

## ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНА ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ И ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕРЕНИИ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

© Д. С. Бахтин<sup>1</sup>, А. О. Малахов<sup>1</sup>, В. Г. Полевая<sup>1</sup>, Л. А. Куликов<sup>1,2</sup>,  
А. М. Грехов<sup>1,3</sup>, С. Д. Баженов<sup>1</sup>, А. В. Волков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В.Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>3</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31  
E-mail: db2@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 14 декабря 2020 г.

После доработки 20 февраля 2021 г.

Принята к публикации 5 марта 2021 г.

*Представлено сравнение двух способов исследования физического старения полимерных мембран методом газопроницаемости. Традиционный способ с периодическим контролем проницаемости сопоставлен с непрерывным контролем проницаемости, когда мембрана находится под избыточным давлением проникающего газа в течение всего эксперимента. Результаты продемонстрированы на примере композиционной мембраны с тонким (1 мкм) селективным слоем из политриметилсилилпропина, содержащего 10 мас% органических наночастиц (пористых ароматических каркасов). Обнаружено, что непрерывный способ контроля проницаемости позволяет ускорить физическое старение мембраны и существенно сократить время эксперимента (на два порядка). Быстрое физическое старение в потоке углекислого газа может быть эффективным способом достижения равновесных значений газопроницаемости мембран на основе стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом.*

Ключевые слова: газопроницаемость; композиционные мембраны; политриметилсилилпропин; физическое старение

DOI: 10.31857/S0044461821050091

Стеклообразные полимеры неравновесны, подвержены физическому старению, в ходе которого их свойства (удельный объем, энтальпия, газопроницаемость) релаксируют к равновесному состоянию [1, 2]. Наиболее выраженный эффект «физического старения» наблюдается для высокопроницаемых полимерных стекол, обладающих большим избыточным

свободным объемом. К ним относятся полимеры с внутренней микропористостью, в частности РИМ-1 [3, 4], а также дизамещенные полиацетилены, например политриметилсилилпропин [5–7].

Модификации высокопроницаемых полимерных стекол с целью торможения физического старения посвящено заметное число работ [8–15]. В процессе

модификации в матрицу полимера вводятся неорганические или органические наночастицы (нанонаполнители). Среди органических наночастиц можно отметить так называемые пористые ароматические каркасы (ПАК). Показано, что добавление ПАК в политриметилсилилпропин или РІМ-1 не только замедляет физическое старение высокопроницаемых полимерных стекол, но и позволяет увеличить газопроницаемость по сравнению с немодифицированными полимерами [16–20]. Дополнительный метод модификации связан с введением в полимерную матрицу добавки другого полимера с последующим его химическим сшиванием. При этом формируется структура типа полувзаимопроникающей полимерной сетки, которая повышает устойчивость мембраны по отношению к органическим растворителям. Так, в работе [21] в матрицу РІМ-1 добавлялся полиэтиленмин с последующим его сшиванием, а в работе [22] аналогичная процедура была выполнена для политриметилсилилпропина. В работе [23] было отмечено, что введение полиэтиленмина наряду с частицами ПАК в селективный слой политриметилсилилпропина способствует торможению физического старения тонкослойной композиционной мембраны.

Доступный способ контроля физического старения полимерных мембран состоит в измерении их газопроницаемости [24, 25]. Стандартная процедура заключается в регистрации газопроницаемости в отдельные моменты времени с помощью соответствующей измерительной ячейки; между измерениями полимерная пленка или мембрана содержится в закрытом пакете, как правило, при атмосферном давлении. Физическое старение стеклообразного полимера зависит от его химической структуры, условий его приготовления (предыстории), термической обработки и т. д. и может протекать в течение длительного времени (месяцы или годы) до достижения равновесных значений газопроницаемости. Один из известных способов ускорения физического старения мембран — предварительный термический отжиг [18, 26] до температур, превышающих температуру стеклования полимера. Помимо того что термический отжиг энергозатратен, он имеет ограничения, связанные с термостойкостью селективного полимерного слоя или материала пористой подложки.

Возможная альтернатива термическому отжигу — кондиционирование мембраны в условиях непрерывного воздействия на мембрану газа под некоторым избыточным давлением. Выбор газа и величины избыточного давления, несомненно, важен ввиду различной сорбционной и диффузионной способности

газов по отношению к данному полимеру. Отметим, что сорбция газов может приводить к набуханию и при повышенных давлениях — к пластификации полимера и, следовательно, к увеличению газопроницаемости. В то же время физическое старение стеклообразных полимеров, как правило, сопровождается их уплотнением или усадкой и, как следствие, падением проницаемости. Таким образом, в процессе взаимодействия газ–полимер проявляются две отмеченные тенденции (набухание и усадка), баланс между которыми зависит помимо прочего от толщины мембраны [27, 28].

