

УДК 541.64:539.199

ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИН) *цис*-ОБОГАЩЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ – МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ БУТАН/МЕТАН КАК КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2023 г. В. П. Макрушин^а, А. А. Коссов^а, И. С. Левин^а, Д. А. Безгин^а,
Д. А. Сырцова^а, С. М. Матсон^{а, *}

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

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

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

В настоящей работе впервые проведено исследование проницаемости индивидуальных низших углеводородов и в смеси C_1/C_4 для пленок на основе ПТМСП нового *цис*-обогащенного конфигурационного состава (содержание *цис*-звеньев в образцах составило 80 и 90%). Проницаемость по метану свежеприготовленных и выдержанных на воздухе в течение месяца пленок *цис*-регулярного ПТМСП (90% *цис*-звеньев) выше соответствующих значений пленок ПТМСП с содержанием *цис*-звеньев 80%. Данные ПСА указывают на более рыхлую упаковку *цис*-регулярного ПТМСП. Введение антиоксиданта Irganox 1076 в пленки ПТМСП приводит к снижению начального уровня потока метана. В то же время проницаемость пленок с добавлением Irganox 1076 во времени (в течение 1 мес.) значительно медленнее снижается по сравнению с пленками без добавления антиоксиданта. Проницаемость индивидуальных низших углеводородов через пленки ПТМСП без и с добавлением Irganox 1076 возрастает в ряду $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$. Значение фактора разделения в смеси *n*-бутан/метан достигает 33, что почти в 7 раз выше селективности для индивидуальных компонентов. Высокий уровень проницаемости *n*-бутана *цис*-обогащенных ПТМСП сохраняется минимум в течение месяца хранения пленок на воздухе.

Ключевые слова: поли(1-триметилсилил-1-пропин), полимеры с высокой долей свободного объема, проницаемость смешанных газов, селективность разделения смеси газов

DOI: 10.31857/S2218117223030069, EDN: EPVMLN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время стоит проблема выделения углеводородов C_{3+} из различных углеводородсодержащих смесей, в частности, природного и попутного нефтяного газов. Использование неочищенного природного газа в качестве топлива является нежелательным, поскольку может приводить к образованию газового конденсата внутри трубопроводов, а также к преждевременному износу газового оборудования [1]. Более тяжелые углеводороды, например, *n*-бутан, являются ценными компонентами для химической промышленности, что также обуславливает необходимость их выделения из углеводородного сырья.

Для решения этой проблемы может применяться криогенный метод, основанный на охлаждении газовой смеси до -40°C с последующим выделением указанных углеводородов из образующегося конденсата путем фракционной перегонки. Альтернативу данному дорогостоящему методу могут составлять процессы мембранного

разделения, требующие меньших энергетических затрат.

Согласно анализу данных по проницаемости низших углеводородов, в т.ч. *n*-бутана и метана, представленных в литературе, мембранные материалы могут быть разделены на две основные группы: 1) полимеры с преимущественной проницаемостью по легким газам и 2) полимеры с преимущественной проницаемостью по низшим углеводородам. В первом случае селективность разделения в пользу метана $CH_4/C_4H_{10} > 1$, а во втором — обратная селективность разделения в пользу *n*-бутана, т.е. $CH_4/C_4H_{10} < 1$. Первую группу составляют преимущественно стеклообразные полимеры с низким и средним уровнем проницаемости, например, полиимиды, полисульфон, поливинилтриметилсилан. Ко второй группе относятся высокоэластичные полимеры, а также стеклообразные полимеры с большим свободным объемом (табл. 1). Полимеры этой группы демонстрируют повышенный уровень проницаемости

Таблица 1. Параметры газопереноса *n*-бутана и метана через различные полимеры с преимущественной проницаемостью *n*-бутана

Полимер*	Коэффициент проницаемости <i>P</i> , Баррер		$\alpha(n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4)$	Ссылка
	CH ₄	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀		
ПТМСП	15400	78800	5.1	2
ПТМСДПА	1600	20000	12.5	3
ПТПСДПА	390	730	1.9	4
ПМП	2900	40300	13.9	5
ПМП	705	9782	13.9	6
Р1М-1	320	4000	12.5	7
ПДМС	900	9210	10.2	8
ПТМГП	12000	39000	3.3	9
ПТМГП	2640	62830	23.8	10
ПТМИФА	23 100	49600	2.1	11
ПТЦНС6	300	2120	7.1	12
ПТМСЦН7	1010	13030	12.9	13
ПОМС	310	730	2.4	14
ПМПен	11	15	1.4	8

* Названия полимеров: ПТМСП, поли(1-триметилсилил-1-пропин); ПТМСДПА, поли[1-фенил-2-[*n*-(триметилсилил)фенил]ацетилен]; ПТПСДПА, поли[1-фенил-2-[*n*-(три-*изо*-пропилсилил)фенил]ацетилен]; ПМП, поли(4-метил-2-пентин); Р1М-1, полимер с внутренней микропористостью, продукт поликонденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана с тетрафтортерефталонитрилом; ПДМС, полидиметилсилоксан; ПТМГП, поли(1-триметилгермил-1-пропин); ПТМИФА, поли[1-(1,1,3,3-тетраметилиндан-5-ил)-2-фенилацетилен]; ПТЦНС6, поли(3,4-*бис*{*трис*(триметилсилил)силил}трициклононен-7); ПТМСЦН7, поли(3-триметилсилилтрициклононен-7); ПОМС, полиоктилметилсилоксан; ПМПен, поли(4-метил-1-пентен).

углеводородов, в связи с чем ее представители являются предпочтительными с точки зрения их применения в мембранных процессах, например, при разделении компонентов природного газа.

