

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Г. Полевая — Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-6231-2988. Эл. почта: polevaya@ips.ac.ru (*для переписки*)
А.М. Воробей — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5442-5675. Эл. почта: vorobei@supercritical.ru
О.О. Паренаго — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: oragenago@scf-tp.ru
С.М. Матсон — Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-0384-6154. Эл. почта: matson@ips.ac.ru

© 2025 г. Поступила в редакцию 26.04.2025 г. Прошла рецензирование: 12.05.2025 г.
Принята к публикации: 12.05.2025 г.

Работа посвящена химической модификации полимера, перспективного для создания газоразделительных мембран, с целью повышения его селективности по отношению к CO_2 . Продемонстрирована возможность введения бромида бутилимидазолия (BIm^+Br^-) в структуру поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП) с использованием двухстадийного процесса: бромирования исходного полимера N-бромсукцинимидом и последующего взаимодействия с третичным амином — N-бутилимидазолом. В качестве реакционной среды использованы сверхкритические CO_2 и CHF_3 , обладающие рядом преимуществ по сравнению с органическими растворителями, такими как нетоксичность, негорючесть и экологическая безопасность. В зависимости от условий процесса предложенный метод позволяет регулировать содержание BIm^+Br^- в полимерной структуре. Полученные модифицированные полимеры характеризуются хорошими пленкообразующими свойствами, термической стабильностью и повышенной устойчивостью к алифатическим, алициклическим, галогенсодержащим и ароматическим углеводородам. Установлено, что с увеличением содержания BIm^+Br^- в полимере возрастает селективность разделения CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 при сохранении высокой газопроницаемости. Результаты работы открывают новые возможности для разработки эффективных мембранных материалов, предназначенных для разделения газов в промышленных условиях.

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

ВВЕДЕНИЕ

Проблема выделения углекислого газа (CO_2) из промышленных газовых потоков представляет собой одну из значимых глобальных задач, актуальность которой связана с необходимостью противодействия климатическим изменениям. Влияние антропогенных выбросов CO_2 на глобальное потепление остается предметом научных дискуссий и однозначных доказательств решающей роли человеческого фактора в изменении климата пока недостаточно.

Тем не менее, одним из основных источников выбросов CO_2 является сжигание органического топлива для удовлетворения растущих энергетических потребностей [1]. В связи с этим разработка эффективных методов улавливания CO_2 из дымовых газов электростанций (CO_2/N_2) и очистки природных энергоносителей, таких как природный газ и биогаз (CO_2/CH_4), сохраняет практическую значимость. Это необходимо не только для потенциального снижения парниковых эффектов, но и для повышения энергетической ценности природного газа, а также предотвращения коррозии транспортных трубопроводов [2].

Эффективное разделение CO_2 от таких газов, как CH_4 и N_2 , — сложная техническая, экономическая и экологическая задача. В настоящее время активно исследуются различные методы улавливания CO_2 , включая химическую [3] и физическую абсорбцию [4], адсорбцию на твердых сорбентах [5], а также криогенную дистилляцию [6]. Кроме того, особое внимание уделяется развитию мембранных технологий, которые обладают рядом преимуществ, таких как низкие эксплуатационные затраты, простота аппаратного оформления, малая энергоемкость и высокая эффективность разделения газовых смесей [7, 8].

Ключевой характеристикой, определяющей пригодность мембранных материалов для промышленного применения, является сочетание высокой газопроницаемости и селективности по отношению к CO_2 , устойчивости к компонентам разделяемых газовых смесей с их механической прочностью и термической стабильностью в условиях эксплуатации. К сожалению, существующие полимерные материалы не всегда удовлетворяют этим требованиям в полной мере. Поэтому особый интерес представляет химическая модификация полимеров, позволяющая не только улучшить эксплуатационные характеристики известных материалов, но и разработать новые мембранные материалы с заданными свойствами, отвечающими современным требованиям промышленности.

Транспорт газовых молекул через непористую полимерную мембрану может быть описан с использованием механизма растворения—диффузии. В рамках данной модели, коэффициент проницаемости мембраны (P) определяется как произведение двух независимых параметров: коэффициента растворимости (S), характеризующего равновесное распределение пенетранта между газовой фазой и полимерной матрицей, и коэффициента диффузии (D), отражающего кинетику перемещения молекул газа через мембрану. Математически это выражается уравнением [9]:

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

Таким образом, коэффициент проницаемости мембраны является функцией как термодинамического (растворимость), так и кинетического (диффузия) аспектов транспорта.

Селективность (α) является отношением коэффициентов проницаемости двух разделяемых газов — А и В:

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

Эффективность применения мембранных технологий может быть обусловлена либо различиями в размерах и форме молекул, подлежащих разделению,

либо специфическими взаимодействиями этих молекул с материалом мембраны. В связи с этим одним из наиболее перспективных подходов к химической модификации полимеров является внедрение в их структуру функциональных групп, способных усиливать растворимость целевого газа в полимерной матрице. Такой подход позволяет целенаправленно изменять свойства материала, улучшая его селективность и эффективность в процессах разделения газов.

