

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ПО РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ–КРАФТСА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© Л. А. Куликов^{1,2}, Д. С. Бахтин^{1*}, В. Г. Полевая¹,
А. В. Балынин¹, А. Л. Максимов^{1,2}, А. В. Волков¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, Москва

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

* E-mail: db2@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 4 декабря 2018 г.

После доработки 13 декабря 2018 г.

Принята к публикации 13 декабря 2018 г.

Синтезированы и исследованы пористые ароматические каркасы нового поколения ПАК-ФК (PAF-FK), полученные с помощью реакции Фриделя–Крафтса между тетрафенилметаном и диметоксиметаном. Полученный материал обладает структурой, схожей с ПАК-11, и высокими значениями пористости ($S_{\text{ВЕТ}} = 768 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Введение 10 мас% ПАК-ФК позволяет стабилизировать газотранспортные характеристики поли[1-триметилсилил-1-пропин]а (ПТМСП) во времени. Так, в ходе 500 ч отжига при 100°C коэффициент проницаемости CO_2 композитного материала ПТМСП/ПАК-ФК снизился на 15% при увеличении идеальной селективности CO_2/N_2 с 5.6 до 6.1. При этом результирующие газотранспортные характеристики оказались сопоставимы с таковыми ранее изученных пористых ароматических каркасов ПАК-11 (PAF-11). Стоит отметить, что синтез ПАК-11 требует использования в большом количестве дорогостоящих реагентов, тогда как получение ПАК-ФК путем сшивки ароматических фрагментов молекул-мономеров с помощью реакции Фриделя–Крафтса является значительно более низким по стоимости реагентов и простоте проведения синтеза процессом.

Ключевые слова: ПАК-ФК, пористые ароматические каркасы, ПТМСП, физическое старение, газоразделение.

DOI: 10.1134/S0044461819020051

Для повышения эффективности мембранного газоразделения в настоящее время рассматриваются два основных направления: улучшение физико-механических и разделительных свойств материалов [1, 2] и разработка новых технологических схем реализации процесса газоразделения с уже существующими мембранами [3, 4]. Одним из перспективных направлений в разработке мембранных материалов с улучшенными свойствами является создание мембран со

смешанной матрицей (так называемые mixed matrix membranes) путем введения различных наполнителей в полимер. В последние годы активно исследуется новый тип наполнителей — пористые ароматические каркасы (ПАК), известные в иностранной литературе как Porous Aromatic Frameworks (PAF) [5–17]. Этот класс материалов представляет собой 3D-каркасы с размером порядка несколько сотен микрометров, грани которых состоят из нескольких последовательно

соединенных бензольных колец, что обеспечивает их жесткость, высокие значения внутренней поверхности (до $7360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [7]) и размер пор на уровне до нескольких нанометров. Было показано, что введение ПАК в полимерную матрицу сопровождается адсорбцией макроцепей на поверхности данных наночастиц, а также частичным проникновением фрагментов макроцепей в их поры. Такое снижение мобильности полимерных цепей позволяет существенно замедлить процесс их релаксации во времени, что является особенно актуальным для высокопроницаемых стеклообразных полимеров. За счет высокой доли неравновесного свободного объема (до 30% [18]) мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров демонстрируют рекордные транспортные характеристики, в то же время для них наиболее ярко выражено «физическое старение» за счет релаксации упаковки полимерных цепей, что приводит к снижению доли свободного объема и падению проницаемости во времени [1, 19, 20].

Было показано, что введение ПАК в ряд высокопроницаемых стеклообразных полимеров, которые также известны как полимеры с внутренней микропористостью (polymers of intrinsic microporosity), позволяет минимизировать нежелательный эффект физического старения и получать сплошные мембраны (40–120 мкм) [4–10] и композиционные мембраны с тонким селективным слоем [11, 12] со стабильными газотранспортными свойствами в течение длительного периода времени. Наряду с этим гидрофобная природа наночастиц обеспечивает их равномерное распределение в полимерной матрице, предотвращая их нежелательную агрегацию в процессе получения мембран. В результате могут быть получены как бездефектные толстые пленки (до 40–120 мкм [4–10]), так и тонкий селективный слой толщиной 2–6 мкм [11, 12]. Равномерное распределение наночастиц в полимерной матрице позволяет обеспечивать селективность исходного мембранного материала, при этом пористая структура ПАК может увеличивать газотранспортные характеристики в несколько раз [7]. Наряду с созданием мембран со смешанной матрицей для газоразделения [4–12] в литературе описаны работы по исследованию мембран, содержащих наночастицы пористых ароматических каркасов для процессов нанофильтрации органических сред [13], первапорации [14] и опреснения с помощью прямого осмоса [15]. Благодаря хорошей совместимости с органической фазой данный класс материалов активно исследуется в качестве пористых носителей для создания высокоэффективных катализаторов [21–24].

Существенным фактором, сдерживающим широкое применение пористых ароматических каркасов, является сложность их синтеза (см. схему) и контроля конечного размера частиц. Несмотря на это, модификация ПАК за счет введения функциональных групп (например, амино- или сульфогруппы) и объемных заместителей (например, фуллерены и их производные) позволяет улучшить газотранспортные характеристики получаемых пленок [7]. При этом стоит отметить недавнюю работу, в которой были синтезированы и охарактеризованы сплошные мембраны, целиком состоящие из ПАК [25].

