

УДК 541.6:66.071.6

ВЛИЯНИЕ ОДНОРОДНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА

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

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт Нефтехимического Синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

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

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

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 07.12.2021 г.

Для пленок аморфных полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуиленадиамина и диангидридов 6FDA, BPDA и BPADA показано, что однородное двухосное деформирование приводит к повышению модуля упругости и одновременному росту коэффициентов газопроницаемости по сравнению с недеформированными образцами. При этом для ПИ на основе диангидрида BPDA коэффициенты диффузии газов не изменяются, а для ПИ на основе диангидридов 6FDA и BPADA наблюдается снижение коэффициентов диффузии. Таким образом, для всех ПИ рост газопроницаемости при однородном двухосном деформировании объясняется увеличением коэффициентов растворимости газов. Снижение коэффициентов диффузии для ПИ на основе диангидридов 6FDA и BPADA сопровождается увеличением селективности диффузии, что интерпретируется как упорядочение упаковки цепей в полимерной матрице. Совместный анализ механических и газотранспортных характеристик показывает, что для ПИ на основе диангидрида BPADA наблюдается наибольшее упорядочение упаковки цепей, для ПИ на основе фторсодержащего диангидрида 6FDA это упорядочение менее явно, а для ПИ на основе жесткого диангидрида BPDA упорядочение упаковки цепей несущественно, или вовсе отсутствует.

Ключевые слова: полиимиды, двуосная деформация, проницаемость, селективность, диффузия, механические свойства

DOI: 10.1134/S221811722202002X

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическая неравновесность стеклообразных аморфных полимеров, используемых в качестве материала селективного слоя газоразделительных мембран [1], приводит к тому, что газоразделительные характеристики полимерной мембраны или пленки в значительной степени зависят как от способа их получения, так и от времени эксплуатации, или режима эксплуатации [2]. Для мембран, или пленок, формирующихся из растворов полимеров, газоразделительные характеристики чувствительны к наличию остаточного растворителя [3–8] и способу его удаления термообработкой [8–12] или обработкой нерастворителями [5, 6, 8]. Обработка пленок спиртами, как правило, приводит к увеличению свободного объема и изменению газоразделительных

параметров, особенно, для высокопроницаемых полимеров [8, 13–20]. Обработка пленок сверхкритическим CO₂ [8, 20–27], который также можно рассматривать как нерастворитель, в зависимости от режима набухания и декомпрессии также значительно изменяет свободный объем и транспортные характеристики. Для некоторых полимеров, например, полиэфиримидов [8, 26, 27], такой способ обработки полимерных пленок приводит к упорядочению упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы [8, 27]. Для аморфных полиэфиримидов таким способом увеличения упорядоченности упаковки цепей и регулирования транспортных характеристик является и деформационное ориентирование [8].

Вытяжка (одноосная или двухосная) давно известна как способ воздействия на газораздели-

тельные параметры полимеров [28]. Для частично-кристаллических полимеров при деформировании, как правило, происходит вынужденная кристаллизация и, соответственно, существенное снижение проницаемости [28]. Однако в частично-кристаллическом поли-2,6-диметилфениленоксиде (ПФО) с проницаемой полиморфной нанокристаллической фазой однородное двухосное растяжение приводит к незначительным изменениям степени кристалличности, но в некоторых случаях к переориентации кристаллитов и к увеличению селективности газоразделения [29]. При деформационном ориентировании (одноосном, или двусосном) таких аморфных полимеров, как полиимид Картон, поликарбонат и полистирол [30, 31], наблюдается рост коэффициентов проницаемости и диффузии газов по мере увеличения степени удлинения образцов пленок и выход на плато либо уменьшение (начиная с 2–3% относительного удлинения). Для полиэфиримидов [8, 10, 11] при однородной двухосной деформации наблюдается снижение коэффициентов проницаемости и диффузии газов и рост селективности при увеличении степени деформирования, при этом наибольшие изменения также происходят при малых степенях деформирования 4–5%. Однородная двухосная деформация может приводить и к изменению характера разрушения пленки: от хрупкого разрушения к пластической деформации [10, 11]. Уменьшение коэффициентов диффузии газов объясняется увеличением плотности упаковки, или ориентированием полимерных цепей в плотной части полимерной матрицы [10, 11]. При этом рост коэффициентов растворимости газов и уменьшение плотности деформированных пленок свидетельствуют об увеличении размера элементов свободного объема, или изменении их распределения по размерам [10, 11]. В работе [8], базируясь на этой особенности полиэфиримидов, рассчитывали параметры упорядоченности упаковки в однородно деформированных пленках полиэфиримида. Наиболее упорядоченными по данным работы [8] оказались пленки полиэфиримида при малых степенях деформирования 4–5%.

