

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА)

© 2023 г. В. П. Макрушин^а, В. К. Черников^а, И. С. Левин^а, А. А. Коссов^а, С. М. Матсон^а, *

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

В работе было проведено исследование термо-окислительной устойчивости и газотранспортных свойств образцов поли(4-метил-2-пентина) (ПМП) смешанного конфигурационного состава (50% *цис*-звеньев) в присутствии фенольных антиоксидантов Irganox 1076, Irganox 1010, Vulkanox BHT и Rianox 1520, различающихся природой и строением заместителей бензольного кольца. Отжиг пленок ПМП при 140°C показал, что пленки с добавлением Irganox 1076 и Irganox 1010 сохраняют прочность и стабильность газотранспортных свойств минимум в течение 150 ч суммарного прогрева после умеренного снижения проницаемости (~30%) в первые 48 ч прогрева. Пленки ПМП с Vulkanox BHT и Rianox 1520 после 48 ч нагрева при 140°C демонстрируют увеличение коэффициентов газопроницаемости, указывающее на начало деградации полимера, а после 100 ч нагрева разрушаются. Методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей для пленок с наиболее эффективными стабилизаторами Irganox 1076 и Irganox 1010 было выявлено уменьшение межцепных расстояний после отжига, что указывает на увеличение плотности упаковки макромолекул в результате термически активированной релаксации.

Ключевые слова: поли(4-метил-2-пентин), газопроницаемость, термоокислительная стабильность, отжиг

DOI: 10.31857/S2218117223030070, **EDN:** ESQNZR

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие мембранных разделительных технологий обусловлено рядом преимуществ, таких как относительная простота эксплуатации и более низкая стоимость по сравнению с другими разделительными технологиями, например, дистилляцией. Практически все коммерческие мембраны, используемые в настоящее время, являются полимерными [1, 2]. Однако эти полимерные мембраны имеют ряд недостатков, а именно, недостаточная селективная проницаемость, термическая нестабильность и подверженность физической деградации [3]. Поэтому создание мембранных материалов с улучшенными свойствами будет способствовать более быстрому развитию и распространению мембранных технологий.

Стеклообразные полимеры 1,2-дизамещенных ацетиленов обладают рекордно высокими параметрами газо-/паро-проницаемости и необычной для стеклообразных полимеров преимущественной проницаемостью по большим органическим молекулам [4–7]. Уникальные свойства

этих полимеров обусловлены их специфической структурой. Жесткие основные цепи, содержащие чередующиеся двойные связи, и объемные боковые заместители дизамещенных полиацетиленов препятствуют плотной упаковке макроцепей и формируют полимерную матрицу с большой долей свободного объема и высокой удельной поверхностью по БЭТ.

Газоразделительные характеристики дизамещенных полиацетиленов делают их потенциально привлекательными в качестве мембранных материалов, в частности, для разделения смесей с низким содержанием высших углеводородов (природного газа, попутного газа и т.д.). Однако для высоко проницаемых дизамещенных полиацетиленов наблюдается заметное снижение доли свободного объема с течением времени и, как следствие, падение коэффициентов проницаемости вследствие релаксации макроцепей [8–10]. Физическое старение присуще в той или иной мере всем стеклообразным полимерам [3, 11, 12]. При этом в полимерах с высокой долей свободного объема физическое старение обычно протекает быстрее.

Поли(4-метил-2-пентин) [ПМП] является углеводородным представителем высокопроницаемых 1,2-дизмещенных полиацетиленов. Этот полимер демонстрирует высокие параметры проницаемости по постоянным и конденсирующимся газам, а также высокую селективность выделения *n*-бутана из смеси *n*-бутан/метан [13–16]. По сравнению с наиболее изученным поли(1-триметилсилил-1-пропином) [ПТМСП], который демонстрирует рекордный уровень проницаемости, ПМП обладает лучшей химической устойчивостью, обусловленной большей стабильностью связей C–C по сравнению с C–Si. Кроме того, отсутствие перехода стеклования позволяет использовать ПМП при повышенных температурах [17]. Как и большинство полимеров, обладающих высокой долей свободного объема, ПМП подвержен процессам физического старения, при котором наблюдается изменение свойств полимера с течением времени при хранении [18–20].

Термический отжиг является одним из простых и эффективных методов регулирования организации и пористой структуры полимерной мембраны. При термообработке релаксация полимерных сегментов может контролироваться изменением температуры, что способствует более быстрому достижению состояния термодинамического равновесия. Контролируемый термический отжиг также позволяет получать мембраны с повышенной селективностью для различных областей газоразделения [21, 22].

