

УДК 541.64:539.199

СШИВКА БРОМИРОВАННОГО ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА

© 2024 г. В. П. Макрушин, А. А. Коссов, Е. Г. Литвинова,
Г. Н. Бондаренко, С. М. Матсон*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 05.10.23 г.

После доработки 10.11.23 г.

Принята к публикации 07.12.23 г.

В работе получены пленочные мембраны сетчатой структуры путем термообработки пленок, приготовленных из раствора, бром-содержащего поли(1-триметилсилил-1-пропина) [ПТМСП] и полифункционального амина полиэтиленimina [ПЭИ] в роли сшивающего агента. Идентификация сшитых продуктов проводилась на основании ИК-спектров, данных элементного анализа и устойчивости продуктов реакции к растворителю (CCl_4), в котором растворяется бромированный ПТМСП. Согласно ИК-спектрам, реакция сшивания протекает по реакционно-способной связи C-Br в бромированном ПТМСП с участием аминогрупп ПЭИ при температуре выше 90°C . Сшивка бромированного ПТМСП придает ему устойчивость к органическому растворителю. Увеличение доли ПЭИ в смеси коррелирует с ростом доли вступивших в реакцию атомов брома. Для сшитых с ПЭИ пленок бромированного ПТМСП изучены транспортные параметры по индивидуальным газам и в смеси метан/н-бутан (98.4 мол. % метана и 1.6 мол. % н-бутана). В ряду ПТМСП – бромированный ПТМСП-Br – ПТМСП-Br/ПЭИ (до сшивки) – ПТМСП-Br/ПЭИ (после сшивки) проницаемость по индивидуальным газам снижается. Сшитый ПТМСП в смеси метан/н-бутан демонстрирует высокие коэффициенты проницаемости н-бутана ($P_{\text{н-C}_4\text{H}_{10}} = 12\,000$ баррер) и селективность выделения н-бутана из смеси с метаном ($\alpha_{\text{н-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4} = 13$).

Ключевые слова: поли(1-триметилсилил-1-пропин), сшивка полимеров, полифункциональные амины, газопроницаемость

DOI: 10.31857/S2218117224020049, EDN: NWWSHV

ВВЕДЕНИЕ

Огромный интерес к мембранным технологиям обусловлен их экономическими и экологическими преимуществами [1–3]. Полимерные материалы являются перспективными материалами для мембран благодаря способности поддаваться обработке и относительно низкой стоимости.

Поли(1-триметилсилил-1-пропин) [ПТМСП] является аморфным стеклообразным полимером (рис. 1). Этот дизамещенный полиацетилен демонстрирует ультравысокие параметры газо- и паропроницаемости и нетипичную для стеклообразных полимеров высокую селективность выделения органических паров из смесей с постоянными газами [4–7]. Уникальные транспортные свойства ПТМСП являются следствием высокой доли свободного объема этого рыхло упакованного жесткоцепного полимера.

В то же время избыточный неравновесный свободный объем в ПТМСП является причиной его физической релаксации, проявляющейся в снижении коэффициентов проницаемости с течением времени [8–12]. Нестабильные параметры переноса могут негативно влиять на практическую привлекательность ПТМСП и мембранных материалов на его основе.

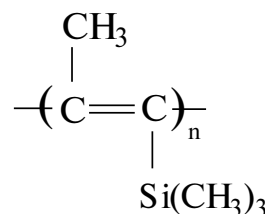


Рис. 1. Химическая структура ПТМСП.

Сшивка полимерных цепей является эффективным способом стабилизации надмолекулярной структуры полимера и повышения его устойчивости к физической релаксации за счет ограничения подвижности внутри и между сегментами. Сшивание мембранного полимера позволяет также повысить его устойчивость к пластификации, вызванной набуханием [13–16]. Растворимость ПТМСП в ряде органических растворителей [17] является привлекательным свойством для приготовления мембран по растворной технологии. Однако, с другой стороны, способность к растворению и набуханию в некоторых органических веществах может привести к потенциальному растворению мембраны на основе ПТМСП при использовании ее для разделения реальных промышленных смесей, содержащих органические компоненты. Структурирование ПТМСП может являться одним из эффективных способов достижения стабильности материала не только к релаксации, но и к компонентам разделяемых смесей.