Одним из стратегических подходов к улучшению газотранспортных характеристик полимерных материалов является внедрение в их структуру полярных функциональных групп. Повышение селективности по отношению к CO_2 в результате такой модификации обусловлено усилением сродства углекислого газа к полярным заместителям, что способствует увеличению коэффициента растворимости CO_2 в полимерной матрице [10].

Особый интерес в этом контексте представляют катионы алкилимидазолия, поскольку ионные жидкости на их основе и содержащие их мембраны демонстрируют исключительно высокую растворимость CO_2 [11–12]. Многочисленные исследования подтверждают, что введение таких групп в полимерную структуру позволяет существенно повысить селективность в отношении CO_2 мембранных материалов [13–15]. Это открывает перспективы для создания новых высокоэффективных мембран, способных решать задачи разделения газовых смесей в промышленных условиях.

В настоящей работе в качестве базового (исходного) полимера был использован поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП), обладающий рекордным уровнем проницаемости [16]. Функционально замещенный ПТМСП, содержащий VIm в составе боковых заместителей, не может быть получен напрямую, непосредственно по реакции метатезисной полимеризации, поскольку полярные функциональные группы дезактивируют активные центры полимеризации. Поэтому введение VIm^+Br^- в полимерную матрицу осуществлялось с использованием двухстадийного процесса: бромирования исходного полимера N -бромсукцинимидом и последующей реакции кватернизации N -бутилимидазола полученным бромсодержащим полимером (рис. 1).

Принципиальная возможность кватернизации бутилимидазола бромсодержащим ПТМСП продемонстрирована авторами [17]. В работе в качестве

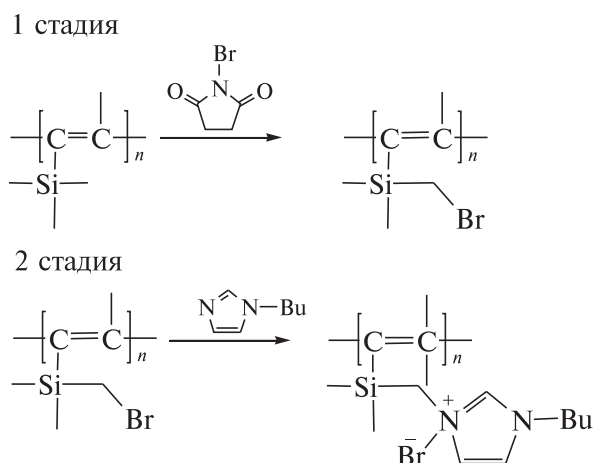


Рис. 1. Схема модификации ПТМСП бромидом бутилимидазолия

растворителя на второй стадии (кватернизации) использовали тетрагидрофуран (ТГФ) — распространенный, но высокотоксичный и опасный растворитель. Он раздражает слизистые, вызывает головокружение, тошноту, а в высоких концентрациях угнетает центральную нервную систему. ТГФ также потенциально канцерогенен [18], легко воспламеняем (температура вспышки 14 °С), образует взрывоопасные смеси и реагирует с окислителями. Кроме того, он токсичен для гидробионтов и устойчив в окружающей среде.

В данной работе предлагается новый подход для создания селективных мембранных материалов на основе ПТМСП — использование сверхкритических флюидов (СКФ) в качестве реакционной среды для полимераналогичных превращений с целью введения CO_2 -фильных групп. Эти флюиды обладают рядом значительных преимуществ, включая их нетоксичность, отсутствие горючести и безопасность для озонового слоя атмосферы. Благодаря этим свойствам, они представляют собой экологически безопасные альтернативы традиционным растворителям, что делает их использование особенно перспективным в современных химических процессах. Кроме того, проведение реакций в среде сверхкритических флюидов, которые характеризуются высокой проникающей способностью, может приводить к набуханию и пластификации полимерной матрицы. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции кватернизации и обеспечивает более полное ее протекание благодаря интенсификации процессов массо- и теплопереноса. Важным дополнительным преимуществом использования сверхкритических флюидов является отсутствие необходимости последующей очистки полимера от растворителя, что упрощает технологический процесс и снижает затраты на производство.

Применение СКФ для гетерогенной химической модификации полимеров встречается крайне редко [19]. Ранее в наших работах [20–21] на примере углеводородного поли(4-метил-2-пентина) [ПМП], который является ближайшим структурным аналогом ПТМСП, была показана принципиальная возможность введения функциональных групп в дизамещенный полиацетилен в среде СКФ. В данной работе с целью химической модификации ПТМСП был разработан метод введения бутилимидазольных групп в состав макромолекул Si-содержащего полиацетилена в среде СКФ- CO_2 и CHF_3 . Сравнительный анализ полученных результатов позволил определить оптимальные условия процесса и содержание функциональных групп в модифицированных мембранах для эффективного выделения CO_2 из промышленных газовых смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исходный ПТМСП получали по методике, описанной в работе [16], с использованием каталитической системы — TaCl_5 /ТИБА. Содержание *транс*-звеньев составляло 65 %, характеристическая вязкость $[\eta]$ (25 °С, CCl_4) = 6,5 дл/г.

