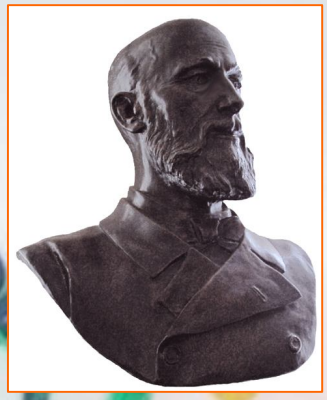
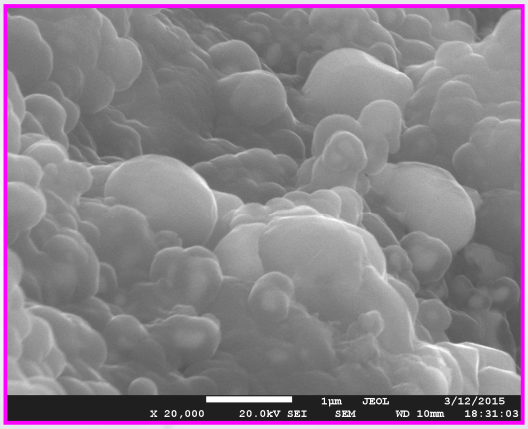
Бутлеровские сообщения

№12, том 48. 2016



ISSN 2074-0212





ISSN 2074-0948

International Edition in English:

Butlerov Communications

Юридическим учредителем журнала "Бутлеровские сообщения" является
ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие"

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2016 году соучредителями журнала являются:

1. **Бурятский государственный университет,**
2. **Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,**
3. **Ивановский государственный университет,**
4. **Кемеровский государственный университет,**
5. **Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,**
6. **Отделение "Физико-химическая биология и инновации" Российской академии естественных наук,**
7. **Пермская государственная фармацевтическая академия,**
8. **Пермский национальный исследовательский политехнический университет,**
9. **Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,**
10. **Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**
11. **Самарский государственный технический университет,**
12. **Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,**
13. **Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,**
14. **Саратовский государственный университет,**
15. **Национальный исследовательский Томский государственный университет,**
16. **Национальный исследовательский Томский политехнический университет,**
17. **Тульский государственный университет,**
18. **Федеральное казенное предприятие "НИИ химических продуктов" (г. Казань),**
19. **Челябинский государственный университет,**
20. **Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета** (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главный редактор: Самуилов Яков Дмитриевич
Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:
Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:
Сот. тел.: *8 917 891 2622*

Электронная почта: *butlerov@mail.ru* или *journal.bc@gmail.ru*
Интернет: *http://butlerov.com/*

Свободная цена.
Тираж – менее 1100 шт.
Тираж отпечатан 30 декабря 2016 г.

Полная исследовательская публикация *Тематический раздел:* Физико-химические исследования.
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/16-48-12-54 *Подраздел:* Физико-химия полимеров.
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно
действующей интернет-конференции "*Бутлеровские чтения*". http://butlerov.com/readings/
УДК 541.6:66.071.6. Поступила в редакцию 25 декабря 2016 г.

Механические и газотранспортные характеристики однородно деформированных пленок полиэфиримидов

© Чирков[1+] Сергей Владимирович, Кечекьян[2]* Александр Степанович, Белов[1] Николай Александрович, Антонов[1] Сергей Вячеславович и Алентьев[1]* Александр Юрьевич

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. Ленинский пр., 29. г. Москва, 119991. Россия. Тел.: (495) 954-22-92. E-mail: tips@ips.ac.ru*

[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук. ул. Профсоюзная, д.70. г. Москва, 117393. Россия. Тел.: (495) 332-58-27. E-mail: sm1th@ips.ac.ru*

*Ведущий направление; [+]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: однородная деформация, полиэфиримиды, механические свойства, проницаемость, селективность, отжиг, остаточный растворитель.