Значительный интерес может представлять разработка способов модификации мембранного полимера путем сшивания. Так, сшитый полидиметилсилоксан (ПДМС) используется в промышленности в качестве мембранного материала для разделения паров [18]. Сшивка ПДМС позволила снизить набухание мембраны и таким образом стабилизировать ее разделительные свойства. В литературе также имеется довольно большой объем данных по получению сшитых структур в полимерных мембранах для газо- и пароразделения. В большинстве случаев синтез сшитых полимерных мембран может быть осуществлен по реакциям, инициируемым термически [19–24] или под действием УФ-излучения [25–27]. Применение бис(арил)азидов различного строения для сшивания ПТМСП по радикальной реакции позволило достичь устойчивости этого полимера к растворителям, в которых ПТМСП хорошо растворим, и сделать его нерастворимым, например, в толуоле, циклогексане или ТГФ. Образование сшитых структур в ПТМСП предотвращает падение проницаемости, что авторы связывают с ограничениями межцепной диффузии и стабилизацией свободного объема в структурированном полимере [28–29]. Однако, использование для инициирования реакции сшивания высоких температур (выше 180 °С) (при термическом инициировании) или УФ-излучения (при фотохимическом инициировании) может приводить к деструкции полимера и изменению структуры мембраны, что существенно снижает механические характеристики полимерных пленок [30]. Кроме того, низкая растворимость бис-азидов в полиацетиленах приводит к фазовому разделению системы, сшивающей агент-полимер даже при небольшом содержании азидов [28], что не обеспечивает достаточной степени сшивки

полимера и необходимой устойчивости полимера к растворению и набуханию при контакте с жидкими и парообразными компонентами разделяемых смесей.

Другим способом структурирования полимерных мембран может являться использование в качестве сшивающих агентов полифункциональных аминов различного строения [31–32] или многоатомных спиртов [33–35]. Сшивка мембран с добавлением этих химических реагентов позволяет проводить реакции сшивания в более мягких условиях без использования высоких температур или излучения. В литературе описаны разнообразные примеры успешного использования в качестве сшивающих агентов полифункциональных аминов различного строения – ароматических [36–40], линейных алифатических [31, 32, 37, 41–49] и третичных [50] диаминов, циклических [44], триаминов [51], полимерных аминов [52] и дендримеров [53, 54]. Модификация полиимидных мембран с использованием аминов позволила повысить необходимую для нанофильтрационных мембран устойчивость к растворителям и улучшить селективность газоразделения, в частности, при выделении CO₂ [32, 55–59].

Исследования по сшиванию полимерных мембран с использованием полифункциональных аминов показали, что строение амина ключевым образом влияет на скорость и степень сшивки и архитектуру структурированного полимера, которые в свою очередь определяют транспортно-селективные параметры сшитой полимерной мембраны [32, 35, 38, 39, 42, 60]. Так, в исследовании по сшиванию полиимидных мембран с использованием линейных и ароматических аминов было показано, что скорость сшивания зависит не только от химических свойств полимера, но и от реакционной способности диамина, а также пространственных соответствий диамина и полимера, определяющих диффузию сшивающего агента в полимерной матрице [32]. На эффективность сшивания может влиять также гибкость цепочки диамина, регулирующая доступность аминогрупп молекулы полифункционального амина для реакционноспособных групп макромолекулы.

В работе [61] мы исследовали гомогенную сшивку ПТМСП в растворе и разработали метод получения сшитых пленок ПТМСП с использованием линейных алифатических диаминов. Двухстадийный метод сшивки ПТМСП включал в себя селективное введение брома в ПТМСП и последующее использование бромметильных групп в полимере для сшивания по реакции нуклеофильного замещения брома в полимере с участием диамина. В частности, было показано, что эффективность сшивания зависит от длины цепи алифатического диамина и от содержания брома в ПТМСП. Другие типы аминов для сшивки ПТМСП ранее не

использовались. Полиэтиленимин (ПЭИ) разветвленного типа показал высокую эффективность при сшивке мембран из полисульфона [58] или полиимидных мембран [62]. Принимая во внимание разветвленную структуру этого полифункционального амина и присутствие в нем множества функциональных аминогрупп, которые потенциально могут взаимодействовать с бром-содержащим ПТМСП по реакционно-способной связи C-Br, целью нашей работы являлось исследование возможности использования ПЭИ в качестве нового сшивающего агента для структурирования ПТМСП. Получение сетчатых структур осуществляли путем термообработки пленочных мембран, приготовленных из раствора, содержащего смесь бром-содержащего ПТМСП и ПЭИ. Химическая структура сшитых образцов ПТМСП подтверждена методом ИК-спектроскопии. Измерены параметры проницаемости по индивидуальным газам и в смеси *n*-бутан/метан, моделирующей состав природного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ПТМСП синтезировали с использованием катализатора NbCl_5 (99.9%, Fluka) по методике, описанной в работе [63]. Полимеризацию проводили в толуоле при температуре 25°C при начальной концентрации мономера $[\text{Mon}]_0 = 1$ моль/л и мольном соотношении мономер/катализатор $[\text{Mon}]/[\text{Cat}] = 50$. Образец ПТМСП имел следующие характеристики: $M_w = 5.5 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.8$; характеристическая вязкость ПТМСП (растворитель?) $[\eta] = 0.8$ дл/г; содержание цис-звеньев 65%.

Полиэтиленимин (ПЭИ) (98%, Aldrich) и *N*-бромсукцинимид (NBS) (99%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Синтез бром-содержащего ПТМСП

Бромирование ПТМСП проводили с использованием *N*-бромсукцинимидом (NBS) по методике, описанной в работе [64] и позволяющей проводить селективное введение брома в ПТМСП.

