой селективностью газоразделения [2]. Химическая структура элементарного звена и структурно-морфологические особенности полимера могут существенным образом оказывать влияние на газотранспортные свойства мембран на основе таких полимеров. Изучению взаимосвязи структура – газотранспортные свойства полиимидов посвящены многие фундаментальные исследования [2–10]. В данной работе рассмотрены три коммерческих полимера: два полиимиды [1, 2] и полисульфон [11].

*Полипиромеллитимид* [1] хорошо изучен и охарактеризован. Его газотранспортным свойствам посвящено много работ, однако в них газотранспортные характеристики, а также значения температуры стеклования и плотности существенно различаются [2, 7, 12–13]. Известно, что полиимид, синтезированный на основе пиромеллитового диангидрида, имеет относительно низкое значение селективности газоразделения, несмотря на малую конформационную подвижность диангидридной компоненты. Предполагается, что это может быть связано с нежелательным распределением свободного объема [14]. Различие данных по

газопроницаемости и селективности для одного и того же полимера обусловлено, вероятно, условиями приготовления образца [7, 12, 13].

*Полиэфиримид* содержит сульфоновую группировку в диамином фрагменте. Как мембранный материал он практически не изучался. Известны две работы [15, 16], в которых проведено сравнение его газотранспортных характеристик с характеристиками полимерных материалов, традиционно применяемых для газоразделения. В работе [16] методами компьютерного моделирования проведены расчеты свободного объема (fractional free volume (FFV)) Extent® для предсказания его газотранспортных свойств. В ряде работ [17, 18] описано влияние сульфоновых фрагментов на морфологию и газотранспортные свойства полимеров. Изменение газотранспортных характеристик авторы [17] связывают с наличием в структуре сульфоновых групп, приводящих к изменению конформации макромолекул (в том числе для полиимидов, содержащих сульфоновые фрагменты в диаминах с *пара*- и *мета*-положениями [18]).

*Полисульфон* [11] представляет собой гибкоцепной полимер. Химические структуры элементарных звеньев полимеров полисульфона и полиимиды Extent® имеют общие фрагменты бисфенола А и дифенилсульфона. Однако по сравнению с полисульфоном у молекулы Extent® дополнительно присутствует гетероциклический имидный фрагмент, что, вероятно, должно приводить к увеличению жесткости цепи и оказывать влияние на газотранспортные свойства пленок на основе

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

этих полимеров. Наличие имидных групп также способствует усилению межмолекулярных взаимодействий, что увеличивает плотность упаковки и снижает коэффициент проницаемости [16]. Для оценки влияния надмолекулярной структуры в качестве полимера сравнения для полиимида Extem® был выбран полисульфон.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение свойств образцов, полученных на основе промышленно выпускаемых полимерных материалов, и проведение сравнительного анализа влияния химической структуры на их морфологию и газотранспортные свойства.

### **Экспериментальная часть**

#### **Объекты исследования**

В качестве объектов исследования были выбраны термостойкие полимеры, отличающиеся химической структурой и морфологией – ПИ1, ПИ2 и ПИ3.

ПИ1 – поли(4,4'-оксидифенилен) пиромеллитимид на основе оксидифениламина и диангидрида пиромеллитовой кислоты. Имидизацию полиамидокислоты проводили путем ступенчатой термической обработки до 300 °С по известной методике [1]. Исходная полиамидокислота в виде лака марки АД-9103 ИС (ТУ 2311-007-18805827-2007, производство ООО «Эстроком») представляет собой раствор (13 мас.%) полипиромеллитокислоты в N,N-диметилформамиде.

ПИ2 – полиэфиримид на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси) бис(фталевого ангидрида) марки Extem® [16]. Полимер в виде гранул произведен компанией «Sabic Innovative Plastics». Для получения пленок был приготовлен раствор ПИ2 в N-метилпирролидоне с концентрацией полимера 24 мас.%.

ПСФ – полисульфон (порошкообразный клеевой, марки ПСК-1). Получают по реакции поликонденсации между бисфенолом-А и 4,4'-дихлордифенилсульфоном [11]. Для получения пленок был приготовлен раствор ПСФ в N-метилпирролидоне с концентрацией полимера 24 мас.%.