В настоящей работе однородная двухосная деформация была использована для изменения газоразделительных характеристик трех недавно исследованных новых полиимидов на основе диэтилтолуилендиамин [28]. Как и в работе [25] исследованы 2 степени деформирования пленок, 5 и 20%, как наиболее информативные при изменении упорядоченности упаковки цепей в полиэфиримидах [10, 12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимиды (ПИ) на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамин были впервые синтези-

рованы и исследованы в работе [32]. Два из пяти исследованных ПИ с диангидридными фрагментами 6FDA и BPDA оказались высокопроницаемыми [32] и на диаграммах Робсона [33, 34] занимают положение вблизи верхней границы 1991 г. [33]. Для сравнения был исследован ПИ на основе диангирида BPADA, принадлежащий к группе полиэфиримидов, для которых наблюдалось упорядочение упаковки цепей при однородной двухосной деформации. Химическая структура этих ПИ и температуры стеклования, определенные методом ДСК, приведены в табл. 1. По данным PCA все образцы исследованных ПИ были аморфны.

ПИ на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамин были синтезированы в расплаве бензойной кислоты по методике [32] и предоставлены ИСПМ РАН. В качестве растворителя использовался хлороформ ХЧ.

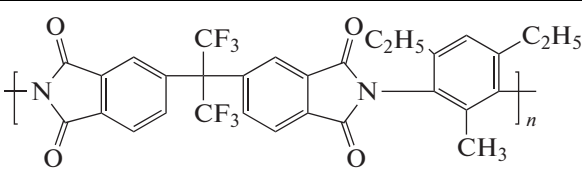
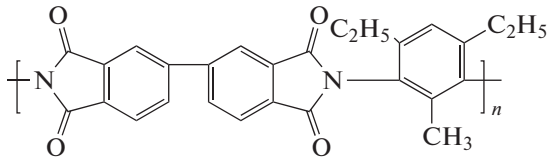
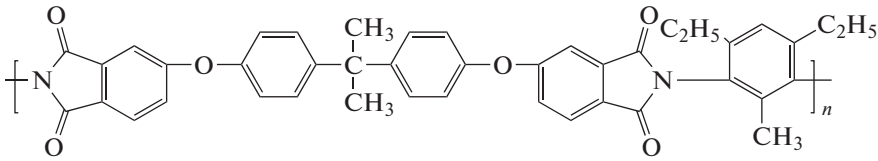
Формирование пленок

Все пленки ПИ толщиной ~40 мкм формировали из 5%-ного раствора в хлороформе на целлофановой подложке и высушивали при комнатной температуре в течение 2–3 сут с последующим доведением в вакууме до постоянной массы (as cast). По данным ИК-спектроскопии в пленках, полученных таким образом, остаточный растворитель отсутствует. Пленки ПИ подвергались однородному двухосному деформированию (двухосному однородному растяжению) на 5 и 20% при комнатной температуре по оригинальной методике [10, 11], предложенной в ИСПМ РАН [35], в пластичной металлической матрице из сплава свинца и олова. Особенностью предложенной процедуры является возможность фиксирования степени растяжения (деформации), максимальная величина которого ограничивается лишь прочностными свойствами материала.

Плотность полимерных пленок (ρ) определялась при комнатной температуре $24 \pm 2^\circ\text{C}$ методом гидростатического взвешивания в изопропанол. Ошибка определения плотности составляла 0.001–0.002 г/см³. Долю свободного объема FFV определяли по методу Бонди: $\text{FFV} = 1 - 1.3V_w/V_{sp}$, где V_w – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, $V_{sp} = M/\rho$ – удельный занятый объем полимера; M – молекулярная масса мономерного звена полимера. Ошибка определения доли свободного объема из данных по плотности достигала 0.1–0.2%.

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.

Таблица 1. Структура элементарного звена и температура стеклования исследованных полиимидов (ПИ) на основе диэтилтолуилендиамина

ПИ	Диангидридный фрагмент	Структура элементарного звена	Tg, °C
ПИ-1	6FDA		365
ПИ-2	BPDA		>450
ПИ-3	BPADA		280

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 при $35^\circ C$. Эксперименты проводили при комнатной температуре, или температуре $35^\circ C$, и давлении над мембраной в интервале 0.7–0.9 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст., 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 коэффициенты диффузии D (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ (с): $D = l^2/6\theta$, где l – толщина пленки). Значения для коэффициентов диффузии H_2 и He не определялись из-за малых времен запаздывания (менее 1 с). 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%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность и свободный объем ПИ при однородном деформировании

Плотность и свободный объем пленок ПИ при различных степенях деформирования представлены в табл. 2.

