

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПЛЕНОК ПТМСП СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ CO_2 И CHF_3 НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

С.М. Матсон — Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-0384-6154. Эл. почта: matson@ips.ac.ru (для переписки)

А.А. Коссов — Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия. ORCID: 0009-0000-8380-9136. Эл. почта: akossoff@ips.ac.ru

А.С. Кечекьян — Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, г. Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-9731-7351. Эл. почта: kesalexander@yandex.ru

А.М. Воробей — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5442-5675. Эл. почта: vorobei@supercritical.ru

О.О. Паренago — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: oparenago@scf-tp.ru

© 2025 г. Поступила в редакцию 2.09.2025 г. Прошла рецензирование 15.10.2025 г.
Принята к печати 15.10.2025 г.

В работе исследовано влияние обработки пленок поли(1-триметилсилил-1-пропина) [ПТМСП] сверхкритическими CO_2 и CHF_3 на их механические свойства и газопроницаемость. Выдерживание пленок ПТМСП в сверхкритических флюидах (СКФ) приводит к снижению модуля упругости (модуля Юнга, E) и увеличению относительного удлинения при разрыве (ϵ), что особенно выражено при обработке пленок в условиях высокого давления (35 МПа). Показано, что коэффициенты проницаемости пленок, выдержанных при давлении 15 МПа, либо остаются на уровне исходной необработанной пленки (при выдерживании в течение 3 ч), либо заметно снижаются (при длительном выдерживании в течение 20 ч). В то же время выдерживание пленок при более высоком давлении 35 МПа приводит к заметному росту коэффициентов проницаемости. Пленки, обработанные СКФ, имеют заметно меньшую скорость падения коэффициентов проницаемости во времени по сравнению с необработанной пленкой — в необработанной пленке через 1 год хранения на воздухе коэффициенты проницаемости по O_2 , N_2 и CO_2 снижаются на 50–60 %, в то время как в обработанных пленках снижение проницаемости за тот же период составляет 10–40 %. Значения проницаемости через 1 год для образца с наибольшим приростом проницаемости после обработки в СКФ близки к уровню исходных значений проницаемости необработанной пленки. Показано, что, варьируя тип флюида и режим обработки пленок, можно осуществлять структурную модификацию ПТМСП и эффективно влиять как на уровень проницаемости, так и на сохранение транспортных параметров в течение времени.

К л ю ч е в ы е с л о в а: полимерные мембраны, газопроницаемость, поли(1-триметилсилил-1-пропин), сверхкритические флюиды, механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) представляет собой стеклообразный 1,2-дизамещенный полиацетилен, который сочетает жесткую основную цепь с объемными заместителями при двойной связи [1–3]. В

результате неэффективной упаковки цепи из-за объемных боковых групп и слабой межцепочечной когезии ПТМСП демонстрирует чрезвычайно высокую долю свободного объема и нанопористую структуру с взаимосвязанными элементами свободного объема. Такие особенности структуры ПТМСП обеспечивают этому полимеру одни из самых высоких параметров газо- и паропроницаемости. Несмотря на появление в последние годы новых полимеров с еще большим уровнем проницаемости, ПТМСП относится к группе рекордсменов по проницаемости и имеет большой потенциал в качестве мембранного полимера для разделения различных газовых смесей и первапорации [4–6]. Этот полимер проявляет необычные для типичных стеклообразных полимеров свойства, а именно: рост проницаемости в ряду линейных углеводородов с увеличением размера молекулы-пенетранта [7–9]. Более того, мембраны ПТМСП демонстрируют значительное повышение селективности разделения в смеси *n*-бутан/метан, по сравнению с индивидуальной проницаемостью [10–12].

Однако недостатком мембран на основе ПТМСП является заметное падение проницаемости с течением времени, так называемое «физическое старение» [13–15]. Этот процесс характерен для стеклообразных полимеров с очень высоким свободным объемом и является результатом релаксации макроцепей в стеклообразном полимере, находящемся в неравновесном состоянии, с течением времени.

В литературе описаны разные подходы для изменения модификации структуры ПТМСП и обеспечения ее стабильности с течением времени [16–18]. Структурная модификация предполагает реорганизацию микропористой матрицы жесткоцепных дизамещенных полиацетиленов для обеспечения стабильной надмолекулярной организации жестких полимерных цепей и оптимальных параметров переноса. В настоящий момент использование сверхкритических флюидов (СКФ) для изменения морфологической структуры полимеров — известный современный метод модифицирования структуры полимеров и получения материалов с новыми заданными свойствами. Основные преимущества использования СКФ для обработки полимеров связаны с несколькими факторами. Во-первых, СКФ обеспечивают интенсивный массоперенос за счет высокой проникающей способностью и, соответственно, высоких коэффициентов диффузии. Во-вторых, применение СКФ частично или полностью позволяет избежать использования токсичных органических растворителей; при этом помимо экологических преимуществ исчезает необходимость многостадийной очистки конечного продукта от загрязнения растворителями, что часто является время- и трудозатратным. При атмосферном давлении подавляющее большинство веществ, используемых в качестве СКФ (СК-CO₂, СК-фреоны), находится в газообразном состоянии; соответственно, очистка от них происходит самопроизвольно при сбросе давления. В-третьих, большая часть полимеров способна набухать в СКФ (чаще всего для этих целей используют CO₂), что приводит к изменению их механических и физических свойств. Наиболее важным преимуществом является снижение температуры стеклования стеклообразных полимеров, подвергнутых воздействию CO₂ (в том числе и в сверхкритическом состоянии), часто называемое просто пластификацией [19–20].