#### **Приготовление пленочных образцов**

Для получения пленочных образцов растворы полимеров наливали на стеклянную подложку и формировали пленки аппликатором заданной толщины. Сушку и термическую обработку пленочных образцов проводили в сушильном электрошкафу «ШСВ-65» по заданному режиму: для ПИ1 проводили термическую обработку по известной методике [1]; для ПИ2 и ПСФ был про-

веден ступенчатый нагрев (5 °С/мин) в температурном диапазоне 80–200 °С и выдержке при 200 °С в течение 1 ч.

Для удаления остаточного растворителя и получения бездефектных образцов стеклянные подложки с пленочными образцами выдерживали в дистиллированной воде в течение нескольких суток до отслоения образцов от подложки. Полученные пленки сушили на воздухе, а затем в термощкафу при температуре 100 °С. С помощью кольцевого ножа из полученных пленочных образцов были вырезаны диски диаметром 50 мм. Толщину полученных дисков измеряли микрометром «М 05101» с ценой деления 1 мкм.

#### **ТГА-анализ**

Термический анализ полученных пленочных образцов проводили в диапазоне температур от 50 до 600 °С (скорость нагрева 10 °С/мин) на приборе синхронного термического анализа «NETZSCH STA 449 C» (Германия).

#### **Электронная микроскопия**

Структурно-морфологические исследования хрупких сколов пленочных образцов в жидком азоте проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «VEGA3» («Tescan», Чехия) с ускоряющим напряжением 20 кВ.

#### **Рентгеноструктурный анализ**

Исследования проводили на установке «Bruker D8 Advance» (Германия), использовали излучение с длиной волны  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ . Для расчета межплоскостных расстояний использовали программу «Peaksoft». Расчет межплоскостных расстояний  $d$  проводили по формуле Вульфа – Брегга:

$$d = \lambda / 2 \sin \Theta,$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\Theta$  – половина угла дифракции, соответствующего максимуму интенсивности.

#### **Определение газотранспортных характеристик пленочных образцов**

Эксперимент по определению параметров газопереноса через плоские образцы проводили на барометрической установке «Time lag pressure increase plant» («GKSS Forschungszentrum», Германия) [19]. Данная установка включает в себя вакуумный пост «Pfeiffer Vacuum», датчик давления «MKS Baratron»; для управления экспериментом использовали программное обеспечение «LabView». Измерения проводили для газов N<sub>2</sub>, He,

$O_2$ , Ar,  $CH_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2$  при комнатной температуре. Анализируемую пленку помещали в герметичную ячейку. Особая конструкция ячейки, а также специальная методика последовательного уплотнения резиновыми кольцами исключают возможность проникновения газов, минуя пленку. Исследуемый газ из баллона под давлением 1 атм подается в надмембранное пространство. Со стороны приемного объема создается глубокий вакуум, что позволяет пренебречь обратной диффузией пенетранта в мембране. Прошедший через мембрану газ накапливается в калиброванном объеме установки. Режим регистрации интегральный. В интегральном методе газ, прошедший через мембрану, заполняет постоянный замкнутый калиброванный объем от мембраны до анализатора. При этом проницаемость определяется скоростью увеличения давления пермеата в указанном объеме. Типичная интегральная кривая, полученная в ходе эксперимента, позволяет рассчитать коэффициент диффузии  $D$  по методу Дайнеса – Баррера:

$$D = l^2 / 6 \theta,$$

где  $l$  – толщина мембраны (см),  $\theta$  – время запаздывания (с).

Коэффициент проницаемости  $P'$  рассчитывали по  $\tan \alpha$  ( $\alpha$  – углу наклона прямолинейного участка кривой натекания); коэффициент растворимости определяли как отношение коэффициента проницаемости к коэффициенту диффузии [20].

Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты идеальной селективности (фактор разделения) для пары газов  $i$  и  $j$ :

$$\alpha_{ij} = P'_i / P'_j,$$

где  $P'$  – коэффициент проницаемости (Баррер)<sup>2</sup>, измеренный при перепаде давления исследуемого газа на мембране в 1 атм.

### Результаты и их обсуждение

Большое значение при получении мембранных материалов имеет морфологическая структура полимера, которая существенным образом зависит от его способности к кристаллизации и формированию упорядоченной надмолекулярной структуры. Последняя, в свою очередь, определяется длиной жестких участков, наличием или отсутствием гибких сочленений и их расположением в диаминном или диангидридном фрагментах цепи. В данной работе рассматриваются свойства двух полиимидов, существенно отличающихся по химической структуре, и полисульфона, имеющего в своей структуре сульфоновую группу, как и один из полиимидов (рис. 1).

