

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ГАЗОВ В АДДИТИВНОМ ПОЛИНОРБОРНЕНЕ С НОРБОРНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© М. А. Зоткин, Д. А. Алентьев,* С. Е. Соколов, М. В. Бермешев

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

* E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 декабря 2023 г.

После доработки 27 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Исследована сорбция диоксида углерода, метана и водорода в аддитивном поли(5-норборнил-2-норборнене) в интервале давлений 0–10 бар и температур 10–60°C. Полученные изотермы описаны моделью двойной сорбции, включающей сорбцию как по Ленгмюру, так и по Генри. Определены параметры модели двойной сорбции, а также коэффициенты растворимости газов в полимере при различных давлениях и при бесконечном разбавлении. Из полученных данных рассчитаны селективности по растворимости. Показано, что наибольшая селективность по растворимости для пары газов CO_2/CH_4 достигается при 20°C. Благодаря высоким значениям этой селективности аддитивный поли(5-норборнил-2-норборнен) можно рассматривать в качестве потенциального мембранного материала для разделения смесей газов, содержащих CO_2 .

Ключевые слова: полинорборнены; сорбция газов; модель двойной сорбции; селективность; мембранные материалы; коэффициент растворимости

DOI: 10.31857/S0044461823120034; EDN: COGMOW

Разработка высокопроницаемых полимерных газоразделительных мембран является одной из задач современной химии полимеров [1]. Как правило, высокопроницаемые аморфные стеклообразные полимеры характеризуются большим свободным объемом и большой удельной поверхностью. Например, у политриметилсилилпропина, одного из самых высокопроницаемых полимеров, удельная поверхность составляет $550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а доля свободного объема — 32% [2]. Существенным недостатком мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров является нестабильность их свойств во времени, обусловленная релаксационным и сорбционным старением. Поэтому поиск новых полимеров с высокой газопроницаемостью продолжается в настоящее время. Одним из способов создания высокопро-

ницаемых полимерных мембран является введение жестких карбоциклических заместителей в боковую цепь полимеров. В работе [3] было обнаружено, что полинорборнены, содержащие в боковой цепи карбоциклические заместители, обладают долей свободного объема, превышающей 16%, и являются микропористыми материалами с удельной поверхностью до $740 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что сопоставимо с удельной поверхностью политриметилсилилпропина и PIM-1 (сополимер 2,3,5,6-тетрафторфталонитрила и 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана) [4].

В нашей предыдущей работе метатезисный полинорборнен с каркасными пентациклическими боковыми заместителями, который обладал большой долей свободного объема (24%), показал хорошие сорбционные характеристики в отношении водорода,

метана и диоксида углерода [3]. Поскольку аддитивный полинорборнен с норборнильными заместителями также содержит в своей структуре жесткие углеводородные циклические заместители и характеризуется сопоставимой долей свободного объема (23%) и удельной поверхностью $620 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [5], интересной задачей стало исследование и его сорбционных свойств в отношении тех же газов.

Цель работы — оценка сорбционных свойств аддитивного полинорборнена, содержащего в боковой цепи норборнильные заместители, по таким газам, как водород, метан и диоксид углерода, и коэффициентов растворимости по этим газам.

Экспериментальная часть

Ацетат палладия(II) (>95%, Merck, кат. номер 8.18056), тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBAr^{F} , >95%, Merck, кат. номер 692360), трициклогексилфосфин (PCu_3 , >95%, Merck, кат. номер 261971) использовали без дополнительной очистки. Хлороформ (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над CaH_2 (96%, Merck, кат. номер UN 1404) 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над Mg (х.ч., ООО «Мосреактив») в течение 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. 5-Норборнил-2-норборнен был получен в работе [3]. Поли(5-норборнил-2-норборнен) в количестве 72 мг был получен путем аддитивной полимеризации 5-норборнил-2-норборнена по методике, описанной в работе [3].