Модификацию полимерных мембран проводили с использованием только СК-CO₂, а набор полимеров в основном ограничен такими полимерами, как полиамид, полиимид, полиэтиленоксид, полиолефин, полистирол и др. [21–26].

Результаты опубликованных работ показывают, что изменением условий экспозиции полимера, а именно, давления, температуры, общего времени обработки и скорости декомпрессии можно направленно формировать морфологию полимерного материала. Однако в настоящее время влияние СК-СО₂ на свободный объем и проницаемость стеклообразных аморфных полимеров является предметом исследования. Было показано, что в зависимости от условий экспозиции можно наблюдать совершенно разные эффекты обработки полимера СК-СО₂ на свободный объем и проницаемость: рост свободного объема и его снижение, одновременный рост проницаемости и селективности, рост проницаемости и снижение селективности, снижение проницаемости с ростом селективности и одновременное снижение проницаемости и селективности для некоторых пар газов [27].

Таким образом, использование СК-СО₂ представляет собой альтернативный подход к модификации мембран, изменяющий их селективность и проницаемость благодаря способности сверхкритического флюида сольватировать полимерные цепи. На примере полимера с внутренней микропористостью РИМ-1 и очень высокой долей свободного объема, относящегося, как и ПТМСП, к группе мембранных полимеров с рекордно высокими параметрами проницаемости, был продемонстрирован положительный эффект выдерживания мембран в СК-СО₂ для снижения физического старения. В работе [28] методом аннигиляции позитронов исследовали изменения структуры свободного объема пленок ПТМСП под действием СК-СО₂. Показано, что выдерживание пленок в СК-СО₂ приводит к увеличению свободного объема и времени релаксации.

Цель нашей работы — изучение влияния на механические и газотранспортные свойства СКФ: как широко используемого СК-СО₂, так и фреонов в СК-состоянии, которые крайне редко применяют для проведения модификационных процессов полимеров в СК-условиях [29—30].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Очистку мономера (99,9 %) и растворителя толуола ($\geq 99,8$ %, «Fisher Chemicals») перед полимеризацией проводили по стандартной методике, описанной в работе [31]. Катализатор — пентахлорид тантала TaCl₅ (99,9 %, «ABCRC») и сокатализатор триизобутилалюминий (ТИБА) использовали в полимеризации без предварительной очистки.

Полимеризацию и обработку полученного полимера проводили по методике, описанной в работе [31]. Образец ПТМСП имел следующие характеристики: характеристическая вязкость $[\eta]$ (25 °С, ССl₄) = 6,1 дл/г; соотношение *цис*-/*транс*-звеньев 60/40.

В работе использовали углекислый газ марки «пищевой» (соответствовал ГОСТ 8050-85, «LindeGas Rus») и трифторметан («Леона»).

Характеристика образцов ПТМСП

Методика измерения характеристической вязкости, спектроскопии ЯМР ¹³С и расчета звеньев *цис*-/*транс*-структуры в полимере приведены в работе [31].

Приготовление пленок

Пленки ПТМСП готовили по стандартной методике поливом из растворов полимера (1,5 мас. %) в циклогексане. Толщина пленок составляла 30—50 мкм.

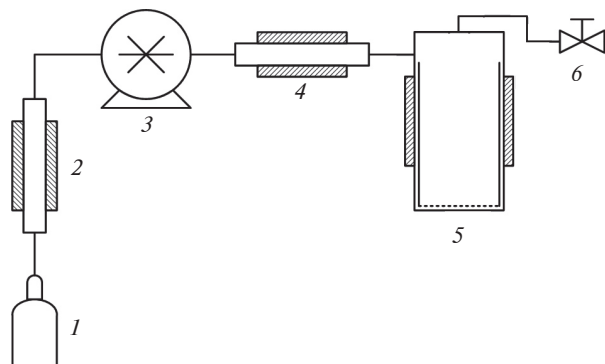


Рис. 1. Установка RESS/SAS для обработки пленок ПТМСП в среде СКФ:

1 — источник CO_2/CHF_3 ; 2 — охлаждающий теплообменник; 3 — насос высокого давления; 4 — нагреватель; 5 — реактор; 6 — кран для сброса давления

Обработка пленок ПТМСП сверхкритическими флюидами

Опыты по обработке пленок ПТМСП проводили с использованием установки RESS/SAS производства компании WatersCorp. Схема установки представлена на рис. 1.

