

59. Fujii T., Shima H., Matsumoto N., Kannari F. Appl. Surf. Sci., 1996, v. 96-98, p. 625.
60. Гриценко К.П. Тез. конф. «Композиционные материалы». Солигорск, 1995, с. 65.
61. Gritsenko K.P., Dimitriev O.P., Kislyk V.V. e. A. In: Abstr. 9 Conf. Organised Molecul. Films, Potsdam, 2000, v. 1, p. 190.
62. Gritsenko K.P., Dimitriev O.P., Schrader S. e. a. Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2002, v. 198-200, p. 625—632.
63. Grytsenko K., Grynko D., Sopinski M. e. a. Abstr. Book: International Workshop «Spin- and Optoelectronics», Berlin, 26—29 September, 2007.
64. Grytsenko K., Grynko D., Sopinskii M., Lytvyn O., e. a. Abstr. Book E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, May 29—June 3, 2007.
65. Park I., Li Z., Pisano A.P. Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS '07. Bangkok, Jan. 2007, p. 899—904.
66. Mizutani Y., Matsuda H., Ishiji T., Furuya N., Takahashi K. Sensors and Actuators B: Chem., 2005, v. 108, Is. 1-2, p. 815.
67. Gallez B. <http://www.rema.ucl.ac.be/Coating-BG.pdf>
68. Bramann G., Zacharias B., Wienecke M. New optical hydrogen sensor with fast response time based on multilayer palladium-nickel-PTFE thin film for explosion-proof detection of high H<sub>2</sub> concentrations of 1—100%. Publ. online Jul. 2, 2007. [www.ewofs07.unisannio.it/?page=session2&id=03004](http://www.ewofs07.unisannio.it/?page=session2&id=03004)
69. Rutledge S.K., Banks B.A., Hunt J. Reactively Deposited Aluminum Oxide and Fluoropolymer Filled Aluminum Oxide Protective Coatings for Polymers. <http://gltrs.grc.nasa.gov/cgi-bin/GLTRS/browse.pl?all/TM-106966.html>
70. Wittmann J.C., Smith P. Nature, 1991, v. 352, p. 414.
71. Tanigaki N., Kyotani H., Wada M. e. a. Thin Solid Films, 1998, v. 331, p. 229.
72. Moulin J.F., Brinkmann M., Thierry A., Wittmann J.C. Adv. Mater., 2002, v. 14, № 6, p. 436.
73. Tanaka T., Honda Y., Ishitobi M. Langmuir, 2001, v. 17, p. 2192.
74. Gritsenko K.P., Tolmachev A.I., Tanaka T. e. a. Conf. ECOER, Potsdam, November 17-21, 2001, p. 208.
75. Gritsenko K.P., Grinko D.O., Dimitriev O.P., Schrader S., Thierry A., Wittmann J.C. Optical Memory and Neural Networks, 2004, № 3, p. 135—143.
76. Ksianzou V., Gritsenko K.P., Thierry A., Tolmachev A.I., Schrader S. X Intern. Conf. on Quantum Optics'2004 ICQO'2004, Minsk, 2004, May 30—June 3, p. 11.
77. Grytsenko K., Lytvyn O., Bogutskii V., Velagapudi R., Ksianzou V., Schrader S. Abstr. Book, Winter School on Organic Electronics, Planearlm, 2007, p. 62.
78. Prelipceanu M., Tudose O-G., Prelipceanu O-S., Schrader S., Gritsenko K. Mater. Sci. in Semiconductor Proc., 2007, v. 10, p. 24—35.
79. Grytsenko K., Bogutskii V., Slominskii Yu.L., Tolmachev O.I., Resel R., Ksensov S., Schrader S. Abstr. Book Conf. ECOER07, Varenna, September 30—October 4, 2007, p. 43.
80. Гриценко К., Кладко В., Слонимский Ю., Толмачев О. и др. Сб. тр. конф. «Полимерные композиты и трибология», Гомель, 16—19 июля 2007, с. 97.
81. Гриценко К., Навозенко О., Сопинский М., Камуз О. и др. Сб. тр. конф. «Полимерные композиты и трибология», Гомель, 16—19 июля 2007, с. 63.
82. Tamura H., Kojima R., Usui H. Appl. Optics, 2003, v. 42, Is. 19, p. 4008—4015.
83. Zaporozhchenko V., Podschun R., Schurmann U. e. a. [www.iop.org/article/0957-4484/17/020/nano6\\_19\\_020.pdf](http://www.iop.org/article/0957-4484/17/020/nano6_19_020.pdf)
84. Rebrov A.K., Sharafudinov R.S., Shishkin A.V., Timoshenko N.I. Plasma process, polym., 2005, v. 2, p. 464—471.
85. Zhang J., Guo Y., Xu J.Z., Fang X.S., Xie H.K. Appl. Phys. Lett., 2005, v. 86, p. 13150—13155.

## Аморфные перфторированные мембранные материалы: структура, свойства и применение

Ю. П. Ямпольский

ЮРИЙ ПАВЛОВИЧ ЯМПОЛЬСКИЙ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией мембранного газоразделения Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Область научных интересов: мембранное материаловедение, физическая химия полимеров, процессы мембранного разделения.