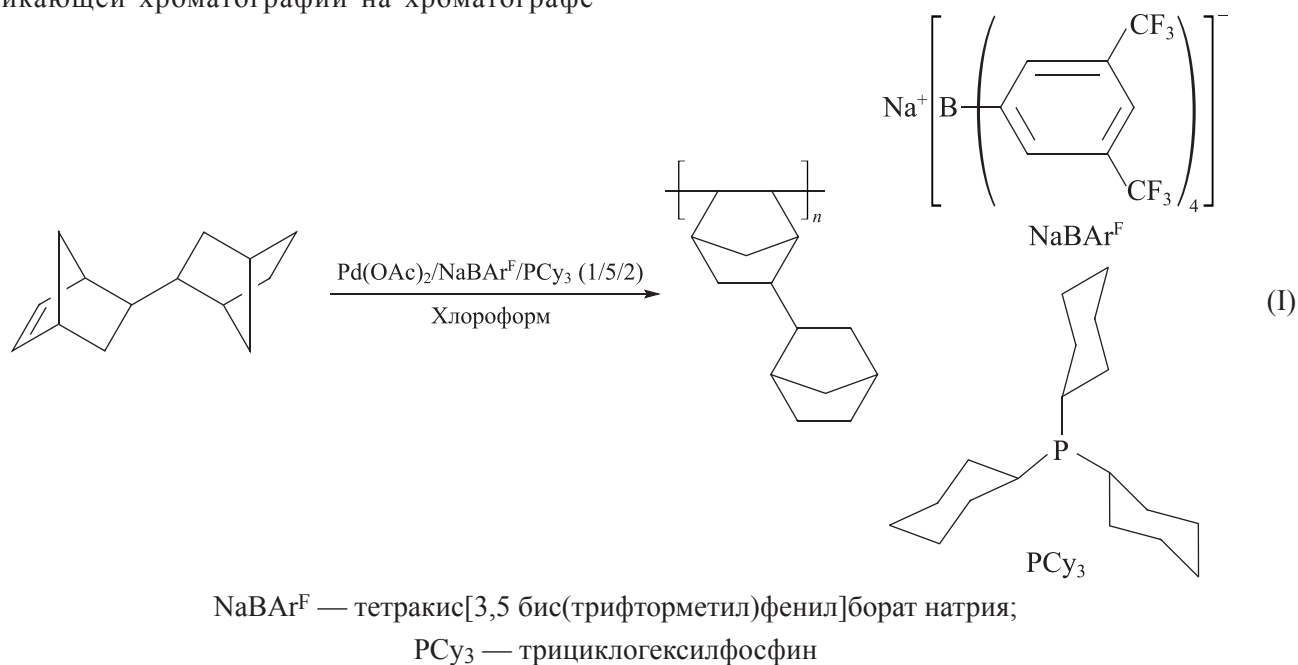
Молекулярную массу оценивали методом гелепроникающей хроматографии на хроматографе

Millipore 590 (Waters) с рефрактометрическим детектором. Колонка: Chromatopack Microgel-5. Скорость потока $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Растворитель — хлороформ, объем пробы 100 мкл , концентрация полимера в пробе $2 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Калибровку проводили по полистирольным стандартам ($M = 1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^6$, Merck, кат. номера 81402–81416). Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^6$.

Измерения сорбции CO_2 , CH_4 и H_2 проведены при температурах 10, 20, 40 и 60°C на гравиметрическом сорбционном анализаторе XEMIS-002 (Hiden Isochema). Перед измерениями образцы вакуумировали при температуре 60°C в течение 24 ч. Изотермы были зарегистрированы в следующем порядке: H_2 , CH_4 , CO_2 . Время достижения равновесия было до 45 мин. Плотности газов при различных температурах и давлениях взяты из базы данных NIST REFPROP V.9.1. Все изотермы были зарегистрированы трижды для контроля сходимости результатов. Между измерениями образец вакуумировали в течение 3 ч при температуре следующего измерения.