Одним из перспективных классов полимеров этого типа являются 1,2-дизамещенные полиацетилены, в частности, поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП). Этот стеклообразный полимер является одним из самых высокопроницаемых мембранных полимеров [2, 15–26]. ПТМСП содержит чередующиеся двойные связи C=C в основной цепи и объемные заместители, что обеспечивает этому жесткоцепному полимеру высокие значения свободного объема (до 30%) и микропористую структуру. В противоположность типичным стеклообразным полимерам проницаемость ПТМСП по конденсирующимся газам выше, чем по постоянным газам [2, 19–21].

Проницаемость постоянных газов в смеси с конденсирующимися газами в микропористых полимерах с высоким свободным объемом, таких как ПТМСП и поли(4-метил-2-пентин) [ПМП] ниже, чем по чистым газам [2, 18, 20, 27, 28]. Более того, селективность разделения смеси “конденсирующийся газ/постоянный газ” выше, чем рассчитанная по индивидуальным газам [7, 18, 20, 27].

Газопроницаемость ПТМСП довольно широко исследовалась во многих работах. Все эти работы проводились с использованием образцов ПТМСП, полученных на традиционных каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta. Однако известно, что свойства ПТМСП, такие как способность к растворению в различных органических растворителях, газотранспортные характеристики и изменение их во времени (физическая релаксация) зависят от конфигурационного состава полимера — соотношения звеньев *цис*- и *транс*-структуры, которая определяется условиями полимеризации, и в первую очередь каталитической системой [23, 29–31]. Конфигурационный состав ПТМСП в свою очередь обуславливает упаковку жестких цепей, в результате чего в полимерах с разным *цис*-/*транс*-составом наблюдаются различия как в величине свободного объема, так и в структуре взаимосвязанных элементов свободного объема. Полимеры, полученные на каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta, имеют смешанный конфигурационный состав: содержание *цис*-звеньев в ПТМСП составляет 40–60%. Ранее нами был синтезирован ПТМСП на новых каталитических системах на основе пентабромида Nb [32]. Образцы ПТМСП, полученные с использованием данных каталитических систем, имеют *цис*-обогащен-

ный конфигурационный состав: доля *цис*-звеньев варьируется от 70 до 100%. *Цис*-обогащенная конфигурация ответственна за устойчивость такого ПТМСП к алифатическим и ароматическим углеводородам, в противоположность широко изученному ПТМСП смешанного *цис*-/*транс*-состава и растворимого в широком круге органических растворителей. При этом устойчивость ПТМСП к растворению и набуханию в органических веществах является его очень важной характеристикой как мембранного материала, который потенциально может применяться для разделения сред, содержащих органические компоненты.

В настоящей работе впервые для пленок ПТМСП с высоким содержанием *цис*-звеньев (80 и 90% *цис*-звеньев) исследована проницаемость индивидуальных низших углеводородов C_1 – C_4 и в смесях C_1/C_4 различного состава. ПТМСП вследствие неравновесного состояния подвержен физической релаксации, выражающейся в заметном снижении проницаемости с течением времени. В связи с этим на примере потоков по метану была изучена стабильность транспортных показателей во времени для пленок на основе *цис*-обогащенного ПТМСП.

Термический отжиг является эффективным способом ускоренной релаксации и стабилизации транспортных характеристик полимерного мембранного материала. При этом нагрев ПТМСП в кислород-содержащих средах может приводить к термо-окислительной деструкции. Ранее нами была показана эффективность введения широко используемого пространственно-затрудненного антиоксиданта фенильного типа Irganox 1076 для повышения термо-окислительной стабильности ПТМСП [33]. Кроме того, повышение стабильности к окислению важно с точки зрения возможного применения ПТМСП в высоко температурных мембранных процессах. Поэтому в работе также были исследованы особенности проницаемости низших углеводородов через свежеприготовленные и предварительно отожженные пленки *цис*-обогащенных ПТМСП с добавлением антиоксиданта Irganox 1076.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Синтез и очистка

Мономер 1-триметилсилил-1-пропин получали взаимодействием метилацетиленом с метилацетилен-алленовой фракцией с алкилмагнилгалогенидом с последующей обработкой реакционной смеси триметилхлорсиланом [34]. Чистота мономера 99.8% обеспечивалась четкой ректификацией.

ТМСП и растворитель циклогексан ($\geq 99.8\%$, “Fisher Chemicals”) перед полимеризацией три-

жды перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона высокой чистоты.

Четыреххлористый углерод очищали 10%-ным водным раствором гидроксида натрия и промывали водой. Затем сушили над $CaCl_2$ в течение 48 ч, после чего трижды перегоняли над P_2O_5 в атмосфере аргона высокой чистоты.

Катализатор пентабромид ниобия $NbBr_5$ (99.9%, “ABCR”), а также сокатализаторы Ph_4Sn ($>98.0\%$, “TCI”) и $n-Bu_4Sn$ ($\sim 98\%$, “Fluka”) использовали без дополнительной очистки.

ПТМСП синтезировали согласно методике, описанной в работе [32].

Характеристика полимеров

Значения характеристической вязкости образцов ПМП измеряли в CCl_4 при $25^\circ C$ в вискозиметре Оствальда–Уббеллоде.

Спектры растворов полимеров ЯМР ^{13}C в C_6D_{12} регистрировали на спектрометре серии Avance (Bruker, Германия) в одноимпульсном режиме при широкополосной развязке от протонов во время сигнала спада свободной индукции и уменьшенной мощностью развязки во время релаксационной задержки (длительность 3 с), позволяющей сохранить усиление сигнала за счет эффекта Оверхаузера. Ширина спектрального захвата составляла 250 м.д. Время накопления сигнала спада свободной индукции составляло 12–18 ч. Спектры анализировались, в том числе проводилось декомпозиция сложных спектральных линий, с помощью программы ACD/Labs (Advanced Chemistry Development, Inc, США, версия 12.0 для Microsoft Windows). Количественный расчет соотношения *цис*- и *транс*-звеньев по дублетным сигналам спектров ЯМР ^{13}C приведен в наших предыдущих работах, например, в работе [29].

