

УДК 541.6:66.071.6

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO₂ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА

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

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

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

^сФедеральное государственное бюджетное учреждение Науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 28, проспект Москва, Москва, 119334 Россия

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

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Для пленок аморфных полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуиленадиамина и диангидридов 6FDA, BPDA и VPDA показано, что обработка сверхкритическим CO₂ (ск-CO₂) приводит к значительному росту свободного объема и газопроницаемости и некоторому снижению селективности. При этом рост коэффициентов проницаемости обеспечивается ростом как коэффициентов диффузии, так и растворимости. Для ПИ на основе диангидридов 6FDA и BPDA обработка ск-CO₂ приводит к некоторому увеличению селективности диффузии, что интерпретируется как упорядочение упаковки цепей в полимерной матрице, а для ПИ на основе диангидрида VPDA селективность диффузии снижается. Механические испытания пленок ПИ демонстрируют рост модуля упругости при обработке ск-CO₂, что указывает на упорядочение упаковки цепей. Однако для ПИ на основе диангидридов 6FDA и BPDA увеличение свободного объема при обработке ск-CO₂ приводит к увеличению хрупкости пленок. Для ПИ на основе диангидрида VPDA столь резких изменений механических характеристик не наблюдается. В целом, анализ механических характеристик позволяет дополнить анализ газоразделительных данных и подтвердить связь упорядочения упаковки цепей с газоразделительными характеристиками полимеров. Сравнение данных по обработке ск-CO₂ и однородного двухосного деформирования показывают, что набухание пленок полимеров в ск-CO₂ эквивалентно трехосному однородному растяжению.

Ключевые слова: полиимиды, сверхкритический CO₂, проницаемость, селективность, диффузия, механические свойства

DOI: 10.31857/S2218117222030026

ВВЕДЕНИЕ

Мембранное разделение смесей постоянных газов, таких как H₂, He, N₂, O₂, CO₂, CH₄, осуществляется, в основном, на непористых полимерных мембранах с тонким сплошным селективным слоем стеклообразных аморфных полимеров [1]. Такие мембраны, как правило, формируют из растворов полимеров, поэтому газоразделительные характеристики мембран или пленок чувствительны к наличию остаточного растворителя [2–7] и способу его удаления, например, термообработкой [7–11] или обработкой нерастворителями [4–7]. Обработка пленок нерастворителями (спиртами)

также приводит к резкому изменению свободного объема и газоразделительных параметров, особенно, для высокопроницаемых полимеров [7, 12–19]. В то же время, газоразделительные характеристики полимерных мембран или пленок из стеклообразных полимеров, как неравновесных объектов, в значительной степени зависят как от времени эксплуатации, так и от режима эксплуатации [20]. Деформации, возникающие как при формировании, так и при эксплуатации мембран также могут существенно менять из газоразделительные свойства. Так, например, при однородной двухосной деформации полиэфиримидов

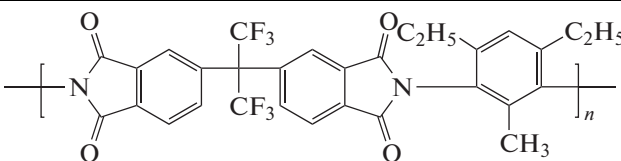
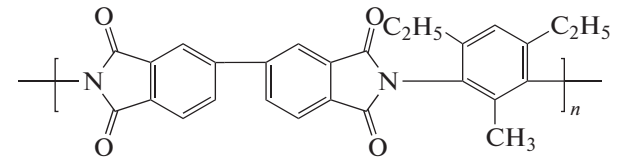
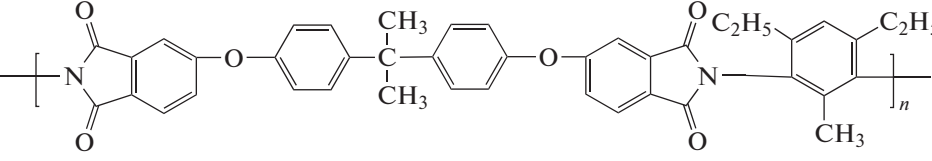
(ПЭИ) [7, 9, 10] наблюдается снижение коэффициентов проницаемости и диффузии, но рост коэффициентов растворимости и уменьшение плотности пленок с одновременным ростом селективности диффузии. В работе [7], базируясь на этой особенности ПЭИ, рассчитывали параметры упорядоченности упаковки цепей ПЭИ Ultem в однородно деформированных пленках. Наиболее упорядоченными, по данным работы [7], оказались пленки ПЭИ Ultem при малых степенях деформации 4–5%. Для полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуиленамина [21] показано, что упорядочение упаковки цепей при однородном двухосном деформировании зависит от структуры диангидридного фрагмента: для ПИ на основе диангидрида ВРАДА наблюдается наибольшее упорядочение упаковки цепей, для ПИ на основе фторсодержащего диангидрида бFDA это упорядочение менее явно, а для ПИ на основе жесткого диангидрида ВРДА упорядочение упаковки цепей несущественно, или вовсе отсутствует. В целом, различные методы изменения степени неравновесности, или упорядоченности упаковки цепей в полимерных пленках можно рассматривать и как способы регулирования их газоразделительных характеристик.