По сравнению с образцами пленок, полученными в работе [32], пленки ПИ-1, полученные в настоящей работе, имеют меньшую плотность и больший свободный объем. Пленки ПИ-2 и ПИ-3, напротив, имеют большую плотность и меньший

Таблица 2. Плотность и свободный объем пленок ПИ при различных степенях деформирования

Полимер	Деформация	ρ , г/см ³	FFV, %
ПИ-1	0 [32]	1.315	18.1 ± 0.2
	0	1.303	18.9
	5	1.316	18.1
	20	1.314	18.2
ПИ-2	0 [32]	1.165	19.5
	0	1.221	15.6
	5	1.242	14.1
	20	1.257	13.1
ПИ-3	0 [32]	1.198	14.6
	0	1.224	12.7
	5	1.203	14.2
	20	1.207	13.9

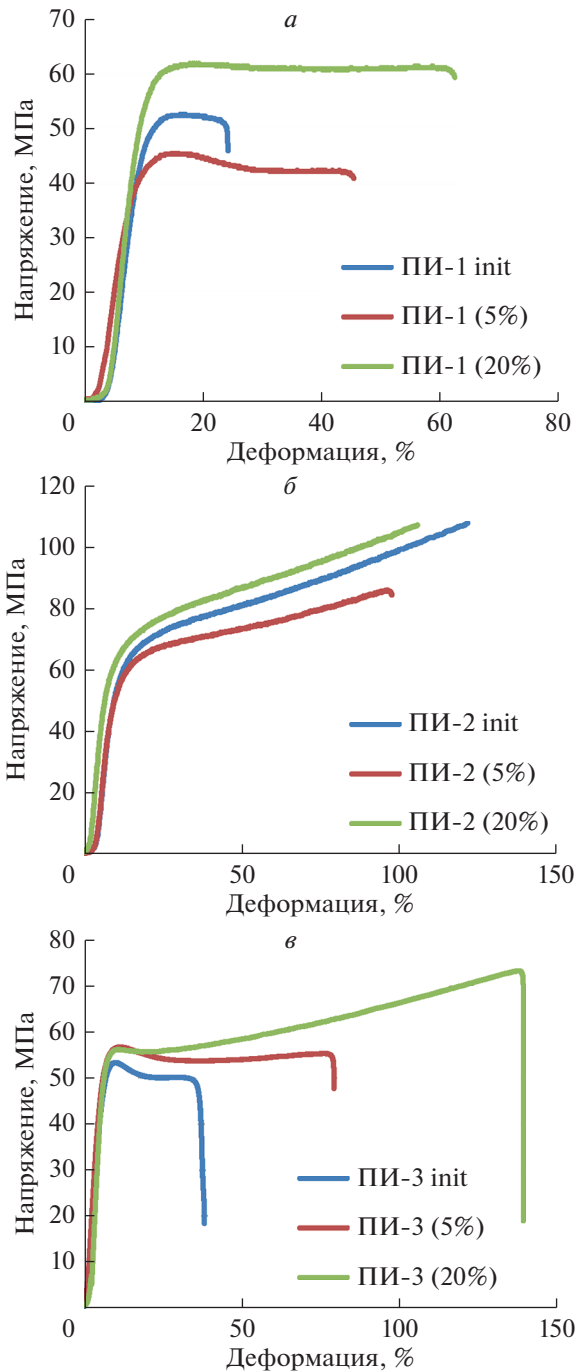


Рис. 1. Типичные кривые механических испытаний исходных ("init") и однородно деформированных на 5 и 20% пленок ПИ-1 (а), ПИ-2 (б) и ПИ-3 (в).

свободный объем, чем данные работы [32]. Однородная деформация ПИ-1 на 5 и 20% несколько увеличивает плотность и уменьшает свободный объем на 4% по сравнению с пленкой ПИ-1, полученной в настоящей работе, но практически не меняет плотность и свободный объем по сравнению с опубликованными данными в работе [32].

Для ПИ-2 однородная 5 и 20% деформация увеличивает плотность и уменьшает свободный объем образца больше, чем для ПИ-1 на 10 и 16% соответственно. Однородная 5 и 20% деформация ПИ-3 также уменьшает плотность и увеличивает свободный объем образца на 12 и 9% соответственно. Впрочем, в сравнении с данными, опубликованными в работе [32], при однородной деформации увеличение свободного объема не наблюдается. По-видимому, различия плотности и свободного объема исходных образцов ПИ связаны с рядом факторов, в том числе слабо контролируемые условиями формования пленок из растворов, как, например, в случае полиэфиримида Ultem [8]. Поэтому в настоящей работе проведено сравнение данных для пленок, полученных одновременно из одной партии полимеров.

