

УДК 541.64:533.12

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПО ГЕЛИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

© 2023 г. А. А. Аскадский^{a,b,*}, А. В. Мацевич^a, И. В. Волгин^c, С. В. Люлин^c

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^bМосковский государственный строительный университет
129337 Москва, Ярославское ш., 26, Россия

^cИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: andrey@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

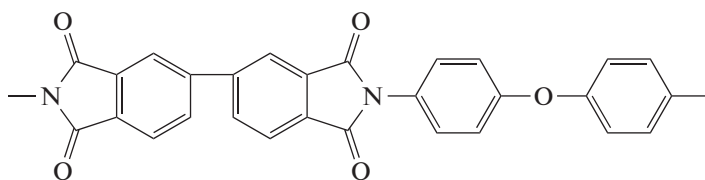
Изложен подход к прогнозированию проницаемости для гелия полимерных мембран на основе полиимидов и полиамидоимидов различного строения. Согласно этому подходу, энергия активации процесса проникновения гелия описывается соотношением, в которое входят ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера и набор атомных констант, характеризующих вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в величину энергии активации. Учитывается вклад имидных циклов, количество ароматических ядер и тип присоединения (*мета*-, *пара*-, *орто*-), вклад полярных групп CF₃, CH₃, CO, Cl, F, SO₂. Неоднократное решение избыточной системы уравнений, построенной на основе предложенного соотношения, позволило определить константы, приводящие к согласию расчетных и экспериментальных данных по проницаемости мембран с коэффициентом корреляции 0.965. Таким образом, показана возможность поиска структур полиимидов и полиамидоимидов с заданной проницаемостью для гелия без длительных и дорогостоящих экспериментов.

DOI: 10.31857/S2308112023700402, EDN: ZFQNPН

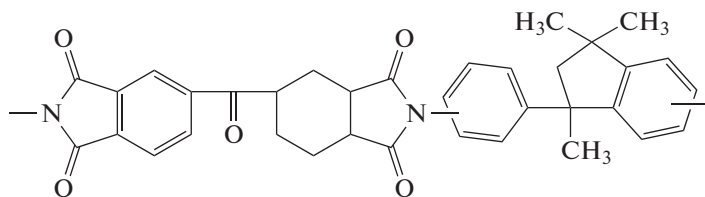
Полимерные мембраны перспективны для решения различных задач газоразделения [1, 2], одной из которых является выделение гелия [3–5]. Гелий входит в состав дыхательных смесей и применяется в медицине для лечения органов дыхания. В промышленности гелий используется для создания защитного слоя для выплавки чистых металлов. В ядерных реакторах гелий служит теплоносителем. Жидкий гелий имеет очень низкую температуру кипения (близкую к абсолютному нулю) и поэтому применяется в качестве хладагента для получения сверхнизких температур,

что позволяет переводить металл в сверхпроводящее состояние. Гелий также используется в аэрокосмической отрасли, в геологии для обнаружения полезных ископаемых и в ряде других областей.

В качестве основы для полимерных мембранных материалов, обладающих большим потенциалом с точки зрения их применения для выделения гелия, в настоящее время рассматриваются полиимиды [6–10], например, коммерческие полиимиды Upilex-R и Matrimid 5218:



Upilex-R



Matrimid 5218

Полиимид Upilex-R имеет температуру стеклования вблизи 300°C, а полиимид Matrimid 5218 — около 280°C (рассчитано с помощью компьютерной программы Каскад, Институт элементоорганических соединений Российской академии наук). В связи с этим данные полиимиды могут работать при повышенных температурах. Полиимид Upilex-R имеет экспериментальную температуру стеклования 285°C, а полиимид Matrimid 5218 — температуру 297, 293, 304, 306°C. Для термостойких полимеров такие температуры стеклования практически одинаковы. Несколько меньшая расчетная температура стеклования для полиимида Matrimid 5218, чем для полиимида Upilex-R, объясняется тем, что расчеты проведены для идеальных структур полимеров. В эксперименте (при анализе методом ДСК) полиимид Matrimid 5218 прогревали при повышенных температурах, и его структура изменялась вследствие деструкции по группам C=O. Программа Каскад позволяет оценить температуру, при которой данная группа деструктурирует. Она составляет 280°C. Когда полимер теряет группу C=O, ароматические ядра соединяются напрямую, и температура стеклования повышается.

Одной из особенностей рассматриваемых полиимидов является способность к пленкообразованию, что делает их пригодными для изготовления мембран для разделения газов.

Синтез полиимидов предполагает возможность широкой вариации их химической структуры, и, как следствие, свойств [11]. За счет многообразия химических групп, входящих в состав полиимидов, число их возможных структур огромно. Так, в нашем недавнем исследовании разработана база структур, содержащая 6726950 полиимидов [12]. Очевидно, что исследование транспортных свойств столь большого числа структур экспериментальными методами невозможно. Тем не менее, данное исследование можно провести с применением схем количественных соотношений структура—свойство (QSPR-схем).

На сегодняшний день различными авторами предложено несколько QSPR-схем, с помощью которых возможно прогнозирование газопроницаемости полимеров [13–17]. Среди них схемы L. Robeson с соавторами [14], J.Y. Park и D.R. Paul [15], В. Рыжих с соавторами [16] параметризованы для предсказания транспортных свойств полимеров различных классов, а для прогнозирования

свойств именно полиимидов предназначены лишь две схемы — S. Velioğlu с соавторами [13] и А. Алентьева с соавторами [17]. Указанные схемы разрабатывались с использованием разного набора данных и метрик для оценки ошибок, что затрудняет сравнительный анализ их точности.

В работе [14] проницаемость мембраны P оценивали по формуле

$$\ln P = \sum_{i=1}^n \phi_i \ln P_i, \quad (1)$$

где n — количество структурных единиц в повторяющемся звене полимера, ϕ_i — объемная доля i -го структурного фрагмента, P_i — проницаемость i -го фрагмента. Данный метод основан на суммировании вкладов в проницаемость отдельных структурных единиц. Если в состав полимера входит структурная единица, для которой вклад в проницаемость P_i не известен, расчет проницаемости полимерной мембраны становится невозможным. То же самое относится к методу, предложенному в работе [15].

Таким образом, возникает необходимость разработки более точной QSPR-схемы, лишенной указанных недостатков. Предлагаемый в нашей работе подход является атомистическим. В нем учитывается вклад каждого атома в проницаемость, а также вклад различных полярных групп в энергию межмолекулярного взаимодействия. Поэтому он позволяет рассчитывать проницаемость полиимидов любого химического строения при различных температурах.

Проницаемость P полимерных мембран для различных газов задавали уравнением

$$P = P_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2)$$

в котором P_0 — константа, ΔE — кажущаяся энергия активации процесса проникновения, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Не претендуя на описание физики проницаемости, в первом приближении пренебрегали энтропийным вкладом и предсказывали величину проницаемости мембран на основании статистической обработки массива из 88 экспериментальных значений проницаемости полиимидов и полиамидоимидов по гелию [18–33]. В первом приближении авторы сочли возможным принять величину $\ln P_0$ постоянной.

Таблица 1. Атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия

Номер атома и атомной группы	Атом или атомная группа	Обозначение атомов и атомных групп	ΔE_i^{**} , кДж/моль
1	Углерод	ΔE_C^{**}	119.2
2	Водород	ΔE_H^{**}	66.0
3	Кислород	ΔE_O^{**}	154.2
4	Азот	ΔE_N^{**}	–169.1
5	Сера	ΔE_S^{**}	464.8
6	Фтор	ΔE_F^{**}	9.5
7	Хлор	ΔE_{Cl}^{**}	–3.2
8	Диполь-дипольное взаимодействие группы SO ₂	ΔE_d^{**}	–600.0
9	Ароматический цикл (скелет) в основной цепи	$\Delta E_{ar.c,b}^{**}$	–423.9
10	Ароматический цикл (скелет) в боковой цепи	$\Delta E_{ar.c,s}^{**}$	–567.7
11	<i>Пара</i> -замещение	ΔE_{p-s}^{**}	100.6
12	<i>Мета</i> -замещение	ΔE_{m-s}^{**}	277.9
13	<i>Орто</i> -замещение	ΔE_{o-s}^{**}	46.1
14	Диполь-дипольное взаимодействие за счет имидной группы	$\Delta E_{d-i,gr}^{**}$	85.9
15	Влияние объема группы CH ₃	$\Delta E_{d,CH_3}^{**}$	–432.7
16	Влияние электроотрицательности группы CF ₃	$\Delta E_{d,CF_3}^{**}$	–527.9
17	Диполь-дипольное взаимодействие за счет группы CO	$\Delta E_{d,CO}^{**}$	–156.8
18	Диполь-дипольное взаимодействие за счет группы Cl	$\Delta E_{d,Cl}^{**}$	107.6
19	Диполь-дипольное взаимодействие за счет группы F	$\Delta E_{d,F}^{**}$	–86.7
20	Водородная связь	ΔE_h^{**}	80.3
21	Предэкспоненциальный множитель	$\ln P_0$	7.4

Объединение полиимидов и полиамидоимидов в один класс вызвано тем обстоятельством, что в них имеются атомы азота, находящиеся не только в имидных циклах, но и в амидных группах, что позволяет оценить вклад водородных связей в проницаемость, хотя полиимиды с группами –ОН и –СООН также дают возможность оценить вклад водородных связей. У этих двух разных классов полимеров есть и некоторые другие общие свойства: они имеют в структуре элементарного звена имидный цикл и высокую термостойкость.

Величину ΔE описывали соотношением

$$\Delta E = \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (3)$$

Здесь N_A – число Авогадро, $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного

полимера или повторяющегося фрагмента сетчатого полимера, $\sum_i \Delta E_i^{**}$ – энергия межмолекулярного взаимодействия, складывающаяся из энергий взаимодействия каждого атома и специфических атомных групп.

