

УДК 541.6:66.071.6

ПОЛИ(2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИД-1,4) КАК ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ: МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2022 г. А. Ю. Алентьев^а, *, С. В. Чирков^а, Р. Ю. Никифоров^а, И. А. Левин^а,
А. С. Кечекьян^б, П. А. Кечекьян^б, Н. А. Белов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена трудового красного знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский пр., д. 29, Москва, 119991 Россия

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Профсоюзная ул., 70, Москва, 117393 Россия

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

Поступила в редакцию 17.09.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

В работе проанализированы механические и газотранспортные характеристики пленок из двух образцов поли(2,6-диметилфениленоксида-1,4) с молекулярными массами 355 (ПФО-1) и 610 (ПФО-2) кДа. Методом рентгеновской дифракции показано, что исходные частично-кристаллические образцы ПФО-1 содержат только β -модификацию кристаллической фазы, а в пленках ПФО-2 присутствует также α -модификация кристаллической фазы. Фазовый состав исследуемых образцов существенно образом сказывается на изменении их механических и газотранспортных параметров при однородной двухосной деформации. По исследованным механическим и газотранспортным характеристикам частично-кристаллические образцы пленок ПФО можно считать полимер-полимерным наноккомпозитом с дисперсной низкоплотной высокопроницаемой нанокристаллической фазой, распределенной в аморфной матрице того же полимера. Неориентированная нанокристаллическая фаза ПФО при высоких степенях наполнения образует высокопроницаемый перколяционный кластер. При однородной двухосной деформации пленок нанокристаллическая фаза ПФО в β -модификации не подвергается существенным изменениям, в то время как нанокристаллическая фаза ПФО в α -модификации ориентируется вдоль направления деформации, причем как механические, так и газоразделительные свойства такого композита резко отличаются от неориентированных образцов. Для неориентированных пленок ПФО-1 и ПФО-2 относительное удлинение не превышает 12%, тогда как для ориентированных пленок ПФО-2 на кривых напряжение–деформация появляются верхний и нижний предел текучести, а относительное удлинение увеличивается до 217%. Снижение коэффициентов проницаемости и диффузии в ориентированных образцах ПФО-2 доказывает наличие и ориентацию α -модификации кристаллической фазы ПФО.

Ключевые слова: поли-2,6-диметилфениленоксид, кристалличность, проницаемость, селективность, диффузия, двухосная деформация, механические свойства

DOI: 10.1134/S2218117222010035

1. ВВЕДЕНИЕ.

Одним из широко распространенных мембранных материалов является поли-2,6-диметилфениленоксид (ПФО), частично-кристаллический промышленный конструкционный термопласт (рис. 1). Температура стеклования этого полимера изменяется в интервале 206–230°C в зависимости от способа получения и молекулярной массы, температура плавления кристаллической фазы – от 240 до 280°C, температура переработки – в интервале 250–340°C в зависимости от способа переработки [1]. Этот полимер растворим в хло-

рированных и ароматических углеводородах, сероуглероде и др. Наиболее распространенным растворителем для получения пленок и мембран ПФО является хлороформ. Газоразделительные параметры пленок и мембран ПФО оказались весьма перспективны, поэтому с 80-х гг. XX в. [2] его активно исследуют как мембранный материал для газоразделения и первапорации. В настоящее время этот полимер применяется в коммерческих газоразделительных мембранах Parker (Parker Hannifin Corporation) для разделения воздуха [3].

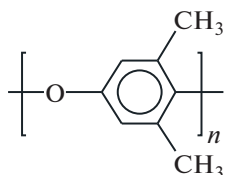


Рис. 1. Химическая структура ПФО.

По данным работ 80-х гг., газопроницаемость кристаллической фазы ПФО сопоставима с газопроницаемостью аморфной фазы [2]. Однако по данным работы [4], газопроницаемость образцов частично-кристаллических пленок ПФО, полученных из хлороформа, существенно выше (табл. 1), чем полученных ранее [2, 5–9] и зависит только от степени кристалличности (C_1). Как видно из табл. 1, данные, полученные в работах [2, 5–9] близки к результатам работы [4] для аморфных пленок и образцов с низкой степенью кристалличности. При степени кристалличности выше 60% плотность пленок начинает резко падать и расти свободный объем, что позволило оценить физико-химические свойства аморфной и кристаллической фаз (табл. 1). По данным работы [4], строение частично-кристаллических пленок ПФО можно считать дисперсией нанокристаллитов размером до 7 нм в аморфной матрице и аппроксимировать моделью Максвелла для mixed matrix membranes, (MMM) с переходным плотным межфазным слоем (“Rigid Amorphous Phase”) полимера между кристаллитами и аморфной матрицей [10].

Начиная с 2012 г. в группе Гуэрра с сотр. [11–22] активно исследуется полиморфизм кристаллической фазы ПФО. Ими было установлено, что кристаллическая фаза ПФО может существовать в двух модификациях, при этом обе обладают меньшей плотностью, по сравнению с аморфной. Так, в работе [18] приводятся данные для плотности аморфной фазы 1.04 г/см³, а для α - и β -модификаций кристаллической фазы 0.93 и 0.95 г/см³ соответственно. По данным РСА из работы [4], частично-кристаллические пленки ПФО, сформированные из хлороформа, характеризуются, в основном, β -модификацией кристаллической фазы, и оценки ее плотности (табл. 1) отличаются от данных, приведенных в работе [18]. Авторы обосновывают, что α -модификация кристаллической фазы формирует сплошной канал (открытую пористую структуру), образованный 4/3 спиралями цепей ПФО [18], аналогично синдиотактическому полистиролу [13], а β -модификация образована “изолированными” полостями (элементами свободного объема) [13, 18]. При одноосной ориентации в ПФО наблюдается новая γ -модификация [20] с частичной потерей степени кристалличности полимера. Как правило, в группе Гуэрра с сотр. частично-кристаллические пленки ПФО получают из аморфной пленки выдерживанием в парах различных растворителей и последующим удалением остаточного растворителя ск-СО₂. Так, в работах [14, 15] приведены данные по коэффициентам диффузии и растворимости СО₂, СН₄, С₃Н₆, С₃Н₈ [14, 15] и СН₃ОН [15] для пленок ПФО, полученных методом горячего прессования (аморфный ПФО), и выдер-