Одним из способов направленного изменения структуры полимерных пленок является набухание в сверхкритическом CO_2 (ск- CO_2) с последующей декомпрессией [7, 22]. При повышенных давлениях CO_2 для всех стеклообразных полимеров наблюдается CO_2 -индуцированная пластификация, увеличивающая подвижность цепей, и приводящая в большинстве случаев к расстекловыванию полимера [20, 22, 23]. При декомпрессии CO_2 полимер переходит в новое стационарное состояние с повышенным свободным объемом и газопроницаемостью, сохраняемое и после полной десорбции CO_2 [22, 23]. Рост проницаемости полимерных мембран при CO_2 -индуцированной пластификации приводит к снижению их селективности, поэтому для процессов разделения CO_2 -содержащих смесей при высоких давлениях в качестве мембранных материалов рекомендуют использовать сшитые термостойкие полимеры, такие как полиимиды [24, 25]. Тем не менее, и сшитые полиимиды в более жестких условиях при набухании в ск- CO_2 и последующей медленной декомпрессии претерпевают схожие изменения транспортных характеристик [26] – увеличение свободного объема и газопроницаемости и снижение селективности. Для линейных полиимидов [27] такая обработка ск- CO_2 может приводить к противоположному эффекту – снижению проницаемости. Авторы работы [27] связывают такой эффект со структурными перестройками матрицы и образованием более плотной и равновесной упаковки цепей. Это подтверждается и ро-

стом идеальной селективности разделения газов. Тем не менее, сорбционные исследования после полной декомпрессии, наоборот, парадоксально показывают увеличение свободного объема и растворимости CO_2 . Более подробные исследования плотности, свободного объема и газоразделительных свойств для стеклообразных полимеров, подвергнутых набуханию в ск- CO_2 и последующей декомпрессии, были проведены в последние годы [7, 22, 28, 31–37]. В зависимости от скорости декомпрессии для Матримида, ацетата целлюлозы и высокопроницаемого бFDA полиимида [28] может наблюдаться как увеличение свободного объема и газопроницаемости при снижении селективности, так и снижение газопроницаемости и рост селективности. Падение свободного объема и проницаемости и рост селективности отмечается в работе [29] для высокопроницаемого полибензодиоксана РИМ-1 как при быстрой, так и при средней скорости декомпрессии. Однако, в работе [19] для РИМ-1, напротив, отмечается рост проницаемости и селективности. В работах [30–32] для полигексафторпропилена (ПГФП) наблюдается рост свободного объема и проницаемости и падение селективности. При этом по данным низкотемпературной десорбции газов и аннигиляции позитронов рост среднего размера элементов свободного объема сопровождается изменением распределения элементов свободного объема [31]. При обработке ск- CO_2 различных ПЭИ наблюдается совершенно иная картина [7, 22, 32–34]. Для всех ПЭИ отмечается рост свободного объема и проницаемости, но увеличение селективности, для некоторых пар газов в несколько раз. При этом рост свободного объема сопровождается снижением коэффициентов диффузии и ростом селективности диффузии. По данным работ [7, 35] для ПЭИ Ultem это свидетельствует об увеличении упорядоченности упаковки цепей при обработке ск- CO_2 .