Тогда

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A RT \sum_i \Delta V_i} \quad (4)$$

Полученные атомные константы и параметры, характеризующие энергию сильных межмолекулярных взаимодействий, представлены в табл. 1.

Для расчета приведенных в табл. 1 атомных констант и параметров были рассмотрены полиимиды, химическое строение которых отражено в табл. 2.

Таблица 2. Химическое строение полиимидов и полиамидоимидов, ван-дер-ваальсовы объемы, проницаемости для гелия

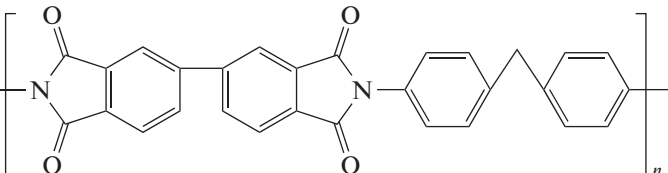
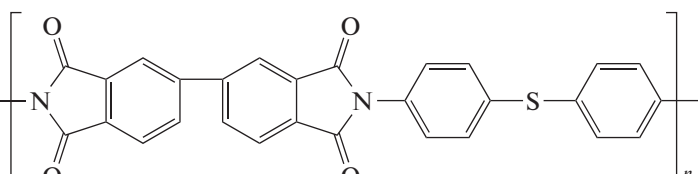
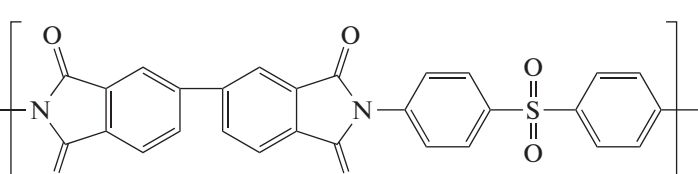
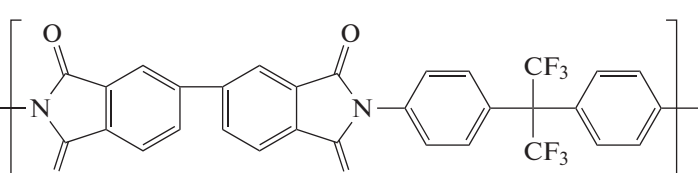
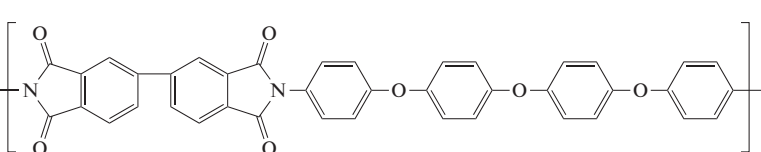
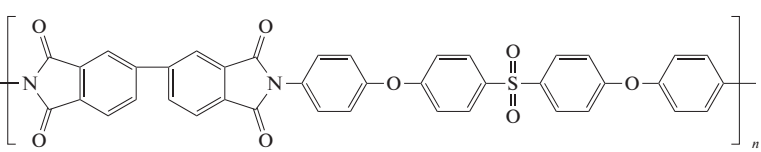
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
1	 29(1) 16(2) 4(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) BPDA-DADM	393	4.55 [18]	35	5.4
2	 28(1) 14(2) 4(3) 2(4) 1(5) 4(9) 2(11) 2(14) BPDA-DADS	395	3.7 [18]	35	3.9
3	 28(1) 14(2) 6(3) 2(4) 1(5) 1(8) 4(9) 2(11) 2(14) BPDA-PASN	405	7.03 [18]	35	7.2
4	 31(1) 14(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) BPDA-HFIP	458	34.2 [18]	35	42.9
5	 40(1) 22(2) 7(3) 2(4) 6(9) 4(11) 2(14) BPDA-BAPE	553	4.05 [18]	35	4.8
6	 40(1) 22(2) 8(3) 2(4) 1(5) 1(8) 6(9) 4(11) 2(14) BPDA-BAPS	573	6.01 [18]	35	5.7

Таблица 2. Продолжение

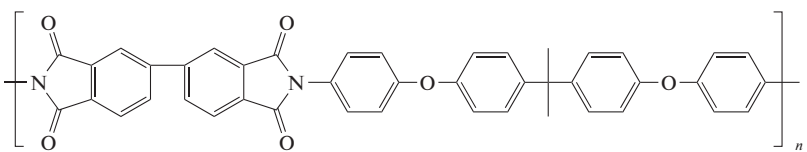
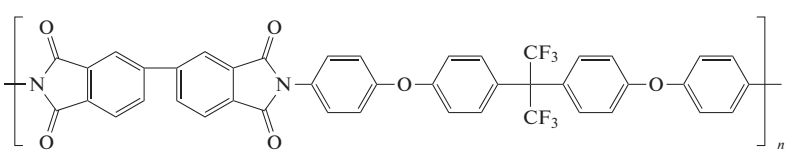
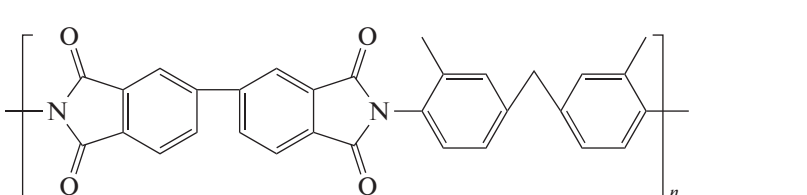
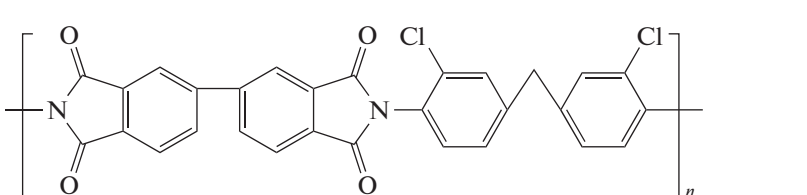
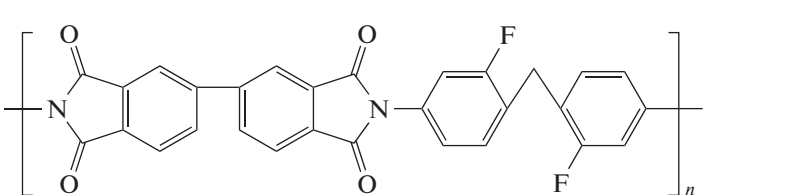
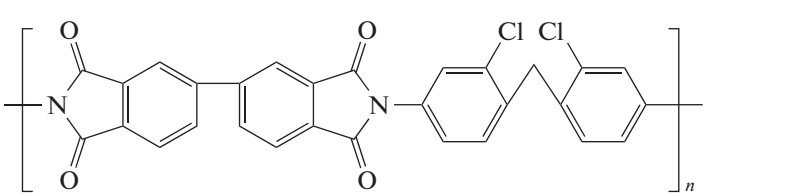
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
7	 43(1) 28(2) 6(3) 2(4) 6(9) 4(11) 2(14) 2(15) BPDA-BAPP	596	7.5 [18]	35	9.6
8	 43(1) 22(2) 6(3) 2(4) 6(6) 6(9) 4(11) 2(14) 2(16) BPDA-HFBAPP	627	18.3 [18]	35	21.5
9	 31(1) 20(2) 4(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) 2(15) BPDA-MDT	426	8.91 [18]	35	14.6
10	 29(1) 14(2) 4(3) 2(4) 2(7) 4(9) 2(11) 2(14) 2(18) BPDA-CDM	421	6.92 [18]	35	6.96
11	 29(1) 14(2) 4(3) 2(4) 2(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(19) BPDA-MFA	403	4.34 [18]	35	9.86
12	 29(1) 14(2) 4(3) 2(4) 2(7) 4(9) 2(11) 2(14) 2(18) BPDA-MCA	421	3.67 [18]	35	6.96

Таблица 2. Продолжение

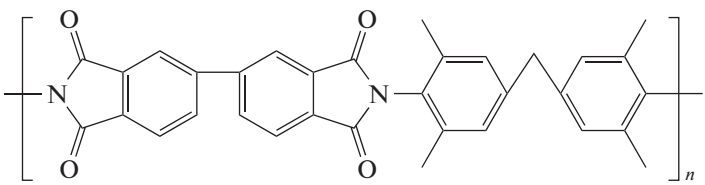
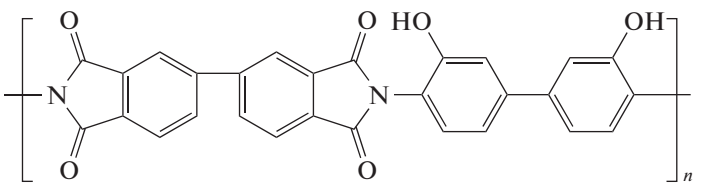
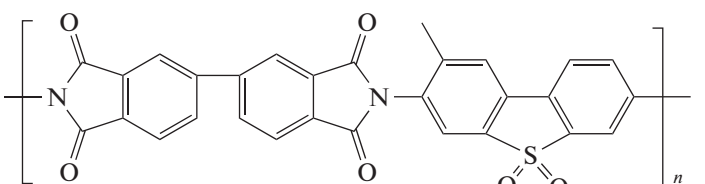
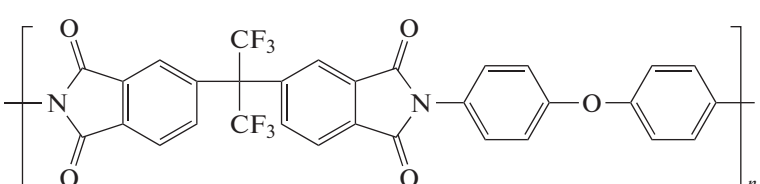
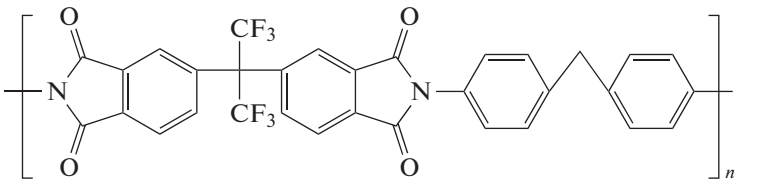
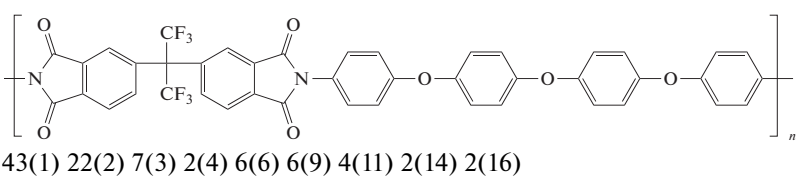
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å ³	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
13	 33(1) 24(2) 4(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) 4(15) BPDA-MDX	459	31.8 [18]	35	34.17
14	 28(1) 14(2) 6(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) 2(20) BPDA-HAB	390	1.09 [18]	35	3.59
15	 30(1) 16(2) 6(3) 2(4) 1(5) 1(8) 4(9) 2(14) 2(15) BPDA-TSN	425	12.0 [18]	35	27.1
16	 31(1) 14(2) 5(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 6FDA-DADE	467	33.8 [18] 51.5 [27]	35	37.0
17	 32(1) 16(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 6FDA-DADM	475	32.8 [18]	35	34.5
18	 43(1) 22(2) 7(3) 2(4) 6(6) 6(9) 4(11) 2(14) 2(16) 6FDA-BAPE	635	18.3 [18]	35	19.4