Таблица 1. Физико-химические и газоразделительные свойства пленок ПФО, полученных их хлороформа, по литературным данным

№	C_1 , %	ρ , г/см ³	FFV	P(O ₂), Баррер*	α (O ₂ /N ₂)	Ссылка
1		1.0674	18.3	13.8	4.6	[5]
2	2.8	1.067	18.3	14.6	4.2	[6]
3		1.0671–1.0699	18.1–18.3	15–22	3.8–4.2	[7]
4		1.07	18.1	17	4.7	[8]
5	37			12	4.6	[9]
6	0	1.079	17.4	14.3	4.6	[4]
7	31	1.076	17.6	21.4	4.2	[4]
8	48	1.066	18.4	26	4.0	[4]
9	60	1.051	19.5	44	3.7	[4]
10	67	1.048	19.7	48	4.0	[4]
11	70	1.036	20.7	59	3.7	[4]
Корреляционная оценка свойств аморфной (А) и кристаллической (К) фаз						
А	0	1.08	17.3	16	4.4	[4]
К	100	1.00	23.4	150	3.3	[4]

* – 1 Баррер = 10⁻¹⁰ см³ (н. у.) см/(см² с см рт. ст.).

жанных в парах растворителей (бензол и CCl_4) для формирования частично-кристаллических образцов с преимущественным содержанием α - и β -модификаций. Низкоплотная кристаллическая фаза α - и β -модификаций по данным работ [14, 15] обладает большими коэффициентами диффузии и растворимости, а, следовательно, и коэффициентами проницаемости, что подтверждается данными работы [4]. Другим используемым в этой группе способом получения аморфной пленки ПФО является формирование пленок из хлороформа при температурах более 50°C . В работе [4] именно таким способом был получен аморфный образец пленки ПФО. В работах [21, 22] авторы показывают, что можно получить пленки ПФО с преимущественной α -модификацией кристаллической фазы и ее ориентацией параллельно или перпендикулярно поверхности пленки выдерживанием аморфной пленки ПФО в соответствующих растворителях. Доказательством этого являются экспериментальные коэффициенты диффузии тетрахлорэтилена в пленках ПФО с преимущественной α -модификацией кристаллической фазы при ориентации каналов параллельно и перпендикулярно пленке, которые отличаются более чем на порядок [22].

Таким образом, от предыстории и пост-обработки частично-кристаллических пленок ПФО в значительной степени зависит упаковка и ориентация кристаллитов в пленке, что должно сказываться на ее газотранспортных характеристиках.

Одним из таких способов обработки является контролируемая двухосная однородная деформация пленок полимеров [23]. Так, в работах [24, 25] подробно исследованы изменения механических и газотранспортных характеристик аморфных полиэфиримидов при однородном двухосном растяжении. В работах [24, 25] показано, что однородная деформация может приводить к изменению характера разрушения пленки: от хрупкого разрушения к пластической деформации и к их упрочнению. В этих работах отмечается, что деформация приводит к уменьшению коэффициентов диффузии газов, что может объясняться увеличением плотности упаковки или ориентированием полимерных цепей в плотной части полимерной матрицы. При этом рост коэффициентов растворимости газов и уменьшение плотности деформированных пленок свидетельствуют об увеличении размера элементов свободного объема, или изменении их распределения по размерам. Анализируя механические характеристики пленок, авторами работ [24, 25] делается вывод, что деформационная обработка аморфных полимеров является способом регулирования упорядоченности их структуры и, как следствие, способом регулирования их газотранспортных характеристик. В работе [26], базируясь на этой особенности полиэфиримидов, рассчитывали

параметры упорядоченности упаковки в однородно деформированных пленках полиэфиримида. Наиболее упорядоченными, по данным работы [26], оказались пленки полиэфиримида при малых степенях деформации 4–5%.

Таким образом, в настоящей работе были исследованы механические и газотранспортные характеристики аморфных и частично-кристаллических пленок ПФО, свободных и однородно деформированных.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали образцы ПФО, предоставленные НПО “Гелиймаш” и ранее использованные в работе [4]: ПФО-1 ($M_w = 355$ кДа) и ПФО-2 ($M_w = 610$ кДа). Из ПФО-1 в НПО “Гелиймаш” получают волоконные мембраны для разделения воздуха.

В качестве растворителя применяли хлороформ марки х. ч.

Формирование пленок

Все пленки ПФО-1 и ПФО-2 толщиной 40–50 мкм формировали из 5%-ного раствора в хлороформе (ХЧ) на целлофановой подложке и высушивали при комнатной температуре в течение 2–3 сут с последующим доведением в вакууме до постоянной массы. По данным ИК-спектроскопии в пленках, полученных таким образом, остаточный растворитель отсутствует [4].

Плотность 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: $\text{FFV} = 1 - 1.3 V_w/V_{sp}$, где V_w – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, $V_{sp} = M/\rho$ – 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 свободных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной установке MKS Varotron с воздушным термостатом, для управления экспериментом использовалось программное обеспечение на основе “LabView”. Эксперименты проводили при температуре 35°C и давлении над мембраной в интервале 0.7–0.9 бар. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-6}$ бар, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленку ПЭИ в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса) и коэф-

коэффициенты диффузии D (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ (с): $D = l^2/6\theta$, где l – толщина пленки). Из-за малых времен запаздывания (менее 1 с), коэффициенты диффузии для гелия и водорода не определяли. Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле $S = P/D$. Из полученных данных были найдены идеальные селективности разделения ($\alpha = P_i/P_j$) и селективности диффузии ($\alpha^D = D_i/D_j$) для разных пар газов i и j . Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D – 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения S составляла 15%, α – 10%, α^D – 20%.

Исследования методом РСА пленок ПФО проводили на дифрактометре Rigaku, Япония. Экспериментальные дифрактограммы были получены с помощью рентгеновского источника с вращающимся медным анодом Rotaflex RU-200, режим работы источника 50 кВ–100 мА. Источник был оснащен горизонтальным широкоугольным гониометром Rigaku D/Max-RC и вторичным графитовым монохроматором (длина волны λ монохроматизированного излучения составляла 1.542 ангстрем). Диапазон измерения углов дифракции – 3° – 40° по 2θ , измерение велось в режиме непрерывного сканирования со скоростью 2 градуса/мин и шагом $0.04^\circ \theta$ – 2θ сканирование производили по схеме Брэгга–Брентано. Образцы пленок закрепляли на алюминиевых рамках, в этом случае сканирование вели в геометрии “на отражение”. Следует отметить, что при использовавшейся длине волны рентгеновского излучения в геометрии на отражение пучок сканировал всю толщину пленки.

Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fityk [27]: вычитали фон, затем дифрактограмму методом деконволюции аппроксимировали суммой нескольких гауссовских пиков. По угловому положению пика 2θ по формуле Вульфа–Брэгга $\lambda = 2d\sin\theta$ вычисляли межплоскостные расстояния d_{hkl} . Степень кристалличности C_I образцов рассчитывали согласно методу Руланда [28] по формуле $C_I = \frac{A_{cr}}{A_{sum}}$, где A_{cr} – сумма интегральных интенсивностей (площадей) пиков, соответствующих кристаллической фазе, A_{sum} – суммарная площадь всех пиков, которыми аппроксимировали дифрактограмму. Ошибка определения C_I составляла 3%. Размер кристаллитов D_{hkl} вдоль кристаллографического направления hkl для каждого кристаллического пика оценивали по формуле Шеррера (Scherrer equation): $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta_{hkl}}$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, $K = 0.94$ – постоянная Шеррера для сферических частиц, $FWHM$ – ши-

рина на полувысоте пика с угловым положением $2\theta_{hkl}$.

Контролируемую двухосную деформацию полученных образцов проводили на разработанной в ИСПМ РАН [23] оригинальной ячейке для деформации полимерных пленок в пластичной металлической матрице из сплава свинца и олова (рис. 2). Была осуществлена контролируемая двухосная деформация для пленок ПФО до степеней деформации 5 и 20%.

Механические испытания образцов полимерных пленок проводили при комнатной температуре для полосок шириной 3 мм со скоростью растяжения 2 мм/мин и расстоянием между зажимами 15 мм на установке Shimadzu Autograph AG-10kN.

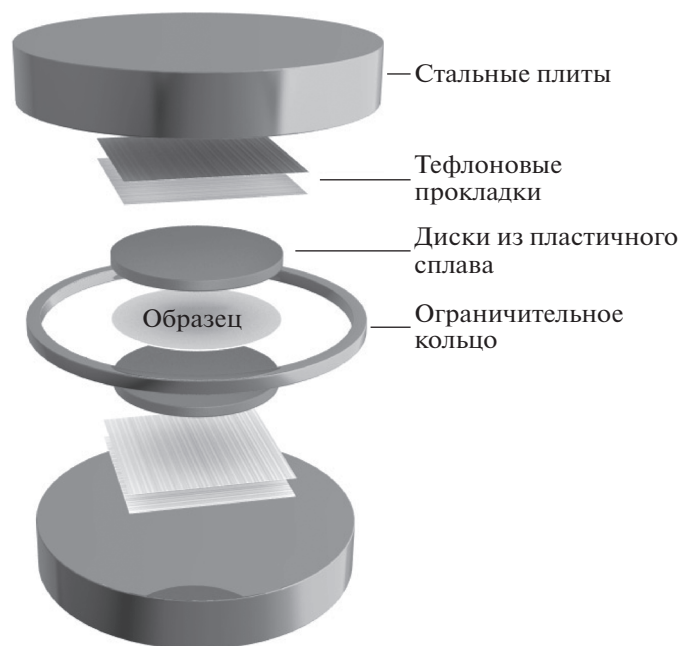
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследования пленок ПФО методом РСА

Дифрактограммы образцов пленок ПФО-1 и ПФО-2, в том числе, деформированных на 5 и на 20% представлены на рис. 3. Дифрактограммы образцов пленок ПФО обрабатывали аналогично работе [4]. Каждую дифрактограмму для пленки представляли в виде суммы семи гауссовских пиков, два из которых (с угловыми положениями около 14° и 23°) считали аморфными и учитывали при расчете степени кристалличности. Положения “кристаллических” дифракционных максимумов, рассчитанные размеры кристаллитов и степени кристалличности (C_I , %) для всех исследованных образцов приведены в табл. 2.

По виду дифракционных картин можно сделать вывод о том, что во всех образцах ПФО-1 (рис. 3а) присутствует нанокристаллическая фаза, ей соответствуют пики, характерные для β -модификации в нанокристаллических пленках ПФО, описанных в работах [18, 19]. Деформация пленки на 5% увеличивает степень кристалличности (табл. 2), тогда как деформация на 20% практически “возвращает” ее к значению, близкому для недеформированной пленки. Размер кристаллитов при деформации меняется незначительно (табл. 2).

Вид дифрактограмм образцов ПФО-2 (рис. 3б) в области углов 3° – 10° позволяет говорить о присутствии в пленках α -модификации нанокристаллической фазы [18, 19]: относительная интенсивность пика на 4° – 5° увеличена по сравнению с тем, что наблюдается на дифрактограммах образцов ПФО-1. Однако угловые положения остальных пиков соответствуют набору, характерному для β -модификации, поэтому в образцах ПФО-2, по-видимому, присутствует смесь α - и β -модификаций кристаллической фазы. Размер кристаллитов при этом становится меньше, чем в образцах ПФО-1, примерно на 20–30% (табл. 2). При расчете степени кристалличности не учиты-



Плиты изготовлены из закаленной стали, с зеркально отполированными рабочими поверхностями.

Каждая тефлоновая прокладка – два листа, уложенные с взаимно перпендикулярной ориентацией.

Рис. 2. Схема ячейки для двухосной однородной деформации полимерных пленок в пластичной металлической матрице.

