

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539.2

СШИВКА ПОЛИБЕНЗОДИОКСАНА PIM-1 ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО УСТОЙЧИВОСТИ В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

© 2019 г. М. Н. Путинцева^{a,*}, А. А. Юшкин^a, Г. Н. Бондаренко^a,
R. A. Kirk^b, P. M. Budd^b, A. B. Волков^a

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

^b School of Chemistry, The University of Manchester
Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK

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

Поступила в редакцию 25.06.2019 г.

После доработки 21.07.2019 г.

Принята к публикации 05.08.2019 г.

Проведена и изучена сшивка полибензодиоксана PIM-1 полиэтиленимином и хлоридом алюминия с целью повышения стабильности полимера в ароматических углеводородах для использования в процессах мембранного разделения смесей аренов и полярных растворителей. Сшивку полиэтиленимином проводили двумя способами: выдерживанием пленок PIM-1, содержащих 4–20 мас. % полиэтиленимины, в растворе полиэтиленгликоль диглицидилового эфира или путем нагревания. Полученные сшитые образцы изучены методом ИК-фурье-спектроскопии. Установлено, что в образцах, сшитых термически и хлоридом алюминия, возникают амидные сшивки и нековалентная ассоциация. Определены значения сорбции и степени набухания в толуоле, триэтиленгликоле и диметилсульфоксиде для оценки перспективности последующего разделения смесей толуола и полярного растворителя. Наиболее оптимальными оказались пленки PIM-1, содержащие 16 мас. % полиэтиленимины, сшитые термически, и пленки, сшитые хлоридом алюминия.

DOI: 10.1134/S2308113919060111

Одной из актуальных задач нефтехимической промышленности является выделение ароматических углеводородов бензол-толуол-ксилольной фракции из их смесей с полярными экстрагентами на стадии регенерации экстрагентов. Бензол-толуол-ксилольная фракция образуется в ходе различных нефтехимических процессов. К ним относятся каталитический риформинг нефти (68%), пиролиз нефтяных фракций (29%) и коксование каменного угля (3%) [1]. Компоненты бензол-толуол-ксилольной фракции имеют близкие температуры кипения с некоторыми циклоалканами и алканами, образуя с ними азеотропные смеси, поэтому разделение катализата риформинга методом дистилляции неэффективно, и для выделения бензол-толуол-ксилольной фракции применяются экстракционные методы [2]. Принцип разделения основан на том, что полярность ароматических соединений гораздо выше алифатических. Экстракция протекает в жидкой фазе. В ходе экстракции при смешивании углеводородного сырья и экстрагента происходит образование двух фаз: рафината и экстракта. Рафинат содержит остаточное количество бензол-толуол-ксилольной фракции, экстракт насыщается ароматическими углеводородами. Далее экс-

тракт поступает в регенератор, где ароматические углеводороды удаляются для дальнейшего разделения на отдельные компоненты. Регенерированный таким образом полярный растворитель возвращается обратно в экстрактор. Процесс регенерации представляет собой дистилляционную отгонку аренов с применением водяного пара при 140–190°C [3]. К недостаткам метода регенерации путем дистилляционной отгонки относятся высокие энергозатраты, выбросы летучих компонентов бензол-толуол-ксилольной фракции в атмосферу, постепенная деструкция экстрагента при повышенных температурах. К полярным растворителям, используемым для жидкостной экстракции бензол-толуол-ксилольной фракции из катализата риформинга, относятся гликоли, сульфолан, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон.

Применение мембранных технологий для регенерации экстрагентов может снизить негативное влияние на окружающую среду, так как позволяет исключить применение высоких температур. Для разделения смесей аренов и полярных экстрагентов можно использовать процессы нанофильтрации и первапорации, которые широко применяются для разделения различных органических сред [4, 5]. В качестве мембранного мате-

риала предлагается использовать высокопроницаемый стеклообразный полимер с высокой долей свободного объема PIM-1, синтезированный научной группой под руководством Р.М. Budd [6]. Для PIM-1 характерна микропористая структура, возникающая вследствие жесткости полимерных цепей. Благодаря хорошим пленкообразующим свойствам PIM-1 возможно получать однородные пленки [7, 8] и композиционные мембраны с тонкими селективными слоями [9–11]. Ранее нами было изучено взаимодействие данного полибензодиоксана с рядом полярных (пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, диметилформамид, триэтиленгликоль, диметилацетамид) и неполярных ароматических растворителей (бензол, толуол, ксилолы) путем проведения сорбционных и нанопольтрационных экспериментов [12]. Было установлено, что наиболее оптимальными экстрагентами с точки зрения эффективности последующего разделения являются триэтиленгликоль и диметилсульфоксид. Однако при изучении взаимодействия PIM-1 с полярными и ароматическими растворителями, было выявлено, что полибензодиоксан, имея повышенное сродство к ароматическим углеводородам, склонен к частичному растворению, что может привести к загрязнению потока пермеата и снижению механических свойств мембраны.

В литературе описаны несколько способов сшивки полимера PIM-1. Сшивка с использованием ПЭИ была предложена и описана D. Fritsch [13] для получения высокопроизводительных мембран на основе PIM-1 для нанопольтрации органических растворителей. Авторами было показано, что простой, технически осуществимый метод сшивки с ПЭИ позволяет значительно повысить стабильность мембран в ароматических растворителях. В работе [14] процедура сшивки с ПЭИ была модифицирована и использована для получения композиционных мембран с селективными слоями на основе политриметилсилилпропина (ПТМСП) для задач газоразделения. В работах [15–17] был предложен метод сшивки PIM-1 с использованием различных катионов металлов (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} , Ag^{+}). В работе [16] Н. Zhao модифицировал композиционные мембраны на основе PIM-1 путем сшивки с катионами Al^{+3} с целью улучшения газоразделительных характеристик.

В настоящей работе для повышения стабильности PIM-1 в толуоле были применены два способа сшивки: с использованием разветвленного ПЭИ и хлорида алюминия. Сшивка с ПЭИ осуществлялась в двух вариантах: с полиэтиленгликоль диглицидиловым эфиром (ПЭГДГЭ) и путем нагревания при $120^{\circ}C$ в течение 16 ч.

