

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.345

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА), СОДЕРЖАЩЕГО ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ С МЕТИЛЬНЫМИ И ЭТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2019 г. В. Г. Полевая^{а,*}, В. Ю. Гейгер^а, С. М. Матсон^а, Г. А. Шандрюк^а,
С. М. Шишацкий^б, В. С. Хотимский^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б Helmholtz-Zentrum Geesthacht. Centre for Materials and Coastal Research. Institute of Polymer research,
Geesthacht, Германия

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

Поступила в редакцию 26.04.2019 г.

После доработки 30.04.2019 г.

Принята к публикации 23.05.2019 г.

Получен поли(1-триметилсилил-1-пропин), модифицированный четвертичными аммониевыми солями. Введение солей в структуру полимера осуществлено двустадийным методом, заключающимся в бромировании исходного полимера с последующим присоединением третичных алкиламинов – триметиламина и триэтиламина. Присутствие аммониевых солей подтверждается данными элементорганического анализа и ИК-спектроскопией. Методом РСА была исследована надмолекулярная структура полученных материалов. Данные ТГА свидетельствуют о высокой термической и термоокислительной стабильности. Определены коэффициенты проницаемости, растворимости и диффузии образцов поли(1-триметилсилил-1-пропин)а, содержащих соли триметиламина и триэтиламина, по индивидуальным газам CO₂, N₂, CH₄. Достигнута повышенная идеальная селективность разделения пар газов CO₂/N₂ и CO₂/CH₄ в модифицированном поли(1-триметилсилил-1-пропин)е за счет повышенной селективности растворения CO₂ в четвертичных аммониевых солях.

DOI: 10.1134/S2308113919050139

ВВЕДЕНИЕ

Проблема выделения углекислого газа из различных продуктов промышленных производств – одна из важнейших проблем мирового уровня. Актуальность этой проблемы связана с необходимостью борьбы с глобальным потеплением, вызванным эмиссией CO₂, в основном из-за быстро растущего энергопотребления и получения энергии из органического топлива [1].

Основными направлениями для сокращения выбросов диоксида углерода являются очистка потоков дымовых газов электростанций (CO₂/N₂) и очистка природных энергоносителей (природный газ, биогаз) (CO₂/CH₄) с целью повышения теплоты сгорания и предотвращения коррозии трубопроводов [2]. Таким образом, эффективное отделение CO₂ от легких газов, таких как CH₄ и N₂, представляет собой ключевую техническую, экономическую и экологическую проблему.

В настоящее время разрабатываются и исследуются различные методы улавливания CO₂ из

разных промышленных газовых смесей, такие как, химическая [3, 4] и физическая абсорбция [5], адсорбция твердыми сорбентами [6, 7], криогенная дистилляция [8]. Помимо этих методов весьма интенсивно развиваются мембранные технологии выделения CO₂ из газовых смесей различного состава [9, 10]. Эти процессы характеризуются относительно низкой стоимостью, простотой аппаратного оформления, малой энергоемкостью и высокой эффективностью разделения газов.

Основные характеристики, определяющие успешное использование материала в реальных процессах мембранного выделения CO₂, – сочетание высокого уровня газопроницаемости и CO₂-селективности с устойчивостью к компонентам разделяемых газовых смесей, механическая прочность материала в условиях эксплуатации и устойчивость к температурному воздействию. Однако используемые в настоящее время полимерные материалы не в полной мере отвечают данным требованиям.

Высокопроницаемые материалы, такие как 1,2-дизамещенные полиацетилены, являются перспективными мембранными материалами для разделения указанных смесей. Наиболее яркий их представитель – поли(1-триметилсиллил-1-пропин) (ПТМСП), синтез которого осуществляется с использованием катализаторов на основе пентагалогенидов Nb и Ta по метатезисному механизму. ПТМСП имеет самые большие коэффициенты проницаемости газов и паров органических веществ среди известных полимеров, основанные на высоких значениях параметров сорбции и диффузии. Это связано, вероятно, с необычайно большим свободным объемом (~0.3) и нанопористой структурой дизамещенных полиацетиленов, что обусловлено рыхлой упаковкой жестких макромолекул [11–14]. Для ПТМСП как полимера с высокими коэффициентами проницаемости характерна низкая идеальная селективность разделения пар газов CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 , что препятствует его применению для выделения CO_2 из реальных промышленных смесей.

Один из перспективных методов повышения селективности выделения CO_2 в ПТМСП – химическая модификация полимера, заключающаяся во введении в полимерную структуру различных функциональных заместителей, которые улучшают обратимую растворимость целевого газа в полимерной матрице.