Как правило, синтез пористых ароматических каркасов проводится с помощью различных реакций кросс-сочетания, таких как реакции Ямамото, Сузуки, Со-катализируемая реакция тримеризации арилацетиленов [26–28]. Также пористые ароматические каркасы могут быть получены с помощью традиционных методов органической химии, например, через реакцию металл-органических производных молекул-мономеров с галогенидами или эфирами элементов IV и V групп [29, 30]. Свойства конечного материала при этом определяются структурой и размером выбранных мономеров, а также используемым методом синтеза.

Ранее синтез ПАК для создания мембран со смешанной матрицей осуществляли с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(*p*-бромфенил)метаном и бифенилдиборной кислотой (см. схему). Недостаток данного метода — использование в большом количестве дорогостоящих реагентов, таких как ацетат палладия и бифенилдиборная кислота. Альтернатива данному методу синтеза ПАК — сшивка ароматических фрагментов молекул-мономеров с помощью реакции Фриделя–Крафтса [31, 32]. Достоинства нового метода заключаются в значительно более низкой стоимости реагентов и простоте проведения синтеза.

Целью данного исследования являлась разработка нового поколения пористых ароматических каркасов на основе сшитых метиленовыми группами молекул тетрафенилметана, синтезированных с помощью реакции Фриделя–Крафтса между тетрафенилметаном и диметоксиметаном. Предполагается, что полученные материалы за счет наличия метиленовых соединительных групп, придающих структуре ПАК большую лабильность, будут легче взаимодействовать с мембранным материалом — стеклообразным полимером поли[1-триметилсилил-1-пропин]ом (ПТМСП), обладающим рекордными значениями газопроницаемости среди всех известных полимерных материалов.

Экспериментальная часть

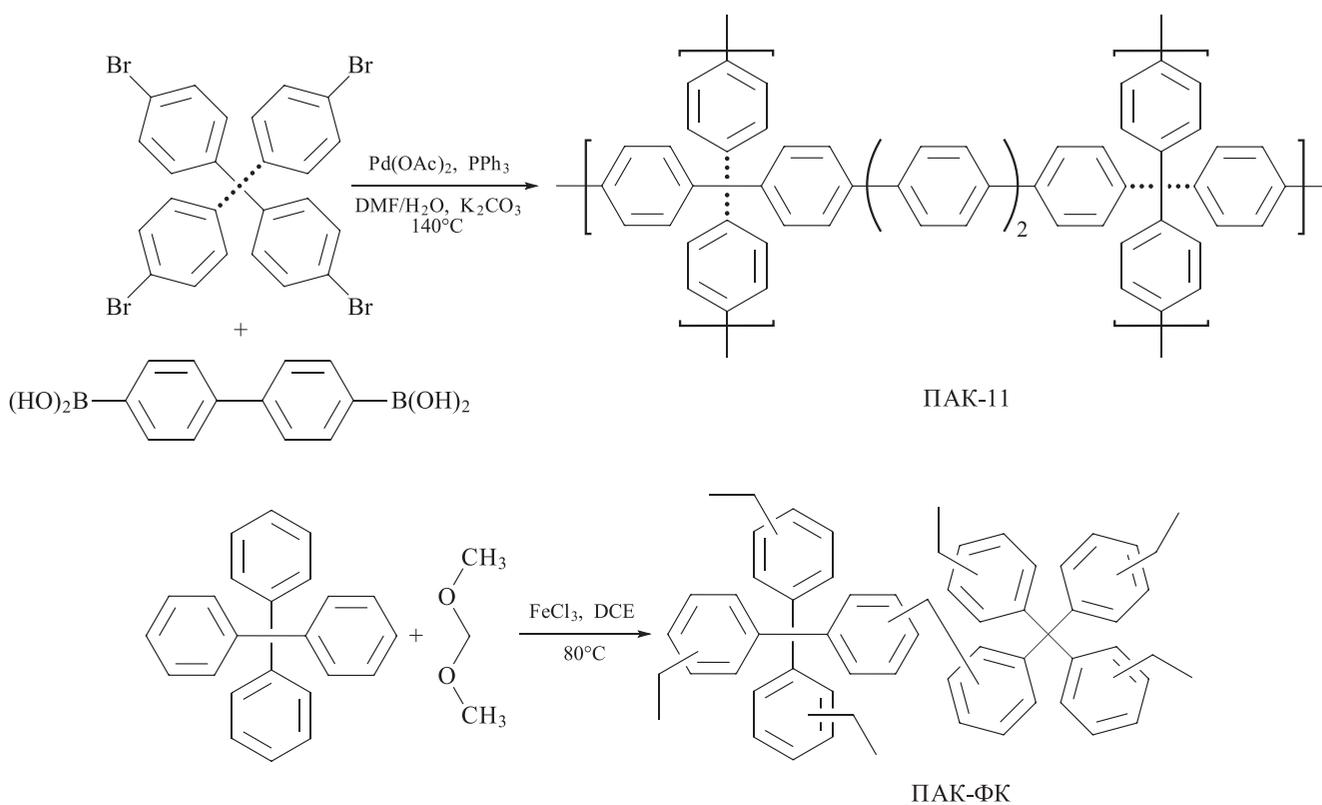
Синтез пористых ароматических каркасов. Синтез пористых ароматических каркасов с помощью реакции Фриделя–Крафтса (ПАК-ФК) проводили по следующей методике. В односторонней колбе емкостью 50 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, приготовили суспензию тетрафенилметана (3.2 г, 10 ммоль) и хлорида железа (4.8 г, 30 ммоль) в дихлорэтано (30 мл), после чего к смеси добавили диметоксиметан (10 мл, 247 ммоль) и поместили колбу в водяную баню. Реакцию вели при температуре 45°C в течение 5 ч, далее при температуре 80°C в течение следующих 12–19 ч. Контроль температуры осуществляли с помощью термодомы, подключенной к магнитной мешалке. По завершении реакции в колбу был добавлен метанол, осадок отфильтрован и промыт этанолом, 2 М метанольным раствором соляной кислоты, водой и тетрагидрофураном. Далее осадок был высушен при пониженном давлении при 90°C. Полученный продукт представлял собой порошок коричнево-оранжевого цвета.