Методика получения пленок

Пленки ПТМСП и бромированного ПТМСП изготавливали поливом на целлюфан раствора в CCl_4 , содержащего 1.5 мас. % ПТМСП (или бромированного ПТМСП). Пленки сушили при комнатной температуре в течение 14 дней и еще 48 ч под вакуумом. Толщина пленок составляла 40–60 мкм.

Пленки смеси бромированного ПТМСП с ПЭИ готовили по аналогичной методике из раствора, содержащего смесь обоих полимеров.

Получение пленок бромированного ПТМСП, сшитых ПЭИ

Сшитые пленки получали термообработкой пленок ПТМСП/ПЭИ в сухожаровом шкафу BINDERFD 53.

Определение гель-фракции

Оценку устойчивости проводили путем погружения и выдерживания пленки в CCl_4 в течение 48 ч при 25°C. Затем раствор фильтровали и полимер, оставшийся на фильтре, высушивали на воздухе в течение 48 ч, а затем в вакууме до постоянного веса. Содержание гель-фракции определялось по формуле:

$$M(\text{Гель-фракции}) (\%) = (100 \times m_2)/m_1,$$

где m_1 – масса высушенной пленки до погружения в растворитель, а m_2 – масса высушенной пленки после погружения в растворитель.

Характеристика полимеров

Содержание азота и брома в полимерах определяли по результатам элементного анализа.

ИК-спектры регистрировали в области 200–4000 cm^{-1} на спектрометре IFS-Bruker-113-V в виде пленок, приготовленных из раствора полимера в CCl_4 .

Определение параметров газопроницаемости

Параметры проницаемости по индивидуальным газам определяли при 20°C на установке, работающей по принципу “постоянный объем / переменное давление” [65].

Параметры проницаемости в смеси метан/*n*-бутан (состав: 98.4 мол. % метана и 1.6 мол. % *n*-бутана) определяли при 30°C на установке, позволяющей исследовать проницаемость бинарных газовых смесей, работающей по принципу “постоянное давление/переменный объем” [66].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее мы показали, что использование реакционно-способных атомов брома позволяет осуществлять реакцию сшивания ПТМСП с использованием бифункциональных аминов. Поэтому перед проведением реакции сшивания ПТМСП был подвергнут реакции селективного бромирования с использованием NBS по методике, описанной в работе [64]. Эта методика позволяет осуществлять контролируемое введение брома в полимер. Содержание брома в образце ПТМСП-Br составило 22.8 мас. %.

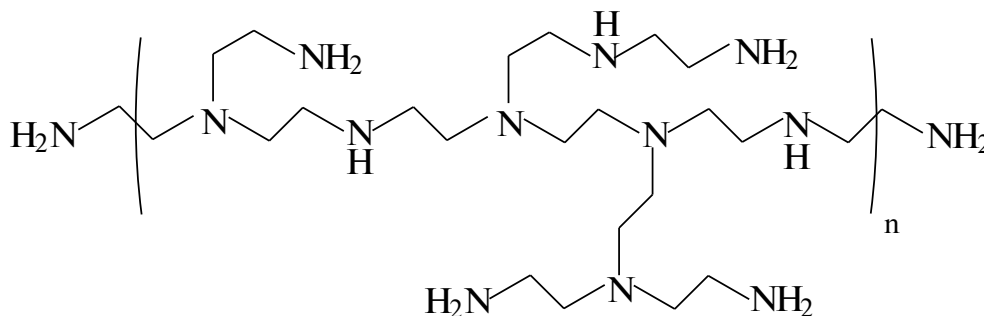


Рис. 2. Химическая структура ПЭИ.

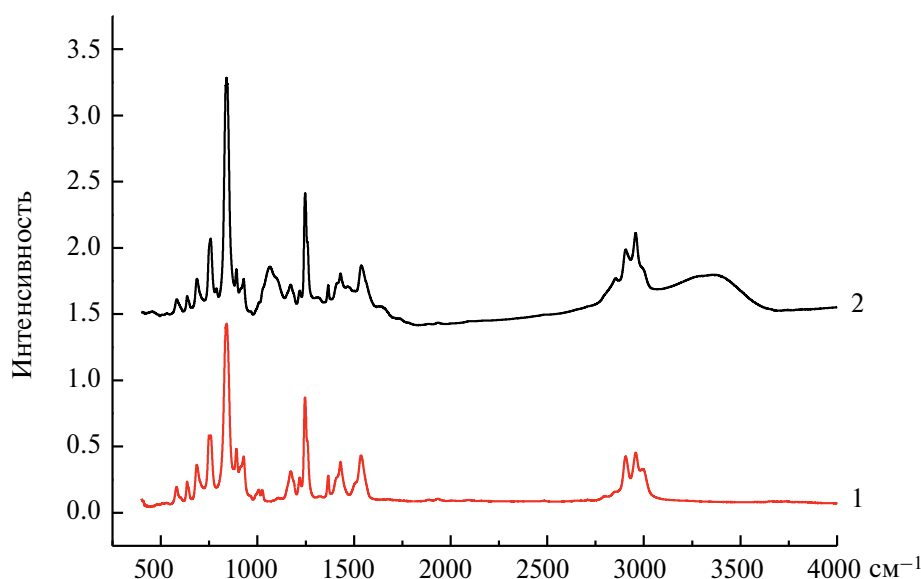


Рис. 3. ИК-спектры пленок PTMSP-Br (1) и PTMSP-Br/ПЭИ (10 масс. %) при 20°С (2).

