

УДК 547.333.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА), СОДЕРЖАЩЕГО ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ С МЕТИЛЬНЫМИ И ЭТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2023 г. В. Г. Полевая^а *, А. А. Коссов^а, С. М. Матсон^а

^аФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 24.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

В работе проведена функционализация поли(4-метил-2-пентина) (ПМП) четвертичными аммониевыми солями с целью повышения CO_2 -селективности. Введение функциональных групп осуществлено двухстадийным методом – бромирование исходного полимера и присоединение третичных алкиламинов, триметиламина и триэтиламина. Установлено, что оптимальное количество введенных функциональных групп при сохранении механических свойств полимера – до 5 мол. %. Результаты элементорганического анализа и ИК-спектроскопии подтверждают протекание реакции функционализации ПМП. Рентгенограммы образцов свидетельствуют об увеличении межцепного расстояния в ряду исходный ПМП–бромированный ПМП–функционализированный ПМП. Данные ТГА подтверждают высокую термическую и термоокислительную стабильность. Определены пермеационные характеристики образцов ПМП, модифицированного солями ТМА и ТЭА, по индивидуальным газам. Достигнута повышенная идеальная селективность разделения пар газов CO_2/N_2 в 2–3 раза и CO_2/CH_4 в 1.5–2 раза при сохранении проницаемости на высоком уровне.

Ключевые слова: полимерные мембраны, газоразделение, 1,2-дизамещенные полиацетилены, выделение CO_2 , химическая модификация полимеров

DOI: 10.31857/S2218117223020050, EDN: HYYYRA

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы весьма интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Технологии для выделения CO_2 с использованием мембран на основе полимеров обладают неоспоримыми преимуществами по сравнению с традиционными методами улавливания, а именно, минимальным воздействием на окружающую среду, простотой эксплуатации и технического обслуживания, высокой энергоэффективностью и потенциально низкой стоимостью [1].

Проблема выделения углекислого газа является одной из важнейших проблем настоящего времени, поскольку высокие значения выбросов CO_2 являются одной из главных причин глобального потепления [2]. Так же существует проблема очистки природного газа, что необходимо для увеличения теплоты сгорания и предотвращения коррозии трубопроводов, и очистка от CO_2 энергоносителей – метана и водорода (техногенного и биогенного происхождения) [3].

В настоящее время в подавляющем большинстве для выделения CO_2 используются технология

аминовой абсорбции, однако недостатками данного метода являются большие энергозатраты при регенерации абсорбента, токсичность используемых реагентов и коррозия оборудования [4]. Таким образом, актуальным остается поиск альтернативных методов улавливания CO_2 , которые будут более выгодными как с технологической, так и с экономической точки зрения. Одним из таких методов является мембранное выделение CO_2 [5].

Ключевую роль в успешном развитии мембранного газоразделения играет создание новых полимерных материалов для мембран, сочетающих стабильные потоки с оптимальными параметрами селективности выделения целевого компонента. Кроме того, для эффективного применения мембранному материалу необходимо обладать химической стабильностью, устойчивостью к воздействию высоких температур, высокими прочностными показателями.

В настоящее время в качестве потенциальных мембранных материалов для эффективного выделения CO_2 представляют интерес следующие классы полимеров: высокопроницаемые полии-

миды, термически модифицированные полимеры, лестничные полимерные материалы характеристической микропористости (известные под общим названием РІМ), полиэфиры на основе полиэтиленоксида, а также полимеры на основе 1,2-дизамещенных ацетиленов [6, 7]. Однако все из них, помимо ряда достоинств, имеют существенные недостатки.

Полиимиды отличаются хорошими механическими свойствами, высокой термической и химической стабильностью, однако склонны к набуханию и частичной пластификации в результате сорбции CO_2 , что приводит к падению селективности в отношении двуокиси углерода в процессе эксплуатации [8, 9].

Термически модифицированные полимерные материалы более устойчивы к пластификации и отличаются высокой селективностью выделения CO_2 , особенно в отношении смеси CO_2/CH_4 . Главным недостатком таких полимеров является низкие значения проницаемости [10].

Полимеры характеристической микропористости (РІМ) обладают относительно высокой проницаемостью по CO_2 при достаточно высокой селективности. Однако, РІМ также склонны к процессам пластификации и релаксации полимерных цепей, что приводит к падению их пермеационных показателей.

Полимеры на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) или полиэтиленоксида (ПЭО) могут рассматриваться как потенциальные материалы для выделения углекислого газа благодаря относительной простоте получения и высокой CO_2 -селективности [11]. Однако, полиэфиры склонны к спонтанной кристаллизации, что приводит к резкому снижению проницаемости.

Полимеры на основе 1,2-дизамещенных ацетиленов, в частности поли(4-метил-2-пентина) (ПМП), демонстрируют одни из самых высоких среди известных полимеров уровней газо-/паропроницаемости [12–15] и обладают свойствами, необходимыми для эффективного применения мембранного материала – хорошими механическими и пленкообразующими свойствами, а также высокой термической и термоокислительной стабильностью [16]. ПМП устойчив к ароматическим, алифатическим и полярным растворителям и растворим в довольно узком круге органических растворителей: CCl_4 , хлороформе и циклогексане [17], что позволяет осуществлять приготовление пленочных мембран. Тем не менее CO_2 -селективность ПМП достаточно низкая и составляет 5.6 для смеси CO_2/N_2 и 3.1 для CO_2/CH_4 , что ограничивает применение полимера в мембранах для обработки CO_2 -содержащих потоков.