В литературе показано, что высоким растворением диоксида углерода по сравнению с другими газами обладают ионные жидкости (соли, состоящие из объемных органических катионов и органических или неорганических анионов), и именно они предлагаются в качестве перспективных материалов для селективного выделения CO_2 из газовых смесей разного состава [15–17]. Но мембраны на основе ионных жидкостей имеют серьезные недостатки, например недостаточную стабильность, приводящую к ограничениям эксплуатационных характеристик. К тому же высокая вязкость ионных жидкостей и связанные с этим относительно низкие скорости сорбции/десорбции CO_2 затрудняют их применение в газоразделении.

Для преодоления указанных недостатков было предложено введение в полимерную матрицу химически связанных ионных жидкостей. Получаемые подобным образом полимерные ионные жидкости сочетают в себе уникальные свойства как ионных жидкостей, так и полимеров [18]. Данные материалы нового поколения демонстрируют высокую растворимость CO_2 в полимерной структуре, термическую стабильность и более высокие скорости сорбции–десорбции, чем низкомолекулярные ионные жидкости [19]. Кроме того, введение ионных жидкостей в полимерную матрицу, как правило, приводит к увели-

чению селективности выделения CO_2 из различных газовых смесей. Однако обычно одновременно наблюдается значительное снижение коэффициентов проницаемости индивидуальных газов [20–23], которое связано с механизмом транспорта молекул газа через непористую полимерную мембрану. В соответствии с этим механизмом проницаемость мембраны P может быть представлена произведением двух величин – растворимости S и диффузии пенетранта D [20]:

$$P = DS \quad (1)$$

Селективность α является отношением проницаемостей двух разделяемых газов – А и В:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} \quad (2)$$

Имеющиеся в литературе данные показывают принципиальную возможность осуществления направленного изменения газотранспортных свойств 1,2-дизамещенных полиацетиленов за счет присутствия специфичных к CO_2 групп. Однако такие публикации в основном ограничены производными фенил- и дифенилацетилена с относительно низкой исходной газопроницаемостью [24–26]. В связи с этим несмотря на увеличенную селективность, функционализированные полимеры демонстрировали крайне низкий уровень проницаемости, недостаточный для практического применения.

В настоящей работе исследована химическая модификация стеклообразного 1,2-дизамещенного полиацетилена ПТМСП, высокий уровень исходной проницаемости которого позволяет в определенной степени пожертвовать ею для достижения требуемых значений селективности. В качестве специфичных к CO_2 функциональных групп рассматривались ионные жидкости на основе третичных алкиламинов – четвертичные аммониевые соли с метильными и этильными заместителями. Установлено, что рост длины алкильной цепи катиона повышает растворимость CO_2 , вероятно, за счет увеличения доступного свободного объема для молекул углекислого газа путем уменьшения взаимодействия катион-анион [27].

ПТМСП, содержащий ионные жидкости в составе боковых заместителей, не может быть получен напрямую, непосредственно по реакции метатезисной полимеризации, поскольку полярные функциональные группы дезактивируют активные центры полимеризации. В связи с этим введение ионных жидкостей в полимерную матрицу осуществлялось в рамках двустадийного процесса: бромирования исходного полимера N-бромсукцинимидом и последующей реакции кватернизации триметиламина и триэтиламина полученным бромсодержащим полимером.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исходный ПТМСП получали по методике, описанной в работе [28], с использованием каталитической системы $TaCl_5/Al(i-Bu)_3$. Содержание *транс*-звеньев составляло 65%, $M_w = 3 \times 10^6$, характеристическая вязкость $[\eta]$ (25°C, CCl_4) = 6.5 дл/г.

N-бромсукцинимид (98%, “Acros Organics”) применяли без дополнительной очистки.

Бромированный ПТМСП получали по методике, описанной в работе [29].

N-бутилимидазол (98%, “Acros Organics”) перегоняли над CaH_2 под вакуумом в атмосфере аргона высокой чистоты.

Тетрагидрофуран (для ВЭЖХ, “Химмед”) пропускали через колонку с Al_2O_3 , сушили над КОН (в гранулах), кипятили с обратным холодильником и перегоняли над CaH_2 в атмосфере аргона высокой чистоты (марка 4.8, ТУ 20.11.11.121 – 006 – 45905715 – 2017, объемная доля аргона 99.998%). После этого тетрагидрофуран, бензофенон, натрий металлический (мелкие чешуйки) кипятили с обратным холодильником до образования кетилла, затем перегоняли в атмосфере аргона высокой чистоты.

Триэтиламин ($\geq 99.5\%$, “Sigma-Aldrich”), триметиламин ($\geq 99.9\%$, “Sigma-Aldrich”) газообразный использовали без дополнительной очистки.

Кватернизация триметиламина и триэтиламина бромированным ПТМСП

Реакцию кватернизации триметиламина и триэтиламина бромированным ПТМСП проводили в реакторе, снабженном рубашкой и магнитной мешалкой, в токе аргона высокой чистоты. В реактор загружали раствор полимера (концентрация полимера в растворе ≈ 2 мас. %), после чего через раствор пропускали газообразный триметиламин (скорость подачи 0.01 г/с) либо триэтиламин в различном мольном соотношении – от 10 до 40 моль на 1 моль элементарных звеньев полимера. Реакцию проводили при 25°C. Время реакции 144 ч. По окончании реакции реакционную смесь выливали по каплям в шестикратный (по объему) избыток метанола. Осадок полимера отделяли на стеклянном фильтре Шотта, затем несколько раз промывали его метанолом и водой для удаления следов непрореагировавшего триметиламина или триэтиламина, затем сушили в вакууме до постоянной массы.