Приготовление пленок ПТМСП

Пленки полимеров были изготовлены поливом из растворов полимеров в циклогексане на целлофан, высушены на воздухе при $20^\circ C$ в течение 14 дней и затем под вакуумом в течение 48 ч. Пленки с антиоксидантом Irgtanox 1076 были получены по аналогичной методике из растворов полимеров в циклогексане, в которые добавлялось 2 мас. % антиоксиданта. Толщина пленок, отлитых из растворов чистого полимера и с добавлением стабилизаторов, составляла 80–100 мкм.

Исследование методом PCA

Дифрактограммы полимерных образцов были получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом (длина волны характеристического излуче-

Таблица 2. Условия синтеза и характеристики образцов ПТМСП_1 и ПТМСП_2

Образец	Каталитическая система	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	Содержание <i>цис</i> -звеньев, %
ПТМСП_1	NbBr ₅ /Ph ₄ Sn	70	3.1	80
ПТМСП_2	NbBr ₅ / <i>n</i> -Bu ₄ Sn	80	2.9	90

$[\text{Mon}]_0 = 1$ моль/л; $[\text{Mon}]/[\text{Cat}] = 50$; $[\text{Cat}] = [\text{Cocat}] = 1$; время полимеризации 7 сут; $T = 80^\circ\text{C}$; растворитель: циклогексан.

ния 0.1542 нм). Плоские пленки закреплялись в 6 слоев на алюминиевой рамке, съемка велась в режиме “на просвет” в угловом диапазоне 2.5–50 градусов по 2θ по схеме Брэгга–Брентано. Затем полученные дифрактограммы обрабатывались с помощью программы Fityk: после вычитания фоновой линии они представлялись в виде суммы нескольких гауссовских пиков. Положение этих пиков по формуле Вульфа–Брэгга пересчитывалось в межплоскостное расстояние. По площадям пиков вычислялись удельные интенсивности максимумов (по отношению суммарной интенсивности всех наблюдаемых пиков), по их ширинам по формуле Селякова–Шеррера оценивались размеры характерных для них областей когерентного рассеяния (ОКР).

Методика измерения параметров газопроницаемости

Коэффициенты проницаемости P [Баррер] CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ определяли дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием при температуре мембранной ячейки $22 \pm 2^\circ\text{C}$. В качестве газа-носителя использовали He . Значение коэффициента проницаемости при н.у. рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{T_0/(T_0 + T)}{p_{\text{атм}}} \frac{Vcl}{A(p_f - p_p)}, \quad (1)$$

где l – толщина исследуемой пленки [см]; A – рабочая площадь мембраны [см²]; V – поток газа под мембраной [см³/с], c – концентрация газа, прошедшего через мембрану; p_f и p_p – давление над и под мембраной, соответственно [см рт. ст.]; T – температура ячейки [K].

Селективность α_{ij} индивидуальных пенетрантов для пары газов i и j определялась как:

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j}, \quad (2)$$

где P_i и P_j – коэффициенты проницаемости.

Коэффициент проницаемости компонента i в смеси находили по формуле:

$$P_i = \left(\frac{T_0}{T_0 + T} \frac{VY_i l}{p_{\text{атм}} A(p_{fi} - p_{pi})} \right), \quad (3)$$

где l – толщина селективного слоя [см]; p_{fi} и p_{pi} – давление над и под мембраной [см рт. ст.]; Y_i – концентрация компонента в пермеате T – температура ячейки [K]; A – рабочая площадь мембраны [см²]; $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление [см рт. ст.].

Фактор разделения f компонентов смеси определяли следующим образом:

$$f = \frac{Y_i (X_j - Y_j)}{Y_j (X_i - Y_i)}, \quad (4)$$

где Y_i и Y_j – концентрации газов в пермеате, X_i и X_j – концентрации газов в ретентате.

Относительная погрешность экспериментов по проницаемости индивидуальных пенетрантов и компонентов смеси составляла 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние структуры ПТМСП на проницаемость индивидуальных углеводородов

Для исследований были выбраны каталитические системы на основе пентабромида Nb и условия полимеризации, позволяющие синтезировать ПТМСП с преимущественной *цис*-конфигурацией. Были получены два образца ПТМСП с содержанием *цис*-звеньев 80% (ПТМСП_1) и 90% (ПТМСП_2). Условия полимеризации и характеристики образцов представлены в табл. 2.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по измерению проницаемости метана для свежеприготовленных пленок ПТМСП_1 и ПТМСП_2 и через месяц. Исходный уровень проницаемости по метану выше для ПТМСП_2, который имеет практически *цис*-регулярную структуру (90% *цис*-звеньев). Различия в проницаемости могут быть следствием различий в упаковке макромолекул с разной конфигурацией. Согласно данным анализа пленок методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей межцепное рас-

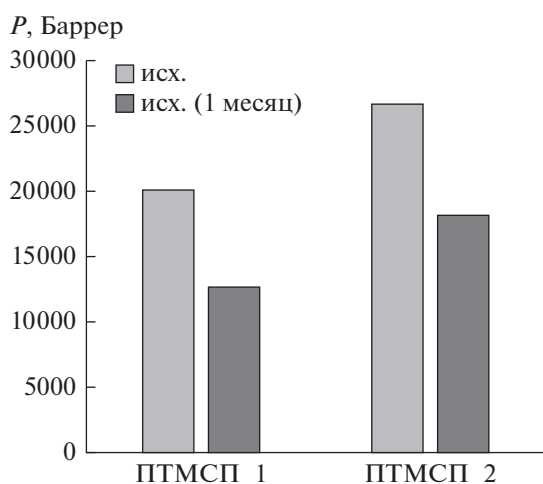


Рис. 1. Влияние времени хранения на воздухе изотропных пленок PTMSP_1 (80% *цис*-звеньев) и PTMSP_2 (90% *цис*-звеньев) на проницаемость метана.