Модификация полимера CO_2 -специфичными функциональными группами является эффек-

тивным способом повышения селективности и при этом полученные материалы, как правило, сочетают новые пермеационные характеристики с необходимыми преимущественными свойствами исходного полимера. Литературные данные по модификации полиацетиленов в основном ограничиваются производными фенил- и дифенилацетиленов с относительно низкой исходной газопроницаемостью. Модифицированные полимеры на их основе хоть и демонстрировали увеличенную CO_2 -селективность, однако крайне низкий уровень проницаемости ограничивал их практическое применение [18–20]. Исходные высокие параметры проницаемости ПМП позволяют несмотря на свойственное для модификации снижение проницаемости сохранять ее уровень приемлемым для дальнейшего использования в газоразделении [18].

Для модификации ПМП в качестве функциональных групп, специфичных к CO_2 , рассматривались четвертичные аммониевые соли с катионами различного строения (на основе третичных алкиламинов с метильными и этильными заместителями) и анионом брома, поскольку соли подобного строения обладают высоким сродством с молекулами углекислого газа [21].

ПМП, содержащий CO_2 -специфичные группы в составе боковых заместителей, не может быть синтезирован напрямую по реакции метатезисной полимеризации, поскольку происходит деактивация активных центров полимеризации полярными функциональными группами. В данной работе введение четвертичных аммониевых солей в структуру полимера осуществлено двухстадийным методом. На первой стадии проводилось бромирование исходного полимера, поскольку наличие в полимерной матрице реакционноспособных атомов брома позволяет осуществлять дальнейшее введение функциональных групп. Второй частью работы являлось присоединение третичных алкиламинов, триметиламина (ТМА) и триэтиламина (ТЭА), с использованием реакции кватернизации. Кватернизация является реакцией нуклеофильного замещения и протекает по классическому $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму: $\text{R}_3\text{N} + \text{R}'\text{Hal} \rightarrow [\text{R}_3\text{NR}']^+\text{Hal}^-$. Исходный третичный амин смешивают с необходимым алкилирующим агентом (галогенсодержащим полимером) и нагревают при перемешивании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и их очистка

Катализаторы и сокатализаторы NbCl_5 (99.9%, “Fluka”), Ph_3SiH (98% “Fluka”), N-бромсукцинимид (99%, “Sigma-Aldrich”), ТЭА ($\geq 99.5\%$, “Sigma-Aldrich”), ТМА газообразный ($\geq 99.9\%$, “Sig-

ma-Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Циклогексан ($\geq 99.8\%$, “Fisher Chemicals”) 3 раза перегоняли над CaH_2 в токе аргона высокой чистоты.

CCl_4 (ч. д. а.) очищали с использованием 10%-ного водного раствора гидроксида натрия, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, 48 ч сушили над безводным CaCl_2 , после чего трижды перегоняли над P_2O_5 в токе аргона.

Синтез ПМП

Мономер 4-метил-2-пентин получали в две стадии: 1) хлорирование метилизобутилкетона пятихлористым фосфором; 2) дегидрохлорирование 2,2-дихлор-4-метилпентана под действием раствора *трет*-бутилата калия в ДМСО [22]. Чистота мономера 99.5% обеспечивалась четкой ректификацией.

ПМП был получен по методике, описанной в работе [23]. При этом соблюдались следующие условия. Каталитическая система – $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$; растворитель – циклогексан; $T = 25^\circ\text{C}$; исходная концентрации мономера $[\text{M}]_0 = 1$ моль/л; соотношение мономер/катализатор $[\text{M}]/[\text{Cat}] = 100$; содержание транс-звеньев в полимере – 60%; $M_w \times 10^{-3} = 649$; $M_n \times 10^{-3} = 342$; характеристическая вязкость $[\eta]$ (25°C , CCl_4) = 1.8 дл/г.

Бромирование ПМП

Бромирование ПМП осуществляли по методике, описанной в работе [20]. В качестве растворителя использовали CCl_4 . Исходная концентрация полимера в растворе составляла 0.8 мас. %; $T = 35^\circ\text{C}$; соотношение N-бромсукцинимид : полимер – 0.3 моль на 1 моль элементарных звеньев полимера; время реакции – 4 ч.

Кватернизация ТМА и ТЭА бромированным ПМП

Синтез осуществлялся в реакторе, снабженном водяной рубашкой, при перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой, в токе аргона. В реактор загружали раствор бромсодержащего полимера, после чего через раствор пропускали либо газообразный ТМА, либо добавляли ТЭА.

Реакцию проводили в CCl_4 при комнатной температуре. Исходная концентрация полимера в растворе составляла 2 мас. %; соотношение ТЭА: ПМП-Br – 20 моль на 1 моль элементарных звеньев бромированного полимера; скорость подачи ТМА – 0.01 г/с; время реакции – 144 ч.