Обсуждение результатов

Аддитивную полимеризацию 5-норборнил-2-норборнена осуществляли в присутствии трехкомпонентной каталитической системы (I) на основе ацетата палладия при молярном соотношении мономер/катализатор, равном 1000/1, и концентрации мономера в реакционной смеси 0.8 М. Выход полимера составил 72%, $M_w = 1.7 \cdot 10^6$, $M_n = 6.6 \cdot 10^5$.



В результате измерения сорбции газов в поли(5-норборнил-2-норборнене) были получены изотермы сорбции в интервале давлений 0–10 бар. Изотермы сорбции CO_2 и CH_4 при низких давлениях характеризуются плавным уменьшением угла наклона при увеличении давления, а при высоких давлениях — близки к линейным (см. рисунок, *а, б*). Это свидетельствует о том, что в полимере происходит как сорбция этих газов в элементах свободного объема полимера (сорбция по Ленгмюру), так и растворение газа в объеме полимера (сорбция по Генри). Водород сорбируется в полимере значительно слабее (избыточная сорбция не превышает $0.15 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), поэтому в данном случае измерение осложнено приборной погрешностью ($\pm 0.01 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Однако вид изотермы при 20°C близок к прямой, пересекающей начало координат (см. рисунок, *в*), что свидетельствует об отсутствии сорбции по Ленгмюру.

Поскольку поли(5-норборнил-2-норборнене) является аморфным стеклообразным полимером, сорбция газов в нем может быть описана моделью двойной сорбции, согласно которой удельное количество сорбированного газа на единицу массы полимера (C)

определяется как сумма количества газа, сорбированного по Генри (C_D) и по Ленгмюру (C_H):

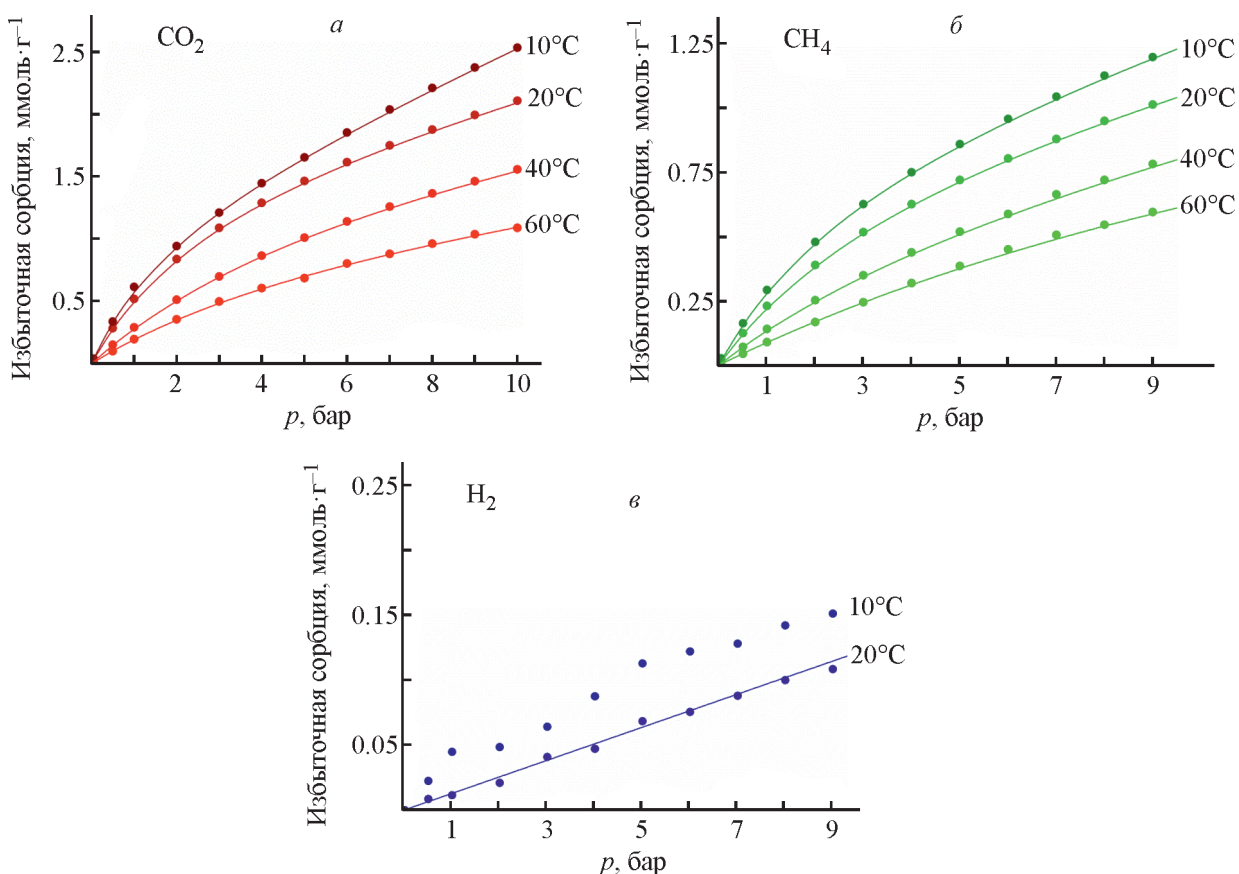
$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p}, \quad (1)$$