119991 Москва, Ленинский просп., 29, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, тел. (495)955-42-10, E-mail Yampol@ips.ac.ru

### Введение

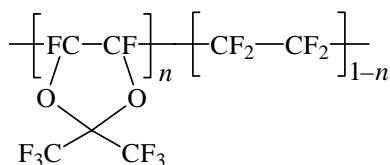
Перфторированные полимеры стали известными в 30-е годы XX века, когда был открыт политетрафторэтилен [1]. Аморфные перфторированные полимеры появились значительно позже, в 70-е годы [2]. Это сополимеры производных перфторированного гетероциклического соединения диоксалана и родственных соединений. По химическим свойствам у них много общего с политетрафторэтиленом — исключительная химическая стабильность, позволяющая использовать их в

агрессивных условиях и средах, в контакте с окислителями, кислотами и щелочами.

Аморфные перфторированные полимеры обладают термодинамическими свойствами, отличными от свойств углеводородных полимеров. Они характеризуются пониженными коэффициентами растворимости газообразных углеводородов, нерастворимы в обычных органических растворителях, не набухают и не разрушаются при контакте с нефтепродуктами [3—6]. Эти качества, природа которых не получила пока исчерпывающего теоретического объяснения [7], могут иметь

чрезвычайно важное значение при использовании этих полимеров в качестве материала газоразделительных мембран: низкая растворимость обычных органических соединений в перфторированных полимерах проявляется в пониженной способности к пластификации, а именно этим явлением обусловлено значительное ухудшение селективности газоразделительных и пермепационных мембран [3]. Для перфторированных полимеров характерна небольшая поверхностная энергия, что затрудняет отложение осадков на поверхности мембран, изготовленных на их основе. Это крайне важное свойство, поскольку именно отложение осадков является причиной резкого снижения производительности пористых ультра- и микрофльтрационных мембран в ходе их эксплуатации [8].

Интерес к аморфным стеклообразным перфторированным полимерам как к мембранным материалам возник в связи с обнаружением высокой газопроницаемости у аморфных тефлонов AF фирмы «Дюпон» [9, 10]. Это статистические сополимеры 2,2-бис(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксалана и тетрафторэтилена



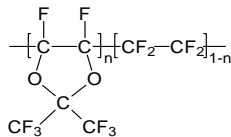
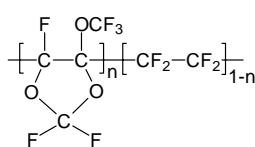
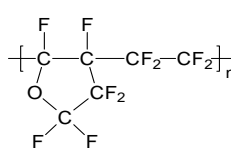
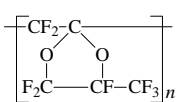
В промышленных масштабах получают два сополимера — AF 2400 ( $n = 0,87$ ) и AF 1600 ( $n = 0,65$ ). Эти полимеры растворимы в перфторированных растворителях, поэтому из них можно получать, изучать и использовать пленки и мембраны. Описаны методы синтеза других, структурно родственных перфторированных полимеров с циклическими фрагментами в основной цепи — Нуфлон (статистические сополимеры 2,2,4-трифтор-5-трифторметокси-1,3-диоксалана и тетрафторэтилена) [11] и Сутор [12], а в дальнейшем изучены их транспортные свойства [3, 13, 14]. (Сутор является гомополимером, структура которого представлена в табл. 1.) Описаны также другие аморфные перфторированные полимеры с циклическими фрагментами в основной цепи.

Структурные формулы и некоторые свойства наиболее подробно исследованных аморфных перфторированных полимеров представлены в табл. 1. Приведенные данные свидетельствуют о сильном влиянии структуры входящих в полимеры и сополимеры циклов на свойства материала. Так, жесткость цепи, мерой которой может служить температура стеклования, варьируется в пределах от 108 °С до температур свыше 250 °С (для гомополимера 2,2-бис(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксалана). С увеличением содержания циклического сомономера возрастают температура стеклования и газопроницаемость. Так, для сополимера AF 1600 с

Таблица 1

#### Структура и свойства некоторых аморфных перфторированных полимеров.

$T_c$  — температура стеклования;  $P_i$  — коэффициенты проницаемости;  $\alpha_{ij} = P_i/P_j$  — факторы разделения (приведены значения для комнатной температуры)

Полимер	Структура	$T_c, ^\circ\text{C}$	$P(\text{O}_2),$ баррер*	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$P(\text{H}_2)$	$\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$	Литература
Тефлон AF 2400 (87% мол. диоксалана)		250	1140	2,0	2400	5,5	[10, 15]
Нуфлон AD80X (80% мол. диоксалана)		134	190	2,5	563	11,5	[16]
Сутор		108	7,0	3,5	28	25	[17]
Полиперфтор-2-метил-4-метил-1,3-диоксалан		—	—	—	230	120	[18]

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

содержанием диоксидана 65% (мол.)  $T_c = 156$  °C,  $P(O_2) = 170$  баррер [15], тогда как при возрастании его содержания до 87 % (мол.) в AF 2400 эти величины заметно выше:  $T_c = 250$  °C,  $P(O_2) = 1140$  баррер.