Цель работы — изучение физического старения композиционных мембран на основе стеклообразного высокопроницаемого полимера — политриметилсилилпропина — путем наблюдения газопроницаемости мембран во времени. Она включает в себя: измерение газопроницаемости при непрерывном воздействии углекислого газа на мембраны в условиях стационарного массопереноса; сравнение полученных данных с результатами стандартного способа измерения газопроницаемости с периодическим контактом проникающего газа с мембраной; описание результатов экспериментов по физическому старению мембран с помощью модифицированной релаксационной функции.

### Экспериментальная часть

*Материалы и приготовление мембран.* В качестве пористых подложек для селективного слоя композиционных мембран были использованы микрофильтрационные промышленные мембраны (ЗАО НТЦ «Владипор») МФФК-1 (средний размер пор ~100 нм, поверхностная пористость 28%). Материал селективного слоя состоял из политриметилсилилпропина, синтез которого был описан ранее [29], содержащего пористые органические наночастицы ПАК-11 (размер частиц 30–60 нм, удельная площадь поверхности  $S_{\text{ВЕТ}} = 514 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), полученные по методике [18].

Формовочные растворы, содержащие 4 мас% полиэтиленмина (в расчете на массу политриметилсилилпропина), получали путем смешения необходимых количеств 0.5 мас%-ных растворов политриметилсилилпропина и полиэтиленмина ( $M_w = 25\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $M_n = 10\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , Sigma-Aldrich, № 25987-06-8) в хлороформе (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»). Пористые наночастицы ПАК-11 были добавлены в формовочный раствор в количестве 10 мас% (в расчете на массу политриметилсилилпропина). Перед нанесением селективного слоя на подложку формовочный раствор выдерживался

в ультразвуковой ванне не менее 30 мин для снижения возможной агрегации частиц ПАК-11 в матрице политриметилсилилпропина. После получения мембраны проводилась ее пост-модификация: макромолекулы полиэтиленimina подвергались химическому сшиванию с помощью диглицидилового эфира полиэтиленгликоля ( $M_n \sim 500$  г·моль<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich, № 26403-72-5) в растворе метанола (1.5 мас%) в течение 72 ч при комнатной температуре. Затем мембрану выдерживали в *n*-бутаноле в течение 24 ч и далее в водном растворе этанола (25 мас%) в течение 24 ч для удаления остаточных количеств растворителя и сшивающего агента. Перед измерениями образцы извлекали из спиртового раствора и высушивали до постоянной массы при комнатных условиях.

Для дальнейшего тестирования были изготовлены образцы тонкослойных композиционных мембран размерами 10 × 30 см: М-1, М-2 и М-1А. Образец М-1 хранился в пакете типа zip-lock без доступа воздуха и извлекался только для периодического измерения газопроницаемости. Образец М-2 представлял собой ту же мембрану, что и М-1, но с небольшим отличием: после приготовления он в течение трех недель содержался в растворе EtOH (25 мас%). Образец М-1А — это предварительно «состаренный» образец М-1, который перед измерениями хранился в закрытом пакете в течение 15 мес.

*Характеризация мембран.* Проницаемость CO<sub>2</sub> через композиционные мембраны была измерена объемным методом [30] при комнатной температуре. Давление над мембраной составляло 3 бар, а под мембраной — со стороны пермеата — поддерживалось атмосферное давление. Предварительное вакуумирование образцов перед измерением не проводили. Проницаемость мембраны  $Q$  (м<sup>3</sup>·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>·бар<sup>-1</sup>) определяли как

$$Q = J/\Delta p = V/(St\Delta p), \quad (1)$$

где  $J$  — стационарный поток газа;  $\Delta p$  — трансмембранное давление (бар);  $V$  — объем газа, прошедшего через мембрану (м<sup>3</sup>);  $S$  — площадь рабочей поверхности мембраны (м<sup>2</sup>);  $t$  — время.

Объем газа приводился к стандартной температуре и давлению. Площадь мембраны  $S$  составляла  $12.6 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Время достижения стационарного состояния не превышало 20 мин. Использовались две методики измерения газопроницаемости — периодическая и непрерывная. Газопроницаемость образца М-1 измеряли периодически — через определенные промежутки времени — в течение 15 мес. После каждого измерения образец извлекали из измери-

тельной ячейки и хранили в закрытом полиэтиленовом пакете без доступа воздуха. Газопроницаемость образцов М-2 и М-1А в отличие от М-1 измеряли непрерывно в потоке CO<sub>2</sub> в течение 2–3 дней (без извлечения образцов из измерительной ячейки). Таким образом, непрерывное измерение газопроницаемости представляет собой кратковременное тестирование в отличие от длительного тестирования в случае стандартного периодического контроля газопроницаемости.

Для характеристики композиционных мембран был также привлечен метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке Hitachi Tabletop Microscope TM3030Plus. Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропанол и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного напылителя DSR-1 (Nanostructured Coatings Co.) на подготовленные образцы в вакуумной камере наносили тонкий слой золота толщиной 5 нм, ускоряющее напряжение составляло 15 кэВ. Определение средней толщины селективного слоя по полученным микрофотографиям проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.53).