Таблица 2. Продолжение

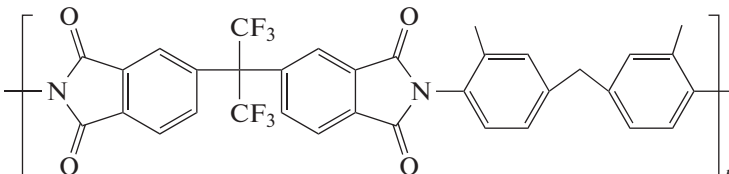
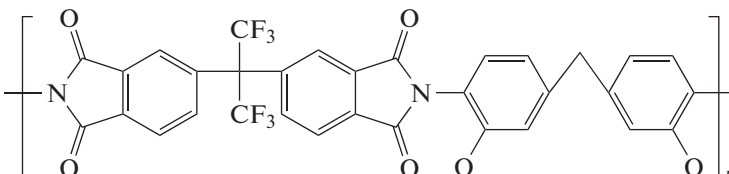
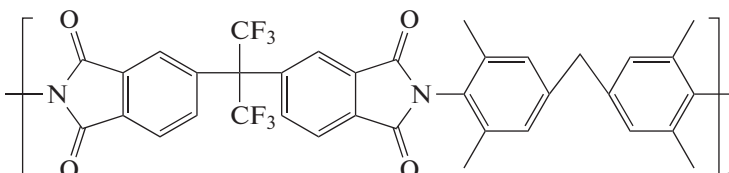
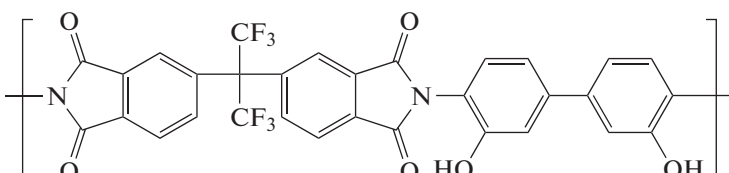
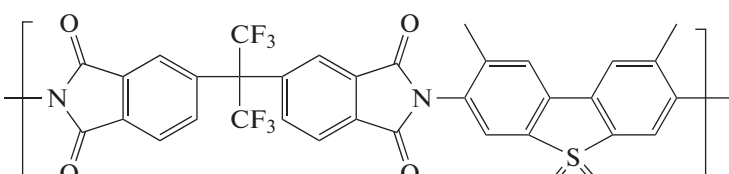
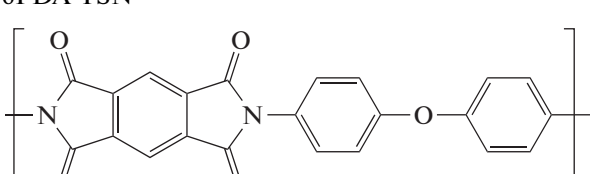
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
19	 34(1) 20(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(15) 2(16) 6FDA-MDT	508	35.1 [18]	35	70.3
20	 32(1) 14(2) 4(3) 2(4) 6(6) 2(7) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 2(18) 6FDA-CDM	502	30.4 [18]	35	38.5
21	 36(1) 24(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 4(15) 2(16) 6FDA-MDX	541	74.4 [18]	35	131.4
22	 31(1) 14(2) 6(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 2(20) 6FDA-HAB	471	29.3 [18]	35	24.9
23	 33(1) 16(2) 6(3) 2(4) 1(5) 6(6) 1(8) 4(9) 2(14) 2(15) 2(16) 6FDA-TSN	507	104 [18]	35	118.5
24	 22(1) 10(2) 5(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) PMDA-DADE	309	3.20 [18] 9.4 [27]	35 35	4.5 4.5

Таблица 2. Продолжение

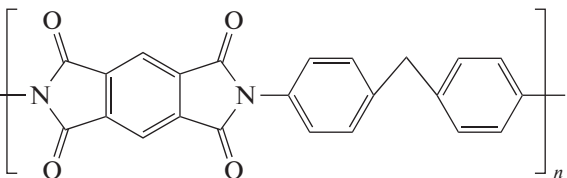
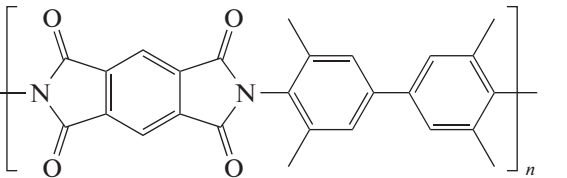
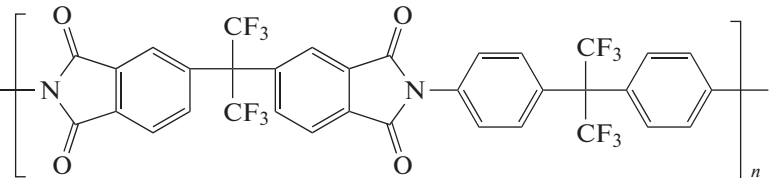
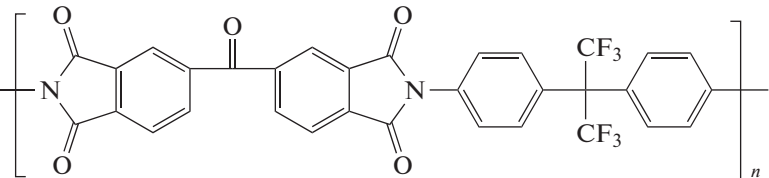
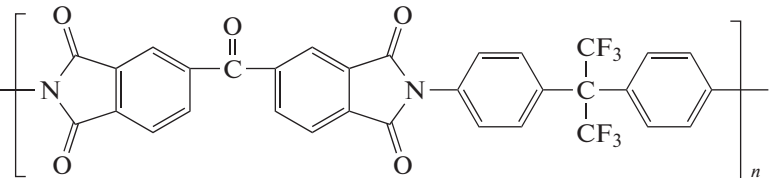
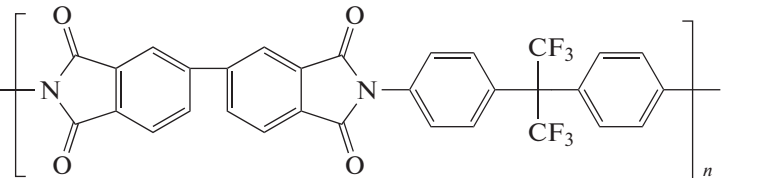
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
25	 23(1) 12(2) 4(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) PMDA-DADM	317	3.95 [18] 9.4 [27]	35 35	4.3 4.3
26	 26(1) 18(2) 4(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) 4(15) PMDA-MDX	367	87.0 [18]	35	53.5
27	 34(1) 14(2) 4(3) 2(4) 12(6) 4(9) 2(11) 2(14) 4(16) 6FDA-6FpDA	540	120 [19] 137 [20] 135 [21]	35 35 35	159.8
28	 32(1) 14(2) 5(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(12) 2(14) 2(16) 1(17) BTDA-6FmDA	476	17.0 [20]	35	25.9
29	 32(1) 14(2) 5(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 1(17) BTDA-6FpDA	476	26.7 [20]	35	41.9
30	 31(1) 14(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(13) 2(15) BPDA-6FpDA	458	58 [20]	35	43.0