Бромированный ПТМСП получали по методике, описанной в работе [22]. N-Бутилимидазол (98 %, «Acros Organics») перегоняли над CaH_2 под вакуумом в атмосфере аргона высокой чистоты.

CCl_4 (химически чистый, «Химмед») очищали 10 %-ным водным раствором КОН и промывали водой до нейтральной реакции. Затем сушили над

безводным CaCl_2 в течение 48 ч, после чего трижды перегоняли над P_2O_5 в атмосфере аргона высокой чистоты (марка 4.8, ТУ 20.11.11.121-006-45905715-2017, объемная доля аргона 99,998 %).

В качестве реакционной среды использовали углекислый газ марки пищевой (99,5 %, соответствует ГОСТ 8050-85 («LindeGas») и трифторметан («Леона»).

Бромирование ПТМСП

Первую стадию — бромирование ПТМСП проводили в реакторе, снабженном термостатируемой рубашкой и магнитной мешалкой, в токе аргона высокой чистоты. В реактор загружали раствор полимера в CCl_4 (концентрация полимера в растворе 0,8 мас. %), термостатировали до температуры 55 °С и поддерживали постоянной в течение всего эксперимента. После этого добавляли N-бромсукцинимид (NBS) в мольном соотношении (ПТМСП : NBS = 1 : 0,6). Время реакции составляло 12 ч. По окончании реакции реакционную смесь по каплям выливали в метанол. Выпавший из раствора полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта, затем несколько раз промывали его метанолом и ацетоном для удаления непрореагировавшего NBS, после чего сушили в вакууме до постоянной массы

Кватернизация N-бутилимидазола бромированным ПТМСП в среде сверхкритических флюидов

Опыты по кватернизации проводили с использованием установки RESS/SAS производства компании WatersCorp. Схема установки представлена на рис. 2.

Перед началом эксперимента в нагреваемый реактор 5 загружали бромсодержащий полимер и бутилимидазол (в мольном соотношении Br : бутилимидазол = 1 : 20). Далее закрывали крышку реактора 5 и с помощью насоса 3 нагнетали флюид (CO_2 или фтороформ) до давления 35 МПа. Объем реактора составлял 380 мл. Температуру поддерживали постоянной в течение всего эксперимента (40 °С).

Время выдержки в среде сверхкритического флюида составляло 7—48 ч. После выдержки реагентов в среде сверхкритических флюидов температуру

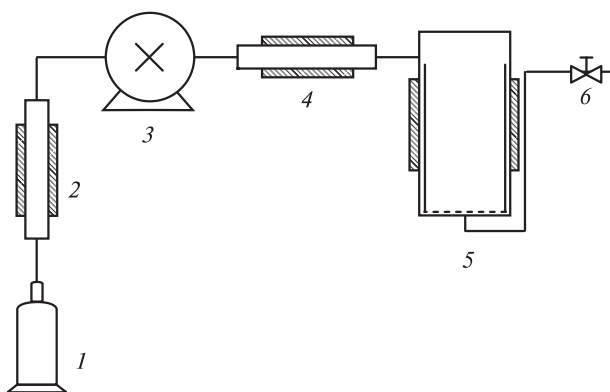


Рис. 2. Установка для проведения кватернизации бутилимидазола бромсодержащим ПТМСП в среде сверхкритических флюидов:

1 — источник CO_2 /фреона; 2 — охлаждающий теплообменник; 3 — насос высокого давления; 4 — нагреватель; 5 — реактор; 6 — кран для сброса давления

снижали до комнатной и с помощью крана *b* медленно сбрасывали давление в системе. Полимер несколько раз промывали водой и метанолом от оставшегося бутилимидазола, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Методы исследования структуры и свойств полученных полимеров

Количество азота в полимере определяли методом элементоорганического анализа с использованием прибора Perkin Elmer 2400 Series II Elemental Analyzer. Количество присоединенных звеньев бутилимидазола рассчитывали по содержанию азота.

Положение брома в звене ПТМСР и подтверждение наличия бутилимидазольных звеньев определяли методом ИК-спектроскопии области 400—4000 см⁻¹ на спектрометре «IFS-Burker-113-V». Образцы готовили в виде пленок, отлитых из раствора полимера в ТГФ.

Пересчет массовой доли азота в мольную долю кватернизованных звеньев проводили по формуле:

$$\Phi = \frac{xM_3}{28 - x(M_1 - M_2 - M_3)}, \quad (3)$$

где Φ — мольная доля азотсодержащих звеньев, x — массовая доля азота в образце (по данным элементного анализа), 28 — относительная атомная масса азота, M_1 , M_2 и M_3 — молекулярные массы исходного, бромированного и кватернизованного элементарного звена ПТМСР соответственно.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе «Mettler Toledo TGA/DSC-1» (Швейцария) в области 20—1000 °С. Измерения проводили на воздухе и в атмосфере аргона. Навески исследуемых образцов от 5 до 40 мг помещали в тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл. Нагрев образцов осуществляли в атмосфере аргона при его подаче 10 мл/мин, со скоростью 10 °С/мин. Точность измерения составляла для определения температуры +0,3 °С, а для определения массы — 0,1 мкг.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC823e («Mettler Toledo», Швейцария) в диапазоне 20—350 °С. 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. Нагрев образцов осуществляли со скоростью 20 град/мин, в атмосфере аргона при его подаче 70 мл/мин. Обработку результатов измерения проводили с помощью сервисной программы STARe, поставляемой в комплекте с прибором. Измерение температуры производили с точностью до 0,2 °С.

