

УДК 541.6:66.071.6

СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ С КЕТО- И СУЛЬФОНОВОЙ МОСТИКОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. А. Ю. Алентьев^{a, *}, И. И. Пономарев^{a, b}, Ю. А. Волкова^{a, b},
Р. Ю. Никифоров^a, Д. А. Сырцова^a, Н. А. Белов^a

^aФедеральное 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

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

В работе получены полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) с кето- (ПНБИ-CO) и сульфоновой (ПНБИ-SO₂) мостиковыми группами твердофазной полициклизацией пленок соответствующих полиаминоимидов (ПАНИ), синтезированных методом поликонденсации диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 3,3',4,4'-тетрааминобензофеноном и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфоном в N-метилпирролидоне соответственно. Процесс поликонденсации и химическое строение образующихся ПАНИ и ПНБИ контролировали методами ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C и ИК-спектроскопии. Показано, что варьирование температуры твердофазной полициклизации позволяет получать полимеры различной степени циклизации. Получены экспериментальные значения коэффициентов проницаемости и диффузии газов для He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, а также рассчитаны коэффициенты растворимости этих газов и величины идеальной селективности для различных пар газов. Установлено, что по соотношению проницаемость — селективность полностью циклизованные ПНБИ имеют преимущество по сравнению с не полностью циклизованными, что следует учитывать при выборе полимера и способа формирования селективного слоя новых композиционных мембран. Достигнутые для полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ газотранспортные характеристики, а также хорошие пленкообразующие свойства наряду с очень высокой термостабильностью полимеров этого класса представляют большой интерес с точки зрения дальнейшего расширения диапазона получаемых ПНБИ, а также перспектив применения новых полимеров этого класса в различных газоразделительных процессах.

Ключевые слова: полинафтоиленбензимидазолы, твердофазная полициклизация, газопроницаемость, селективность, диффузия

DOI: 10.31857/S2218117224010046, EDN: OKHFEP

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных полимерных материалов, которые могут эксплуатироваться в жестких условиях высокотемпературных нефтехимических процессов, особое место занимают частично-лестничные полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) с общей структурной формулой, представленной на рис. 1. ПНБИ при идеальном химическом строении, то есть на 100% зациклизованные, без ветвлений и дефектных звеньев, обладают предельно

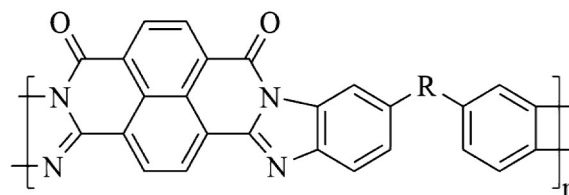


Рис. 1. Общая структурная формула частично-лестничных ПНБИ.

высокой термостойкостью (до 550°C в условиях ТГА на воздухе), хорошей пленко- и волоконобразующей способностью, огнестойкостью, высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью [1–4].

Классический синтез ПНБИ, как правило, осуществляется в среде полифосфорной кислоты, из которой весьма проблематично получать пленки и волокна. Например, наиболее известные ПНБИ волокна ВВВ (США), где $R = -$ (σ -связь), в англоязычной литературе “ВВВ” – поли-бифенилен-бис-бензимидазофенантролин, и ЛОЛА (СССР), где $R = -O-$ (в русскоязычной литературе “ПНБИ-О”) получали в опытно-промышленном масштабе из растворов в серной кислоте, что в современных условиях невозможно по экономическим и экологическим причинам. Для получения ПНБИ более целесообразным представляется разработанный в РФ в начале XXI века 3-стадийный каталитический метод синтеза через стадию форполимеров – полиаминоамидокислоту (ПААК) и полиаминоимид (ПАНИ), образующихся последовательно в реакционном растворе в амидных апротонных растворителях, например, в N-метилпирролидоне (N-МП) в присутствии бензимидазола и бензойной кислоты в качестве катализаторов, с

последующим отливом пленки и ее термической циклизации в ПНБИ по схеме, представленной на рис. 2.

По представленной схеме были синтезированы ПНБИ для успешного получения термо- и жаропрочных волокон [5] на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДФО, $R = -O-$: ПНБИ-О), а также пленочных материалов для газоразделительных мембран [6] на основе ПНБИ-О и таких тетрааминов, как: 3,3'-диаминобензидин (ДАБ, $R = -$ (σ -связь), ПНБИ- σ , аналог ВВВ), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан (ТАДФМ, $R = -CH_2-$) и 2,2-бис(3,4-диаминофенил) гексафторпропан (ТА6Ф, $R = -C(CF_3)_2-$). Газоразделительные характеристики некоторых ПНБИ, таких как ВВВ ($R = -$) и ПНБИ-О [7], были исследованы ранее зарубежными авторами, при этом эти ПНБИ охарактеризованы как барьерные и низкоселективные. Анализ, проведенный в работе [6], показывает, что отличия в газотранспортных свойствах ПНБИ одного и того же строения связаны в основном с формированием пленок ПНБИ [7], из сравнительно низкомолекулярных форполимеров (ПАНИ), а также с неоптимизированной температурой циклизации ПАНИ в ПНБИ (~300°C), не

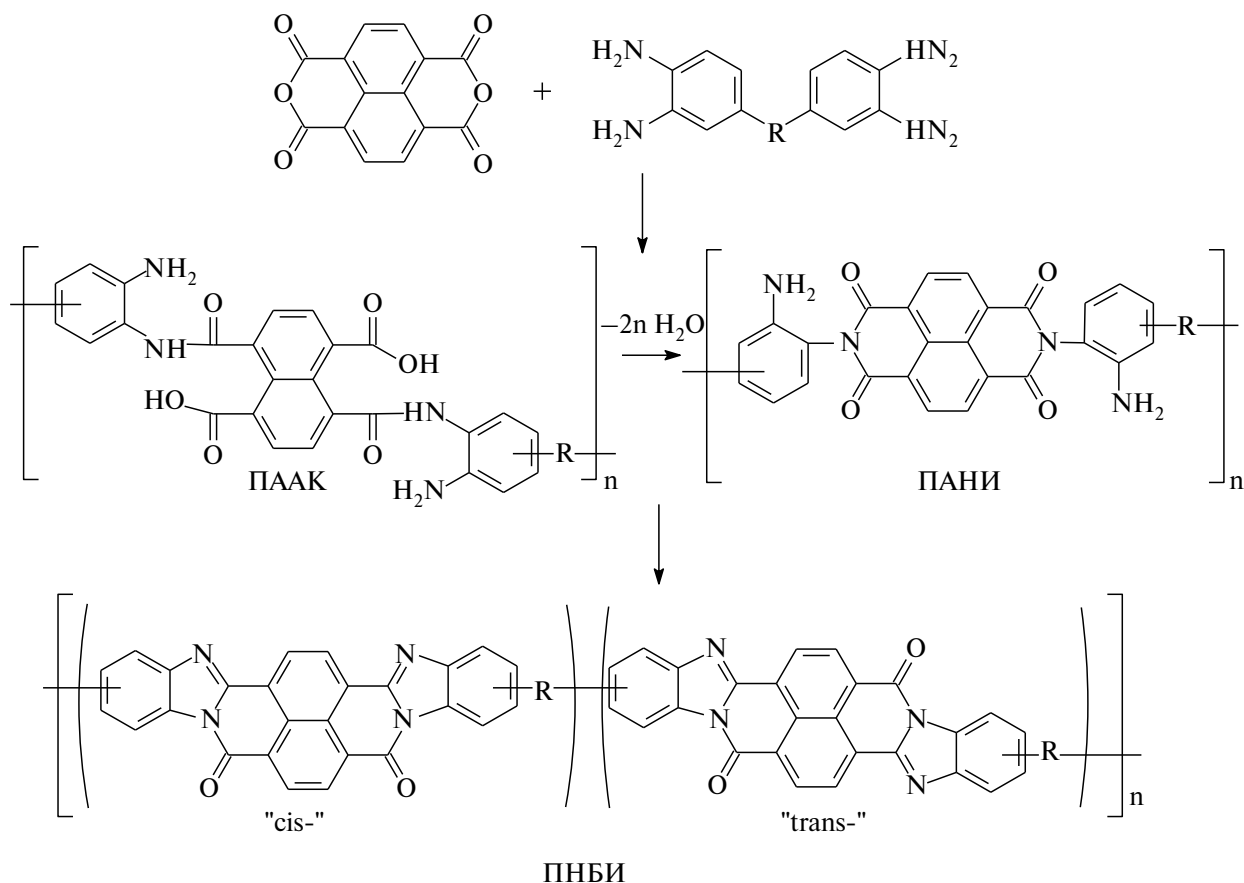


Рис. 2. Схема синтеза ПНБИ.