При комнатной температуре на воздухе дизмещенные полиацетилены довольно стабильны, в то время как при повышенных температурах в кислород-содержащих средах эти полимеры подвержены ускоренной деструкции вследствие окисления. Для решения проблемы термоокислительной деструкции могут использоваться малые добавки антиоксидантов, ингибирующих процесс деструкции, что позволяет продлить срок службы полимерного материала [23–25]. Широкое распространение в качестве антиоксидантов получили пространственно-затрудненные фенольные соединения, обладающие высокой антиоксидантной эффективностью, низкой токсичностью, а также доступной технологией их производства.

Ранее нами была показана высокая эффективность антиоксиданта фенольного типа Irganox 1076 для повышения термо-окислительной стабильности ПТМСП [26, 27]. Настоящая работа является частью цикла исследований влияния антиоксидантов различного типа на стабильность и газотранспортные свойства пленок 1,2-дизмещенных полиацетиленов. В работе исследовано влияние термического отжига на стабильность, надмолекулярную организацию и газотранспортные свойства изотропных пленок ПМП, приготовленных с добавлением фенольных антиокси-

дантов различающейся химической структуры, по сравнению с пленками из чистого ПМП. В качестве антиоксидантов были выбраны фенольные антиоксиданты Irganox 1076, Irganox 1010, Vulkanox BHT и Rianox 1520, различающиеся природой и строением заместителей бензольного кольца, которые являются высокоэффективными фенольными антиоксидантными стабилизаторами и широко применяются для защиты полимеров, например, полиолефинов, от термоокислительной деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Синтез и очистка

Метод получения мономера 4-метил-2-пентина приведен в патенте [28].

Очистку мономера (99.9%) и растворителя циклогексана ($\geq 99.8\%$, “Fisher Chemicals”) перед полимеризацией проводили по стандартной методике, описанной в работе [29]. Катализатор пентабромид ниобия NbBr_5 (99.9%, “ABCR”), а также сокатализатор Et_3SiH ($\geq 97.0\%$, “Fluka”) использовали в полимеризации без предварительной очистки.

Полимеризацию и обработку полученных полимеров проводили по методике, описанной в работе [29].

Антиоксиданты Irganox 1076 (октадецил-3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-пропионат), Irganox 1010 (пентаэритрит тетраокси(3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропионат), Vulkanox BHT (4-метил-2,6-дитретбутилфенол) и Rianox 1520 (2,4-бис[(октилтио)-метил]-о-крезол) фирмы Nortex использовали без дополнительной очистки.

Характеристика образцов ПМП

Методики измерения характеристической вязкости и молекулярной массы образцов ПМП приведены в работе [29].

Приготовление пленок

Пленки ПМП готовили по стандартной методике поливом из растворов полимера (1.5 мас. %) в циклогексане [26]. Пленки ПМП с антиоксидантами готовили по аналогичной методике из растворов полимеров в циклогексане, в которые добавляли 2 мас. % антиоксиданта. Толщина пленок, отлитых из растворов чистого полимера и с добавлением стабилизаторов, составляла 30–50 мкм.