Методы исследования структуры и свойств полученных полимеров

Количество азота в полимере находили методом элементоорганического анализа с использо-

ванием прибора “Perkin Elmer 2400 Series II Elemental Analyzer” (США). Ошибка измерений составляла 0.5 мас. %. Количество присоединенных звеньев триметиламина и триэтиламина рассчитывали по содержанию азота.

Подтверждение наличия солей триметиламина и триэтиламина получали методом ИК-спектроскопии, записанным в области 400–4000 cm^{-1} (разрешение: 2 cm^{-1} , 30 сканов) на спектрометре “IFS-Burker-66v/s-Brucker” (Германия). Образцы готовили в виде пленок, отлитых из раствора полимера в ТГФ.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе “Mettler Toledo TGA/DSC-1” (Швейцария) в области 20–1000°C. Измерения выполняли на воздухе и в атмосфере аргона. Навески исследуемых образцов от 5 до 40 мг помещали в тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл. Образцы нагревали в атмосфере аргона при его подаче 10 мл/мин, со скоростью 10 град/мин. Точность измерения составляла для определения температуры +0.3°C, а для определения массы – 0.1 мкг.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на дифференциальном сканирующем калориметре “Mettler Toledo DSC823e” (Швейцария) в диапазоне 20–350°C. Навески исследуемых образцов от 5 до 20 мг помещали в тигли из оксида алюминия объемом 40 мкл и закрывали перфорированной крышкой. Перфорация крышки тигля обеспечивала свободный обмен с атмосферой печи прибора и получение результатов при постоянном давлении. Образцы нагревали со скоростью 20 град/мин, в атмосфере аргона при его подаче 70 мл/мин. Результаты измерения обрабатывали с помощью сервисной программы STARe, поставляемой в комплекте с прибором. Температуру измеряли с точностью до 0.2°C.

Для оценки растворимости навеску полимера (порядка 100 мг) выдерживали в соответствующем растворителе (25 мл) в течение 48 ч при 25°C, затем нагревали до 60°C в течение 6 ч. После этого раствор фильтровали, фильтрат высаживали в метанол. О растворимости полимера судили на основании результатов гравиметрии.

Рентгеновские дифрактограммы образцов получали с помощью рентгеновского источника с вращающимся медным анодом “Rigaku Rotaflex RU-200”, оснащенного горизонтальным широкоугольным гониометром “Rigaku D/Max-RC”. θ - 2θ сканирование проводили по схеме Брэгга–Брентано в геометрии “на отражение”, образец пленки закрепляли на алюминиевой рамке-держателе. Диапазон измерения углов дифракции 2.5°–50° по 2θ , измерение вели в режиме непрерывного сканирования со скоростью 4 град/мин и шагом 0.04°. В качестве детектора дифрагированного рентгеновского излучения выступал сцинтилляционный счетчик, падающее на него

излучение монохроматизировалось с помощью вторичного (т.е. стоявшего на отраженном от образца пучке) фокусирующего монохроматора – изогнутого монокристалла графита. Длина волны монохроматизированного излучения составляла 1.542 Å. Положение и полуширину рентгеновских максимумов определяли, используя программу Fituk [30], пики аппроксимировали функцией Гаусса (нормального распределения). Характерное межщепное расстояние в полимере определяли по угловому положению соответствующего максимума с помощью формулы Вульфа–Брэгга.

Полимерные мембраны (толщина пленок составляла 25–50 мкм) получали поливом из 1–5 мас. % раствора в ТГФ на целлофановую подложку и накрывали чашкой Петри, чтобы обеспечить медленное испарение растворителя. Пленки сушили на воздухе в течение 7 суток, а затем под вакуумом в течение 48 ч.

Параметры проницаемости пленок полимеров по индивидуальным газам находили при 30°C по лабораторной методике, работающей по принципу постоянный объем–переменное давление, предназначенной для измерения параметров газопроницаемости плоских мембран [31–33]. В основу работы положен манометрический метод измерения расхода газа, прошедшего через мембрану, заключающийся в определении изменения давления в калиброванном объеме за единицу времени. Коэффициенты проницаемости мембран P , определяли по выражению

$$P = DS = \frac{V_p l}{ART \Delta t} \ln \frac{p_f - p_{p1}}{p_f - p_{p2}}. \quad (3)$$

Здесь V_p – объем пермеата, l – толщина мембраны (25–50 мкм), A – площадь мембраны, R – универсальная газовая постоянная, p_f – давление потока (составляло 1 бар для всех газов во временном интервале Δt), p_{p1} и p_{p2} – давление пермеата в моменты времени 1 и 2, Δt – разность во времени между двумя точками (1 и 2) на кривой давления, θ – время запаздывания.