Физико-химические характеристики исследуемых полимеров приведены в табл. 1, где показано, что значения плотности полиимида для ПИ1 больше, чем для ПИ2 (вероятно, это связано с наличием более плотной упаковки полимерных цепей). Для ПСФ значение плотности существенно

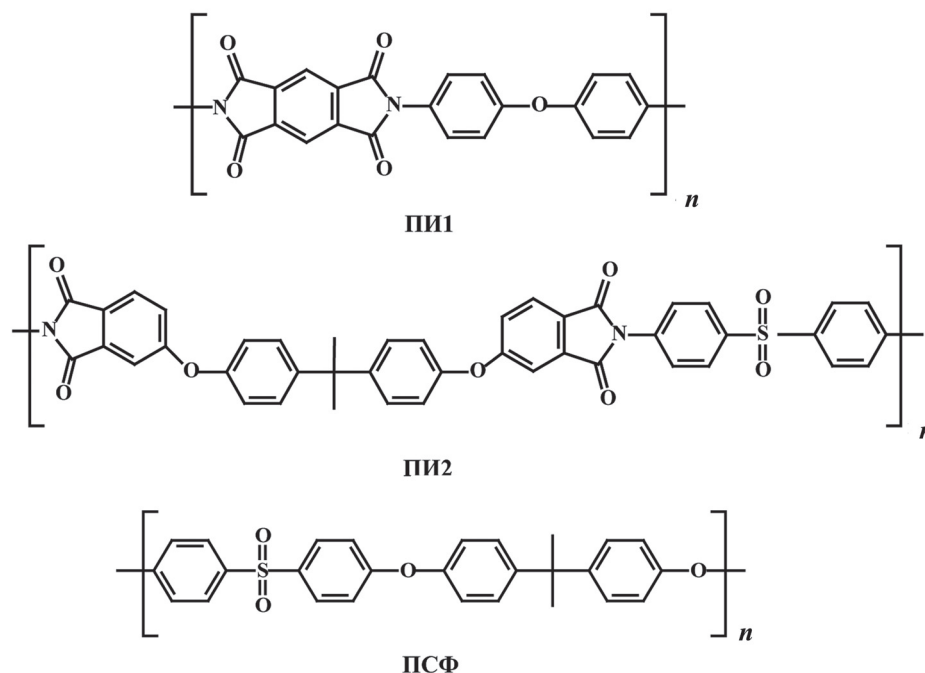


Рис. 1. Химическая структура ПИ1, ПИ2 и ПСФ

<sup>2</sup>1 Баррер =  $10^{-10} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{см рт. ст.})^{-1}$ .

Т а б л и ц а 1

## Физико-химические свойства пленочных образцов исследуемых полимеров

Показатель	Полимер		
	ПИ1	ПИ2	ПСФ
Толщина пленок, мкм	39	33	41
Плотность, г/см <sup>3</sup> (экспериментальные значения)	1,38±0,02	1,30±0,03	1,21±0,01
Плотность, г/см <sup>3</sup> (литературные данные)	1,402 [6] 1,395 [12]	1,31 [16]	1,24 [11, 16]
Плотность, г/см <sup>3</sup> (значения рассчитаны по методу А.А. Аскадского)	1,40	1,33	1,25
Энергия когезии, Дж/моль (значения рассчитаны по методу А.А. Аскадского)	130000	258000	156000
Температура стеклования, °С	460	280	180
Растворимость пленочных образцов, выдержанных в течение 1 ч при температуре 200 °С	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; N-МП	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; N-МП
Растворимость пленочных образцов, выдержанных в течение 1 ч при температуре 300 °С	–	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; N-МП

ниже, чем у рассматриваемых полиимидов. Для ПИ2 и ПСФ наблюдается хорошая корреляция с литературными данными по плотности, тогда как для ПИ1 экспериментальные значения плотности ниже, чем в литературе [6, 12].

Такое расхождение может быть связано как с условиями получения пленки и влиянием растворителя, так и с полнотой протекания реакции имидизации, при которой происходит формирование надмолекулярной упаковки цепей [1].

На рис. 2, где приведены кривые ТГА, показано, что для ПИ1 потеря массы, связанная с его разложением, наблюдается при температуре выше 450 °С. Для ПИ2 и ПСФ потеря массы начинается при температуре выше 200 °С, что связано с удалением высококипящего остаточного растворителя.

ПИ1 представляет собой жесткоцепной полимер, структура которого хорошо изучена и описана в литературе. Установлено, что при термической обработке формируется надмолекулярная структурная организация со слоевой упаковкой цепей [1]. Процесс структурирования полимерных цепей является результатом особой укладки жестких фрагментов ПИ1 в процессе циклизации [21].