Таблица 2. Продолжение

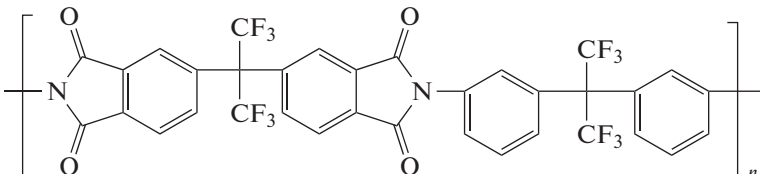
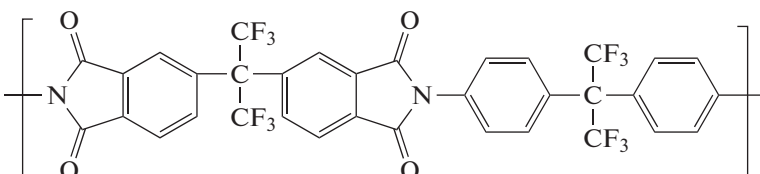
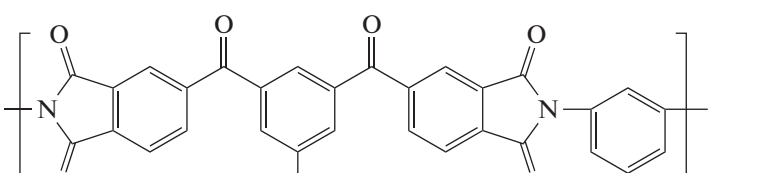
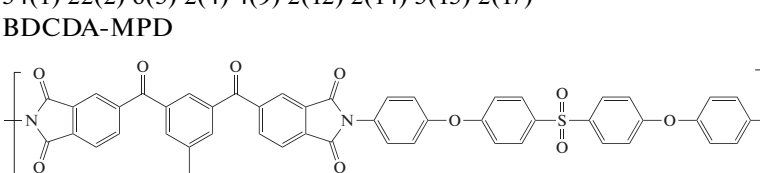
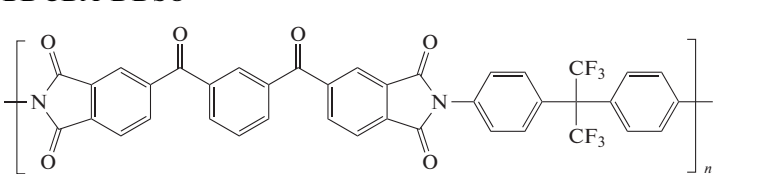
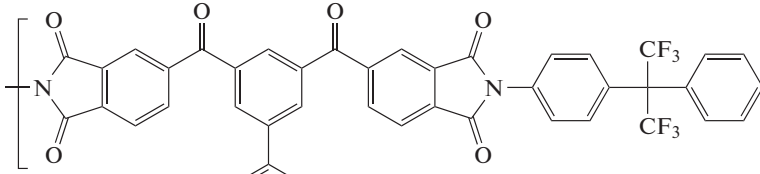
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
31	 34(1) 14(2) 4(3) 2(4) 12(6) 4(9) 2(12) 2(14) 4(16) 6FDA-6FmDA	540	48.0 [20]	35	104.3
32	 34(1) 14(2) 4(3) 2(4) 12(6) 4(9) 2(11) 2(14) 4(16) 6FDA-6FpDA	540	137 [20] 135 [21] 139 [21]	35 35 35	159.8
33	 34(1) 22(2) 6(3) 2(4) 4(9) 2(12) 2(14) 3(15) 2(17) BDCDA-MPD	480	15.4 [22]	30	13.3
34	 52(1) 34(2) 10(3) 2(4) 1(5) 1(8) 7(9) 4(11) 1(12) 2(14) 3(15) 2(17) BDCDA-DDSO	753	12.9 [22]	30	10.4
35	 39(1) 18(2) 6(3) 2(4) 6(6) 5(9) 2(11) 1(12) 2(14) 2(16) 2(17) HDCDA-6F	570	23.1 [22]	30	24.37
36	 45(1) 22(2) 6(3) 2(4) 6(6) 5(9) 1(10) 2(11) 1(12) 2(14) 2(16) 2(17) PDCDA-6F	646	25.0 [22]	30	26.1

Таблица 2. Продолжение

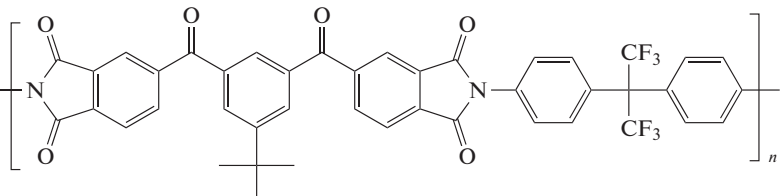
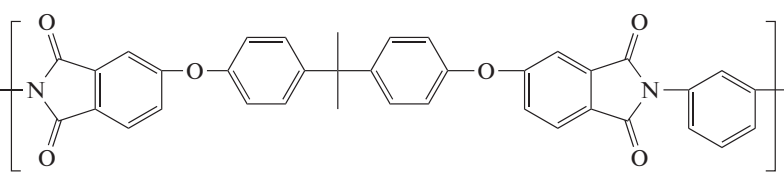
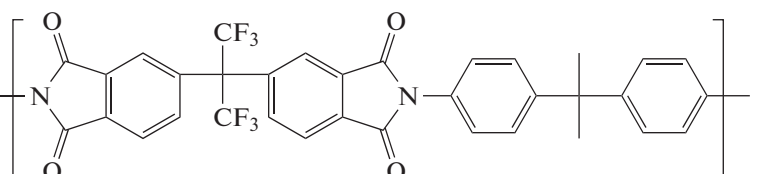
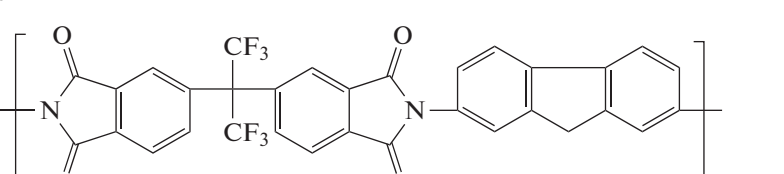
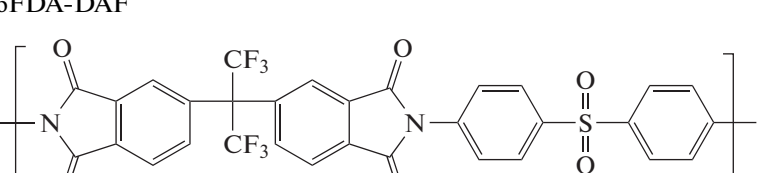
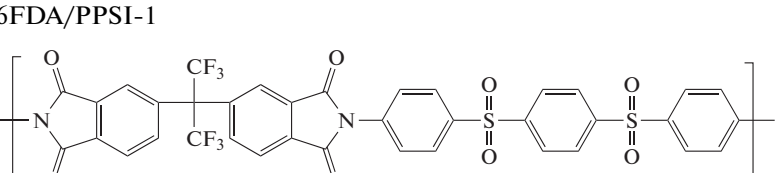
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
37	 43(1) 26(2) 6(3) 2(4) 6(6) 5(9) 2(11) 1(12) 2(14) 3(15) 2(16) 2(17) BDCDA-6F	638	41.5 [22]	30	51.4
38	 37(1) 24(2) 6(3) 2(4) 5(9) 2(11) 1(12) 2(14) 2(15) PEI	520	9.4 [23] 6.1 [24]	35	8.3
39	 34(1) 20(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(15) 2(16) 6FDA-IPDA	509	53.4 [25] 60.2 [25] 69.9 [25]	35 45 55	70.8 78.0 85.5
40	 32(1) 14(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(14) 2(16) 6FDA-DAF	462	70.4 [25] 78.2 [25] 85.9 [25]	35 45 55	49.61 55.3 61.24
41	 31(1) 14(2) 6(3) 2(4) 1(5) 6(6) 1(8) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 6FDA/PPSI-1	487	34.56 [26]	35	42.0
42	 37(1) 18(2) 8(3) 2(4) 2(5) 6(6) 2(8) 5(9) 3(11) 2(14) 2(16) 6FDA/PPSI-2	591	34.12 [26]	35	32.28

Таблица 2. Продолжение

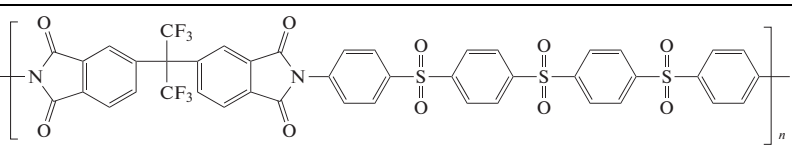
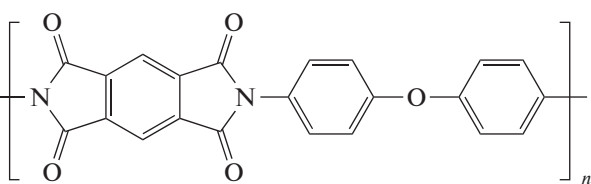
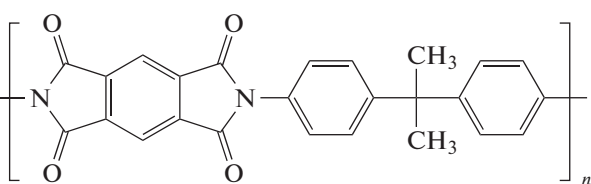
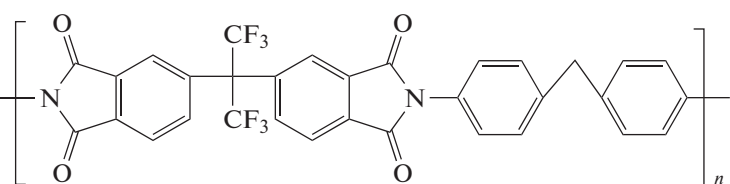
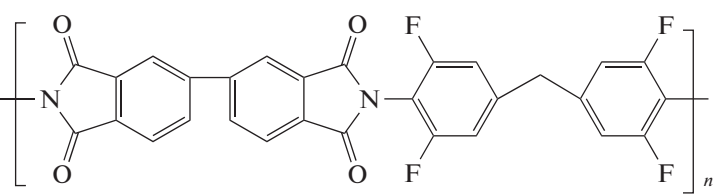
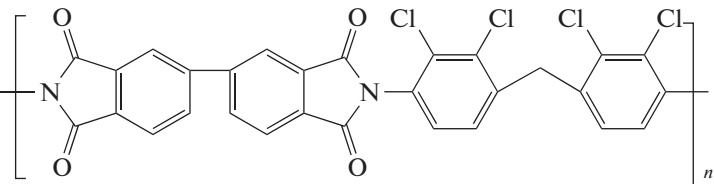
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
43	 43(1) 22(2) 10(3) 2(4) 3(5) 6(6) 3(8) 6(9) 4(11) 2(14) 2(16) 6FDA/PPSI-3	695	31.76 [26]	35	26.85
44	 22(1) 10(2) 5(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) PMDA-ODA	309	8.0 [27]	35	4.5
45	 25(1) 16(2) 4(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) 2(15) PMDA-IPDA	351	37.1 [27]	35	14.8
46	 32(1) 16(1) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 6FDA-MDA	475	50.0 [27]	35	34.5
47	 29(1) 12(2) 4(3) 2(4) 4(6) 4(9) 2(11) 2(14) 4(19) BPDA-TFDM	413	19.9 [28] 35 [28]	35 80	17.5 31.0
48	 29(1) 12(2) 4(3) 2(4) 4(7) 4(9) 2(11) 2(14) 4(18) BPDA-TCDM	448	10.3 [28] 18.2 [28]	35 80	8.7 16.9