Физико-механические свойства ПИ при однородном деформировании

Типичные кривые механических испытаний исходных и однородно деформированных на 5 и 20% пленок ПИ представлены на рис. 1. Усредненные данные механических испытаний – в табл. 3.

Результаты испытаний механических свойств исходных образцов пленок ПИ-1 демонстрируют пластическую деформацию с незначительным 19% удлинением без пределов текучести (рис. 1а). Однако при 5% однородном двухосном растяжении образцов полимерных пленок на деформационных кривых появляется верхний и нижний предел текучести (рис. 1а). Удлинение на разрыв значительно увеличивается на 110% относительно исходных образцов (табл. 3), незначительно на 3% растет и модуль упругости (табл. 3). Однородное двухосное растяжение на 20% демонстрирует значительное увеличение удлинения на разрыв на 230% относительно исходных образцов (табл. 3), верхний и нижний пределы текучести сглаживаются (рис. 1а), модуль упругости возрастает на 40% по сравнению с исходным образцом (табл. 3). Рост модуля упругости при увеличении степени деформирования наблюдались ранее для полиэфиримидов, содержащих остаточный растворитель [10, 11], однако в случае полиэфиримидов удлинение при разрыве падало. Разрывная прочность падает при 5% деформации и увеличивается при 20% деформации. По-видимому, при 5% деформации возникают неоднородности упаковки полимерных цепей, обуславливающие возникновение верхнего и нижнего предела текучести, продемонстрированного в процессе механических испытаний. При 20% деформации полимерные цепи, возможно, оказываются более вытянутыми в направлении растяжения, в связи с чем верхний и нижний предел текучести практически исчезает и растет разрывная прочность. Рост мо-

Таблица 3. Усредненные механические характеристики пленок ПИ, исходных и однородно деформированных на 5 и 20%

Полимер	Деформация	Разр. удл., %	Разр. напр. МПа	Е, ГПа
ПИ-1	0	18.6 ± 2.73	52.2 ± 2.44	0.780 ± 0.076
	5	39.8 ± 25.0	42.5 ± 1.13	0.802 ± 0.037
	20	68.4 ± 13.9	61.3 ± 1.70	1.093 ± 0.042
ПИ-2	0	134 ± 8.57	114 ± 4.22	1.101 ± 0.036
	5	114 ± 14.9	93.3 ± 5.33	1.105 ± 0.079
	20	110 ± 3.22	109 ± 1.75	1.225 ± 0.055
ПИ-3	0	37.9 ± 8.60	49.5 ± 0.69	1.03 ± 0.11
	5	48.5 ± 29.1	54.0 ± 2.63	1.23 ± 0.17
	20	122 ± 44.9	73.7 ± 7.64	1.55 ± 0.07

дуля упругости с увеличением степени деформации, по-видимому, свидетельствует об увеличении упорядоченности упаковки полимерных цепей при однородной деформации.

Результаты испытаний механических свойств исходных образцов пленок ПИ-2 *as cast* демонстрируют пластическую деформацию с существенно большим, чем у ПИ-1, 130% удлинением (рис. 1б), без верхнего и нижнего предела текучести. При 5% однородном двухосном деформировании образцы полимерных пленок характер деформационных кривых не меняется (рис. 1б), но уменьшается удлинение на разрыв на 15%, падает разрывная прочность, а модуль упругости практически не изменяется (табл. 3). Однородное двухосное растяжение на 20% (рис. 1б) приводит к восстановлению разрывной прочности, увеличению на 11% модуля упругости по сравнению с исходным образцом и еще большему уменьшению на 18% разрывного удлинения (табл. 3). По-видимому, как и для ПИ-1, при 20% деформации полимерные цепи оказываются более вытянутыми в направлении растяжения, в связи с чем растет разрывная прочность. Незначительный рост модуля упругости с увеличением степени деформации, по-видимому, свидетельствует о возможном некотором увеличении упорядоченности упаковки полимерных цепей при однородной деформации, но существенно меньшим, чем для ПИ-1. В то же время, для более жесткого ПИ-2, в отличие от ПИ-1, с увеличением степени деформации падает и разрывное удлинение.

Для ПИ-3 на всех деформационных кривых наблюдается верхний и нижний предел текучести (рис. 1в), и все механические параметры с увеличением степени деформирования монотонно увеличиваются (табл. 3). Так если пленки ПИ-3 *as cast* демонстрируют пластическую деформацию с 38% удлинением, то при 5% деформировании разрывное удлинение возрастает на 28%, а при 20% деформировании – на 220%. Модуль упругости с увеличением степени деформирования от 5

до 20% растет на 19 и 50% соответственно, а разрывная прочность – на 9 и 49%. Такое поведение деформированных пленок явно свидетельствует об упорядочении упаковки полимерных цепей при однородной деформации. По-видимому, как и в случае других полиэфиримидов, гибкость диангидридного фрагмента способствует переориентации и упорядочению упаковки цепей при релаксации механических напряжений.