стояние в PTMSP_2 несколько больше, чем в PTMSP_1 (табл. 3), что может указывать на более рыхлую упаковку и, как следствие, несколько больший свободный объем, доступный для транспорта молекул газов-пенетрантов.

Как видно из диаграммы рис. 1 для пленок обоих образцов PTMSP наблюдается снижение проницаемости со временем. При этом и через месяц уровень проницаемости образца PTMSP_2 превосходит уровень проницаемости образца PTMSP_1. Можно предположить, что это связано с более совершенной надмолекулярной организацией полимера с наиболее *цис*-регулярной микроструктурой в PTMSP_2 по сравнению с PTMSP_1, в котором доля *цис*-звеньев ниже. Необходимо отметить, что даже через месяц хранения на воздухе уровень проницаемости метана в синтезированных *цис*-обогащенных образцах остается очень высоким относительно исследованных ранее образцов PTMSP, полученных на традиционных каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta [19, 35, 36].

Результаты исследования влияния введения объемных молекул антиоксиданта Irganox 1076 на изменения коэффициентов проницаемости метана пленок *цис*-обогащенных образцов PTMSP

Таблица 3. Рентгенографические характеристики пленок PTMSP_1 и PTMSP_2

Образец	2θ , °	$\Delta_{1/2}$, °	Межцепное расстояние d , Å
PTMSP_1	9.9	3.2	8.90
PTMSP_2	9.8	3.4	9.01

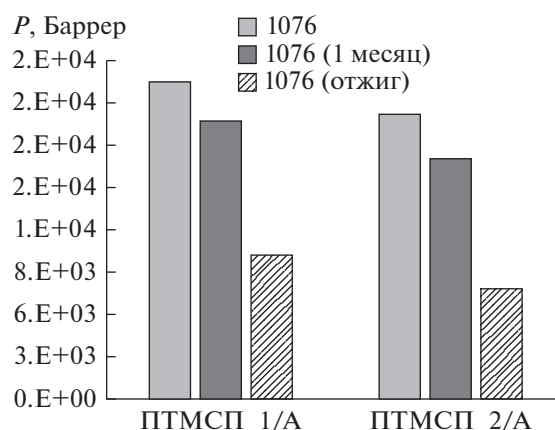


Рис. 2. Сравнительная проницаемость метана для пленок PTMSP_1/A и PTMSP_2/A с антиоксидантом Irganox 1076 свежеприготовленных и через 1 месяц хранения на воздухе, а также пленок, подвергнутых отжигу при 140°C в течение 72 ч.

во времени и в результате отжига (при температуре 140°C в течение 72 ч) представлены на рис. 2.

Полученные экспериментальные данные (рис. 2) показывают, что введение Irganox 1076 в структуру PTMSP приводит к снижению начального уровня потока метана через пленки. Это может быть связано с тем, что объемные молекулы антиоксиданта занимают доступное пространство в элементах свободного объема и увеличивает траекторию движения газа через полимерную матрицу. При этом изучение стабильности проницаемости со временем продемонстрировало положительный эффект введения антиоксиданта. Так, конечное значение проницаемости метана для PTMSP_1/A оказывается на 12%, а для PTMSP_2/A – на 15% меньше начальных значений при том, что для PTMSP_1 и PTMSP_2 они снижались на 37 и 32% соответственно.

В пленках PTMSP_1/A и PTMSP_2/A с добавленным Irganox 1076, подвергнутых ускоренной релаксации путем отжига при 140°C в течение 72 ч, наблюдалось снижение газопроницаемости относительно образцов до отжига. Более того, проницаемость отожженных стабилизированных пленок оказалась ниже (на 60%) проницаемости пленок, хранившихся на воздухе в течение 1 мес. (рис. 2). Отметим, что предварительные эксперименты по отжигу образцов PTMSP_1 и PTMSP_2 показали, что в процессе отжига пленок без антиоксиданта происходит деструкция полимерных пленок.

Для образцов пленок чистых PTMSP_1 и PTMSP_2 и с добавлением антиоксиданта Irganox 1076, выдержанных на воздухе в течение 1 мес., были определены значения коэффициентов проницаемости насыщенных углеводородов (табл. 4 и 5).

Из полученных экспериментальных данных видно, что, как и ожидалось, проницаемость низших углеводородов через ПТМСП возрастает в ряду $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$, что характерно для полимеров с преимущественной проницаемостью углеводородов, в том числе, для высокопроницаемых дизамещенных полиацетиленов [37]. Это приводит к возрастанию селективности C_2 – C_4 углеводородов относительно метана, и для пары *n*-бутан/метан селективность достигает значений 5.7 и 5.0 для образцов ПТМСП_1 и ПТМСП_2, соответственно. При этом отметим, что проницаемости этана и этилена оказываются близки и селективность их разделения практически равна 1. Для образцов, содержащих антиоксидант, в процессе проведения экспериментов по исследованию проницаемости *n*-бутана обнаружено, что после нескольких часов экспозиции в *n*-бутане проницаемость полимера необратимо снижается в несколько раз относительно исходных значений. Это может быть связано с миграцией молекул антиоксиданта в результате увеличения подвижности полимерных цепей в процессе экспозиции. В связи с этим, дальнейшее изучение проницаемости *n*-бутана и метана в нашей работе проводилось на отоженных пленках ПТМСП_1/А и ПТМСП_2/А с добавлением Irganox 1076. Эти пленки демонстрируют, с одной стороны, пониженную проницаемость относительно неотожженных образцов, и, с другой стороны – уровень проницаемости остается высоким и при этом образцы обладают стабильными показателями на протяжении всех экспериментов. Полученные результаты представлены в табл. 6.