Особенностью данного полимера является возможность получения пленочных образцов только из растворов полиамидокислоты в процессе химической реакции при удалении растворителя в процессе нагрева. В случае химической имидизации полиамидокислоты происходит образование осад-

ка, нерастворимого в органических растворителях и не перерабатываемого при нагреве. Такое поведение связано с высокой способностью к структурированию и образованию упорядоченной структуры в пленочных образцах, чему предшествует появление элементов порядка мезоморфного типа, которые играют роль центров кристаллизации в растворе [22].

ПИ2 после температурной выдержки при 300 °С теряет способность к растворению, что также может быть связано с его структурированием при термической обработке (табл. 1).

Термическая обработка пленок ПСФ приводит к некоторому потемнению и потере формы, но не влияет на способность к растворению.

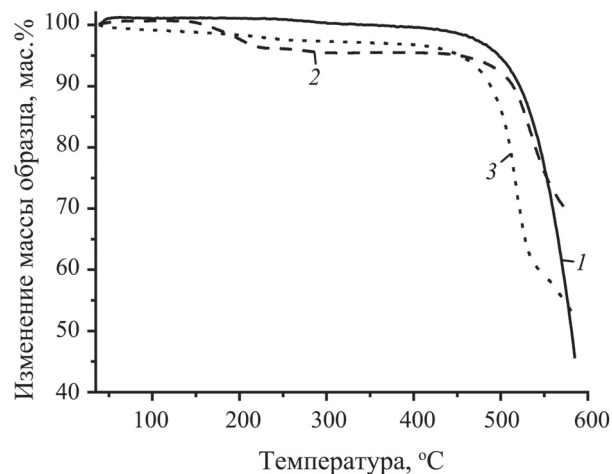


Рис. 2. Кривые ТГА пленок на основе ПИ1 (1), ПИ2 (2), ПСФ (3)

Изучение надмолекулярной структуры ПИ1, ПИ2 и ПСФ проводили методом РСА в больших углах. Полученные дифрактограммы приведены на рис. 3.

Как видно из приведенных данных, пленка ПИ1 является изотропной, в объеме присутствуют различные кристаллические образования с разной степенью упорядоченности, наиболее упорядоченная фаза имеет  $d = 5,1$  Å. По данным [1], наиболее вероятной надмолекулярной структурой этого полиимида считается решетка, где диангидридные и диаминовые фрагменты разных молекул располагаются в чередующихся слоях. Укладка циклов в

таких слоях паркетная, объемно-центрированная. Плоскости диангидридных фрагментов повернуты на угол  $60^\circ$ , а плоскости диаминовых фрагментов развернуты относительно друг друга на угол  $90^\circ$ . Отмечено, что упаковка пиромеллитимидных циклов очень плотная, а диаминовые фрагменты допускают значительные независимые повороты отдельных фенильных групп [1].

По химической структуре ПИ2 (рис. 1) можно отнести к гибкоцепным полимерам, однако наличие сульфоновой группы в *para*-положении в цепи полимера затрудняет его подвижность, и температура стеклования существенно превос-