позволяющей добиться 100%-ной степени циклизации макромолекул без ветвлений и дефектных звеньев. Показано, что только высокомолекулярные и химически бездефектные ПНБИ образуют прочные и эластичные пленки [2–4] с перспективными газотранспортными параметрами [6] для применения их в качестве материалов газоразделительных мембран в процессах разделения воздуха и водородсодержащих смесей газов. На соответствующих диаграммах Робсона [8] все изученные в работе [6] ПНБИ располагаются вблизи верхней границы 1991 г. [8] и по соотношению проницаемость – селективность превышают большинство коммерческих полимерных мембранных материалов [9]. С целью выявления полноты циклизации ПНБИ на их газотранспортные свойства и расширение знаний о взаимосвязи “структура – свойства” таких полимеров в настоящей работе были синтезированы ПНБИ на основе ДНТК и следующих тетрааминов: 3,3',4,4'-диаминобензофенона (ТАБФ, $R = -CO-$; ПНБИ-СО), и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона (ТАДФС, $R = -SO_2-$; ПНБИ- SO_2) и исследованы их газоразделительные характеристики. Для выявления закономерностей изменения газоразделительных характеристик при циклизации были также исследованы газоразделительные свойства пленок форполимера ПНБИ-О, а именно поли-(о-аминофенилен)нафтоиленимида на основе ДНТК и ТАДФО ($R = -O-$; ПАНИ-О), полученного по схеме (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров и получение пленок

Синтез ПАНИ-О. Поликонденсацию 1.34 г (0.005М) диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК) и 1.15 г (0.005М) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДФО) проводили в 10 мл N-МП в присутствии 0.12 г (0.001М) бензимидазола и 0.12 г (0.001М) бензойной кислоты при комнатной температуре (20–25°C) в течение 24 ч с последующим получением пленки форполимера – поли-(о-аминофенилен)нафтоиленимида (ПАНИ-О) на стеклянной подложке. Отлитую пленку ПАНИ-О затем выдерживали в вакууме при температуре 150°C в течение 6 ч для удаления остаточного N-МП.

Синтез ПНБИ-СО. Поликонденсацию 1.34 г (0.005М) ДНТК и 1.21 г (0.005М) 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона (ТАБФ) проводили в 6 мл N-метилпирролидона (N-МП) в присутствии 0.36 г (0.002М) бензимидазола и 0.36 г (0.002М) бензойной кислоты при температуре $70 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 15 ч с получением пленки форполимера ПАНИ-СО. Для получения ПНБИ-СО пленку ПАНИ-СО, отлитую на стеклянной подложке, подвергали термической циклизации при 250°C и 280°C в вакууме в течение 1 ч с образованием

пленок ПНБИ-СО (250) и ПНБИ-СО (280) соответственно.

Синтез ПНБИ- SO_2 . Поликонденсацию 1.34 г (0.005М) ДНТК и 1.39 г (0.005М) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона (ТАДФС) проводили в 6 мл N-метилпирролидона (N-МП) в присутствии 0.36 г (0.002М) бензимидазола и 0.36 г (0.002М) бензойной кислоты при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 24 ч с получением пленки форполимера ПАНИ- SO_2 . Для получения ПНБИ- SO_2 пленку ПАНИ- SO_2 , отлитую на стеклянной подложке, подвергали термической циклизации при 280°C и 320°C в вакууме в течение 1 ч с образованием пленок ПНБИ- SO_2 (280) и ПНБИ- SO_2 (320) соответственно.

Определение физико-химических и газотранспортных параметров пленок полимеров

Ход поликонденсации и химическое строение образующихся ПАНИ и ПНБИ контролировали методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии. Спектры ЯМР полимеров регистрировали на приборе “Bruker Avance 400”, ИК-Фурье спектры регистрировали на приборе “InfraRed Bruker Tensor 37”.

Плотность полученных полимерных пленок (ρ) определяли при комнатной температуре $24 \pm 2^\circ\text{C}$ методом гидростатического взвешивания в изопропанол. Долю свободного объема FFV рассчитывали по методу Бонди: $FFV = 1 - 1.3 V_w/V_{sp}$, где V_w – ван-дерваальсов объем мономерного звена, вычисляемый по методу Аскадского [10], $V_{sp} = M/\rho$ – удельный занятый объем полимера; M – молекулярная масса мономерного звена полимера.

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов H_2 , He , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 для полученных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной установке с датчиком давления MKS Barotron и воздушным термостатом. Для управления экспериментом использовалось программное обеспечение на основе “LabView”. Эксперименты проводили при температуре 35°C и давлении над мембраной в интервале 1–3 бар. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-6}$ бар, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По линейному участку кривой натекания газа через пленку полимера в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса):

$$P = \frac{Vl}{St\Delta p} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V_{\kappa} T_0 / (T_0 + T)}{p_{atm}} \frac{l}{S(p_f - p_p)}, \quad (1)$$

где l — толщина исследуемой пленки; $\Delta p/\Delta t$ — тангенс угла наклона интегральной кривой; S — рабочая площадь мембраны; V_k — калиброванный объем.

Коэффициенты диффузии D (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ):

$$D = l^2 / 6\theta, \quad (2)$$

где l — толщина пленки). Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле

$$S = P / D. \quad (3)$$

Из полученных данных рассчитывались значения идеальной селективности разделения α для разных пар газов i и j :

$$\alpha = P_i / P_j. \quad (4)$$

Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D — 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения S составляла 15%, α — 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ПАНИ и ПНБИ

По аналогии с проведенными ранее работами по ПНБИ-О [6, 11–14] были синтезированы высокомолекулярные форполимеры ПАНИ-СО и ПАНИ-СО₂. Реакцию вели в N-МП в присутствии эквимольной каталитической смеси бензойная кислота/бензимидазол в количестве 0.15/0.15 моль на моль мономеров и при эквимольном соотношении мономеров и одновременной загрузке всех исходных компонентов. В процессе синтеза было установлено, что реакционная смесь полностью гомогенизировалась в течение 30–45 минут и в дальнейшем, на всем протяжении синтеза, имела вид однородного раствора, густеющего во времени. Также было найдено, что приведенная вязкость (0,5% р-р в МП), выбранная нами на начальном этапе в качестве критерия при исследовании закономерностей синтеза, монотонно возрастает во времени. Так, ее значения составляли 0.2; 1.2; 2.6 дЛ/г через 20, 24 и 40 часов соответственно. Отметим, что в аналогичных условиях реакции поликонденсации с участием ТАБФ и ТАДФС не идут. Для обоих мономеров реакционная смесь, перемешиваемая в течение 7–9 часов, представляет собой неоднородную суспензию и какие-либо признаки реакции отсутствуют. Изучение влияния температуры на синтез исследуемых полимеров показало, что процесс поликонденсации начинается и протекает с замедленной скоростью при подъеме температуры с 20–25 °С до 40 °С для ПАНИ-СО и

60 °С для ПАНИ-СО₂. При этом для синтеза высокомолекулярного ПАНИ-СО оказалась оптимальной температура 65–75 °С (при прочих неизменных условиях). Значения приведенных вязкостей проб, отобранных в различные промежутки времени, характеризуются постоянным нарастанием: 1.2; 1.9; 1.7 дЛ/г за 10; 20; 30 часов соответственно. Для ПАНИ-СО₂ положительные результаты были получены при проведении реакции при более высоких температурах — 75–85 °С, а также при увеличенном количестве каталитической смеси бензойная кислота/бензимидазол до 0.3/0.3 М на моль мономеров. Приведенная вязкость синтезированных ПАНИ-СО₂ составляла: 0.7; 0.3; 1.2; 1,6 дЛ/г при проведении реакции в течение 7; 16; 40 и 50 часов соответственно.