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

Полимерные мембраны (толщина пленок составляла 25—50 мкм) получали поливом из 1—5 мас. %-ного раствора в ТГФ на целлофановую подложку

и накрывали чашкой Петри, чтобы обеспечить медленное испарение растворителя. Пленки сушили на воздухе в течение 7 сут, а затем под вакуумом в течение 48 ч.

Параметры проницаемости пленок полимеров по индивидуальным газам определяли при 30 °С по лабораторной методике, работающей по принципу «постоянный объем/переменное давление», предназначенной для измерения параметров газопроницаемости плоских мембран [23, 24]. 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 уравнению:

$$P = D \cdot S = \frac{V_p l}{ART \Delta t} \ln \frac{p_f - p_{p1}}{p_f - p_{p2}}, \quad (4)$$

где V_p — объем пермеата, l — толщина мембраны (25—50 мкм), A — площадь мембраны, R — универсальная газовая постоянная, p_f — давление потока (составляло 0,1 МПа 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.

Значение коэффициента диффузии (D) определяли по времени запаздывания (θ) с использованием уравнения:

$$D = \frac{l^2}{6\theta}. \quad (5)$$

Значение коэффициентов растворимости (S) было рассчитано по уравнению:

$$S = \frac{P}{D}. \quad (6)$$

Селективность полимерных пленок вычисляли по отношению коэффициентов проницаемости индивидуальных газов А и В (см. уравнение (2)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что для дальнейшей кватернизации оптимально использовать ПТМСП, содержащий 60 мол. % бромированных звеньев, поскольку при таком содержании брома полимеры имеют хорошие механические свойства, термическую стабильность, высокую проницаемость и уже обладают относительно высокой селективностью выделения CO_2 из смеси с N_2 и CH_4 .

В табл. 1 приведены результаты и условия реакции взаимодействия бромсодержащего ПТМСП и N-бутилимидазола. Как следует из таблицы, регулируя время реакции, можно получать образцы ПТМСП с различным содержанием Wm в полимерной структуре. Максимально достигнутая степень кватернизации в данных условиях составила 12,6 мол. %

На рис. 3 представлены ИК-спектры исходного ПТМСП, бромсодержащего и кватернизованного полимера в сравнении со спектром N-бутилимидазола.

Таблица 1

Условия и результаты кватернизации ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 35\text{ МПа}$,
[Br] : [N-бутилимидазол], моль : моль = 1 : 20

Используемый флюид	Время реакции, ч	Содержание VI^+Br^- звеньев, мол. %
CO_2	7	2,5
CHF_3	7	5,0
CO_2	24	4,4
CHF_3	24	6,3
CO_2	48	7,0
CHF_3	48	12,6

При бромировании ПТМСП (2) возникают две новые полосы 580 см^{-1} ($\nu_{\text{C-Br}}$) и 1221 см^{-1} (δ_{SiCH_2}), указывающие на возникновение в полимере ковалентной связи $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{Br}$ [23]. Присутствие имидазольного цикла в структуре полимера можно определить по появлению новых полос в области $1680-1720\text{ см}^{-1}$ и новых слабых полос в области $1250-1000\text{ см}^{-1}$. При этом сильное изменение спектра в области валентных колебаний связей C-H и C=C ароматического кольца (3110 и 1500 см^{-1}) свидетельствует о значительной перестройке в π -электронной структуре бутилимидазола. Подобные изменения