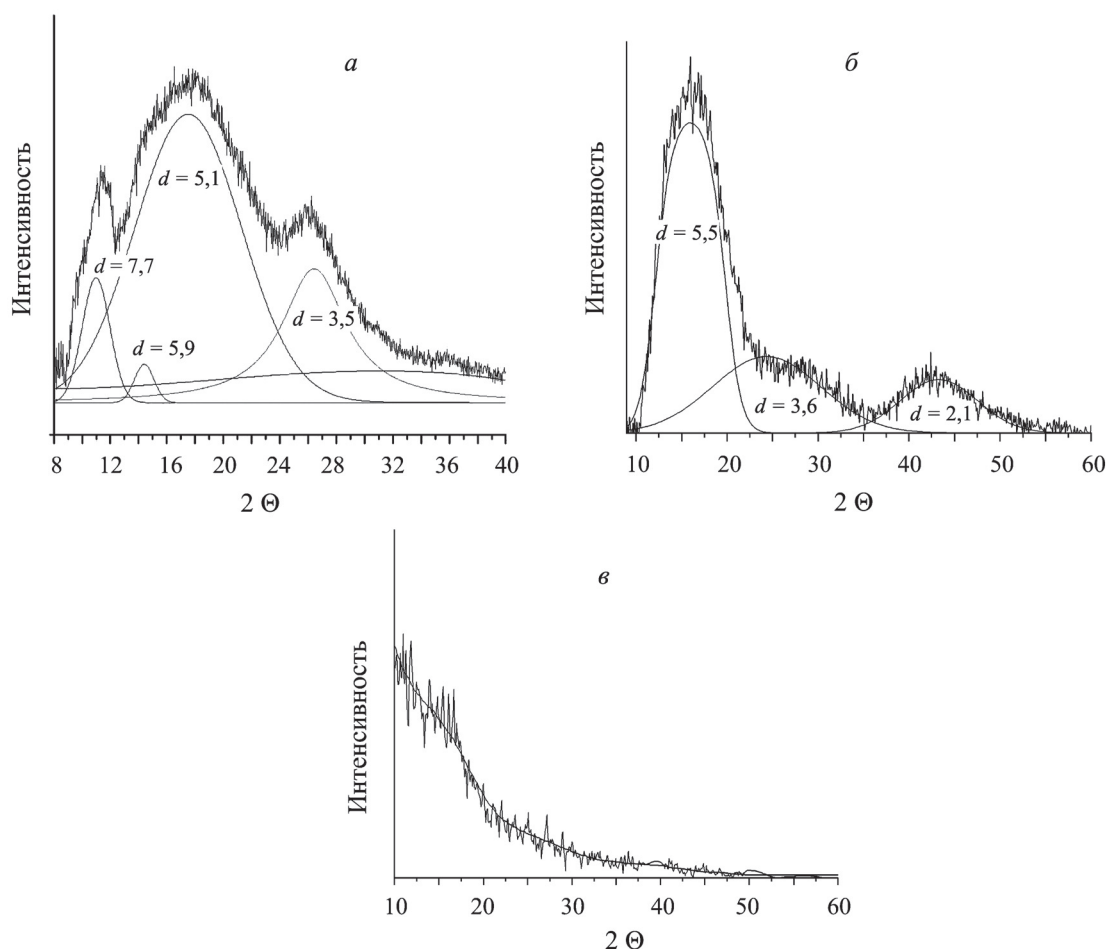


Рис. 3. Данные рентгеноструктурного анализа полимеров: *a* – ПИ1, *б* – ПИ2, *в* – ПСФ



Рис. 4. Пространственная структура ПИ2 [16]



Таблица 2

Коэффициент проницаемости ( $P$ ), коэффициенты диффузии ( $D$ ), коэффициенты растворимости ( $S$ ) пленочных образцов

Газ	ПИ1		ПИ2		ПСФ				
	$P$ , Баррер	$D \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$S \times 10^3$ , см <sup>3</sup> (н.у.)/см <sup>3</sup> ·см рг. ст.	$P$ , Баррер	$D \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$S \times 10^3$ , см <sup>3</sup> (н.у.)/см <sup>3</sup> ·см рг. ст.	$P$ , Баррер	$D \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$S \times 10^3$ , см <sup>3</sup> (н.у.)/см <sup>3</sup> ·см рг. ст.
He	10	355	0,28	9,1	734	0,124	10,1	415	0,24
H <sub>2</sub>	9,5	117	0,81	8,5	186	0,46	14,9	334	0,45
O <sub>2</sub>	0,76	0,47	16	0,81	2	4	1,9	1,6	12
Ar	0,29	0,18	16	0,4	1,3	3	0,8	0,81	10
CO <sub>2</sub>	3,8	0,09	416	5,5	0,59	94	5,7	0,29	195
N <sub>2</sub>	0,18	0,09	21	0,16	0,54	3	0,29	0,33	8,8
CH <sub>4</sub>	0,35	0,017	210	0,24	0,133	18	0,32	0,16	20

ходит температуру стеклования хорошо известного гибкоцепного аморфного полиимида марки Ultem® ( $T_{ст.} = 217 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [23].

По данным компьютерного моделирования [16] для ПИ2 характерно наличие в цепи как гибких фрагментов, так и жесткоцепных, препятствующих плотной упаковке, и именно такое строение определяет его надмолекулярную структуру (рис. 4).

По данным РСА, пленочный образец ПИ2 (рис. 3, б) является изотропным, для него наблюдается несимметричное аморфное гало, и в углах  $2\theta = 16^\circ$  отчетливо проявляется рефлекс достаточно высокой интенсивности, который отвечает наличию кристаллической фазы, связанной с образованием упорядоченных областей ближнего порядка (доменов) с  $d = 5,5 \text{ \AA}$ .