где p — давление, k_D — константа Генри, C'_H — сорбционная емкость по Ленгмюру, b — коэффициент Ленгмюра [6]. Исходя из линейности зависимости C от p для водорода, C_H в этом случае можно пренебречь и принять равным нулю.

Коэффициент сорбции (S) определяется как отношение C/p . При бесконечном разбавлении (бесконечно малом давлении) выражение для него имеет следующий вид:

$$S_\infty = k_D + C'_H b. \quad (2)$$

С использованием уравнений (1) и (2) из изотерм (см. рисунок) были рассчитаны параметры модели двойной сорбции для поли(5-норборнил-2-норборнене) при различных температурах (табл. 1). В случае водорода расчет был выполнен исходя из предполо-



Изотермы сорбции диоксида углерода (*а*), метана (*б*) и водорода (*в*) в аддитивном поли(5-норборнил-2-норборнене) при различных температурах.

Таблица 1

Параметры модели двойной сорбции аддитивного поли(5-норборнил-2-норборнена)

Газ	Температура, °C	Константа Генри k_D , ммоль·г ⁻¹ ·атм ⁻¹	Сорбционная емкость по Ленгмюру, C'_H , ммоль·г ⁻¹	Коэффициент Ленгмюра b , атм ⁻¹	Коэффициент растворимости при бесконечном разбавлении S_∞ , ммоль·г ⁻¹ ·атм ⁻¹	Кажущаяся удельная поверхность по Ленгмюру S_L , м ² ·г ⁻¹
CO ₂	10	0.15	1.25	0.55	0.838	69
	20	0.083	1.65	0.351	0.662	91
	40	0.048	1.79	0.153	0.322	98
	60	0.039	1.17	0.158	0.224	64
CH ₄	10	0.057	0.904	0.34	0.364	55
	20	0.044	0.879	0.259	0.272	54
	40	0.038	0.75	0.15	0.151	46
	60	0.001	1.93	0.048	0.094	120
H ₂	20	0.0129	—	—	0.0129	—

Примечание. Для расчета S_L использовали значение площади поверхности, занимаемой одной молекулой-сорбатом, как квадрата эффективного диаметра молекулы газа по данным работы [7]: 0.0912 нм² для CO₂ и 0.1011 нм² для CH₄; «—» — параметры не определены из-за отсутствия сорбции по Ленгмюру.

жения о наличии только сорбции по Генри ($C_H = 0$). В случае CO₂ и CH₄ $C'_H b$ превышает k_D . Это свидетельствует о том, что вклад сорбции в элементах свободного объема более существенный по сравнению с равновесной сорбцией газа в объеме полимера. Значения кажущейся удельной поверхности по Ленгмюру (S_L), определяемой как произведение k_D и площади, занимаемой одной молекулой-сорбатом, оказались значительно меньше удельной поверхности, определенной низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота [3] (табл. 1), поскольку в данной работе измерения проводились при температурах, сильно превышающих температуры конденсации сорбата.