### Обсуждение результатов

*Характеризация мембран с помощью СЭМ.* Для каждого образца композиционной мембраны было сделано пять микрофотографий, толщина селективного слоя была определена с помощью программного обеспечения Gwyddion в пяти различных точках каждой микрофотографии. Толщина селективного слоя находилась в диапазоне 0.9–1.1, 0.9–1.2 и 0.8–1.0 мкм для исходных образцов М-1, М-2 и М-1А соответственно. Можно констатировать, что образец М-2, который перед измерениями хранился в растворе этанола, имеет наибольшую среднюю толщину. Это вероятное последствие набухания мембраны в спиртовом растворе. В то же время предварительно «состаренный» образец М-1А обладает наименьшей толщиной селективного слоя (рис. 1). Отметим, что на микрофотографиях поперечных сколов образцов отсутствует видимое проникновение материала селективного слоя в пористую подложку.

*Газопроницаемость мембран.* Физическое старение мембран контролировали путем измерения проницаемости углекислого газа при комнатной температуре и трансмембранном давлении 2 бар. Использовали два метода контроля — периодическое измерение газопроницаемости в течение длительного времени (15 мес) и непрерывное измерение в течение

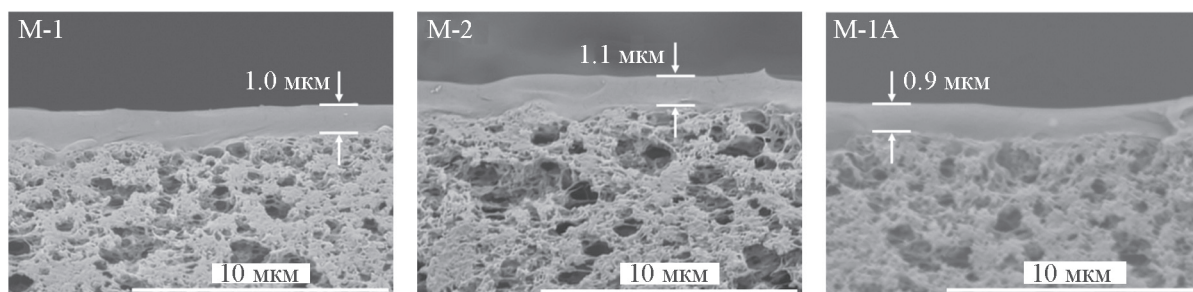


Рис. 1. Микрофотографии поперечного скола образцов композиционных мембран на основе политриметилсилилпропина, содержащего шитый полиэтиленимин (4 мас%) и наночастицы ПАК-11 (10 мас%).

относительно короткого времени (не более 3 дней). Различие между методами состоит в том, что в первом случае образец находится под напором газа лишь во время отдельных измерений, тогда как во втором случае образец находится под действием потока  $\text{CO}_2$  в течение всего времени эксперимента (табл. 1).

Сначала были выполнены долговременные измерения газопроницаемости для образца М-1, за 15 мес тестирования его газопроницаемость снизилась почти на 82%. Далее была измерена газопроницаемость образца М-1А. Обнаружено, что его проницаемость за 15 мес, в течение которых он хранился в закрытом пакете без доступа воздуха, упала на 30% и составила  $56.2 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}$ . Очевидно, разность в убыли газопроницаемостей мембран М-1 и М-1А за 15 мес, составившая 52%, обусловлена контактом мембраны М-1 с углекислым газом в процессе периодического измерения проницаемости. Можно предположить, что воздействие  $\text{CO}_2$  на мембрану при многократных периодических измерениях ускоряет падение ее проницаемости, иными словами, поток  $\text{CO}_2$  через мембрану во время эксперимента активизирует ее физическое старение.

Для проверки этого предположения были выполнены эксперименты по измерению газопроницаемости образцов М-2 и М-1А в непрерывном потоке  $\text{CO}_2$ . Показано, что газопроницаемость монотонно уменьшается со временем при обоих способах ее измере-

ния, но скорость физического старения намного выше при непрерывном контроле проницаемости (рис. 2). В частности, конечная проницаемость образца М-2, достигнутая за два дня непрерывного тестирования, сопоставима с проницаемостью образца М-1, зафиксированной за 15 мес стандартных периодических измерений (табл. 1). Падение проницаемости образца М-2 за столь короткое время (80%) практически совпадает с относительной убылью проницаемости образца М-1 в долговременном тестировании. Образец М-1А показал даже еще более заметное падение проницаемости (86%) при непрерывном способе измерения (табл. 1).

Несмотря на существенное падение газопроницаемости мембран на основе политриметилсилилпропина со временем, конечные значения газопроницаемости остаются высокими — не менее  $7.8 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ , что превышает нижнюю границу для проницаемости в  $2.7 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ , которой должны удовлетворять промышленные газоразделительные мембраны для задач выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов [31].