Таким образом, цель работы заключается в подборе условий сшивки полибензодиоксана PIM-1 для обеспечения его стабильности в толуоле для реализации мембранного разделения сме-

сей ароматических углеводородов и полярных растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер PIM-1 синтезировали согласно методу, описанному N. Du в работе [18]. В сухую многоронную круглодонную колбу объемом 3000 мл, оснащенную ловушкой Дина–Старка и механической мешалкой помещали исходные реагенты: 5,5', 6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндан (0.5 моля), тетрафтортерефталонитрил (0.5 моля), безводный карбонат калия (1.5 моля), диметилацетамид (1000 мл) и 1,2-дихлорбензол (500 мл) в атмосфере азота. После того как мономеры растворялись, реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 38 мин до температуры $160^{\circ}C$ при перемешивании с высокой скоростью. Максимальная температура $160^{\circ}C$ была достигнута через 20 мин после начала нагревания. Затем полученный вязкий раствор выливали в метанол. Для очистки полимера образец растворяли в хлороформе и повторно осаждали в метаноле. Образец кипятили с обратным холодильником в течение 16 ч в деионизированной воде для удаления остаточного растворителя и солей, промывали ацетоном и метанолом и сушили в вакууме в течение ночи. Затем продукт фильтровали и перемешивали в 1,4-диоксане для удаления низкомолекулярных олигомеров и циклических продуктов с последующей промывкой ацетоном при перемешивании. Далее выдерживали в метаноле 16 ч, фильтровали и сушили в вакуумной печи при $120^{\circ}C$ в течение двух дней. Выход полимера составил 94%.

Среднечисленную и среднемассовую молекулярную массу определяли методом гель-проникающей хроматографии. Исследование проводили на приборе “Viscotek GPC max VE 2001” с двумя колонками PLgel MIXED B и трехдетекторным модулем “Viscotek TDA 302”. Хлороформ использовали в качестве растворителя при скорости потока $1 \text{ см}^{-3} \text{ мин}^{-1}$, объем пробы составлял 100 мкл. Получили следующие значения молекулярных масс: $M_w = 127 \times 10^3$, $M_n = 63 \times 10^3$, $D = 2.0$.

Для подтверждения структуры полимера применяли метод ЯМР 1H с использованием спектрометра “Bruker” частотой 400 МГц. Образец для анализа получали путем растворения PIM-1 в дейтерированном хлороформе ($CDCl_3$, “Aldrich”, 99.8% атом D). Наблюдали характерные для PIM-1 пики: атомы водорода ароматических колец (6.35 и 6.74 м.д.), атомы водорода пятичленного цикла (2.10 и 2.26 м.д.), атомы водорода метильных групп (1.24 и 1.29 м.д.).

Найдено, %: C 73.85, H 4.42, N 5.85.

Для $C_{29}H_{20}N_2O_4$

Вычислено, %: C 75.64, H 4.37, N 6.08.

Сшивка полиэтиленмином

Сшивка ПЭИ путем выдерживания в растворе ПЭГДГЭ. Растворы полимера РИМ-1 с содержанием ПЭИ 4, 8, 16, 20 мас. % приготавливали путем смешивания растворов 4 мас. % ПЭИ в хлороформе и 0.5 мас. % раствора РИМ-1 в хлороформе. Использовали разветвленный ПЭИ производства "Sigma-Aldrich", $M_w \sim 25 \times 10^3$. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 2 ч при комнатной температуре, затем выливали на целлофан, натянутый на металлический барабан. Барабан накрывали чашкой Петри для обеспечения медленного испарения хлороформа в течение 7–14 дней. Полученные пленки погружали в 1.5%-ный раствор ПЭГДГЭ в метаноле на 72 ч. Использовали ПЭГДГЭ с $M_n \sim 500$ ("Sigma-Aldrich"). Далее для релаксации тангенциальных напряжений полученные пленки выдерживали в бутаноле-1 в течение 24 ч, затем в этаноле в течение 24 ч. Пленки высушивали при комнатной температуре. Толщина полученных пленок составила 30 мкм.

Термическая сшивка. Сначала получали пленки РИМ-1 с различным содержанием ПЭИ способом, описанным выше. Далее после испарения растворителя пленки помещали в печь Binder air-flow при 120°C и нагревали в течение 16 ч.

Сшивка с помощью хлорида алюминия

Сшивку с помощью $AlCl_3$ проводили согласно процедуре, описанной в работе [6]. На первой стадии проводили щелочной гидролиз РИМ-1. Пленку РИМ-1 толщиной 30 мкм погружали в 10%-ный раствор NaOH в этанольно-водной смеси (объемы $H_2O : EtOH = 1 : 9$) на 48 ч. Далее отмывали пленку в воде в течение 24 ч, затем в метаноле в течение 24 ч. Полученную пленку РИМ-1- $COONa$ погружали в 0.1 М раствор $AlCl_3$ на 24 ч. Пленку отмывали водой, метанолом и высушивали при комнатной температуре.

Для измерения значений сорбции и степени набухания образцы пленок известной массы и размеров выдерживали в толуоле, диметилсульфоксиде и триэтиленгликоле в течение 7 дней. После этого образцы извлекали, промокали фильтровальной бумагой для удаления жидкости с поверхности, взвешивали и измеряли размер образца.

Значение сорбции находили по формуле

$$S = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m — это масса образца после выдерживания в растворителе, m_0 — исходная масса образца.

Степень набухания рассчитывали следующим образом:

$$S_D = \frac{abc - a_0b_0c_0}{a_0b_0c_0}$$

Здесь a_0 , b_0 и c_0 — размеры и толщина исходного образца, a , b , c — размеры и толщина образца после эксперимента.

ИК-спектры снимали в режиме отражения с поверхности — НПВО на ИК-микроскопе "HYPERION-2000", сопряженном с ИК-фурье-спектрометром "IFS-66 v/s Bruker" (кристалл Ge, скан. 50, разрешение 2 cm^{-1} , диапазон 600–4000 cm^{-1}). Спектры регистрировали в оптических плотностях D . Спектры обрабатывали в программном пакете OPUS-7, включая оценку интегральных интенсивностей полос и коррекцию ATR на кристалл Ge.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сшивка полиэтиленмином

В работе [13] D. Fritsch впервые использовал ПЭИ в качестве сшивающего агента для РИМ-1 для получения стабильных селективных слоев композиционных наночелювчатых мембран. РИМ-1 и ПЭИ образуют сетчатую взаимопроницающую структуру. Выдерживание в растворе ПЭГДГЭ должно приводить к реакции с аминогруппами ПЭИ, таким образом сшивая структуру. D. Fritsch показал, что термическая сшивка РИМ-1 с ПЭИ оказывает более сильное влияние на стабильность получаемых селективных слоев. В ходе нашей работы были получены пленки РИМ-1, содержащие 4, 8, 16 и 20 мас. % ПЭИ, сшитых двумя способами: выдерживанием в растворе ПЭГДГЭ и нагреванием при 120°C в течение 16 ч. Полученные сшитые пленки были изучены методом ИК-фурье-спектроскопии, проведено сравнение сшитых пленок друг с другом и с пленкой из чистого РИМ-1. В качестве примера на рис. 1 представлены три спектра: исходный РИМ-1, РИМ-1 + 4 мас. % ПЭИ, выдержанный в растворе ПЭГДГЭ и РИМ-1 + 4 мас. % ПЭИ, сшитый термически. Все спектры приведены к одинаковой базовой линии и нормированы по полосе 874 cm^{-1} от неплоских деформационных колебаний связей $-CH$ в 1,2,4,5-замещенном ароматическом кольце. Качественно все спектры ПИМ, выдержанные в растворе ПЭГДГЭ, похожи между собой и не содержат лишних полос. Исключение составляет спектр РИМ-1 + 20 мас. % ПЭИ, о котором будет сказано ниже. Во всех спектрах образцов РИМ-1 + ПЭИ, сшитых термически, появляется новая полоса в области 1667–1672 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи $C=O$ в амидных группах. На рис. 2 приведены спектры РИМ-1 и РИМ-1 + ПЭИ, сшитых термически, в области поглощения амидной группы. При этом значительно падает интенсивность по-