Таблица 2. Продолжение

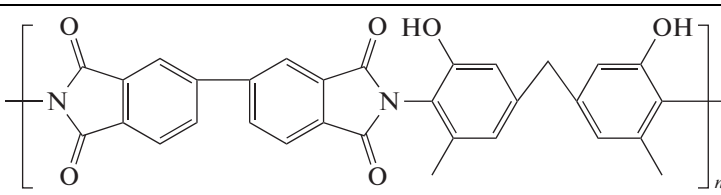
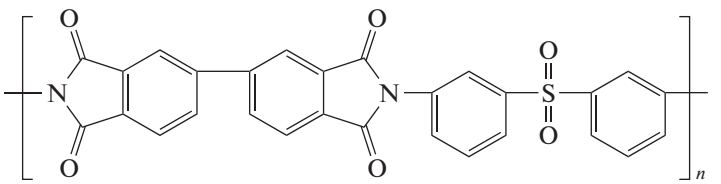
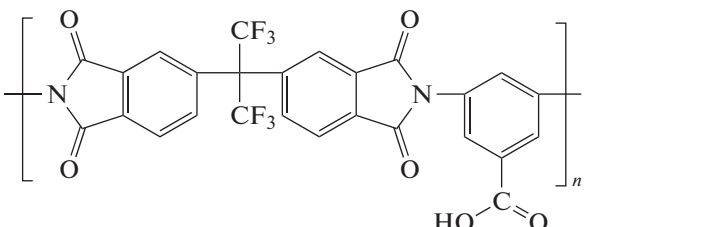
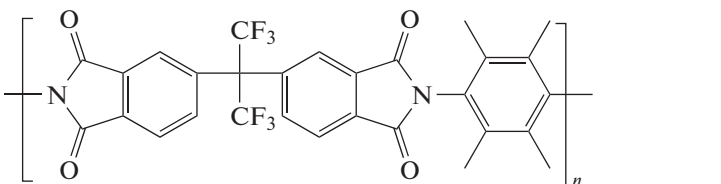
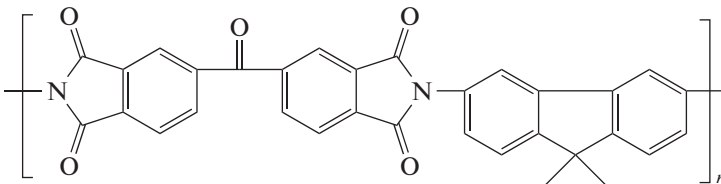
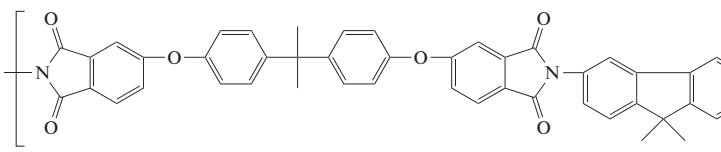
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
49	 29(1) 16(2) 6(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) 2(20) BPDA-MBHA	406	4.6 [28] 9.2 [28]	35 80	3.1 6.8
50	 28(1) 14(2) 6(3) 2(4) 1(5) 1(8) 4(9) 2(12) 2(14) BPDA-MASN	405	4.4 [28] 8.2 [28]	35 80	7.2 14.4
51	 26(1) 10(2) 6(3) 2(4) 6(6) 3(9) 1(12) 2(14) 2(16) 1(17) 1(20) 6FDA-DABA	408	31 [28] 51 [28]	35 80	33.3 54.3
52	 29(1) 18(2) 4(3) 2(4) 6(6) 3(9) 1(11) 2(14) 4(15) 2(16) 6FDA-durene	449	362 [29]	35	289.4
53	 32(1) 18(2) 5(3) 2(4) 4(9) 2(14) 2(15) 1(17) I	433	17.0 [30]	20	17.4
54	 46(1) 32(2) 6(3) 2(4) 6(9) 2(11) 2(15) 4(16) II	634	16.0 [30]	20	16.5

Таблица 2. Продолжение

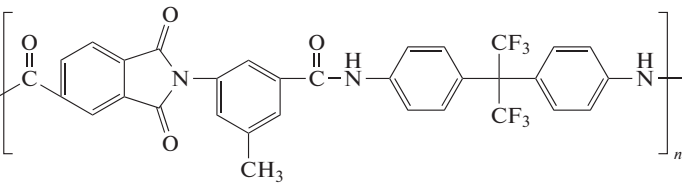
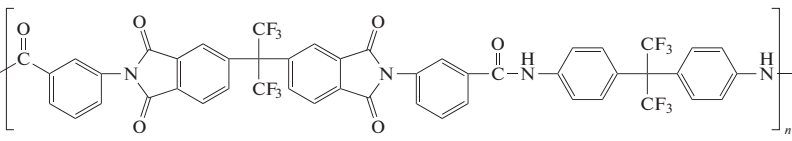
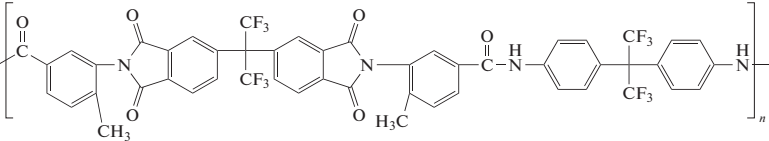
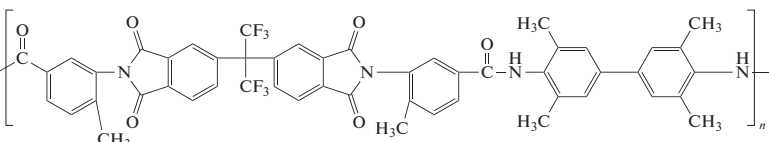
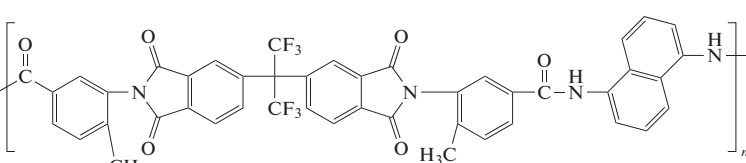
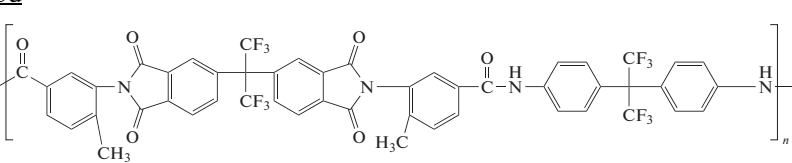
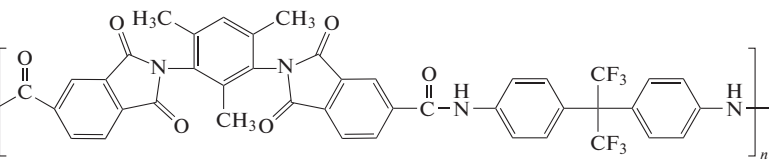
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
55	 32(1) 19(2) 4(3) 3(4) 6(6) 4(9) 2(11) 1(12) 1(14) 1(15) 2(16) 2(20) <u>1a</u>	499	24.9 [31]	30	41.7
56	 48(1) 24(2) 6(3) 4(4) 12(6) 6(9) 2(11) 2(12) 2(14) 4(16) 2(20) <u>2a</u>	752	30.9 [31]	30	44.9
57	 50(1) 28(2) 6(3) 4(4) 12(6) 6(9) 2(11) 2(12) 2(14) 2(15) 4(16) 2(20) <u>3a</u>	785	114 [31]	30	70.8
58	 51(1) 36(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 2(11) 2(12) 2(14) 6(15) 2(16) 2(20) <u>3c</u>	770	58.3 [31]	30	71.5
59	 45(1) 26(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 2(12) 2(14) 2(15) 2(16) 2(20) <u>3d</u>	673	21.4 [31]	30	39.5
60	 50(1) 28(2) 6(3) 4(4) 12(6) 6(9) 2(11) 2(12) 2(14) 2(15) 4(16) 2(20) <u>4a</u>	785	92.6 [31]	30	70.8
61	 42(1) 26(2) 6(3) 4(4) 6(6) 5(9) 2(11) 1(12) 2(14) 3(15) 2(16) 2(20) <u>5a</u>	644	56.7 [31]	30	52.2