### Свободный объем и моделирование структуры аморфных перфторированных полимеров

Необычные транспортные свойства аморфных перфторированных полимеров и прежде всего сополимеров AF [9, 15, 19] поставили задачу изучения их свободного объема (неплотность упаковки полимерных цепей), для чего был применен ряд зондовых методов (метод аннигиляции позитронов, обращенная газовая хроматография,  $^{129}\text{Xe}$ -ЯМР). В принципе о наличии большого свободного объема в аморфных, стеклообразных перфторированных полимерах свидетельствует их необычно низкая плотность. Так, плотность аморфных тефлонов AF (1,6—1,7 г/см<sup>3</sup>) значительно ниже, чем у политетрафторэтилена (2,15—2,20 г/см<sup>3</sup>) или тефлона FEP (сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена) (2,12—2,17 г/см<sup>3</sup>). Можно отметить большие различия между плотностью аморфных тефлонов AF и плотностями кристаллической (2,35 г/см<sup>3</sup>) и аморфной (2,007 г/см<sup>3</sup>) фаз в политетрафторэтилене [20]. Это отражается в весьма высокой доле свободного объема в сополимерах AF, которая, по оценке методом Бонди [21], составляет около 0,3 [22]. Пониженная плотность характерна и для других перфторированных материалов.

В табл. 2 приведены результаты определения свободного объема в перфторированных полимерах с использованием ряда зондовых методов (методология изучения свободного объема в полимерах подробно описана в обзоре [23]). По данным разных методов радиусы элементов свободного объема перфторированных полимеров  $R_{sp}$ ,  $R_c$  имеют более высокие значения по сравнению с углеводородными полимерами. Это обстоятельство указывает на определенную общность в структуре перфторированных полимеров, что, однако до сих пор не получило объяснения. Отметим, что приведенные оценки свободного объема демонстрируют неплохое согласие разных независимых методов. Боль-

шие размеры элементов свободного объема установлены с помощью зондовых методов и для многих несо держащих фтора высокопроницаемых полимеров, например, в политриметилсилилпропине и других полиацетилене [25—27].

Наиболее подробная информация о наноструктуре свободного объема в полимерах может быть получена методом спектроскопии времен позитронов до аннигиляции, так как он позволяет измерить не только средние размеры элементов свободного объема (микроростов), но и распределение их по размерам, а также концентрацию микроростов. Важным результатом, полученным для высокопроницаемых полимеров (в том числе и для аморфных тефлонов AF), является обнаружение бимодального распределения по размерам микроростов [28, 29] (рис. 1). Хотя вопрос об адекватности бимодального распределения по размерам микроростов в стеклообразных полимерах по данным аннигиляционных измерений является дискуссионным (см., например, [30]), все же эти данные однозначно указывают на наличие необычно крупных микроростов в аморфных тефлонах AF.

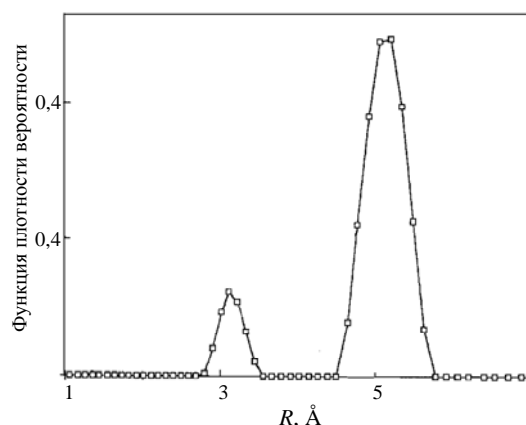


Рис. 1. Распределение по размерам элементов свободного объема в аморфном тефлоне AF 1600.

По данным метода аннигиляции позитронов [29]

Таблица 2

Радиусы элементов свободного объема (Å) в полимерах по данным ряда методов [24].

$R_{sp}$  — сферическая модель,  $R_c$  — цилиндрическая модель элемента свободного объема

Полимер	$^{129}\text{Xe}$ -ЯМР		Метод аннигиляции позитронов		Обращенная газовая хроматография
	$R_{sp}$	$R_c$	$R_{sp}$	$R_c$	
Тефлон AF 2400	8,04	5,12	5,95	6,33	6,4
Тефлон AF 1600	6,66	4,43	4,89	5,43	5,8
AD 80X	6,12	4,16	—	—	—
AD 60X	6,00	4,10	—	—	—
Политетрафторэтилен	5,69	3,94	4,2	4,9	—
Полифениленоксид	2,92	2,56	3,4	4,2	3,4
Полиэтилен низкой плотности	2,60	2,40	3,3	4,1	—
Поликарбонат	2,48	2,34	2,9	3,8	—
Полистирол	2,52	2,36	2,88	3,76	—

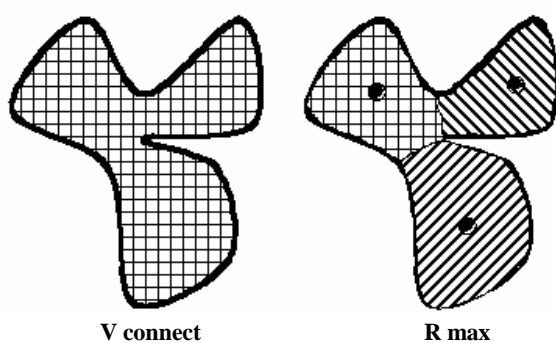


Рис. 2. Две возможные модели элемента свободного объема в полимерах —  $V_{\text{connect}}$  и  $R_{\text{max}}$  [31]