С использованием найденных параметров модели двойной сорбции и плотности полимера (1.008 г·см⁻³ [5]) были рассчитаны коэффициенты растворимости газов при давлениях 1 и 10 атм (табл. 2):

$$S = k_D + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (3)$$

Рассчитанные коэффициенты растворимости CO₂ и CH₄ оказались близки к коэффициентам растворимости, рассчитанным ранее из коэффициентов проницаемости (P) и диффузии (D) газов: $S = P/D$. Идеальные селективности по растворимости CO₂/CH₄ (отношения коэффициентов растворимости соответствующих газов) находились в диапазоне 1.7–2.3, что сопоставимо с идеальной селективностью раство-

римости по паре газов CO₂/CH₄, экспериментально определенной для исследованного (табл. 2) и аналогичных полимеров — поли(н-алкилнорборненов) [8]. Наибольшего значения идеальные селективности по растворимости достигали при 20°C (табл. 2) в отличие от коэффициентов растворимости, которые убывали с увеличением температуры.

Для более точной оценки селективностей по растворимости был применен еще один подход, учитывающий разницу парциальных давлений компонентов. Поскольку в процессах, в которых требуются материалы с высокими селективностями разделения CO₂/CH₄ и CO₂/H₂ (таких, как очистка природного газа или водорода от CO₂), обычно используются смеси, содержащие 10–40% CO₂, для расчета селективности по растворимости при давлении p были взяты значения коэффициентов растворимости различных компонентов при давлении $p\phi$, где ϕ — объемная доля компонента (0.1–0.4 — для CO₂ и 0.6–0.9 — для другого компонента), рассчитанные из параметров модели двойной сорбции (табл. 1) по уравнению (3). В результате были рассчитаны селективности разделения смесей газов по растворимости (табл. 3), позволяющие оценить потенциал использования полимерного материала для газоразделительных мембран.

Селективность пары газов CO₂/CH₄ по растворимости для поли(5-норборнил-2-норборнена) оказалась в пределах 2.1–4.6, что выше идеальной селективности (табл. 2), и имела тенденции к увеличению при увеличении давления и уменьшении содержания

Таблица 2

Коэффициенты растворимости газов в аддитивном поли(5-норборнил-2-норборнене) и идеальные селективности по растворимости при различных температурах и давлениях, рассчитанные по параметрам модели двойной сорбции и из газотранспортных характеристик

Температура, °С	Давление p , атм	Коэффициент растворимости S , 10 ⁻³ см ³ (н.у.)·см ⁻³ см рт. ст. ⁻¹		Селективность по растворимости, $\alpha_S(i/j) = S(i)/S(j)$	
		CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /H ₂
Из сорбционных исследований					
10	1	180	85	2.1	—
20	1	150	67	2.3	40
40	1	85	40	2.1	—
60	1	59	27	2.2	—
10	10	76	38	2.0	—
20	10	63	32	2.0	16
40	10	46	25	1.9	—
60	10	33	19	1.7	—
Из исследования газотранспортных свойств [5]					
30	0.8	150	56	2.7	—

Примечание. $S(\text{H}_2) = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{см}^{-3} \text{ см рт. ст.}^{-1}$ при 20°C; «—» — селективность невозможно рассчитать из-за отсутствия данных по параметрам сорбции H₂ при температурах, отличных от 20°C.