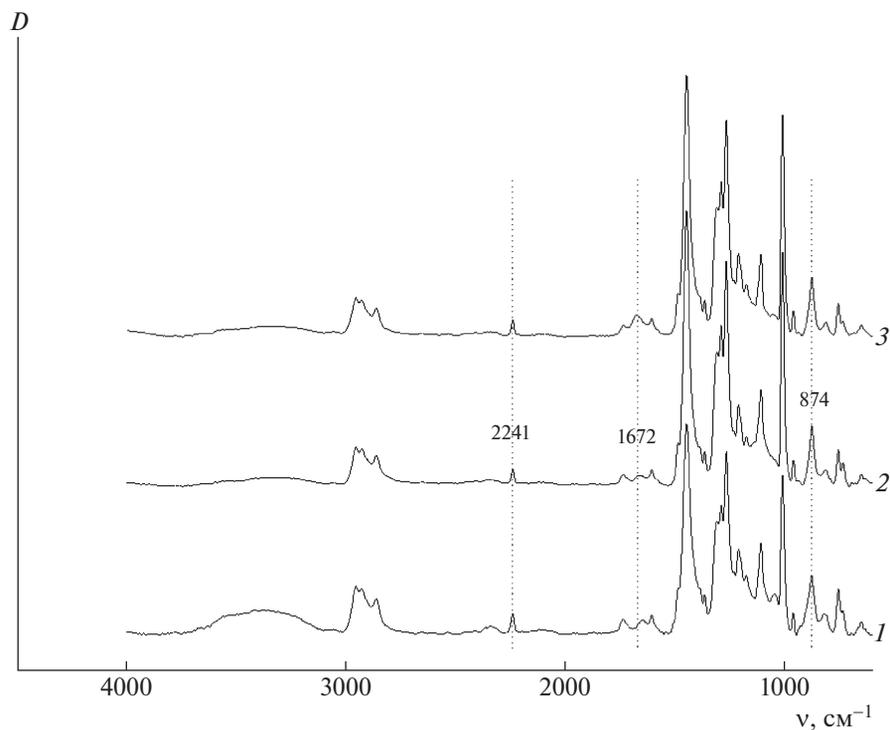


Рис. 1. Сравнение спектров пленок исходного РІМ-1 (1) и РІМ-1 + 4 мас. % ПЭИ, сшитых ПЭГДГЭ (2) и термически (3).

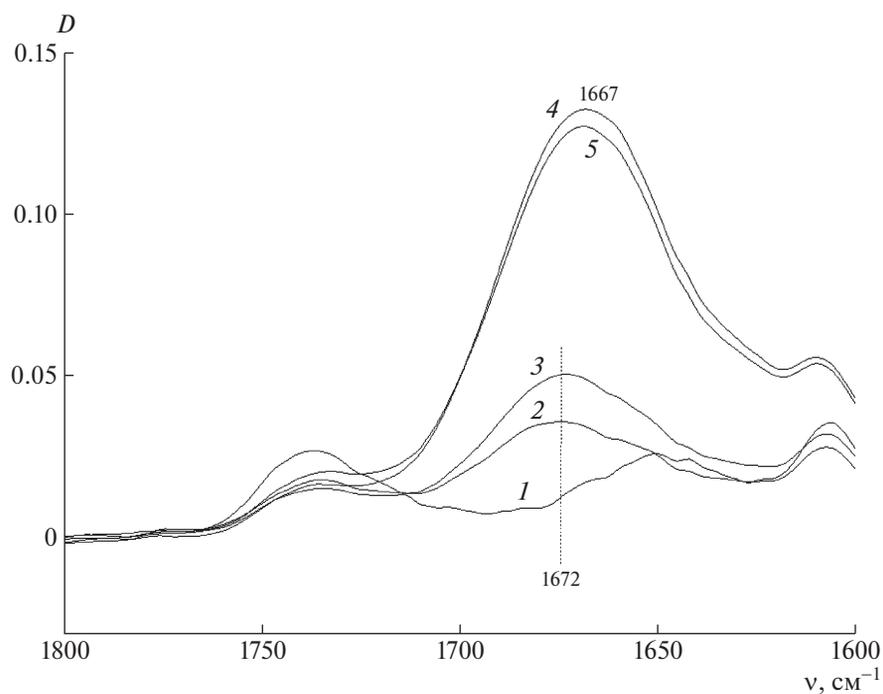


Рис. 2. Сравнение ИК-спектров чистого РІМ-1 (1) и термически сшитых пленок РІМ-1 с 4 (2), 8 (3), 16 (4) и 20 мас. % ПЭИ (5) в области поглощения амидной группы.

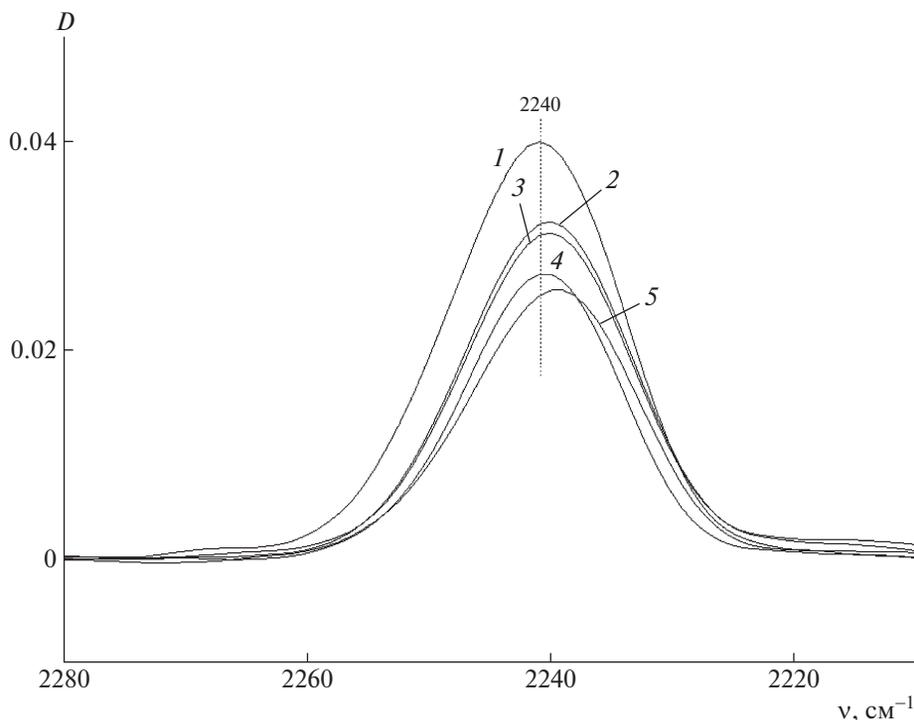


Рис. 3. Сравнение ИК-спектров чистого РИМ-1 (1) и термически сшитых пленок РИМ-1 с 4 (2), 8 (3), 16 (4) и 20 мас. % ПЭИ (5) в области поглощения нитрильной группы.