Газотранспортные свойства ПИ при однородном деформировании

В табл. 4 приведены коэффициенты проницаемости и селективности пленок ПИ, исходных и однородно деформированных на 5 и 20%. По сравнению с данными работы [32] коэффициенты проницаемости исходного ПИ-1 ниже на 9–19%, несмотря на очевидное увеличение свободного объема (табл. 2). Снижение свободного объема для исходного ПИ-2 (табл. 2) по сравнению с данными работы [32] приводит к снижению газопроницаемости на 4–26%. Для исходного ПИ-3, несмотря на снижение свободного объема (табл. 2), коэффициенты проницаемости сравнимы с данными работы [32].

Однородное 5% деформирование для всех ПИ увеличивает проницаемость газов, причем, чем меньше диаметр газа, тем больше увеличение проницаемости. Так для ПИ-1 увеличения проницаемости CO_2 и CH_4 практически нет, коэффициент проницаемости N_2 увеличивается на 8%, O_2 на 14%, а H_2 и He на 30 и 34% соответственно. Это приводит к некоторому увеличению селективности, что сказывается на диаграмме Робсона (рис. 2) движением точки ПИ-1 в направлении верхней границы. Характерно, что при этом свободный объем ПИ-1 по данным табл. 2 уменьшается. Поскольку механические характеристики свидетельствуют о некотором упорядочении упаковки цепей в полимерной матрице, увеличение селективности может быть связано с этим про-

Таблица 4. Коэффициенты проницаемости и селективности пленок ПИ, исходных и однородно деформированных на 5 и 20%

Полимер	ПИ-1			ПИ-2			ПИ-3		
	степень деформирования, %								
Образец	0	5	20	0	5	20	0	5	20
Газ	<i>P</i> , Баррер								
He	182	244	403	69	93	81	21.6	29	27.4
H ₂	252	327	601	111	155	130	27.1	36.6	34.9
O ₂	66	75	120	22	31.3	23.8	3.84	4.62	4.29
N ₂	20	21.6	96	5.7	8.3	6.1	0.782	0.906	0.83
CO ₂	404	409	415	150	201	150	21.2	25.3	23.1
CH ₄	22	21.6	167	8.3	11.5	7.8	1.06	1.08	0.965
Пары газов	Селективность: $\alpha = P_i/P_j$								
O ₂ /N ₂	3.3	3.5	1.3	3.9	3.8	3.9	4.9	5.1	5.2
CO ₂ /CH ₄	18	19	2.5	18	17	19	20	23	24
CO ₂ /N ₂	20	19	4.3	26	24	25	27	28	28
H ₂ /N ₂	13	15	6.3	19	19	21	35	40	42
H ₂ /CH ₄	11	15	3.6	13	13	17	26	34	36
He/N ₂	9.1	11	4.2	12	11	13	28	32	33
He/CH ₄	8.3	11	2.4	8.3	8.1	10	20	27	28

цессом. Для ПИ-2 увеличение газопроницаемости при 5% деформировании также наблюдается, однако это увеличение на 34–46% мало зависит от диаметра газа. Селективность при увеличении коэффициента проницаемости и росте свободно-

го объема (табл. 2) снижается, поэтому на диаграмме Робсона (рис. 2) точка ПИ-2 сдвигается параллельно верхней границе. По-видимому для жесткого ПИ-2 деформирование приводит только лишь к накоплению дефектов, а не к упорядочению упаковки цепей. Для ПИ-3 однородное 5% деформирование, с увеличением свободного объема (табл. 2), приводит к увеличению газопроницаемости и, как и в случае ПИ-1, чем меньше диаметр газа, тем больше увеличение коэффициента проницаемости: для H₂ и He *P* увеличивается на 34–35%, для O₂ – на 20%, для CO₂ – на 19%, для N₂ – на 16% и для CH₄ – всего на 2%. Это также приводит к небольшому увеличению селективности, что сказывается на диаграмме Робсона (рис. 2) движением точки ПИ-3 в направлении верхней границы. Согласно изменениям механических характеристик и увеличению селективности можно предположить некоторое упорядочение упаковки цепей в полимерной матрице.