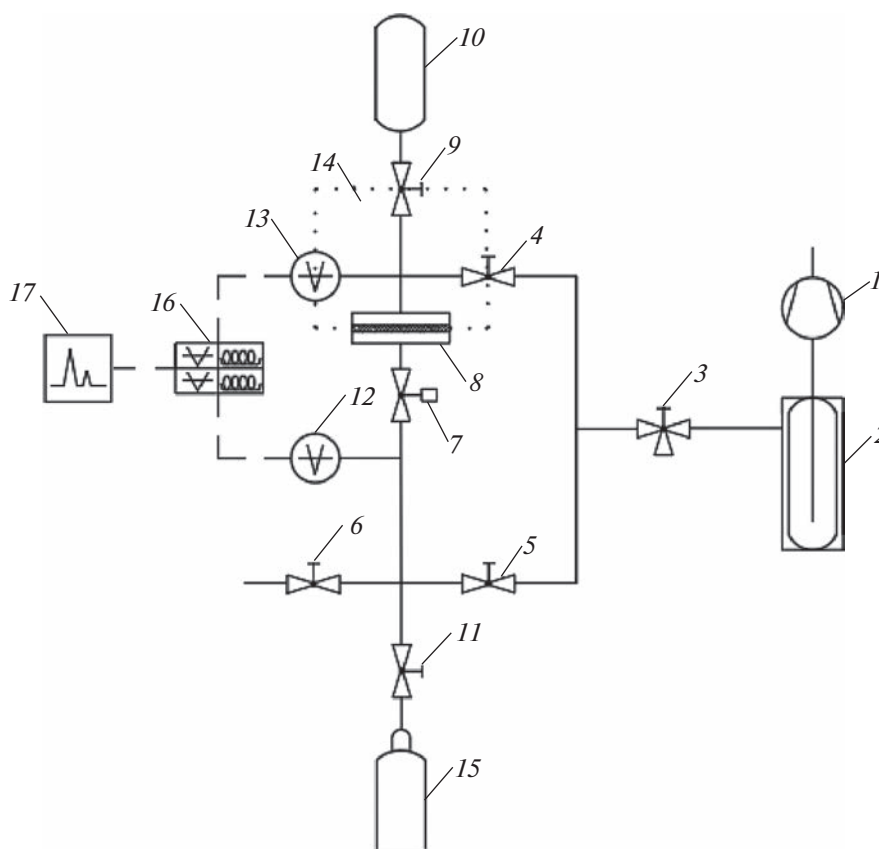


Рис. 1. Схема установки по измерению проницаемости индивидуальных газов через пленочные полимерные мембраны: 1 – вакуумный насос; 2 – ловушка с жидким азотом; 3 – трехходовой кран; 4, 5, 6, 9, 11 – вентили; 7 – электромагнитный клапан; 8 – измерительная ячейка; 10 – калибровочная емкость заданного объема; 12 – манометр высокого давления; 13 – манометр низкого давления; 14 – рабочий объем пермеата; 15 – баллон с газом; 16 – блок управления; 17 – регистрирующее устройство.

Термический отжиг пленок

Оборудование и процедура отжига образцов пленок чистого ПМП и ПМП с добавлением антиоксидантов описаны в работе [26].

Исследование методом РСА

Методика исследования полимерных пленок методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей приведена в работе [27].

Измерение газопроницаемости

Параметры проницаемости по индивидуальным газам O_2 , N_2 , H_2 и CO_2 пленок определяли на установке, предназначенной для измерения проницаемости плоских полимерных мембран (рис. 1). Принцип работы установки основан на манометрическом методе измерения расхода газа, прошедшего через пленочную мембрану. Расход газа определяли по времени его натекания в калибро-

ванный, откачанный объем. Коэффициенты проницаемости мембраны рассчитывали по формуле:

$$P(\text{Баррер}) = 10^4 V \Delta p h / (t S p_{\text{вх}} \times 760 \times 76),$$

где V – калиброванный откачанный объем (1175 мл); S – площадь мембраны (24.18 см^2); h – толщина мембраны (см); $p_{\text{вх}}$ – перепад давления на мембране (до 10 атм); 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), 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 $p_{\text{вх}}$.

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

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

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики ПМП

Образец	Каталитическая система	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	M_w , 10^{-3}	M_w/M_n	% <i>цис</i> -звеньев
ПМП-1	NbBr ₅	80	3.1	880	1.6	50
ПМП-2	NbBr ₅ /Et ₃ SiH	70	3.7	1100	1.6	50

[Mon]₀ = 1 моль/л; [Mon]/[Cat] = 50; [Cat] = [Cocat] = 1; время полимеризации 7 сут; T = 80°C; растворитель: циклогексан.

Для экспериментов по газопроницаемости использовали O₂ (объемная доля кислорода 99.999%), N₂ (объемная доля азота 99.999%), H₂ (объемная доля водорода 99.999%) и CO₂ (объемная доля диоксида углерода 99.995%) производства АО “Линде газ Рус”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Макромолекулы ПМП содержат чередующиеся двойные C=C связи, которые могут обладать как *цис*-, так и *транс*-конфигурацией, причем звенья разных конфигураций могут содержаться в разных количественных соотношениях. Образцы ПМП, синтезированные под действием каталитических систем на основе пентахлорида и пентабромида ниобия, характеризуются смешанным *цис/транс*-составом [29, 30]. В случае использования каталитических систем на основе TaBr₅ образцы полимера имеют преимущественное содержание *транс*-звеньев и являются частично либо полностью нерастворимыми в органических растворителях, что в большинстве случаев не позволяет изготовить пленки и исследовать газотранспортные характеристики. Поэтому в данной работе для приготовления изотропных пленок мы синтезировали образцы ПМП с использованием NbBr₅-содержащих каталитических систем. Условия синтеза образцов ПМП представлены в табл. 1. Образцы ПМП-1 и ПМП-2 имеют одинаковый конфигурационный состав (50% *цис*-звеньев) и несколько различаются по молекулярно-массовым характеристикам.