На рис. 3 представлено сравнение значений коэффициентов проницаемости метана и *n*-бутана для различных классов полимеров, в т.ч., с преимущественной проницаемостью бутана [38], с экспериментальными значениями коэффициентов проницаемости этих компонентов, достигнутыми для ПТМСП_1 и ПТМСП_2. Как видно, исследованные в работе образцы исходного ПТМСП демонстрируют преимущество по проницаемости относительно большинства полимеров, при этом даже отоженные пленки ПТМСП с антиоксидантом при относительном снижении показателей по потоку в результате отжига, обладают высоким уровнем проницаемости по *n*-бутану.

Отметим, что значения коэффициентов проницаемости для ПТМСП_1 и ПТМСП_2 даже после месяца хранения на воздухе оказываются выше полученных ранее показателей для ПТМСП, синтезированных на каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta, а также превышают большую часть значений, полученных для других высокопроницаемых полимеров с преимущественной проницаемостью по *n*-бутану. Идеальная селективность образцов по па-

Таблица 4. Коэффициенты проницаемости низших углеводородов для пленок чистых ПТМСП_1 и ПТМСП_2 и пленок ПТМСП_1/А и ПТМСП_2/А с добавлением Irganox 1076, выдержанных на воздухе в течение 1 мес.

Пенетрант	Коэффициенты проницаемости P , Баррер	
	ПТМСП_1	ПТМСП_2
CH_4	18000	24980
C_2H_6	41800	58200
C_2H_4	36000	52000
C_3H_8	37050	53000
<i>n</i> - C_4H_{10}	102300	125v800
	ПТМСП_1/А	ПТМСП_2/А
CH_4	15672	14200
C_2H_6	30731	31900
C_2H_4	26250	33300
C_3H_8	27696	34100
<i>n</i> - C_4H_{10}	88359	—

Таблица 5. Идеальная селективность α по низшим углеводородам для пленок чистых ПТМСП_1 и ПТМСП_2 и пленок ПТМСП_1/А и ПТМСП_2/А с добавлением Irganox 1076, выдержанных на воздухе в течение 1 мес.

Пенетранты	Идеальная селективность α	
	ПТМСП_1	ПТМСП_2
C_2H_6/CH_4	2.3	2.3
C_2H_4/CH_4	2.0	2.1
C_3H_8/CH_4	2.1	2.1
<i>n</i> - C_4H_{10}/CH_4	5.7	5.0
C_2H_6/C_2H_4	1.2	1.1
	ПТМСП_1/А	ПТМСП_2/А
C_2H_6/CH_4	2.0	2.2
C_2H_4/CH_4	1.7	2.3
C_3H_8/CH_4	1.8	2.4
<i>n</i> - C_4H_{10}/CH_4	5.6	—
C_2H_6/C_2H_4	1.2	1.0

ре *n*-бутан/метан при этом находится на уровне ПТМСП, полученных ранее на традиционных каталитических системах. Значения проницаемости для ПТМСП_1/А_{отж} и ПТМСП_2/А_{отж} после отжига оказываются на уровне Ge-содержащего дизамещенного полиацетилена поли(1-триметилгермил-1-пропина) [ПТМГП], превышая пока-

Таблица 6. Коэффициенты проницаемости *n*-бутана и метана для пленок чистых полимеров ПТМСП_1 и ПТМСП_2 и отожженных пленок ПТМСП_1/ $A_{отж}$ и ПТМСП_2/ $A_{отж}$ с антиоксидантом Irganox 1076

Образец	Коэффициент проницаемости P , Баррер		Идеальная селективность α
	CH_4	$n-C_4H_{10}$	
ПТМСП_1	20 100	102 300	5.0
ПТМСП_1/ $A_{отж}$	6470	36 200	5.6
ПТМСП_2	27 100	125 800	4.6
ПТМСП_2/ $A_{отж}$	8510	39 100	4.6

затели по ПДМС и ряду других высокопроницаемых полимеров.

*Исследование особенностей проницаемости компонентов смеси метан/*n*-бутан через пленки цис-обогащенного ПТМСП*

Ранее было отмечено, что проведение экспериментов для неотожженных образцов ПТМСП с антиоксидантом оказалось затруднено в связи с необратимым и существенным снижением проницаемости по всем компонентам в ходе исследований проницаемости *n*-бутана. При этом было установлено, что предварительный отжиг образцов с антиоксидантом позволяет не только добиться полимерной структуры, максимально близкой к равновесному состоянию, но и обеспечивает стабильный поток *n*-бутана через мембрану в течение всего времени проведения эксперимента. В связи с этим, для исследования особенностей проницаемости компонентов смеси метан/*n*-бутан в качестве объ-

ектов исследования наряду с исходными пленками, приготовленными из чистых полимеров, были выбраны отожженные пленки с добавлением Irganox 1076. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют снижение фактора разделения при снижении активности *n*-бутана за счет снижения проницаемости самого *n*-бутана. При этом проницаемость метана в исследуемом диапазоне концентраций метана в смеси практически не изменяется и остается существенно ниже проницаемости чистого метана. Уровень значений фактора разделения даже при низких концентрациях *n*-бутана в смеси существенно превышает показатели селективности этих индивидуальных газов, что важно при оценке возможностей применения ПТМСП для разделения смесей с примесными концентрациями *n*-бутана, например, компонентов природного газа. Так, например, максимальное значение при концентрации *n*-бутана около 6% для