В результате физического старения мембрана на основе полимерного стекла стремится достигнуть равновесного состояния. Экспериментальное определение времени релаксации и финального значения проницаемости практически вряд ли возможно как из-за медленной релаксации полимерных стекол, так

Таблица 1

Условия эксперимента для исследованных образцов композиционной мембраны, а также значения начальной ( $Q_{\text{init}}$ ) и конечной ( $Q_{\text{fin}}$ ) проницаемости мембран по  $\text{CO}_2$

Образец*	Метод измерений	Время эксперимента, дни	$Q_{\text{init}}$	$Q_{\text{fin}}$
			$\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$	
М-1	Периодический	450	80.23	14.77
М-2	Непрерывный	2	83.92	17.19
М-1А	Непрерывный	3	56.20	7.81

\* М-2 — композиционная мембрана, хранившаяся до тестирования в растворе этилового спирта в течение трех недель; М-1А — композиционная мембрана, которая до тестирования хранилась в закрытом пакете в течение 15 мес.

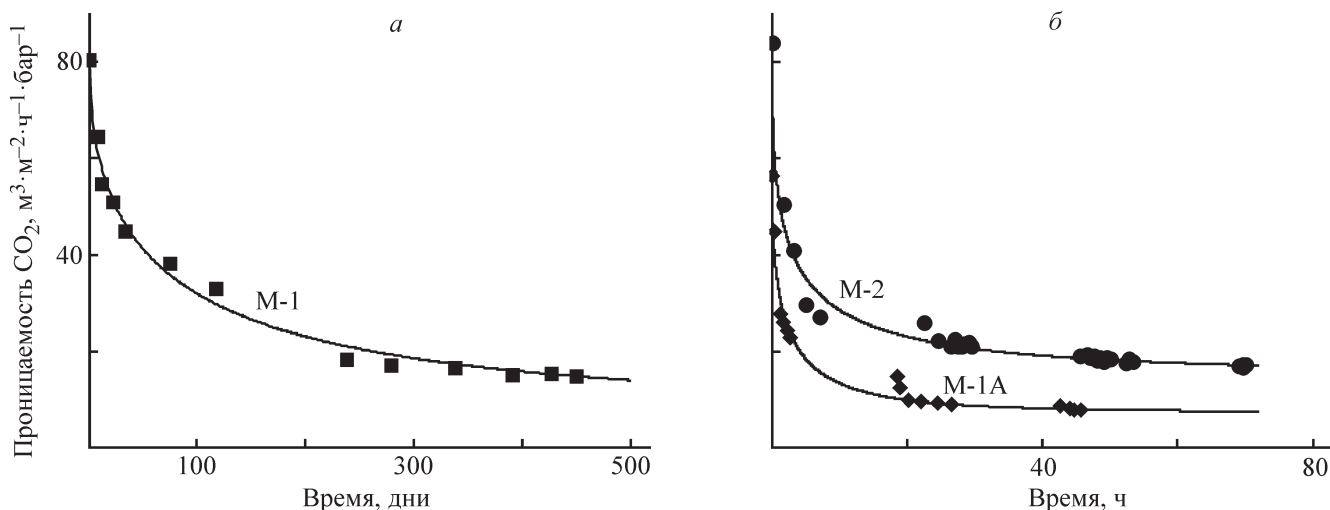


Рис. 2. Изменение проницаемости мембран во времени при периодическом (а) и непрерывном (б) режиме измерений. Точки — эксперимент, линии — аппроксимация экспериментальных данных с помощью выражения (4).

и ввиду того, что финальное равновесное состояние зависит от условий приготовления (предыстории) полимерной мембраны [3, 6, 26, 27]. Для оценки этих характеристик может быть использован модельный подход, описанный ниже.

*Описание экспериментальных данных.* Для обработки экспериментальных данных по физическому старению полимерных мембран была введена релаксационная функция  $f(t)$ :

$$Q(t) = Q_{\text{eq}} + [Q(0) - Q_{\text{eq}}]f(t), \quad (2)$$

где  $Q(t)$  — измеряемая величина — в данном случае проницаемость — в момент времени  $t$ ,  $Q(0)$  — начальная проницаемость,  $Q_{\text{eq}}$  — равновесная проницаемость (предельная величина  $Q$  при  $t \rightarrow \infty$ ).

Релаксационная функция  $f(t)$  определена таким образом, что ее значения изменяются от 1 в начале процесса до 0 при достижении равновесия. Как отмечалось выше, величина равновесной проницаемости  $Q_{\text{eq}}$ , как правило, недостижима в эксперименте. Выражение (2) можно представить иначе, заменив равновесное значение  $Q_{\text{eq}}$  величиной проницаемости при некотором (достаточно большом) времени старения  $t^*$ :

$$Q(t) = Q(t^*) + [Q(0) - Q(t^*)]F(t, t^*). \quad (3)$$

Это выражение определяет модифицированную релаксационную функцию  $F(t, t^*)$ , зависящую не только от текущего времени  $t$ , но и от заданного значения  $t^*$ . Учитывая, что при  $t \rightarrow \infty$  функция  $F(t, t^*)$  должна перейти в функцию  $f(t)$ , а при  $t = 0$  функция

$F(t, t^*)$  должна равняться единице, получили выражение

$$F(t, t^*) = \frac{f(t) - f(t^*)}{1 - f(t^*)}. \quad (4)$$

В качестве  $Q(t^*)$  в выражении (3) можно выбрать, вообще говоря, любое экспериментальное значение проницаемости при  $t^* > 0$ , но понятно, что чем больше значение  $t^*$ , тем ближе функция  $F(t, t^*)$  к «истинной» релаксационной функции  $f(t)$ . В данной работе значение времени  $t^*$  определялось как среднее арифметическое  $t_{\text{av}}$  трех последних точек экспериментальной зависимости  $Q(t)$  и значение проницаемости при этом среднем времени бралось в качестве  $Q(t^*)$ .