CO₂ в моделируемой смеси. Наибольшего значения (3.6 и 4.6) селективность достигала также при температуре 20°C. Это означает, что наилучшие потенциальные характеристики разделения пары газов CO₂/CH₄ мембраны на основе аддитивного поли(5-норборнил-2-норборнена) будут иметь при комнатной температуре, высоких давлениях сырьевой смеси газа и при разделении смеси, содержащей 10% CO₂. Селективность пары газов CO₂/H₂ по растворимости также увеличивалась при уменьшении содержания водорода и достигала 50 при давлении моделируе-

мой сырьевой смеси 1 бар и 40 при давлении 10 бар. Стоит отметить, что полученные значения селективности по растворимости для аддитивного поли(5-норборнил-2-норборнена) довольно высоки, так же как и идеальные селективности газоразделения данного полимера [5], что делает его потенциальным мембранным материалом для разделения смесей газов, содержащих CO₂.

Параметры k_D и b [уравнение (3)] для диоксида углерода и метана имели явную тенденцию к уменьшению с увеличением температуры (табл. 1).

Таблица 3

Селективности по растворимости для аддитивного поли(5-норборнил-2-норборнена) при различных температурах и давлениях, рассчитанные по параметрам модели двойной сорбции

Температура, °C	Давление p , атм	Селективность по растворимости α_S					
		CO ₂ /CH ₄ (40/60)	CO ₂ /CH ₄ (20/80)	CO ₂ /CH ₄ (10/90)	CO ₂ /H ₂ (40/60)	CO ₂ /H ₂ (20/80)	CO ₂ /H ₂ (10/90)
10	1	2.3	2.6	2.7	—	—	—
	10	2.3	3.4	4.4	—	—	—
20	1	2.5	2.7	2.8	46	48	50
	10	2.4	3.6	4.6	25	33	40
60	1	2.3	2.4	2.5	—	—	—
	10	2.1	2.6	3.0	—	—	—

Примечание. «—» — селективность невозможно рассчитать из-за отсутствия данных по параметрам сорбции H₂ при температурах, отличных от 20°C.

Согласно законам термодинамики, эти параметры должны экспоненциально зависеть от обратной температуры [9]. Однако в случае исследованного полимера зависимость логарифмов этих параметров от обратной температуры невозможно с достаточной точностью аппроксимировать прямой (например, для метана коэффициент детерминации $R^2 < 0.95$). Тем не менее зависимость $\ln S_\infty$ от обратной температуры оказалась близка к линейной ($R^2 > 0.98$), и для аддитивного поли(5-норборнил-2-норборнена) температурную зависимость S_∞ можно представить в следующем виде:

$$S_\infty(T) = S_0 e^{-\frac{\Delta H_S}{RT}},$$

где ΔH_S имеет физический смысл эффективной энтальпии сорбции газа в полимере, включая как сорбцию по Ленгмюру, так и сорбцию по Генри. По-видимому, экспоненциальный характер этой зависимости обусловлен тем, что для этого полимера ΔH_D и ΔH_b (энтальпии сорбции по Генри и по Ленгмюру соответственно) близки. Рассчитанные величины эффективных энтальпий сорбции CO_2 и CH_4 в поли(5-норборнил-2-норборнене) оказались близки к соответствующим величинам, рассчитанным ранее для родственного полимера — метатезисного полинорборнена с каркасным пентациклическим заместителем (табл. 4).

Стоит отметить, что величины энтальпии сорбции CO_2 как в поли(5-норборнил-2-норборнене), так и в

ранее исследованном родственном полимере практически совпадают. В случае, например, РИМ-1 — жесткоцепного полимера с фрагментами спиробисиндана в основной цепи — величина энтальпии сорбции CO_2 как по Ленгмюру, так и по Генри превышает величину энтальпии сорбции CH_4 [10]. Углеводородная природа полинорборненов с карбоциклическими заместителями, которые в отличие от РИМ-1 не содержат в своей структуре функциональных групп с атомами кислорода и азота, имеющих значительный дипольный момент, и соответственно не характеризуются специфической сорбцией CO_2 , может быть причиной близких значений энтальпии сорбции CO_2 и CH_4 .