Аннотация

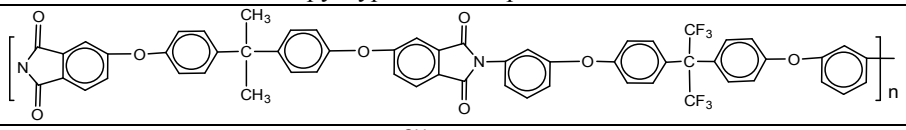
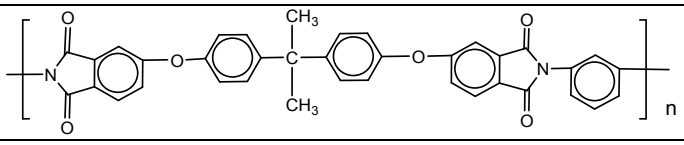
Традиционным направлением мембранного материаловедения является поиск связи химической структуры элементарного звена с транспортными характеристиками полимеров, однако существует много указаний на то, что газопроницаемость и селективность полимеров в значительной степени определяется предысторией исследуемых образцов. Ранее для ряда полиэфиримидов (ПЭИ) была обнаружена существенная зависимость газопроницаемости и селективности от режима процесса удаления остаточного растворителя и усадки пленки. Моделью такого процесса была выбрана вынужденная двуосная деформация пленок. Для исследования влияния контролируемой двухосной однородной деформации были выбраны два аморфных стеклообразных термопластичных ПЭИ: ПЭИ-1 и ПЭИ-2 (Ultem) с различной температурой стеклования и жесткостью цепи. Однородно деформированные образцы пленок ПЭИ с заданной величиной деформации были получены с использованием оригинального метода деформации в пластичной металлической матрице при комнатной температуре. Однородной деформации подвергались образцы пленок ПЭИ-1 и Ultem с остаточным растворителем, полученные из раствора, высушенные под вакуумом до постоянной массы при комнатной температуре, а также образцы пленок, отожженные в сухожаровом шкафу в атмосфере воздуха до получения постоянной массы при температуре выше температуры стеклования в течение нескольких часов. Были систематически исследованы механические характеристики и газоразделительные свойства недеформированных и деформированных пленок ПЭИ как отожженных, так и с остаточным растворителем. Показано, что отжиг и деформация пленок обоих ПЭИ с остаточным растворителем приводит к увеличению физико-механических характеристик, уплотнению упаковки цепей, падению газопроницаемости и росту селективности. Деформация же отожженного более жесткого Ultem приводит к изменению свойств материала уже при малых степенях деформации от хрупкого разрушения до появления пластической деформации. При этом также наблюдается упорядочение упаковки цепей с увеличением степени деформации с одновременным ростом селективности газоразделения при незначительном падении проницаемости. Таким образом, режимы получения и деформирования пленок для достижения оптимального сочетания газоразделительных характеристик определяются жесткостью цепи полимера и наличием остаточного растворителя.

Введение

Традиционным направлением мембранного материаловедения является поиск связи химической структуры элементарного звена с транспортными характеристиками полимеров, однако существует много указаний на то, что газопроницаемость и селективность полимеров в значительной степени определяется предысторией исследуемых образцов [1]. Ранее было показано, что параметры процесса сушки пленок ряда полиэфиримидов (ПЭИ) в напряженном состоянии приводит к существенному увеличению селективности разделения по некоторым парам газов. Такая методическая процедура, наряду с очевидной потерей растворителя, включает неявную стадию двухосного ориентирования материала пленки и, возможно, является причиной изменений газотранспортных характеристик. Для оценки этого влияния

пленки двух ПЭИ с различной химической структурой элементарного звена (табл. 1), температурой стеклования, и, следовательно, жесткостью цепи, подвергались двухосному однородному растяжению при комнатной температуре по оригинальной методике [2], предложенной в ИСПМ РАН. Особенностью предложенной процедуры является возможность фиксирования степени растяжения, максимальная величина которого ограничивается лишь прочностными свойствами материала. Оба этих ПЭИ являются термопластичными материалами с высокой степенью удлинения при разрыве и ярко выраженными нижним и верхним пределами текучести. Оба полимера могут быть подвергнуты двуосной однородной деформации до различных степеней вытяжки, что наиболее близко соответствует деформации пленки посредством контракции пленки при медленном удалении растворителя.

Табл. 1. Структура и физико-химические свойства исследованных полимеров

Полимер	Структура элементарного звена	T_g, °C
ПЭИ-1		180
ПЭИ-2 Ultem-1000		215

Экспериментальная часть

Пленки ПЭИ-1 и коммерчески доступного *ПЭИ-2 Ultem-1000* (далее Ultem) были получены отливкой на целлофановой подожке из 5%-ного раствора в хлороформе с сушкой в течение 2-3 сут. при комнатной температуре с последующим доведением в вакууме до постоянной массы (режим «сушка»). Затем их отжигали до постоянной массы в сухожаровом шкафу Daihan LabTech в атмосфере воздуха при температурах на 10-20 °C выше температуры стеклования (режим «отжиг»). Время отжига для пленок толщиной 30-40 мкм составило 4-5 часов. Потери массы при отжиге (количество остаточного растворителя) составляли 5-9 % масс. для ПЭИ-1 и 7-13 % масс. для Ultem.