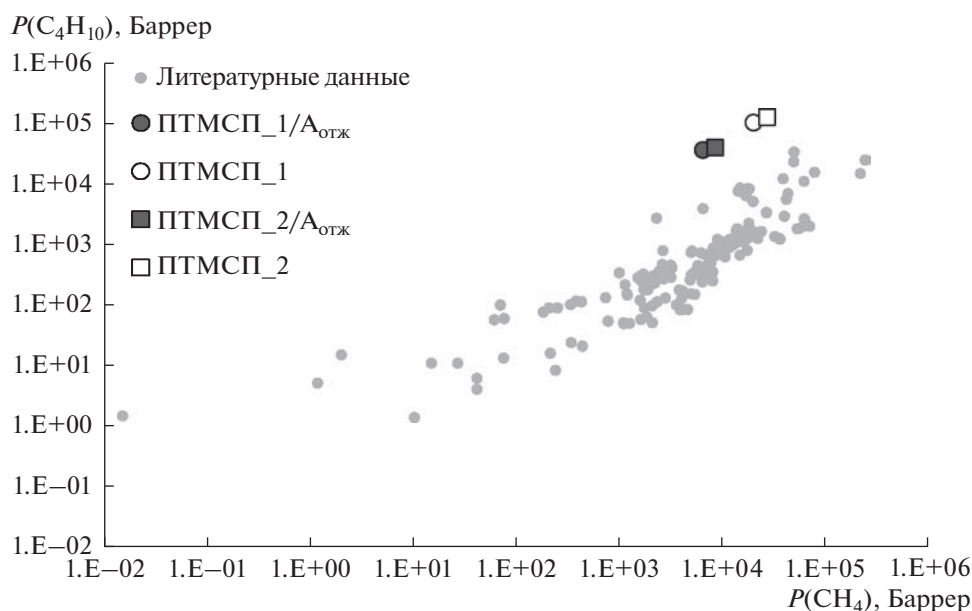


Рис. 3. Сравнение коэффициентов проницаемости P метана и *n*-бутана для различных классов полимеров в сравнении с проницаемостью пленок цис-обогащенных ПТМСП — из чистого полимера и отожженных с добавлением Irganox 1076.

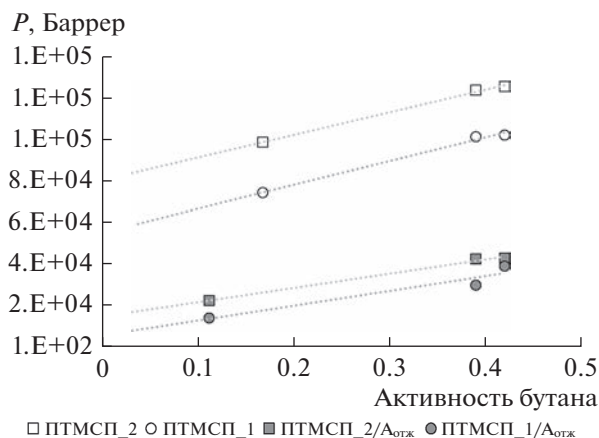


Рис. 4. Зависимость коэффициента проницаемости *n*-бутана от его активности в смеси $\text{CH}_4/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ при 25°C для пленок *цис*-обогащенных ПТМСП.

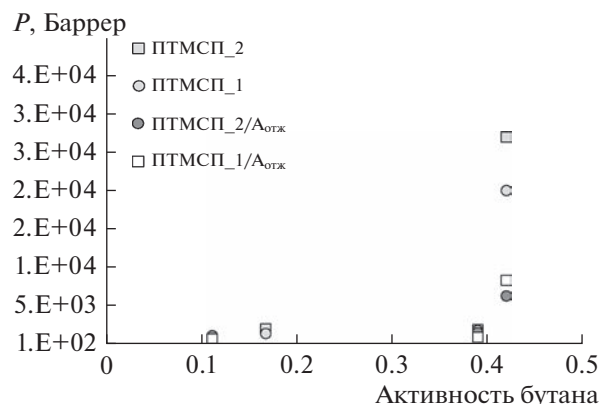


Рис. 5. Зависимость коэффициента проницаемости метана от активности *n*-бутана в смеси $\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_{10}$ при 25°C для пленок *цис*-обогащенных ПТМСП.

ПТМСП_2 составит 33, что почти в 7 раз выше селективности этого образца для индивидуальных компонентов. К сожалению, сравнение данных по селективности *n*-бутан/метан, представленных в литературе, с результатами, полученными в этой работе, затруднено в связи с тем, что эти показатели зависят не только от структуры полимера, но и от условий проведения эксперимента, в частности, от парциального давления *n*-бутана. Однако, аппроксимация полученных экспериментальных данных позволяет оценить значения, которые могут быть достигнуты при использовании мембран на основе *цис*-обогащенного ПТМСП, представленного в данной работе. Так, фактор разделения для ПТМСП_1 оказывается на уровне показателей разделения смеси *n*-бутан/метан, представленных в работах [35, 39–42], а для ПТМСП_2 превышает соответствующий уровень, при сохранении максимального потока по *n*-бутану даже после длительного хранения образцов на воздухе.