После завершения кватернизации реакционную смесь высаживали по каплям в пятикратный (по объему) избыток метанола. Полимер отделяли на стеклянном фильтре Шотта, промывали метанолом и дистиллированной водой для полного удаления непрореагировавших аминов, после чего сушили сначала на воздухе, а затем в вакууме (остаточное давление ≤ 0.03 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Методы исследования структуры и свойств полученных полимеров

Для количественного определения азота в модифицированных полимерах использовали элементорганический анализ с последующим расчетом количества присоединенных аминов. Анализы проводили с использованием прибора “Perkin Elmer 2400 Series II Elemental Analyzer” (США). Погрешность измерений составляла 0.5 мас. %.

Для подтверждения наличия фрагментов четвертичных аммониевых солей в полимерной структуре использовали метод ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрометре “IFS-Burker-66v/s-Brucker” (Германия) в области $400\text{--}4000$ cm^{-1} ; разрешение – 2 cm^{-1} , 30 сканов; образцы для исследования готовили в форме пленок, отлитых из раствора полимера в CCl_4 .

Для оценки термической и термоокислительной стабильности модифицированных полимеров проводили термогравиметрический анализ (ТГА). Измерения проводили на воздухе и в атмосфере аргона на приборе “Mettler Toledo TGA/DSC-1” (Швейцария). Навески образцов (5–40 мг) помещали в тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл. Область оценки – $20\text{--}1000^\circ\text{C}$; нагрев образцов осуществлялся в атмосфере аргона; скорость подачи аргона составляла 10 мл/мин; скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; погрешность измерения для определения температуры – составляла 0.3°C , для определения массы – 0.1 мкг.

Для исследования релаксационных свойств полимеров использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для проведения ДСК использовался дифференциальный сканирующий калориметр “Mettler Toledo DSC823e” (Швейцария). Навески образцов (5–20 мг) помещали в тигли из оксида алюминия (объем тигля – 40 мкл). Диапазон измерений $20\text{--}350^\circ\text{C}$; скорость нагрева образцов – $20^\circ\text{C}/\text{мин}$; скорость подачи аргона – 70 мл/мин. Результаты измерений обрабатывались сервисной программой STARe. Погрешность измерений – 0.2°C .

Растворимость и рентгеноструктурный анализ (РСА) полученных полимерных материалов проводились по методике, описанной в [19].

Параметры газопроницаемости полимерных пленок по индивидуальным газам определяли по лабораторной методике, описанной в [19]; толщина измеряемых пленок составляла 31 мкм для исходного ПМП, 26 мкм для ПМП-ТМА⁺Br⁻ и 27 мкм для ПМП-ТЭА⁺Br⁻. Погрешность эксперимента для коэффициента проницаемости составляла 5–7%, для коэффициента растворимости – 10%.

Оценка параметров мембранного разделения

Коэффициент газопроницаемости полимерных пленок (*P*), определяли с использованием уравнения:

$$P = DS = \frac{V_p l}{ART \Delta t} \ln \frac{p_f - p_{p1}}{p_f - p_{p2}}, \quad (1)$$

где *V_p* – объем пермеата, *l* – толщина мембраны, *A* – площадь мембраны, *R* – универсальная газовая постоянная, *p_f* – давление потока (составляло 1 бар для всех газов во временном интервале Δ*t*), *p_{p1}* и *p_{p2}* – давление пермеата в моменты времени 1 и 2, Δ*t* – разность во времени между двумя точками (1 и 2) на кривой давления.

Коэффициент диффузии (*D*) определяли по времени запаздывания:

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

где *θ* – время запаздывания.

Коэффициенты растворимости (*S*) были рассчитаны по выражению:

$$S = \frac{P}{D}. \quad (3)$$

Селективность полимерных пленок вычисляли по отношению коэффициентов проницаемости индивидуальных газов *A* и *B*:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}, \quad (4)$$

где *α_{A/B}* – идеальная селективность, *P_A* и *P_B* – коэффициенты проницаемости разделяемых газов, *A* и *B* [25–27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для проведения реакции кватернизации использовался полимер, содержащий 26 мол. % брома, поскольку при более высоком содержании брома полимер не растворяется в органических растворителях [20]. В данных условиях были получены пленкообразующие образцы, с содержанием 5 мол. % солей на основе ТМА и ТЭА. При более высоком содержании солей в полимерной структуре резко ухудшаются механические и пленкообразующие свойства полученных мате-

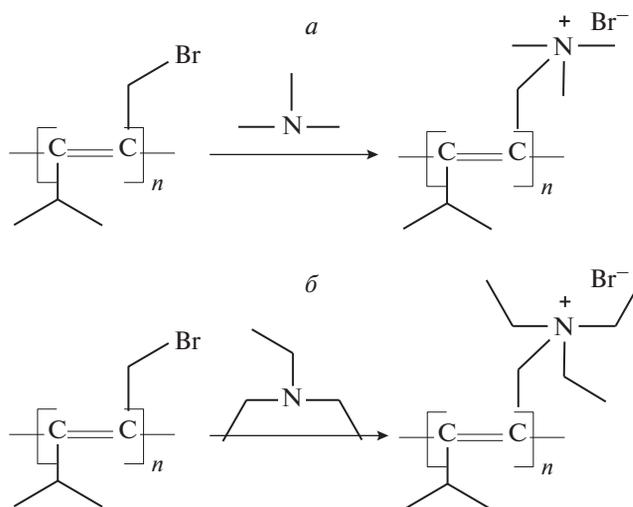


Рис. 1. Схема реакции кватернизации ТМА (а) и ТЭА (б) бромсодержащим ПМП.