Перед началом эксперимента в нагреваемый реактор 5 производили загрузку пленки ПТМСП. Далее закрывали крышку реактора 5 и с помощью насоса 3 нагнетали флюид (CO_2 или CHF_3) до необходимого давления (15 либо 35 МПа). Объем реактора составлял 106 мл. Температуру 85 °С поддерживали постоянной в течение всего эксперимента.

Время обработки в среде СКФ составляло 3 ч и 20 ч. После обработки пленок в среде СКФ медленно (в течение 20 мин) сбрасывали давление в системе с помощью крана 6.

Исследование механических свойств пленок

Механические испытания образцов полимерной пленки проводили на машине Shimadzu EZ-LX (Япония) при комнатной температуре на полосках шириной 4 мм и расстоянием между зажимами 20 мм со скоростью растяжения 10 мм/мин.

Измерение газопроницаемости

Параметры проницаемости пленок по индивидуальным газам O_2 , N_2 и CO_2 определяли на установке, предназначенной для измерения проницаемости плоских полимерных мембран (рис. 2).

Принцип работы установки основан на манометрическом методе измерения расхода газа, прошедшего через пленочную мембрану. Расход газа определяли по времени его натекания в калиброванный, откачанный объем. Коэффициент проницаемости мембраны рассчитывали по формуле:

$$P \text{ (баррер)} = 10^{10} \cdot V \cdot \Delta p \cdot h / (t \cdot S \cdot p_{\text{вх}} \cdot 760 \cdot 76),$$

где V — калиброванный откачанный объем (1175 мл); S — площадь мембраны (24,18 см²); h — толщина мембраны, см; $p_{\text{вх}}$ — перепад давления на мембране (до 1 МПа); t — время натекания газа в объем V от давления p_1 до давления p_2 (разность Δp (тор) = $p_2 - p_1$ может быть выбрана из ряда 1, 2, 5, 10, 20 тор),

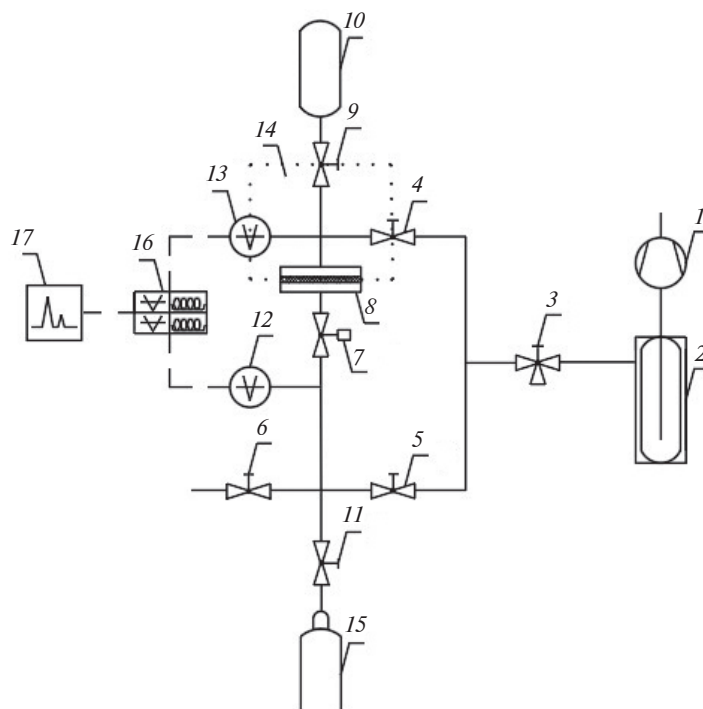


Рис. 2. Схема установки по измерению проницаемости индивидуальных газов через пленочные полимерные мембраны:

1 — вакуумный насос; 2 — ловушка с жидким азотом; 3 — трехходовой кран; 4, 5, 6, 9, 11 — вентили; 7 — электромагнитный клапан; 8 — измерительная ячейка; 10 — калибровочная емкость заданного объема; 12 — манометр высокого давления; 13 — манометр низкого давления; 14 — рабочий объем пермеата; 15 — баллон с газом; 16 — блок управления; 17 — регистрирующее устройство

определяющих моменты включения и выключения секундомера. При фиксированном перепаде давления на мембране селективность полимерной пленки определяется отношением обратных времен натекания газов. Если значение p_2 намного меньше значения перепада давления, то перепад давления на мембране можно считать приблизительно равным входному давлению $p_{вх}$.