Учитывая, что при набухании в ск- CO_2 пленок стеклообразных полимеров возникают значительные механические напряжения, можно предположить, что закономерности увеличения селективности как при деформационном ориентировании, так и декомпрессии CO_2 из набухшей в сверхкритическом CO_2 пленки стеклообразного полимера, носят общий характер: релаксация механических напряжений приводит к ориентационному упорядочению упаковки цепей в пленке стеклообразного полимера, что, в свою очередь сказывается на увеличении селективности газоразделения. По методике, представленной в работе [7], количественные показатели упорядоченности упаковки ПЭИ Ultem при обработке ск- CO_2 близки к показателям упорядоченности при однородной двуслойной деформации при малых степенях деформации 4–5%. Исходя из этого

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

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

факта, в целом, можно предполагать, что обработка ск-CO₂ эквивалентна однородной трехосной деформации.

В работе [21] были исследованы газоразделительные и механические свойства недавно исследованных новых полиимидов (ПИ) на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамин. Целью настоящей работы было исследование влияния обработки ск-CO₂ на газоразделительные характеристики и упорядоченность упаковки цепей тех же ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимиды (ПИ) на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамин (табл. 1) были синтезированы в расплаве бензойной кислоты по методике [36] и предоставлены ИСПМ РАН. По данным РСА все образцы исследованных ПИ были аморфны. 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”). Пленки ПИ as cast подвергались обработке ск-CO₂ – набуханию в течение 4 ч при 130°C и 450 бар и последующей декомпрессии двумя способами: быстрая декомпрессия 450 бар/мин (fast)

и медленная декомпрессия ~1 бар/мин (slow). Аналогичные режимы декомпрессии использовались в предыдущих работах для ПЭИ Ultem [7, 22, 32, 34, 35].

Плотность полимерных пленок (ρ) определялась при комнатной температуре $24 \pm 2^\circ\text{C}$ методом гидростатического взвешивания в изопропанол. Ошибка определения плотности составляла $0.001\text{--}0.002\text{ г/см}^3$. 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 $0.1\text{--}0.2\%$.

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

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов H₂, He, N₂, O₂, CO₂, CH₄ для полученных свободных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной установке MKS Varotron с воздушным термостатом при 35°C. Эксперименты проводили при комнатной температуре, или температуре 35°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

Таблица 2. Плотность и свободный объем пленок ПИ, исходных (“as cast” [21]) и обработанных ск-СО₂ в различных режимах “fast” и “slow”

Полимер	Режим обработки	ρ , г/см ³	FFV, %
ПИ-1	As cast	1.303	18.9
	Fast	1.287	19.9
	Slow	1.231	23.4
ПИ-2	As cast	1.221	15.6
	Fast	1.186	18.0
	Slow	1.176	18.7
ПИ-3	As cast	1.224	12.7
	Fast	1.177	16.1
	Slow	1.160	17.3

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 Н₂ и Не 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 различных режимах обработки ск-СО₂

Плотность и свободный объем пленок ПИ при различных режимах обработки ск-СО₂ в табл. 2.

При обработке ск-СО₂ плотность пленок резко снижается, и, соответственно, растет свободный объем, как и для большинства исследованных стеклообразных полимеров – различных ПЭИ [22, 32–34], ПГФП [22, 30–32]. При этом быстрая декомпрессия приводит к меньшему увеличению свободного объема, чем медленная. Для ПИ-1 относительное увеличение свободного объема при обработке ск-СО₂ происходит до 24%, для ПИ-2 – до 20%, и для ПИ-3 – до 36%.

Газотранспортные свойства ПИ при обработке ск-СО₂

В табл. 3 приведены коэффициенты проницаемости и селективности пленок ПИ, исходных (“as cast” [21]) и обработанных ск-СО₂ в различных режимах “fast” и “slow”.

Обработка ск-СО₂ для всех ПИ значительно увеличивает проницаемость газов, причем, для всех ПИ медленная декомпрессия приводит к большему увеличению P , чем быстрая. Так, например, для ПИ-1 P при быстрой декомпрессии увеличивается от гелия к метану от 130 до 240%, при медленной декомпрессии – от 200 до 550% соответственно.

Для ПИ-2 P при быстрой декомпрессии увеличивается в ряду гелий–метан несколько меньше от 80 до 140%, при медленной декомпрессии – от 100 до 250% соответственно. И, наконец, для ПИ-3 P при быстрой декомпрессии увеличивается в то же ряду от 120 до 270%, при медленной декомпрессии – от 130 до 320% соответственно. Относительное увеличение P при этом зависит от диаметра газа: чем больше диаметр газа, тем больше увеличение проницаемости, что приводит к снижению селективности. Это сказывается на диаграмме Робсона (рис. 1) движением точек, соответствующих обработанным ск-СО₂ пленкам ПИ, в направлении практически параллельно верхней границе.