Для образца ПСФ, по данным РСА (рис. 3, в), наблюдается несимметричное аморфное гало, характерное для аморфных полимеров.

Для оценки влияния надмолекулярной структуры ПИ1, ПИ2 и ПСФ на их газотранспортные характеристики был проведен анализ пленочных образцов (табл. 2, 3).

В общем случае транспорт газа через непористую мембрану может быть описан в рамках механизма растворения и диффузии:

$$P = D \cdot S,$$

где  $P$  – коэффициент проницаемости,  $S$  – коэффициент растворимости,  $D$  – коэффициент диффузии [20].

Авторы [17–18] при сравнении газотранспортных характеристик полиимидов, близких по строению элементарного звена, но различающихся наличием полярных фрагментов, содержащих сульфоновые группы, наблюдали снижение значений коэффициентов проницаемости и повышение значений селективности разделения, что можно объяснить уплотнением упаковки полимерных цепей. Так, в случае ПИ2, содержащего сульфоновые фрагменты, происходит увеличение селективности по парам газов CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> за счет усиления межцепных взаимодействий при транспорте полярных молекул газа (табл. 3.).

Из данных табл. 3 видно, что при использовании всех рассматриваемых полимеров для пар газов, молекулы которых заметно отличаются по размерам (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, He/CH<sub>4</sub>, He/N<sub>2</sub>, He/Ar), преимущественный вклад вносит диффузионная составляющая ( $\alpha_D$ ), при этом наибольшие значения селективности диффузии отмечаются для ПИ1. Наоборот, для пар газов, содержащих CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/Ar), основной

Т а б л и ц а 3

## Идеальная селективность пленочных образцов

Газ	$\alpha$	$\alpha_D$	$\alpha_S$	$\alpha$	$\alpha_D$	$\alpha_S$	$\alpha$	$\alpha_D$	$\alpha_S$
	ПИ1			ПИ2			ПСФ		
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	4	5	0,8	5	4	1,25	6,5	5	1,3
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	27	7029	0,0038	35	1400	0,0875	47	2109	0,02
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	53	1351	0,04	53	347	0,153	51	1012	0,05
H <sub>2</sub> /Ar	33	648	0,05	21	140	0,15	19	412	0,046
He/CH <sub>4</sub>	29	21316	0,0014	38	5521	0,007	32	2621	0,012
He/N <sub>2</sub>	56	4096	0,014	57	1368	0,04	35	1258	0,028
He/Ar	34	1965	0,017	23	552	0,04	13	512	0,025
CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	5	0,2	25	7	0,3	23,3	3	0,2	15
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	11	5	2,2	23	4	5,75	18	2	9
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	21	1	21	34	1	34	20	1	20
CO <sub>2</sub> /Ar	13	0,5	26	14	0,4	35	7	0,4	17,5

вклад в селективность вносит сорбционная составляющая селективности ( $\alpha_S$ ).

Известно, что транспорт газа в частично кристаллических полимерах затруднен, поскольку упорядоченная кристаллическая структура создает барьер на пути диффундирующих газов, и перенос молекул газов осуществляется в основном через аморфные области в полимере: коэффициент диффузии в кристаллической области на порядки меньше этой величины в аморфной зоне [24].

СЭМ-изображения хрупкого излома пленок исследуемых полимеров приведены на рис. 5. По данным СЭМ (рис. 5, а), на сколе образца ПИ1 видно формирование надмолекулярной структуры фибриллярного типа, основными элементами которой являются микрофибриллы, похожие на неразветвленные лучи сферолитов, но отличающиеся от них большей длиной и, главное, тем, что в складчатых кристаллитах, сочлененных аморфными прослойками, цепи ориентированы вдоль главных осей микрофибрилл.

Для коэффициентов диффузии разных газов существует корреляционное соотношение, получаемое из уравнения Мирса [25]:

$$\lg D_i = A - B \cdot (d_{эф})^2,$$

где  $d_{эф}$  – эффективный кинетический диаметр молекулы газа,  $A$  и  $B$  – константы, зависящие от природы полимера. Зависимость коэффициентов

диффузии газов от площади сечения диффундирующих молекул представлена на рис. 6. Для всех рассматриваемых полимеров коэффициент диффузии пропорционально связан с размером кинетического диаметра молекул проникающего газа. Значения коэффициентов диффузии ПИ2 и ПСФ выше, чем для ПИ1, а селективность диффузии (угол наклона линейной зависимости коэффициента диффузии от кинетического размера молекул проникающего газа) меньше для ПИ2 и ПСФ, чем для ПИ1.