Идеальную селективность $\alpha_{A/B}$ определяли по отношению коэффициентов проницаемости индивидуальных газов А и В:

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B.$$

Для экспериментов по газопроницаемости использовали O_2 (объемная доля кислорода 99,999 %), N_2 (объемная доля азота 99,999 %) и CO_2 (объемная доля диоксида углерода 99,995 %) производства АО «LindeGas Rus».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние обработки СК- CO_2 и СК- CHF_3 на механические свойства пленок ПТМСП

В настоящей работе пленки ПТМСП подвергали воздействию двух флюидов — СК- CO_2 и СК- CHF_3 — при температуре 85 °С и давлениях 15 и 35 МПа в течение 3 и 20 ч (табл. 1).

Таблица 1

**Механические характеристики пленок ПТМСП, выдержанных в СК-CO₂ и СК-CHF₃
(T = 85 °C)**

№ образца	Условия обработки		E, МПа	ε, %	σ, МПа
	p, МПа	время, ч			
П-0	—	—	1100	25	25
СК-CO ₂					
П-1	150	3	900	35	35
П-2		20	700	15	20
П-3	350	3	700	20	15
П-4		20	750	95	40
СК-CHF ₃					
П-5	150	3	1000	25	10
П-6		20	650	53	35
П-7	350	3	600	90	45
П-8		20	550	40	30

Исследование механических свойств образцов (табл. 1) показало, что обработка пленок ПТМСП флюидами приводит к снижению модуля упругости (модуля Юнга, E) и увеличению относительного удлинения при разрыве (ε). Особенно выражены эти изменения при обработке пленок в условиях высокого давления (35 МПа). Так, для исходной необработанной пленки П-0 модуль Юнга E = 1100 МПа и относительное удлинение при разрыве ε = 25 %, в то время как для обработанных при 35 МПа пленок E = 750 МПа и ε = 95 % (СК-CO₂, 20 ч) и E = 600 МПа и ε = 90 % (СК-CHF₃, 3 ч). Наблюдаемое уменьшение жесткости ПТМСП и увеличение его пластичности, по-видимому, связано с изменением упаковки макромолекул ПТМСП после экспозиции пленок в среде СКФ. Повышение давления способствует увеличению количества сорбированного низкомолекулярного компонента (флюида) и, соответственно, степени набухания полимера при его экспозиции в СКФ, что приводит к еще более выраженному изменению упорядоченности макроцепей.

**Газотранспортные свойства пленок ПТМСП,
выдержанных в СК-CO₂ и СК-CHF₃**

В табл. 2 представлены данные измерений проницаемости по индивидуальным газам O₂, N₂ и CO₂ для пленок ПТМСП до и после выдерживания в СК-CO₂ и СК-CHF₃.

Как видно, обработка пленок влияет на их транспортные параметры. При этом направление изменений зависит от давления флюида и времени воздействия. При низком давлении (15 МПа) и воздействии флюидов в течение 3 ч газопроницаемость пленок остается примерно на том же уровне, что и в исходной необработанной пленке. При более длительном воздействии флюидов (в течение 20 ч) газопроницаемость заметно снижается по сравнению с

исходным значением (необработанная пленка), что, вероятно, вызвано частичной релаксацией цепей при их переходе в более равновесное состояние и формированием структуры с большей плотностью упаковки макроцепей. Напротив, для пленок, обработанных в условиях высокого давления (35 МПа), наблюдался заметный рост коэффициентов проницаемости в результате обработки как СК-СО₂, так и СК-CHF₃ (табл. 2). Повышение проницаемости сопровождается ожидаемым некоторым снижением значений идеальной селективности O₂/N₂ и CO₂/N₂. Увеличение проницаемости может свидетельствовать об увеличении свободного объема, ранее отмечавшегося для ПТМСП [28] и ряда полимеров, например полиимидов при их обработке сверхкритическим диоксидом углерода [26].

Высокопроницаемые стеклообразные полимеры, такие как ПТМСП, обычно склонны к физическому старению, вызванному постепенной релаксацией макроцепей, что сопровождается снижением или полной потерей мембранных характеристик материала со временем. Изучение процесса старения необходимо для поиска возможных путей сохранения мембранных свойств полимера и увеличения срока службы полимерной мембраны. В связи с этим для пленок ПТМСП, обработанных СК-СО₂ и СК-CHF₃, было исследовано изменение транспортных параметров с течением времени. Для измерений были выбраны пленки П-2, П-4, П-6 и П-8, выдержанные в СКФ в течение 20 ч. На рис. 3 и 4 представлены сравнительные данные по проницаемости O₂, N₂ и CO₂ на следующий день после обработки и через ~1 год, а также в свежеприготовленной необработанной пленке ПТМСП и через 1 год.