Снижение селективности с ростом проницаемости и свободного объема соответствует компенсационному характеру изменений проницаемости и селективности, и при обработке ск-СО₂ ранее наблюдалось для ПГФП [22, 30–32] и Матрида [28]. Тем не менее, такое поведение изученных в настоящей работе ПИ существенно отличается от исследованных ранее ПЭИ [22, 32–34] и РИМ-1 [19], для которых при обработке ск-СО₂ наблюдался рост проницаемости и селективности, и для которых предполагалось упорядочение упаковки цепей в результате обработки ск-СО₂ [7, 19, 22].

Согласно работам [7, 22] более полную информацию об изменении упорядоченности упаковки цепей в пленках ПИ, обработанных ск-СО₂, можно извлечь из анализа коэффициентов диффузии, растворимости и селективности диффузии. Эти данные для изученных образцов пленок ПИ представлены в табл. 4.

Увеличение проницаемости всех ПИ при обработке ск-СО₂ (табл. 3) происходит как за счет увеличения коэффициентов диффузии, так и за счет увеличения коэффициентов растворимости (табл. 4). Однако для разных ПИ относительные увеличения D и S при разных скоростях декомпрессии значительно отличаются. Так для ПИ-1 при быстрой декомпрессии чем больше диаметр газа, тем меньше относительное увеличение ко-

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости и селективности пленок ПИ, исходных (“as cast”) и обработанных ск-CO₂ в различных режимах “fast” и “slow”

Полимер	ПИ-1			ПИ-2			ПИ-3		
	режим обработки пленок								
образец	as cast	fast	slow	as cast	fast	slow	as cast	fast	slow
Газ	<i>P</i> , Баррер								
He	182	411	546	69	124	141	21.6	48	50.7
H ₂	252	658	951	111	222	260	27.1	71.6	76.1
O ₂	66	190	322	22	49	63	3.84	12.1	13.3
N ₂	20	66	117	5.7	14	18.6	0.782	2.84	3.15
CO ₂	404	1070	1850	150	322	413	21.2	70	76.7
CH ₄	22	74.4	144	8.3	20	29	1.06	3.96	4.43
Пары газов	Селективность: $\alpha = P_i/P_j$								
O ₂ /N ₂	3.3	2.9	2.8	3.9	3.5	3.4	4.9	4.3	4.2
CO ₂ /CH ₄	18	14	13	18	16	14	20	18	17
CO ₂ /N ₂	20	16	16	26	23	22	27	25	24
H ₂ /N ₂	13	10	8.1	19	16	14	35	25	24
H ₂ /CH ₄	11	8.8	6.6	13	11	9.0	26	18	17
He/N ₂	9.1	6.3	4.7	12	8.9	7.6	28	17	16
He/CH ₄	8.3	5.5	3.8	8.3	6.2	4.9	20	12	11

эффициента диффузии: в ряду кислород – метан от 90 до 32%. Это приводит и к некоторому росту селективности диффузии (табл. 4), что косвенно свидетельствует о росте упорядоченности упаковки цепей [7, 22], как и в случае однородного деформирования пленок ПИ-1 [21]. Однако при медленной декомпрессии такой зависимости не наблюдается – увеличение *D* происходит от 200 до 220%, соответственно, и селективность диффузии не меняется. Увеличение *S* в ряду кислород – CO₂ также весьма значительно: при обеих скоростях декомпрессии от 50 до 80%, что косвенно свидетельствует о росте размера элементов свободного объема при обработке ск-CO₂, аналогичном ранее показанному для ПГФП [31] методом аннигиляции позитронов. Однако для метана увеличение *S* существенно более резко: 160% при быстрой декомпрессии и 120% при медленной. Это указывает на изменение распределения элементов свободного объема по размерам. Для ПИ-2 рост *D* мало связан с размером диффузанта: при быстрой декомпрессии на 60–70%, а при медленной – на 110–160%. Соответственно, и селективность диффузии снижается (табл. 5). Рост *S* для ПИ-2 не связан ни с размером газа, ни со скоростью декомпрессии – на 30–45%. Это также свидетельствует о росте размера элементов свобод-

ного объема, хотя и несколько меньшем, чем для ПИ-1. Для ПИ-3 рост *D* минимален в ряду исследованных ПИ: от 12 до 30% практически незави-