Синтез поли[1-триметилсилил-1-пропин]а (ПТМСП) на $TaCl_5$ -триизобутилалюминий (ТИБА). Мономер ПТМСП чистоты 99.99% перегоняли над

гидридом кальция (CaH_2) в атмосфере аргона высокой чистоты при атмосферном давлении и хранили в атмосфере аргона высокой чистоты. Растворитель полимеризации — толуол сушили над хлоридом кальция и металлическим натрием и затем перегоняли дважды над гидридом кальция. Коммерческие продукты пентахлорид тантала ($TaCl_5$) и триизобутилалюминий (ТИБА) использовали без дополнительной очистки. Для дозирования в реакцию порошкообразный $TaCl_5$ предварительно фасовали в стеклянные ампулы, которые затем запаивали в аргоно высокой чистоты. Запаиваемые ампулы с катализатором хранили при температуре не выше 4°C.

В стеклянный реактор полимеризации, оборудованный магнитной мешалкой, термометром и вводом инертного газа (аргона), загружали, вскрыв стеклянную ампулу, порошкообразный катализатор $TaCl_5$ и по его точной навеске рассчитывали количество сокатализатора (алкилирующей добавки ТИБА), растворителя (толуола) и мономера так, чтобы соблюдались следующие условия реакции: мольное отношение $TaCl_5/ТИБА = 0.3$, мольное отношение мономер/сокатализатор = 50, концентрация мономера в растворе 1 моль·л⁻¹. После загрузки $TaCl_5$ наливали толуол,

Схема синтеза классических пористых ароматических каркасов ПАК-11 и нового типа пористых ароматических каркасов ПАК-ФК



доводили температуру в реакторе до 80°C и обеспечивали перемешивание реакционного раствора до полного растворения катализатора, затем охлаждали его до комнатной температуры. После добавления требуемого количества ТИБА из сосуда Шленка реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре с целью формирования каталитического комплекса. Мономер ПТМСП загружали при интенсивном перемешивании при температуре 2°C. Реакцию полимеризации проводили в течение 24 ч.

Затем каучукообразный полимеризат выгружали из реактора, измельчали и смешивали с 20%-ным раствором метанола в толуоле для разложения катализатора. После чего добавляли толуол в количестве, требуемом для получения 1.5%-ного раствора ПТМСП, и перемешивали до полного растворения. Полученный раствор фильтровали через сетчатый фильтр и высаждали в 6-кратный избыток метанола. Затем полимер отфильтровывали, промывали метанолом и сушили на воздухе в течение 8 ч при комнатной температуре, после этого растворение, переосаждение и сушку полимера проводили еще раз. Полученный полимер сушили в вакууме в течение 8 ч и определяли выход полимера.

Получение мембран. Образцы гомогенных мембран из ПТМСП были получены по методике медленного испарения растворителя с целлофановой подложки, накрытой чашей Петри, при комнатной температуре и атмосферном давлении. Концентрация ПТМСП в формовочном растворе 0.5 мас%, растворитель — хлороформ (марка х.ч., производства ХимМед, Россия). ПАК был добавлен в формовочный раствор ПТМСП в виде 1 мас%-ного раствора в хлороформе после 20 мин предварительного выдерживания в ультразвуковой ванне так, чтобы масса добавленного ПАК составляла 10 мас% от общей массы сухого ПТМСП. Сразу после смешивания растворов ПТМСП и ПАК общий формовочный раствор дополнительно перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 мин непосредственно перед началом формовки.

Методы характеристики пористых ароматических каркасов. Полученные мезопористые ароматические носители и материалы на их основе были исследованы методами ИК спектроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и твердотельной ЯМР спектроскопии с переносом поляризации на ядрах ^{13}C .

ИК спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 cm^{-1} на приборе Nicolet IR-2000 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при

помощи приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при температуре 77 К с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t, Micromeritics). Перед измерениями образцы подвергались дегазации при температуре 110°C в течение 6 ч. Расчет площади поверхности проводили с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ) на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $(p/p_0) = 0.05\text{--}0.2$. Объем пор и распределение пор по размерам определяли по адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда (ВЖН). Суммарный объем пор был определен исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.995$.