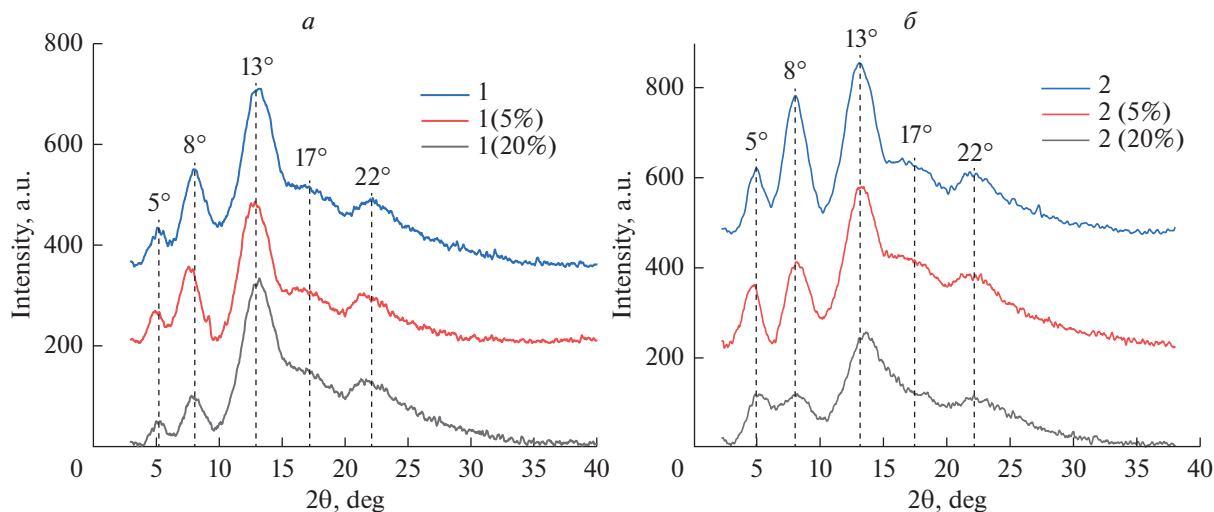


Рис. 3. Дифрактограммы образцов исходных и деформированных на 5 и 20% пленок ПФО-1 (а) и ПФО-2 (б). Пунктиром показаны угловые положения кристаллических пиков (табл. 2).

вали наличие второй полиморфной модификации, поскольку расчет соотношения содержания упомянутых выше модификаций фаз затрудняется перекрытием соответствующих им дифракционных пиков. При таком расчете степень кристалличности в образцах ПФО-2 существенно

выше, чем в ПФО-1 (табл. 2). Деформация пленки на 5%, в отличие от ПФО-1, приводит к некоторому уменьшению степени кристалличности, хотя и в пределах ошибки определения. При росте деформации на 20% тенденция к снижению степени кристалличности очевидна. При этом

Таблица 2. Набор угловых положений кристаллических пиков, размеры кристаллитов и степени кристалличности для исходной и деформированных на 5 и 20% для пленок ПФО-1 и ПФО-2

Образец	ПФО-1	ПФО-1 (5%)	ПФО-1 (20%)	ПФО-2	ПФО-2 (5%)	ПФО-2 (20%)
Угловые	5.18	4.96	5.21	4.84	4.59	4.99
положения	7.99	7.69	7.97	7.96	8.10	7.84
кристаллических	13.06	12.70	13.02	12.96	13.09	13.22
пиков	17.49	17.33	17.13	17.74	17.14	18.34
	22.38	21.66	21.78	22.23	22.10	22.38
Размер	6.9	6.1	6.6	5.6	5.8	4.3
кристаллитов, нм	4.2	4.2	4.4	3.9	4.2	3.1
	3.4	3.3	3.2	3.5	3.6	3.3
	3.2	2.5	2.6	3.0	2.1	7.4
	1.6	2.6	1.4	2.0	1.6	1.3
C_s , %	48	62	53	64	62	57

Таблица 3. Усредненные механические характеристики пленок ПФО-1 и ПФО-2, в том числе однородно деформированных на 5 и 20%

Образец	Отн. удлинение при разрыве, %	Максимальное напряжение при разрыве, МПа	Модуль упругости, ГПа
ПФО-1	5.6 ± 1.3	48.3 ± 0.9	2.21 ± 0.19
ПФО-1 (5%)	10.3 ± 2.4	50.6 ± 0.5	1.48 ± 0.05
ПФО-1 (20%)	9.7 ± 2.3	50.8 ± 2.2	1.29 ± 0.09
ПФО-2	15.2 ± 2.1	52.0 ± 1.9	1.10 ± 0.05
ПФО-2 (5%)	114 ± 89	46.5 ± 2.4	0.98 ± 0.06
ПФО-2 (20%)	217 ± 150	52.8 ± 3.2	0.91 ± 0.14

происходит рост размера кристаллитов, соответствующих пику на 18°, и снижение размера, соответствующего пику на 5° (табл. 2). Такое перераспределение размеров кристаллитов свидетельствует о переориентации кристаллической фазы, предположительно, α -модификации, в результате деформирования образца.

Также необходимо отметить, что вид дифрактограмм для двухосно деформированных образцов пленок ПФО отличается от картины, характерной для γ -модификации кристаллической фазы, которую обнаруживают в одноосно деформированных пленках ПФО [20]. В частности, не наблюдается характерного пика в районе диффузного гало на 13°–14°.

3.2. Механические характеристики пленок

На рис. 4 приведены типичные кривые механических испытаний пленок ПФО-1 и ПФО-2, деформированных на 5 и 20%. Усредненные механические характеристики тех же образцов пленок ПФО объединены в табл. 3.

Пленки частично-кристаллического ПФО-1, деформированные и недеформированные, демонстрируют вынужденную эластическую де-

формацию без пределов текучести (рис. 4а) с небольшим 6–10% удлинением при разрыве (табл. 3). При этом для деформированных пленок наблюдается рост удлинения при разрыве примерно в 2 раза. Разрывная прочность пленок ПФО-1 при деформировании практически не изменяется, однако с увеличением степени деформации заметно падает модуль упругости (табл. 3). Недеформированная пленка ПФО-2 (рис. 4б) также демонстрирует аналогичное поведение с небольшим 15% удлинением при разрыве (табл. 3). При 5% деформировании пленок ПФО-2 резко меняется характер деформационной кривой, деформация полимера становится пластической, с явно выраженными верхним и нижним пределами текучести (рис. 4б), резко растет удлинение при разрыве до 114% (табл. 3), относительно пленки ПФО-2 рост удлинения при разрыве происходит на 650%. При этом на 10% снижается и модуль упругости, что объяснимо возникновением дефектов при однородном деформировании. При 20% деформировании пленок ПФО-2 пластический характер деформации полимера с верхним и нижним пределами текучести не изменяется (рис. 4б), возрастает и удлинение при разрыве до 217% (табл. 3), относительно пленки ПФО-2 рост удлинения при разрыве происходит на 1330%. При этом несколько