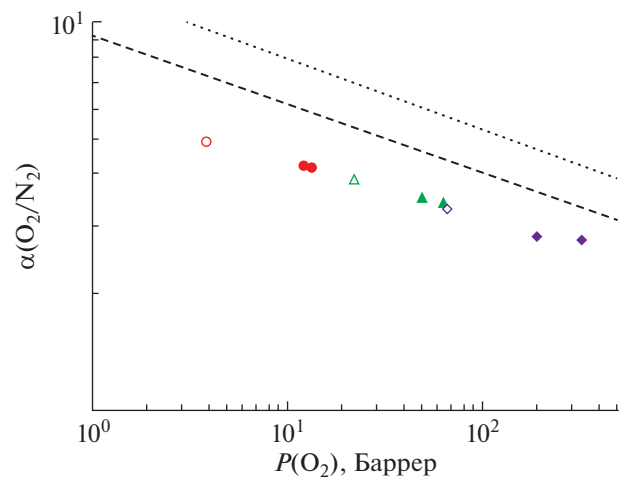


Рис. 1. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов кислород–азот. Пунктирными линиями показаны верхние границы 1991 г. [36] и 2008 г. [37]. Ромбы – пленки ПИ-1, треугольники – пленки ПИ-2, круги – пленки ПИ-3. Незакрашенные – исходные пленки “as cast” [21], окрашенные – обработанные ск-CO₂.

Таблица 4. Коэффициенты диффузии, растворимости и селективности диффузии пленок ПИ, исходных (“as cast” [21]) и обработанных ск-СО₂ в различных режимах “fast” и “slow”

Полимер	ПИ-1			ПИ-2			ПИ-3		
Образец	режим обработки пленок								
	as cast	fast	slow	as cast	fast	slow	as cast	fast	slow
Газ	$D \times 10^8, \text{cm}^2/\text{c}$								
O ₂	46	87	140	14	23	30	8.5	9.9	9.5
N ₂	18	34	58	4.6	7.4	10	2.6	3.0	2.9
CO ₂	16	28	50	4.7	7.9	11	2.3	3.0	3.0
CH ₄	5.6	7.4	17	1.5	2.6	3.9	0.80	0.97	0.95
Газ	$S \times 10^3, \text{cm}^3(\text{н.у.})/(\text{cm}^3 \text{ см рт. ст.})$								
O ₂	14	22	23	16	21	21	4.5	12	14
N ₂	11	19	20	13	19	18	3.0	9.6	11
CO ₂	250	380	370	320	410	390	92	230	260
CH ₄	39	100	87	55	77	74	13	41	47
Пары газов	Селективность диффузии: $\alpha^D = D_i/D_j$								
O ₂ /N ₂	2.6	2.5	2.4	3.0	3.1	2.9	3.2	3.3	3.3
CO ₂ /CH ₄	2.9	3.8	3.0	3.1	3.0	2.7	2.9	3.1	3.1
CO ₂ /N ₂	0.89	0.82	0.87	1.0	1.1	1.0	0.88	1.0	1.0

симо от размера диффузанта и скорости декомпрессии. Тем не менее, селективность диффузии хоть и незначительно, но растет (табл. 4), что также косвенно свидетельствует о росте упорядоченности упаковок цепей [7, 22]. Тем не менее, малые изменения селективности диффузии не позволяют сделать однозначного вывода о росте упорядоченности упаковки цепей для ПИ-3 при обработке ск-СО₂, в отличие от однородного деформирования пленок ПИ-3 [21]. Увеличение S для ПИ-3 максимально в ряду исследованных ПИ: при быстрой декомпрессии от 150 до 220%, а при медленной декомпрессии еще больше от 180 до 270%. Соответственно, относительные увеличения размера элементов свободного объема для ПИ-3 должны быть максимальны в ряду исследованных ПИ.

Физико-механические свойства ПИ при обработке ск-СО₂

Типичные кривые механических испытаний исходных и обработанных ск-СО₂ в различных режимах пленок ПИ представлены на рис. 2. Усредненные данные механических испытаний – в табл. 5.