Анализ методом твердотельной ЯМР спектроскопии с применением метода вращения под магическим углом (Magic Angle Spinning, MAS) при частоте вращения 10 кГц проводили на приборе Varian NMR Systems. Регистрацию спектров на ядрах ^{13}C осуществляли с использованием метода переноса поляризации (Cross Polarization, CP) в импульсном режиме при рабочей частоте 125 МГц.

Распределение ПАК в полимерной матрице полученных образцов мембран исследовали с помощью СЭМ высокого разрешения (Hitachi Tabletop Microscope TM3030Plus), оснащенного приставкой Bruker Silicon Drift Detector (SDD) для проведения анализа методом энергодисперсионной спектроскопии (EDXS). С помощью настольного напылителя DSR-1 (Nanostructured Coatings Co) подготовленные образцы в специальной камере при вакуумном разрежении (около 50 мТорр) покрывались тонким (~50 Å) слоем золота. Подготовка образцов мембран к съемке заключалась в предварительном импрегнировании мембран в изопропанолe с последующим разламыванием их в среде жидкого азота.

Методы характеристики поли[1-триметилсилил-1-пропин]а и мембран на его основе. Характеристическую вязкость полимера измеряли в растворе толуола и CCl_4 в вискозиметре Оствальда–Уббеллоде при 25°C. Микроструктуру макромолекул (цис-/транс-соотношение) определяли методом ЯМР ^{13}C спектроскопии для полимерного раствора в CDCl_3 . Спектры ЯМР ^{13}C растворов ПТМСП в CDCl_3 получены на приборе Bruker MSh-300 на частоте 75.47 МГц с накоплением в течение 12 ч. Расчет количественного соотношения звеньев цис- и транс-структур по спектрам ЯМР ^{13}C образцов ПТМСП проводили по соотношению интенсивностей пиков

дублетного сигнала, соответствующего атому углерода ($=\underline{\text{C}}\text{-Si}$) 138.5–139.6 м. д., и пиков дублетного сигнала, соответствующего атому углерода ($=\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$) 149.6–151.3 м. д. Химическое строение макромолекул определяли методом ИК спектроскопии в области 400–4000 см^{-1} на спектрометре IFS-Burker-113-V. Образцы готовили в виде пленок, отлитых из раствора полимера в CCl_4 .

Исследование газопроницаемости. Газопроницаемость полученных образцов мембран по индивидуальным газам (в строгом порядке: N_2 , O_2 , затем CO_2) измеряли объемным методом при комнатной температуре. Газы подавались на мембрану под давлением до 2.5 атм, со стороны пермеата проводилось предварительное вакуумирование до 0.1 кПа. Площадь рабочей поверхности мембраны составляла 13.8 см^2 . Образцы мембран были измерены сразу после окончания формовки и после 100, 200 и 500 ч отжига при 100°C в индивидуальных чашах Петри в сушильном шкафу с принудительной конвекцией. Селективные свойства мембран характеризовались величинами идеальной селективности проницаемости по парам газов CO_2/N_2 и CO_2/O_2 .

Обсуждение результатов

Синтез пористых ароматических каркасов. Применяемый в работе метод синтеза пористых ароматических каркасов, как уже отмечено, обладает рядом преимуществ перед методом на основе реакции кросс-сочетания Сузуки. Во-первых, данный метод позволяет проводить синтез ПАК из значительно большего круга молекул-мономеров, а также их комбинаций. Стоит, однако, отметить, что

получение пористых структур возможно только на основе мономеров с 3D-структурой, таких как тетрафенилметан, трифениламин, трифенилбензол, а также трифенилфосфин [31]. Во-вторых, варьируя соотношения тетрафенилметана, хлорида железа и диметоксиметана, можно контролировать степень сшивки ароматических молекул, настраивая таким образом жесткость структуры получаемого материала и его средний размер частиц. Немаловажным преимуществом данного метода является использование коммерчески доступных реагентов — диметоксиметана и хлорида железа, что существенно снижает стоимость синтеза ПАК.

ИК спектр пористого ароматического каркаса ПАК-ФК, полученного по реакции Фриделя–Крафтса между тетрафенилметаном и диметоксиметаном, представлен на рис. 1.

В спектре присутствуют характерные для ароматических носителей максимумы полос поглощения. В частности, как в спектре ПАК-11, так и в спектре ПАК-ФК присутствуют полосы поглощения с максимумами при 3030, 1504, 1444, 1192, 1096, 1020, 804, 677 см^{-1} . Условно их можно разделить на несколько групп: 1) полосы поглощения в районе 600–770 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям связей С–Н; 2) полосы поглощения, характерные для колебаний связей в бензольном кольце в районе 690–715 см^{-1} ; 3) валентные колебания С–С-связей с максимумом полосы поглощения 1504 см^{-1} для монозамещенных в *para*-положение бензольных колец и максимумом 1602 см^{-1} для дизамещенных бензольных колец. Кроме вышеописанных сигналов в спектре материала ПАК-ФК присутствуют полосы поглощения с максимумами при 1679, 1411 и 1296 см^{-1} ,