лосы 2240 см^{-1} нитрильных групп (рис. 3), т.е. очевидно, что в условиях сшивания при повышенных температурах происходит гидролиз нитрильных групп до амидных групп.

Такое поведение полосы от возникающей при сшивке амидной группы является прямым указанием на зависимость количества амидных групп в полимере от условий проведения эксперимента. Можно полагать, что в условиях сшивки образцов РИМ-1 + ПЭИ, содержащих 4 и 8 мас. % ПЭИ, сшитых термически, происходит в незначительной степени гидролиз нитрильных групп в РИМ-1 и образование амидных групп. По мере роста количества сшивающего агента ПЭИ до 16 мас. % количество амидных групп увеличивается, и появляется возможность их ассоциации с нитрильными группами негидролизованного РИМ-1. Это проявляется в спектрах существенным ростом интенсивности полосы и ее сдвигом в сторону длинных волн (рис. 2). В спектре образца РИМ-1 + 20 мас. % ПЭИ, сшитым термически, интенсивность полосы 1667 см^{-1} уменьшается. Скорее всего, в этом случае амидных групп не становится меньше, но стерически ассоциация с нитрильными группами уже затруднена. Следует заметить, что увеличение интенсивности полосы происходит как при повышении концентрации амидных групп (согласно закону Бугера–Ламберта–Бера), так и при ассоциации полосы за счет роста поляризации связи $\text{C}=\text{O}$.

Поведение полосы нитрильных групп в этих же образцах (рис. 3) подтверждает предположение о том, что амидные группы возникают именно из нитрильных групп РИМ-1. В спектрах образцов РИМ-1 + ПЭИ, содержащих 4 и 8 мас. % ПЭИ и сшитых термически, полоса 2240 см^{-1} падает по интенсивности, в спектрах образца с 16 мас. % ПЭИ она растет по интенсивности за счет ассоциации с амидными группами, а в спектре образца с 20 мас. % ПЭИ она незначительно падает.

В связи с этим высокая интенсивность нитрильных полос (2240 см^{-1}) и амидных полос ($1670\text{--}1680\text{ см}^{-1}$) в спектрах образцов РИМ-1 + 16 мас. % ПЭИ, сшитых термически, РИМ-1 + 20 мас. % ПЭИ, сшитых как термически, так и ПЭГДГЭ, обусловлена не увеличением концентрации таких групп, а в большей мере водородным связыванием (ассоциацией) между образующимися амидными группами и нитрильными группами в полимере.

В табл. 1 приведены относительные интенсивности полос амидных и нитрильных групп к полосе 874 см^{-1} , которая в данном случае выступает в качестве внутреннего стандарта.

Данные таблицы логично иллюстрируют изменения в интенсивностях полос от нитрильных групп (2240 см^{-1}) и амидных групп ($1667\text{--}1688\text{ см}^{-1}$), показанные на рис. 2 и 3. Из них можно сделать вывод о том, что в условиях экспериментов

Таблица 1. Относительные интенсивности полос в спектрах полимеров, сшитых термически

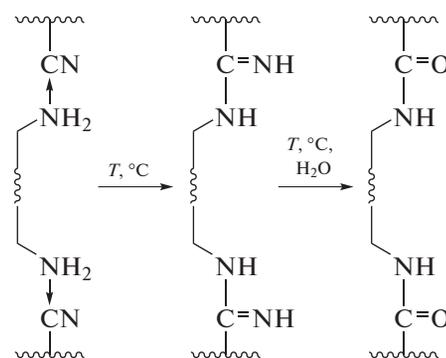
Образец	Относительная интенсивность	
	D_{2240}/D_{874}	$*D_{1680}/D_{874}$
РІМ-1	0.398	0.105
РІМ-1 + 4% ПЭИ	0.271	0.378
РІМ-1 + 8% ПЭИ	0.251	0.510
РІМ-1 + 16% ПЭИ	0.321	1.324
РІМ-1 + 20% ПЭИ	0.310	1.267

* Оптическую плотность D измеряли по максимуму полосы, который меняется (см. текст и рис. 2).

РІМ-1 + ПЭИ, содержащих 4 и 8 мас. % ПЭИ, сшитых термически, наблюдается уменьшение содержания нитрильных групп и рост содержания амидных групп, которое может происходить за счет возникновения амидных сшивок между цепями РІМ-1. Во всех последующих экспериментах имеет место нековалентное связывание между образующимися амидными и негидролизованнми нитрильными группами полимера.

Из спектральных данных можно с большой уверенностью говорить, что образующиеся амидные группы именно сшивают полимерные цепи. Это следует из анализа спектров сшитых образцов в области поглощения связей С–О–С ($1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) и спиро-колец (1450 см^{-1}) (рис. 1). В спектрах всех сшитых образцов резко возрастает интенсивность таких полос, что является прямым указанием на изменение конформации у сшитых полимеров. Рассматривая область поглощения связей –ОН и –NH на рис. 1, можно отметить, что в спектре образца РІМ-1 + 4 мас. % ПЭИ, сшитым термически, поглощение в данной области значительно меньше и не имеет выраженных максимумов, которые должны быть в случае возникновения первичных амидных групп в результате гидролиза нитрильных групп. Первичная амидная группа –С(О)NH₂ имеет две интенсивные полосы в области $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. А вот вторичная амидная группа –С(О)NH, которая сшивает две цепи, будет иметь только одну очень слабую полосу в области 3300 см^{-1} , что и наблюдается в спектре образца РІМ-1 + 4 мас. % ПЭИ, сшитым термически. Таким образом, спектрально показано наличие в образцах, сшитых при отжиге, химических сшивок между цепями

РІМ-1 вторичными амидными группами. Предполагаемый механизм сшивки изображен ниже.



Кроме того, в образцах РІМ-1, содержащих 16 и 20 мас. % ПЭИ, сшитых термически, существуют достаточно сильные нековалентные (водородные) связи за счет ассоциации возникающих амидных групп и негидролизованнми нитрильных групп. Такая ассоциация должна существенно влиять на надмолекулярную структуру полимера.