Как видно из диаграмм 3а–3в, все обработанные пленки в разной степени демонстрируют снижение проницаемости при хранении на воздухе в течение ~1 года. Наибольшую стабильность показала пленка П-2, в которой падение

Таблица 2

Коэффициенты проницаемости необработанной и обработанных СКФ пленок ПТМСП

№ образца	Проницаемость P, баррер*			Селективность	
	O ₂	N ₂	CO ₂	α(O ₂ /N ₂)	α(CO ₂ /N ₂)
П-0	6900	3900	26100	1,8	6,7
СК-СО ₂					
П-1	7400	4700	26000	1,6	5,5
П-2	1800	1000	7400	1,8	7,4
П-3	9900	6300	36200	1,6	5,8
П-4	8500	5700	30100	1,5	5,3
СК-CHF ₃					
П-5	6800	4300	23800	1,6	5,6
П-6	5700	3600	19600	1,6	5,4
П-7	8200	5400	29000	1,5	5,4
П-8	9000	6200	30600	1,5	4,9

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

проницаемости после обработки СКФ было наиболее резким (обработка в СК- CO_2 при 15 МПа). Так, через год коэффициенты проницаемости оказываются меньше на 11 % по O_2 , на 20 % по N_2 и на 7 % по CO_2 . В пленках же ПТМСП, в которых проницаемость после обработки СКФ снизилась не столь значительно (пленка П-6, выдержанная в СК- CHF_3 при 15 МПа) или возросла (пленки П-4 и П-8, выдержанные в СК- CO_2 и СК- CHF_3 при 35 МПа), коэффициенты проницаемости за год снижаются на 30–40 %.

В образце П-2 с заметным падением проницаемости после обработки СКФ идеальная селективность для газов O_2/N_2 и CO_2/N_2 возрастет при выдерживании на воздухе (рис. 4) и близка к уровню необработанной пленки П-0. При выдерживании на воздухе образцов П-4, П-6 и П-8 снижение проницаемости во времени приводит либо к менее заметному росту селективности, либо не изменяет уровень селективности. Такой характер изменений проницаемости с течением времени согласуется с предположением, что в образце П-2 в результате обработки формируется структура с большим равновесным состоянием и меньшим свободным объемом, которая подвержена более медленной релаксации цепей.

Сравнение проницаемости обработанных пленок с необработанной пленкой ПТМСП (образец П-0) показывает положительный эффект СКФ на стабильность транспортных характеристик во времени. Так, конечное значение проницаемости необработанной пленки ПТМСП через 1 год оказывается на 50–60 % ниже начальных значений, т.е. скорость падения проницаемости в необработанной пленке заметно выше по сравнению с обработанными СКФ. Как видно из диаграмм рис. 3 уровень проницаемости по всем газам через ~1 год хранения в обработанных пленках П-4, П-6 и П-8 оказывается выше проницаемости в необработанной пленке. Уровень проницаемости через 1 год в пленке П-8, в которой наблюдался наибольший рост проницаемости после обработки флюидом, выше в 2 раза уровня проницаемости составленной необработанной пленки П-0.

Различия в эффекте СКФ и режимов обработки могут указывать на различия упаковки макроцепей и формирование отличающихся структур свободного объема в пленках, обработанных разными флюидами. Эти эффекты

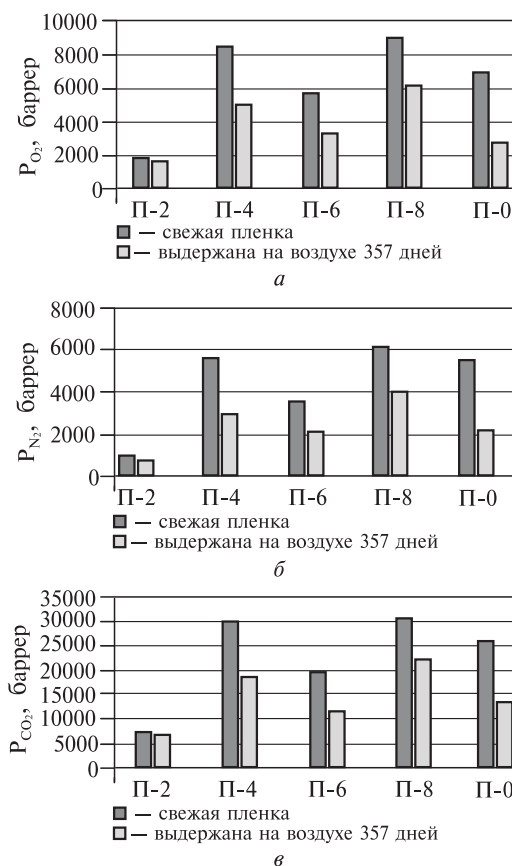


Рис. 3. Сравнительная проницаемость пленок ПТМСП, выдержанных в СКФ, на следующий день после обработки и через 1 год, а также необработанной пленки ПТМСП свежеприготовленной и через 1 год для разных газов: а — P_{O_2} ; б — P_{N_2} ; в — P_{CO_2}