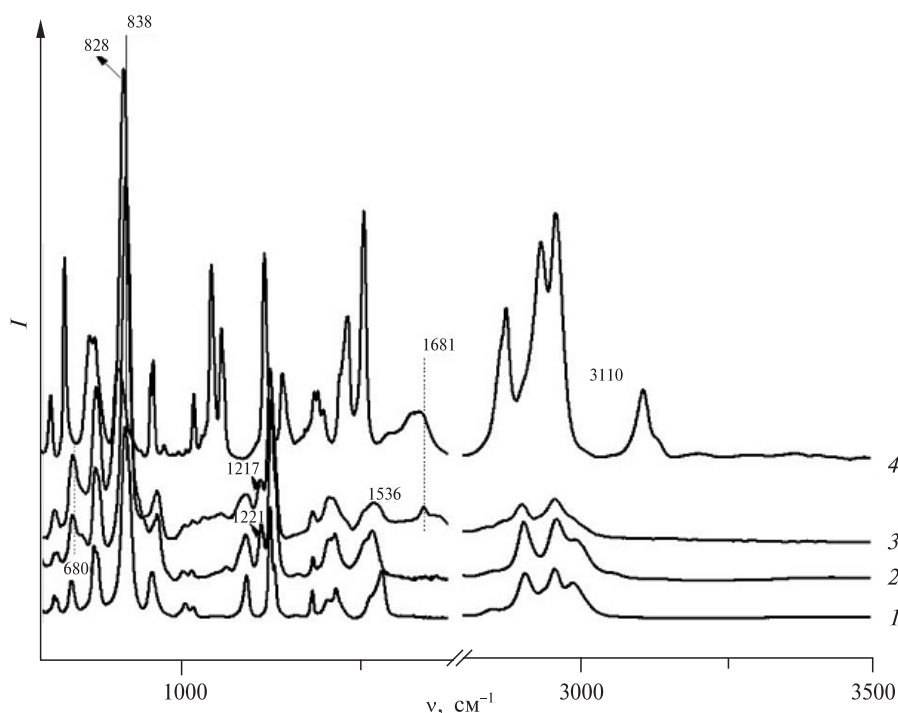


Рис. 3. ИК спектры образцов полимеров:

1 — исходный ПТМСП; 2 — ПТМСП, содержащий 60 мол. % Br; 3 — ПТМСП, содержащий 5 мол. % солей бутилимидазола; 4 — N-бутилимидазол

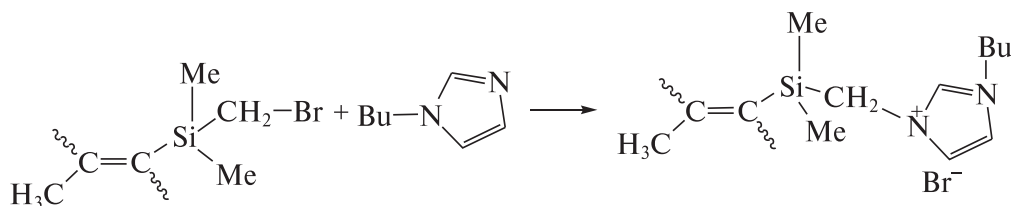


Рис. 4. Схема образования ионной пары имидазольный катион/анион Br^- .

в ИК-спектре N-бутилимидазола наблюдались при возникновении хлорида имидазола, что описано в работе [24]. Изменения в спектре кватернизованного полимера наблюдаются и для полос, характеризующих связи в узле $\text{C}=\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{Br}$: сильно уширяется и смещается полоса от двойной связи 1536 см^{-1} , смещается полоса с 1221 см^{-1} (σSiCH_2) до 1217 см^{-1} , а полоса 680 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи $=\text{C}-\text{Si}$ [25], смещается в область длинных волн и сильно возрастает по интенсивности. Такие перемены в спектре можно объяснить изменением поляризации связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{Si}-\text{C}$ за счет возникновения ионной пары: связанный с полимером имидазольный катион и анион Br^- (рис. 4).

В табл. 2 приведены данные, характеризующие устойчивость функционализированных полимеров к воздействию органических растворителей. Установлено, что с увеличением доли кватернизованных звеньев в полимерной структуре наблюдается повышение устойчивости к алифатическим и алициклическим углеводородам (C_5-C_{12}), циклоалканам (например, циклогексану), галогенсодержащим растворителям (таким как CCl_4), а также ароматическим углеводородам. При содержании кватернизованных звеньев более 20 мол. % полимеры становятся полностью нерастворимыми в органических растворителях, что свидетельствует о значительном повышении их химической устойчивости и затрудняет их дальнейшее использование при изготовлении полимерных пленок.

Различия в растворимости могут быть связаны как с изменением химической природы полимерной матрицы в результате появления кватернизованных

Таблица 2

Устойчивость ПТМСП с различным содержанием звеньев бутилимидазола к органическим растворителям*

Содержание кватернизованных звеньев в полимере, мол. %	ТГФ	CHCl_3	Толуол, бензол	CCl_4	Циклогексан	C_5-C_{12} ***
0**	+	+	+	+	+	—
2,5	+	+	+	+	+	—
7,0	+	+	—	—	—	—
12,5	±	±	—	—	—	—

* «+» — растворим; «±» — частично растворим; «—» — нерастворим.

** В исходном образце содержится 60 мол. % Br .

*** Алифатические алициклические углеводороды C_5-C_{12} .

Таблица 3

Рентгенографические характеристики образцов ПТМСП с различным содержанием соли имидазола

Содержание кватернизованных звеньев в полимере, мол. %	$2\theta, ^\circ$	Разница во времени между точками 1 и 2, $\Delta_{1/2}$	Межплоскостное расстояние $d, \text{Å}$
0*	9,8	3,2	9,0
0**	9,3	3,3	9,5
2,5	9,2	3,4	9,5
12,5	9,1	3,4	9,6

* Исходный ПТМСП.