Так же, как и при синтезе ПАНИ-О, во всех трех рассматриваемых примерах наиболее эффективным оказалось проведение процесса с постепенным разбавлением, когда скорость реакции на начальном этапе возрастает за счет повышенной исходной концентрации реагентов. Таким образом, сокращается время достижения высоких степеней превращения реакционных групп и, следовательно, понижается количество возможных ветвлений.

Анализ структуры образцов пленок методом ИК-спектроскопии показал, что ИК-спектры ПАНИ-СО₂ и ПАНИ-СО в основном схожи между собой и аналогичны спектру ПАНИ-О, differing лишь наличием или отсутствием полос поглощения, отвечающих “мостиковым” группам. Согласно данным ЯМР, ¹³C ПАНИ-СО₂ и ПАНИ-СО практически полностью состоят из звеньев ПАНИ [11–14].

Наличие у всех синтезированных ПАНИ растворимости в N-МП и достаточно высоких вязкостных характеристик позволило провести полноценное исследование их молекулярных весов и некоторых гидродинамических свойств методами седиментации и вискозиметрии [14].

Молекулярно-весовые характеристики и термодинамические параметры исследованных образцов ПАНИ приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что исследованные образцы характеризуются достаточно высокими значениями характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярного веса M_w . Кроме того, для всех исследованных образцов ПАНИ величина $k_x \leq 0.5$, что характерно для линейных макромолекул в термодинамически хорошем растворителе. Это подтверждают и высокие значения k_s и A_2 , которые являются функциями термодинамического качества растворителя в той же мере, что и характеристическая вязкость раствора полимера. Значения показателей степени α и β в уравнении типа Марка–Куна–Хаувинка для ПАНИ-О в N-МП $[\eta] = K_\eta M^\alpha = 1.1 \cdot 10^{-4} M^{-0.89}$

Таблица 1. Молекулярно-весовые характеристики и термодинамические параметры исследованных образцов ПАНИ

Образец	$[\eta]$, дл/г, N-МП	κ_x	$S_0 \cdot 10^{13}$ с ⁻¹	K_s	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$	$\gamma = K_s / [\eta]$	$\tilde{V}$, см ³ /г
ПАНИ-О	1.28	0.37	1.03	1.23	37.0	57.2	0.96	0.602
ПАНИ-О	1.72	0.45	1.08	1.55	55.5	48.9	0.94	0.602
ПАНИ-О	1.80	0.48	1.15	1.61	62.5	41.0	0.86	0.602
ПАНИ-О	2.85	0.29	1.25	1.65	90.0	30.5	0.53	0.602
ПАНИ-СО	100	0.50	1.57	1.52	48.0	20.0	1.52	0.476
ПАНИ-SO ₂	106	0.31	2.08	1.57	80.0	8.9	1.48	0.494

и $S_0 = K_s M_w^{(1-\beta)} = 4.1 \cdot 10^{-15} M^{0,31}$ характерны для линейных макромолекул с повышенной равновесной жесткостью цепи в термодинамически хорошем растворителе. В то же время гидродинамическое поведение макромолекул исследуемых полимеров различно. Анализ данных таблицы показывает, что для ПАНИ-О с кислородным мостиком значения $[\eta] > 1$ соответствуют более низким значениям S_0 и M_w , чем для образцов ПАНИ-СО и ПАНИ-SO₂, содержащих между фенильными ядрами тетраамина карбонильную или сульфоновую группы. Такое же заметное различие наблюдается в значениях удельного парциального объема величины $\gamma = K_s / [\eta]$, которая для них приближается к $\gamma = 1,6$, характерной для гибких линейных макромолекул, дающих в растворе гауссовы клубки. Поэтому с достаточной степенью достоверности можно утверждать, что макромолекулы ПАНИ-СО и ПАНИ-SO₂ обладают большей равновесной гибкостью полимерной цепи, чем ПАНИ-О. Этот экспериментальный факт может быть объяснен, исходя из данных по реакционной способности аминогрупп в тетраминах [15, 16]. Так, в 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксиде наиболее реакционноспособными являются аминогруппы в положении 4,4', что позволяет провести реакцию ацилирования преимущественно по этим группам [14], в результате чего повторяющаяся структурная единица содержит одну длинную виртуальную связь и один угол у атома кислорода. Таким образом, в случае ПАНИ-О реализуется наиболее вытянутая конформация макромолекулы. Иная ситуация наблюдается в случае использования 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона, у которого реакционная способность аминогрупп в положении 3,3' значительно выше, чем в положении 4,4', и у ПАНИ-SO₂ реализуется соответственно наиболее изогнутая конформация полимерной цепи. Анализ реакционной способности аминогрупп в 3,3',4,4'-тетрааминобензофеноне позволяет сделать вывод о том, что в этом тетраамине, наряду с ацилированием аминогрупп, в положении 3,3' возможно замещение и по 4,4'-аминогруппам [15, 16]. Этот факт

способствует формированию набора конформаций макромолекул, которые обуславливают промежуточную между ПАНИ-О и ПАНИ-SO₂ равновесную жесткость макромолекул ПАНИ-СО.

Твердофазная полициклизация пленок ПАНИ в ПНБИ осуществлялась путем их прогрева в различных температурных режимах от 150 до 400°C. Степень завершенности полициклизации определяли по ИК-спектрам по ходу термообработки образцов. В частности, сравнение спектров пленок ПАНИ, прогретых при различных температурах, показывает, что при 350–400°C все ПАНИ практически полностью преобразуются в ПНБИ. Об этом свидетельствует отсутствие полос поглощения, характерных для недоциклизованных структур: дублета 1680–1720 (C=O нафтоиленимида) и 3300–3500 см⁻¹(NH₂-). Наличие максимумов поглощения при 1620, 1380, 1240, 1710 см⁻¹ характерно для ПНБИ системы. Следует отметить, что процессы циклизации пленок ПАНИ-СО и ПАНИ-SO₂ при 250–300°C идут не до конца, что, по-видимому, связано с низкой основностью о-аминогрупп в 4,4'-положениях ТАБФ и ТАДФС. В качестве примера на рис. 3 приведены ИК-спектры пленок ПАНИ-СО, термообработанных при 250 и 280°C в сравнении с пленкой ПНБИ-О, полученной при 350°C. Было установлено, что проводить термообработку в более жестких температурных режимах нецелесообразно, поскольку при этом резко ухудшаются механические свойства образцов. Так, при циклизации ПАНИ-СО в ПНБИ-СО при температурах выше 280°C получаются очень хрупкие пленки, для которых проводить дальнейшие измерения практически невозможно.