Анализ спектров показывает, что ковалентного сшивания в условиях первого способа (выдерживание в растворе ПЭГДГЭ) не происходит, т.е. возникновение амидных групп в пленках образцов РІМ-1, содержащих 4, 8 и 16 мас. % ПЭИ, выдержанных в растворе ПЭГДГЭ, не наблюдается, и только в образце, содержащем 20 мас. % ПЭИ, возможно возникновение ничтожно малого количества амидных групп (рис. 4). В ничтожно малых количествах в данных образцах присутствуют ПЭИ и ПЭГДГЭ. Об этом свидетельствует увеличение интенсивностей поглощения в области поглощения группы NH₂ от ПЭИ (полоса 2803 см^{-1}) и резкое увеличение интенсивности полосы 1110 см^{-1} за счет наложения на нее самой интенсивной полосы 1096 см^{-1} от связей С–О в спектре ПЭГДГЭ. В спектрах образцов, обработанных термически, спектрального проявления присутствия ПЭИ и ПЭГДГЭ не наблюдается.

В ходе работы были изучены сорбция и степень набухания трех растворителей: толуола – как представителя ароматических углеводородов, составляющего 50% риформата в нефтехимической промышленности, диметилсульфоксида и триэтиленгликоля – полярных растворителей, которые применяются в качестве экстрагентов бензол-толуол-ксилольной фракции. Выбор ДМСО и триэтиленгликоля в качестве полярных растворителей обусловлен тем, что в предыдущей работе [7] было показано, что они, имея наименьшее сродство к материалу РІМ-1, являются наиболее оптимальными экстрагентами с точки зрения задач разделения бензол-толуол-ксилольной фракции и полярных экстрагентов.

Данные по зависимости сорбции растворителей от содержания ПЭИ в пленках РІМ-1, выдержанных в растворе ПЭГДГЭ и сшитых термически

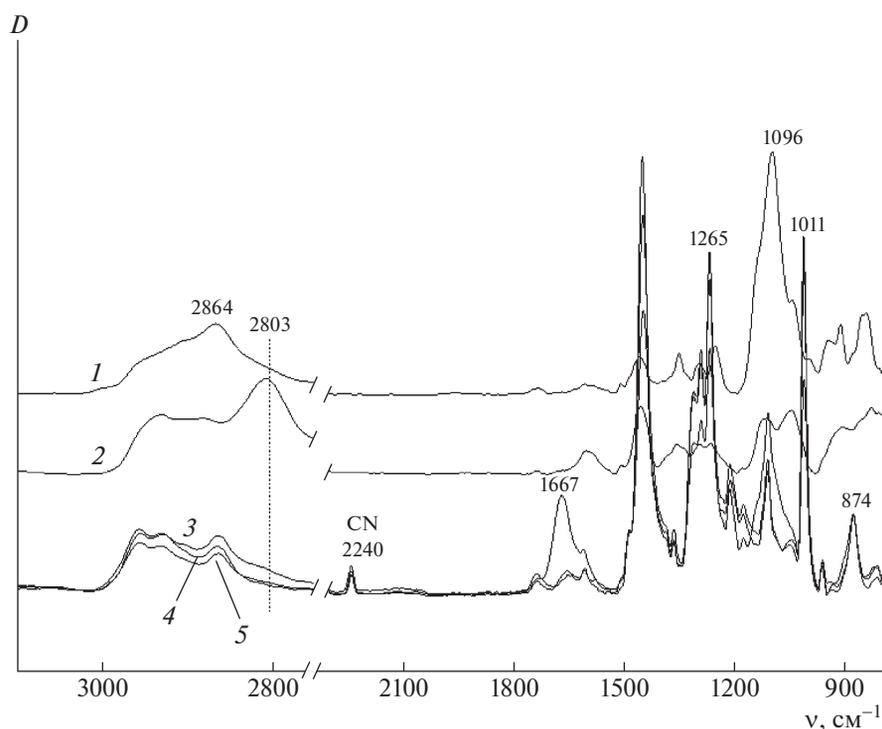


Рис. 4. Сравнение ИК-спектров ПЭГДГЭ (1), ПЭИ (2), PИМ-1 + 20 мас. % ПЭИ, сшитого ПЭГДГЭ (3), PИМ-1 (4) и PИМ-1 + 20 мас. % ПЭИ, сшитого термически (5).

ски, представлены в табл. 2. Несмотря на то, что согласно результатам ИК-спектроскопии, в ходе экспозиции в растворе ПЭГДГЭ не возникает амидных сшивок, наблюдается уменьшение сорбции всех растворителей по мере повышения содержания ПЭИ. При увеличении содержания ПЭИ в пленках, выдержанных в растворе ПЭГДГЭ, сорбция толуола значительно уменьшается в отличие от ДМСО и триэтиленгликоля. Наибольшие изменения наблюдаются для пленки, выдержанной в растворе ПЭГДГЭ, содержащей 20 мас. % ПЭИ – сорбция толуола уменьшается на 44%, ДМСО – на 28%, триэтиленгликоля – на 20%. Это связано с появлением небольшого количества амидных связывающих групп, что было подтверждено данными ИК-спектроскопии. Уменьшение сорбции растворителей в образцах, выдержанных в растворе ПЭГДГЭ и содержащих 4, 8 и 16 мас. % ПЭИ, вероятно, связано с адсорбцией ПЭГДГЭ в пленку полимера. Сорбция триэтиленгликоля возрастает по отношению к ДМСО, возможно, вследствие более сильного сродства ПЭИ к триэтиленгликолю, чем к ДМСО. Механические свойства пленок PИМ-1 + ПЭИ, выдержанных в растворе ПЭГДГЭ, являются удовлетворительными.

Для пленок, сшитых термически, по мере увеличения содержания ПЭИ в пленках, сорбция толуола значительно уменьшается, в то время как сорбция ДМСО и триэтиленгликоля меняются

незначительно. При повышении содержания ПЭИ до 20 мас. %, сорбция толуола уменьшается на 48%, сорбция ДМСО – на 19%, а сорбция триэтиленгликоля – на 5%. При содержании ПЭИ 16 и 20 мас. % сорбция полярных растворителей превышает сорбцию толуола, что связано с полярной природой ПЭИ и возникновением амидных связей в пленках. Согласно данным ИК-спектроскопии, при указанных концентрациях ПЭИ возникает резкое увеличение интенсивности амидной группы и происходит нековалентное связывание

Таблица 2. Зависимость сорбции S растворителей от содержания ПЭИ в пленках, сшитых ПЭГДГЭ (числитель) и термически (знаменатель)

Содержание ПЭИ в пленке PИМ-1, мас. %	Значения S , г/г		
	толуол	ДМСО	триэтиленгликоль
0	1.72/1.72	1.21/1.21	1.09/1.09
4	1.37/1.39	0.99/1.09	0.91/1.09
8	1.29/1.29	0.98/1.07	0.98/1.15
16	1.15/0.94	0.88/1.06	0.89/1.03
20	0.96/0.89	0.87/0.98	0.87/1.03