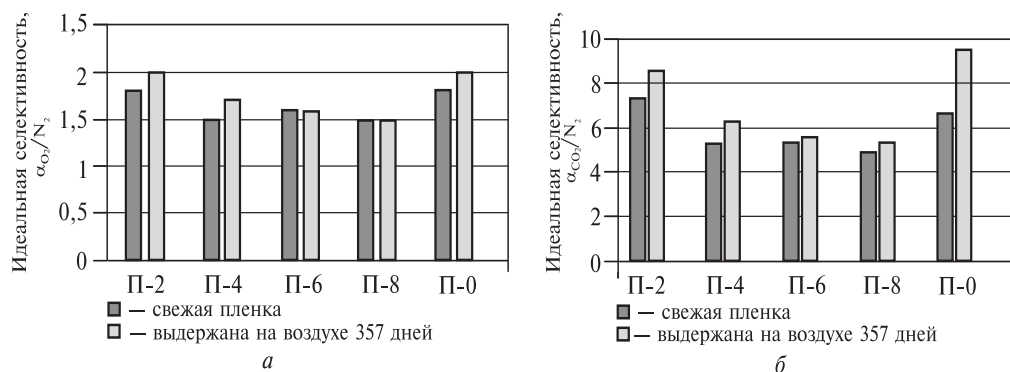


Рис. 4. Сравнительная идеальная селективность пленок ПТМСП, выдержанных в СКФ, на следующий день после обработки и через 1 год, а также необработанной пленки ПТМСП свежеприготовленной и через 1 год для разных газов:

$$a - \alpha_{O_2/N_2}; \quad b - \alpha_{CO_2/N_2}$$

можно связать не только с изменением среднего размера элементов свободного объема (ЭСО), но и с изменением в распределении ЭСО в полимере. Предполагается, что в ПТМСП имеется бимодальное распределение ЭСО и взаимосвязанные малые и большие ЭСО создают структуру свободного объема, которая придает ПТМСП уникальные транспортные характеристики. В работе [28] с помощью метода аннигиляции позитронов было показано, что обработка пленок ПТМСП СК- CO_2 приводит к увеличению малых и больших ЭСО, а оценка физического старения показала заметно более высокую устойчивость увеличенного свободного объема обработанных СК- CO_2 пленок ПТМСП. Наблюдаемое нами очевидное увеличение проницаемости и большая стабильность проницаемости во времени при обработке пленок флюидами может быть результатом изменения свободного объема при увеличении упорядоченности упаковки макроцепей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выдерживание пленок ПТМСП в СК- CO_2 и СК- CHF_3 приводит к уменьшению жесткости полимера. Характер изменений газопроницаемости в пленках после обработки для обоих флюидов аналогичен и зависит от давления флюида. Коэффициенты проницаемости пленок, выдержанных при давлении 15 МПа либо остаются на уровне исходной необработанной пленки (при выдерживании в течение 3 ч), либо заметно снижаются (при длительном выдерживании в течение 20 ч). Противоположный эффект наблюдается в случае обработки пленок в условиях высокого давления. Пленки, выдержанные при 35 МПа, демонстрировали заметный рост коэффициентов проницаемости по сравнению с исходным значением. Исследование газотранспортных характеристик во времени в пленках, обработанных СКФ, выявило различия в скорости падения проницаемости в обработанных пленках. Пленка с наибольшим падением проницаемости после обработки показала наибольшую стабильность по сравнению с пленками, в которых наблюдалось повышение или незначительное уменьшение проницаемости после обработки флюидами. Показано, что выдерживание пленок в СК- CO_2 и СК- CHF_3 оказывает положительный эффект на стабильность транспортных характеристик во времени. Сравнение