При нагревании пленки ПМП-1 и ПМП-2 ведут себя аналогичным образом: в ходе отжига при температуре 100°C в течение 24 ч наблюдается ухудшение их механических характеристик, что приводит к увеличению их хрупкости и разрушению. Кроме того, наблюдается изменение цвета пленок с бесцветного на коричневый, что также свидетельствует о процессах термо-окислительной деструкции. Разрушение пленок ПМП происходит за счет ускоренного при высоких температурах окисления на воздухе. Предполагается, что окисление дизацетиленовых полиацетиленов происходит по радикальному механизму окислительной деструкции, активной частицей в котором является пероксильный радикал ROO• [31]. Пространственно-затрудненные фенолы выпол-

няют функцию доноров атомов водорода, обрывающих свободные радикалы, и проявляют высокую эффективность в ингибировании процессов окислительной деструкции полимерных материалов.

Ранее в работах [26, 28] нами было показано, что добавление стабилизирующего агента фенольного типа Irganox 1076 в пленки ПТМСП позволяет значительно повысить их термо-окислительную стабильность при повышенных температурах. С целью улучшения термостабильности пленок ПМП были приготовлены пленки с пространственно-затрудненными фенольными антиоксидантами: Irganox 1076, Irganox 1010, Vulkanox BHT и Rianox 1520. Структурные формулы антиоксидантов приведены на рис. 2.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов проницаемости и идеальной селективности для свежеприготовленных изотропных пленок чистых образцов ПМП и с добавлением стабилизаторов. Как видно, при добавлении стабилизирующих агентов во всех случаях наблюдается снижение коэффициентов газопроницаемости по индивидуальным газам (около 25%) по отношению к пленкам чистого ПМП. Вероятно, большие молекулы антиоксидантов занимают часть свободного объема полимерной матрицы, что приводит к снижению доли свободного объема и, как следствие, к понижению проницаемости газов через мембрану. Снижение проницаемости сопровождается ожидаемым некоторым ростом идеальной селективности, например, для пары CO₂/N₂ до 10%.

Введение стабилизаторов позволяет повысить устойчивость пленок ПМП к термическому воздействию (табл. 3 и 4). При этом ингибирующий эффект стабилизаторов на деструктивные процессы в цепи полимера различается и аналогичен в ПМП-1 и ПМП-2. Пленки ПМП-1, и ПМП-2 со стабилизаторами Irganox 1076 и Irganox 1010 сохраняют прочность минимум в течение 150 ч прогрева при 140°. Как показывают данные табл. 3 и 4, в результате термообработки пленок ПМП-1 и ПМП-2 со стабилизаторами Irganox 1076 и Irganox 1010 наблюдается падение коэффициентов газопроницаемости, сопровождаемое небольшим ростом значений идеальной селективности. Снижение проницаемости пленок после термообработки обусловлено ускоренной релаксацией в

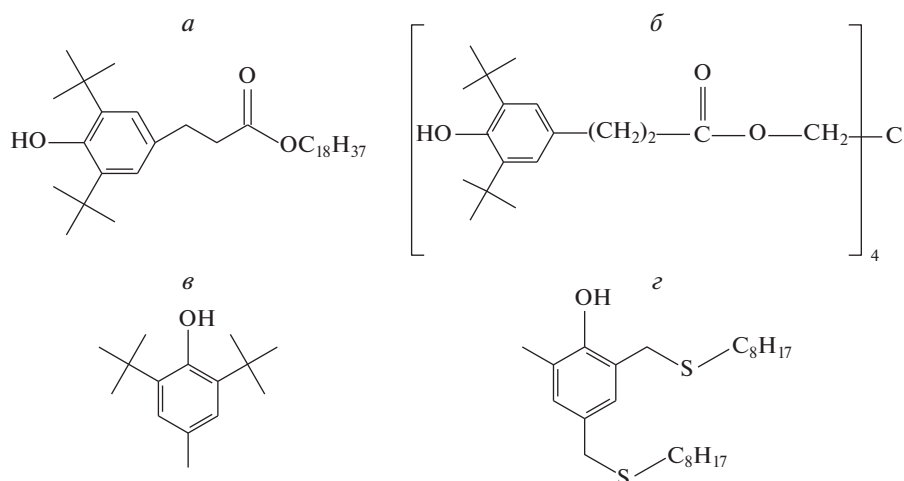


Рис. 2. Структурные формулы антиоксидантов: (а) Irganox 1076, (б) Irganox 1010, (в) Vulkanox BHT, (г) Rianox 1520.

условиях отжига и уменьшением доли свободного объема.