Функция релаксации была использована в форме «растянутой» экспоненциальной функции, также известной как функция Кольрауша–Уильямса–Уотса:

$$f(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (5)$$

с параметрами  $t$  (характеристическое время релаксации) и  $0 < \beta \leq 1$ . Параметр  $\beta$  обратно пропорционален ширине распределения времени релаксации [1]. Посредством этой функции находился явный вид релаксационной функции [выражение (4)], после чего временные экспериментальные зависимости проницаемости аппроксимировались с помощью выражения (3) при  $t^* = t_{\text{av}}$ . Найденные параметры представлены в табл. 2. Можно отметить значительное различие времени релаксации ( $t$ ) для образца М-1 и образцов М-2 и М-1А. Для последних двух образцов мембран, которые были исследованы на газопрони-

цаемость в непрерывном (потоковом) режиме, время релаксации не превышает 3 ч, что почти на три порядка меньше времени релаксации мембраны М-1, тестированной на проницаемость в долговременном периодическом режиме.

Представленная модель позволяет оценить равновесную проницаемость  $Q_{eq}$ , а также время, необходимое для приближения к этой величине. После нахождения параметров релаксационной функции  $\tau$  и  $\beta$  аппроксимации экспериментальной зависимости  $Q(t)$  равновесное значение проницаемости было рассчитано из уравнения (3) при  $t \rightarrow \infty$ :

$$Q_{eq} = \frac{Q(t^*) - Q(0)f(t^*)}{1 - f(t^*)}. \quad (6)$$

При больших значениях времени проницаемость  $Q(t)$  асимптотически приближается к  $Q_{eq}$ , так что можно записать

$$Q(t)|_{t \gg \tau} = Q_{eq}^{(s)} = (1 + s/100)Q_{eq}, \quad (7)$$

где  $s$  — степень приближения проницаемости (%) к равновесному значению  $Q_{eq}$ .

Так, при  $s = 5$  проницаемость больше  $Q_{eq}$  на 5%. Иначе говоря, процесс релаксации (физического старения) завершился на 95%. С помощью уравнений (7) и (2) можно получить выражение для времени достижения равновесной проницаемости с отклонением  $s$  (%):

$$t_{eq}^{(s)} = \tau \left\{ \ln \left[ \frac{100}{s} \left( \frac{Q(0)}{Q_{eq}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/\beta}. \quad (8)$$

Если сравнить полученные экстраполированные оценки равновесной газопроницаемости исследованных мембран (табл. 2) с конечными экспериментальными значениями проницаемости (табл. 1), то можно констатировать их близкое соответствие для мембран М-2 и М-1А, измеренных в непрерывном режиме. Это свидетельствует о том, что за время эксперимента мембраны практически достигают равновесного состояния.

Иная картина наблюдается для образца М-1, который тестировался в периодическом режиме. В этом случае даже за 15 мес эксперимента физическое старение мембраны не завершается, о чем можно судить по тому, что равновесная проницаемость ( $8.10 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ ) меньше экспериментальной (табл. 1) в 1.8 раза. Еще более ярко различие между результатами, полученными этими двумя способами измерения газопроницаемости, проявляется при сравнении времени, необходимого для достижения равновесной газопроницаемости. Время установления равновесия (с 5%-ным отклонением) для мембраны М-1, тестированной периодическим способом, составило более 5 лет и 10 мес, что на три порядка превышает соответствующее время для мембран М-2 и М-1А, охарактеризованных непрерывным способом измерения газопроницаемости (табл. 2).

На рис. 3 суммированы результаты по газопроницаемости трех исследованных образцов композиционных мембран. Для удобства представления результатов разномасштабных по времени экспериментов использованы логарифмические координаты, часто применяемые в литературе по физическому старению полимеров.