## Выводы

В работе проведено сравнение надмолекулярной структуры двух полиимидов разного химического строения (ПИ1 и ПИ2) и полисульфона (ПСФ), имеющего общий фрагмент с ПИ2 в химической структуре элементарного звена, ее влияние на газотранспортные характеристики. Анализ газоразделительных характеристик исследуемых полимеров показал, что исследуемые полимеры относятся к низкопроницаемым мембранным материалам. Влияние надмолекулярной структуры выражается в изменении селективности диффузии, связанной с образованием частично-кристаллической структуры, в которой присутствуют как кристаллические домены и упорядоченные области вдоль оси фибрилл, так и аморфные области, по которым и проходит основной транспорт газа.

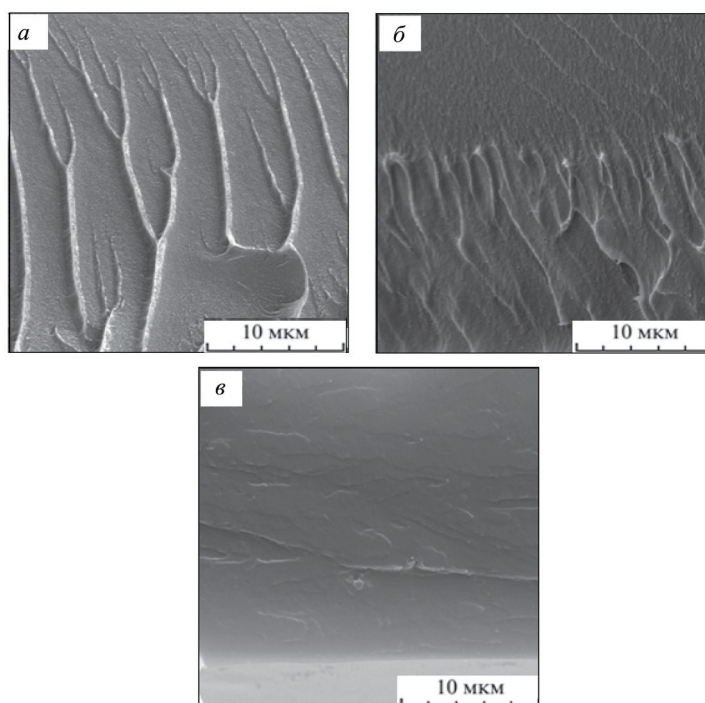


Рис. 5. СЭМ-фотографии хрупких сколов пленочных образцов: *a* – ПИ1, *б* – ПИ2, *в* – ПСФ

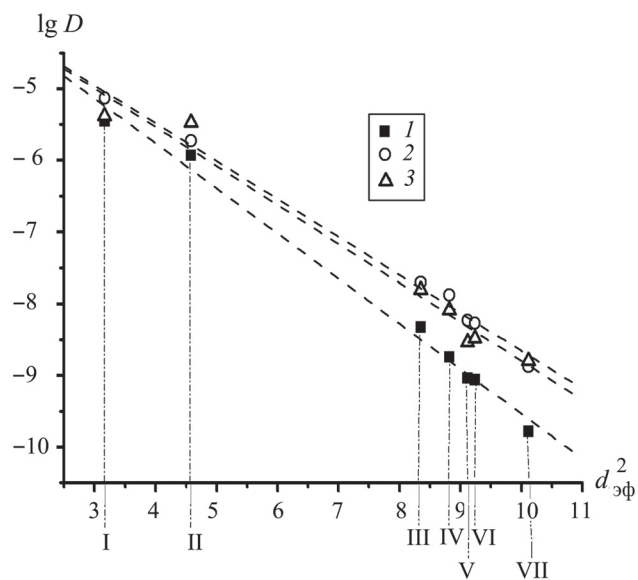


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии газов от кинетического диаметра ( $d^2$ ) молекул газов для полимеров: 1 – ПИ1, 2 – ПИ2, 3 – ПСФ (I – He, II – H<sub>2</sub>, III – O<sub>2</sub>, IV – Ar, V – CO<sub>2</sub>, VI – CH<sub>4</sub>)

У жесткоцепного полиимида (ПИ1) селективность диффузии выше, что связано с отсутствием межмолекулярного взаимодействия между функциональными группами в цепи полимера, а значения энергии когезии значительно меньше (табл. 1), чем у гибкоцепного полиимида (ПИ2).