В качестве сшивающего агента использовали полифункциональный разветвленный амин ПЭИ. Структурная формула ПЭИ приведена на рис. 2.

Для исследования реакции взаимодействия бром-содержащего PTMSP-Br с полифункциональным амином использовали ИК-спектроскопию. На рис. 3 представлены ИК-спектры пленок, приготовленных из PTMSP-Br и из смеси PTMSP-Br/ПЭИ (10 мас. % ПЭИ). Спектр пленки PTMSP-Br/ПЭИ содержит все полосы, характерные для бромированного PTMSP, в т.ч. и полосу валентных колебаний связи C-Br (585 см^{-1}) (рис. 3). Присутствие в пленке ПЭИ подтверждается наличием в спектре всех полос, характеризующих связи $\text{CH}_2\text{-NH-}$: 1065 см^{-1} — $\nu_{\text{N-C}}$, 1468 см^{-1} — δ_{NCH_2} , 789 см^{-1} — δ_{HNC} . Интенсивная широкая полоса в области 3370 см^{-1} в сочетании с полосой 1644 см^{-1} может быть отнесена к концевым группам NH_2 . Связь NH, содержащаяся в ПЭИ, имеет слабоинтенсивную полосу в области $3300\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, которая закрыта полосами от NH_2 . Сравнение спектров пленки бромированного PTMSP-Br без

добавления сшивающего агента и пленки с ПЭИ показывает, что интенсивность полос от связи C-Br в области 585 см^{-1} в обоих спектрах одинаковая, что указывает на отсутствие реакции сшивания в пленке при комнатной температуре.

В процессе выдерживания пленки при 90°C в течение 40 и 100 мин в ИК-спектрах пленки обнаруживаются изменения по сравнению с пленкой до нагревания. Как видно на рис. 4, интенсивность полосы 585 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям $\nu_{\text{C-Br}}$ в спектрах пленки, выдержанной при 90°C в течение 40 мин, снижается, что указывает на уменьшение количества связей $\text{Si-CH}_2\text{-Br}$. При дальнейшем прогреве до 100 мин полоса колебаний C-Br не изменяется. Рост интенсивности полосы 1065 см^{-1} (рис. 5), отвечающей колебаниям $\nu_{\text{N-C}}$, указывает на возрастание количества связей C-N при выдерживании пленки PTMSP-Br/ПЭИ при 90°C . Таким образом, обнаруженные изменения в ИК-спектрах свидетельствуют, что при температуре выше 90°C образуются сшивки между

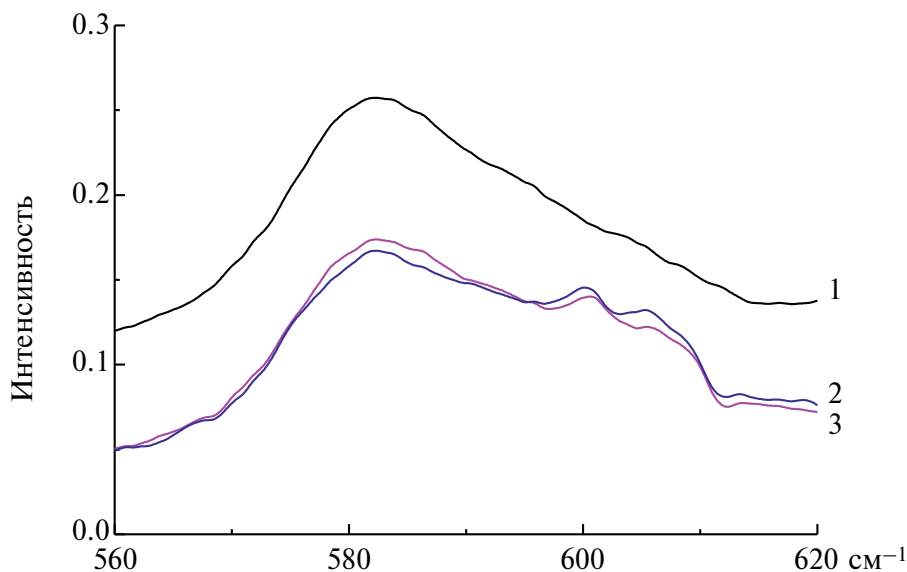


Рис. 4. Изменение интенсивности полос в области поглощения связей С-Вг пленки ПТМСП-Вг/ПЭИ (10 мас. %), выдержанной при температуре 20°C (1), при 90°C в течение 40 мин (2) и 100 мин (3).