Как известно, ПТМСП является одним из немногих полимеров, демонстрирующих повышение селективности компонентов смеси (фактора разделения) относительно селективности индивидуальных газов в случае бутан-содержащих смесей за счет снижения проницаемости метана. К таким полимерам также относятся некоторые полинорборнены [5, 13, 35, 39–42, 44, 45]. На сегодняшний день есть несколько подходов к объяснению этого эффекта, называемого обычно “эффектом блокировки”. Так, при рассмотрении селективного слоя ПТМСП как непористой полимерной пленки с высоким свободным объемом, эффект блокировки молекул метана молекулами *n*-бутана связывают с конкурентной сорбцией компонентов в элементах свободного объема [20, 26, 35]. Второй подход связан с рассмотрением матрицы ПТМСП как микропори-

стой структуры. В этом случае предполагают либо образование кластеров бутана в субнанометровых каналах [46], либо возникновение капиллярной конденсации [20], либо вклад поверхностного потока *n*-бутана в его общий диффузионный поток через микропористый селективный слой [47]. Ранее в нашей работе [32] было показано, что ПТМСП характеризуется высокими значениями общей удельной поверхности по БЭТ и наличием развитой микропористой организации. С учетом этих данных мы полагаем, что поверхностный поток действительно может вносить существенный вклад в проницаемость компонентов этой смеси,

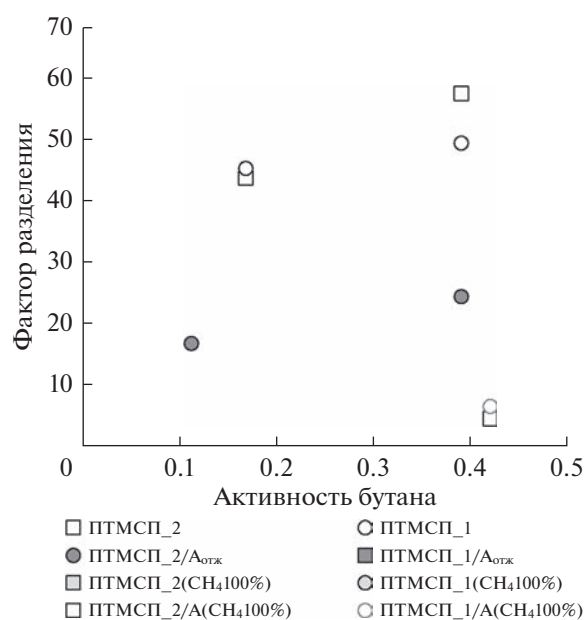


Рис. 6. Фактор разделения f при различной активности *n*-бутана в смеси $\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_{10}$ при 25°C для пленок *цис*-обогащенных ПТМСП.

при этом сорбционные эффекты также могут играть существенную роль в наблюдаемом возрастании селективности.

ВЫВОДЫ

В работе впервые для *цис*-обогащенных образцов ПТМСП, синтезированных на каталитических системах на основе пентабромидов Nb, исследованы особенности проницаемости индивидуальных низших углеводородов и в смесях C₁/C₄ различного состава. Установлено, что ПТМСП с содержанием *цис*-звеньев 90% обладает чрезвычайно высокими показателями проницаемости относительно большей части существующих полимеров, включая ПТМСП смешанного конфигурационного состава, синтезированные ранее на традиционных каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta. Изучение изменения коэффициентов проницаемости метана во времени показало, что *цис*-обогащенные образцы ПТМСП сохраняют высокий уровень проницаемости даже после 1 мес. хранения образцов на воздухе. Изучено влияние введения антиоксиданта Irganox 1076 на транспорт углеводородов C₁–C₄ пленок *цис*-обогащенного ПТМСП. Установлено, что введение объемных молекул антиоксиданта приводит к снижению уровня проницаемости исходных пленок, однако при этом оказывает положительный эффект на стабильность потока газа через пленочные мембраны. Найдено, что предварительный отжиг образцов с антиоксидантом хоть и позволяет получить максимально равновесную полимерную матрицу, однако в случае низших углеводородов не дает преимуществ с позиции газопроницаемости и разделительных свойств относительно исходных пленок. Исследование особенностей проницаемости компонентов смеси метан/*n*-бутан при различных концентрациях *n*-бутана показало, что даже при низком содержании *n*-бутана *цис*-обогащенная конфигурация ПТМСП обеспечивают фактор разделения на уровне известных аналогов, причем, в большинстве случаев, превышая показатели для других полимеров, в том числе, и для ранее полученных мембран из ПТМСП смешанного конфигурационного состава. Значение фактора разделения в этом случае для образцов с ПТМСП с содержанием *цис*-звеньев 90% оказывается выше значения идеальной селективности в 7 раз. Важно отметить, что чрезвычайно высокие достигнутые показатели по проницаемости *n*-бутана для исследованных в работе *цис*-обогащенных образцов ПТМСП сохраняют высокий уровень минимум в течение месяца хранения пленок на воздухе. Полученные данные представляют большой интерес для дальнейшей разработки композиционных мембран и мембранных модулей на основе *цис*-обогащенного ПТМСП для ре-

шения целого ряда практических разделительных задач, в том числе, и для разделения компонентов природного газа.

Благодарность: Синтез образцов ПТМСП, исследование структуры пленок методом РСА, экспериментальное определение коэффициентов проницаемости индивидуальных низших углеводородов и параметров разделения смеси *n*-бутан/метан выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00334-П). Анализ и обработка литературных и экспериментальных данных по проницаемости низших углеводородов и смеси *n*-бутан/метан проведены Д.А. Сырцовой в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neubauer K., Dragomirova R., Stohr M., Mothes R., Lubenau U., Paschek D., Wohlrab S. // J. Membr. Sci. 2014. V. 453. P. 100.
2. Pinnau I., Toy L.G. // J. Membr. Sci. 1996. V. 116. P. 199.
3. Toy L.G., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., He Z., Masuda T., Teraguchi M., Yampolskii Yu. // Macromolecules. 2000. V. 33. 7. P. 2516.
4. Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D., Teraguchi M., Masuda T., Pinnau I. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 1474.
5. Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. P. 243.
6. Pinnau I., He Z., Morisato A. // J. Membr. Sci. 2004. V. 241. P. 363.
7. Thomas S., Pinnau I., Do N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 338. P. 1.
8. Yampolskii Yu., Durgaryan S., Nametkin N. // Vysokomol. Soed., Ser. B. 1979. V. 21. P. 616.
9. Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D., Teraguchi M., Kwak G., Masuda T., Pinnau I. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 2228.
10. Yave W., Peinemann K., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Chirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf N. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 8991.
11. Hu Y., Shiotsuki M., Sanda F., Freeman B.D., Masuda T. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 8525.
12. Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Starannikova L.E., Gringolts M.L., Lakhtin V.G., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 8973.
13. Gringolts M., Bermeshev M., Yampolskii Yu., Starannikova L., Shantarovich V., Finkelshtein E. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 7165.
14. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V. // Materials Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100598.
15. Logemann M., Alders M., Pyankova V., Krakau D., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2020. V. 615. P. 118430.
16. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105/ P. 7473.
17. Ichiraku Y., Stern S.A., Nakagawa T. // J. Membr. Sci. 1987. V. 34. P. 5.
18. Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 67.