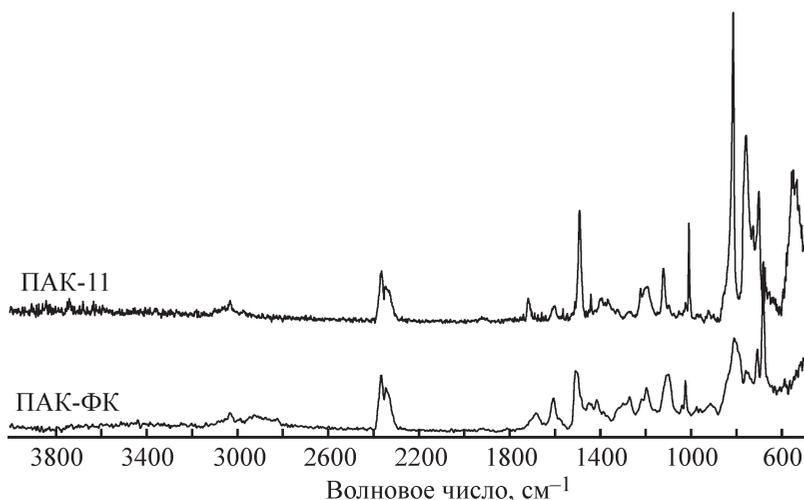


Рис. 1. ИК спектры материалов ПАК-11 и ПАК-ФК.

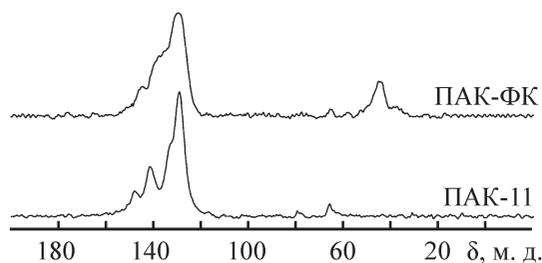


Рис. 2. Твердотельные спектры ЯМР ^{13}C материалов ПАК-11 и ПАК-ФК.

а также широкая полоса поглощения в районе 2800–3000 см^{-1} , характерная для CH_2 -групп.

Спектры ЯМР материалов ПАК-11 и ПАК-ФК на ядрах ^{13}C с переносом поляризации представлены на рис. 2. Спектры материалов схожи: присутствует характерный малоинтенсивный сигнал при 66 м. д., соответствующий атомам углерода в узловых позициях структуры, а также ряд сигналов в области 110–160 м. д., характерных для атомов углерода ароматических фрагментов. Кроме того, в спектре материала ПАК-ФК присутствует интенсивный сигнал при 42 ppm, характеризующий наличие в структуре CH_2 -групп.

Полученный материал ПАК-ФК характеризуется высокой пористостью структуры ($S_{\text{ВЕТ}} = 768 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) с наличием мезопор: в области низких давлений ($p/p_0 = 0-0.05$) наблюдается резкое поглощение азота, что свидетельствует о развитой поверхности материала. В области давлений $p/p_0 = 0.45-0.50$ наблюдается наличие гистерезиса между кривыми адсорбции и десорбции, характерного для мезопористых материалов с размером пор около 4 нм (рис. 3). Рассчитанный при этом по модели ВЖН средний размер пор несколько выше около 4.5 нм. Это связано с наличием в материале пор разного размера, что типично для ПАК.

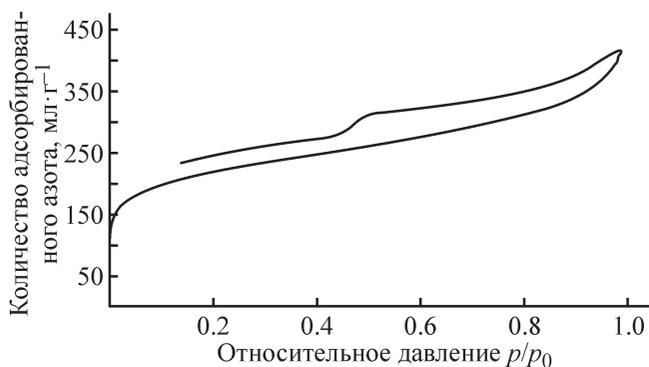


Рис. 3. График низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для материала ПАК-ФК.

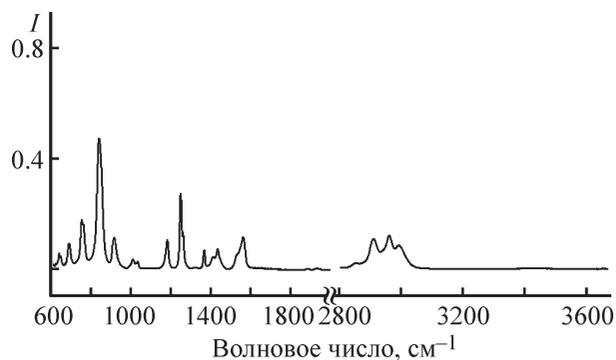


Рис. 4. ИК спектр ПТМСР, полученного на каталитической системе $\text{TaCl}_5/\text{ТИБА}$.