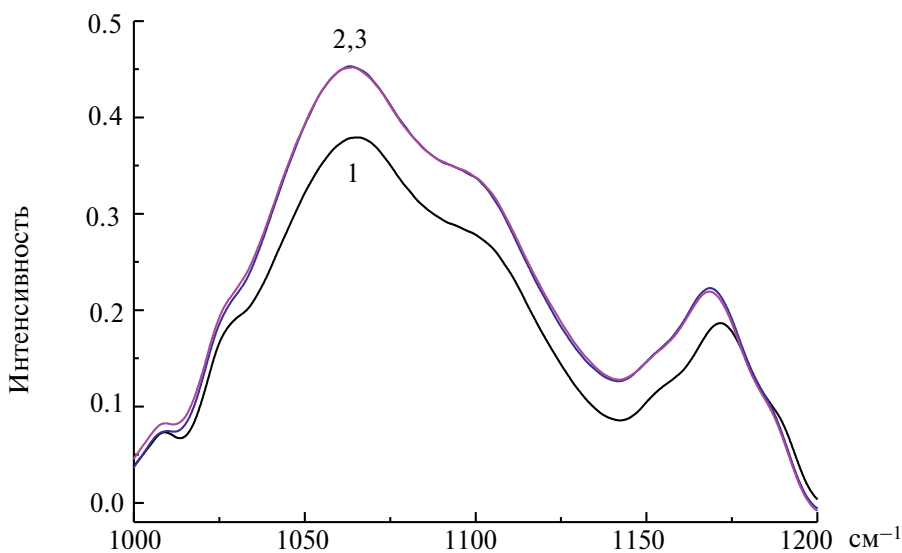


Рис. 5. Изменение интенсивности полос в области поглощения связей N-С пленки ПТМСП-Вг/ПЭИ (10 мас. %), выдержанной при температуре 20°C (1), при 90°C в течение 40 мин (2) и 100 мин (3).

ПТМСП-Вг и ПЭИ с участием реакционно-способных связей С-Вг в ПТМСП и аминогрупп ПЭИ.

На протекание реакции сшивания при нагревании также указывает изменение содержания брома в пленке до термообработки и после выдерживания ее при нагревании (табл. 1). Так, уже по прошествии 40 мин выдерживания пленки при 90°C содержание брома снизилось с 24.2 до 19.3 мас. %, а при дальнейшем нагревании пленки в течение 100 мин содержание брома почти не изменяется (19 мас. %).

Убедительным признаком значительной степени сшивки является потеря растворимости сшитой мембраны в стандартных для исходного полимера растворителях. Протекание реакции сшивания в пленке ПТМСП/ПЭИ под действием нагревания подтверждается образованием в значительном количестве гель-фракции, нерастворимой в CCl_4 , в котором полностью растворяется исходный бромированный ПТМСП-Вг (табл. 1). В случае выдерживания пленки при 90°C в течение 40 мин доля нерастворимой в CCl_4 фракции составляет

Таблица 1. Содержание брома и гель-фракции в пленках ПТМСП-Br/ПЭИ (10 мас. %) до и после нагрева

Время нагрева, мин	Содержание Br, мас. %	Содержание гель-фракции в пленке, %
0	20.7	0
40	14.4	90
100	14.1	95

90 мас. %, а при выдерживании пленки в течение 100 мин – 95 мас. %.

Отсутствие протекания реакции между бромированным ПТМСП-Br и ПЭИ при комнатной температуре позволило изготовить гомогенные пленки и осуществить контролируемый синтез сшитых структур при термообработке. Для пленок ПТМСП с разным содержанием в смеси сшивающего агента ПЭИ были измерены параметры проницаемости по индивидуальным газам. В ряду ПТМСП – ПТМСП-Br – ПТМСП-Br/ПЭИ (до сшивки) – ПТМСП-Br/ПЭИ (после сшивки) проницаемость по индивидуальным газам закономерно снижается (табл. 2), а значения идеальной селективности несколько повышаются (табл. 3). Введение ПЭИ предполагает частичное заполнение свободного объема полимерной матрицы полиацетиленом и таким образом неизбежно приводит

к некоторому снижению проницаемости по сравнению с пленкой, не содержащей полифункционального амина. Далее реакция сшивания бромированного ПТМСП-Br с ПЭИ в результате термической обработки пленки понижает подвижность сегментов цепи ПТМСП, что обуславливает дальнейшее снижение проницаемости. Однако в целом уровень проницаемости сшитого полимера остается на высоком уровне, характерном для 1,2-замещенных полиацетиленов.

По данным табл. 2 можно проследить зависимость количества вступившего в реакцию брома от концентрации ПЭИ. Содержание брома в пленке после нагревания тем сильнее снижается, чем выше доля ПЭИ. Это может свидетельствовать об образовании пленочных мембран с различной степенью сшивки. С увеличением доли ПЭИ в пленке повышается степень сшивки пленок ПТМСП, что обуславливает снижение коэффициентов проницаемости и повышение идеальной селективности.