Повышение селективности в парах газов CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> для полиимида (ПИ2), содержащего сульфоновые фрагменты в основной цепи, может быть связано с межмолекулярным взаимодействием, приводящим к улучшению сорбционных характеристик.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 328.
2. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties. Tokyo, 1996. P. 314.
3. Yampolskii Y. // Macromolecules. 2012. Vol. 45. N 8. P. 3298.
4. Jia L., Xu J. // Polymer Journal. 1991. Vol. 23. N 5. P. 417.
5. Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T. // Journal of Membrane Science. 1996. Vol. 111. N 2. P. 183.
6. Matsumoto K., Xu P. // J. of Membrane Science. 1993. Vol. 81. P. 23.
7. Li Y., Wang X., Ding M., Xu J. // J. of Applied Polymer Science. 1996. Vol. 61. N 5. P. 741.
8. Stern S.A. // J. of Membrane Science. 1994. Vol. 94. N 1. P. 1.
9. Bell V.L., Stump B.L., Gager H. // J. of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry. 1976. Vol. 14. N 9. P. 2275.
10. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. of Membrane Science. 1988. Vol. 37. N 1. P. 45.
11. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.L. // Polymer. 1991. Vol. 32. N 5. P. 840.
12. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. // Polymer. 1992. Vol. 33. N 3. P. 585.
13. Mi Y., Stern S.A., Trohalaki S. // J. of Membrane Science. 1993. Vol. 77. N 1. P. 41.
14. Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B. Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation. Chichester, 2006. P. 444.
15. Peng N., Chung T., Chng M., Aw W. // J. of Membrane Science. 2010. Vol. 360. P. 48.
16. Xia J.Z., Liu S.L., Pallathadka P.K., Chng M., Chung T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49. N 23. P. 12014.
17. Singh A., Ghosal K., Freeman B.D., Lozano A.E., de la Campa J.G., de Abajo J. // Polymer. 1999. Vol. 40. N 20. P. 5715.
18. Kawakami H., Anzai J., Nagaoka S. // Journal of Applied Polymer Science. 1995. Vol. 57. N 7. P. 789.
19. Shamsipur H., Dawood B., Budd P., Bernardo P., Clarizia G., Jansen J. // Macromolecules. 2014. Vol. 47. N 16. P. 5595.
20. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. под ред. Ю.П. Ямпольского. М., 1999.
21. Баклагина Ю.Г., Горяйнов Г.И., Ефанова Н.В., Кольцов А.И., Коржавин Л.Н., Михайлова Н.В., Никитин В.Н., Прокопчук Н.Р. // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. 18. № 6. С. 1298.
22. Милевская И.С., Лукашева Н.В., Баклагина Ю.Г. // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т. 34. № 10. С. 99.
23. Abbasi H., Antunes M., Velasco J. I. // Exp. Polym. Lett. 2015. Vol. 9. P. 412.
24. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси / Пер. с англ. М., 1981. Т. 1. С. 540.
25. Meares P. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. N 13. P. 3415.

Поступила в 12.09.16

## INFLUENCE OF POLYMER'S CHEMICAL STRUCTURE ON THE MORPHOLOGY AND GAS TRANSPORT PROPERTIES

S. V. Kryuchkova\*, M.Yu. Yablokova, A.Yu. Alentiev, L. G. Gasanova, A.V. Kepman

(Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Division of chemical technology and new materials; \*e-mail: essoeh@mail.ru)

The morphology, supramolecular structure and gas transport properties of the film samples based on the polymers of different chemical structure are researched. The effect of supramolecular structures on the morphology of the polymer film samples and their gas separation properties is shown. Studied polymers are low-permeability material having high selectivity for different gas pairs.

**Key words:** gas transport properties, the ideal selectivity, diffusion coefficient, permeability, polyimides, polysulfone.

**Сведения об авторах:** Крючкова Светлана Владимировна – аспирант кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ (essoeh@mail.ru); Яблокова Марина Юрьевна – доцент кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, канд. хим. наук (marapfel@yandex.ru); Алентьев Александр Юрьевич – профессор Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, докт. хим. наук (alentiev1963@mail.ru); Гасанова Людмила Гашамовна – ст. препод. кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, канд. хим. наук (algebrabra@yandex.ru); Кепман Алексей Валерьевич – вед. науч. сотр. кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, канд. хим. наук (alexkep@mail.ru).