Таблица 3. Зависимость степени набухания S_D растворителей от содержания ПЭИ в пленках, сшитых ПЭГДГЭ (числитель) и термически (знаменатель)

Содержание ПЭИ в пленке РІМ-1, мас. %	Значения S_D , %		
	толуол	ДМСО	триэтиленгликоль
0	186/186	91/91	83/83
4	157/115	66/56	38/43
8	147/115	65/94	87/92
16	149/68	70/56	74/51
20	85/–	39/–	71/–

амидных и нитрильных групп в полимере. Сорбция ДМСО пленкой, содержащей 16 мас. % ПЭИ, превышает сорбцию ДМСО пленкой, содержащей 20 мас. ПЭИ, а значения сорбции триэтиленгликоля этих пленок примерно одинаковы. Приведенные данные согласуются с наблюдаемым на ИК-спектре уменьшением интенсивности амидной группы РІМ-1 + 20 мас. % ПЭИ по сравнению с РІМ-1 + 16 мас. % ПЭИ, связанным со стерическим затруднением ассоциации амидных и нитрильных групп при максимальном содержании ПЭИ.

В табл. 3 показано, как степень набухания пленок РІМ-1, выдержанных в растворе ПЭГДГЭ и сшитых термически, зависит от содержания ПЭИ. Для пленок, выдержанных в растворе ПЭГДГЭ, при содержании ПЭИ 8 мас. % и более, набухание в триэтиленгликоле превышает набухание в ДМСО, что согласуется с данными по сорбции. При увеличении содержания ПЭИ до 20 мас. %, набухание в толуоле уменьшается на 54%, что связано с возникновением небольшого количества амидных связывающих групп, однако раствор в толуоле по-прежнему сильно окрашен. Данные для образцов, содержащих 4, 8 и 16 мас. % ПЭИ, подтверждают выводы, полученные в ходе анализа ИК-спектров, что в таком случае химическая сшивка не возникает. Из сказанного выше можно сделать следующий вывод: этот метод сшивки не перспективен для дальнейшего использования.

Для пленок, сшитых термически, при повышении содержания ПЭИ до 16 мас. % степень набухания в толуоле уменьшилась на 63% благодаря возникающей амидной сшивке. Растворы толуола, в которых исследовали термически сшитые пленки, окрашены гораздо слабее растворов пленок, выдержанных в ПЭГДГЭ для всех концен-

траций ПЭИ. Растворы пленок в толуоле, содержащих 16 и 20 мас. % ПЭИ, практически не окрашены за счет сильного уменьшения степени набухания пленок.

С ростом содержания ПЭИ в пленках, сшитых термически, механическая стойкость ухудшается. Пленки, содержащие 4 и 8 мас. % ПЭИ, демонстрируют хорошую механическую стойкость. Пленка с 16 мас. % ПЭИ еще пригодна для использования, а пленка, содержащая 20 мас. % ПЭИ, рассыпается при эксплуатации; для нее удалось измерить только сорбцию, при измерении степени набухания пленка рассыпалась.

Таким образом, в ходе изучения сорбции и степени набухания пленок, было подтверждено, что термическая сшивка эффективнее выдерживания пленки в растворе ПЭГДГЭ с целью повышения стабильности пленки в толуоле. Пленка, содержащая 16 мас. % ПЭИ, считая термически, перспективна для дальнейшего использования в качестве селективного слоя композиционных мембран для наночистоты и перапарации смесей ароматических углеводородов с полярными растворителями.

Сшивка хлоридом алюминия

Альтернативным вариантом сшивки для РІМ-1 является сшивка различными катионами металлов. Наиболее распространенным вариантом такой сшивки является сшивка хлоридом алюминия. На рис. 5 показано сравнение спектров пленки РІМ-1-АІ, сшитой хлоридом алюминия, и пленки из чистого РІМ-1.

Аналогично пленкам РІМ-1 + ПЭИ, сшитым термически, в пленке РІМ-1-АІ появляется достаточно интенсивная полоса валентных колебаний связи С=О в амидных группах, однако она смещена в более коротковолновую область 1681 и 1688 см^{-1} (рис. 6), причем отчетливо видно плечо в области 1700 см^{-1} . При этом значительно падает интенсивность полосы 2240 см^{-1} нитрильных групп (рис. 7). В области 1680–1700 см^{-1} обычно лежат полосы связей С=О в карбоксилатных группах бензойных кислот. По-видимому, в условиях сшивки РІМ-1-АІ гидролиз нитрильных групп проходит более глубоко, и кроме амидных групп образуются карбоксилатные, которые имеют склонность к ассоциации еще в большей степени, чем амидные.

На рис. 7 приведены спектры чистого РІМ-1 и сшитого РІМ-1-АІ в области поглощения нитрильной группы. Наблюдаемая высокая интенсивность нитрильных полос (2240 см^{-1}) РІМ-1-АІ обусловлена не увеличением концентрации этих групп, а в большей мере водородным связыванием (ассоциацией) между образующимися амид-

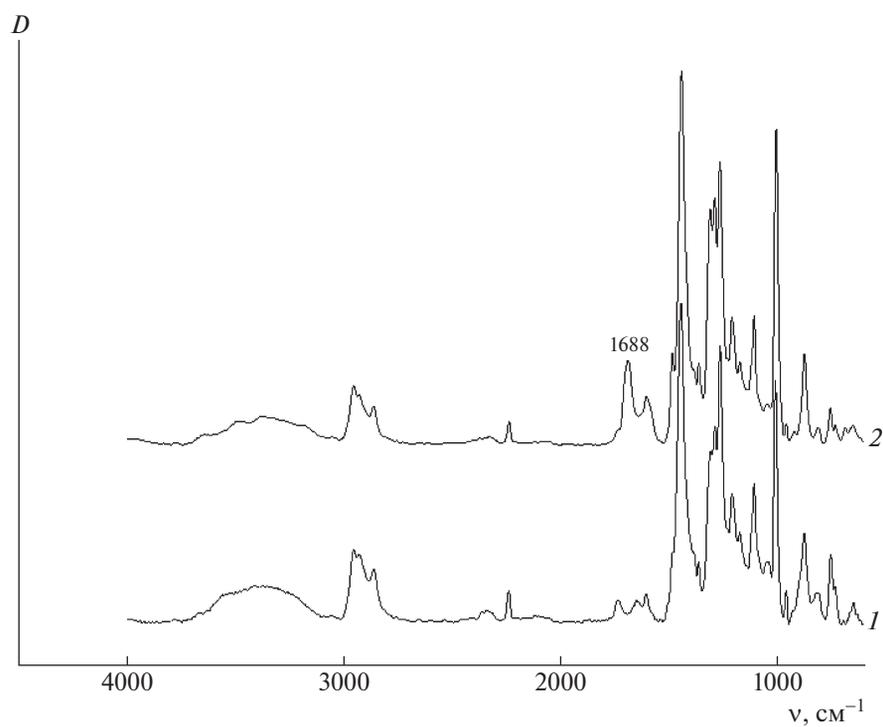


Рис. 5. Сравнение ИК-спектров PIM-1 (1) и PIM-1-Al (2).