Как видно из рис. 3, как в ПНБИ-СО (250), так и в ПНБИ-СО (280) очевидно присутствие недоциклизованных звеньев, тогда как ПНБИ-О (350) их не содержит. Схожая картина с наличием полос, характерных для недоциклизованных структур, наблюдается и для образцов ПНБИ-SO₂ (280), в то время как для ПНБИ-SO₂ (320) полосы, характерные для недоциклизованных структур,

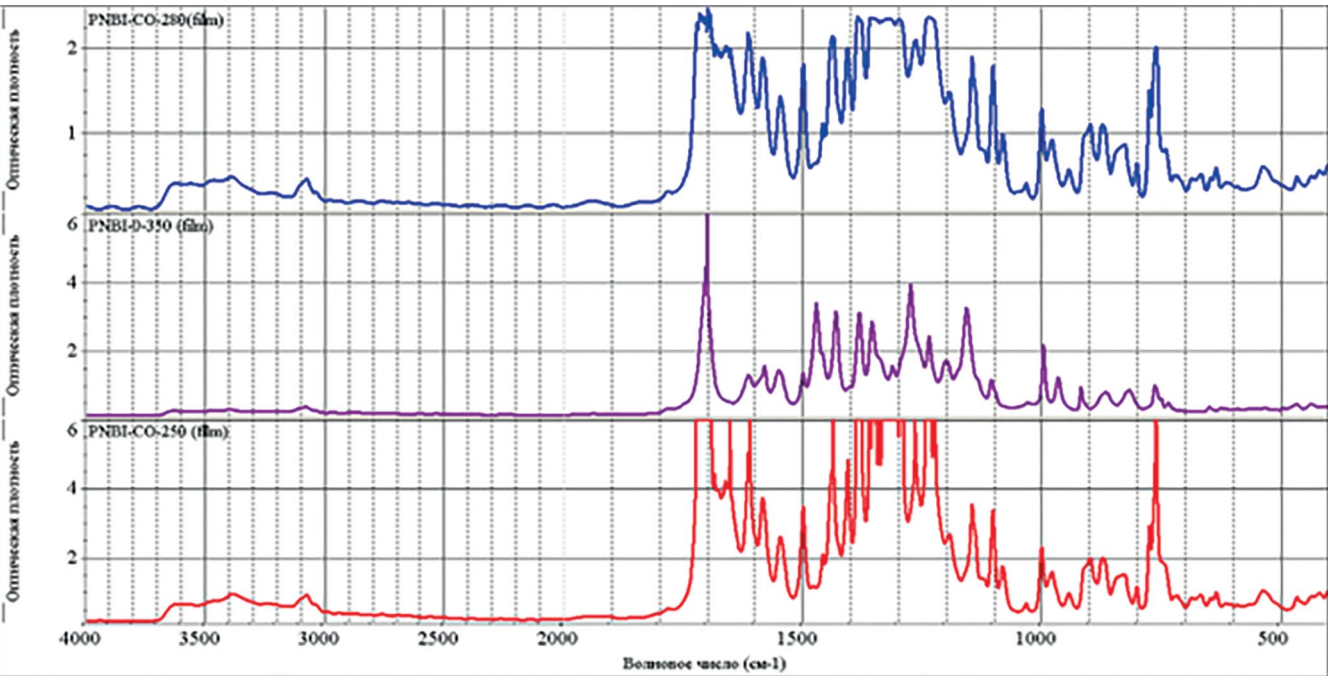


Рис. 3. ИК-спектры пленок ПАНИ-СО, термообработанных при 250 и 280°С и ПАНИ-О при 350°С.

практически отсутствуют. При этом, в отличие от ПНБИ-СО, термообработка ПАНИ-SO₂ при 320°С позволяет получать пленки с хорошими механическими свойствами.

Плотность и свободный объем полимерных пленок

В табл. 2 представлены данные по плотности (ρ) изученных полимерных пленок и рассчитанные величины доли свободного объема (*FFV*).

Как видно из табл. 2, свободный объем при полной циклизации ПАНИ-О в ПНБИ-О уменьшается на 19%, что должно приводить к снижению газопроницаемости. Отметим, что уменьшение свободного объема в данном случае, по-видимому, происходит

не только из-за изменения химического состава при термоциклизации (рис. 2), но и благодаря формированию упорядоченной слоевой упаковки цепей [6], обладающей признаками двуслойной нематической жидкокристаллической фазы [17]. Для не полностью циклизированных ПНБИ-СО с ростом температуры циклизации, наоборот, свободный объем увеличивается на 13%. По-видимому, это связано с формированием более «совершенной» структуры полимера за счет снижения количества остаточных полярных карбонильных и NH₂-групп, которые могут приводить к уплотнению полимера посредством формирования внутри- или межмолекулярных водородных связей. Схожая картина наблюдается и для ПНБИ-SO₂: рост температуры циклизации приводит к росту свободного объема на 3%, и, хотя отличия не полностью циклизованного полимера ПНБИ-SO₂ (280) от практически полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ (280) не столь существенны, как для ПНБИ-СО, при увеличении полноты циклизации в этом случае также наблюдается тенденция роста свободного объема.

Таблица 2. Плотность и свободный объем полимерных пленок

	ρ , г/см ³	<i>FFV</i> , %	Δ <i>FFV</i> , %
ПАНИ-О	1,399	10.7	-19
ПНБИ-О [6]	1,448	8.7	
ПНБИ-СО (250)	1,449	8.8	13
ПНБИ-СО (280)	1,433	9.9	
ПНБИ-SO ₂ (280)	1,482	11.2	3
ПНБИ-SO ₂ (320)	1,476	11.5	

Газотранспортные и газоразделительные свойства полученных полимеров

Газопроницаемость ПНБИ. В табл. 3 и 4 представлены газотранспортные и газоразделительные параметры для ПАНИ-О, а также для ПНБИ-SO₂ различной степени циклизации. Для сравнения приведены также данные для исследованных ранее ПНБИ-О и ПНБИ-σ ($R = -$ (σ-связь), рис. 1) [6, 7]. Отметим, что для недоциклизованного ПНБИ-О,

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости P газов в ПАНИ-О и ПНБИ

	P, Баррер*					
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПАНИ-О	20	29	3.2	0.61	25	0.65
ПНБИ-О [7]	-	6,0	0.31	0.04	-	-
ПНБИ-О [6]	13	15	0.67	0.08	3.2	0.05
ПНБИ-σ [7]	-	15	0.86	0.12	-	-
ПНБИ-σ [6]	21	30	2.0	0.25	10	0.19
ПНБИ-CO (250)	8,4	8.4	0.35	0.04	1.8	0.04
ПНБИ-SO ₂ (280)	13	13	0.58	0.07	3.1	0.06
ПНБИ-SO ₂ (320)	22	26	1.4	0.18	7.7	0.11

* 1 Баррер = $1 \cdot 10^{-10}$ см³ (н.у.) см/см² с см рт. ст.

содержащего, по данным [6], звенья ПАНИ-О и возможные ветвления, имеются литературные данные по газопроницаемости водорода, кислорода и азота для полностью [6] и не полностью циклизованного образца [7]. К сожалению, для ПНБИ-СО проведение подобного анализа оказалось затруднено из-за повышенной хрупкости пленок ПНБИ-СО (280), полученных при 280°C.