В заключение кратко остановимся на возможной причине существенного ускорения физического старения исследованных мембран при непрерывном измерении газопроницаемости. Принимая во внимание то, что трансмембранное давление углекислого газа в наших экспериментах мало (2 бар), объемным набуханием полимера можно пренебречь. В то же время непрерывное воздействие сорбирующегося газа ( $\text{CO}_2$ ) на полимер с высокой долей свободного объема, такой как политриметилсилилпропин, способно инициировать конформационные изменения макромолекул, облегчая их перегруппировку в равновесную надмолекулярную структуру. Эти конформационные перестройки более вероятны для тонких полимерных пленок, в которых повышается относительная доля подвижных приповерхностных макромолекул. Именно с их подвижностью обычно

**Таблица 2**

Расчетные результаты для исследованных образцов мембран: параметры функции Кольрауша–Уильямса–Уотса [выражение (5)]  $\tau$  и  $\beta$ , значения газопроницаемости  $Q_{eq}^{(5\%)}$  и времени физического старения  $t_{eq}^{(5\%)}$  [выражения (7) и (8)]

Образец	$\tau$ , дни	$\beta$	$Q_{eq}^{(5\%)}$ , $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}$	$t_{eq}^{(5\%)}$ , дни
М-1	81.18	0.504	8.10	2134.2
М-2	0.121	0.408	15.44	4.9
М-1А	0.092	0.494	7.42	2.3

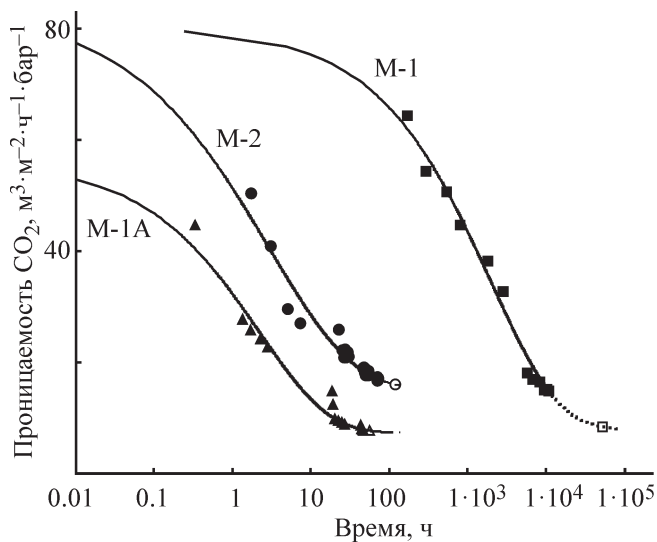


Рис. 3. Зависимость газопроницаемости композиционных мембран от времени при периодическом (образец M-1) и непрерывном (образцы M-2 и M-1A) способах измерения проницаемости.

*Закрашенные точки* — экспериментальные данные, *линии* — результат аппроксимации по уравнению (4). *Незакрашенные точки при больших значениях времени* — результат прогноза проницаемости при 5%-ном отклонении от равновесных значений.

связывают ускоренное физическое старение тонких полимерных пленок [2, 32, 33]. Авторы работы [27] при изучении проницаемости  $\text{CO}_2$  и гелия через тонкие пленки политриметилсилилпропина обратили внимание на то, что предварительная экспозиция пленок в  $\text{CO}_2$  (менее 2 ч при избыточном давлении <1 бар) влияет на проницаемость гелия. Было обнаружено, что после этой процедуры проницаемость мембраны по гелию становится меньше примерно в 3 раза по сравнению с исходной проницаемостью. Поскольку миграция молекул газа через полимер осуществляется по его микропустотам (элементам свободного объема), снижение проницаемости гелия говорит о контракции элементов свободного объема после экспозиции в  $\text{CO}_2$ . Заметное уменьшение доли свободного объема означает ускоренное физическое старение стеклообразного полимера. Можно предположить, что подобная интерпретация применима и для наших экспериментов по измерению газопроницаемости тонкослойных композиционных мембран в непрерывном потоке углекислого газа.

### Выводы

Газотранспортные свойства мембран на основе стеклообразных полимеров — проницаемость и

селективность — нестабильны во времени ввиду неравновесного состояния самих полимеров. В процессе эксплуатации полимерные мембраны медленно (иногда месяцы и годы) «стареют», эволюционируя к равновесному состоянию, и теряют в значительной степени проницаемость. В этой работе приведены экспериментальные свидетельства того, что процесс физического старения может быть существенно ускорен при переходе от традиционного периодического способа измерения газопроницаемости к непрерывному. В последнем случае мембрана находится под воздействием избыточного давления газа в течение всего времени эксперимента. На примере тонкослойной (1 мкм) композиционной мембраны на основе политриметилсилилпропина показано, что время эксперимента при непрерывном способе мониторинга проницаемости  $\text{CO}_2$  может быть сокращено более чем на два порядка. Этот факт может свидетельствовать об активации физического старения мембран в потоке углекислого газа. Экспериментальные данные были удовлетворительно аппроксимированы с помощью функции Кольрауша–Уильямса–Уотса. Кроме того, была выполнена модельная оценка равновесной газопроницаемости тестируемых мембран и времени достижения равновесного состояния. Обнаруженный эффект активации физического старения мембран на основе политриметилсилилпропина углекислым газом должен быть верифицирован на других полимерных материалах, что является задачей будущих исследований.

### Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00738).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. В. Волков, А. М. Грехов — идея и методология работы; В. Г. Полевая и Л. А. Куликов — синтез образцов политриметилсилилпропина и ПАК-11 соответственно; Д. С. Бахтин — приготовление мембран, характеристика методом СЭМ и газопроницаемости; А. О. Малахов, С. Д. Баженов, Д. С. Бахтин — подготовка текста статьи; А. О. Малахов — модельная обработка эксперимента.