** ПТМСП, содержащий 60 мол. % брома.

звеньев, так и с изменением надмолекулярной структуры модифицированных полимеров. Результаты широкоугольной рентгеновской дифракции синтезированных образцов позволили обнаружить некоторые различия в надмолекулярной организации образцов ПТМСП с разным содержанием звеньев бутилимидазола (табл. 3). Некоторое увеличение межцепного расстояния ($d, \text{Å}$) в полимерах, содержащих бром и соли имидазола, по сравнению с исходным полимером, по-видимому, является результатом введения в макромолекулы объемных боковых заместителей. Относительно высокие значения областей когерентного рассеяния свидетельствуют о том, что полимеры имеют двухфазный характер надмолекулярной структуры, которая состоит из менее упорядоченных областей и областей с повышенным уровнем порядка. Такая морфология характерна для стеклообразных полимеров ацетиленового ряда, таких как ПТМСП, ПМП и ПТМГП [27–28].

Как следует из результатов ТГА, температура начала потери массы полимера, снижается с повышением содержания кватернизованных звеньев бутилимидазола в полимерной структуре (рис. 5).

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимера ПТМСП, содержащего 5 мол. % кватернизованных звеньев, проведенный в атмосфере инертного газа, показал, что начало процесса разложения (определяемое как потеря 3 % массы) происходит при температуре 225 °С (рис. 5, кривая 2). В случае полимера с более высоким содержанием кватернизованных звеньев (12,5 мол. % солей бутилимидазола) начало потери массы наблюдается при более низкой температуре 210 °С (рис. 5, кривая 1). Это снижение температуры начала разложения может быть связано с увеличением доли полярных групп в полимерной матрице, что влияет на термическую стабильность материала.

Для изучения релаксационных свойств модифицированных полимеров был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Анализ термограмм ДСК показал, что как модифицированные полимеры, так и исходный бромсодержащий ПТМСП не проявляют признаков стеклования или текучести в широком температурном диапазоне от 0 до 280 °С. Это свидетельствует об отсутствии фазовых переходов, связанных с изменением подвижности полимерных цепей, в данном интервале температур. Вероятно, все релаксационные процессы, включая стеклование и течение, происходят при температурах, превышающих температуру разложения полимеров. Такое поведение может быть обусловлено высокой жесткостью полимерной структуры и

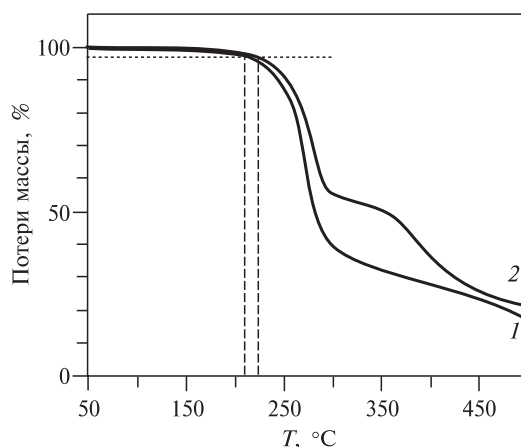


Рис. 5. Термограммы ТГА ПТМСП с различным содержанием солей имидазола, мол. %:
1 — 12,5; 2 — 5

сильными межмолекулярными взаимодействиями, вызванными наличием кватернизованных групп.

Полученные данные подчеркивают, что модифицированные полимеры сохраняют высокую термическую стабильность, характерную для исходного ПТМСП, при этом их релаксационные свойства остаются неизменными в исследуемом температурном диапазоне. Это делает их перспективными материалами для применения в условиях, требующих устойчивости к высоким температурам и механическим нагрузкам.

Газотранспортные характеристики полимеров, содержащих соли имидазола

В табл. 4 для кватернизованных образцов различного состава представлены результаты измерений транспортных характеристик для индивидуальных газов, а также определены коэффициенты диффузии (D) и растворимости (S). Следует отметить, что при содержании более 6 % соли имидазола, ухудшаются пленкообразующие свойства полимера, что затрудняет их дальнейшее использование в качестве тонких пленок.

В табл. 4 показано, что расчетная селективность разделения пар газов CO_2/N_2 , и CO_2/CH_4 для всех образцов выше, чем у бромсодержащего ПТМСП. При оптимальном количестве звеньев бромиды бутилимидазола в полимерной

Таблица 4

Газопроницаемость и селективность мембран, содержащих в полимерной матрице соли бутилимидазола

Содержание кватернизованных звеньев, мол. %	P , Баррер*				P_A/P_B		
	O_2	N_2	CO_2	CH_4	O_2/N_2	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
0**	1890	940	9440	2180	2	10	4
2,5	1180	410	5460	840	3	13	7
6,3	450	130	2380	310	4	19	8

* 1 Баррер = $10^{-10} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{см рт.ст.})^{-1}$.

** ПТМСП, содержащий 60 мол. % брома.

матрице селективности CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 увеличиваются примерно в два раза по сравнению с исходным полимером.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована принципиальная возможность и доказана эффективность применения сверхкритических CO_2 и CHF_3 в качестве реакционной среды для химической модификации ПТМСП. Реакция кватернизации бромида бутилимидазолия (ВIm) с бромсодержащим полимером успешно проведена, при этом наибольшая степень кватернизации достигнута при использовании сверхкритического CHF_3 при времени реакции 48 ч, что подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Полученные полимеры сохраняют хорошие механические и пленкообразующие свойства, а также термическую и химическую стабильность исходного полимера, одновременно демонстрируя повышенную селективность по отношению к CO_2 при сохранении высоких значений газопроницаемости. Благодаря сочетанию этих характеристик, модифицированные пленки представляют собой перспективные материалы для создания мембран, предназначенных для улавливания CO_2 из промышленных газовых смесей, включая природный и попутный газ, а также дымовые газы предприятий.