Весьма ценная информация о наноструктуре аморфных тефлонов была получена путем компьютерного моделирования (метод молекулярной динамики) [31]. Для анализа свободного объема в стеклообразных полимерах были рассмотрены две модели микрополости. В одном приближении (оно обозначено как  $R_{\text{max}}$ ) микрополость произвольной формы разбивается на более компактные, квазисферические образования (рис. 2). В другом приближении ( $V_{\text{connect}}$ ) микрополость включает все точки, где не наблюдается перекрытия образующих ее атомов полимерных цепей и пробной частицы, например, водородоподобного атома о-позитрония (o-Ps) в методе аннигиляции позитронов (диаметр 1,1 Å). Получаемые при таком представлении распределения по размерам микрополостей существенно различаются в зависимости от выбранной модели (рис. 3). Приближение  $R_{\text{max}}$  дает широкое распределение по размерам, куда попадают данные о размерах микрополости, полученные зондовыми методами. Модель  $V_{\text{connect}}$  показывает отчетливое бимодальное распределение, однако модель предсказывает большие микрополости размером ~18 Å, что явно превышает оценки по зондовым методам. Предположительно в реальности имеет место наложение двух моделей. Возможно для атомов

o-Ps, являющихся зондами в методе аннигиляции позитронов, не все части микрополости неправильной формы одинаково доступны. Тогда можно констатировать лучшее согласие между компьютерным моделированием свободного объема и результатами зондовых методов. Отметим, что весьма широкое распределение по размерам микрополостей в сополимере AF 2400 было получено и с использованием метода Монте-Карло [32].

Скорость диффузии в мембранах зависит не только от размера элементов свободного объема, но и от их связности, т.е. от того, образуют ли они открытую или замкнутую пористость. В связи с этим очень полезным представляется выяснение типа пористости путем визуализации свободного объема, что достигается методом молекулярной динамики. В этом методе строится кубическая модель упаковки макромолекул полимера в блоке (ребро куба 40—50 Å) и анализируются срезы модели, отстоящие на небольшое расстояние (например 3 Å). На рис. 4 показаны такие срезы для аморфного тефлона AF 2400 и для сравнения другого высокопроницаемого полимера — политриметилсилилпропина. В этих полимерах размеры микрополостей (по данным метода молекулярной динамики и зондовых методов) различаются мало. Однако рис. 4 обнаруживает существенные различия в связности свободного объема. В политриметилсилилпропине он имеет характер открытой пористости, тогда как в аморфном тефлоне AF 2400 сравнительно крупные микрополости окружены плотно упакованными слоями полимерных цепей. Такие различия наноструктуры имеют весьма существенное значение для транспортных свойств этих полимеров. Иными словами, эти «микроскопические» структурные особенности проявляются в «макроскопическом» поведении рассматриваемых полимеров. Данные табл. 3 демонстрируют, как изменяются коэффициенты проницаемости в ряду *n*-алканов в аморфных тефлонах AF и в политриметилсилилпропине. В случае политриметилсилилпропина наблюдается контролируемый сорбцией массоперенос (коэффициенты проницаемости возрастают с увеличением размера пенетранта — диффундирующей

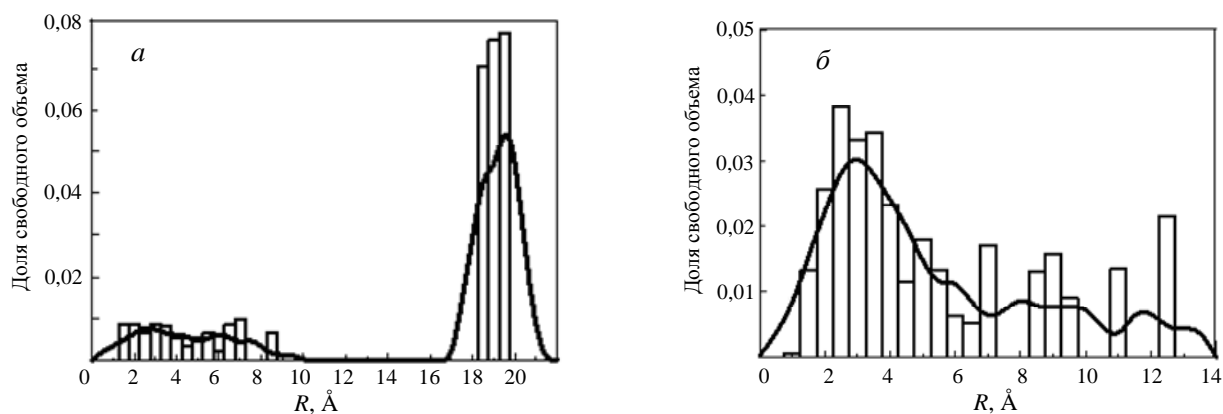


Рис. 3. Распределение по размерам элементов свободного объема в аморфном тефлоне AF 2400 в приближении  $V_{\text{connect}}$  (а) и  $R_{\text{max}}$  (б) [31].

Кривая на рис. а и б — усреднение

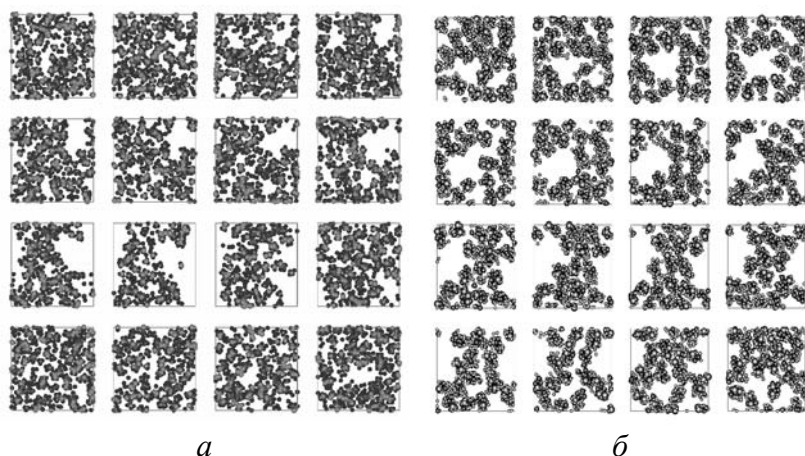


Рис. 4. Визуализация упаковки цепей в моделях аморфного тефлона AF 2400 (а) и политриметилсилилпропина (б) [31]