19. Nagai K., Nakagawa T. // J. Membr. Sci. 1995. V. 105. P. 261.
20. Schultz J., Peinemann K.V. // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. P. 37.
21. Morisato A., Shen H.C., Sankar S.S., Freeman B.D., Pinnau I., Casillas C.G. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 2209.
22. Pinnau I., Casillas G.C., Morisato A., Freeman B.D. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1998. V. 35. P. 1483.
23. Nagai K., Freeman B.D., Hill A.J. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 1222.
24. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1999. V. 38. P. 273.
25. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.
26. Raharjo R.D., Freeman B.D., Sanders E.S. // J. Membr. Sci. 2007. V. 292. P. 45.
27. Freeman B. D., Pinnau I. Polymer membranes for gas and vapor separation. Washington, DC, USA: American Chemical Society, 1999. V. 733.
28. Zhmakin V., Shalygin M., Khotimskiy V., Matson S., Teplyakov V. // Sep. Pur. Tech. 2019. V. 212. P. 877.
29. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 2133.
30. Khotimsky V.S., Matson S.M., Litvinova E.G., Bondarenko G.N., Rebrov A.I. // Polym. Sci., Ser. A. 2003. V. 45. P. 740.
31. Hill A.J., Pas S.J., Bastow T.J., Burgar M.I., Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D. // J. Membr. Sci. 2004. V. 243. P. 37.
32. Матсон С.М., Коссов А.А., Макрушин В.П., Левин И.С., Жилыева Н.А., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С. // Высокомолек. Соед. Сер. С. 2019. Т. 61. С. 50.
33. Матсон С.М., Макрушин В.П., Левин И.С., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 409.
34. Литвинова Е.Г., Мелехов В.М., Петрушанская Н.В., Рощева Г.В., Федотов В.Б., Фельдблюм В.Ш., Хотимский В.С. Пат. 1823457 Российская Федерация. 1993.
35. Pinnau I.C., Casillas G.A. Morisato A., Freeman B.D. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 2613.
36. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. P. 13.
37. Yampolskii Yu.P. // Polym. Rev. 2017. V. 57. P. 200.
38. База Данных "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров". Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
39. Yampolskii Yu.P., Korikov A.P., Shantarovich V.P., Nagai K., Freeman B.D., Masuda T., Teraguchi M., Kwak G. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 1788.
40. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 333. P. 125.
41. Markova S.Yu., Pelzer M., Shalygin M.G., Vad T., Gries T., Teplyakov V.V. // Sep. Pur. Tech. 2022. V. 278. P. 11953.
42. Grinevich Yu.V., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Gringolts M.L., Finkelshtein E.Sh. // J. Membr. Sci. 2011. V. 378. P. 250.
43. Gringolts M.L., Bermeshev M.G., Yampolskii Yu.P., Starannikova L.E., Shantarovich V.P., Finkelshtein E.Sh. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 7165.
44. Yave W., Car A., Peinemann K.-V., Shaikh M.Q., Rätzke K., Faupe F. // J. Membr. Sci. 2009 V. 339. P. 177.
45. Pinnau I., Morisato A., He Z. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 2823.
46. Borman V.D., Teplyakov V.V., Tronin V.N., Tronin I.V., Troyan V.I. // J. Exp. Theor. Phys. 2000. V. 90. P. 950.
47. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Sep. Pur. Tech. 2017. V. 186. P. 145.

Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) of a *cis*-Rich Configuration — a Membrane Material for the Separation of Butane/Methane Mixtures as Natural Gas Components

V. P. Makrushin¹, A. A. Kossov¹, I. S. Levin¹, D. A. Bezgin¹, D. A. Syrtsova¹, and S. M. Matson^{1, *}

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

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

In this work, for the first time, we studied the permeability of individual lower hydrocarbons and in a C₁/C₄ mixture for films based on PTMSP of a new *cis*-enriched configurational composition (the content of *cis*-units in the samples was 80 and 90%). The methane permeability of freshly prepared *cis*-regular PTMSP films (90% of *cis*-units) exposed to air for a month is higher than the corresponding values of PTMSP films with 80% *cis*-units. The X-ray diffraction data indicate a looser packing of the *cis*-regular PTMSP. The introduction of the antioxidant Irganox 1076 into PTMSP films leads to a decrease in the initial level of the methane flux. At the same time, the permeability of films with the addition of Irganox 1076 over time (within 1 month) decreases much more slowly compared to films without the addition of an antioxidant. The permeability of individual lower hydrocarbons through PTMSP films without and with the addition of Irganox 1076 increases in the order C₁ < C₂ < C₃ < C₄. The value of the separation factor in the *n*-butane/methane mixture reaches 33, which is almost 7 times higher than the selectivity for individual components. The high level of *n*-butane permeability of *cis*-enriched PTMSP is maintained for at least a month of films storage in air.

Keywords: poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), polymers with high fractional free volume, mixed gas permeability, gas mixtures selectivity