На примере смеси *n*-бутан/метан (1.6 мол. %/98.4 мол. %), состав которой моделирует состав природного газа, были изучены газоразделительные свойства пленки сшитого ПТМСП-Br/ПЭИ, а также пленок линейных однотожных чистого и бромированного ПТМСП (табл. 4). При переходе от пленки чистого ПТМСП к пленкам бромированного и сшитого ПТМСП коэффициенты проницаемости по метану и *n*-бутану снижаются. Эти

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости (Р) по индивидуальным газам для пленок несшитого и термически сшитого ПТМСП при разном содержании ПЭИ

Содержание Br до сши- вания, мас. %	Содержание Br после сшивания, мас. %	Проницаемость Р, Баррер*							
		До сшивки				После сшивки			
		H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂
ПТМСП									
—	—	13000	26000	4170	7000	—	—	—	—
Бромированный ПТМСП									
22.8	—	7730	14330	1850	3540	—	—	—	—
Бромированный ПТМСП + 3 мас. % ПЭИ									
22.1	17.7	6250	11900	1830	3080	6170	11500	1450	2440
Бромированный ПТМСП + 5 мас. % ПЭИ									
21.7	15.5	5100	9700	1450	2600	4770	9050	1140	2300
Бромированный ПТМСП + 10 мас. % ПЭИ									
20.7	14.1	4830	8700	1080	2150	2890	5200	560	1270
Бромированный ПТМСП + 15 мас. % ПЭИ									
19.7	8.9	3650	6800	860	1550	1860	4100	450	970

Содержание брома в исходном полимере 22.8 мас. %. Условия сшивания: 100 мин при 90°C.

* 1 баррер = 1×10^{-10} см³(н.у.)см/(см² с см рт. ст.).

Таблица 3. Идеальная селективность разделения (α) по индивидуальным газам для пленок несшитого и термически сшитого ПТМСП при разном содержании ПЭИ

Содержание Br до сшивания, мас. %	Содержание Br после сшивания, мас. %	Идеальная селективность, α					
		До сшивки			После сшивки		
		O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂
ПТМСП							
—	—	1.7	6.2	1.9	—	—	—
Бромированный ПТМСП							
22.8	—	1.9	7.7	1.9	—	—	—
Бромированный ПТМСП + 3 мас. % ПЭИ							
22.1	17.7	1.7	6.5	1.9	1.7	7.9	1.9
Бромированный ПТМСП + 5 мас. % ПЭИ							
21.7	15.5	1.8	6.7	1.9	2.0	7.9	1.9
Бромированный ПТМСП + 10 мас. % ПЭИ							
20.7	14.1	2.0	8.0	1.8	2.2	9.2	1.8
Бромированный ПТМСП + 15 мас. % ПЭИ							
19.7	8.9	1.8	7.9	1.8	2.2	9.1	1.9

Содержание брома в исходном полимере 22.8 мас. %. Условия сшивания: 120 мин при 90°С.

Таблица 4. Параметры проницаемости *n*-бутана и селективность разделения смеси *n*-бутан/метан (1.6 мол. %/ /98.4 мол. %) для исходного и сшитого образцов ПТМСП.

Образец	Коэффициент проницаемости Р, баррер		Селективность разделения для смеси n-C ₄ H ₁₀ /CH ₄ , α	Селективность по индивидуальным газам n-C ₄ H ₁₀ /CH ₄ , α
	CH ₄	n-C ₄ H ₁₀		
ПТМСП	2400	76000	32	3.5
ПТМСП-Br ¹	1400	31000	22	2.5
Сшитый ПТМСП-Br/ПЭИ (10 мас. %) ²	900	12000	13	2.0

¹ Содержание брома в ПТМСП 22.8 мас. %.

² Условия сшивания: 120 мин при 90°С.

данные показывают, что при образовании сетчатой структуры в ПТМСП происходит снижение доступного свободного объема. В то же время селективность разделения смеси *n*-бутан/метан для сшитой пленки остается существенно более высокой, чем селективность, рассчитанная по коэффициентам проницаемости чистых газов. Это может указывать на то, что образование сетчатой структуры не меняет механизма транспорта конденсирующихся высших углеводородов, согласно которому преимущественная проницаемость конденсирующегося газа (например, *n*-бутана) и повышение селективности его выделения из смеси с постоянным

газом (например, метаном) является результатом преимущественной сорбции конденсирующегося компонента в порах полимерной мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен синтез сшитых мембран на основе ПТМСП в условиях термообработки пленочных мембран, полученных из раствора, содержащего бромированный ПТМСП и полифункциональный амин ПЭИ в качестве сшивающего агента. С использованием данных ИК-спектроскопии установлено, что сшивание проходит по связи C-Br в ПТМСП и

участием аминогрупп ПЭИ и эффективно протекает при температуре выше 90°C. Отсутствие реакции сшивания бромсодержащего ПТМСР с ПЭИ при более низких температурах позволяет изготавливать гомогенные пленки, содержащие сшивающий агент, и осуществлять контролируемый синтез сшитых структур при нагревании. Разработанный способ сшивания полимерных мембран позволяет получать сшитые мембраны, когда заданное количество полифункционального амина вводится в раствор полимера, используемый для формования мембраны.