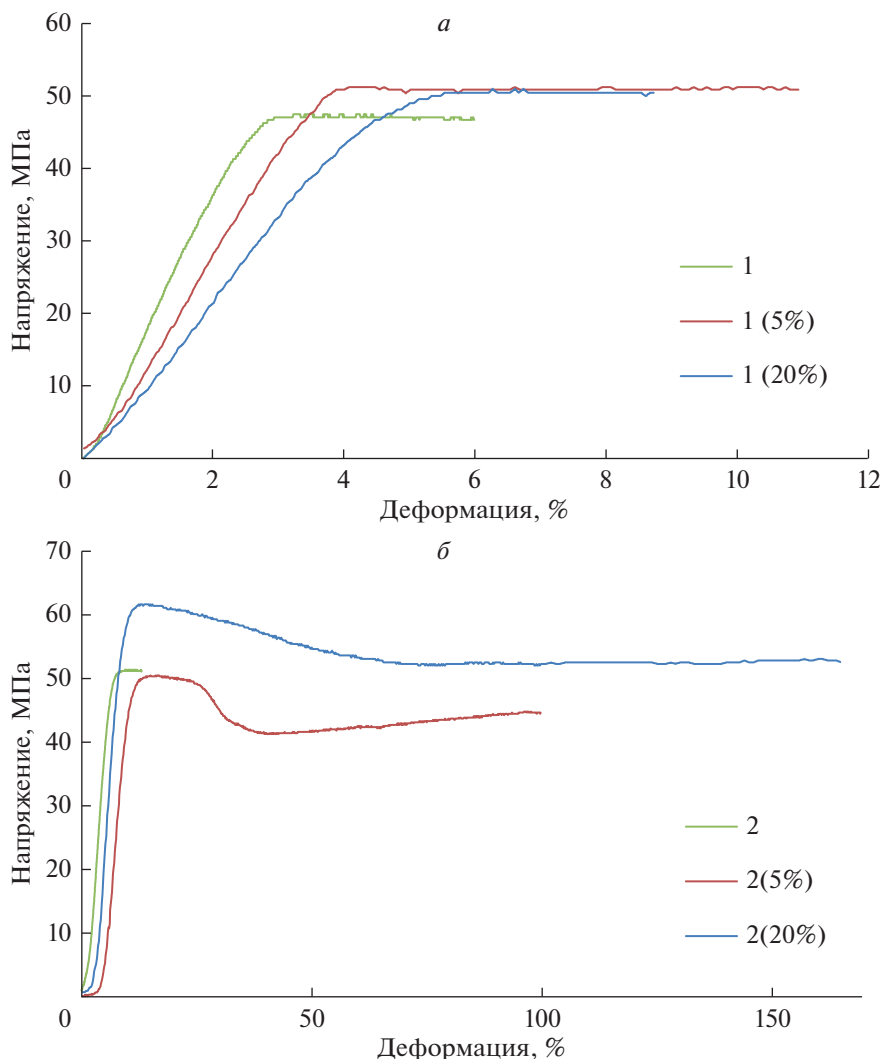


Рис. 4. Типичные кривые механических испытаний исходных и деформированных на 5 и 20% пленок ПФО-1 (а) и ПФО-2 (б).

снижается и модуль упругости, что опять же объяснимо увеличением количества дефектов при большей степени однородного деформирования. Тем не менее, разрывная прочность пленок ПФО-2 при деформировании практически не изменяется и остается такой же, как и в пленках ПФО-1 (табл. 3).

Возможно, такое поведение ПФО-2 можно объяснить наличием кристаллической α -модификации (кроме β -модификации) в образцах пленок. По данным [18], кристаллическая α -модификация отличается наличием непрерывных каналов и резкой асимметрией формы (вытянутой вдоль одной из осей). Возможно, однородная деформация пленок ПФО со смешанным фазовым составом приводит к ориентации кластеров α -модификации вдоль направления деформации. Такая ориентированность кластеров α -модифи-

кации в пленках приводит к пластической деформации вдоль направления ориентированных кластеров. В такого рода ориентированных пленках должен резко меняться и механизм проницаемости.

3.3. Плотность, свободный объем и газотранспортные характеристики пленок

Данные по плотности, свободному объему, коэффициентам проницаемости газов и селективности газоразделения исследованных пленок ПФО приведены в табл. 4.

Для образцов пленок ПФО-1, деформированных и недеформированных, плотность и свободный объем близки к литературным данным по ПФО (табл. 1). Рост степени кристалличности при деформации пленок ПФО-1 незначительно влияет на плотность и больший свободный объем, однако проницаемость для всех газов растет с

Таблица 4. Плотность, свободный объем, коэффициенты проницаемости газов и селективности газоразделения исследованных пленок ПФО

Образец	C_I , %	ρ , г/см ³	FFV, %	P, Баррер						Идеальная селективность		
				He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂
ПФО-1 [4]	48	1.066	18.4	89	141	26	6.5	128	11	4.0	12	21
ПФО-1 (5%) [4]	62	1.06	18.8	112	183	32	7.8	151	11	4.1	14	23
ПФО-1 (20%) [4]	53	1.071	18.0	92	142	21	5.2	95	6.9	4.0	14	27
ПФО-2	64	1.037	20.6	184	317	62	17	300	25	3.7	12	19
ПФО-2 (5%)	62	1.043	20.1	137	224	38	9.5	180	13	4.0	13	24
ПФО-2 (20%)	57	1.051	19.5	97	149	22	4.9	98	6.2	4.5	16	30

увеличением степени кристалличности. Для образцов пленок ПФО-2 с высокой степенью кристалличности и низкой плотностью деформация приводит к увеличению плотности и уменьшению степени кристалличности, свободного объема и резко снижению газопроницаемости (табл. 4), при этом значимо растет и селективность газоразделения. В целом, данные по газопроницаемости подтверждают принципиальную разницу между деформацией образцов пленок ПФО-1 и ПФО-2, отмеченную выше при обсуждении данных механических испытаний и вызванную, по-видимому, наличием α -модификации кристаллической фазы.