## Информация об авторах

- Бахтин Данила Станиславович,*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8619-8326>
- Малахов Александр Олегович, к.х.н.,*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6645-8415>
- Полевая Виктория Геннадьевна,*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6231-2988>
- Куликов Леонид Андреевич,*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>
- Грехов Алексей Михайлович,*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7474-5959>
- Баженов Степан Дмитриевич,*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>
- Волков Алексей Владимирович, д.х.н.,*  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

## Список литературы

- [1] *Hutchinson J. M.* Physical aging of polymers // *Prog. Polym. Sci.* 1995. V. 20. P. 703–760.  
[https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)00001-1](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)00001-1)
- [2] *Cangialosi D., Alegria A., Colmenero J.* Effect of nanostructure on the thermal glass transition and physical aging in polymer materials // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 54–55. P. 128–147.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.005>
- [3] *Bernardo P., Bazzarelli F., Tasselli F., Clarizia G., Mason C. R., Maynard-Atem L., Budd P. M., Lanč M., Pilmáček K., Vopička O., Friess K., Fritsch D., Yampolskii Yu. P., Shantarovich V., Jansen J. C.* Effect of physical aging on the gas transport and sorption in PIM-1 membranes // *Polymer.* 2017. V. 113. P. 283–294.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.040>
- [4] *Low Z.-X., Budd P. M., McKeown N. B., Patterson D. A.* Gas permeation properties, physical aging, and its mitigation in high free volume glassy polymers // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 5871–5911.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00629>
- [5] *Dorkenoo K. D., Pfromm P. H.* Accelerated physical aging of thin poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] films // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 3747–3751.  
<https://doi.org/10.1021/ma9921145>
- [6] *Starannikova L., Khodzhaeva V., Yampolskii Y.* Mechanism of aging of poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 244. P. 183–191.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.051>
- [7] *Wang X.-Y., Willmore F. T., Raharjo R. D., Wang X., Freeman B. D., Hill A. J., Sanchez I. C.* Molecular simulations of physical aging in polymer membrane materials // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 16685–16693. <https://doi.org/10.1021/jp062233>
- [8] *Kelman S. D., Rowe B. W., Bielawski C. W., Pas S. J., Hill A. J., Paul D. R., Freeman B. D.* Crosslinking poly-[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on physical stability // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 320. P. 123–134.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.064>
- [9] *Shao L., Samseth J., Hägg M. B.* Crosslinking and stabilization of nanoparticle filled poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes for gas separations // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 113. P. 3078–3088.  
<https://doi.org/10.1002/app.30320>
- [10] *Olivieri L., Ligi S., De Angelis M. G., Cucca G., Pettinau A.* Effect of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the gas permselectivity and aging behavior of poly(trimethylsilyl propyne) (PTMSP) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 11199–11211.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03251>
- [11] *Kitchin M., Teo J., Konstas K., Lau C. H., Sumbly C. J., Thornton A. W., Doonan C. J., Hill M. R.* AIMs: A new strategy to control physical aging and gas transport in mixed-matrix membranes // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 15241–15247. <https://doi.org/10.1039/c5ta02286j>
- [12] *Lau C. H., Mulet X., Konstas K., Doherty C. M., Sani M. A., Separovic F., Wood C. D.* Hypercrosslinked additives for ageless gas separation membranes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 1998–2001.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201508070>
- [13] *Smith S. J. D., Lau C. H., Mardel J. I., Kitchin M., Konstas K., Ladewig B. P., Hill M. R.* Physical aging in glassy mixed matrix membranes; tuning particle interaction for mechanically robust nanocomposite films // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 10627–10634.  
<https://doi.org/10.1039/c6ta02603f>
- [14] *Kinoshita Y., Wakimoto K., Gibbons A. H., Isfahani A. P., Kusuda H., Sivaniah E., Ghalei B.* Enhanced PIM-1 membrane gas separation selectivity through efficient dispersion of functionalized POSS fillers // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 539. P. 178–186.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.072>
- [15] *Cheng X. Q., Konstas K., Doherty C. M., Wood C. D., Mulet X., Xie Z., Ng D., Hill M. R., Shao L., Lau C. H.* Hypercrosslinked additives that impede aging and enhance permeability in thin polyacetylene films for organic solvent nanofiltration // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. P. 14401–14408.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b02295>
- [16] *Lau C. H., Nguyen P. T., Hill M. R., Thornton A. W., Konstas K., Doherty C. M., Mulder R. J., Bourgeois L., Liu A. C. Y., Sprouster D. J., Sullivan J. P., Bastow T. J., Hill A. J., Gin D. L., Noble R. D.* Ending aging in super glassy polymer membranes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 5322–5326.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201402234>
- [17] *Lau C. H., Konstas K., Doherty C. M., Kanehashi S., Ozelik B., Kentish S. E., Hill M. R.* Tailoring physical aging in super glassy polymers with functionalized porous aromatic frameworks for CO<sub>2</sub> capture // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 4756–4762.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01537>