Результаты исследования подтверждают перспективность дальнейшего развития метода поверхностной модификации ПТМСП в среде сверхкритических флюидов для создания мембранных материалов с улучшенной селективностью по отношению к CO_2 . Это открывает новые возможности для разработки эффективных технологий разделения газовых смесей в промышленных условиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Y., Coskun A. // *Nature Energy*. 2023. Vol. 8. No 2. P. 113.
2. Ruddiman W.F. // *Climatic change*. 2003. Vol. 61. No 3. P. 261.
3. Yu C.H., Huang C.H., Tan C.S. // 2012. Vol. 12. No P. 745.
4. Lail M., Tanthana J., Coleman L. // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 63. P. 580.
5. Pérez-Botella E., Valencia S., Rey F. // *Chemical reviews*. 2022. Vol. 122. No 24. P. 17647.
6. Bi Y., Ju Y. // *Frontiers in Energy*. 2022. Vol. 16. No 5. P. 793.
7. Low B.T., Zhao L., Merkel T.C., Weber M., Stolten D. // *J. Mem. Sci.* 2013. Vol. 431. P. 139.
8. Asadi J., Kazempoor P. // *Energy Conversion and Management*. 2021. Vol. 246. P. 114633.
9. Wijmans J.G., Baker R.W. // *J. Mem. Sci.* 1995. Vol. 107. No 1–2. P. 1.
10. Veziri C., Labropoulos A., Karanikolos G.N., Kanellopoulos N.K. // *Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*. 2015. P. 85.
11. Ahmad N.N.R., Leo C.P., Mohammad A.W., Shaari N., Ang W.L. // *Int. J. Ener. Res.* 2021. Vol. 45. No 7. P. 9800.
12. Nabais A.R., Ahmed S., Younis M., Zhou J.X., Pereira J.R., Freitas C., Tomé L. // *J. Mem. Sci.* 2022. Vol. 660. P. 120841.
13. Sakaguchi T., Ito H., Masuda T., Hashimoto T. // *Polymer*. 2013. Vol. 54. P. 6709.

14. Marwanta E., Namikoshi T., Teraguchi M., Kaneko T., Aoki T. // Polymer Preprints. 2009. Vol. 58. P. 100.
 15. 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. Vol. 11. No 8. P. 1276.
 16. Khotimskiy V., Tchirkova M., Litvinova E., Rebrov A., Bondarenko G. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2003. Vol. 41. P. 2133.
 17. Polevaya V., Geiger V., Bondarenko G., Shishatskiy S., Khotimskiy V. // Materials. 2019. Vol. 12. No 17. P. 2763.
 18. Fowles J., Boatman R., Bootman J., Lewis C., Morgott D., Rushton E., Banton M. // Critical reviews in toxicology. 2013. Vol. 43. No 10. P. 811.
 19. Cooper A.I. // J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 207.
 20. Полевая В.Г., Воробей А.М., Покровский О.И., Шандрюк Г.А., Паренаго О.О., Лунин В.В., Хотимский В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 2. С. 49.
 21. Polevaya V., Vorobei A., Gavrikov A., Matson S., Parenago O., Shishatskiy S., Khotimskiy V. // Polymers. 2020. Vol. 12. No 11. P. 2468.
 22. Polevaya V.G., Bondarenko G.N., Shandryuk G.A., Dolzhikova V.D., Khotimskiy V.S. // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. No 4. P. 1067.
 23. Ovchinnikov Yu.K., Antipov E.M., Markova G.S. Bakeev N.F. // Makromol. Chem. 1976. Vol. 177. P. 1567.
 24. Поликарпов В.М., Антипов Е.Е., Разумовская И.В., Брянцева И.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В., Королев Ю.М., Хотимский В.С., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44. № 4. С. 577.
 25. Легков С.А., Бондаренко Г.Н., Костина Ю.В. // Высокомолек. соед. 2012. Т. 54. № 3. С. 382.
 26. Платэ Н.А., Хотимский В.С., Тепляков В.В., Антипов Е.М., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1123.
-
-

CHEMICAL MODIFICATION OF POLY(1-TRIMETHYLSILYL-1-PROPYLENE) IN SUPERCRITICAL FLUID MEDIA FOR THE DEVELOPMENT OF HIGH-PERFORMANCE MEMBRANE MATERIALS

V.G. Polevaya — A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences. E-mail: polevaya@ips.ac.ru (*for correspondence*)

A.M. Vorobey — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences. E-mail: vorobei@supercritical.ru

O.O. Parenago — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences. E-mail: oparenago@scf-tp.ru

S.M. Matson — A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences. E-mail: matson@ips.ac.ru