Коэффициент диффузии D определяли по времени запаздывания, используя формулу

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (4)$$

Коэффициент растворимости S рассчитывали по уравнению

$$S = \frac{P}{D} \quad (5)$$

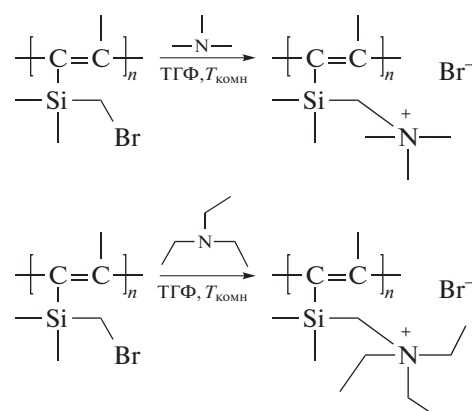
Селективность полимерных пленок вычисляли по отношению коэффициентов проницаемости индивидуальных газов А и В:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}, \quad (6)$$

где $\alpha_{A/B}$ – идеальная селективность, P_A и P_B – коэффициенты проницаемости двух разделяемых газов А и В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты реакции кватернизации третичных аминов (триметиламина и триэтиламина) ПТМСП с различным содержанием брома, а схема реакций представлена ниже.



Установлено, что при использовании полимера, содержащего 20 мол. % бромированных звеньев, не достигается заметный выход реакции кватернизации триметиламина и триэтиламина. В случае ПТМСП с 60 мол. % брома, получены полимеры, содержащие до 5.5 мол. % соли триметиламина и до 4 мол. % соли триэтиламина. Однако при содержании солей выше 5 мол. % соли триметиламина и 3 мол. % соли триэтиламина ухудшаются пленкообразующие свойства полученных функционализированных полимеров, что затрудняет их дальнейшее использование в качестве тонких пленок. При модификации ПТМСП с 80 мол. % брома пленкообразующие свойства теряются при более низком содержании солей в полимерной структуре – при 3 мол. % соли триметиламина и 2% соли триэтиламина. Таким образом, установлено, что ПТМСП с содержанием 60 мол. % бромированных звеньев, является оптимальным для проведения дальнейшей модификации.

Присутствие солей триметиламина и ТЭА в полимерной структуре ПТМСП подтверждается данными ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены ИК-спектры бромированного ПТМСП и ПТМСП, содержащего соли триметиламина и триэтиламина.

Наличие в спектрах ПТМСП, модифицированного солями триметиламина и триэтиламина, широких полос в области 1600–1750 см⁻¹ (деформационные колебания связи N–H) и 3200–3600 см⁻¹ (валентные колебания связи N–H) является прямым указанием на присутствие в образцах аммониевых катионов R₄N⁺.

Таблица 1. Условия и результаты реакции кватернизации триметиламина и триэтиламина бромсодержащим ПТМСП ($T = 25^{\circ}\text{C}$, растворитель ТГФ, продолжительность реакции 144 ч)

Содержание Вг в исходном ПТМСП, мол. %	Мольное соотношение [Вг] : [триметиламин]	Содержание кватернизованных звеньев в ПТМСП*, мол. %	Мольное соотношение [Вг] : [триэтиламин]	Содержание кватернизованных звеньев в ПТМСП*, мол. %
	триметиламин		триэтиламин	
20	1:30	0	1:30	0
60	1:10	1	1:10	1
	1:20	2	1:20	1.5
	1:30	5	1:30	3
	1:40	5.5**	1:40	4**
80	1:10	3**	1:10	2**

* По результатам элементного анализа.

** Полимер не обладает пленкообразующими свойствами.

В табл. 2 приведены данные об устойчивости функционализованного ПТМСП к органическим растворителям. Следует отметить, что полимеры проявляют избирательную устойчивость к растворителям различной природы в зависимости от количественного содержания солей триметиламина в полимерной матрице. Так, в образцах ПТМСП, содержащих более 2 мол. % соли триметиламина, полимер теряет растворимость в циклоалканах (циклогексане), а при увеличении со-

держания до 5 мол. % не растворяется в галогенсодержащих растворителях (CCl_4).

При функционализации ПТМСП солями триметиламина полимер сохраняет растворимость, характерную для немодифицированного бромсодержащего полимера.