риалов, что затрудняет дальнейшее исследование их газотранспортных характеристик. Схема реакций представлена на рис. 1.

На рис. 2а представлены ИК-спектры бромированного ПМП (1), и ПМП, содержащего соли ТМА (2) и ТЭА (3). Наличие в спектрах ПМП, модифицированного солью ТМА, полос 834 см⁻¹ от деформационных колебаний δН–С–N связи и полосы 1402 см⁻¹ в спектрах образцов с ТЭА, появление новой широкой полосы 1026 см⁻¹ от валентных колебаний связей N–C в спектрах всех образцов, широкие полосы в области 1600–1750 и 3200–3600 см⁻¹ (валентные колебания N–H связи) является прямым указанием на присутствие в образцах аммониевых катионов R₄N⁺. На это же указывает сдвиг и расщепление полосы в области 618 см⁻¹ от связи C–Br (рис. 2б).

В табл. 1 представлены данные об устойчивости функционализированного ПМП к органическим растворителям. Установлено, что полученные полимерные материалы сохраняют устойчивость к

Таблица 1. Растворимость ПМП с различным содержанием звеньев ТЭА в органических растворителях*

Содержание соли ТЭА в полимере, мол. %	CHCl ₃	Циклогексан	CCl ₄	C ₅ –C ₁₂ ***
0 **	+	+	+	–
2	+	+	+	–
5	+	+	–	–

* “+” – растворим; “–” – нерастворим.

** В исходном образце содержится 26 мол. % Br.

*** Линейные алканы C₅–C₁₂.

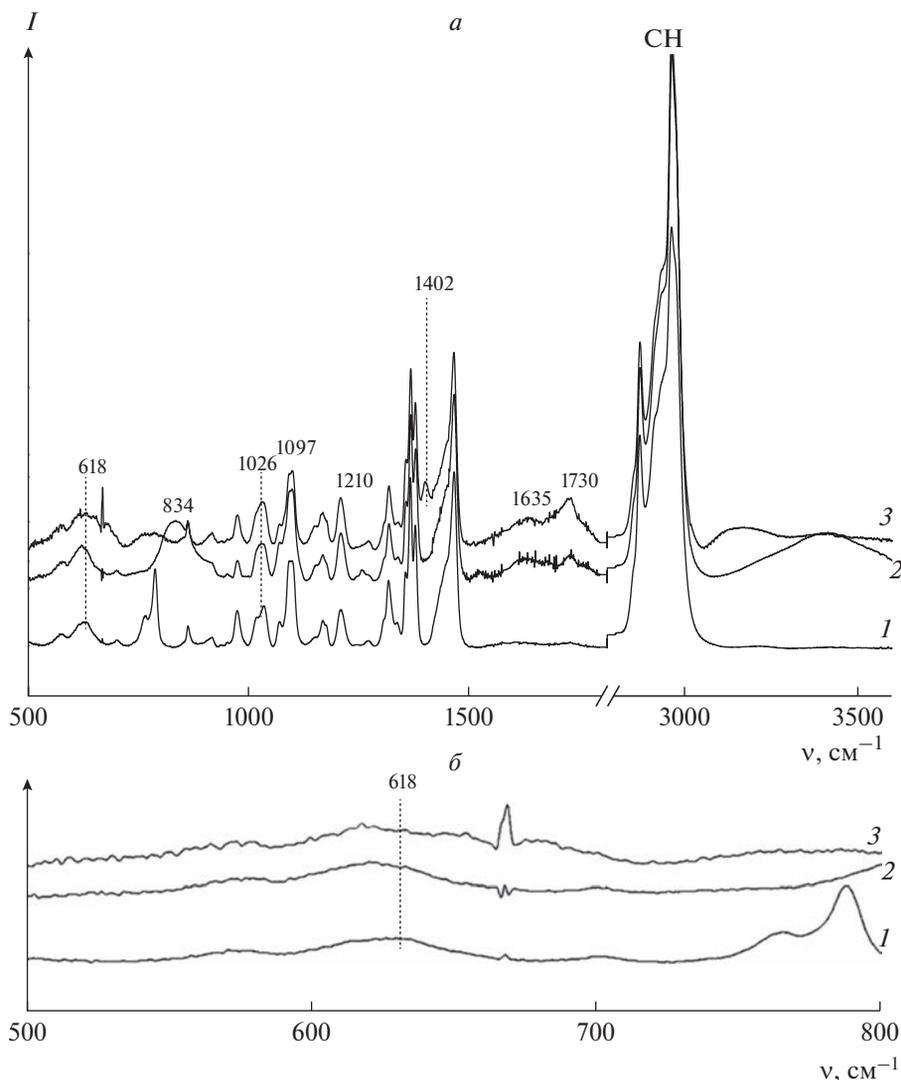


Рис. 2. (а) ИК-спектры образцов: 1 – бромированный ПМП (26 мол. % Br), 2 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТМА, 3 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТЭА. (б) ИК-спектры образцов: 1 – бромированный ПМП (26 мол. % Br), 2 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТМА, 3 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТЭА.

алифатическим углеводородам C_{5+} , которая свойственна для бромсодержащего полимера. При содержании свыше 5 мол. % солей ТЭА в образцах ПМП, полимеры становятся нерастворимы в некоторых галогенсодержащих растворителях, а именно в CCl_4 .