молекулы, подобно тому, как изменяются коэффициенты растворимости), тогда как в тефлонах АФ осуществляется обычный для стеклообразных полимеров контролируемый диффузией массоперенос (коэффициенты проницаемости снижаются с ростом размера пенетранта). Это связано с более резкой зависимостью коэффициентов диффузии от размера молекул пенетрантов в сополимерах АФ по сравнению с политриметилсилилпропином (табл. 4).

Большой свободный объем и высокая газопроницаемость аморфных, стеклообразных перфторированных полимеров и особенно аморфного тефлона АФ 2400 на первый взгляд не укладываются в существующие представления о связи структуры и газоразделительных свойств полимеров. Наиболее сильные и подробно описанные в литературе эффекты обусловлены введением объемистых заместителей в основные макромолекулярные цепи. В качестве подобных боковых групп могут

Таблица 3

Коэффициенты проницаемости  $P$  (баррер) аморфных тефлонов АФ и политриметилсилилпропина (ПТМСП) по отношению к газообразным алканам  $C_1-C_3$  [15, 33]

Газ	АФ 2400	АФ 1600	ПТМСП
$CH_4$	435	41	15000
$C_2H_6$	252	16	31000
$C_3H_8$	97	2	38000

Таблица 4

Коэффициенты диффузии  $D \cdot 10^7$  ( $cm^2/c$ ) газообразных алканов в аморфном тефлоне АФ 2400 и в политриметилсилилпропине [15, 33]

Газ	АФ 2400	ПТМСП
$CH_4$	—	240
$C_2H_6$	3,6	110
$C_3H_8$	0,42	98
$C_4H_{10}$	0,24	—

выступать  $Si(CH_3)_3$ ,  $Ge(CH_3)_3$ ,  $C(CH_3)_3$ ,  $CH(CH_3)_2$ , присоединенные непосредственно или через спейсеры к виниловым, полиеновым и другим основным цепям (см., например [34]). Аморфные тефлоны АФ имеют совершенно иной дизайн, так что их свойства не могут быть объяснены наличием объемистых боковых групп, затрудняющих плотную упаковку цепей.

Природа большого свободного объема в аморфных перфторированных полимерах связана, как показало квантово-химическое исследование [35], с весьма высокой жесткостью цепей в этих полимерах при условии слабых межцепных взаимодействий, что характерно для всех перфторированных соединений. По оценкам [35], энергетические барьеры вращения между соседними перфтордиокси-

лановыми циклами имеют весьма большие значения. Так, для двух соседних 2,2-бис(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксалановых циклов барьер вращения составляет около 60 кДж/моль. Замена двух  $CF_3$ -групп в цикле на атомы F лишь незначительно снижает эту величину. Барьер снижается при введении между циклами мостиков  $-C_2F_4-$ , хотя по-прежнему сохраняются высокие значения (около 20 кДж/моль). Высота барьера вращения коррелирует с температурой стеклования полимеров, их коэффициентами проницаемости, диффузии и растворимости. Таким образом, основной причиной повышенного свободного объема в аморфных перфторированных полимерах являются факторы, затрудняющие плотную упаковку жестких цепей.

#### Термодинамические свойства перфторированных полимеров

Термодинамическое поведение перфторированных соединений (как низкомолекулярных веществ, так и полимеров) отличается от термодинамических свойств обычных органических соединений. Впервые это было обнаружено в середине XX века при изучении термодинамики процессов смешения перфторированных и водородсодержащих органических соединений и свидетельствовало об ограниченности теории регулярных растворов Гильдебранда [36].

В последние годы необычные термодинамические свойства были отмечены для различных перфторированных полимеров. Как стеклообразные, так и высокоэластичные перфторированные полимеры обнаруживают более высокие коэффициенты растворимости  $S$  фторуглеродов, чем можно ожидать на основе известных корреляций величины  $\ln S$  с такими параметрами, как критическая температура или температура кипения [4, 6, 22, 29, 37]. В то же время отмечена пониженная растворимость фторуглеродов в углеводородных полимерах [38]. Рис. 5 иллюстрирует существенные различия в коэффициентах растворимости фторуглеродов и углеводородов в аморфном перфторированном каучуке – сополимере эквимольных количеств тетрафторэтилена

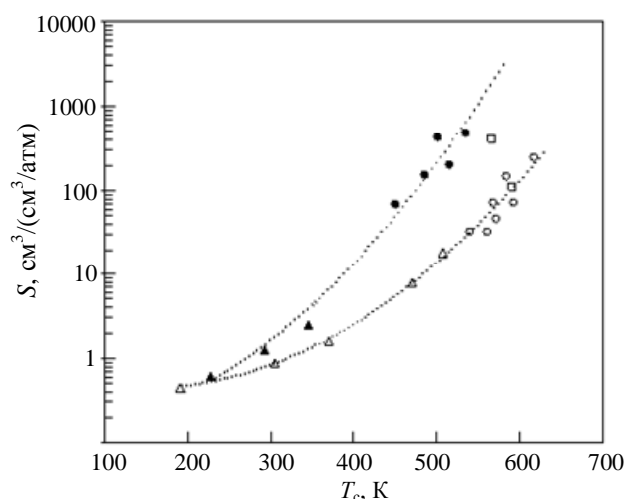


Рис. 5. Корреляция коэффициентов растворимости фторуглеродов (темные точки) и углеводородов (светлые точки) в сополимере тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира [6].