Контролируемую двухосную деформацию полученных образцов проводили на разработанной оригинальной ячейке для деформации полимерных пленок в пластичной металлической матрице (рис. 1). В качестве величины, определяющей степень деформации при изготовлении образца, использовали изменение диаметра диска (*d*). Была осуществлена контролируемая двухосная деформация для пленок ПЭИ-1 с остаточным хлороформом до степеней деформации 17, 40 и 50%, для пленок Ultem с остаточным хлороформом до степеней деформации 15, 40% и отожженных пленок Ultem до степеней деформации 5, 20, 26%.

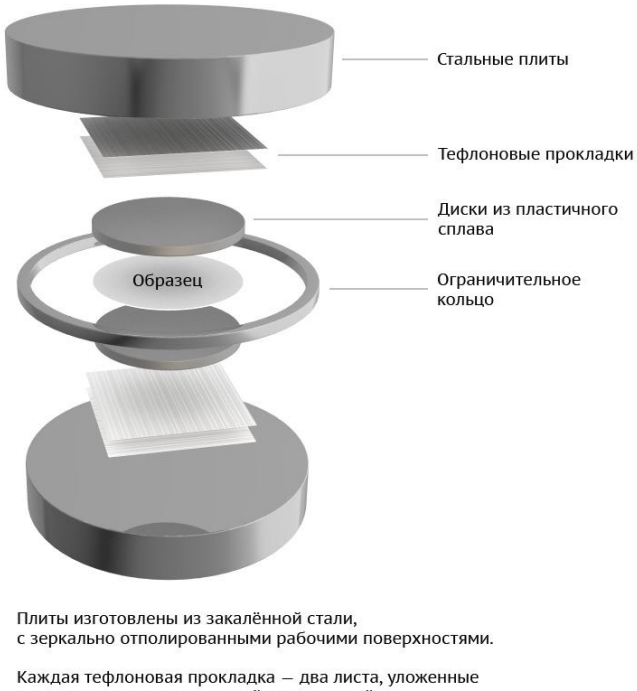


Рис. 1. Схема ячейки для двухосной однородной деформации полимерных пленок в пластичной металлической матрице

Результаты и их обсуждение

Поскольку измерения газотранспортных свойств пленок (коэффициенты проницаемости и диффузии) весьма продолжительны, для стандартизации измерений необходимо было оценить время, при котором экспериментально определяемые характеристики материала достигают стабильных значений. В роли маркера достижения стабильной структуры пленок использовали их механические свойства [3].

Для этого были исследованы изменения во времени механических характеристик неотожженных и отожженных пленок Ultem, подвергнутых средней по величине однородной двухосной деформации (25% по диаметру).

Для неотожженных образцов Ultem, предварительно деформированных на 25% по диаметру, наблюдаются характерные кривые пластической деформации с верхним и нижним пределом текучести. При этом измеряемые механические характеристики в зависимости от времени, прошедшего после деформирования (0.4-48 ч), практически не изменяются.

Изменяется лишь вид кривых напряжение – деформация: в интервале времени до 12 ч в верхний предел текучести становится все более ярко выраженным, и после 12 ч характер кривых не меняется. Для отожженных образцов Ultem, предварительно деформированных на 25% по диаметру, наблюдается несколько другая картина: в интервале времени 0.2-2 ч на кривых напряжение – деформация не наблюдается верхнего и нижнего предела текучести, в интервале времени 2-12 ч на кривых напряжение – деформация постепенно проявляются верхний и нижний пределы текучести, а после 48 ч все изменения на кривых завершаются.

По-видимому, за 48 ч в деформированной полимерной матрице отожженных образцов Ultem происходит релаксация напряжений и формирование новых межмолекулярных контактов. Для неотожженных образцов Ultem релаксация механических напряжений происходит существенно быстрее, что, возможно, связано с наличием в пленках остаточного растворителя. Таким образом, можно утверждать, что исследование транспортных и механических характеристик деформированных образцов пленок Ultem можно проводить по достижении квазистационарного состояния спустя как минимум 48 часов с начала деформации [3].

Физико-механические свойства пленок ПЭИ представлены в табл. 2.