ПМП, функционализированный солями ТМА, обладает растворимостью, характерной для немодифицированного бромированного полимера.

Методом РСА были выявлены различия в надмолекулярной структуре ПМП, модифицированного четвертичными аммониевыми солями ТМА и ТЭА, в сравнении с исходным и бромсодержащим полимером. Были оценены величины характерных межцепных расстояний в полимерах по положению соответствующих дифракционных пиков на дифрактограммах и выявлены различия

в изученных образцах. Рентгенографические характеристики представлены в табл. 2.

В ряду образцов исходный полимер – бромированный – функционализированный ПМП наблюдается смещение главного рефлекса в сторону меньших углов (рис. 3), что свидетельствует об увеличении межцепного расстояния. Значения d , соответствующие основному максимуму в дифрактограммах, увеличиваются с 8.45 до 8.72 Å (табл. 3), что связано с введением брома и функциональных групп в полимер, увеличивающих еще более объем заместителей при двойной связи $C=C$.

Для модифицированного ПМП были исследованы температурные переходы, термическая и термоокислительная стабильность (табл. 3).

Таблица 2. Рентгенографические характеристики функционализированного ПМП

Полимер	R	2θ, ° основной рефлекс	Межцепное расстояние d, Å
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)-}_n \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$		10.47	8.45
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-Br} \\ \\ \text{-(C=C)-}_n \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$		10.20	8.67
$\begin{array}{c} \oplus \quad \ominus \\ \text{CH}_2\text{-NR}_3\text{Br} \\ \\ \text{-(C=C)-}_n \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	10.14	8.72
	-CH ₂ -CH ₃	10.29	8.60

Таблица 3. Термическая и термоокислительная стабильность ПМП, содержащего соли ТМА и ТЭА

Полимер	R	Температура начала разложения (5% потери массы)	
		в токе аргона	на воздухе
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C=C)-}_n \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$		292	243
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-Br} \\ \\ \text{-(C=C)-}_n \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$		244	244
$\begin{array}{c} \oplus \quad \ominus \\ \text{CH}_2\text{-NR}_3\text{Br} \\ \\ \text{-(C=C)-}_n \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	231	228
	-CH ₂ -CH ₃	200	196

При записи термограмм ПМП, содержащего 5 мол. % соли ТМА, в атмосфере инертного газа кривая ТГА показывает начало разложения (5% потери массы) при 231°C (рис. 4а, 3). Потеря массы на воздухе начинается при 228°C (рис. 4б, 3).

При записи термограмм ПМП, содержащего 5% мол. соли ТЭА, в атмосфере инертного газа кривая ТГА показывает начало разложения (5% потери массы) при 200°C (рис. 4а, 4). Потеря массы на воздухе начинается при 196°C (рис. 4б, 4).

Таким образом, ПМП, модифицированный солями ТМА и ТЭА, сохраняет высокую термическую и термоокислительную стабильность, характерную для исходного ПМП.

Анализ кривых ДСК показал, что полимеры, так же как исходный бромированный ПМП, не проявляют признаков стеклования или текучести

в интервале температур 0–320°C. Вероятно, все релаксационные переходы, связанные со стеклованием и течением в данном случае, находятся выше температуры разложения.

Для полученных модифицированных полимеров были определены газотранспортные характеристики по индивидуальным газам, коэффициенты диффузии (D) и растворимости (S) (табл. 4–6).

Показано, что введение четвертичных аммониевых солей на основе триалкиламинов ТМА и ТЭА в полимерную структуру ПМП привело к значительному росту CO₂-селективности и снижению газороницаемости. Уменьшение газопроницаемости происходит в основном из-за снижения коэффициентов диффузии и растворимости, которое, по-видимому, вызвано, сокращением

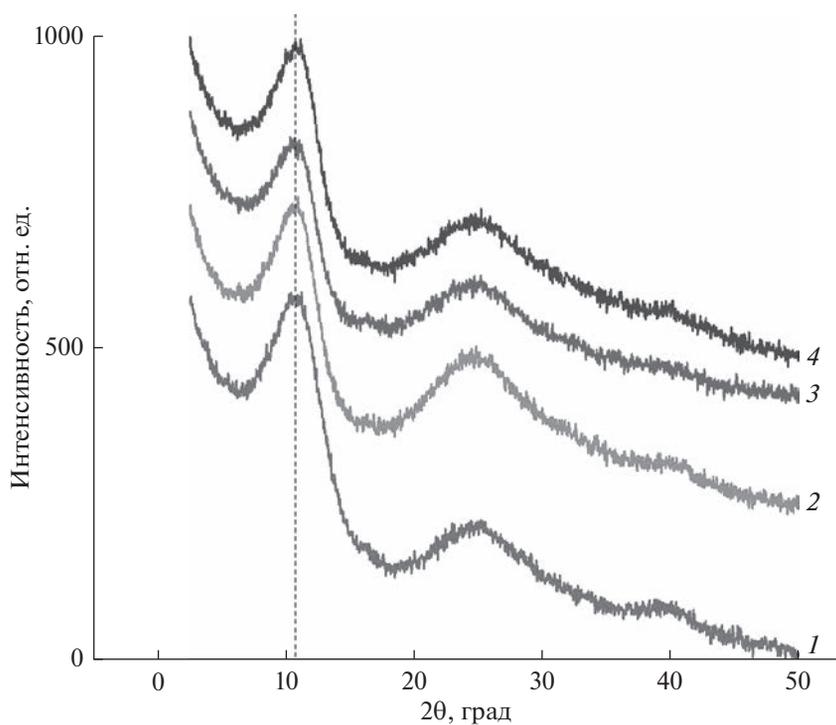


Рис. 3. Дифракционные кривые: 1 – ПМП, 2 – ПМП с содержанием 26 мол. % брома, 3 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТМА, 4 – ПМП, содержащий 5 мол. % соли ТЭА.