Однородное 20% деформирование ПИ-1, судя по селективности, приводит к получению дефектного образца. Несмотря на то, что для CO₂ газопроницаемость деформированных пленок практически совпадает, для других газов величины *P* оказываются сильно завышенными. По-видимому, между частично упорядоченными фрагментами цепей, регистрируемыми механическими испытаниями, образуются значительные

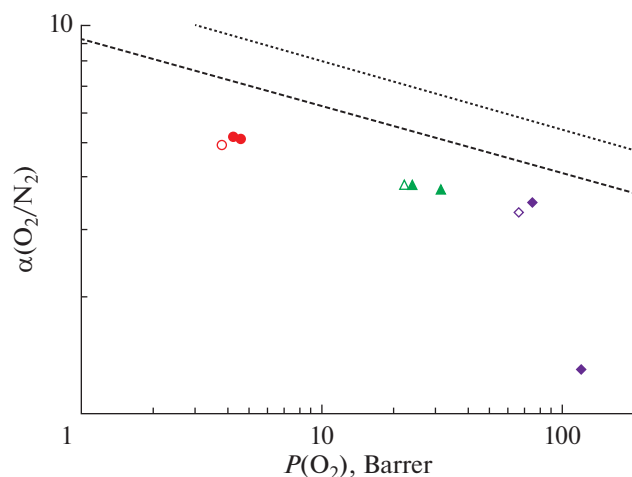


Рис. 2. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов кислород–азот. Пунктирными линиями показаны верхние границы 1991 г. [33] и 2008 г. [34]. Ромбы – пленки ПИ-1, треугольники – пленки ПИ-2, круги – пленки ПИ-3. Незакрашенные – исходные пленки, закрашенные – деформированные.

Таблица 5. Коэффициенты диффузии, растворимости и селективности диффузии пленок ПИ, исходных и однородно деформированных на 5 и 20%

Полимер	ПИ-1		ПИ-2			ПИ-3		
Образец	степень деформирования, %							
	0	5	0	5	20	0	5	20
Газ	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$							
O ₂	46	38	14	18	15	8.5	5.3	5.7
N ₂	18	13	4.6	5.9	4.2	2.6	1.5	1.6
CO ₂	16	13	4.7	9.1	4.5	2.3	1.5	1.6
CH ₄	5.6	3.8	1.5	1.9	—	0.80	0.40	0.43
Газ	$S \times 10^3, \text{см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^3 \text{ см рт. ст.})$							
O ₂	14	20	16	17	16	4.5	8.7	7.5
N ₂	11	16	13	14	15	3.0	6.0	5.2
CO ₂	250	310	320	220	330	92	170	140
CH ₄	39	57	55	61	—	13	27	22
Пары газов	Селективность диффузии: $\alpha^D = D_i/D_j$							
O ₂ /N ₂	2.6	2.9	3.0	3.1	3.5	3.2	3.5	3.6
CO ₂ /CH ₄	2.9	3.5	3.1	4.8	—	2.9	3.8	3.8
CO ₂ /N ₂	0.89	1.0	1.0	1.5	1.1	0.88	1.0	1.0

дефекты, приводящие к отсутствию селективного переноса. Поэтому на диаграмме Робсона (рис. 2) эта точка попадает в область значительно ниже верхней границы. При этом нам не удалось получить бездефектных образцов ПИ-1, деформированных на 20%. При 20% деформировании ПИ-2 для CO₂ увеличения P нет, для CH₄ наблюдается даже снижение P , а для других газов P увеличивается от 7 до 17%. В целом, это приводит к сохранению селективности, и на диаграмме Робсона (рис. 2) данные для исходного ПИ-2 и деформированного на 20% практически совпадают. Возможно, дефекты, возникающие при растяжении пленки на 5%, при дальнейшем деформировании “залечиваются”. Схожая картина наблюдается при 20% деформировании ПИ-3: относительное увеличение газопроницаемости меньше, чем при 5% деформировании. Но, в отличие от ПИ-2, для ПИ-3 есть явная зависимость увеличения P от диаметра газа: для H₂ и He P увеличивается на 27–29%, для O₂ – на 12%, для CO₂ – на 10%, для N₂ – на 6%, а для CH₄ P снижается на 10%. Такая зависимость приводит к некоторому увеличению селективности, что сказывается на диаграмме Робсона (рис. 2) движением точки ПИ-3 в направлении верхней границы, но эффект меньше, чем при 5% деформировании. Таким образом, для ПИ-3 наиболее вероятно упорядочение упаковки цепей в результате деформационного ориентирования.

Больше информации об упорядочении упаковки можно извлечь из анализа коэффициентов диффузии, растворимости и селективности диффузии. Эти данные для изученных образцов пленок ПИ представлены в табл. 5.