Таблица 2. Продолжение

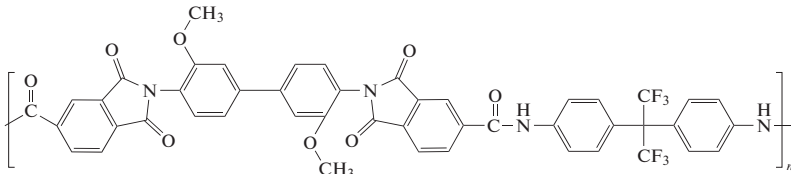
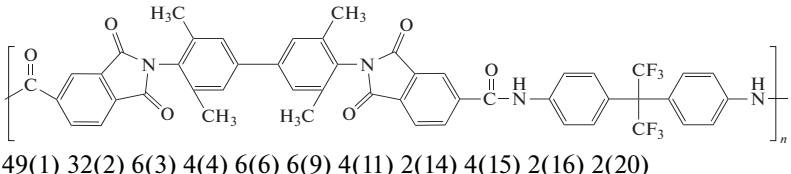
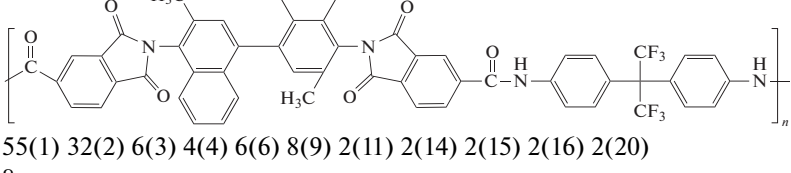
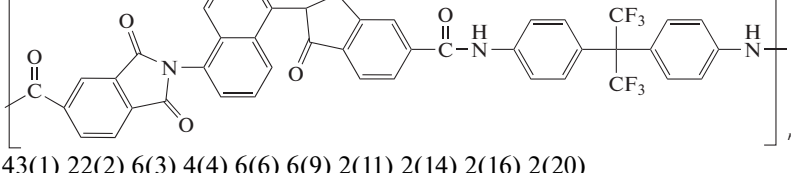
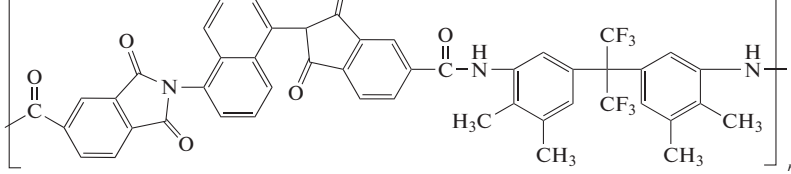
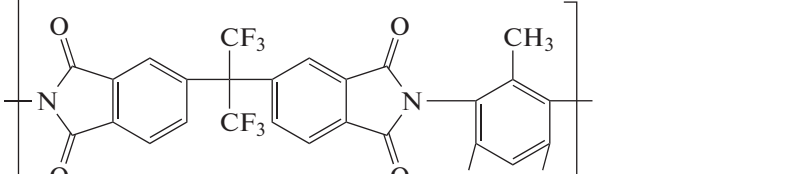
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
62	 47(1) 28(2) 8(3) 4(4) 6(6) 6(9) 4(11) 2(14) 2(15) 2(16) 2(20) <u>6a</u>	722	28.3 [31]	30	31.3
63	 49(1) 32(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 4(11) 2(14) 4(15) 2(16) 2(20) <u>7a</u>	736	70.6 [31]	30	61.8
64	 55(1) 32(2) 6(3) 4(4) 6(6) 8(9) 2(11) 2(14) 2(15) 2(16) 2(20) <u>8a</u>	794	86.2 [31]	30	51.1
65	 43(1) 22(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 2(11) 2(14) 2(16) 2(20) <u>9a</u>	640	48.7 [31]	30	32.4
66	 47(1) 30(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 2(12) 2(14) 2(16) 2(20) <u>9b</u>	706	26.0 [31]	30	65.9
67	 28(1) 16(2) 4(3) 2(4) 6(6) 3(9) 1(12) 2(14) 3(15) 2(16) PI (US 4)	432	415 [31]	30	152.4

Таблица 2. Продолжение

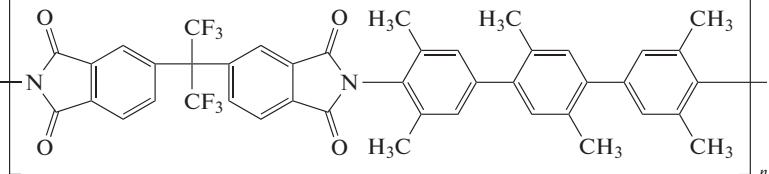
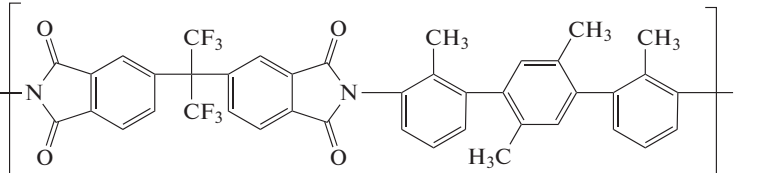
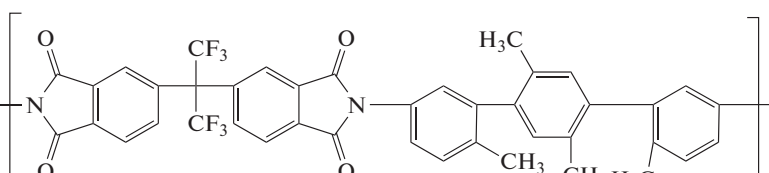
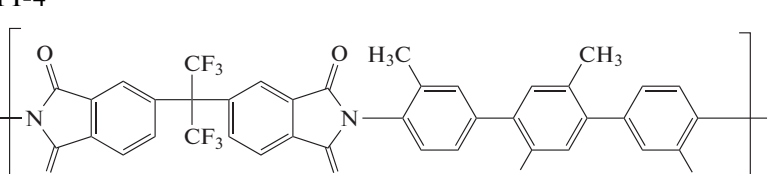
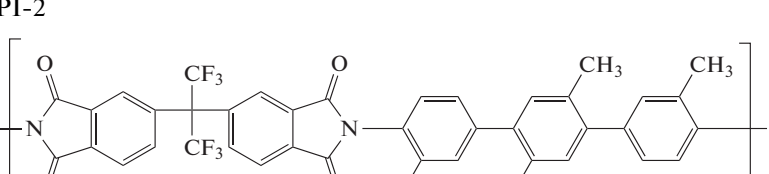
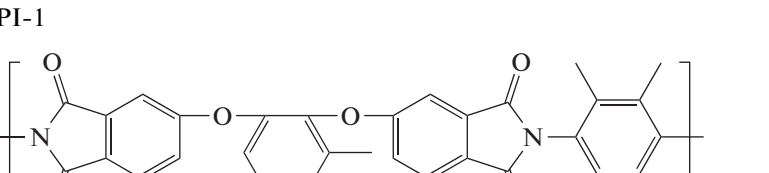
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
68	 43(1) 30(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 3(11) 2(14) 6(15) 2(16) PI-3	633	230 [32]	30	176.01
69	 41(1) 26(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 1(11) 2(12) 2(14) 4(15) 2(16) PI-5	600	160 [32]	30	70.9
70	 41(1) 26(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 1(11) 2(12) 2(14) 4(15) 2(16) PI-4	600	84 [32]	30	70.9
71	 41(1) 26(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 3(11) 2(14) 4(15) 2(16) PI-2	600	47 [32]	30	104.7
72	 41(1) 26(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 3(11) 2(14) 4(15) 2(16) PI-1	600	71 [32]	30	104.7
73	 33(1) 24(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 5(15) AI	476	41 [33]	30	47.2