Синтез поли[1-триметилсилил-1-пропин]а и мембран на его основе. По приведенной выше методике получен образец ПТМСР с количественным выходом (98%) и характеристической вязкостью $[\eta] = 6.0 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ в толуоле и $[\eta] = 6.5 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ в CCl_4 . На рис. 4 приведен ИК спектр полученного образца ПТМСР. В спектре проявляется полоса 1540 см^{-1} , относящаяся к двойной связи $\text{C}=\text{C}$, что свидетельствует о полимеризации мономера и об отсутствии в полимере тройных связей, которые характеризуются полосами в области 2170 см^{-1} . Также наблюдаются характеристические полосы 1240 см^{-1} , отвечающие связи $\text{Si}-\text{H}$, и полосы 820 и 740 см^{-1} , отвечающие связи $\text{C}-\text{Si}$, в триметилсилильной группе. В области валентных колебаний связей CH проявляются четыре полосы валентных колебаний для метильных групп: полосы 2957 — $\nu_{\text{ас}}$ и 2906 см^{-1} — $\nu_{\text{с}}$ для метильных групп при кремнии и 2988 — $\nu_{\text{ас}}$ и 2853 см^{-1} — $\nu_{\text{с}}$ для метильных групп при двойной связи.

Спектры ЯМР ^{13}C раствора ПТМСР, по которому был проведен расчет содержания *цис*- и *транс*-структур в полимере, приведены на рис. 5. В спектре ПТМСР проявляются четыре дублетных сигнала: 1.9–3.0 [– $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$], 24.7–26.9 (– CH_3), 137.7–140.0 (=C–Si) и 151.0–152.8 м. д. (=C– CH_3), которые соответствуют четырем атомам углерода элементарного звена $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_n-$. Дублетная структура сигналов свидетельствует о присутствии звеньев *цис*- и *транс*-конфигурации в цепях полимера.

Расчет количественного содержания *цис*- и *транс*-структур в ПТМСР осуществлялся нами по спектрам ЯМР ^{13}C при помощи программы Winmrd фирмы Bruker, пригодной для обсчета не полностью разрешенных спектров. Количественное соотношение *цис*- и *транс*-звеньев в дублетах рассчитывалось из относительных интенсивностей пиков в дублетных сигналах. Отнесение пиков в дублетных сигналах было проведено в работе [33] на основании комбинации

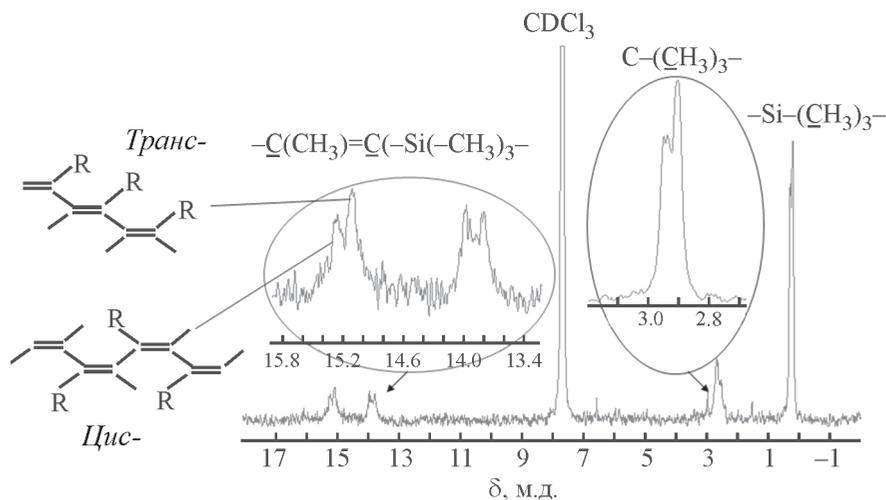


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C ПТМСР, полученного на каталитической системе $\text{TaCl}_5/\text{ТИБА}$.

рования данных ЯМР и ИК спектроскопии с теоретическим анализом спектров нормальных колебаний полимеров разной микроструктуры. Соотношение *цис*-/*транс*-звеньев в ПТМСР, синтезированном

на каталитической системе $\text{TaCl}_5/\text{ТИБА}$, составило 45/55.

Равномерное распределение частиц ПАК-ФК в матрице ПТМСР подтверждается СЭМ микрофотографиями полученного образца (рис. 6). При увеличении 3000x на боковом сколе и поверхности образца не было обнаружено агломераций частиц ПАК-ФК. Средняя толщина полученного образца ПТМСР + 10% ПАК-ФК составляла 24.5 ± 1.2 мкм, что позволило далее сравнивать газотранспортные характеристики с аналогичными для полученных ранее образцов чистого ПТМСР и ПТМСР с ПАК-11 [10].

Исследование старения мембран на основе ПТМСР/ПАК-ФК. С целью исследования влияния нового типа пористых ароматических каркасов на эффект физического старения высокопроницаемого стеклообразного полимера ПТМСР сплошные мембраны подвергались отжигу при 100°C на воздухе. На рис. 7 приведены зависимости коэффициента проницаемости CO_2 от продолжительности отжига образца для образца ПТМСР с добавкой ПАК-ФК.