Пленки ПМП с добавлением стабилизаторов Vulkanox BHT и Rianox 1520 при прогреве при 140°C уже после 48 ч демонстрируют увеличение коэффициентов проницаемости по индивидуальным газам и снижение идеальной селективности. Эти данные свидетельствуют о протекании деструктивных процессов в пленках ПМП со стабилизаторами Vulkanox BHT и Rianox 1520, приводящих к образованию дефектов в пленках и неселективному транспорту в них. В результате дальнейшего прогрева (до 100 ч) пленки становятся хрупкими.

На рис. 3 представлены диаграммы, демонстрирующие изменение коэффициентов проницаемости по индивидуальным газам CO₂, H₂, O₂ и N₂ для пленок ПМП-1 и ПМП-2 со стабилизиру-

ющими агентами Irganox 1076 и Irganox 1010 в результате термического отжига. Наибольшее падение коэффициентов проницаемости (~30%) происходит в течение первых 48 ч прогрева. При дальнейшем прогреве пленок значения коэффициентов проницаемости изменяется заметно слабее и уровень проницаемости остается на одном уровне.

Для исследования изменений структуры пленок со стабилизаторами при термическом отжиге методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей был проведен анализ пленок ПМП-1, стабилизированных антиоксидантами Irganox 1076 и Irganox 1010, до и после прогрева в течение суммарного времени 150 ч при $T = 140^\circ\text{C}$. Рентгенографические характеристики пленок свидетельствуют, что нагревание пленок ПМП, стабилизированных Irganox 1076 и Irganox 1010,

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости по индивидуальным газам свежеприготовленных пленок чистого ПМП и с добавлением стабилизаторов Irganox 1076 (C1), Irganox 1010 (C2), Vulkanox BHT (C3), Rianox 1520 (C4)

Образец	Проницаемость P , Баррер*				Селективность	
	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	α (O ₂ /N ₂)	α (CO ₂ /N ₂)
ПМП-1	2250	1200	4700	8750	1.9	7.3
ПМП-1 C1	1800	900	4000	7600	2.0	8.4
ПМП-1 C2	1900	900	3900	7500	2.1	8.3
ПМП-1 C3	1400	700	3000	5500	2.0	7.6
ПМП-1 C4	1650	800	3600	6500	2.1	8.1
ПМП-2	1500	700	3400	5700	2.1	8.1
ПМП-2 C1	950	400	2300	4000	2.4	10.0
ПМП-2 C2	1100	500	2400	4600	2.2	9.2
ПМП-2 C3	900	400	2000	3500	2.2	8.7
ПМП-2 C4	1100	500	2400	4300	2.2	8.6

* 1 Баррер = 10^{-10} см³ (н.у.) см см⁻² с⁻¹ (см рт. ст.)⁻¹.

Таблица 3. Изменение коэффициентов проницаемости в результате отжига при 140°C пленок ПМП-1 с добавлением стабилизаторов Irganox 1076 (C1), Irganox 1010 (C2), Vulkanox ВНТ (C3), Rianox 1520 (C4)

Общее время отжига, ч	Проницаемость P , Баррер				Селективность	
	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$
ПМП-1 C1						
0	1800	900	4000	7600	2.0	8.4
48	1300	700	2800	6000	1.9	8.6
100	1100	600	2400	5200	1.8	8.7
150	1000	550	2200	4800	1.8	8.7
ПМП-1 C2						
0	1900	900	3900	7500	2.1	8.3
48	1200	600	2500	5200	2.0	8.7
100	1000	550	2200	4800	1.8	8.7
150	900	500	2000	4400	1.8	8.8
ПМП-1 C3						
0	1400	700	3000	5500	2.0	7.9
48	2300	2000	4000	6200	1.2	3.1
72	2500	2100	4300	6400	1.2	3.0
100	—	—	—	—	—	—
ПМП-1 C4						
0	1650	800	3600	6500	2.1	8.1
48	2000	1700	4700	7000	1.2	4.1
72	2200	2000	5000	7400	1.1	3.7
100	—	—	—	—	—	—

Таблица 4. Изменение коэффициентов проницаемости в результате отжига при 140°C пленок ПМП-2 с добавлением стабилизаторов Irganox 1076 (C1), Irganox 1010 (C2), Vulkanox ВНТ (C3), Rianox 1520 (C4)