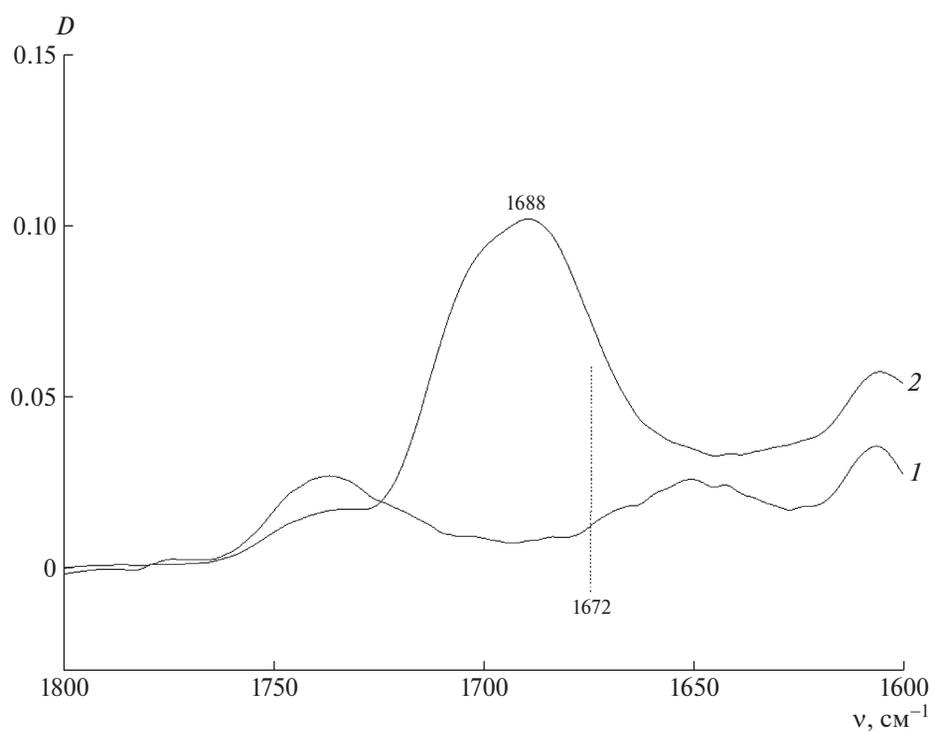


Рис. 6. Сравнение ИК-спектров чистого PIM-1 (1) и пленки PIM-1-Al (2) в области поглощения амидной группы.

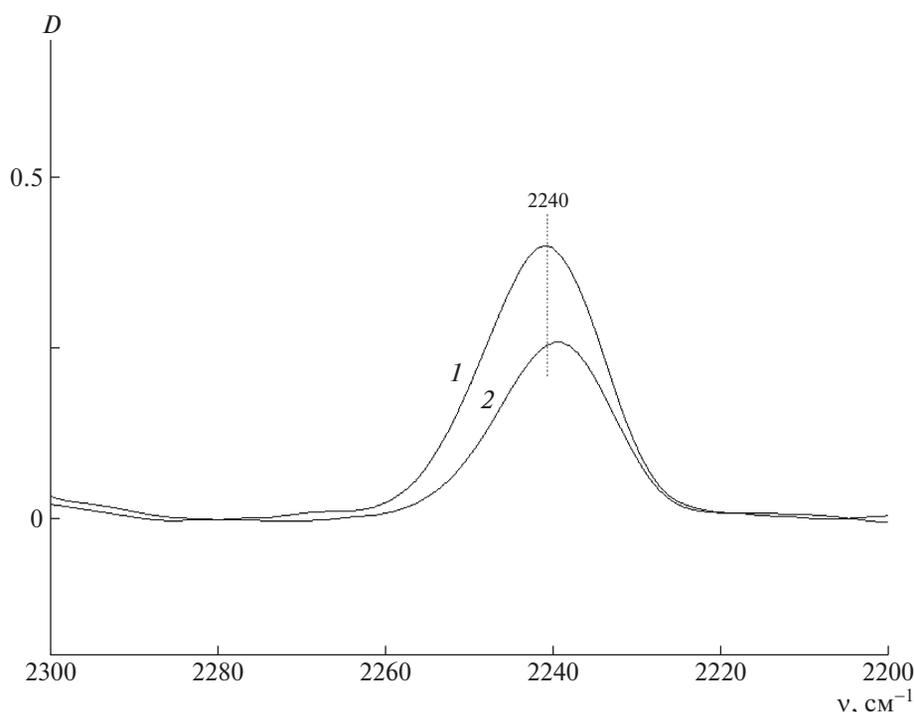


Рис. 7. Сравнение ИК-спектров чистого PIM-1 (1) и пленки PIM-1-Al (2) в области поглощения нитрильной группы.

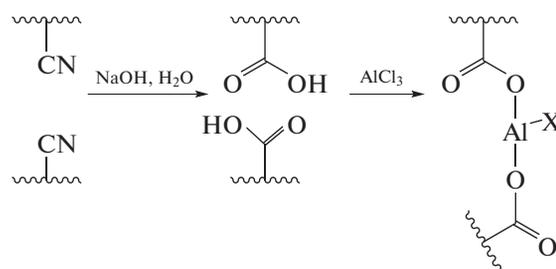
ными группами и нитрильными группами в полимере.

Были рассчитаны относительные интенсивности полос амидных и нитрильных групп к полосе 874 см^{-1} (внутренний стандарт). В пленке PIM-1-Al отношение интенсивностей для нитрильной полосы D_{2240}/D_{874} составляет 0.256 ($D_{2240}/D_{874} = 0.398$ для PIM-1), а отношение интенсивностей полосы для амидной полосы $*D_{1680}/D_{874} = 1.011$ ($*D_{1680}/D_{874} = 0.105$ для PIM-1). Эти данные хорошо согласуются с наблюдаемыми изменениями в спектрах на рис. 6 и 7, а именно уменьшение количества нитрильных групп (2240 см^{-1}) и увеличения количества амидных групп (1680 см^{-1}).

При сравнении ИК-спектров PIM-1 и PIM-1-Al в области поглощения связей $-\text{OH}$ и $-\text{NH}$ (рис. 5) в спектре образца PIM-1-Al проявляются три максимума: 3190 , 3375 и 3480 см^{-1} . Это хорошо описывает возникновение карбоксильных групп, которые не являются сшивками между цепями, а представляют собой звено *para*-замещенной бензойной кислоты в цепи PIM-1. Хорошо проявляются изменения конформации цепей за счет сильного роста интенсивностей полос $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и 1450 см^{-1} . Существуют достаточно сильные нековалентные (водородные) связи, возникающие за счет ассоциации амидных групп и негидролизированных нитрильных групп полиме-

ра. Такая ассоциация должна существенно влиять на надмолекулярную структуру полимера.