Получены сшитые пленки на основе бромированного ПТМСР, устойчивые к органическим растворителям. Установлена корреляция между возрастающей долей вступившего в реакцию брома с ростом концентрации ПЭИ в пленке и понижением проницаемости пленочной мембраны, что связано с ростом количества сшивок в полимере при увеличении концентрации сшивающего агента.

Сшитый ПТМСР демонстрирует высокие коэффициенты проницаемости *n*-бутана и селективность выделения *n*-бутана из смеси с метаном, подтверждая, что образование сетчатой структуры не меняет механизма транспорта конденсирующихся высших углеводов, согласно которому преимущественная сорбция конденсирующегося компонента в порах полимерной матрицы определяет высокие значения селективности его выделения из смесей с постоянным газом. Разработанный способ получения сшитых пленок ПТМСР позволяет получать мембраны на основе ПТМСР, сочетающие высокую проницаемость с высокой устойчивостью к органическим растворителям.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Galizia M., Chi W.S., Smith Z.P., Merkel T.C., Baker R.W., Freeman B.D. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 7809.
- Ong Y.K., Shi G.M., Le N.L., Tang Y.P., Zuo J., Nunes S. P., Chung T. S. // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 57. P. 1.
- Car A., Stropnik C., Yave W., Peinemann K.V. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 18. P. 2815.
- Pinnau I., Toy L.G. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 116. P. 199.
- Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'ski Yu.P. // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 60. P. 13.
- Yakovlev A.V., Shalygin M.G., Matson S.M., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 434. P. 99.
- Trusov A., Legkov S., van den Broeke L.J.P., Goetheer E., Khotimsky V., Volkov A. // *J. Memb. Sci.* 2011. V. 383. P. 241.
- Consolati G., Genco I., Pegoraro M., Zanderighi L. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1996. V. 34. P. 357.
- Langsam M., Robeson L. M. // *Polym. Eng. Sci.* 1989. V. 29. P. 44.
- Hachisuka H., Kito H., Tsujita Y., Takizawa A., Kinoshita T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. V. 35. P. 1333.
- Tanaka A., Nitta K., Maekawa R., Masuda T., Higashimura T. // *Polym. J.* 1992. V. 24. P. 1173.
- Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1995. V. 33. P. 289.
- Wind J. D., Staudt-Bickel C., Paul D. R., Koros W. J. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1882.
- Hillock A. M. W., Koros W. J. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 583.
- Kraftschik B., Koros W. J. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 6908.
- Eguchi H., Kim D. J., Koros W. J. // *Polymer*. 2015. V. 58. P. 121.
- Masuda T., Isobe E., Higashimura T. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 841.
- Baker R. W. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- Kim S., Lee Y.M. // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 43. P. 1.
- Song Q., Shuai C., Pritchard R.H., Ghalei B., Al-Muhtaseb S.A., Terentjev E.M., Cheetham A.K., Sivanian E. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 4813.
- Calle M., Jo H.J., Doherty C.M., Hill A.J., Lee Y.M. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 2603.
- Krol J.J., Boerrigter M., Koops G.H. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 184. P. 275.
- Ismail A.F., Lorna W. // *Separ. Purif. Technol.* 2002. V. 27. P. 173.
- Chung T.S., Ren J., Wang R., Li D.F., Liu Y., Pramoda K.P., Cao C., Loh W.W. // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 214. P. 5769.
- Dudley C.N., Shoeberl B., Sturgill G.K., Beckham H.W., Rezac M.E. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 191. P. 1.
- Khan M.M., Bengston G., Shishatskiy S., Gacal B.N., Rahman Md.M., Neumann S., Filiz V., Abetz V. // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. P. 4157.
- McCaig M.S., Paul D.R. // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 7209.
- Jia J., Baker G.L. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1998. V. 36. P. 959.
- Kelman S.D., Matteucci S., Bielawski C.W., Freeman B.D. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 6881.
- Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D. // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 721.