Общее время отжига, ч	Проницаемость P , Баррер				Селективность	
	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$
ПМП-2 C1						
0	950	400	2300	4000	2.4	10.0
48	700	340	1400	3500	2.1	10.3
100	600	300	1200	3100	2.0	10.3
150	550	250	1000	2600	2.2	10.4
ПМП-2 C2						
0	1100	500	2400	4600	2.2	9.2
48	800	400	1700	3700	2.0	9.3
100	700	350	1500	3300	2.0	9.4
150	600	300	1300	2900	2.0	9.7
ПМП-2 C3						
0	900	400	2000	3500	2.2	8.7
48	1700	1200	2900	4400	1.4	3.7
72	2000	1500	3100	4800	1.3	3.2
100	—	—	—	—	—	—
ПМП-2 C4						
0	1100	500	2400	4300	2.2	8.6
48	2100	1800	3500	6000	1.2	3.3
72	2500	2000	3800	6400	1.2	3.2
100	—	—	—	—	—	—

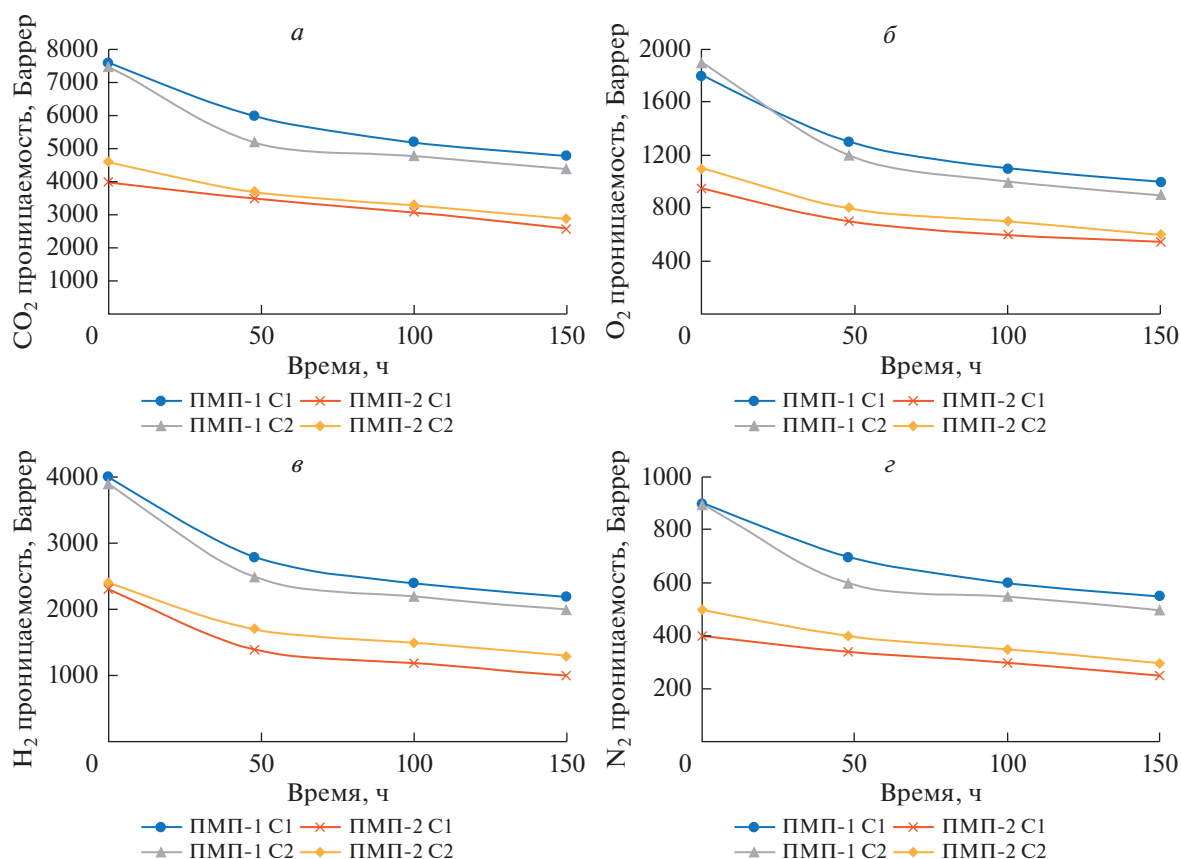


Рис. 3. Коэффициенты проницаемости по индивидуальным газам (а) CO₂, (б) O₂, (в) H₂, (г) N₂ стабилизированных ПМП-1 и ПМП-2 в результате отжига при 140°C в течение 150 ч.