Различия в растворимости могут быть связаны с морфологией изученных полимеров. Для образцов ПТМСП, бромированного полимера с содер-

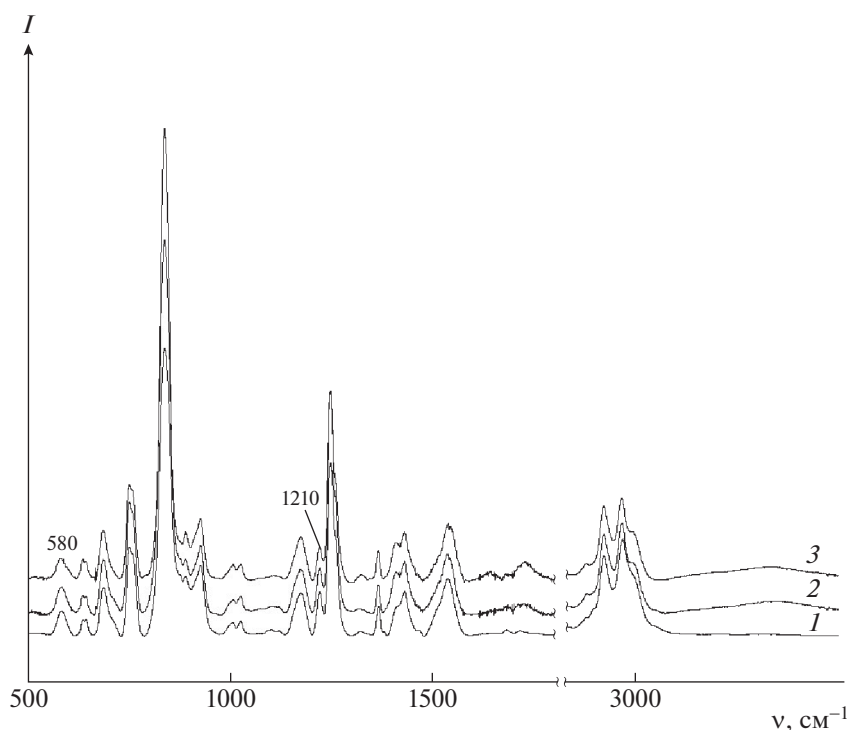


Рис. 1. ИК-спектры ПТМСП, содержащего 60 мол. % Вг (1), ПТМСП, содержащего 5 мол. % соли триметиламина (2) и 3 мол. % соли триэтиламина (3).

Таблица 2. Растворимость ПТМСП с различным содержанием звеньев триметиламина к органическим растворителям

Содержание соли триметиламина в полимере, мол. %	ТГФ	CHCl ₃	Толуол, бензол	CCl ₄	Циклогексан	C ₅ –C ₁₂ **
0*	+	+	+	+	+	–
1	+	+	+	+	+	–
2	+	+	+	+	–	–
5	+	+	+	–	–	–

Примечание. Плюс – растворим, минус – нерастворим.

* В исходном образце содержится 60 мол. % Br.

** Алифатические алициклические углеводороды.

Таблица 3. Рентгенографические характеристики образцов ПТМСП с различным содержанием соли имидазола

Образец	Содержание кватернизованных звеньев в полимере, мол. %	2θ, град (основной рефлекс)	Δ _{1/2} ^o	Межплоскостное расстояние d, Å
ПТМСП	0	9.8	3.2	9.0
ПТМСП-Br	0*	9.3	3.0	9.5
ПТМСП-ТМА-Br	5	9.6	3.9	10.3
ПТМСП-ТЭА-Br	3	9.4	2.9	10.2

Примечание. ТМА – триметиламин, ТЭА – триэтиламин.

* Здесь и в табл. 4 и 5 содержание Br 60 мол. %.

жанием 60 мол. % брома, и полученных на его основе полимеров, содержащих 5 мол. % соли триметиламина и 3 мол. % триэтиламина, были получены картины широкоуговой рентгеновской дифракции, которые позволили оценить величины характерных межцепных расстояний в полимерах по положению соответствующих дифракционных пиков на дифрактограммах и выявить различия в упорядоченности упаковки изученных полимеров (рис. 2).

На рентгенограммах всех образцов присутствует основной диффузионный максимум, соответствующий межцепной периодичности (2θ ~ 10°) [34].

Значения полуширины Δ_{1/2}^o основного рефлекса (табл. 3) указывают на малый размер областей когерентного рассеяния, но все же заметно больший, чем для истинно аморфных полимеров, для которых полуширина рефлекса обычно составляет 5°–8° [35]. Рентгенограммы бромсодержащего полимера (рис. 2, кривая 2) и обогащенного солями триметиламина и триэтиламина (кривые 3, 4) демонстрируют не только основной рефлекс, но и дополнительные диффузные максимумы в положениях при 2θ ~ 20° и 25°. Появление дополнительных рефлексов помимо наиболее интенсивного может указывать на несколько большую по сравнению с исходным ПТМСП

упорядоченность структуры модифицированных ПТМСП. В то же время в ряду ПТМСП–бромированный ПТМСП–ПТМСП, содержащий соли триметиламина и триэтиламина, наблюдается увеличение межплоскостного расстояния d (Å), по-видимому, являющееся результатом роста объема заместителя при введении брома и кватернизованных звеньев в полимер.