Как видно из табл. 3, при полной циклизации ПАНИ-О в ПНБИ-О [6] снижаются коэффициенты проницаемости всех газов в соответствии с уменьшением свободного объема полимерной матрицы (табл. 2), причем, чем больше эффективный диаметр газа ($\text{He} < \text{H}_2 < \text{O}_2 < \text{CO}_2 < \text{N}_2 < \text{CH}_4$), тем больше это снижение: для He на 35%, для H₂

на 48%, для O₂ на 79%, CO₂ – 87%, N₂ – 88% и CH₄ – 93%. Соответственно этой закономерности увеличивается и селективность газоразделения (табл. 4). Связь коэффициентов проницаемости и селективности представлена на диаграммах Робсона [8] для пар газов O₂/N₂ (рис. 4), H₂/N₂ (рис. 5) и H₂/CH₄ (рис. 6). На рисунках видно смещение точек на диаграммах от ПАНИ-О (белые круги) до ПНБИ-О [6] (черные круги) при полной циклизации. Недоциклизованный образец ПНБИ-О [7] (серые круги на рис. 4 и 5) обладает существенно более низкой газопроницаемостью, чем полностью циклизованный (для газов H₂, O₂ и N₂ на 60, 53 и 45% соответственно), и селективностью (табл. 4, рис. 4 и 5). При этом на диаграмме Робсона полностью циклизованный образец ПНБИ-О [6] находится вблизи верхних границ 1991 г. [8] (рис. 4–6), в отличие от ПАНИ-О и не полностью циклизованного ПНБИ-О [7] (рис. 4 и 5). Аналогичная картина наблюдается и в случае ПНБИ-σ: недоциклизованный образец ПНБИ-σ [7] (серые ромбы на рис. 4 и 5) обладает существенно более низкой газопроницаемостью, чем полностью циклизованный (для газов H₂, O₂ и N₂ на 50, 57 и 52%) и, соответственно, селективностью (табл. 4, рис. 4 и 5). При этом полностью циклизованный образец ПНБИ-σ [6] также находится вблизи верхних границ 1991 г. [8] (рис. 4–6), в отличие от не полностью циклизованного ПНБИ-σ [7] (рис. 4 и 5).

Отклонения положения полимеров от верхних границ можно посчитать аналогично работе [9] по формуле (5):

$$\Delta\alpha = 100\% * (\alpha_{\text{Ц}} - \alpha(1991)) / \alpha(1991), \quad (5)$$

где $\alpha(1991)$ вычисляется по известному коэффициенту проницаемости «быстрого» газа через уравнение верхней границы 1991 г., представленное в работе [8]. Эти данные представлены для различных пар газов в табл. 5. В случае отсутствия диаграммы Робсона для соответствующей пары газов в 1991 г.

Таблица 4. Идеальные селективности α в ПАНИ-О и ПНБИ

Пары газов	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	He/N ₂	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
ПАНИ-О	5.2	38	40	32	45	31	47	1.2
ПНБИ-О [7]	7.7	-	-	-	-	-	150	-
ПНБИ-О [6]	8.9	71	43	170	330	290	200	4.7
ПНБИ-σ [7]	7.1	-	-	-	-	-	120	-
ПНБИ-σ [6]	8.0	52	40	84	160	110	120	3.0
ПНБИ-CO (250)	8.3	45	43	200	210	210	200	4.7
ПНБИ-SO ₂ (280)	8.6	49	45	190	210	200	190	4.2
ПНБИ-SO ₂ (320)	7.9	70	43	120	230	200	140	3.3

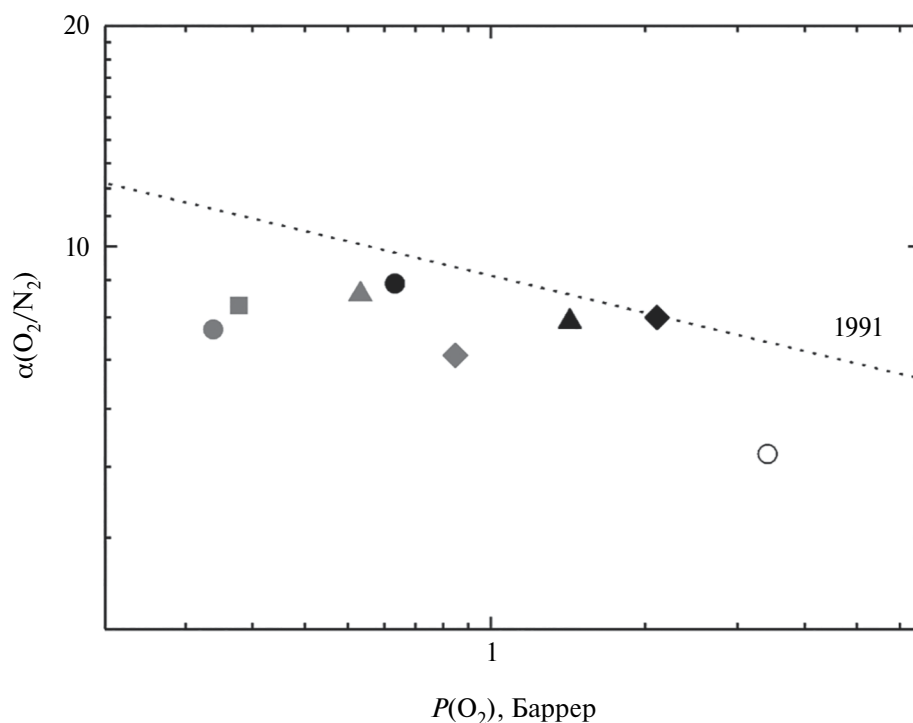


Рис. 4. Фрагмент диаграммы Робсона 1991 г. [8] для пары газов кислород – азот. Круги: белый – ПАНИ-О, серый – не полностью циклизованный ПНБИ-О [7], черный – полностью циклизованный ПНБИ-О [6]. Ромбы: серый – не полностью циклизованный ПНБИ-σ [7], черный – полностью циклизованный ПНБИ-σ [6]. Квадрат – ПНБИ-СО (250). Треугольники: серый – ПНБИ-SO₂ (280), черный – ПНБИ-SO₂ (320) полностью циклизованный.

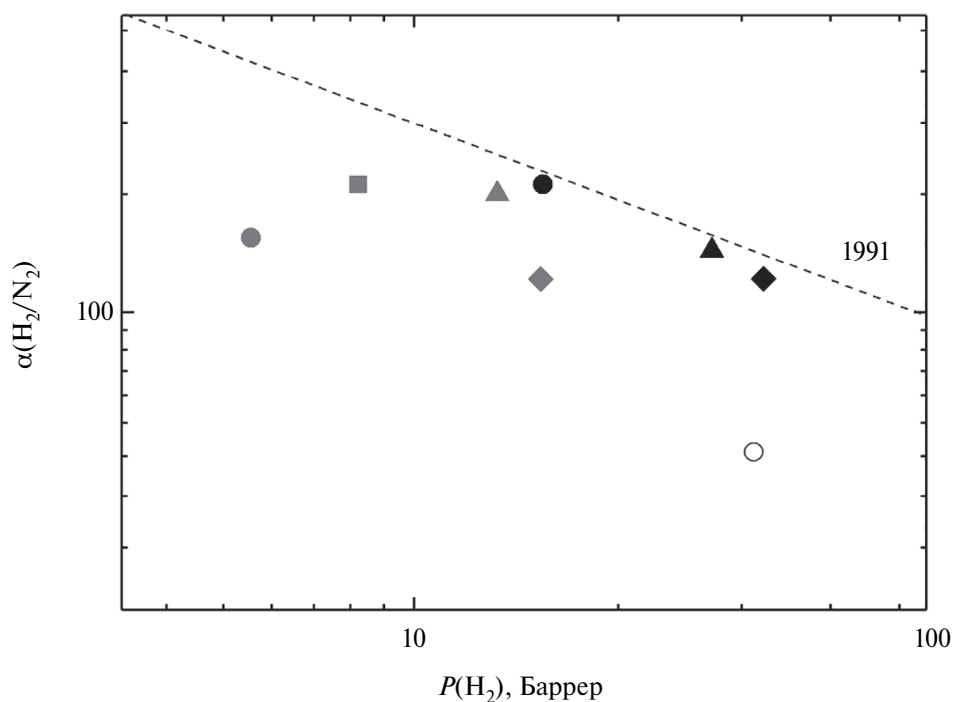


Рис. 5. Фрагмент диаграммы Робсона 1991 г. [8] для пары газов водород – азот. Круги: белый – ПАНИ-О, серый – не полностью циклизованный ПНБИ-О [7], черный – полностью циклизованный ПНБИ-О [6]. Ромбы: серый – не полностью циклизованный ПНБИ-σ [7], черный – полностью циклизованный ПНБИ-σ [6]. Квадрат – ПНБИ-СО (250). Треугольники: серый – ПНБИ-SO₂ (280), черный – ПНБИ-SO₂ (320) полностью циклизованный.