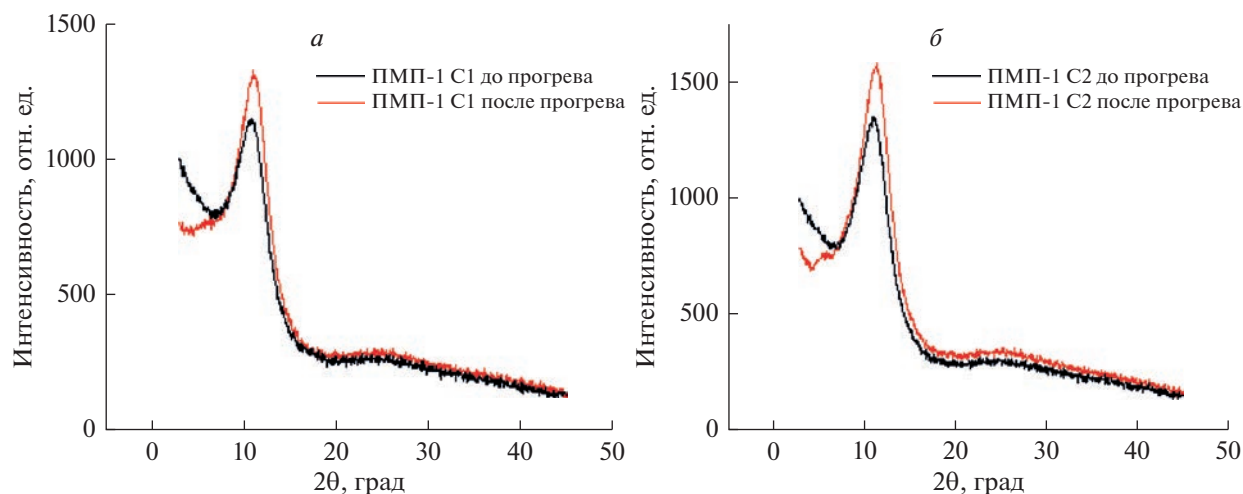


Рис. 4. Дифракционные кривые образцов ПМП-1, содержащих антиоксиданты Irganox 1076 (а) и Irganox 1010 (б) до и после термической обработки (140°C, 150 ч).

приводит к уменьшению величин межцепных расстояний, что свидетельствует об увеличении плотности упаковки макромолекул. Также, на дифрактограммах наблюдается смещение основного диффузного максимума в области $2\theta \sim 10^\circ$ в сторону больших углов, что также указывает на

уменьшение межцепных расстояний в пленках после термообработки и уплотнение макромолекул в процессе термического отжига (рис. 4). Данные РСА по увеличению плотности упаковки макромолекул в пленках в ходе отжига коррелируют с данными по газопроницаемости.

Таблица 5. Рентгенографические характеристики пленок ПМП-1 с добавлением стабилизаторов Irganox 1076 (C1) и Irganox 1010 (C2) до и после прогрева в течение суммарного времени 150 ч при $T = 140^\circ\text{C}$

Образец		Межплоскостное расстояние d , Å
ПМП-1 C1	До прогрева	8.6
	После прогрева	8.1
ПМП-1 C2	До прогрева	8.5
	После прогрева	7.9

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние антиоксидантов-стабилизаторов фенольного типа на термическую стабильность и газотранспортные характеристики изотропных пленок углеводородного дизамещенного полиацетилена ПМП. Были приготовлены пленочные мембраны с добавлением пространственно-затрудненных фенолов Irganox 1010, Irganox 1076, Vulkanox BHT и Rianox 1520. Термический отжиг пленок ПМП с добавлением стабилизаторов при 140°C показал, что введение стабилизирующих агентов в ПМП позволяет повысить термическую устойчивость полимера и проводить термический отжиг пленок на основе ПМП. В процессе отжига оба образца ПМП ведут себя аналогичным образом. При этом эффективность использованных стабилизаторов различается. Пленки ПМП с добавлением Irganox 1010 и Irganox 1076, имеющих объемную разветвленную структуру молекул, сохраняют механическую прочность и стабильность газотранспортных параметров минимум в течение 150 ч отжига при 140°C после небольшого падения значений в течение первых 48 ч отжига. Менее пространственно затрудненные Vulkanox BHT и Rianox 1520 оказались заметно менее эффективными ингибиторами термо-окислительной деструкции ПМП. Данные РСА показали уменьшение межцепных расстояний в пленках после отжига, что коррелирует с падением газопроницаемости.