Однородное 5% деформирование ПИ-1 приводит к некоторому снижению коэффициентов диффузии при росте P (табл. 2) и коэффициентов растворимости (т.е. росте размера элементов свободного объема). Аналогичная картина наблюдалась в полиэфиримиде Ultem [8] при упорядочении упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы. Как и в случае полиэфиримида [8] упорядочение упаковки цепей сопровождается ростом селективности диффузии. Однородное 20% деформирование ПИ-1 приводит к дефектной пленке, поэтому коэффициенты диффузии и растворимости не определялись. Для ПИ-2 при 5% деформировании также наблюдается небольшой рост селективности диффузии, однако при этом растут и коэффициенты диффузии, а коэффициенты растворимости меняются неоднозначно: для O₂, N₂ и CH₄ изменений нет, а для CO₂ коэффициенты растворимости снижаются. Однородное 20% деформирование ПИ-2 практически “возвращает” коэффициенты диффузии и растворимости к исходным значениям, несмотря на некоторый рост селективности диффузии для пары газов O₂/N₂. Таким образом, можно предполагать, что для ПИ-2 при деформировании упоря-

дочение упаковки цепей незначительно, или вообще отсутствует. Для ПИ-3 однородное 5 и 20% деформирование приводит к явному снижению коэффициентов диффузии при росте P (табл. 2) и существенному увеличению коэффициентов растворимости на 50–110%, сопровождаемому ростом селективности диффузии. При этом для 20% деформирования коэффициенты диффузии немного больше, чем при 5%, а коэффициенты растворимости несколько меньше. Как и в случае ПИ-1 и полиэфиримида Ultem [8] это свидетельствует об упорядочении упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы при однородном деформировании.

Таким образом, для ПИ на основе смеси изомеров диэтилтолуиленамина однородное деформирование приводит к росту газопроницаемости при одновременном упорядочении упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы, которое регистрируется не только анализом газоразделительных характеристик, но и механическими испытаниями. Однако величина эффекта в значительной степени зависит от структуры элементарного звена. Для ПИ-3 на основе гибкого диангирида ВРАДА наблюдается наибольшее упорядочение упаковки цепей, для ПИ-1 на основе фторсодержащего диангирида 6FDA это упорядочение менее явно, а для ПИ-2 на основе жесткого диангирида ВРДА упорядочение упаковки цепей несущественно, или вообще отсутствует.

Работа поддержана РФФ, проект № 19-19-00614.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mateucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pinnau I. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Wiley, Chichester, 2006. P. 1–45.
- Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D. // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 4729–4761.
- Fu Y.-J., Hu C.-C., Qui H., Lee K.-R., Lai J.-Y. // *Separation and Purification Technology*. 2008. V. 62. P. 175–182.
- Joly C., Cerf D., Le, Chappey C., Langevin D., Muller G. // *Separation and Purification Technology*. 1999. V. 16. P. 47–54.
- Kostina J., Bondarenko G., Gringolts M., Rodionov A., Rusakova O., Alentiev A., Bogdanova Y., Gerasimov V. // *Polymer International*. 2013. V. 62. № 11. P. 1566–1574.
- Yampolskii Yu., Alentiev A., Bondarenko G., Kostina Yu., Heuchel M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 12031–12037.
- Jansen J.C., Macchione M., Drioli E. // *J. Membrane Science*. 2007. V. 287. P. 132–137.
- Alentiev A. Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 547. P. 99–109.
- Strusovskaya N., Ageev E., Kagan D. // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 1981. V. 22. P. 541–544. (Russian)
- Chirkov S.V., Kechekyan A.S., Belov N.A., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2016. Т. 6. № 4. С. 427–438.
- Chirkov S.V., Kechekyan A.S., Belov N.A., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. // *Бутлеровские сообщения*. 2016. Т. 48. № 12. С. 54–59.
- Belov N., Nikiforov R., Zharov A., Konovalova I., Shklyaruk B., Yampolskii Yu. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 540. P. 129–135.
- Hill A.J., Pas S.J., Bastow T.J., Burgar M.I., Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 243. P. 37–44.
- Budd P.M., McKeown N.B., Ghanem B.S., Msayib K.J., Fritsch D., Starannikova L., Belov N., Sanfirova O., Yampolskii Yu., Shantarovich V. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 325. P. 851–860.
- McKeown N.B. *Polymers of Intrinsic Microporosity*. ISRN Mater. Sci. 2012. 513986.
- Swaidan R., Ghanem B., Litwiller E., Pinnau I. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 6553–6561.
- Swaidan R., Ghanem B., Pinnau I. // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. P. 947–951.
- Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118. № 12. P. 5871.
- Comesana-Gandara B., Chen J., Bezzu C.G., Carta M., Rose I., Ferrari M.-C., Esposito E., Fuoco A., Jansen J.C., McKeown N.B. // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 2733–2740. <https://doi.org/10.1039/C9EE01384A>
- Starannikova L.E., Alentiev A.Yu., Nikiforov R.Yu., Ponomarev I.I., Blagodatskikh I.V., Nikolaev A.Yu., Shantarovich V.P., Yampolskii Yu.P. // *Polymer*. 2021. V. 212. 123371. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123271>
- Kratochvil A.M., Damle-Mogri S., Koros W.J. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. P. 5670–5675.
- Kratochvil A.M., Koros W.J. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 4679–4687.
- Ronova I.A., Alentiev A., Bruma M. // *J. Characterization and Development of Novel Materials*. 2015. V. 7. № 3. P. 497–552.
- Scholes C.A., Kanehashi S. // *J. Membrane Science*. 2018. V. 566. P. 239–248.
- Scholes C.A., Kanehashi S. // *Membranes*. 2019. V. 9. P. 41.
- Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Кононевич Ю.Н., Лажко А.Э., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартыанов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов, А.А. Чибиряев А.М., Шалыгин А.С. *Сверхкритические флюиды в химии // Успехи химии*. 2020 Т. 89. № 12. С. 1337–1427. (перевод: Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzaf-