проницаемости обработанных и необработанной пленок ПТМСП через 1 год выявило заметно меньшую скорость падения коэффициентов проницаемости во времени обработанных пленок по сравнению с необработанной. Значения проницаемости через 1 год для образца с наибольшим приростом проницаемости после обработки в СКФ близки к уровню исходных значений проницаемости необработанной пленки. Таким образом, в работе показано, что, варьируя тип флюида и режим обработки пленок, можно осуществлять структурную модификацию ПТМСП и эффективно влиять как на уровень проницаемости, так и на сохранение транспортных параметров в течение времени.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН, государственного задания ИСПМ РАН (тема FFSM-2024-0002) и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope D.S., Koros W.J., Hopfenberg H.B. // *Macromolecules*. 1994. Vol. 27. No 20. P. 5839.
2. Toy L.G., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., He Z., Masuda T., Teraguchi M., Yampolskii Yu.P. // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. No 7. P. 2516.
3. Morisato A., Shen H.C., Sankar S.S., Freeman B.D., Pinnau I., Casillas C.G. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1996. Vol. 3. No 13. P. 2209.
4. Masuda T. // *Polym. Rev.* 2017. Vol. 57. No 1. P. 1.
5. Yampolskii Y. // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45. No 8. P. 3298.
6. Yampolskii Y. // *Polym. Rev.* 2017. Vol. 57. No 1. P. 200.
7. Pinnau I., Toy L.G. // *J. Membr. Sci.*, 1996. Vol. 116. No 2. P. 199.
8. Morisato A., Pinnau I. // *J. Membr. Sci.* 1996. Vol. 121. No 2. P. 243.
9. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. No 1. P. 109.
10. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1985. Vol. 30. No 4. P. 1605.
11. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105. No 25. P. 7473.
12. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampolskii Yu.P. // *J. Membr. Sci.* 1991. Vol. 60. No 1. P. 13.
13. Tanaka A., Nitta K., Maekawa R., Masuda T., Higashimura T. // *Polym. J.* 1992. Vol. 24. No. 11. P. 1173.
14. Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1995. Vol. 33. No 2. P. 289.
15. Langsam M., Robeson L.M. // *Polym. Eng. Sci.* 1989. Vol. 29. No 1. P. 44.
16. Jia J., Baker G.L. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1998. Vol. 36. P. 959.
17. Kelman S.D., Matteucci S., Bielawski C.W., Freeman B.D. // *Polymer*. 2007. Vol. 48. P. 6881.
18. Makrushin V., Kossov A., Polevaya V., Levin I., Bezgin D., Syrtsova D., Matson S. // *Polymers*. 2023. Vol. 15. No. 9. P. 2172.
19. Nalawade S.P., Picchioni F., Janssen L.P.B. M. // *Progr. Polym. Sci.* 2006. Vol. 31. No 1. P. 19.
20. Alessi P., Cortesi A., Kikic I., Vecchione F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 88. No 9. P. 2189.
21. Asada M., Jiang N., Sendogdular L., Sokolov J., Endoh M. K., Koga T., Fukuto M., Yang L., Akgun B., Dimitriou M., Satija S. // *Soft Matter*. 2014. Vol. 10. No 34. P. 6392.
22. Bal J.K., Beuvier T., Chebil M.S., Vignaud G., Grohens Y., Sanyal M.K., Gibaud A. // *Macromolecules*. 2014. Vol. 47. No 24. P. 8738.
23. Akin O., Temelli F. // *J. Membr. Sci.* 2012. Vol. 399. P. 1.

24. *Ronova I.A., Alentiev A.Y., Chisca S., Sava I., Bruma M., Nikolaev A.Y., Belov N.A., Buzin M.I.* // Struct. Chem. 2014. Vol. 25. No 1. P. 301.
 25. *Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Y., Nikolaev A.Y., Chirkov S.V.* // Struct. Chem. 2018. Vol. 29. No 2. P. 457.
 26. *Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А., Николаев А.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 3. С. 3.
 27. *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., Мартынов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шальгин А.С.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337.
 28. *Claes S., Vandezande P., Mullens S., Van Bael M.K., Maurer F.H.* // Macromolecules. 2011. Vol. 44. No 8. P. 2766.
 29. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Власов М.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 2. С. 50.
 30. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Власов М.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 3. С. 40.
 31. *Khotimsky V., Tchirkova M., Litvinova E., Rebrov A., Bondarenko G.* // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2003. Vol. 41. P. 2133.
-

EFFECT OF SUPERCRITICAL CO₂ AND CHF₃ TREATMENT OF PTMS FILMS ON MECHANICAL AND GAS TRANSPORT PROPERTIES

S.M. Matson — A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0002-0384-6154. E-mail: matson@ips.ac.ru (*for correspondence*)

A.A. Kossov — A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences. ORCID: 0009-0000-8380-9136. E-mail: akossoff@ips.ac.ru

A.S. Kechekyan — N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0001-9731-7351. E-mail: kec-alexander@yandex.ru

A.M. Vorobey — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0002-5442-5675. E-mail: vorobei@supercritical.ru

O.O. Parenago — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0002-4329-3662. E-mail: oparenago@scf-tp.ru

The effect of SC-CO₂ and SC-CHF₃ treatment of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP] films on their mechanical properties and gas permeability was investigated. Treatment of PTMSP films in supercritical fluids (SCF) leads to a decrease in the elastic modulus (Young's modulus, E) and an increase in the relative elongation at break (ε), which is especially pronounced when processing films under high pressure (35 MPa). It is shown that the permeability coefficients of films treated at a pressure of 150 MPa either remain at the level of the initial untreated film (time of treatment 3 hours) or decrease noticeably (time of treatment 20 hours). At the same time, treatment of the films at a higher pressure of 35 MPa leads to a noticeable increase in the permeability coefficients. Films treated with both SCFs have a noticeably lower rate of decrease in permeability coefficients over time compared to untreated PTMSP. Thus, in untreated film after 1 year of storage in air, the permeability coefficients for O₂, N₂ and CO₂ decreased by 50–60 %, while in treated films, the decrease in permeability over the same period is 10–40 %. The permeability values after 1 year for the sample with the greatest

increase in permeability after treatment in SCF are close to the level of the initial permeability values of the untreated film. Thus, the work shows that by varying the type of fluid and the mode of film treatment, it is possible to carry out structural modification of PTMSP and effectively influence both the level of permeability and stabilization of transport parameters over time.