Таким образом, из рассмотренной группы антиоксидантов наиболее предпочтительными для ПМП с точки зрения эффективности и влияния на газотранспортные характеристики представляются производные (3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-пропионовой кислоты: Irganox 1010 и Irganox 1076. Это позволяет рассматривать постмодификацию полимера с помощью введения антиоксидантов Irganox 1010 и Irganox 1076 как способ повышения термической устойчивости пленок на основе ПМП. Такой подход позволяет

проводить термический отжиг с целью стабилизации мембранных характеристик 1,2-дизамещенных полиацетиленов для использования в реальных промышленных процессах разделения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00334-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baker R.W., Low B.T. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 6999.
2. Galizia M., Chi W.S., Smith Z.P., Merkel T.C., Baker R.W., Freeman B.D. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 7809.
3. Low Z.X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 5871.
4. Masuda T. // *Polym. Rev.* 2017. V. 57. P. 1.
5. Yampolskii Y. // *Polym. Rev.* 2017. V. 57. P. 200.
6. Morisato A., Shen H.C., Sankar S.S., Freeman B.D., Pinnau I., Casillas C.G. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. P. 2209.
7. Toy L.G., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., He Z., Masuda T., Teraguchi M., Yampolskii Yu. P. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 2516.
8. Tanaka A., Nitta K., Maekawa R., Masuda T., Higashimura T. // *Polym. J.* 1992. V. 24. P. 1173.
9. Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1995. V. 33. P. 289.
10. Langsam M., Robeson L.M. // *Polym. Eng. Sci.* 1989. V. 29. P. 44.
11. Levita G., Struik L.C.E. // *Polymer*. 1983. V. 24. P. 1071.
12. Frieberg B.R., Glynos E., Sakellariou G., Tyagi M., Green P.F. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 7684.
13. Khosravi A., Vatani A., Mohammadi T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. P. 45158.
14. Yang Q., Grest G.Y. // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 102. P. 82.
15. Yang Q., Whiting W.I. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 549. P. 173.
16. Yang Q., Achenie L.E.K. // *Comput. Mater. Sci.* 2018. V. 143. P. 87.
17. Demko M.T., Cheng J.C., Pisano A.P. // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 6890.
18. Morisato A., He Z., Pinnau I. // *ACS Symp. Ser.* 1999. P. 56.
19. Nagai K., Sugawara A., Kazama S., Freeman B.D. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2004. V. 42. P. 2407.
20. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 109.
21. Sheng L., Ren J., Hua K., Li H., Feng Y., Deng. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. P. 117580.
22. Feng Y., Ren J., Li H., Zhao D., Sheng L., Wu Y., Zhao W., Deng M. // *Polymer*. 2021. V. 219. P. 123538.
23. Al-Malaika S. Thermal antioxidants. In *Polypropylene*. Springer, Dordrecht, 1999.

24. Li C., Wang J., Ning M., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 124. P. 4127.
25. Pospíšil J., Nešpůrek S. // Polym. Degrad. Stab. 1995. V. 49. P. 99.
26. Матсон С.М., Макрушин В.П., Левин И.С., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 409.
27. Shishatskiy S., Makrushin V., Levin I., Merten P., Matson S., Khotimskiy V. // Polymers. 2022. V. 14. P. 462.
28. Суровцев А.А., Петрушанская Н.В., Карнов О.П., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. Пат. 2228323 Российской Федерация. 2004.
29. Matson S.M., Makrushin V.P., Levin I.S., Zhilyaeva N.A., Litvinova E.G., Khotimskiy V.S. // Polymer. 2020. V. 202. P. 122682.
30. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. // Высокомолек. соед., Сер. А, 2003, Т. 45. С. 1259.
31. Masuda T., Tang B.-Z., Higashimura T. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2369.

The Effect of Introduction of Phenolic Antioxidants on the Thermal-Oxidative Stability and Gas Permeability of Poly(4-methyl-2-pentyne)

V. P. Makrushin¹, V. K. Chernikov¹, I. S. Levin¹, A. A. Kossov¹, and S. M. Matson^{1, *}

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Abstract: In this work, we studied the thermal-oxidative stability and gas transport properties of poly(4-methyl-2-pentyne) (PMP) film samples with mixed configurational composition (50% *cis*-units) in the presence of phenolic antioxidants Irganox 1076, Irganox 1010, Vulkanox BHT and Rianox 1520, which differ in the nature and structure of the substituents on the benzene ring. Annealing of PMP films at 140°C showed that films with the addition of Irganox 1076 and Irganox 1010 retain their strength and stability of gas transport properties for at least 150 h of total heating after a moderate decrease in permeability (~30%) in the first 48 h of heating. PMP films with Vulkanox BHT and Rianox 1520 after 48 h of heating at 140°C demonstrate an increase in gas permeability coefficients, indicating the onset of polymer degradation, and after 100 h of heating they are destroyed. The wide-angle X-ray diffraction of films with the most effective stabilizers Irganox 1076 and Irganox 1010 revealed a decrease in interchain distances after annealing, which indicates an increase in the packing density of macromolecules as a result of thermally activated relaxation.

Keywords: poly(4-methyl-2-pentyne), polymeric membranes, gas permeability, thermal-oxidative stability, annealing