Результаты испытаний механических свойств исходных образцов пленок ПИ-1 демонстрируют пластическую деформацию с незначительным 19% удлинением без пределов текучести (рис. 2а). Однако при обработке ск-СО₂ полимерные пленки не достигают пластической деформации и рвутся практически хрупко (рис. 2а). Удлинение на разрыв при быстрой и медленной декомпрессии уменьшается на 50% относительно исходных образцов (табл. 5), однако напряжение при разрыве практически не меняется. Модуль упругости по отношению к исходному образцу растет на 70% при быстрой декомпрессии, а при медленной декомпрессии на 50%. В целом, это свидетельствует об упорядочении упаковки цепей в обработанных ск-СО₂ пленках, как и в случае однородного деформирования [21]. Однако резкое увеличение свободного объема (табл. 2) приводит к увеличению хрупкости пленок, возможно, за счет накопления микродефектов, не сказывающихся на целостности пленок по газоразделительным данным (табл. 3, 4).

Результаты испытаний механических свойств исходных образцов пленок ПИ-2 as cast демонстрируют пластическую деформацию с существенно большим, чем у ПИ-1, 130% удлинением (рис. 2б, табл. 5), без верхнего и нижнего предела те-

кучести. Обработка пленок ПИ-2 ск-CO₂ не приводит к изменению характера разрыва (рис. 2б), однако разрывное удлинение падает на 35–36% (табл. 5). Разрывное напряжение тоже незначительно падает на 11%. Однако наблюдается и рост модуля упругости по отношению к исходному образцу: на 36% при быстрой декомпрессии, а при медленной декомпрессии на 24% (табл. 5), что, в целом, также может свидетельствовать о некотором упорядочении упаковки цепей. Однако уменьшение селективности диффузии (табл. 4) противоречит этому предположению. Интересно, что изменения механических характеристик пленок ПИ-2 при обработке ск-CO₂ практически аналогичны изменениям при однородном деформировании [21], несмотря на значительное увеличение свободного объема (табл. 2).

Для ПИ-3, в целом, также не наблюдается изменения характера разрыва пленок: при быстрой декомпрессии также наблюдается верхний и нижний пределы текучести (рис. 2в), однако при медленной декомпрессии после верхнего предела текучести не наблюдается плато пластической деформации (рис. 2в). Тем не менее, при быстрой декомпрессии наблюдается резкий рост удлинения при разрыве (на 270%, табл. 5), как и в случае однородного деформирования [21]. При медленной декомпрессии разрывное удлинение снижается на 60% (табл. 5). Возможно, резкое увеличение свободного объема (табл. 2), как и для ПИ-1, приводит к увеличению хрупкости пленок ПИ-3 при медленной декомпрессии за счет накопления микродефектов, также не сказывающихся на целостности пленок по газоразделительным данным (табл. 3, 4). С другой стороны, как и в случае однородного деформирования [21], наблюдается рост разрывного напряжения (табл. 5) и модуля упругости (при медленной декомпрессии на 30%, табл. 5). В целом, механические испытания пленок ПИ-3 указывают на явное увеличение упорядоченности упаковки цепей в пленках при быстрой декомпрессии и возможное увеличение упорядоченности упаковки цепей в пленках при медленной декомпрессии. Учитывая, что в пленках ПИ-3 при обработке ск-CO₂ наблюдается и наибольший относительный рост коэффициентов растворимости газов, а, следовательно, и размеров элементов свободного объема, можно предполагать, что упорядочение упаковки цепей конкурирует с увеличением хрупкости пленок в результате накопления микродефектов.

В целом, предположение о том, что набухание пленок полимеров в ск-CO₂ эквивалентно трехосному однородному растяжению соответствует полученным результатам. Данные, полученные для пленок тех же ПИ для двухосного однородного растяжения [21], показали, что для ПИ на основе гибкого диангидрида ВРАДА (ПИ-3) наблю-