Для ПТМСП, содержащего соли триметиламина (рис. 3а) и триэтиламина (рис. 3б), были исследованы температурные переходы, термическая и термоокислительная стабильность.

На термограмме ПТМСП, содержащего 5 мол. % соли триметиламина, в атмосфере инертного газа начало разложения (3% потери массы) находится при 225°С (рис. 3, кривая 1). Потеря массы на воздухе начинается при 228°С (рис. 3, кривая 2).

При записи термограмм ПТМСП, содержащего 3 мол. % соли триэтиламина, в атмосфере инертного газа кривая ТГА показывает начало разложения (3% потери массы) при 222°С (рис. 3, кривая 1). Потеря массы на воздухе начинается при 214°С (рис. 3, кривая 2). Таким образом, ПТМСП, модифицированный солями триметиламина и триэтиламина, сохраняет высокую термическую и термоокислительную стабильность, характерную для исходного ПТМСП.

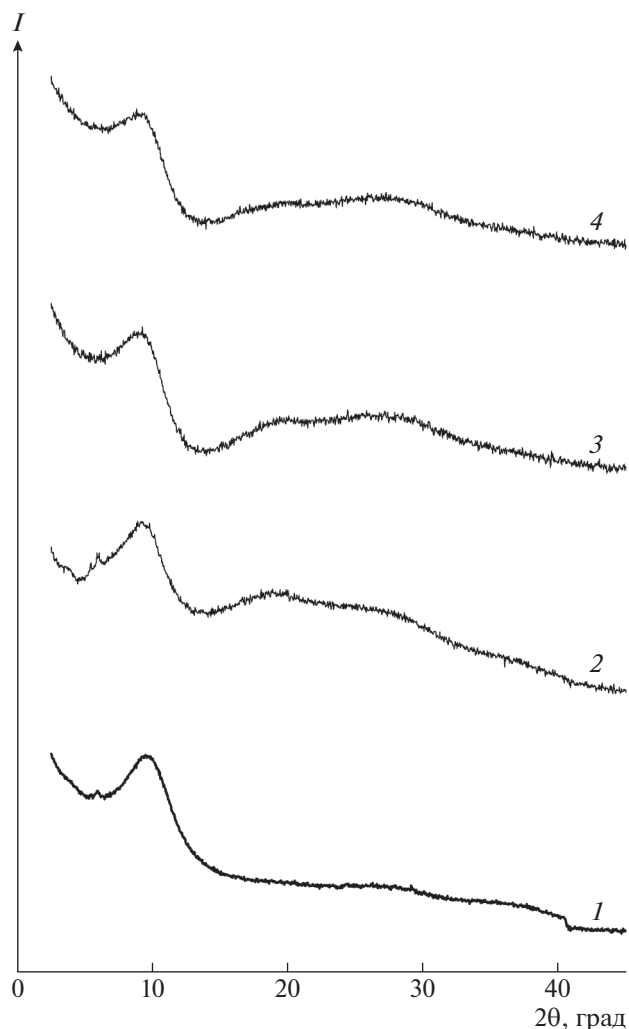


Рис. 2. Дифракционные кривые ПТМСР (1), ПТМСР, содержащего 60 мол. % Вг (2), ПТМСР, содержащего 5 мол. % соли триметиламина (3) и 3 мол. % соли триэтиламина (4).

Для исследования релаксационных свойств полимеров использовали метод ДСК. Анализ кривых ДСК показал, что полимеры, как исходный бромсодержащий ПТМСР, не проявляют признаков стеклования или текучести в интервале температур 0–280°C. Вероятно, все релаксационные переходы, связанные со стеклованием и течением, в данном случае находятся выше температуры разложения.

В табл. 4 для модифицированного ПТМСР представлены результаты измерений транспортных характеристик для индивидуальных газов, а также определены коэффициенты диффузии D и растворимости S .

Уменьшение газопроницаемости при введении солей триметиламина и триэтиламина в структуру ПТМСР происходит из-за снижения коэффициентов диффузии и растворимости, ко-