- [18] Volkov A. V., Bakhtin D. S., Kulikov L. A., Terenina M. V., Golubev G. S., Bondarenko G. N., Legkov S. A., Shandryuk G. A., Volkov V. V., Khotimskiy V. S., Belogorlov A. A., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Stabilization of gas transport properties of PTMSP with porous aromatic framework: Effect of annealing // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 517. P. 80–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.033>
- [19] Bakhtin D. S., Kulikov L. A., Legkov S. A., Khotimskiy V. S., Levin I. S., Borisov I. L., Maksimov A. L., Volkov V. V., Karakhanov E. A., Volkov A. V. // Aging of thin-film composite membranes based on PTMSP loaded with porous aromatic frameworks // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 554. P. 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.001>
- [20] Smith S. J., Hou R., Konstas K., Akram A., Lau C. H., Hill M. R. Control of physical aging in super-glassy polymer mixed matrix membranes // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 1381–1388. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00256>
- [21] Fritsch D., Merten P., Heinrich K., Lazar M., Priske M. High performance organic solvent nanofiltration membranes: Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs) // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 401–402. P. 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.008>
- [22] Bazhenov S. D., Borisov I. L., Bakhtin D. S., Rybakova A. N., Khotimskiy V. S., Molchanov S. P., Volkov V. V. High-permeance crosslinked PTMSP thin-film composite membranes as supports for CO<sub>2</sub> selective layer formation // *Green Energy & Environment.* 2016. V. 1. P. 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.10.002>
- [23] Бахтин Д. С., Куликов Л. А., Бондаренко Г. Н., Василевский В. П., Максимов А. Л., Волков А. В. Стабилизация газотранспортных свойств композиционных мембран с тонким разделительным слоем на основе ПТМСР добавкой наночастиц пористых ароматических каркасов и одновременной сшивкой полимера // *Мембраны и мембран. технологии.* 2018. Т. 8. № 4. С. 272–279. <https://doi.org/10.1134/S221811721804003X>  
[Bakhtin D. S., Kulikov L. A., Bondarenko G. N., Vasilevskii V. P., Maksimov A. L., Volkov A. V. Stabilization of gas transport properties of composite membranes with a thin PTMSP selective layer by adding porous aromatic framework nanoparticles and simultaneous polymer crosslinking // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 9. P. 790–796. <https://doi.org/10.1134/S0965544118090037>]
- [24] Huang Y., Paul D. R. Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 8377–8393. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.019>
- [25] Murphy T. M., Langhe D. S., Ponting M., Baer E., Freeman B. D., Paul D. R. Physical aging of layered glassy polymer films via gas permeability tracking // *Polymer.* 2011. V. 52. P. 6117–6125. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.061>
- [26] Rowe B. W., Freeman B. D., Paul D. R. Influence of previous history on physical aging in thin glassy polymer films as gas separation membranes // *Polymer.* 2010. V. 51. P. 3784–3792. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.004>
- [27] Kocherlakota L. S., Knorr Jr. D. B., Foster L., Overney R. M. Enhanced gas transport properties and molecular mobilities in nano-constrained poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes // *Polymer.* 2012. V. 53. P. 2394–2401. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.067>
- [28] Ma C., Koros W. J. Physical aging of ester-cross-linked hollow fiber membranes for natural gas separations and mitigation thereof // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 551. P. 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.049>
- [29] Куликов Л. А., Бахтин Д. С., Полевая В. Г., Балынин А. В., Максимов А. Л., Волков А. В. Синтез новых пористых ароматических каркасов по реакции Фриделя–Крафтса для стабилизации газотранспортных свойств высокопроницаемых стеклообразных полимеров // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 2. С. 168–176. <https://doi.org/10.1134/S0044461819020051>  
[Kulikov L. A., Bakhtin D. S., Polevaya V. G., Balynin A. V., Maksimov A. L., Volkov A. V. Friedel-Crafts synthesis of new porous aromatic frameworks for stabilizing gas transport properties of highly permeable glassy polymers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 2. P. 199–207. <https://doi.org/10.1134/S1070427219020058>]
- [30] Stern S. A., Gareis P. J., Sinclair T. F., Mohr P. H. Performance of a versatile variable-volume permeability cell. Comparison of gas permeability measurements by the variable-volume and variable-pressure methods // *J. Appl. Polym. Sci.* 1963. V. 7. P. 2035–2051. <https://doi.org/10.1002/app.1963.070070607>
- [31] Merkel T. C., Lin H., Wei X., Baker R. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 359. P. 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041>
- [32] Priestley R. D. Physical aging of confined glasses // *Soft Matter.* 2009. V. 5. P. 919–926. <https://doi.org/10.1039/b816482g>
- [33] Merrick M. M., Sujanani R., Freeman B. D. Glassy polymers: Historical findings, membrane applications, and unresolved questions regarding physical aging // *Polymer.* 2020. V. 211. 123176. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123176>