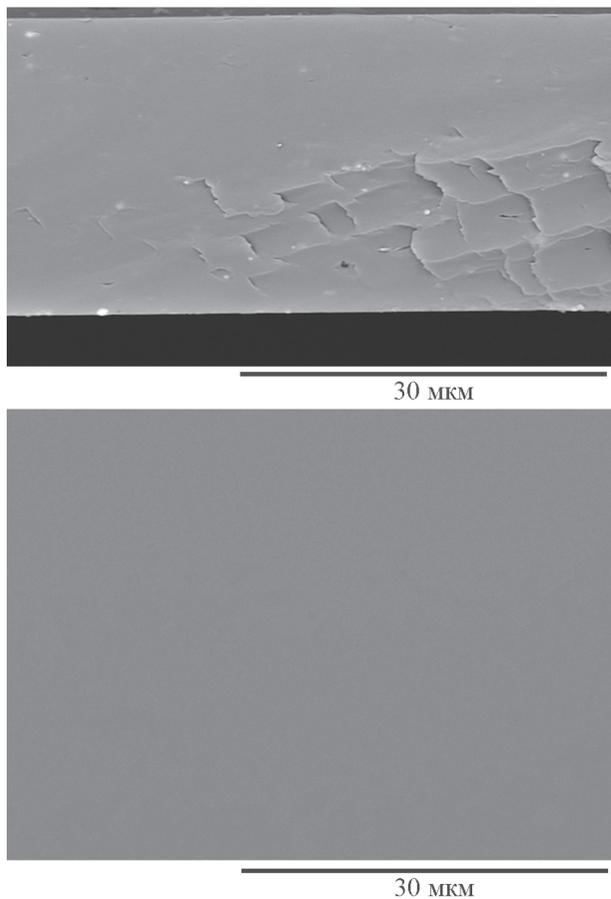


Рис. 6. СЭМ микрофотографии бокового скола (сверху) и поверхности (снизу) образца ПТМСР + 10% ПАК-11.

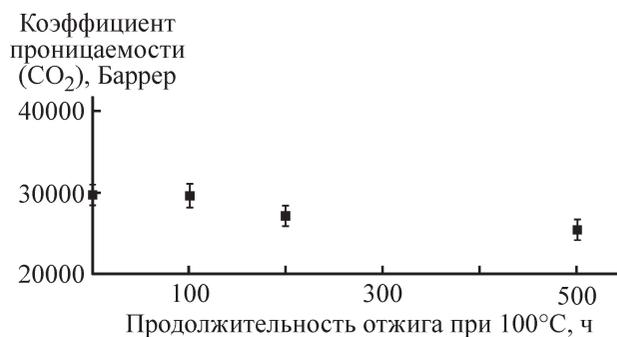


Рис. 7. Зависимость коэффициента проницаемости по CO_2 от продолжительности отжига образца при 100°C .

Газотранспортные характеристики исследованных образцов ПТМСП мембран без и с добавлением ПАК на момент создания и окончания 500-часового отжига при 100°C

Образец	Коэффициент проницаемости P, Баррер						Идеальная селективность $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	
	N ₂		O ₂		CO ₂		0 ч	500 ч
	0 ч	500 ч	0 ч	500 ч	0 ч	500 ч		
ПТМСП [10]*	5500	3200	8080	5000	30 600	19 800	5.6	6.1
ПТМСП + ПАК-11 [10]	6000	3800	8800	5900	33 800	23 900	5.6	6.3
ПТМСП + ПАК-ФК	5300	4100	7800	6400	29 700	25 300	5.6	6.1

* Для образца ПТМСП указаны газотранспортные характеристики по прошествии 200 ч отжига при 100°C из-за невозможности дальнейших измерений [10].

Как можно видеть, введение ПАК-ФК позволяет стабилизировать газотранспортные характеристики пленок ПТМСП толщиной 25 мкм. Стоит отметить, что конечное значение коэффициента проницаемости по CO₂ для исследованного образца ПТМСП + 10% ПАК-ФК составило 25 300 Баррер. При этом для аналогичного образца ПТМСП с классическим ПАК-11 коэффициент проницаемости после 500 ч отжига при 100°C был равен 23 900 Баррер [10]. Исходя из данных, представленных на рис. 7 и в таблице, можно сделать вывод, что созданный в данной работе образец обладает сходными газотранспортными характеристиками в сравнении с полученными ранее образцами ПТМСП + 10% ПАК-11.

Выводы

С помощью реакции Фриделя–Крафтса между тетрафенилметаном и диметоксиметаном синтезированы и исследованы пористые ароматические каркасы нового поколения ПАК-ФК. Полученные материалы за счет наличия метиленовых соединительных групп придают структуре ПАК-ФК большую лабильность, что облегчает взаимодействие с поли[1-триметилсилил-1-пропин]ом. С помощью ЯМР и ИК анализа показана аналогичность синтезированного ранее ПАК-11 и ПАК-ФК, а низкотемпературная адсорбция–десорбция азота показала высокие значения пористости нового материала ($S_{\text{ВЕТ}} = 768 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Введение 10 мас% ПАК-ФК в матрицу поли[1-триметилсилил-1-пропин]а позволило достичь сохранения газотранспортных характеристик 24.5 мкм мембраны на уровне полученных ранее значений для аналогичной с классическим ПАК-11. Однако ранее синтез ПАК-11 для создания мембран со смешанной матрицей осуществляли с помощью реакции кросс-сочета-

ния Сузуки между тетракис-(п-бромфенил)метаном и бифенилдиборной кислотой, используя в большом количестве дорогостоящие реагенты. Достоинством альтернативного метода сшивки ароматических фрагментов молекул-мономеров с помощью реакции Фриделя–Крафтса является значительно более низкая стоимость реагентов и простота проведения синтеза.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00738). Исследования проводились в ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность В. С. Хотимскому.