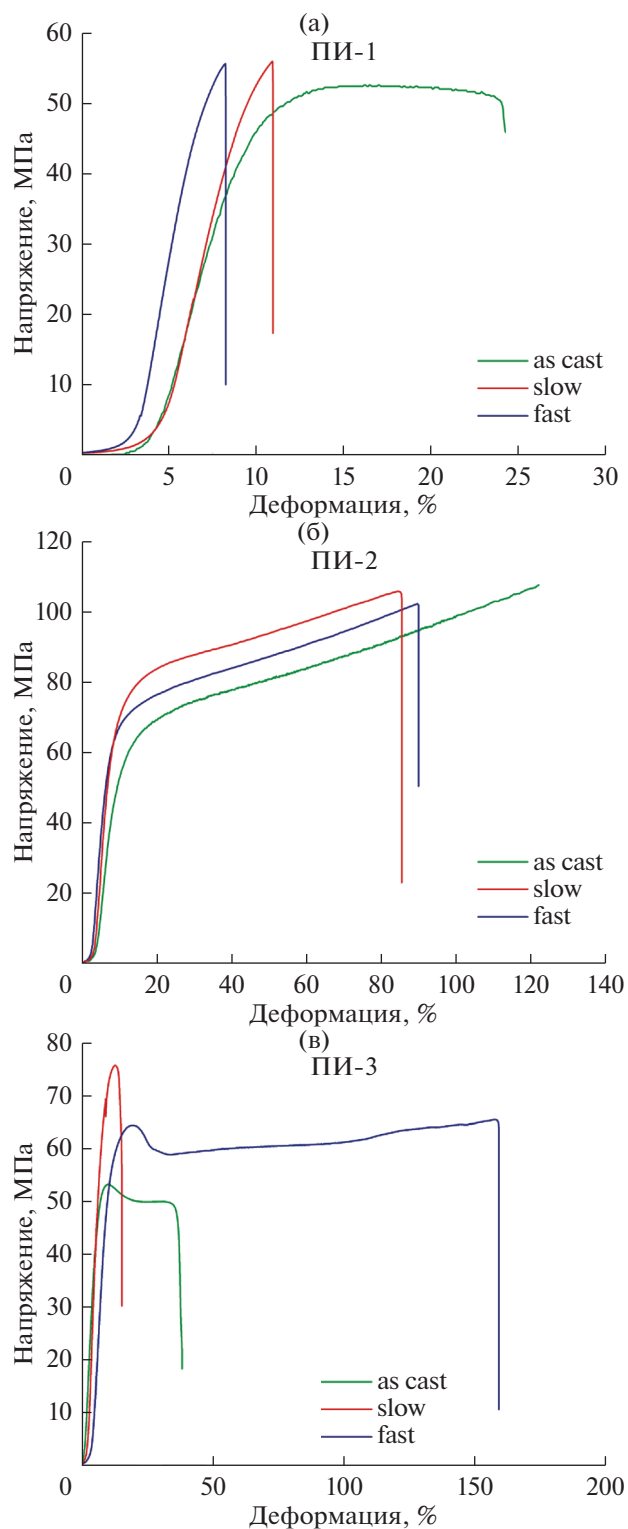


Рис. 2. Типичные кривые механических испытаний исходных ("as cast" [21]) и обработанных ск-CO₂ в различных режимах "fast" и "slow" пленок ПИ-1 (а), ПИ-2 (б) и ПИ-3 (в).

Таблица 5. Усредненные механические характеристики пленок ПИ, исходных (“as cast” [21]) и обработанных ск-СО₂ в различных режимах “fast” и “slow”

Полимер	Деформация	Разр. удл., %	Разр. напр. МПа	Е, ГПа
ПИ-1	As cast	18.6 ± 2.73	52.2 ± 2.44	0.780 ± 0.076
	Fast	8.86 ± 1.77	56.8 ± 7.91	1.356 ± 0.076
	Slow	8.53 ± 1.96	51.1 ± 8.17	1.201 ± 0.092
ПИ-2	As cast	134 ± 8.57	114 ± 4.22	1.101 ± 0.036
	Fast	86.6 ± 14.7	101.4 ± 5.2	1.497 ± 0.359
	Slow	86.3 ± 13.2	101 ± 4.2	1.354 ± 0.063
ПИ-3	As cast	37.9 ± 8.60	49.5 ± 0.69	1.03 ± 0.11
	Fast	139.5 ± 82.8	67.6 ± 1.97	0.957 ± 0.069
	Slow	15.4 ± 1.7	74.2 ± 2.3	1.350 ± 0.035

дается наибольшее упорядочение упаковки цепей, для ПИ-1 на основе фторсодержащего диангидрида бFDA это упорядочение менее явно, а для ПИ-2 на основе жесткого диангидрида ВРДА упорядочение упаковки цепей несущественно, или вовсе отсутствует. Схожие данные получены и для обработки тех же ПИ в ск-СО₂: для ПИ-1 и ПИ-3 наблюдаются признаки упорядочения упаковки, а для ПИ-2 такие признаки отсутствуют. Таким образом, совместный анализ газотранспортных и механических характеристик позволяет выявить связь упорядочения упаковки цепей с газоразделительными характеристиками полимеров и оценить возможности влияния на них двухосного или трехосного растяжения с целью регулирования их мембранных характеристик.