Табл. 2. Физико-механические характеристики пленок Ultem

Условия подготовки пленок			Модуль упругости, ГПа	Предел текучести, МПа		При разрыве	
Полимер	Режим	Степень деформации, %		Верхний	Нижний	σ^+, МПа	ε^+, %
ПЭИ-1	сушка*	0	2.26	65	56	65	170
		17	2.59	68	58	64	12-34
		40	3.14	87	76	90	22-60
		50	3.55	100	91	130	72-80
Ultem 1000	сушка**	0	2.14	77	59	78	168
		15	2.88	89	73	94	123
		40	2.81	89	78	111	114
	отжиг при 230 °С в течение 4 ч	0	1.72	-	-	80	6
		20	1.25	39-40	36-37	37	12-21
		26	1.13	34-36	32-34	35	20-36

* – остаточное количество растворителя – 5-9 % масс. ** – остаточное количество растворителя – 7-13 % масс.

Неотожженные и недеформированные ПЭИ-1 и Ultem, содержащие остаточный растворитель по механическим свойствам близки, причем удлинение при разрыве ПЭИ-1 на 40% больше. Оба образца проявляют пластичность с ярко выраженными верхним и нижним пределом текучести до высоких степеней деформации.

При увеличении степени деформации неотожженных образцов ПЭИ-1 и Ultem возрастают модуль упругости, верхний и нижний пределы текучести, а также разрывное напряжение. При этом удлинение при разрыве для деформированных образцов по сравнению с недеформированным резко падает и затем возрастает с увеличением степени деформации.

По-видимому, остаточный растворитель (хлороформ) способствует конформационному упорядочению полимерных цепей в материале [1, 4], что, в свою очередь, приводит к ориентированию и упрочнению материала при увеличении степени его деформации. Однако, по-видимому, количество локальных дефектов, которые могут служить концентраторами напряжений, в образцах при малых и средних степенях деформации резко падает, что сказывается на падении удлинения при разрыве. При увеличении степени деформации возрастает степень ориентации полимерных цепей при одновременном увеличении числа локальных дефектов, способствующих пластической деформации образца.

Для отожженного образца Ultem с большей жесткостью цепи, напротив, проявляется хрупкая деформация. При этом по сравнению с неотожженными образцами модуль упругости

уменьшается на 15%, а удлинение при разрыве падает в 22 раза, однако, напряжение при разрыве на 20% увеличивается по сравнению с неотожженными образцами. Более того, отожженные образцы по своим механическим характеристикам резко отличаются от образцов, полученных из расплава ($\sigma+$ = 105 МПа, $\varepsilon+$ = 60% [5]). Поскольку разрыв образцов из отожженного Ultem происходит до развития пластической деформации, можно предположить, что отожженные образцы наиболее гомогенны и содержат малое количество локальных дефектов, которые могут служить концентраторами напряжений. Таким образом, отжиг Ultem приводит к уплотнению и гомогенизации пленки. При однородной деформации в металлической матрице в полимере возникают множественные сдвиги, которые впоследствии облегчают пластическую деформацию. Поэтому даже малые степени деформации (5%) отожженных образцов Ultem резко изменяют механические свойства. У таких образцов снова появляются верхний и нижний пределы текучести, то есть полимер приобретает способность к пластической деформации. С увеличением степени деформации исходной пленки наблюдается падение модуля упругости и прочности при разрыве по сравнению с недеформированным образцом, а также уменьшение значений верхнего и нижнего предела текучести с увеличением степени деформации.

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов для полученных пленок получены интегральным барометрическим методом на установке *MKS Baratron*, для управления экспериментом использовалось программное обеспечение *«LabView»*. Эксперименты проводили при температуре 22±2 °С и давлении над мембраной в интервале 0.7-0.9 атм.

Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне ~10^{-3}мм рт.ст., поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленки 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. Из полученных данных были найдены идеальные факторы разделения ($\alpha_{i,j}$), для разных пар газов i и j. Ошибка определения P составляла 5%, D – 10%, α – 10%. Значения коэффициентов проницаемости и идеальной селективности полученных пленок ПЭИ представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

Табл. 3. Коэффициенты проницаемости (*P*) полученных образцов ПЭИ

Условия подготовки пленок			*P*, Баррер*					
Полимер	Режим	Степень деформации, %	He	H_2	O_2	N_2	CO_2	CH_4
ПЭИ-1	сушка	0	10.5	8.87	0.807	0.172	2.76	0.148
		17	10.2	7.8	0.567	0.082	2.63	0.071
		40	10.2	7.8	0.61	0.07	2.63	0.069
	отжиг	0	7.69	5.88	0.44	0.06	1.36	-
Ultem 1000	сушка	0	8.41	8.38	0.77	0.1	4.29	0.13
		15	7.63	7.11	0.52	0.071	2.71	0.068
		40	5.6	4.76	0.28	0.036	1.25	0.03
	отжиг	0	8.50	7.35	0.32	0.036	1.37	0.028
		20	9.1	8.2	0.346	0.047	1.55	0.025
		26	9.7	8.2	0.374	0.051	1.72	0.023
		39	7.3	5.9	0.253	0.033	1.21	0.018

* 1 Баррер = 10^{-10}·см^3(н.у.) см/(см^2·с·см рт.ст.)

Закономерности изменения P и α, наблюдаемые при отжиге для полимеров с различной химической структурой и жесткостью цепи заметно отличаются. Так, для ПЭИ-1 отжиг приводит к существенному уменьшению P для всех газов, а для более жесткого Ultem при отжиге уменьшаются значения P для таких газов как O_2, N_2, CO_2 и CH_4, в то время как для H_2 и He коэффициент проницаемости меняется мало. Идеальная селективность при отжиге для обоих ПЭИ существенно возрастает.

При деформации неотожженных пленок ПЭИ наблюдается уменьшение P для всех газов, однако в наибольшей степени для N_2 и CH_4, что приводит к увеличению идеальной селективности с увеличением степени деформации. С учетом роста механических характеристик пленок (табл. 2) при деформации увеличение селективности можно интерпретировать как

увеличение упорядоченности упаковки полимерных цепей в матрице [6]. При малых степенях деформации (5%) отожженных пленок Ultem происходит рост P для всех газов, за исключением CH_4. Соответственно, при малых степенях деформации наблюдается падение идеальной селективности по сравнению с отожженным образцом, в то же время для пар газов, содержащих CH_4, наблюдается существенный рост селективности. С ростом степени деформации наблюдается закономерное падение P для всех газов и некоторое увеличение селективности.

Экспериментально определенные коэффициенты диффузии представлены в табл. 5. По изменениям коэффициентов диффузии можно судить об изменениях плотности упаковки полимерных цепей в матрице [6].

Табл. 4. Идеальные селективности газоразделения некоторых пар газов в образцах ПЭИ

Полимер	Условия подготовки пленок		б = P_1/P_2, пары газов					
	Режим	Степень деформации, %	O_2/N_2	He/N_2	H_2/N_2	CO_2/N_2	CO_2/CH_4	He/CH_4
ПЭИ-1	сушка	0	4.7	61.2	51	16	19	71
		17	7	124	94	32	37	144
		40	8.7	145	111	38	38	146
	отжиг	0	7.3	128	98	22.6	-	-
Ultem 1000	сушка	0	7.7	84	84	43	33	65
		15	7.3	107	100	38	40	112
		40	7.8	156	132	35	42	187
	отжиг	0	8.9	236	204	38	49	304
		20	7.4	194	174	33	62	364
		26	7.3	190	161	34	75	422
		39	7.7	221	179	37	67	405

Табл. 5. Коэффициенты диффузии (*D*) газов в образцах ПЭИ

Полимер	Условия подготовки пленок		$D\cdot10^8$, $см^2/с$			
	Режим	Степень деформации, %	O_2	N_2	CO_2	CH_4
ПЭИ-1	сушка	0	2.3	0.83	0.61	0.31
		17	1.4	0.26	0.40	0.086
		40	1.6	0.4	0.39	0.09
	отжиг	0	1.9	0.71	0.43	-
Ultem 1000	сушка	0	1.7	0.37	0.39	0.09
		15	0.72	0.2	0.22	0.047
		40	0.97	0.24	0.17	0.03
	отжиг	0	0.42	0.10	0.10	0.043
		20	0.34	0.073	0.092	0.013
		26	0.36	0.073	0.076	0.0094
		39	0.25	0.057	0.069	0.0085

Коэффициенты диффузии газов для исследованных полимеров существенно уменьшаются при отжиге. Для обоих ПЭИ с остаточным растворителем при деформации также наблюдается снижение D. Аналогичная картина наблюдается и при деформации отожженных пленок Ultem.