Таблица 2. Продолжение

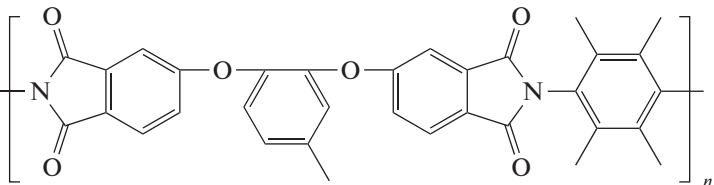
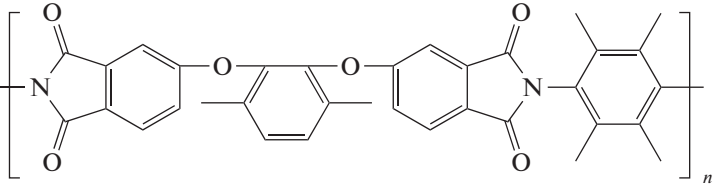
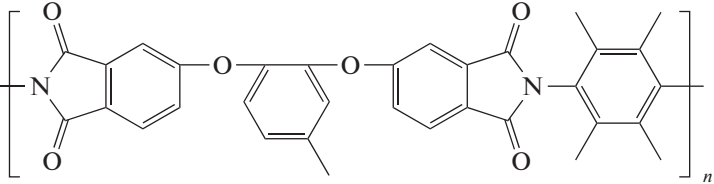
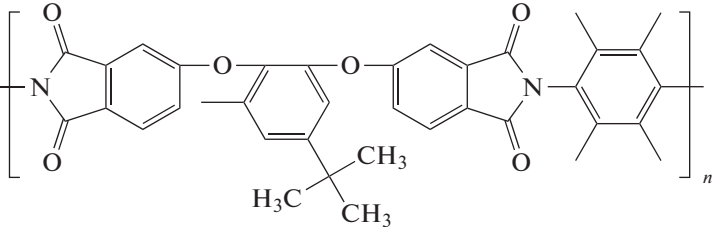
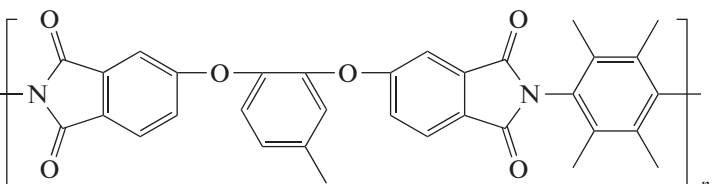
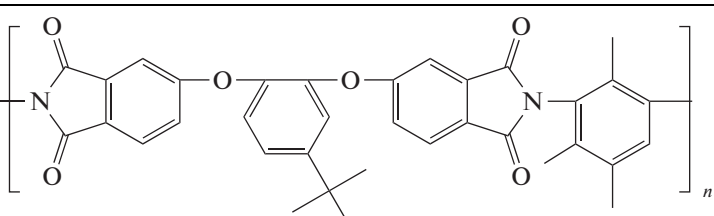
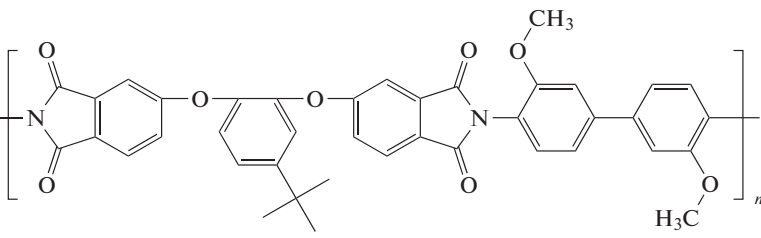
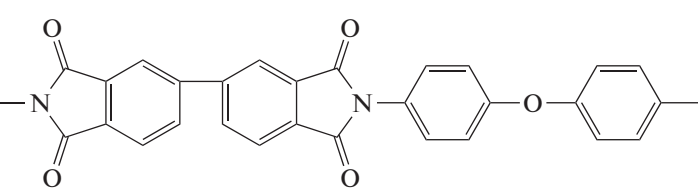
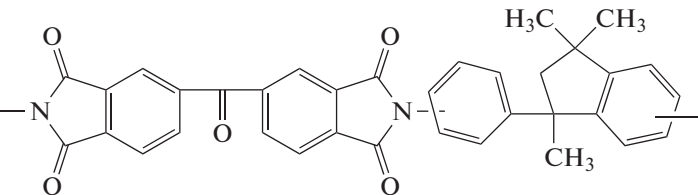
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, $\text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
74	 33(1) 24(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 5(15) B1	476	33 [33]	30	47.2
75	 34(1) 26(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 6(15)	493	72 [33]	30	67.8
76	 36(1) 30(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 7(15)	528	64 [33]	30	76.3
77	 37 (1) 32(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 8(15) E1	544	84 [33]	30	104.3
78	 32(1) 22(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(12) 1(13) 2(14) 4(15) B2	460	34 [33]	30	24.9

Таблица 2. Продолжение

Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å ³	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
79	 35(1) 28(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(12) 1(13) 2(14) 6(15) D2	511	63 [33]	30	43.6
80	 40(1) 30(2) 8(3) 2(4) 5(9) 2(11) 1(13) 2(14) 3(15) D4	589	20 [33]	30	23.8
81	 28(1) 14(2) 5(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14)	385	Нет	Нет	4.5
82	 35(1) 28(2) 5(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(12) 2(14) 3(15) 1(17)	484 22 [35] 21 [36] 26.06 [37]		35 35 35	16.2

Как видно из табл. 2, в большинстве случаев присутствует небольшое отклонение расчетных величин проницаемости от экспериментальных. Однако в ряде случаев отклонения существенные. Значительные отклонения наблюдаются для одного и того же полимера, проницаемость которого по гелию измерена разными авторами. Другая причина отклонения состоит в том, что избыточная система уравнений решалась в первом приближении, в котором не учитывалось расположение групп $-\text{CH}_3$, присоединенных к ароматическим ядрам. Например, в полиимиде 73–74 не учитывалось влияние присоединения групп $-\text{CH}_3$ в положениях 1–2, 1–3 и 1–4 относительно атома азота. В дальнейшем будет проведен тщательный анализ влияния этой и других особен-

стей химического строения полимера на проницаемость по гелию. В результате решения избыточной системы уравнений, составленной на основе общего соотношения (4), величина $\ln P_0$, которая в первом приближении принята постоянной, оказалась равной 7.4.

Структурная формула каждого полимера в табл. 2 сопровождается уравнением, в котором первое число отражает количество атомов определенного сорта. В частности, первое число отражает количество атомов углерода в повторяющемся звене, второе число соответствует количеству атомов водорода, третье — количеству атомов кислорода, четвертое — количеству атомов азота. Тип атома обозначен в скобках в соответствии с табл. 1. Из нее следует, что учитывается влияние

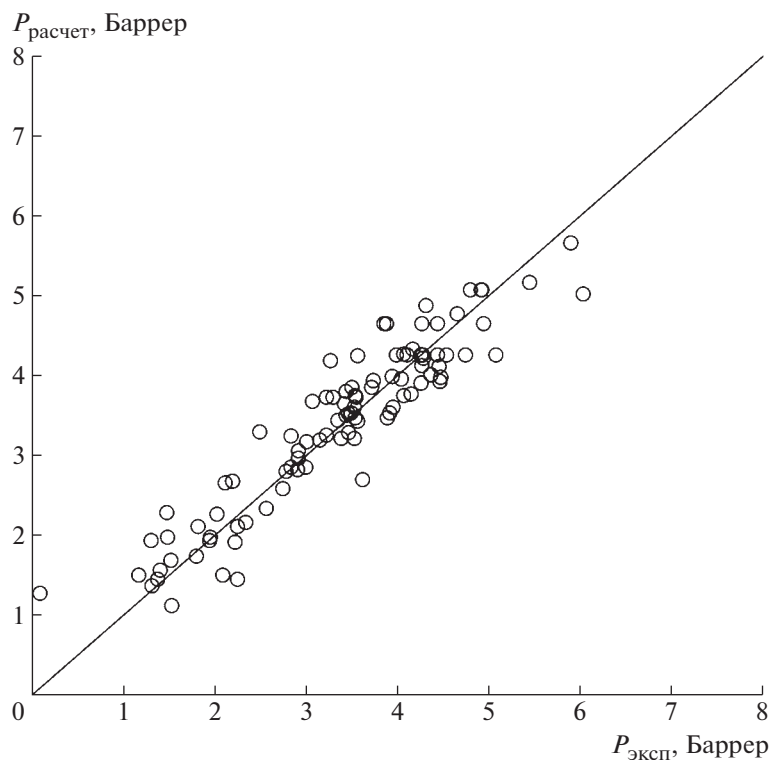


Рис. 1. Корреляционная диаграмма в логарифмических координатах.

не только количества и типа атомов, но и вклад в межмолекулярное взаимодействие различных полярных групп, а также способ присоединения ароматических ядер (*пара*-, *мета*- и *орто*-присоединение).

В качестве примера рассмотрим составление уравнения для полимера 5, приведенного в табл. 2. Этот полимер содержит 34 атома углерода, 22 атома водорода, 6 атомов кислорода, 2 атома азота. Кроме того, полимер имеет 4 ароматических цикла в основной цепи, 2 *мета*-замещения, 2 имидных цикла, 3 группы $-\text{CH}_3$, 2 группы $-\text{CO}-$. Также приведем уравнения для полиимидов Upilex-R и Matrimid 5218. Для полиимида Upilex-R уравнение выглядит следующим образом: 28(1) 14(2) 5(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14), для полиимида Matrimid 5218 — так: 35(1) 24(2) 5(3) 2(4) 4(9) 1(11) 2(14) 1(17).

На рис. 1 показана корреляция между расчетными и экспериментальными значениями проницаемости, приведенными в табл. 2. Видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой; коэффициент корреляции составляет 0.965.

Помимо полимеров, представленных в табл. 2, по которым была составлена избыточная система уравнений, нами был проведен расчет для других полиимидов, не использовавшихся для составления избыточной системы уравнений. Эти полии-

миды были синтезированы в работе [34], и для них была измерена проницаемость по гелию. Экспериментальные значения проницаемости сопоставлены с результатами нашего расчета в табл. 3. Расчетные и экспериментальные проницаемости удовлетворительно согласуются.

Сравнение расчетных значений проницаемости по гелию, полученных разными методами, затруднительно, поскольку наиболее часто расчетные значения приводятся в публикациях только в виде графиков. Мы проведем такое сравнение только для пяти полиимидов, рассмотренных в работах [13] и [15]. Его иллюстрирует табл. 4.

Можно рекомендовать группу полиимидов с повышенными показателями проницаемости по гелию. Это полиимиды 21, 23, 27, 32, 39–46, 52, 57–58, 60–61, 63–64, 66–72, 75–77. Они содержат в повторяющихся звеньях большое количество групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CF}_3$, что способствует повышению проницаемости за счет объемных эффектов и электроотрицательности.