Треугольники — данные работы [37]

и перфторметилвинилового эфира [6]. Природа этого эффекта, который, по-видимому, обуславливает некоторые полезные свойства перфторированных полимеров как мембранных материалов, до сих пор является предметом исследований [3, 7].

Коэффициент проницаемости газов  $P$  определяется как произведение  $P = DS$ , где  $D$  — коэффициент диффузии,  $S$  — коэффициент растворимости газов в полимерах. Селективность проницаемости газов  $\alpha = P_i/P_j$  (индексы  $i$  и  $j$  характеризуют природу газов) может быть представлена как произведение селективности диффузии  $\alpha^D = D_i/D_j$  и селективности сорбции  $\alpha^S = S_i/S_j$ . Пониженные коэффициенты растворимости по углеводородам в перфторированных полимерах  $S_j$  могут приводить к росту селективности проницаемости по отношению к смесям газов и углеводородов в этих полимерах. Именно такого рода закономерности часто наблюдаются в свойствах перфторированных мембранных материалов.

На рис. 6 показана диаграмма «проницаемость—селективность» для пары  $N_2/CH_4$  и ряда полимеров, в том числе аморфных перфторированных полимеров [3]. На подобных диаграммах обычно выделяют так называемую верхнюю границу, т.е. линию, ограничивающую сверху область точек, характеризующих транспортные параметры мембранных материалов. Обычная цель исследователей — получить мембранный материал, для которого точки на подобной диаграмме лежали бы выше верхней границы. Как видно из рис. 6, все точки, соответствующие перфторированным полимерам, расположены выше верхней границы, проведенной для множества водородсодержащих полимеров. Об этом же свидетельствует весьма высокая селективность разделения пары  $He/CH_4$ , достигаемая в мембранных материалах, полученных исчерпывающим фторированием

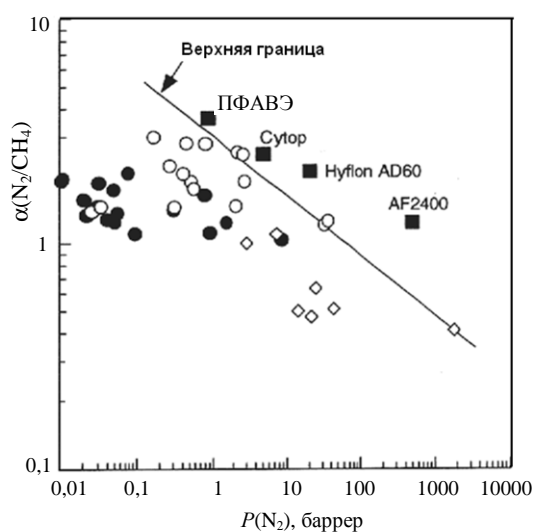


Рис. 6. Диаграмма «проницаемость—селективность» для пары азот—метан:

● — полиимиды, не содержащие фтора; ○ — фторсодержащие полиимиды; ◇ — полиацетилены [4]. ПФАВЭ — поли(перфтораллилвиниловый эфир)

углеводородных полимеров при действии молекулярного фтора, что приводит к полной замене атомов Н в модифицированном полимере на F [39].

Одна из серьезных причин, затрудняющих применение мембран для разделения смесей, содержащих значительные количества органических (чаще всего углеводородных) примесей, является пластификация материала мембраны, снижающая селективность разделения по сравнению с идеальными факторами разделения  $\alpha = P_i/P_j$ , где значения  $P_i$  и  $P_j$  характеризуют транспорт индивидуальных компонентов. У перфторированных мембранных материалов этот эффект благодаря пониженной растворимости углеводородов проявляется значительно меньше. Например, при разделении смеси пропилен/пропан на полиимидной мембране идеальный фактор разделения  $\alpha = P(C_3H_6)/P(C_3H_8)$  составляет 50. При давлении эквимольной смеси этих углеводородов над мембраной, равном 4 атм, реальный фактор разделения составляет уже всего 8, а при давлении 8 атм — меньше 2. В то же время при разделении такой смеси с помощью мембраны на основе перфторированного полимера Cytop реальный фактор разделения не зависит от давления сырьевого потока и составляет 5 вплоть до давлений 12 атм [3].

#### Процессы разделения с помощью мембран на основе перфторированных полимеров

Мембраны на основе аморфных перфторированных полимеров нашли применение для разделения компонентов воздуха с получением потоков, обогащенных либо кислородом, либо азотом. Подача обогащенного кислородом воздуха с содержанием 25—35%  $O_2$  позволяет увеличить мощность дизельных двигателей и снизить вредные выхлопы при «холодном запуске» двигателя. В этом случае используется пермеат (прошедший

через мембрану поток). Обогащенный кислородом воздух предлагалось также использовать в качестве дутья в печах. Для снижения выброса  $\text{NO}_x$  при работе дизельного двигателя предлагалось использовать ретентат (не прошедший через мембрану поток). В этом потоке содержание  $\text{N}_2$  достигает 90—95%. Поток обогащенного кислородом воздуха, полученный с помощью мембран на основе перфторированных полимеров (как, впрочем, и на основе других полимеров, например поливинилтриметилсилана), предлагалось использовать в медицинских целях в портативном респираторе, а обогащенный азотом воздух может служить инертной атмосферой для хранения топлив, а также фруктов или др.