31. Low B.T., Xiao Y., Chung T.S., Liu Y. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 1297.
32. Vanherck K., Cano-Odena A., Koeckelberghs G., Dedroog T., Vankelecom I. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 353. P. 135.
33. Hillock A.M.W., Koros W.J. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 583.
34. Wind J.D., Paul D.R., Koros W.J. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 228. P. 227.
35. Wind J.D., Staudt-Bickel C., Paul D.R., Koros W.J. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1882.
36. Hung W.S., Tsou C.H., De Guzman M., An Q.F., Liu Y.L., Zhang Y.M., Hu C.C., Lee K.R., Lai J.Y. // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 2983.
37. Jia Z., Wang Y., Shi W., Wang J. // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 520. P. 139.
38. Aziz F., Ismail A.F. // *Sep. Pur. Tech.* 2010. V. 73. P. 421.
39. Tin P.S., Chung T.S., Liu Y., Wang R., Liu S.L., Pramoda K.P. // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 225. P. 77.
40. Liu Y., Wang R., Chung T.S. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 189. P. 231.
41. Zhang S., Li C., Xie X., Zhang F. // *Int. J. Hydrog. Ener.* 2014. V. 39. P. 13718.
42. Shao L., Liu L., Cheng S.X., Huang Y.D., Ma J. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 312. P. 174.
43. Qiao X.Y., Chung T.S. // *AIChE J.* 2006. V. 52. P. 3462.
44. Shao L., Chung T.S., Goh S.H., Pramoda K.P. // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 267. P. 78.
45. Shao L., Lau C.H., Chung T.S. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2009. V. 34. P. 8716.
46. Mangindaan D.W., Shi G.M., Chung T.S. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 458. P. 76.
47. Chung T.-S., Shao L., Tin P. S. // *Int. J. Hydrog. Ener.* 2006. V. 27. P. 998.
48. Omidvar M., Stafford C. M., Lin H. // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 575. P. 118.
49. Abdul Nasir N. A., Ling J. H., Junaidi M. U. M., Hashim N. A., Hizzaddin H. F., Rabuni M. F., Abidin M. I. I. Z., Rohani R. // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2020. V. 15. P. e2411.
50. Li H., Yu N., Gellrich F., Reumert A. K., Kraglund M. R., Dong J., Aili D., Yang J. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 633. P. 119418.
51. Xu S., Liu L., Wang Y. // *Sep. Pur. Tech.* 2017. V. 185. P. 215.
52. Gao J., Sun S.P., Zhu W.P., Chung T.S. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 452. P. 300.
53. Shao L., Chung T.S., Goh S.H., Pramoda K.P. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 238. P. 153.
54. Xiao Y., Chung T.S., Chung M.L. // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 8230.
55. Vanherck K., Vandezande P., Aldea S.O., Vankelecom I.F.J. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 320. P. 468.
56. See-Toh Y.H., Silva M., Livingston A. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 324. P. 220.
57. Vanherck K., Koeckelberghs G., Vankelecom I.F. // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. P. 874.
58. Tashvigh A.A., Luo L., Chung T.S., Weber M., Maletzko C. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 545. P. 221.
59. Farahani M.H.D.A., Hua D., Chung T.S. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 548. P. 319.
60. Ge Q., Liang X., Ding L., Hou J., Miao J., Wu B., Yang Z., Xu T. // *J. Memb. Sci.* 2019. V. 573. P. 595.
61. Matson S.M., Litvinova E.G., Chernikov V.K., Bondarenko G.N., Khotimskiy V.S. // *Polymer*. 2021. V. 236. P. 124308.
62. Ba C., Langer J., Economy J. // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 327. P. 49.
63. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 2133.
64. Полевая В.Г., Бондаренко Г.Н., Шандрюк Г.А., Должикова В.Д., Хотимский В.С. // *Изв. Ак. Наук. Сер. Хим.* 2016. № 4. С. 1067.
65. Макрушин В.П., Черников В.К., Левин И.С., Косов А.А., Матсон С.М. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2023. Т. 13. С. 172.
66. Yave W., Peinemann K. V., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Chirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf, N. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 8991.

Cross-Linking of Brominated Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) Using Polyethylenimine as a Cross-Linking Agent

V. P. Makrushin, A. A. Kossov, E. G. Litvinova, G. N. Bondarenko, S. M. Matson*

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

In this work cross-linked polymer membranes were obtained by heat treatment of films prepared from a solution containing a mixture of brominated poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP] and polyfunctional amine polyethylenimine [PEI] as a cross-linking agent. The cross-linked products were identified on the basis of IR spectra, elemental analysis data, and the stability of the reaction products to the solvent (CCl_4) in which the original brominated PTMSP is soluble. According to the IR spectra, the crosslinking reaction occurs via the reactive C-Br bond in bromine-containing PTMSP with the participation of PEI amino groups at temperatures above 90°C. Cross-linking of bromine-containing PTMSP makes it resistant to organic solvents. An increase of PEI-content in the mixture correlates with an increase in the proportion of bromine atoms that have reacted. The cross-linked polymer transport parameters were studied for individual gases and in a methane/*n*-butane mixture (98.4 mol.% methane and 1.6 mol.% *n*-butane). In the series PTMSP – brominated PTMSP-Br – PTMSP-Br/PEI (before cross-linking) – PTMSP-Br/PEI (after cross-linking) the permeability to individual gases decreases. Cross-linked PTMSP in a methane/*n*-butane mixture demonstrates high permeability coefficients of *n*-butane ($P_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}} = 12000$ Barrer) and selectivity for the release of *n*-butane from a mixture with methane ($\alpha_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4} = 13$).

Key words: poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), polymer cross-linking, polyfunctional amines, gas permeability