Предлагаемый подход к оценке проницаемости полиимидов и полиамидоимидов для гелия компьютеризован; компьютерная программа позволяет проводить такую оценку в автоматическом режиме после задания химического строения полимера пользователем. Результаты настоящей работы показывают, что предлагаемый подход обладает предсказательной силой и позволяет

Таблица 3. Химические структуры и результаты измерения проницаемости полиимидов по гелию в работе [34]

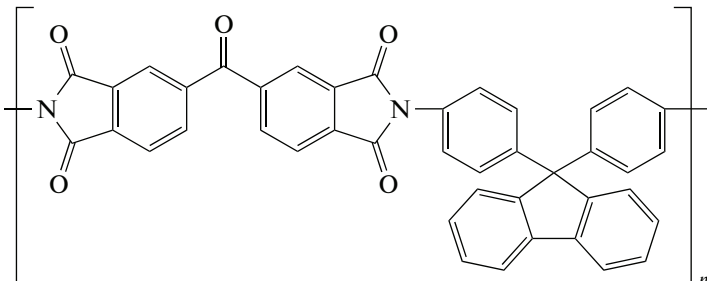
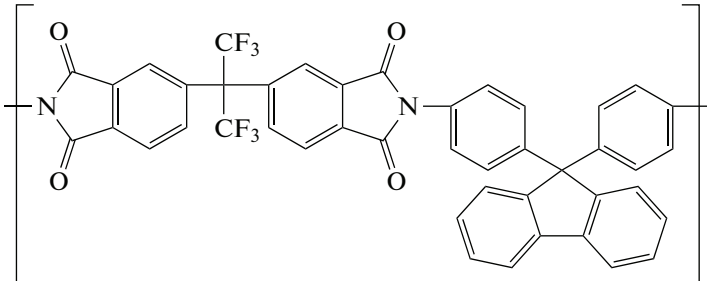
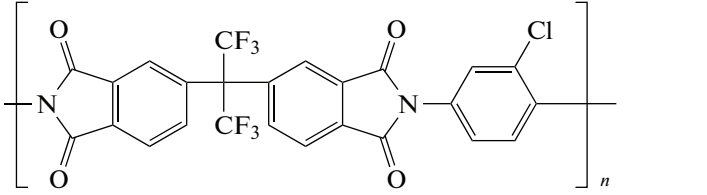
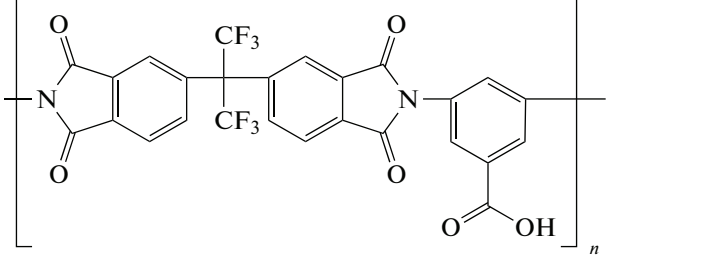
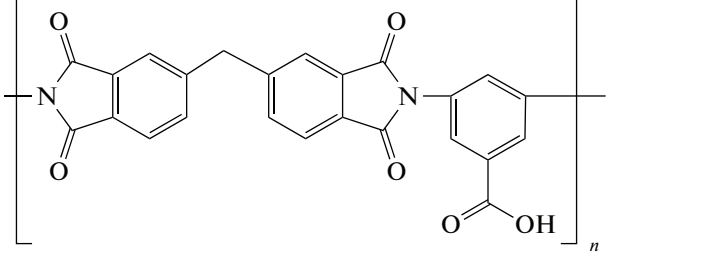
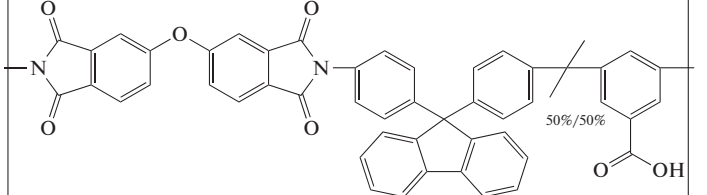
Полимер	Структура	$\sum_i \Delta V_i, \text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
1		550	12.005	8.6
2		614	34.773	33.9
3		396	29.564	58.2
4		408	31.349	28.4
5		335	2.082	2.4
6		437.5	9.507	4.9

Таблица 3. Окончание

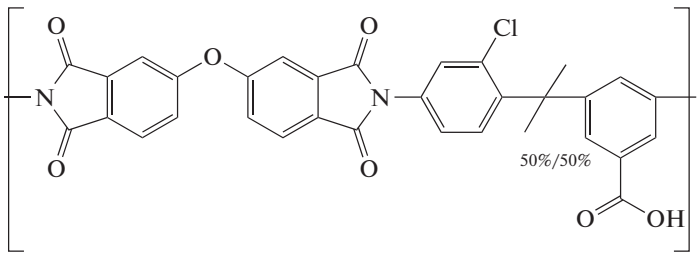
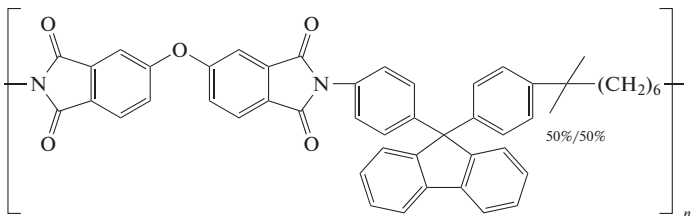
Полимер	Структура	$\sum_i \Delta V_i, \text{\AA}^3$	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
7		329	2.986	3.8
8		438	4.481	4.4

Таблица 4. Проницаемость полиимидов по гелию по данным работы [34] и расчетам с применением различных расчетных схем

Номер образца в работе [34]	$P_{\text{эксп}},$ Баррер [34]	$P_{\text{расч}},$ Баррер		
		настоящая работа	[15]	[13]
1	12.005	8.6	37.45	—
2	34.773	33.9	75.78	—
3	29.564	58.2	106.13	—
4	31.349	28.4	70.37	50.52

находить структуры, имеющие заданную проницаемость, без длительных и дорогостоящих экспериментов. Полученные данные могут быть также использованы для разработки моделей нейронных сетей для предсказания транспортных свойств полимеров различных классов по аналогии с работой [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00066).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imtiaz A., Othman M.H.D., Jilani A., Khan I.U., Kamaludin R., Iqbal J., Al-Sehemi A.G. // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 1.
2. Iulianelli A., Drioli E. // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 206. P. 106464.
3. Rufford T.E., Chan K.I., Huang S.H., May E.F. // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2014. V. 32. P. 49.
4. Scholes C.A., Ghosh U.K. // *Membranes*. 2017. V. 7. P. 1.
5. Alders M., Winterhalder D., Wessling M. // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 189. P. 433.
6. Sidhikku Kandath Valappil R., Ghasem N., Al-Marzouqi M. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 98. P. 103.
7. Sazanov Y.N. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2001. V. 74. P. 1253.
8. Dai Z., Deng J., He X., Scholes C.A., Jiang X., Wang B., Guo H., Ma Y., Deng L. // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 274. P. 119044.
9. Sunarso J., Hashim S.S., Lin Y.S., Liu S.M. *Membranes for Helium Recovery: An Overview on the Context, Materials and Future Directions*. 2017. V. 176. ISBN 6082260813.
10. Soleimany A., Hosseini S.S., Gallucci F. // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2017. V. 122. P. 296.
11. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B. // *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 91. P. 80.
12. Volgin I.V., Batyr P.A., Matseevich A.V., Dobrovskiy A.Y., Andreeva M.V., Nazarychev V.M., Larin S.V., Gorkhman M.Y., Vizilter Y.V., Askadski A.A. et al. *Machine Learning with Enormous "Synthetic" Data Sets: Predicting Glass Transition Temperature of Polyimides Using Graph Convolutional Neural Networks*. ACS Omega 2022.

13. *Velioğlu S., Tantekin-Ersolmaz S.B., Chew J.W.* // J. Memb. Sci. 2017. V. 543. P. 233.
14. *Robeson L.* // J. Memb. Sci. 1997. V. 132. P. 33.
15. *Park J.Y., Paul D.R.* // J. Memb. Sci. 1997. V. 125. P. 23.
16. *Ryzhikh V., Tsarev D., Alentiev A., Yampolskii Y.* // J. Memb. Sci. 2015. V. 487. P. 189.
17. *Alentiev A.Y., Loza K.A., Yampolskii Y.P.* // J. Memb. Sci. 2000. V. 167. P. 91.
18. *Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T.* // J. Memb. Sci. 1996. V. 111. P. 169.
19. *Cornelius C.J., Marand E.* // J. Memb. Sci. 2002. V. 202. P. 97.
20. *Coleman M.R., Koros W.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 1915.
21. *Costello L.M., Koros W.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. P. 135.
22. *Ayala D., Lozano A.E., De Abajo J., García-Perez C., De La Campa J.G., Peinemann K.V., Freeman B.D., Prbhakar R.* // J. Memb. Sci. 2003. V. 215. P. 61.
23. *Barbari T.A., Koros W.J., Paul D.R.* // J. Memb. Sci. 1989. V. 42. P. 69.
24. *Rezac M.E., Schöberl B.* // J. Memb. Sci. 1999. V. 156. P. 211.
25. *Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R.* // J. Memb. Sci. 1989. V. 46. P. 43.
26. *Xu Z.K., Böhning M., Springer J., Glatz F.P., Mülhaupt R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 1855.
27. *Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C.* // J. Memb. Sci. 1988. V. 37. P. 45.
28. *Hirayama Y., Yoshinaga T., Nakanishi S., Kusuki Y.* // Polymer Membranes in Gas and Vapor Separation / Ed. by B.D. Freeman, I. Pinnau Washington: ACS, 1999. P. 194.
29. *Lin W.H., Vora R.H., Chung T.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 2703.
30. *Korikov A.P., Vygodskii Ya.S., Yampol'skii Yu.P.* // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 6. P. 638.
31. *Fritsch D., Peinemann K.V.* // J. Memb. Sci. 1995. V. 99. P. 29.
32. *Al-Masri M., Kricheldorf H.R., Fritsch D.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7853.
33. *Al-Masri M., Fritsch D., Kricheldorf H.R.* // Macromolecules 2000. V. 33. P. 7127.
34. *Fateev N.N., Solomakhin V.I., Baiminov B.A., Chuchalov A.V., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Y.S.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 266.
35. *Guiver M.D., Robertson G.P., Dai Y., Bilodeau F., Kang Y.S., Lee K.J., Jho J.Y., Won J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 23. P. 4193.
36. *Xiao Y., Dai Y., Chung T.-S., Guiver M.D.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 24. P. 10042.
37. *Hosseini S.S., Chung T.S.* // J. Memb. Sci. 2009. V. 328. № 1–2. P. 174.