Главное достоинство аморфных перфторированных полимеров — высокая газопроницаемость, а значит достаточно небольшая удельная поверхность мембран, что позволяет создавать компактные газоразделительные устройства. В то же время невысокая селективность разделения азото-кислородных смесей [ $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) \approx 2$  для аморфного тефлона AF 2400] ограничивает степень обогащения пермеата. Так, пермеат, полученный с использованием мембраны на основе AF 2400, не может содержать более 35%  $\text{O}_2$ . Однако даже такая небольшая степень обогащения дает возможность реализовать многие практические задачи [40—44].

Одна из подобных задач — создание эффективного способа газификации низкосортных (высокозольных) углей. Подобного рода твердые горючие ископаемые являются весьма доступным и распространенным энергоносителем, однако их газификация с использованием воздуха в качестве дутья сопряжена с большими трудностями. Было показано, что дешевый и эффективный способ переработки подобных углей можно создать на основе применения полученного мембранным методом обогащенного кислородом воздуха с содержанием 27—33%  $\text{O}_2$  [45]. Трудности практической реализации этого процесса связаны с недостаточно высокой проницаемостью существующих мембран. Так, проницаемость по кислороду плоской асимметричной газоразделительной мембраны на основе поливинилтриметилсилана составляет 0,6 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм). Проницаемость же композиционной мембраны на основе сополимера AF 2400 на порядок выше. Следовательно, для получения одинакового потока обогащенного кислородом воздуха, например 300 м<sup>3</sup>/ч, поверхность полволоконного модуля на основе AF 2400 должна иметь площадь 10—70 м<sup>2</sup>, тогда как для мембраны из поливинилтриметилсилана она должна быть 1000—2000 м<sup>2</sup>. Еще больше различаются объемы соответствующих мембранных модулей [46].

Исключительно высокая химическая стабильность перфторированных полимеров открывает еще одну возможность применения мембран на их основе: для подачи озона в систему очистки сточных вод и для дезинфекции. Недостатком многих существующих процессов озонирования являются большие потери озона, подаваемого с помощью эжекторов или пузырьковых колонн, из-за его сравнительно малой растворимости в воде. Резко снизить эти потери можно, если подавать поток озона через непористые полимерные мембраны

(процесс пертракции). Однако практически все органические полимеры претерпевают деструкцию при контакте с озоном. Удачным решением является использование в качестве материала мембраны перфторированных полимеров, сочетающих высокую химическую стабильность и значительную проницаемость [47—49].

Нерастворимость аморфных перфторированных полимеров в органических растворителях открывает еще одно перспективное направление их применения, а именно, использование в качестве материалов в процессах первапорационного разделения жидких органических смесей или удаления органических примесей из водных растворов [50, 51]. Здесь преимущества этих мембранных материалов также обусловлены особенностями термодинамических свойств перфторированных соединений и их высокой проницаемостью. Особенно эффективно применение мембран на основе перфторированных полимеров для проведения органоселективной первапорации, т.е. разделения смесей органических веществ. Объектов такого разделения в нефтехимии и химии тяжелого органического синтеза множество. Однако внедрение первапорации для их разделения (в частности, для разделения многочисленных азеотропных смесей) сдерживается растворимостью существующих первапорационных мембран в разделяемых органических смесях и в ряде случаев низкой проницаемостью. Пока продемонстрирована эффективность мембран на основе аморфного тефлона AF 2400 для разделения смесей хлорпроизводных метана и очистки содержащих их сточных вод. Можно ожидать, что использование высокопроницаемых мембран этого типа с тонкими селективными слоями окажется перспективным и для разделения других смесей.

### Заключение

Аморфные перфторированные полимеры представляют сравнительно новый класс мембранных материалов, обладающих комплексом необычных структурных, термодинамических и транспортных свойств, что открывает разнообразные возможности их использования для разделения газовых и жидких смесей.

Помимо рассмотренных в статье примеров их применения в процессах мембранного разделения, перспективны и другие направления их практического приложения. Так, в силу низкой поверхностной энергии эти аморфные полимеры (как, впрочем, и частично кристаллические перфторированные материалы) имеют уникальные возможности применения в качестве пористых мембран в процессах ультра- и микрофльтрации. Для них не характерно отложение осадков, которое является причиной резкого снижения производительности мембран в ходе эксплуатации в данных процессах. Эти же свойства перфторированных полимеров делают крайне желательным использование мембран на их основе в мембранных контакторах (устройствах, позволяющих селективно вводить компоненты газовой смеси в жидкую фазу путем их подачи через мембрану или десорбировать через мембрану растворенные газы), в мембранных биореакторах и других новых мембранных