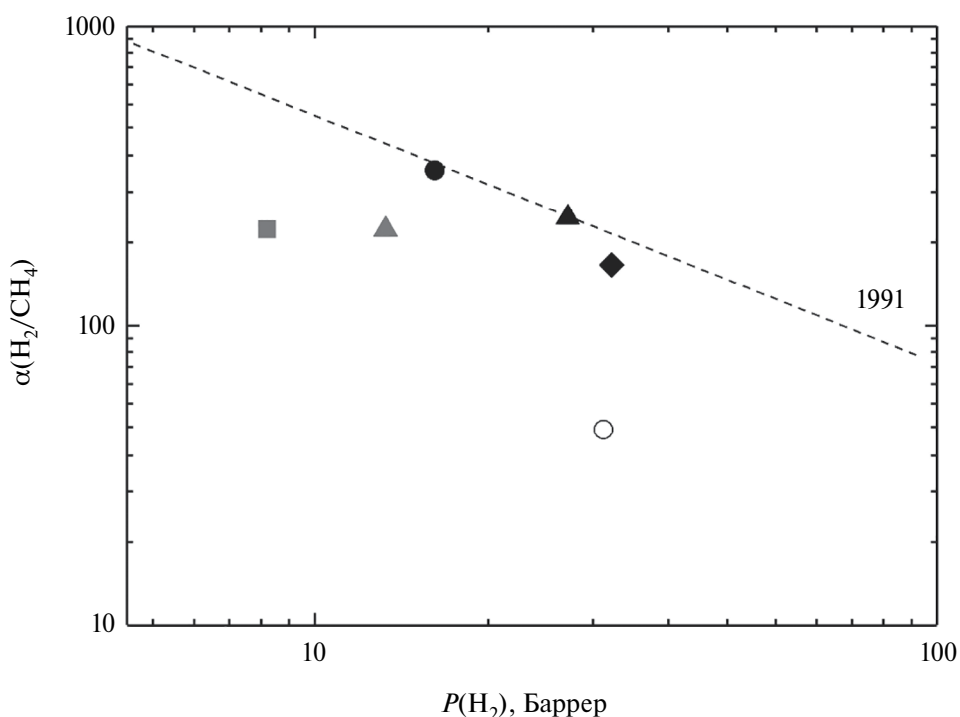


Рис. 6. Фрагмент диаграммы Робсона 1991 г. [8] для пары газов водород – метан. Круги: белый – ПАНИ-О, черный – полностью циклизованный ПНБИ-О [6]. Ромб – полностью циклизованный ПНБИ-σ [6]. Квадрат – ПНБИ-СО (250). Треугольники: серый – ПНБИ-SO₂ (280), черный – ПНБИ-SO₂ (320) – полностью циклизованный.

Таблица 5. Отклонение от верхних границ 1991 г. [8] и 2008 г. [18] $\Delta\alpha$ на диаграммах Робсона для полимеров

Пары газов	$\Delta\alpha$, %							
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂ *	He/N ₂	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
ПАНИ-О	32	34	69	94	78	97	65	83
ПНБИ-О [7]	32	-	-	-	-	-	62	-
ПНБИ-О [6]	9	44	84	79	7	85	5	51
ПНБИ-σ [7]	25	-	-	-	-	-	42	-
ПНБИ-σ [6]	2	36	77	84	22	90	10	55
ПНБИ-СО (250)	24	72	87	84	64	94	35	64
ПНБИ-SO ₂ (280)	15	62	83	78	48	90	17	59
ПНБИ-SO ₂ (320)	10	24	78	76	-1	81	3	54

* – по данным из работы 2008 г. [18].

использовались значения $\alpha(2008)$ из работы [18]. Близость к верхним границам 1991 г. (принадлежность к области, определяющей положение верхней границы) определяется отклонением величины $\Delta\alpha$ не более 10%.

При сравнении данных, представленных в табл. 5, а также на рис. 4–6, видно, что полностью циклизованный ПНБИ-О [6] принадлежит к области верхней границы для пар газов

O₂/N₂, H₂/N₂ и H₂/CH₄. Интересно, что ПАНИ-О и недоциклизованный ПНБИ-О [7] находятся на одинаковом расстоянии от верхних границ O₂/N₂ и H₂/N₂ (табл. 5). Полностью циклизованный ПНБИ-σ [6] также принадлежит к области верхней границы этих пар газов ($\Delta\alpha$ по формуле (5) составляет не более 10%). При этом недоциклизованный ПНБИ-σ [7], как и недоциклизованный ПНБИ-О [7], находится далеко от соответствующих верхних

границ. ПНБИ-СО (250), термообработанный при температуре 250°C и, по данным ИК-спектроскопии, не полностью циклизованный (квадраты на рис 4–6), также находится далеко от верхних границ (табл. 5). Найдено, что по величине газопроницаемости этот полимер близок по характеристикам к недоциклизованному ПНБИ-О [7], однако демонстрирует более высокую селективность (табл. 4, рис. 4 и 5). ПНБИ-SO₂ (280), не полностью циклизованный (серые треугольники на рис. 4–6), также находится достаточно далеко от верхних границ (табл. 5), хотя для пар газов O₂/N₂ и H₂/N₂ существенно ближе к верхним границам по сравнению с ПНБИ-СО (250). По величинам газопроницаемости ПНБИ-SO₂ (280) оказывается близок к полностью циклизованному ПНБИ-О [6] (табл. 3), однако по селективности (табл. 4) ему уступает, особенно для пар газов, содержащих метан, поскольку коэффициент проницаемости метана этого полимера на 40% выше, чем для ПНБИ-О [6]. Газопроницаемость полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ (320) (черный треугольник на рис. 4–6) возрастает по сравнению с ПНБИ-SO₂ (280) в 1.7–2.6 раза, в соответствии с увеличением свободного объема (табл. 2), при этом селективность (табл. 4) для пар газов CO₂/CH₄ и He/CH₄ увеличивается, для пары газов He/CH₄ сохраняется, а для пар газов O₂/N₂, CO₂/N₂, H₂/N₂, He/N₂ и H₂/CO₂ немного уменьшается. В целом эта тенденция приводит к смещению точки для полимера в направлении верхней границы (табл. 5), а для пар газов O₂/N₂, H₂/N₂ и H₂/CH₄ — в область, приближенную к верхней границе, где Δα по уравнению (5) составляет не более 10% (рис. 4–6, табл. 5).

Интересно, что, как для всех полностью циклизованных ПНБИ ([6], табл. 4), так для не полностью циклизованных и даже для форполимера ПАНИ-О (табл. 4), селективность для пары газов CO₂/N₂ примерно одинакова и составляет 40–45, что не характерно для большинства стеклообразных полимеров [9], хотя, по данным табл. 5, все эти полимеры находятся примерно одинаково далеко от верхней границы. Такие показатели селективности для пары газов CO₂/N₂ типичны для полимеров со специфическими взаимодействиями с CO₂, например, полимеры с оксиэтиленовыми, или NH₂ и другими азотсодержащими группами [9, 19–23].