This study focuses on the chemical modification of a polymer promising for gas separation membranes to enhance its CO₂ selectivity. The possibility of introducing butylimidazolium bromide (BIm⁺Br⁻) into the structure of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) via a two-step process was demonstrated: bromination of the initial polymer with N-bromosuccinimide followed by reaction with a tertiary amine—N-butylimidazole. Supercritical CO₂ and CHF₃ were used as reaction media, offering advantages over organic solvents, such as non-toxicity, non-flammability, and environmental safety. Depending on the process conditions, the proposed method allows for tuning the BIm⁺Br⁻ content in the polymer structure. The obtained modified polymers exhibit good film-forming properties, thermal stability, and enhanced resistance to aliphatic, alicyclic, halogenated, and aromatic hydrocarbons. It was found that increasing the BIm⁺Br⁻ content in the polymer improves the selectivity of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation while maintaining high gas permeability.

These results open new possibilities for designing efficient membrane materials for industrial gas separation applications.

Key words: polymeric membranes, gas separation, 1,2-disubstituted polyacetylenes, CO₂ capture, chemical modification of polymers, ionic liquids

REFERENCES

1. Zhao Y., Coskun A. Heating up the binder // *Nature Energy*. 2023. Vol. 8. No 2. P. 113.
2. Ruddiman W.F. // *Climatic change*. 2003. Vol. 61. No 3. P. 261.
3. Yu C.H., Huang C.H., Tan C.S. // *Aerosol and air quality research*. 2012. Vol. 12. P. 745.
4. Lail M., Tanthana J., Coleman L. // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 63. P. 580.
5. Pérez-Botella E., Valencia S., Rey F. // *Chem. reviews*. 2022. Vol. 122. No 24. P. 17647.
6. Bi Y., Ju Y. // *Frontiers in Energy*. 2022. Vol. 16. No 5. P. 793.
7. Low B.T., Zhao L., Merkel T.C., Weber M., Stolten D. // *J. membrane science*. 2013. Vol. 431. P. 139.
8. Asadi J., Kazempoor P. // *Energy Conversion and Management*. 2021. Vol. 246. P. 114633.
9. Wijmans J.G., Baker R.W. // *J. membrane science*. 1995. Vol. 107. No 1–2. P. 1.
10. Veziri C., Labropoulos A., Karanikolos G.N., Kanellopoulos N.K. // *Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*. 2015. P. 85.
11. Ahmad N.N.R., Leo C.P., Mohammad A.W., Shaari N., Ang W.L. // *Int. J. Energy Research*. 2021. Vol. 45. No 7. P. 9800.
12. Nabais A.R., Ahmed S., Younis M., Zhou J.X., Pereira J.R., Freitas C., Tomé L. // *J. Membrane Science*. 2022. Vol. 660. P. 120841.
13. Sakaguchi T., Ito H., Masuda T., Hashimoto T. // *Polymer*. 2013. Vol. 54. P. 6709.
14. Marwanta E., Namikoshi T., Teraguchi M., Kaneko T., Aoki T. // *Polymer Preprints*. 2009. Vol. 58. P. 100.
15. Poleyaya 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. Vol. 11. No 8. P. 1276.
16. Khotimskiy V., Tchirkova M., Litvinova E., Rebrov A., Bondarenko G. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. 2003. Vol. 41. P. 2133.
17. Poleyaya V., Geiger V., Bondarenko G., Shishatskiy S., Khotimskiy V. // *Materials*. 2019. Vol. 12. No 17. P. 2763.
18. Fowles J., Boatman R., Bootman J., Lewis C., Morgott D., Rushton E., Banton M. // *Critical reviews in toxicology*, 2013. Vol. 43. No 10. P. 811.
19. Cooper A.I. // *J. Mater. Chem*. 2000. Vol. 10. P. 207.
20. Poleyaya V.G., Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Shandryuk G.A., Parenago O.O., Lunin V.V., Khotimskiy V.S. // *Russ. J. Physical Chemistry B*. 2017. Vol. 11. P. 1276.
21. Poleyaya V., Vorobei A., Gavrikov A., Matson S., Parenago O., Shishatskiy S., Khotimskiy V. // *Polymers*. 2020. Vol. 12. No 11. P. 2468.
22. Poleyaya V.G., Bondarenko G.N., Shandryuk G.A., Dolzhikova V.D., Khotimskiy V.S. // *Russ. Chem. Bull*. 2016. Vol. 65. No 4. P. 1067.
23. Ovchinnikov Yu.K., Antipov E.M., Markova G.S. Bakeev N.F. // *Makromol. Chem*. 1976. Vol. 177. P. 1567.
24. Polikarpov V.M., Antipov E.E., Razumovskaya I.V., Bryantseva I.S., Litvinova E.G., Chirkova M.V., Antipov E.M. // *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2002. Vol. 44. No 4. P. 577.
25. Legkov S.A., Bondarenko G.N., Kostina Yu.V. // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*. 2012. Vol. 54. No 3. P. 382.
26. Plate N.A., Antipov E.M., Teplyakov V.V., Khotimskii V.S., Yampol'skii Yu.P. // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*. 1990. Vol. 32. No 6. P. 1123.