Выводы

Сорбция CO_2 и CH_4 осуществляется как в элементах свободного объема, так и в объеме полимера — аддитивного поли(5-норборнил-2-норборнена). Напротив, H_2 сорбируется только в объеме полимера (по Генри). Сопоставление сорбционных характеристик по исследованным газам показало, что данный полимер имеет высокую селективность по растворимости для пар газов CO_2/H_2 и CO_2/CH_4 . При этом идеальная селективность газоразделения по тем же парам газам также высока. Поэтому в дальнейшем будет представлять большой интерес изучение разделения смесей газов, содержащих CO_2 . Несмотря на более высокие коэффициенты растворимости CO_2 , энтальпии сорбции CO_2 и CH_4 в исследованном полимере, а также в полимере, аналогичном ему по строению, близки, что косвенно свидетельствует об отсутствии специфической сорбции CO_2 в полинорборненах с карбоциклическими заместителями с точки зрения термодинамики.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-79-10054.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Зоткин Максим Александрович

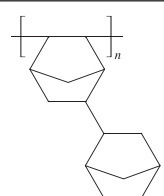
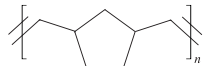
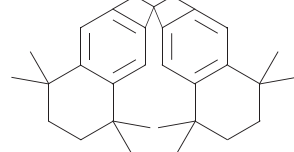
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8034-9952>

Алентьев Дмитрий Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5010-6044>

Таблица 4

Эффективные энтальпии сорбции различных газов в аддитивном поли(5-норборнил-2-норборнене) по сравнению с родственным полимером

Полимер	ΔH_S , кДж·моль ⁻¹		Литературный источник
	CO_2	CH_4	
	–22	–22	Настоящая работа
	–23	–21	[3]
			

Соколов Степан Евгеньевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3897-9598>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] Budd P. M., McKeown N. B. Highly permeable polymers for gas separation membranes // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 63–68. <https://doi.org/10.1039/b9py00319c>
- [2] Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B. D., Pinnau I. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: Synthesis, properties and functions // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 721–798. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00008-9)
- [3] Zotkin M. A., Alentiev D. A., Shorunov S. V., Sokolov S. E., Gavrilova N. N., Bermeshev M. V. Microporous polynorbornenes bearing carbocyclic substituents: Structure-property study // *Polymer*. 2023. V. 269. ID 125732. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125732>
- [4] McKeown N. B. Polymers of Intrinsic Microporosity // *ISRN Mater. Sci.* 2012. V. 2012. ID 513986. <https://doi.org/10.5402/2012/513986>
- [5] Zotkin M. A., Alentiev D. A., Borisov R. S., Kozlova A. A., Borisov I. L., Shalygin M. G., Bermeshev M. V. Polynorbornenes with carbocyclic substituents: A perspective approach to highly permeable gas separation membranes // *J. Membr. Sci.* 2024. ID 122786. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122786>
- [6] Koros W. J., Chan A. H., Paul D. R. Sorption and transport of various gases in polycarbonate // *J. Membr. Sci.* 1977. V. 2. P. 165–190. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83242-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83242-1)
- [7] Teplyakov V., Meares P. Correlation aspects of the selective gas permeabilities of polymeric materials and membranes // *Gas Sep. Purif.* 1990. V. 4. P. 66–74. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(90\)80030-O](https://doi.org/10.1016/0950-4214(90)80030-O)
- [8] Wozniak A. I., Bermesheva E. V., Borisov I. L., Volkov A. V., Petukhov D. I., Gavrilova N. N., Shantarovich V. P., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Finkelshtein E. Sh., Bermeshev M. V. Switching on/switching off solubility controlled permeation of hydrocarbons through glassy polynorbornenes by the length of side alkyl groups // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 641. ID 119848. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119848>
- [9] Koros W. J., Paul R., Huvar G. S. Energetics of gas sorption in glassy polymers // *Polymer*. 1979. V. 20. P. 956–960. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90192-7)
- [10] Li P., Chung T. S., Paul D. R. Gas sorption and permeation in PIM-1 // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 432. P. 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.009>