Интересно отметить, что величина коэффициентов проницаемости всех газов для всех исследованных частично-кристаллических образцов пленок ПФО с $C_I > 48\%$ и с объемной долей кристаллической фазы более 50% по данным работы [4], оказывается линейно связана с величиной плотности (рис. 5) с высоким коэффициентом корреляции (0.97–0.99). На эту корреляцию попадает и недеформированный образец ПФО-2. Только деформированные образцы ПФО-2 явно выпадают из этой корреляции. Учитывая данные РСА и ме-

ханических испытаний, можно считать, что для хаотически распределенных в пленке ПФО кристаллитов различных модификаций, начиная с определенной объемной доли, такая корреляция выполняется.

Такая ситуация может быть реализована для двухфазных систем только в случае параллельного независимого потока газа через две непрерывные фазы [29]:

$$P = P_a \varphi_a + P_c \varphi_c = P_a + \varphi_c (P_c - P_a), \quad (1)$$

поскольку плотность образца также линейно связана с объемными долями кристаллической и аморфной фазы в образце:

$$\rho = \rho_a \varphi_a + \rho_c \varphi_c = \rho_a + \varphi_c (\rho_c - \rho_a). \quad (2)$$

Если принять гипотезу о существовании параллельных независимых потоков газа через две фазы (рис. 5), следует вывод о существовании взаимонепрерывных аморфной и кристаллической фаз в этих образцах ПФО. Косвенным подтверждением такой возможности являются исследования группы Гуэрра с сотр. [11–22], которые в своих работах направлены формируют непрерывную кристаллическую фазу ПФО. С другой стороны, еще в работе 70-х гг. [30] на основе экс-

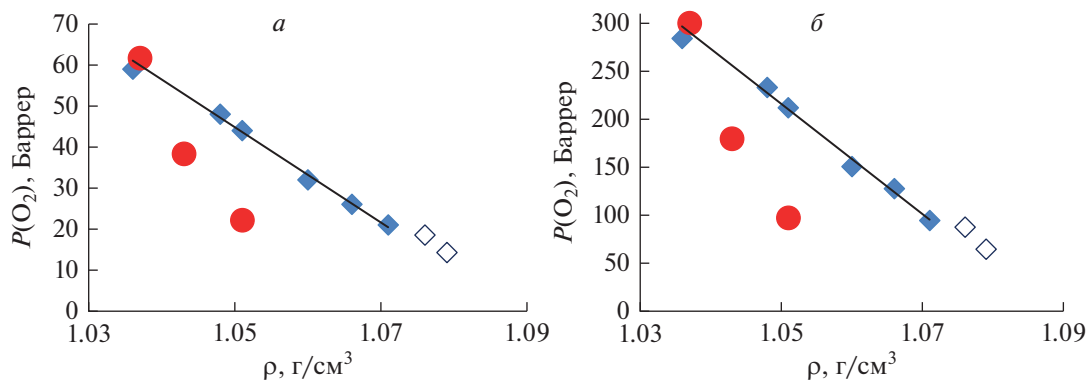


Рис. 5. Связь плотности и коэффициентов проницаемости кислорода (а) и углекислого газа (б) для исследованных образцов ПФО. Ромбы на рисунках – данные работы [4] (закрашенные – для образцов с $C_I > 48\%$, пустые – для аморфного образца и для образца с $C_I = 31\%$), круги – данные, полученные в настоящей работе.

Таблица 5. Эффективные коэффициенты диффузии и растворимости газов, селективности диффузии для исследованных пленок ПФО

Образец	$C_I, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	FFV, %	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$				$\alpha^D = D_i/D_j$		$S \times 10^3, \text{см}^3(\text{STP})/(\text{см}^3 \text{см рт. ст.})$			
				O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПФО-1 [4]	48	1.066	18.4	22	7.6	12	2.8	2.9	4.3	12	8.6	110	39
ПФО-1 (5%) [4]	62	1.06	18.8	21	7.1	12	2.4	3.0	5.0	15	11	130	46
ПФО-1 (20%) [4]	53	1.071	18.0	17	5.9	8.7	1.9	2.8	4.6	12	8.8	110	36
ПФО-2	64	1.037	20.6	37	13	24	4.9	2.9	4.8	17	13	130	51
ПФО-2 (5%)	62	1.043	20.1	25	7.8	15	2.8	3.1	5.4	15	12	120	48
ПФО-2 (20%)	57	1.051	19.5	16	4.8	8.9	1.6	3.3	5.6	14	10	110	39
ПФО-1 [4] аморфный	0	1.079	17.4	18	6.4	9.1	1.9	3.0	4.8	7.4	4.8	71	22

периментальных данных структуру ПФО авторы определяют как сэндвич из непрерывных аморфной и кристаллической фаз. Наконец, если принять во внимание модели для наполненных композитов МММ [10], можно предполагать, что начиная с некоторой объемной доли (не менее 50%) кристаллиты, как дисперсная фаза, образуют бесконечный перколяционный кластер. В этом случае как раз и должны реализовываться параллельные независимые потоки через такой перколяционный кластер и непрерывную полимерную матрицу.

Если учесть возможное ориентирование кристаллитов α -модификации параллельно поверхности пленки (вдоль оси деформирования) для двухосно ориентированных образцов ПФО-2, то можно предположить, что перколяционный кластер в них разрушается.

Если предположить, что в недеформированной пленке ПФО-2 имеются взаимонепрерывные неориентированные фазы с параллельными потоками газа по фазам, то точка ($P(\text{O}_2)$ и плотность) для этого образца ложится на соответствующую линейную корреляцию, изображенную на рис. 5. Когда непрерывные каналы кристаллической α -модификации ориентированы вдоль поверхности пленки и перпендикулярно потоку газа, лимитирующей стадией газопереноса должна стать низкопроницаемая аморфная фаза и, соответственно, результирующий коэффициент проницаемости снижается, несмотря на увеличение степени кристалличности. Если предположить, что в случае 20% однородного деформирования пленки ПФО все кластеры α -модификации ориентированы перпендикулярно потоку газа, пренебречь влиянием на поток газа кристаллитов β -модификации и предположить плотность и проницаемость кристаллической α -модификации примерно равной плотности и проницаемости β -модификации, тогда можно рассчитать коэффициент проницаемости аморфной фазы, исходя из

степени кристалличности и, соответственно, объемной доли кристаллической фазы по формуле для последовательного сопряжения потоков газа [29], т.е. для ламинатных структур:

$$1/P = \phi_c/P_c + \phi_a/P_a. \quad (3)$$

Так, например, для кислорода $P_c = 150$ Баррер (табл. 1), и по данным табл. 4 получаем значение для кислорода $P_a = 8$ Баррер. Это значение близко к верхней оценке проницаемости для кислорода переходного плотного межфазного слоя полимера между кристаллитами и аморфной матрицей $P = 9$ Баррер [4].