Работа поддержана РНФ, 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.
- 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)
- Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 427–438.
- Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А., 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. // ISRN Mater. Sci. 2012. P. 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>
- 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.
- Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никуфоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 2–14.
- 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., РONOVA И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Тurova O.B., 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., Kononovich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov 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:RUS-SIAN>
23. Xiao Y., Low B.T., Hosseini S.S., Chung T.S., Paul D.R. // *Progr. Poly. Sci.* 2009. V. 34. P. 561.
24. Kim J.H., Koros W.J., Paul D.R. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 282. P. 32.
25. Koros W.J., Kratochvil A., Shu S., Hussein S. In *Membrane Industry in Membrane Operations. Innovative Separations Transformations.* (Eds. E. Drioli, L. Giorno). Wiley. 2009. P. 139.
26. Kratochvil A.M., Koros W.J. // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 4679–4687.
27. Kratochvil A.M., Damle-Mogri S., Koros W.J. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. P. 5670–5675.
28. Scholes C.A., Kanehashi S. // *J. Membrane Science.* 2018. V. 566. P. 239–248.
29. Scholes C.A., Kanehashi S. // *Membranes.* 2019. V. 9. P. 41.
30. Belov N.A., Alentiev A.Yu., Ronova I.A., Sinityna O.V., Nikolaev A.Yu., Zharov A.A. // *J. Appl. Pol. Sci.* 2016. V. 133. № 14. P. 43105. <https://doi.org/10.1002/app.4310>
31. Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Belov N.A., Ronova I.A., Nikolaev A.Yu., Gustov V.W., Kevdina I.B., Filimonov M.K. // *High Energy Chemistry.* 2016. V. 50. P. 287–291.
32. Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Yu., Nikolaev A.Yu., Chirkov S.V. // *Structural Chemistry.* 2018. V. 29. Issue 2. P. 457–466.
33. Ronova I.A., Alentiev A., Bruma M. // *J. Characterization and Development of Novel Materials.* 2015. V. 7. № 3. P. 497–552.
34. Ronova I.A., Alentiev A.Yu., Chisca S., Sava I., Bruma M., Nikolaev A.Yu., Belov N.A., Buzin M.I. // *Structural Chemistry.* 2014. V. 25. № 1. P. 301–310.
35. 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.
36. Robeson L.M. // *J. Membrane Science.* 1991. V. 62. P. 165.
37. Robeson L.M. // *J. Membrane Science.* 2008. V. 320. P. 390–400.

The Effect of Supercritical CO₂ Treatment on the Mechanical and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on Diethyl Toluene Diamine Isomers

A. Yu. Alentiev^{1, *}, S. V. Chirkov², R. Yu. Nikiforov¹, N. A. Belov¹, A. M. Orlova², A. A. Kuznetsov², A. S. Kechekyan², P. A. Kechekyan², and A. Yu. Nikolaev³

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

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

³Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Vavilova st., 28, Moscow, 119334 Russia

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

It was shown that supercritical CO₂ (sc-CO₂) treatment leads to a significant increase in free volume and gas permeability and a certain decrease in selectivity for films of amorphous polyimides based on a mixture of diethyl toluene diamine isomers and 6FDA, BPDA and BPADA dianhydrides. At the same time, higher permeability coefficients are attributed to the growth of both diffusion coefficients and solubility. The sc-CO₂ treatment leads to a certain increase in the selectivity of diffusion for PIs based on 6FDA and BPADA dianhydrides, which is interpreted as ordering of the chains packing in the polymer matrix, and the selectivity of diffusion decreases for PI based on BPDA dianhydride. Mechanical tests of PI films demonstrate an increase in the modulus of elasticity after the sc-CO₂ treatment, which indicates the ordering of the chains packing. However, an increase in the free volume due to the sc-CO₂ treatment leads to an increase in the brittleness of the films for PIs based on 6FDA and BPADA dianhydrides. Such drastic changes in mechanical characteristics are not observed for PI based on BPDA dianhydride. In general, the analysis of mechanical characteristics allows to supplement the analysis of gas separation data and confirm the connection between ordering of the chains packing and the gas separation characteristics of polymers. Comparison of data on the treatment of sc-CO₂ and uniform biaxial deformation shows that the swelling of polymer films in sc-CO₂ is equivalent to three-axial uniform stretching complicated by significant defect formation.

Keywords: polyimides, supercritical CO₂, permeability, selectivity, diffusion, mechanical properties