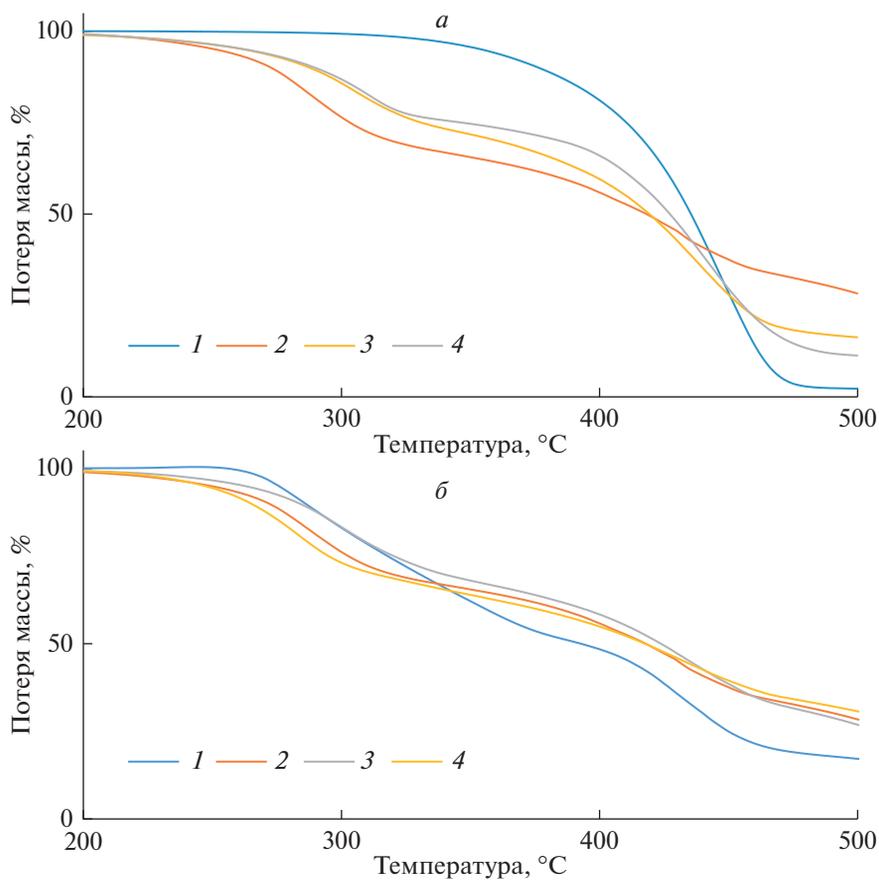


Рис. 4. (а) Термограммы ТГА в атмосфере аргона: 1 – исходный ПМП, 2 – ПМП-Br, 3 – ПМП-ТМА-Br, 4 – ПМП-ТЭА-Br. (б) Термограммы ТГА на воздухе: 1 – исходный ПМП, 2 – ПМП-Br, 3 – ПМП-ТМА-Br, 4 – ПМП-ТЭА-Br.

Таблица 4. Коэффициенты проницаемости образцов ПМП, содержащих соли ТМА и ТЭА

Полимер		<i>P</i> , Баррер*							
	<i>R</i>	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$		3342	1324	831	4979	1356	2076	1340	2141
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$ **		2980	1229	615	4856	908	1876	979	2137
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	2700	950	407	4800	830	1297	681	2129
	-CH ₂ -CH ₃	1634	617	234	3428	469	746	441	1597

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

** ПМП, содержащий 26 мол. % брома.

Таблица 5. Коэффициенты диффузии образцов ПМП, содержащих соли ТМА и ТЭА

Полимер		<i>D</i> × 10 ⁸ , см ² с ⁻¹							
	<i>R</i>	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$		288	49	29	35	18	4	1	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$ *		268	42	21	28	15	3.2	0.6	0.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	255	36	17	22	10	1.6	0.4	0.7
	-CH ₂ -CH ₃	221	22	10	14	6	0.9	0.2	0.4

Таблица 6. Коэффициенты растворимости образцов ПМП, содержащих соли ТМА и ТЭА

Полимер		<i>S</i> , см ³ см ⁻³ атм ⁻¹							
	<i>R</i>	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$		11	21	29	103	46	310	983	1991
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$ *		11	28	29	173	61	586	1631	2374
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NR}_3^+\text{Br}^- \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	11	27	24	220	83	812	1809	3175
	-CH ₂ -CH ₃	8	28	28	245	84	859	2215	4451

* ПМП, содержащий 26 мол. % брома.