Таким образом, как показывает сравнение полученных данных, при циклизации форполимера ПАНИ в ПНБИ происходит снижение свободного объема, падение газопроницаемости и рост селективности. Однако дальнейшие изменения этих параметров зависят от полноты циклизации. Это, возможно, связано с тем, что в полностью циклизованных ПНБИ формируется упорядоченная слоевая упаковка цепей [6], обладающая признаками двуслойной нематической жидкокристаллической фазы [17], и, соответственно, высокой

селективностью газоразделения. В то же время в не полностью циклизованном ПНБИ упорядоченность упаковки существенно ниже, и, следовательно, ниже и селективность газоразделения (табл. 4). Как показывают данные по изменению свободного объема (табл. 2), упаковка цепей в таких ПНБИ плотнее, чем в полностью циклизованных за счет внутри- или межмолекулярных водородных связей из-за наличия остаточных полярных карбонильных и NH₂-групп. Соответственно, наряду со снижением селективности (табл. 4), наблюдается и снижение газопроницаемости (табл. 3). Эти изменения при увеличении полноты циклизации наглядно видны на фрагментах диаграмм Робсона (рис. 4–6), и можно утверждать, что для получения ПНБИ с наиболее перспективным соотношением проницаемость/селективность для получения тонких селективных слоев новых композиционных мембран необходимо формирование полностью циклизованных, «совершенных» структур с упорядоченной слоевой упаковкой цепей.

Коэффициенты диффузии и растворимости газов в ПАНИ-О и ПНБИ

Для оценки вклада в проницаемость исследуемых газов через пленки исследуемых полимеров кинетической и термодинамической составляющих в работе получены экспериментальные значения коэффициентов диффузии и рассчитаны значения коэффициентов растворимости исследуемых газов (табл. 6). Отметим, что, поскольку для всех исследованных полимеров время запаздывания θ для гелия было меньше 1 с, коэффициенты диффузии гелия и, соответственно, коэффициенты растворимости гелия не рассчитывались. Для водорода во всех случаях θ составляла больше 5 с. Рассчитанные по уравнению (3) значения коэффициентов растворимости газов и селективности растворимости представлены в табл. 7.

Как видно из табл. 6, при переходе от ПАНИ-О к полностью циклизованному ПНБИ-О [6] наблюдается снижение коэффициентов диффузии газов. Причем можно заметить, что снижение коэффициентов диффузии происходит в зависимости от кинетического диаметра газа, т.е. чем больше эффективный диаметр газа (H₂ < O₂ < CO₂ < N₂ < CH₄), тем значительнее этот эффект: для H₂ коэффициент диффузии уменьшается на 58%, для O₂ — на 84%, CO₂ — на 89%, N₂ — на 91% и CH₄ — на 98%. Такая зависимость соответствует снижению величины свободного объема при переходе от одной структуры к другой (табл. 2). Однако при переходе от не полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ (280) к полностью циклизованному ПНБИ-SO₂ (320) коэффициенты диффузии газов увеличиваются в 1.4–2.5 раза (табл. 6), несмотря на весьма незначительное увеличение свободного объема (табл. 2).

Таблица 6. Коэффициенты диффузии D газов в ПАНИ-О и ПНБИ

Полимер	$D \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$				
	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПАНИ-О	140	2.7	0.65	0.74	017
ПНБИ-О [7]	47	0.27	0.03	-	-
ПНБИ-О [6]	59	0.38	0.06	0.08	0.004
ПНБИ-σ [7]	56	0.33	0.045	-	-
ПНБИ-σ [6]	100	1.0	0.19	0.22	0.22
ПНБИ-CO (250)	56	0.33	0.05	0.06	0.018
ПНБИ-SO ₂ (280)	70	0.44	0.07	0.09	0.011
ПНБИ-SO ₂ (320)	100	0.77	0.11	0.18	0.027

Таблица 7. Коэффициенты растворимости газов S в ПАНИ-О и ПНБИ

Полимер	$S \cdot 10^3, \text{см}^3(\text{СТР}) / (\text{см}^3 \cdot \text{смHg})$				
	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПАНИ-О	2.1	12	9.4	340	38
ПНБИ-О [7]	1.3	12	14	-	-
ПНБИ-О [6]	2.5	18	13	410	110
ПНБИ-σ [7]	2.7	26	27	-	-
ПНБИ-σ [6]	2.9	20	13	450	96
ПНБИ-CO (250)	1.5	11	8.6	300	22
ПНБИ-SO ₂ (280)	1.9	13	10	340	57
ПНБИ-SO ₂ (320)	2.5	18	16	430	41

Полученные данные показывают, что при росте коэффициентов диффузии и некотором увеличении свободного объема также существенно возрастают и коэффициенты растворимости (табл. 7), за исключением метана. Следовательно, увеличение коэффициентов проницаемости (табл. 3) при полной циклизации ПНБИ-SO₂ обусловлено не только ростом коэффициентов диффузии, но и одновременным увеличением коэффициентов растворимости вследствие изменения размеров элементов свободного объема. Схожие закономерности отмечаются и для других ПНБИ с различной степенью циклизации, например, для ПНБИ-О и ПНБИ-σ, в случае которых также наблюдается значительный рост коэффициентов диффузии при увеличении степени циклизации от не полностью циклизированных ПНБИ-О [7] и ПНБИ-σ [7] к полностью циклизированным ПНБИ-О [6] и ПНБИ-σ [6] (табл. 6). Однако, в отличие от ПНБИ-SO₂, для этих полимеров тенденция изменения коэффициентов растворимости не столь очевидна. Например, коэффициенты растворимости водорода и кислорода в ПНБИ-О [7] (табл. 7) оказываются ниже, чем у полностью циклизованного ПНБИ-О [6], при этом их показатели для коэффициентов растворимости азота практически не отличаются. В то же время коэффициенты растворимости кислорода и азота для ПНБИ-σ [7] больше, чем для ПНБИ-σ [6], тогда как коэффициенты растворимости водорода отличаются мало (табл. 7). Обращает на себя внимание, что, по данным работы [7], для не полностью циклизированных ПНБИ-О [7] и ПНБИ-σ [7] коэффициент растворимости азота несколько выше, чем у кислорода (табл. 7), что, скорее всего, свидетельствует о заниженном значении коэффициентов диффузии азота для не полностью циклизированных образцов ПНБИ [7] (табл. 6). Интересно отметить, что, как и для коэффициентов проницаемости (табл. 3), не полностью циклизированный ПНБИ-CO (250) по величине коэффициентов

диффузии (табл. 6) близок к ПНБИ-О [6, 7] и ПНБИ-σ [7], однако по размеру элементов свободного объема (табл. 7) и по значению коэффициентов растворимости этот полимер ближе к ПАНИ-О, чем к полностью циклизированным ПНБИ, исследованным в работе [6].