Ниже показан предполагаемый механизм сшивки PIM-1 хлоридом алюминия.



Первая стадия представляет собой щелочной гидролиз PIM-1 по нитрильным группам, что приводит к частичному превращению нитрильных групп в амидные и карбоксильные группы. Далее в ходе выдерживания гидролизованной пленки в растворе хлорида алюминия повышается степень ассоциации и нековалентного связывания между отдельными функциональными группами PIM-1.

Были изучены сорбция и степень набухания пленки PIM-1-Al в толуоле, ДМСО и триэтиленгликоле. Сорбция растворителей изменяется в ряду ДМСО (1.68 г/г) > триэтиленгликоль (1.34 г/г) > толуол (1.15 г/г), в то время как степень

набухания уменьшается в следующем ряду: ДМСО (121%)—толуол (96%)—триэтиленгликоль (74%). По сравнению с пленкой из чистого РІМ-1 степень набухания в толуоле пленки, сшитой $AlCl_3$ уменьшилась на 48%, раствор в толуоле не окрашен. Эти результаты логично согласуются с данными ИК-спектроскопии. В ходе сшивки хлоридом алюминия возникают амидные связи и карбоксильные группы, склонные к ассоциации между собой и нитрильными группами РІМ-1. Значения сорбции в ДМСО и триэтиленгликоле превышают значения сорбции толуола, в отличие от пленок, сшитых ПЭИ, где преимущественно сорбировался толуол, за счет появления большого количества полярных амидных и карбоксильных групп. Пленка РІМ-1-АІ обладает хорошими механическими свойствами и наилучшей стабильностью в толуоле по сравнению с образцами, сшитыми ПЭИ. Таким образом, сшивка РІМ-1 хлоридом алюминия перспективна для получения композиционных мембран с селективным слоем РІМ-1-АІ для нанофильтрации и/или первапорации смесей ароматических углеводородов с полярными растворителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимер РІМ-1 является перспективным мембранным материалом для разделения смесей ароматических углеводородов и полярных растворителей. Однако данный полимер нестабилен в ароматических углеводородах и частично растворяется. Для повышения устойчивости РІМ-1 в ароматических углеводородах была проведена и изучена сшивка полиэтиленмином и хлоридом алюминия. Сшивку полиэтиленмином проводили двумя способами: с использованием полиэтиленгликоль диглицидилового эфира или путем нагревания при 120°C в течение 16 ч. Изучив полученные пленки методом ИК-фурье-спектроскопии, было установлено, что в результате сшивки в присутствии ПЭИ в условиях отжига при 120°C возникают ковалентные амидные связи между цепями и нековалентная ассоциация в зависимости от содержания ПЭИ. Выдерживание образцов РІМ-1/ПЭИ в растворе ПЭГДГЭ не приводит к сшивке амидными группами, однако при этом происходят конформационные изменения цепей, вероятно, за счет адсорбции незначительного количества ПЭГДГЭ. Было проведено измерение сорбции и степени набухания полученных пленок в толуоле, диметилсульфоксиде и триэтиленгликоле. В ходе измерения сорбции и степени набухания пленок РІМ-1/ПЭИ с различным содержанием ПЭИ наблюдалось уменьше-

ние сорбции и степени набухания пленок во всех растворителях при увеличении содержания ПЭИ. Было установлено, что термическая сшивка с ПЭИ гораздо эффективнее, чем выдерживание пленок в растворе ПЭГДГЭ. При повышении содержания ПЭИ в пленках, сшитых термически, их стабильность в толуоле улучшается, однако ухудшается их механическая стойкость. Оптимальное содержание ПЭИ в пленках, сшитых термически, составляет 16 мас. %.

При изучении методом ИК-фурье-спектроскопии пленки, сшитой хлоридом алюминия, было установлено, что в образце возникают ковалентные амидные связи и карбоксильные группы, которые усиливают степень ассоциации и нековалентного связывания между отдельными функциональными группами РІМ-1. Сшивка хлоридом алюминия оказалась наиболее эффективной для повышения стабильности РІМ-1 в толуоле.

Работа выполнена в рамках проекта по теме “Разработка мембранного способа выделения ароматических углеводородов из смесей с полярными растворителями” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61618X010). Работа поддержана грантом институциональных связей 351983438, который финансируется Британским советом и Министерством образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Сунцин С.А.* М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007.
2. *VTX Processing / Ed. by D.L. Ransley.* New York: Chevron Research Company, 2000.
3. *Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М.* Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок. СПб.: Химиздат, 2000.
4. *Marchetti P., Jimenez Solomon M.F., Szekely G., Livingston A.G.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10735.
5. *Smitha B., Suhanya D., Sridhar S., Ramakrishna M.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 241. P. 1.
6. *Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E.* // Chem. Commun. 2004. V. 2. P. 230.
7. *Budd P.M., Elabas E.S., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E., Wang D.* // Adv Mater. 2004. V. 16. P. 456.
8. *Adymkanov S.V., Yampol'skii Y.P., Polyakov A.M., Budd P.M., Reynolds K.J., McKeown N.B., Msayib K.J.* // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 4. P. 444.
9. *Gao L., Alberto M., Gorgojo P., Szekely G., Budd P.M.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 529. P. 207.

10. *Lan Y., Peng P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 37. P. 3297.
11. *Alberto M., Bhavsar R., Luque-Alled J.M., Prestat E., Gao L., Budd P.M., Vijayaraghavan A., Szekeley G., Holmes S.M., Gorgojo P.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 565. P. 390.
12. *Yushkin A.A., Anokhina T.S., Bazhenov S.D., Borisov I.L., Budd P.M., Volkov A.V.* // Pet. Chem. 2018. V. 58, P. 1154.
13. *Fritsch D., Merten P., Heinrich H., Lazar M., Priske M.* // J. Membr. Sci. 2012. V. 401. P. 222.
14. *Bazhenov S.D., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Rybakova A.N., Khotimskiy V.S., Molchanov S.P., Volkov V.V.* // Green Energy Environment. 2016. V. 1. P. 235.
15. *Liao K.S., Lai J.Y., Chung T.S.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 515. P. 36.
16. *Zhao H., Xie Q., Ding X., Chen J., Hua M., Tan X., Zhang Y.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 514. P. 305.
17. *Zhao H., Feng L., Ding X., Tan X., Zhang Y.* // Chinese J. Chem. Eng. 2018. V. 26. P. 2477.
18. *Du N., Robertson G.P., Song J., Pinnau I., Thomas S., Guiver M.D.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 9656.