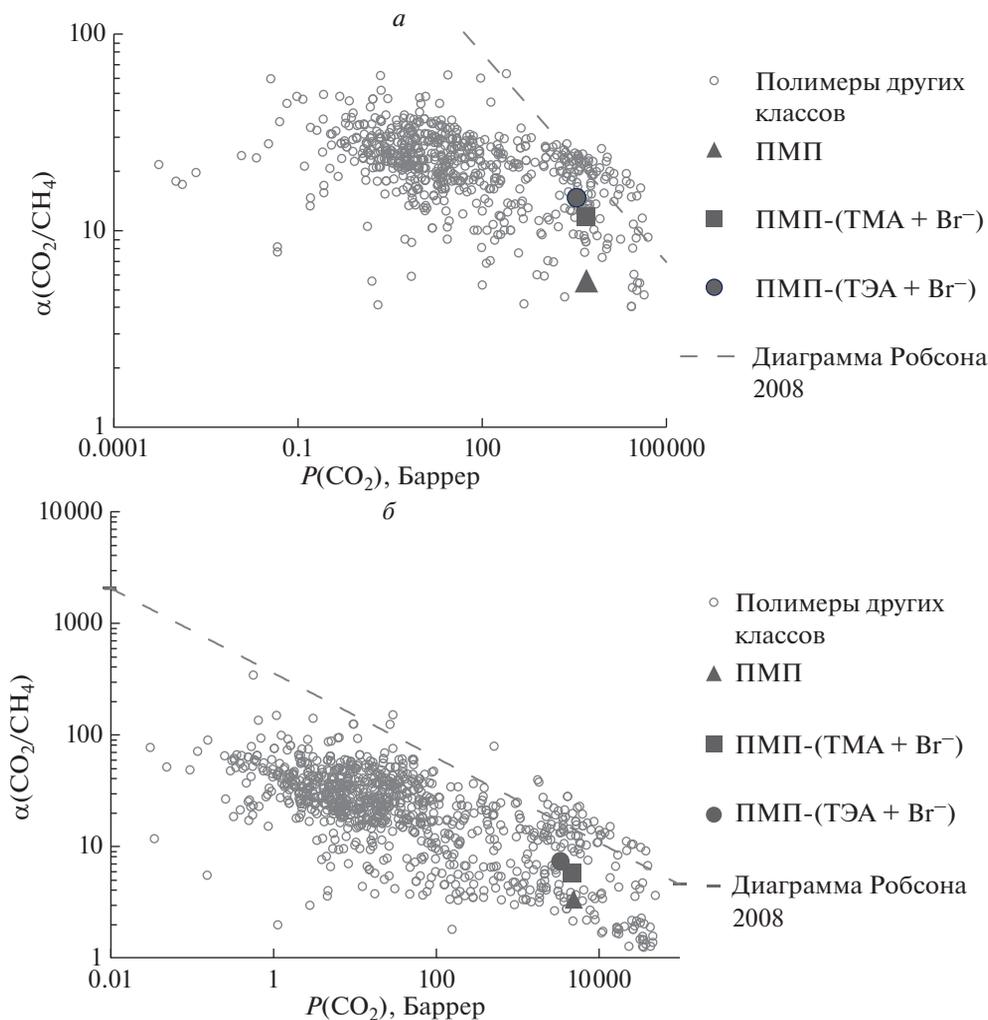


Рис. 5.

доступного свободного объема за счет наличия функциональных групп в полимерной структуре.

В табл. 7 показано, что расчетная селективность разделения пар газов CO_2/N_2 , и CO_2/CH_4 для всех образцов выше, чем у бромсодержащих полимеров. Для бромсодержащего ПМП, модифицированного триметиламином, селективность разделения пар газов CO_2/N_2 , и CO_2/CH_4 достигает значений 11.8 и 5.7, а при модификации триэтиламином – 14.7 и 7.3 соответственно, что в 3 и 2.5 раза выше, чем у исходного ПМП.

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.

Общепринятым способом оценки эффективности разделительных свойств мембранного материала является его позиция по отношению к верхней границе диаграммы Робсона (соотношение между коэффициентами проницаемости и селективности различных полимерных мембран по отношению к различным газам), определенной в 2008 г. [28], т.е. чем ближе полимер к границе, тем он более эффективен для выбранного процесса разделения.

На рис. 5а и 5б представлена зависимость селективности разделения пар газов CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 от проницаемости целевого газа для различных материалов. Следует отметить, что функционализированный ПМП в обоих случаях расположен вблизи верхней границы диаграммы разделения, и демонстрирует более высокие газоразделительные характеристики по сравнению с исходным полимером.

Таблица 7. Расчетные селективности ПМП, содержащего соли ТМА и ТЭА

Полимер	R	$\alpha_{ij} = P_i/P_j$						
		O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /C ₂	CO ₂ /C ₃	CO ₂ /C ₄
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$		2.1	5.9	3.7	1.5	2.4	3.7	2.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$ *		2.0	7.9	5.3	1.6	2.6	5.0	2.3
$\begin{array}{c} \oplus \quad \ominus \\ \text{CH}_2\text{-NR}_3\text{Br} \\ \\ \text{---C=C---} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	2.3	11.8	5.8	1.8	3.8	7.2	2.6
	-CH ₂ -CH ₃	2.6	14.6	7.3	2.0	4.6	7.8	2.3

* ПМП, содержащий 26 мол. % брома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены полимерные мембранные материалы на основе ПМП, содержащие четвертичные аммониевые соли –ТМА⁺-Br⁻ и –ТЭА⁺-Br⁻ в составе боковых заместителей. Полученные материалы сочетают повышенную идеальную селективность разделения пар газов CO₂/N₂ в 2–3 раза и CO₂/CH₄ в 1.5–2 раза при сохранении проницаемости на высоком уровне с высокой химической, термоокислительной и термической стабильностью.