- arov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryaev A.M., Shalygin A.S. Supercritical fluids in chemistry // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. №12. P. 1337. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
<https://doi.org/10.1070/RCR4932?locatt=label:RUSSIAN>
27. Kostina J.V., Legkov S.A., Kolbeshin A.S., Nikiforov R.Yu., Bezgin D.A., Nikolaev A.Yu., Alentiev A.Yu. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1578.
28. Vieth W.R. // Hanser Publishers, Munich. 1991.
29. Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Левин И.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А., Белов Н.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1 в печати.
30. Levita G., Smith T.L. // *Polymer Engineering and Science*. 1981. V. 21. № 14. P. 936–939.
31. Smith T.L., Adam R.E. // *Polymer*. 1981. V. 22. P. 299–304.
32. Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Орлова А.М., Белов Н.А., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 5. С. 369–376. (перевод: Kuznetsov A.A., Tsegelskaya A.Yu., Orlova A.M., Belov N.A., Chirkov S.V., Nikiforov R.Yu., Alentiev A.Yu. // *Membranes and Membrane Technologies*. 2019. V. 1. № 5. P. 369–376.) <https://doi.org/10.1134/S2517751619050044>
33. Robeson L.M. // *J. Membrane Science*. 1991. V. 62. P. 165.
34. Robeson L.M. // *J. Membrane Science*. 2008. V. 320. P. 390–400.
35. Кечекьян А.С., Михайлик Е.С., Монахова К.З., Куркин Т.С., Гриценко О.Т., Бешенко М.А., Озерин А.Н. // Доклады АН. 2013. Т. 449. № 3. С. 94 (перевод: Kechek'yan A.S., Mikhailik E.S., Monakhova K.Z., Kurkin T.S., Gritsenko O.T., Beshenko M.A., Ozerin A.N. // *Doklady Chemistry*. 2013. V. 449(1). P. 94.)

The Effect of Uniform Deformation on the Mechanical and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on Diethyltoluylenediamine

A. Yu. Alentiev^{1, *}, S. V. Chirkov¹, R. Yu. Nikiforov¹, N. A. Belov¹, A. M. Orlova²,
A. A. Kuznetsov², A. S. Kechekyan², and P. A. Kechekyan²

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Leninskiy prosp., 29, Moscow, 119991 Russia

²Enkolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, RAS, Profsouznaya ul., 70, Moscow, 117393 Russia

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

It was shown that uniform biaxial deformation leads to an increase in the elastic modulus and a simultaneous increase in gas permeability coefficients compared with undeformed samples for films of amorphous polyimides (PIs) based on a mixture of diethyltoluylenediamine isomers and 6FDA, BPDA and BPADA dianhydrides. At the same time, for PI based on BPDA dianhydride, the diffusion coefficients of gases do not change, and for PIs based on 6FDA and BPADA dianhydrides, a decrease in diffusion coefficients is observed. Thus, an increase in gas permeability with uniform biaxial deformation is explained by an increase in the gas solubility coefficients for all PIs. A decrease in the diffusion coefficients for PIs based on 6FDA and BPADA dianhydrides is accompanied by an increase in the selectivity of diffusion, which is interpreted as ordering of the chains packing in the polymer matrix. A joint analysis of mechanical and gas transport characteristics shows that the greatest ordering of chain packing is observed for PI based on BPADA dianhydride; this ordering is less obvious for PI based on fluorine-containing 6FDA dianhydride; and the ordering of chain packing is insignificant or absent at all for PI based on rigid BPDA dianhydride.

Keywords: polyimides, biaxial deformation, permeability, selectivity, diffusion, mechanical properties