Список литературы

- [1] *Yampolskii Y., Finkelshtein E.* Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers. John Wiley & Sons Ltd, 2017. 440 p.
- [2] *Baker R. W.* Membrane technology and applications. 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd, 2004. 590 p.
- [3] *Воротынцев В. М., Дроздов П. Н., Воротынцев И. В., Беляев Е. С.* // Мембраны и мембран. технологии. 2011. Т. 1. № 3. С. 174–179 [*Vorotyntsev V. M., Drozdov P. N., Vorotyntsev I. V., Belyaev E. S.* // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. N 8. P. 595–600].
- [4] *Trubyanov M. M., Drozdov P. N., Atlaskin A. A., Batalov S. V., Puzanov E. S., Vorotyntsev A. V., Vorotyntsev I. V.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 530. P. 53–64.
- [5] *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.* // *Angew. Chem.* 2014. V. 126. P. 5426–5430.
- [6] *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.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 5322–5326.

- [7] Lau C. H., Konstas K., Doherty C. M., Kanehashi S., Ozcelik B., Kentish S. E., Hill M. R. // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. N 13. P 4756–4762.
- [8] Lau C. H., Konstas K., Thornton A. W., Liu A. C., Mudie S., Kennedy D. F., Hill M. R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. N 9. P. 2669–2673.
- [9] Kitchin M., Teo J., Konstas K., Lau C. H., Sumbly C. J., Thornton A. W., Doonan C. J., Hill M. R. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 15241.
- [10] 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. // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 517. P. 80–90.
- [11] 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. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 554. P. 211–220.
- [12] Бахтин Д. С., Куликов Л. А., Бондаренко Г. Н., Василевский В. П., Максимов А. Л., Волков А. В. // *Мембраны и мембран. технологии.* 2018. Т. 7. № 4. С. 1–8 [Bakhtin D. S., Kulikov L. A., Bondarenko G. N., Vasilevskii V. P., Maksimov A. L., Volkov A. V. // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 9. P. 790–796].
- [13] Cheng X. Q., Konstas K., Doherty C. M., Wood C. D., Mulet X., Xie Z., Lau C. H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 16. P. 14401–14408.
- [14] Zhiqian J., Hao S., Jiang M. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018. V. 93. P. 3276–3283.
- [15] Wu X., Shaibani M., Smith S. J., Konsta K., Hill M. R., Wang H., Xie Z. // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. N 24. P. 11327–11336.
- [16] Yu G., Rong H., Zou X., Zhu G. // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2017. V. 2. N 3. P. 182–190.
- [17] Cheng Y., Ying Y., Japip S., Jiang S. D., Chung T. S., Zhang S., Zhao D. // *Adv. Mater.* 2018. P. 1802401.
- [18] Yushkin A., Grekhov A., Matson S., Bermeshev M., Khotimsky V., Finkelstein E., Budd P. M., Volkov V., Vlugt T. J. H., Volkov A. // *React. Funct. Polym.* 2015. V. 86. P. 269–281.
- [19] Freeman B., Yampolskii Y., Pinnau I. *Materials science of membranes for gas and vapor separation.* John Wiley & Sons, Ltd, 2006. 437 p.
- [20] Bermeshev M. V., Chapala P. P. // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 84. P. 1–46.
- [21] Zhang Y., Li B., Ma S. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. N 62. P. 8507–8510.
- [22] Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A. // *Catalysts.* 2016. V. 6. N 8. P. 122.
- [23] Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. // *Mech. Catal.* 2016. V. 117. N 2. P. 729–743.
- [24] Куликов Л. А., Теренина М. В., Кряжева И. Ю., Караханов Э. А. // *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 2. С. 163–170 [Kulikov L. A., Terenina M. V., Kryazheva I. Y., Karakhanov E. A. // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 3. P. 222–229].
- [25] Wang L., Jia J., Faheem M., Tian Y., Zhu G. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 67. P. 373–379.
- [26] Ben T., Ren H., Ma S., Cao D., Lan J., Jing X., Qiu S. // *Angew. Chemil.* 2009. V. 121. N 50. P. 9621–9624.
- [27] Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhu G. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 35. P. 13498–13502.
- [28] Ren H., Ben T., Sun F., Guo M., Jing X., Ma H., Zhu G. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 28. P. 10348–10353.
- [29] Rose M., Böhlmann W., Sabo M., Kaskel S. // *Chem. Commun.* 2008. V. 21. P. 2462–2464.
- [30] Hausoul P. J., Eggenhuisen T. M., Nand D., Baldus M., Weckhuysen B. M., Gebbink R. J. K., Bruijninx P. C. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. N 10. P. 2571.
- [31] Li L., Ren H., Yuan Y., Yu G., Zhu G. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. N 29. P. 11091–11098.
- [32] Luo Q., Zhao C., Liu G., Ren H. A. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. N 1. P. 20311.
- [33] Khotimsky V. S., Tchirkova M. V., Litvinova E. G., Rebrov A.I., Bondarenko G. N. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 2133–2155.