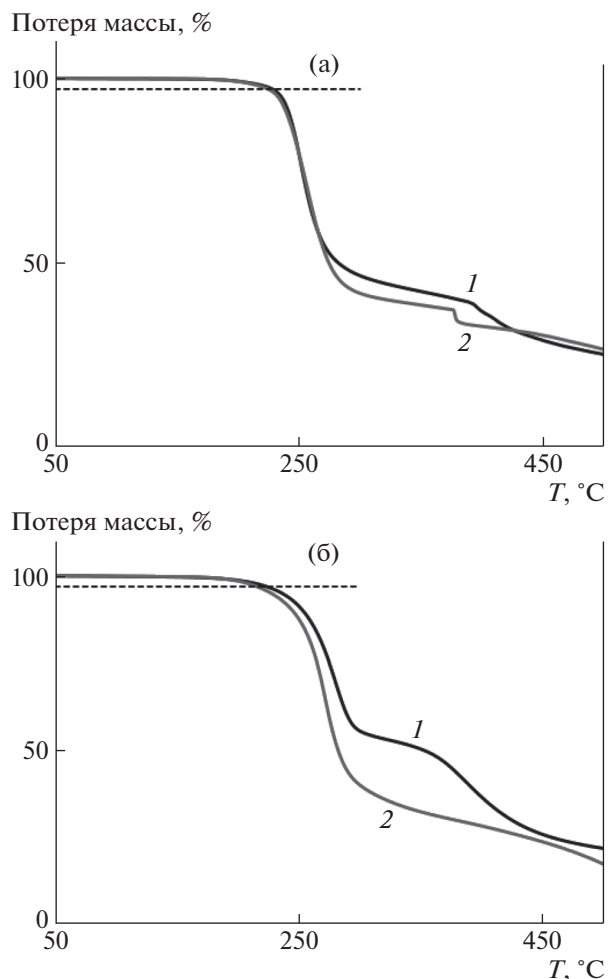


Рис. 3. Термограммы ТГА поли(1-триметилсилил-1-пропина), содержащего 5 мол. % соли триметиламина (а) и 3 мол. % соли триэтиламина (б) в аргоне (1) и на воздухе (2).

торое, по-видимому, вызвано сокращением доступного свободного объема в полимерной матрице. Установлено, что длина алкильного заместителя влияет на коэффициент диффузии D . Так, при введении соли с этильными заместителями коэффициент D снижается почти в 3 раза, а при введении соли с короткими метильными заместителями остается практически неизменным по сравнению с бромсодержащим полимером.

Как показано в табл. 5, идеальная селективность разделения пар газов CO_2/N_2 , и CO_2/CH_4 для всех образцов выше, чем у бромсодержащих полимеров. При введении соли триметиламина в структуру ПТМСР селективность увеличивается в ~ 1.5 раза, а при введении соли триэтиламина – в 2 раза.

Селективность диффузии $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{N}_2}$ и $D_{\text{CH}_4}/D_{\text{N}_2}$ для полимеров, содержащих соли триметиламина и триэтиламина, практически не из-

Таблица 4. Коэффициенты проницаемости, растворимости и диффузии образцов ПТМСП, содержащих соли триметиламина и триэтиламина

Образец	Содержание кватернизованных звеньев, мол. %	P , баррер			$D \times 10^7$, см ² /с			$S \times 10^3$, см ³ /(см ³ см рт.ст.)		
		N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПТМСП-Br	0	1424	12535	2876	35	35	24	40	363	122
ПТМСП-ТМА-Br	5	854	10493	2153	33	34	22	26	308	97
ПТМСП-ТЭА-Br	5	236	4123	468	11	14	8	21	285	62

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

Таблица 5. Расчетные селективности ПТМСП, содержащего соли триметиламина и триэтиламина

Образец	Содержание кватернизованных звеньев, мол. %	CO ₂ /N ₂			CO ₂ /CH ₄		
		α_P	α_S	α_D	α_P	α_S	α_D
ПТМСП-Br	0	8.8	9.0	1.0	4.4	3.0	1.5
ПТМСП-ТМА-Br	5	12.3	11.8	1.1	4.9	3.2	1.5
ПТМСП-ТЭА-Br	5	17.5	13.4	1.3	8.8	4.6	1.9

менилась по сравнению с бромсодержащими полимерами, что указывает на незначительное влияние четвертичных аммониевых солей в полимерной матрице на селективность диффузии. В то же время селективность растворимости S_{CO_2}/S_{N_2} и S_{CH_4}/S_{N_2} модифицированных полимеров заметно увеличивается по сравнению с бромсодержащим полимером. Это является, по-видимому, результатом усиления межмолекулярного взаимодействия четвертичных аммониевых солей с молекулой CO₂ по сравнению с другими газами (CH₄, N₂). Таким образом, значительное увеличение селективности CO₂/N₂ и CO₂/CH₄ для модифицированных полимеров основано на повышенной селективности растворения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе была исследована реакция кватернизации триметиламина и триэтиламина бромсодержащим ПТМСП и получены полимерные материалы на основе ПТМСП, содержащего четвертичные аммониевые соли. Функционализированные полимеры демонстрируют повышенную CO₂-селективность в сочетании с высокой газопроницаемостью, термоокислительной и термической стабильностью.

Для оценки возможности использования мембранных материалов на основе полученных кватернизованных полимеров при выделении CO₂ из промышленных смесей в дальнейшем планируется провести исследования стабильности мембранных характеристик полимерных пленок во времени.

Таким образом, модификация ПТМСП специфичными к CO₂ функциональными группами является перспективным способом создания эффективных мембранных материалов с повышенной селективностью выделения CO₂ из промышленных газовых смесей различного состава.