Таким образом, модификация ПМП CO₂-специфичными функциональными группами является перспективным способом создания эффективных мембранных материалов для использования в процессах разделения CO₂-содержащих газовых смесей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.С. Левину за проведение РСА полимеров, Г.Н. Бондаренко за проведение опытов по ИК-спектроскопии и Д.А. Сырцовой за измерение газотранспортных характеристик для индивидуальных газов. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yirong Q. // J. Cleaner Production. 2022. V. 341. P. 130648.
2. Dietz T., Rosa E.A. // Proceedings of the National Academy of Sciences. 1997. V. 94. № 1. P. 175.
3. Galeotti M., Salini S., Verdolini E. // Energy Policy. 2020. V. 136. P. 111052.

4. Dutcher B., Fan M., Russell A.G. // ACS applied materials & interfaces. 2015. V. 7. № 4. P. 2137.
5. Belaisaoui B., Willson D., Favre E. // Procedia Engineering. 2012. V. 44. P. 1191.
6. Du N., Park H.B., Dal-Cina M.M., Guiver M.D. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7306
7. Melinda L. Jue, Ryan P. Lively // Reactive & Functional Polymers. 2015. V. 86. P. 88.
8. Kratochvil A.M., Koros W.J. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7920.
9. Low B.T., Chung T.-S., Chen H., Jean Y., Pramoda K.P. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 7042.
10. Park H.B., Han S.H., Jung C.H., Lee Y.M., Hill A.J. // J. Membr. Sci. 2010. V. 359. P. 11.
11. Lin H., Wagner E. van, Swinnea J.S., Freeman B.D., Pas S.J., Hill A.J., Kalakkunnath S., Kalika D.S. // J. Membr. Sci. 2006. V. 276. P. 145.
12. Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
13. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 1. P. 109.
14. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin D., Hill A.J. // Science. 2002. V. 296. № 5567. P. 519.
15. Yave W., Shishatskiy S., Abetz V., Matson S., Litvinova E., Khotimskiy V., Peinemann K.-V. // Macromol. Chem. Phys. 2007. V. 208. № 22. P. 2412.
16. Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
17. Wijmans J.G., Baker R.W. // J. Membr. Sci. 1995. V. 107. P.1.
18. Sakaguchi T., Ito H., Masuda T., Hashimoto T. // Polymer. 2013. V. 54. P. 6709.
19. Полевая В.Г., Гейгер В.Ю., Матсон С.М., Шандрюк Г.А., Шишацкий С.М., Хотимский В.С. // Высокмолек. соед. Б. 2019. Т. 61. № 5. С. 377.

20. 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.
21. Xiao M., Liu H., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Liang Z. // *Applied energy*. 2016. V. 184. P. 219.
22. Суровцев А.А., Петрушанская Н.В., Карпов О.П., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. Пат. 2228323 Российская Федерация. 2004.
23. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. // *Высокомолек. Соед. Сер. А*. 2003. Т. 45. № 8. С. 1259.
24. Wojdyr M. // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126.
25. Shishatskii A.M., Yampol'skii Yu.P., Peinemann K.-V. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 112. P. 275.
26. Duan Y., Sun P., Zhang S., Yao Z., Luo X., Ye L.J. // *Fuel Chem. Technol.* 2015. V. 43. P. 1113.
27. Plate N.A., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V., Antipov E.M., Yampolskiy Yu.P. // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1990. V. 32. P. 1053.
28. Membrane Society of Australasia, Polymer Gas Separation Membrane Database, Available online: <https://membrane-australasia.org/member-portal/polymer-gas-separation-membrane-database/>.

Synthesis and Properties of Poly(4-methyl-2-pentyne) Containing Quaternary Ammonium Salts with Methyl and Ethyl Substituents

V. G. Polevaya^{1, *}, A. A. Kossov¹, and S. M. Matson¹

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

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

In this work, functionalization of poly(4-methyl-2-pentyne) (PMP) with quaternary ammonium salts was carried out in order to increase CO₂ selectivity in its membrane recovery. The introduction of functional groups was carried out by a two-stage method – bromination of the initial polymer and addition of tertiary alkylamines trimethylamine (TMA) and trimethylamine (TEA). It has been established that the optimal amount of introduced functional groups, while maintaining the mechanical properties of the polymer, is up to 5 mol. %. The results of organoelemental analysis and IR spectroscopy confirm the functionalization reaction of the PMP. X-ray diffraction patterns of the samples indicate an increase in the interchain distance in the series initial PMP–brominated PMP–functionalized PMP. TGA data confirm high thermal and thermal-oxidative stability. The coefficients of permeability, solubility and diffusion of PMP samples containing TMA and TEA salts were determined for individual gases. An increased ideal selectivity for the separation of gas pairs CO₂/N₂ by 2–3 times and CO₂/CH₄ by 1.5–2 times has been achieved while maintaining the permeability at a high level.

Keywords: polymeric membranes, gas separation, 1,2-disubstituted polyacetylenes, CO₂ membrane recovery, chemical modification of polymers