Таким образом, установлено, что при увеличении полноты циклизации ПНБИ наблюдается одновременное возрастание коэффициентов диффузии и растворимости газов, приводящее к увеличению коэффициентов проницаемости газов. Причем соответствующее увеличение размера элементов свободного объема сопровождается и возрастанием селективности, что происходит за счет упорядочения слоевой упаковки цепей [6, 17], в результате чего полностью циклизированные ПНБИ занимают весьма выгодное положение на диаграммах Робсона вблизи верхних границ [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен синтез новых полимеров ПНБИ-CO и ПНБИ-SO₂, позволяющий варьировать температуру твердофазной полициклизации, получая полимеры различной степени циклизации, что дает возможность изучить влияние этого фактора на газотранспортные и газоразделительные свойства ПНБИ с различными мостиковыми группами. Однако проведенные исследования показали, что в случае ПНБИ-CO гомогенные пленки полностью циклизованного полимера оказываются слишком хрупкими для изучения газотранспортных свойств полимера, тогда как ПНБИ-SO₂ демонстрирует возможность получения полимерных пленок с высокими устойчивыми механическими свойствами как в случае недоциклизованной, так и полностью циклизованной структуры. Установлено, что исходный ПАНИ-О обладает более высоким уровнем проницаемости исследуемых газов относительно исследованных частично и полностью циклизированных

ПНБИ, полученных на его основе, но существенно уступает им в селективности. Анализ литературных и экспериментальных данных показал, что при переходе от частично циклизованных структур ПНБИ к полностью циклизованным наблюдается рост элементов свободного объема полимера, приводящий к увеличению газопроницаемости. При этом найдено, что по соотношению проницаемость – селективность все полностью циклизованные ПНБИ имеют преимущество перед не полностью циклизованными аналогами. Эти данные важно учитывать при выборе полимера и способа формирования селективного слоя новых композиционных мембран. Исследование факторов, обеспечивающих преимущество полной циклизации ПНБИ, показало, что в этом случае эффект повышенной проницаемости обуславливается одновременным возрастанием коэффициентов диффузии и растворимости газов при высокой селективности за счет упорядочения слоевой упаковки цепей. Достигнутые для полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ показатели газотранспортных и газоселективных параметров, находящихся на уровне современных коммерческих полимеров, используемых для изготовления газоразделительных мембран, а также хорошие пленкообразующие свойства с очень высокой термостабильностью этого класса представляют большой интерес с точки зрения дальнейшего расширения диапазона получаемых ПНБИ, а также перспектив применения новых полимеров этого класса в различных газоразделительных процессах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-19-00222.

Данные ЯМР и ИКС получены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Deussen R.L.* // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. 1966. Vol. 4. № 3. P. 211.
2. *Volokhina A.V., Shchetinin A.M.* // Fibre Chemistry. 2001. Vol. 33. № 2. P. 96.
3. *Rusanov A.L., Serkov B.B., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Lekae T.V., Ponomarev I.I., Matvelashvili N.G.* // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. 1993. Vol. 74. № 1. P. 189.
4. *Rusanov A.L., Komarova L.G.* // Polymer Science: A Comprehensive Reference. Elsevier. 2012. P. 537.
5. *Skvortsov I.Y., Ponomarev I.I., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Razorenov D.A., Skupov K.M., Ponomarev I.I., Zuev K.V., Levin I.S., Shandryuk G.A., Kulichikhin V.G.* // Polymer. 2022. Vol. 247. P. 124793.
6. *Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev I.I., Razorenov D.A., Skupov K.M., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Y.* // Polymer. 2022. Vol. 238. P. 124396.
7. *Zhou W., Lu F.* // Journal of Applied Polymer Science. 1995. Vol. 58. № 9. P. 1561.
8. *Robeson L.M.* // Journal of Membrane Science. 1991. Vol. 62. № 2. P. 165.
9. *Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Сырцова Д.А., Белов Н.А.* // Успехи Химии. 2023. Т. 92. № 6. С. RCR5083 (англоязычная версия: Alentiev A.Y., Ryzhikh V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A. // Rus. Chem. Rev. 2023. Vol. 92. № 6. P. RCR5083).
10. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. Москва: Научный мир. 1999. 544 с.
11. *Korshak V.V., Berestneva G.L., Petrovskii P.V., Ormotsadze P.Sh., Rusanov A.L., Berlin A.M., Adyrkhayeva* // Polymer Science U.S.S.R. 1981. Vol. 23. № 8. P. 1902.
12. *Пономарев И.И., Ронова И.А., Линдемман С.В., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Стручков Ю.Т.* // Высокомолекулярные соединения, серия А. 1992. Т. 34. № 4. С. 123.
13. *Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М.* // Высокомолекулярные соединения, серия В. 1968. Т. 10. № 9. С. 678.
14. *Павлова С.С.А., Тимофеева Г.И., Пономарев И.И., Русанов А.Л., Матвелашвили П.Г., Виноградова С.В.* // Высокомолекулярные соединения, серия В. 1990. Т. 32. № 11. С. 842.
15. *Коршак В.В., Кособуцкий В.А., Русанов А.Л., Беляков В.К., Гусаров А.Н., Болдузев А.И., Батиров И.* // Высокомолекулярные соединения, серия А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1931.
16. *Казанцева Е.А., Алексеева С.Г., Западинский Б.И., Урман Я.Г., Лиогонький Б.И., Слоним И.Я.* // Доклады Академии наук СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 373.
17. *Близнюк В.Н., Лохоня Н.А., Русанов А.Л., Пономарев И.И., Шилов В.В.* // Высокомолекулярные соединения, серия А. 1992. Т. 34. № 1. С. 120.
18. *Robeson L.M.* // Journal of Membrane Science. 2008. Vol. 320. № 1–2. P. 390.
19. *Han Y., Ho W.S.W.* // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2018. Vol. 26. № 11. P. 2238.
20. *Han Y., Ho W.S.W.* // Journal of Polymer Engineering. 2020. Vol. 40. № 6. P. 529.
21. *Alentiev A.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A.* // Polymer Science Series C. 2021. Vol. 63. № 2. P. 181.
22. *Alentiev A.Yu., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavtsev A.B.* // Membranes and Membrane Technologies 2021. Vol. 3. № 5. P. 255.
23. *Han Y., Ho W.S.W.* // Journal of Membrane Science. 2021. Vol. 628. P. 119244.

Synthesis and Gas Transport Properties of Polynaphthoylenebenzimidazoles with Keto- and Sulfonic Bridging Groups

A. Yu. Alentiev^{1, *}, I. I. Ponomarev^{1, 2}, Yu. A. Volkova^{1, 2}, R. Yu. Nikiforov¹,
D. A. Syrtsova¹, N. A. Belov¹

¹*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences,
Leninsky prospect, 29, Moscow, 119991 Russia*

²*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
st. Vavilova, 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: alentiev@ips.ac.ru*

Polynaphthoylenebenzimidazoles (PNBI) with keto-(PNBI-CO) and sulfonic (PNBI-SO₂) bridge groups were obtained by solid-state polycyclization of polyaminoimides (PANI) synthesized by polycondensation of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid dianhydride with 3,3',4,4'-tetraaminobenzophenone and 3,3',4,4'-tetraaminodiphenylsulfone in N-methylpyrrolidone, respectively. The polycondensation process and resulting chemical structure of PANI and PNBI were controlled by ¹H NMR, ¹³C NMR and IR spectroscopy. It is shown that the temperature of solid-state polycyclization change makes it possible to obtain polymers of several of cyclization degrees. The experimental values of the gas permeability and diffusion coefficients for He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄ were obtained. The gas solubility coefficients and the ideal selectivity for various gas pairs were calculated. It has been established that, in terms of the permeability-selectivity ratio, completely cyclized PNBI occupy a more favorable position compared to incompletely cyclized ones. This result is important for polymer and a method selection to develop a selective layer of new composite membranes. The gas transport characteristics achieved for completely cyclized PNBI-SO₂, as well as the film-forming properties, along with the very high thermal stability of polymers of this polymer class, are interest of further expanding the range of PNBI obtained, as well as the prospects for such new polymers using of in various gas separation processes.

Keywords: polynaphthoylenebenzimidazoles, solid-state polycyclization, gas permeability, selectivity, diffusion