технологиях. Серьезную трудность на пути внедрения аморфных перфторированных мембран создает ограниченность ассортимента данных полимеров, что выдвигает неотложные задачи по синтезу и исследованию новых перфторированных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США № 2 230 654, 1941.
2. Патент США № 3 978 030, 1976.
3. Merkel T.C., Pinnau I., Prabhakar R., Freeman B.D. In: Materials Science of membranes for Gas and Vapor Separation, Eds. Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Wiley, Chichester, 2006, p. 251.
4. Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Yampolskii Yu. Macromolecules, 1999, v. 32, p. 8427—8440.
5. Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D. Ibid., 1999, v. 32, p. 370—374.
6. Belov N., Yampolskii Yu., Coughlin M.C. Ibid., 2006, v. 39, p. 1797—1804.
7. Song W., Rossky P.J., Marconcelly M. J. Chem. Phys., 2003, v. 119, p. 9145—9162.
8. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
9. Патент США № 5 051 114, 1991.
10. Resnick P.R., Buck W.H. In: Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications. Ed. J. Scheirs. Chichester: Wiley, 1997, p. 397.
11. Патент США № 5 883 177, 1999.
12. Патент США № 4 910 276, 1990.
13. Prabhakar R.S., Freeman B.D., Roman I. Macromolecules, 2004, v. 37, p. 7688—7697.
14. Jansen J.C., Macchione M., Drioli E. J. Membr. Sci., 2007, v. 287, p. 132—137.
15. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Plate N.A. J. Membr. Sci., 1997, v. 126, p. 123—132.
16. Arcella V., Brinati G., Colaianna P., Sanguineti A., Gordano A., Clarizia G., Molinari R., Drioli E. Ravello Conf. on «New Frontiers for Catalytic Membrane Reactors and Other Membrane Systems». Italy, 1999, p. 102.
17. Алентьев А.Ю. Дисс. ... докт. хим. наук. Москва, ИНХС, 2003.
18. Патент США № 3 308 107, 1967.
19. Pinnau I., Toy L.G. J. Membr. Sci., 1996, v. 109, p. 125—133.
20. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
21. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
22. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. Macromolecules, 1999, v. 32, p. 6163—6171.
23. Ямольский Ю.П. Успехи химии, 2007, т. 76, с. 66—87.
24. Golettte A.G., Nagy J.B., Fonseca A., Algieri C., Yampolskii Yu. Polymer, 2003, v. 44, p. 5039—5045.
25. Yampolskii Yu., Shantarovich V., Chernyakovskii F., Kornilov A., Plate N. J. Appl. Polym. Sci., 1993, v. 47, p. 85—92.
26. Yampolskii Yu., Korikov A., Shantarovich V., Nagai K., Freeman B.D., Masuda T., Teraguchi M., Kwak G. Macromolecules, 2001, v. 34, p. 1788—1796.
27. Finkelshtein E., Makovetskii K., Gringolts M., Rogan Yu., Golenko T., Starannikova L., Yampolskii Yu., Shantarovich V., Suzuki T. Ibid., 2006, v. 39, p. 7022—7029.
28. Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu. Ibid., 2000, v. 33, p. 7453—7466.
29. Alentiev A.Yu., Shantarovich V.P., Merkel T.C., Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. Ibid., 2002, v. 35, p. 9513—9522.
30. Dlubek G., Eichler S., Hübner C., Nagel C. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 1999, v. 149, p. 501.
31. Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lerbret A., Heuchel M., Yampolskii Yu. Macromolecules, 2003, v. 36, p. 8528—8538.
32. Wang X.-Y., Lee K.M., Lu Y., Stone M.T., Sanchez I.C., Freeman B.D. Polymer, 2004, v. 45, p. 3907—3912.
33. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 2000, v. 38, p. 273—296.
34. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. Progr. Polym. Sci., 2001, v. 26, p. 721—798.
35. Токарев А.В., Бондаренко Г.Н., Ямольский Ю.П. Высокомолекуляр. соед., А, 2007, т. 49, с. 1510—1523.
36. Hildebrand J.H., Prausnitz J.M., Scott R.L. Regular and Related Solutions. New York: Van Nostrand Reinhold, 1970.
37. Prabhakar R.S., De Angelis M.G., Sarti G.C., Freeman B.D., Coughlin M.C. Macromolecules, 2005, v. 38, p. 7043—7055.
38. Старанникова Л. Э., Белов Н.А., Шантарович В.П., Сузуки Т., Голенко Т.Г., Маковецкий К.Л., Ямольский Ю.П. Высокомолекуляр. соед., А, 2007, т. 49, с. 786—795.
39. Харитонов А.П. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук, Черноголовка, 2005.
40. Патент США № 5 051 113, 1991.
41. Патент США № 5 053 059, 1991.
42. Патент США № 5 147 417, 1992.
43. Патент США № 6 126 721, 2000.
44. Патент США № 5 902 747, 1999.
45. Belyaev A.A., Yampolskii Yu.P., Starannikova L.E., Polyakov A.M., Clarizia G., Drioli E., Marigliano G., Barbieri G. Fuel Processing Technology, 2003, v. 80, p. 119.
46. Yampolskii Yu., Polyakov A., Drioli E. 1<sup>st</sup> Workshop Italy—Russia «Membrane technology for a sustainable industrial production» Italy, 2003.
47. Nemser S.M. 16<sup>th</sup> Ann Membrane Technol/Separation Planning Conf., USA, 1998.
48. Ямольский Ю., Виноградский Л. Матер. семинара «Высокоинтенсивные физические факторы в медицине, биологии и экологии», Саров, 2004.
49. Ямольский Ю.П., Поляков А.М., Алентьев А.Ю. Высокомолекуляр. соед., А, 2005, т. 47, с. 1528—1534.
50. Polyakov A.M., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P. J. Membr. Sci., 2003, v. 216, p. 241—256.
51. Polyakov A.M., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P. Ibid., 2004, v. 238, p. 21—32.