Выводы

1. Как при отжиге, так и при деформации происходят одинаковые изменения плотной части полимерной матрицы полиэфиримидов (ПЭИ-1 и коммерчески доступного ПЭИ-2 Ultem-1000) – уплотнение, и (или) упорядочение упаковки полимерных цепей.

2. Жесткость цепи полиэфиримидов (ПЭИ-1 и коммерчески доступного ПЭИ-2 Ultem-1000) и наличие остаточного растворителя определяет режимы получения и деформирования пленок для достижения оптимального сочетания газоразделительных характеристик.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-08-00900-а.

Литература

[1] Yu. Yampolskii, A. Alentiev, G. Bondarenko, Yu. Kostina, M. Heuchel.Intermolecular Interactions: New Way to Govern Transport Properties of Membrane Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**. Vol.49. P.12031.

[2] Кечекьян А.С., Михайлик Е.С., Монахова К.З., Куркин Т.С., Гриценко О.Т., Бешенко М.А., Озерин А.Н.Влияние предварительного сжатия и однородного сдвига на деформационное поведение наполненного полимерного нанокомпозита при ориентационной вытяжке. *Доклады АН.* **2013**. Т.449. №2. С.18.

[3] Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. Влияние однородной деформации пленок полиэфиримидаUltem-1000 на их механические и газотранспортные характеристики. *Мембраны и мембранные технологии.* **2016**. Т.6. №4. С.427.

[4] Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский. Ю.П. Влияние хлороформа на структуру и транспортные свойства полиэфиримидов. *Высокомолек. соед. А.* **2006**. Т.48. №1. С.41.

[5] Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. *С.-Пб. «Профессия».* **2006**.

[6] A. Alentiev, Y. Yampolsky, G. Bondarenko, J. Kostina, E. Antipov. Gas transport in glassy polymers for probing their supramolecular structure. *Book of abstr. «Euromembrane 2009».* Монпелье. 4-6 сент. **2009**. P.43.

In the English version of this article, *the Reference Object Identifier* – ROI: jbc-02/16-48-12-54

Mechanical and gas transport properties of uniform strained polyetherimides films

© **Sergey V. Chirkov**,[1+] **Alexander S. Kechekyan**,[2]* **Nikolay A. Belov**,[1]
Sergey V. Antonov,[1] and **Alexander Yu. Alentiev**[1]

[1] *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences. Leninsky Prospect, 29. Moscow, 119991. Russia. Phone: +7 (495) 647-59-27 (*210). E-mail: alentiev@ips.ac.ru*

[2] *N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences. Profsoyuznaya St., 70. Moscow, 117393. Russia. Phone: +7 (495) 332-58-27. E-mail: sm1th@ips.ac.ru*

*Supervising author; [+]Corresponding author

Keywords: uniform deformation, polyether imides, mechanical properties, permeability, selectivity, annealing, residual solvent.

Abstract

The general trend of membrane materials science is to find relations between chemical structure of elementary unit and gas transport parameters of polymers, but there are many observations, that permeability and selectivity of polymers significantly depends on films prehistory. Recently for some polyetherimides (PEI) was shown dramatic dependence between gas permeability and selectivity and regime of residual solvent removing and film contraction. Biaxial induced deformation of films was chosen as a model of this process. There were two amorphous glassy thermoplastic PEI: PEI-1 and PEI-2 (Ultem) with different glassy temperature and chain rigidity to explore influence of controlled uniform deformation chosen. The PEI-1 and Ultem with residual solvent film samples casted from solution were dried under vacuum and room temperature until stable weight and the film samples annealed in vacuum oven under atmosphere pressure until stable weight above glassy temperature during several hours were exposed by uniform deformation. A uniform strained PEI film samples with adjusted deformation value were obtained by strain in plastic metal matrix under room temperature original method. The mechanical characteristics and gas separation parameters of unstrained and strained PEI films with residual solvent and annealed PEI films were systematically investigated. It was demonstrated that annealing and straining both of PEI films leads to increasing mechanical parameters, chain packing ordering, decreasing gas permeability and increasing gas selectivity. More rigid Ultem films straining leads to material properties changing barely from small strain value from brittle destruction to plastic deformation appearing. It was also observed chain packing ordering under increasing strain value with increasing gas separation selectivity and minor decreasing permeability simultaneously. Thereby obtain and strain film modes for optimal combining gas separation parameters are determined by polymer chain rigidity and residual solvent content.