Авторы выражают благодарность И.С. Левину за проведение ПСА полимеров и Г.Н. Бондаренко за проведение опытов по ИК-спектроскопии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН. Экспериментальная работа по определению коэффициентов диффузии и проницаемости образцов была выполнена в рамках Соглашения о Кооперации между Исследовательским Центром им. Гельмгольца Геестхахт (Германия) и Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. В соответствии с Соглашением финансирование сотрудничества производится из собственных ресурсов участников Соглашения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R. // J. Membr. Sci. 2010. V. 359. P. 126.
2. Olivier J.G.J., Janssens-Maenhout G., Peters J.A.H.W. // Tech. Rep., PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, Ispra, Italy, 2012.
3. Nguyen T., Hilliard M., Rochelle G. // Int. J. Greenh. Gas Con. 2010. V. 4. № 5. P. 707.
4. Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C. // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. P. 1609.
5. Ünveren E., Monkul B., Sarioglan S., Karademir N., Alper E. // Petroleum. 2017. V. 3. P. 37.

6. *Bamdad H., Hawboldt K., MacQuarrie S.* // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2018. V. 81. P. 1705.
7. *Ben-Mansour R., Habib M.A., Bamidele O.E., Basha M., Qasem N.N.A., Peedikakkal A., Laoui T., Ali M.* // *Appl. Energ.* 2016. V. 161. P. 225.
8. *Hart A., Gnanendran N.* // *Energy Procedia.* 2009. V. 1. P. 697.
9. *Brunetti A., Scura F., Barbieri G., Drioli E.* // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 359. P. 115.
10. *Aaron D., Tsouris C.* // *Sep. Sci. Technol.* 2005. V. 40. P. 321.
11. *Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M.* // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 86. № 1–2. P. 67.
12. *Hoffmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V.* // *Macromolecules* 2002. V. 35. № 6. P. 2129.
13. *Pope D.S., Koros W.J., Hopfenberg H.B.* // *Macromolecules* 1994. V. 27. № 20. P. 5839.
14. *Morisato A., Shen H.C., Sankar S.S., Freeman B.D., Pinnau I., Casillas C.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 13. P. 2209.
15. *Xiong Y.B., Wang H., Wang Y.J., Wang R.M.* // *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23. P. 835.
16. *Bazhenov S., Malakhov A., Bakhtin D., Khotimskiy V., Bondarenko G., Volkov V., Ramdin M., Vlugt T.H.G., Volkov A.* // *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2018. V. 71. P. 293.
17. *Bernard F.L., Dalla Vecchia F., Rojas M.F., Ligabue R., Vieira M.O., Costa E.M., Chaban V.V., Einloft S.* // *J. Chem. Eng.* 2016. V. 61. P. 1803.
18. *Zhou X., Weber J., Yuan J.* // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* 2019. V. 16. P. 39.
19. *Yuan J., Mecerreyes D., Antonietti M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. P. 1009.
20. *Shahrom M.S.R., Wilfred C.D., Taha A.K.Z.* // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 219. P. 306.
21. *Bara J.E., Carlisle T.K., Gabriel C.J., Camper D., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 2739.
22. *Wang J., Luo J., Feng S., Li H., Wan Y., Zhang X.* // *Green Energy Env.* 2016. V. 1. P. 43.
23. *Robeson L.M.* // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 320. P. 390.
24. *Wijmans J.G., Baker R.W.* // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 107. P. 1.
25. *Sakaguchi T., Ito H., Masuda T., Hashimoto T.* // *Polymer.* 2013. V. 54. P. 6709.
26. *Marwanta E., Namikoshi T., Teraguchi M., Kaneko T., Aoki T.* // *Polym. Prepr.* 2009. V. 58. P. 100.
27. *Polevaya V.G., Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Shandryuk G.A., Parenago O.O., Lunin V.V., Khotimskiy V.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 11. P. 1276.
28. *Khotimsky V., Tchirkova M., Litvinova E., Rebrov A., Bondarenko G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 2133.
29. *Polevaya V.G., Bondarenko G.N., Shandryuk G.A., Dolzhikova V.D., Khotimskiy V.S.* // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 1067.
30. *Wojdyr M.* // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126.
31. *Rahman M.M., Filiz V., Shishatskiy S., Abetz C., Georgopoulos P., Khan M.M., Neumann S., Abetz V.* // *Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 23. P. 12289.
32. *Shishatskii A.M., Yampol'skii Yu.P., Peinemann K.-V.* // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 112. P. 275.
33. *Duan Y., Sun P., Zhang S., Yao Z., Luo X., Ye L.J.* // *Fuel Chem. Technol.* 2015. V. 43. P. 1113.
34. *Платэ Н.А., Антипов Е.М., Тепляков В.В., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. V. 32. № 6. С. 1123.
35. *Ovchinnikov Yu.K., Antipov E.M., Markova G.S., Bakeev N.F.* // *Macromol. Chem.* 1976. V. 177. P. 1567.