Key words: polymeric membranes, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), supercritical fluids, gas permeation, mechanical properties.

REFERENCES

1. Pope D.S., Koros W.J., Hopfenberg H.B. // *Macromolecules*. 1994. Vol. 27. No 20. P. 5839.
2. Toy L.G., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., He Z., Masuda T., Teraguchi M., Yampolskii Yu.P. // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. No 7. P. 2516.
3. Morisato A., Shen H.C., Sankar S. S., Freeman B. D., Pinnau I., Casillas C.G. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1996. Vol. 34. No 13. P. 2209.
4. Masuda T. // *Polym. Rev.* 2017. Vol. 57. No 1. P. 1.
5. Yampolskii Y. // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45. No 8. P. 3298.
6. Yampolskii Y. // *Polym. Rev.* 2017. Vol. 57/ No 1. P. 200.
7. Pinnau I., Toy L.G. // *J. Membr. Sci.* 1996. Vol. 116. No 2. P. 199.
8. Morisato A., Pinnau I. // *J. Membr. Sci.* 1996. Vol. 121. No 2. P. 243.
9. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. No 1. P. 109.
10. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1985. Vol. 30. No 4. P. 1605.
11. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105. No 25. P. 7473.
12. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampolskii Yu.P. // *J. Membr. Sci.* 1991. Vol. 60. No 1. P. 13.
13. Tanaka A., Nitta K., Maekawa R., Masuda T., Higashimura T. // *Polym. J.* 1992. Vol. 24. No 11. P. 1173.
14. Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1995. Vol. 33. No 2. P. 289.
15. Langsam M., Robeson L.M. // *Polym. Eng. Sci.* 1989. Vol. 29. No 1. P. 44.
16. Jia J., Baker G.L. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1998. Vol. 36. P. 959.
17. Kelman S.D., Matteucci S., Bielawski C.W., Freeman B.D. // *Polymer*. 2007. Vol. 48. P. 6881.
18. Makrushin V., Kossov A., Polevaya V., Levin I., Bezgin D., Syrsova D., Matson S. // *Polymers*. 2023. Vol. 15. No 9. P. 2172.
19. Nalawade S.P., Picchioni F., Janssen L.P.B.M. // *Progr. Polym. Sci.* 2006. Vol. 31. No 1. P. 19.
20. Alessi P., Cortesi A., Kikic I., Vecchione F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 88. No 9. P. 2189.
21. Asada M., Jiang N., Sendogdular L., Sokolov J., Endoh M. K., Koga T., Fukuto M., Yang L., Akgun B., Dimitriou M., Satija S. // *Soft Matter*. 2014. Vol. 10. No 34. P. 6392.
22. Bal J.K., Beuvier T., Chebil M.S., Vignaud G., Grohens Y., Sanyal M.K., Gibaud A. // *Macromolecules*. 2014. Vol. 47. No 24. P. 8738.
23. Akin O., Temelli F. // *J. Membr. Sci.* 2012. Vol. 399. P. 1.
24. Ronova I.A., Alentiev A.Y., Chisca S., Sava I., Bruma M., Nikolaev A.Y., Belov N.A., Buzin M.I. // *Struct. Chem.* 2014. Vol. 25. No 1. P. 301.
25. Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Y., Nikolaev A.Y., Chirkov S.V. // *Struct. Chem.* 2018. Vol. 29. No 2. P. 457.
26. Alentiev A.Y., Chirkov S.V., Nikiforov R.Y., Belov N.A., Orlova A.M., Kuznetsov A.A., Keche-kyan A.S., Kechekyan P.A., Nikolaev A.Y. // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. Vol. 4. No 3. P. 162.
27. Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I.,

- 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., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S // Russ. Chem. Rev. 2020. Vol. 89. No 12. P. 1337. DOI: 10.1070/RCR4932.*
28. *Claes S., Vandezande P., Mullens S., Van Bael M.K., Maurer F.H. // Macromolecules. 2011. Vol. 44. No 8. P. 2766.*
29. *Zalepugin D.Yu., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V., Vlasov M.I. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 12. P. 1294.*
30. *Zalepugin D.Yu., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V., Vlasov M.I. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 12. P. 1125.*
31. *Khotimsky V., Tchirkova M., Litvinova E., Rebrov A., Bondarenko G. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2003. Vol. 41. P. 2133.*
-
-