Следовательно, предположения, связанные с ориентацией кристаллитов α -модификации в однородно деформированных пленках ПФО-2, не лишены оснований.

Данные по эффективным коэффициентам диффузии и растворимости газов, а также селективности диффузии для исследованных пленок ПФО приведены в табл. 5.

Для всех образцов пленок ПФО, деформированных и недеформированных, эффективные коэффициенты диффузии и растворимости для всех газов растут с увеличением свободного объема. Однако если при деформации пленок ПФО-1 не наблюдается значимых изменений селективности диффузии, то при деформации образцов пленок ПФО-2 значимо растет и селективность диффузии. Рост селективности диффузии, по данным работ [26, 31], свидетельствует об упорядочении упаковки цепей в аморфных полимерах. По-видимому, деформация пленок ПФО-2 приводит к упорядочению аморфной части полимерной матрицы, что возможно по данным механических испытаний и вызвано, по-видимому, ориентацией доменов α -модификации кристаллической фазы. Более того, эффективные коэффициенты диффузии газов в пленке ПФО-2, деформированной на 20%, близки к таковым в аморфном ПФО (табл. 5). По данным работы [22], в пленке ПФО с ориен-

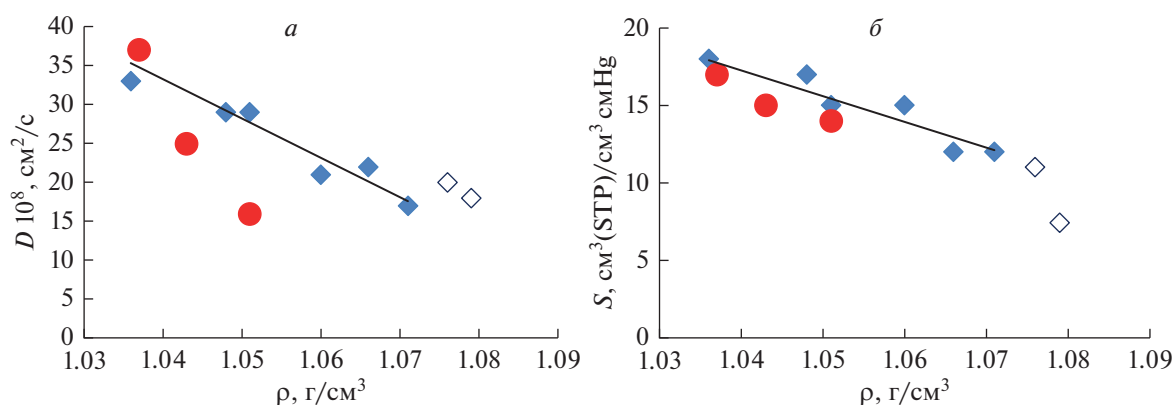


Рис. 6. Связь плотности и коэффициентов диффузии (а) и растворимости (б) кислорода для исследованных образцов ПФО. Ромбы на рисунках – данные работы [4] (закрашенные – для образцов с $C_I > 48\%$, пустые – для аморфного образца и для образца с $C_I = 31\%$), круги – данные, полученные в настоящей работе.

тированными “каналами” α -модификации параллельно поверхности пленки коэффициенты диффузии тетрафторэтилена равны коэффициентам диффузии в аморфном ПФО. Таким образом, величины эффективных коэффициентов диффузии газов в пленке ПФО-2, деформированной на 20%, подтверждают как наличие α -модификации кристаллической фазы, так и ориентацию кристаллических доменов параллельно поверхности пленки при однородной двухосной деформации.

В случае реализации параллельных независимых потоков газа через аморфную и кристаллическую фазы значения D и S также должны линейно зависеть от объемной доли кристаллической фазы и, соответственно, от плотности частично-кристаллических пленок ПФО. Аналогичная модель выполняется в случае образования взаимопроникающей гироидной структуры в блок-сополимерах при определенной объемной доле блоков [32]. Такие линейные зависимости D и S от плотности наблюдаются с достаточно высокими коэффициентами корреляции, выше 0.85 (рис. 6).

Для коэффициентов диффузии наблюдается та же закономерность, что и для коэффициентов проницаемости, т.е. на линейную корреляцию попадают образцы с объемной долей кристаллической фазы, хаотически распределенной в аморфной матрице. Упорядоченные деформированные образцы ПФО-2 также выпадают из этих корреляций. Для коэффициентов растворимости, в сущности, из этих линейных корреляций выпадает только аморфный ПФО (табл. 5, рис. 6). По-видимому, для растворимости газов имеет преобладающее значение только объем внутренней полости низкоплотных кристаллитов, а не их распределение в аморфной матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совместный анализ данных РСА, механических и газотранспортных характеристик образцов пленок ПФО показывает:

1. Частично-кристаллические образцы пленок ПФО можно идентифицировать как полимер-полимерный нанокомпозит с дисперсной низкоплотной высокопроницаемой нанокристаллической фазой, распределенной в аморфной матрице того же полимера.
2. Нанокристаллическая фаза ПФО в β -модификации при высоких степенях наполнения образует высокопроницаемый перколяционный кластер, при этом деформационное ориентирование такого рода композита не приводит к существенным изменениям свойств образцов.
3. Неориентированная нанокристаллическая фаза ПФО в α -модификации при высоких степенях наполнения также образует высокопроницаемый перколяционный кластер.
4. При деформации нанокристаллическая фаза ПФО в α -модификации ориентируется вдоль направления деформации, причем как механические, так и газоразделительные свойства такого композита резко отличаются от неориентированных образцов.
5. По-видимому, нанокристаллическая фаза ПФО в α -модификации действительно является непрерывным каналом, поэтому ориентирование (в том числе и деформационное) таких кристаллитов вдоль оси деформации (перпендикулярно поверхности пленки) может привести к созданию высокопроницаемых и высокоупорядоченных полимерных мембран из ПФО.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00614.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. Санкт-Петербург: Профессия, 2006. 624 с.
2. Chowdhury G.G., Kruczek B., Matsuura T. Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes: Gas, Vapor and Liquid Separation. Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes. 2001. 334 с.
3. Membrane modules for nitrogen and oxygen generator systems. Technology Overview. — Каталог K3.1.333 Parker Filtration & Separation B.V., https://www.parker.com/Literature/Hiros%20Zander%20Division/PDF%20Files/PIS/K3.1.333_Technology_overview_membrane_modules_for_nitrogen_and_oxygen_systems_EN.pdf
4. Alentiev A.Y., Levin I.S., Buzin M.I., Belov N.A., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Kechekyan P.A., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Yu.P. // Polymer. 2021. V. 226. P. 123804.
5. Assogna A., Perego G., Roggero A., Sisto R., Valentini C. // J. Membr. Sci. 1992. V. 71(1–2). P. 97.
6. Aguilar-Vega M., Paul D.R. // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 1993. V. 31(11). P. 1577.
7. Polotskaya C.A., Agranova S.A., Gazdina V., Kuznetsov Y.P., Nesterov V.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. P. 2215.
8. Wright C.T., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67(5). P. 875.
9. Alentiev A., Drioli E., Gokzhaev M., Golemme G., Ilinich O., Lapkin A., Volkov V., Yampolskii Y. // J. Membr. Sci. 1998. V. 138(1). P. 99.
10. Moore T.T., Koros W.J. // J. Mol. Struct. 2005. V. 739(1–3). P. 87.
11. Daniel C., Longo S., Fasano G., Vitillo J.G., Guerra G. // Chem. Mater. 2011. V. 23(13). P. 3195.
12. Tarallo O., Petraccone V., Daniel C., Fasano G., Rizzo P., Guerra G. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22(23). P. 11672.
13. Guerra G., Daniel C., Rizzo P., Tarallo O. // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2012. V. 50(5). P. 305.
14. Galizja M., Daniel C., Fasano G., Guerra G., Mensitieri G. // Macromolecules. 2012. V. 45(8). P. 3604.
15. Galizja M., Daniel C., Guerra G., Mensitieri G. // J. Membr. Sci. 2013. V. 443. P. 100.
16. Daniel C., Zhovner D., Guerra G. // Macromolecules. 2013. V. 46(2). P. 449.
17. Rizzo P., Gallo C., Vitale V., Tarallo O., Guerra G. // Polymer. 2019. V. 167. P. 193.
18. Nagendra B., Cozzolino A., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., Auriemma F., De Rosa C., D'Alterio M.C., Tarallo O., Nuzzo A. // Macromolecules. 2019. V. 52(24). P. 9646.
19. Nagendra B., Cozzolino A., Golla M., Daniel C., Rizzo P., Guerra G. // Polymer. 2020. V. 187. P. 122083.
20. Golla M., Nagendra B., Rizzo P., Daniel C., Ruiz de Baldesteros O., Guerra G. // Macromolecules. 2020. V. 53(6). P. 2287.
21. Nagendra B., Rizzo P., Daniel C., Guerra G. // Macromolecules. 2021. V. 54(13). P. 6605.
22. Daniel C., Rizzo P., Nagendra B., Cozzolino A., Guerra G. // Polymer. 2021. V. 229. P. 124005.
23. Кечекьян А.С., Михайлик Е.С., Монахова К.З., Куркин Т.С., Грищенко О.Т., Бешенко М.А., Озерин А.Н. // Доклады АН. 2013. Т. 449. № 3. С. 94.
24. Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 427.
25. Чирков С.В., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю., Кечекьян А.С. // Бултеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 12. С. 54.
26. Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2018. V. 547. P. 99.
27. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. T. 43(5). P. 1126.
28. Ruland W. // Acta Crystallographica. 1961. V. 14(11). P. 1180.
29. Paul D.R., Newman S. (Eds.), Polymer blends. N.Y.: Academic Press, 1978. 501 p.
30. Wenig W., Hammel R., MacKnight W.J., Karasz F.E. // Macromolecules. 1976. V. 9(2). P. 253.
31. Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Белов Н.А. // Высокомолекуляр. Соед. Серия С. 2020. Т. 62. № 2. С. 245.
32. Beckman I.N., Teplyakov V.V. // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. V. 222. P. 70.

Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) as a Polymer-Polymer Nanocomposite: Mechanical and Gas Transport Characteristics

A. Yu. Alentiev^{1,*}, S. V. Chirkov¹, R. Yu. Nikiforov¹, I. A. Levin¹,
A. S. Kechekyan², P. A. Kechekyan², and N. A. Belov¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninskiy prospect, 29, Moscow, 119991 Russia

²Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, RAS, Profsovnaya ulitsa, 70, Moscow, 117393 Russia

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

This work analyses mechanical and gas transport characteristics of films prepared from two samples of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with molecular masses of 355 (PPO-1) and 610 (PPO-2) kDa. It was shown using X-ray diffraction method that virgin semi-crystalline PPO-1 samples contain only β -modification of the crystalline phase, and PPO-2 films also include α -modification of the crystalline phase. Phase

composition of the samples under investigation significantly affects their mechanical and gas transport properties when uniform biaxial deformation is performed. Judging by the measured mechanical and gas transport parameters, semi-crystalline PPO films may be considered polymer-polymer nanocomposite with dispersion low-density highly permeable nanocrystalline phase distributed in the amorphous matrix of the same polymer. Non-oriented nanocrystalline phase of PPO forms highly permeable percolation cluster at high concentration. Uniform biaxial deformation of the films does not lead to β -modification of nanocrystalline PPO changes, while PPO nanocrystalline phase of α -modification aligns along the deformation direction. As a result both mechanical and gas transport properties of the composite drastically differ between oriented and non-oriented samples. Percentage elongation for non-oriented PPO-1 and PPO-2 films was not exceeding 12%, while for oriented PPO-2 films higher and lower yield points are observed in stress-strain curves and percentage elongation increases to 217%. Gas diffusion and permeability coefficients reduction for the oriented samples of PPO-2 demonstrates the presence and aligning of α -modification of PPO crystalline phase.

Keywords: poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), crystallinity, permeability, selectivity, diffusion, biaxial deformation, mechanical properties