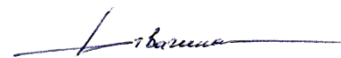


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Отвагина Ксения Владимировна

**ПОЛИМЕРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ И ИХ ПРИРОДНЫЕ АНАЛОГИ В
СИНТЕЗЕ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДИФФУЗИОННЫХ
ПРОЦЕССОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в научно-исследовательской «Лаборатории технологии получения веществ электронной чистоты» в научно-исследовательском институте химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель:

Казарина Ольга Викторовна

кандидат химических наук, заведующий лабораторией «Ионных соединений» Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет Д.И. Менделеева» старший научный сотрудник ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты:

Ширшин Константин Викторович

доктор химических наук, заместитель генерального директора по научным исследованиям и разработкам ООО «Компания Хома»

Грушевенко Евгения Александровна

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита диссертации состоится «22» декабря 2023 года в 13.00 часов на заседании на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте: <http://www.muctr.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 года

Ученый секретарь диссертационного
совета РХТУ.2.6.05



Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Органические ионные соединения – ионные жидкости и их полимерные аналоги – в последние годы интенсивно исследуются в качестве основы для создания мембранных материалов для выделения кислых газов из газовых смесей и полярных компонентов жидких смесей в процессе первапорации.

Полимерные ионные жидкости (ПИЖ) – класс полиэлектролитов, элементарным звеном которых является ионная жидкость (ИЖ), совмещают в себе свойства низкомолекулярных органических ионных соединений и полимерной природы вещества. Некоторые уникальные свойства ИЖ, как, например, способность селективно взаимодействовать с углекислым газом (CO_2) и обратимо связывать его, присуща и ПИЖ. В то же время, ПИЖ возможно перерабатывать, применяя традиционные методы полимерной химии, с получением различных функциональных материалов. Возможность создания материалов различной морфологии на основе соединений, которые находятся в ионном состоянии, не зависимо от присутствия растворителя, значительно расширяет горизонты применения ИЖ. Так, например, ИЖ, имеющие ограниченное применение в мембранных технологиях для выделения кислых газов из-за нестабильности мембран при высоких давлениях, могут успешно применяться в полимеризованном виде или в виде ионного геля в комплексе с высокомолекулярным полиэлектролитом. Однако для ПИЖ также характерен ряд недостатков, связанных с их синтетическим происхождением. Прежде всего, это получение ПИЖ из невозобновляемого источника сырья, а также сложность безопасной утилизации.

Альтернативой ПИЖ являются природные полилиэлектролиты. Ацетат хитозана, образующийся при растворении хитозана в растворе уксусной кислоты, является аналогом синтетических ПИЖ, содержащих в элементарном звене аммонийный катион. Кроме того, высокая термическая стабильность хитозана, а также способность к пленкообразованию и биодеструкции делает его наиболее привлекательным возобновляемым сырьем для синтеза мембранных материалов аналогичных, и даже превосходящих по свойствам, синтетические ПИЖ.

Степень разработанности темы исследования. Синтез полимерных мембран на основе ПИЖ для выделения CO_2 впервые был предложен группой под руководством Р. Нобла в 2007 году¹. С тех пор, было получено множество сложных композиций на основе ПИЖ и других компонентов, таких как ИЖ и каркасные металл-органические или углеродные структуры. Однако изучение многокомпонентных систем не дает исчерпывающего представления о влиянии

¹ *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 16, 5397–5404

каждого фактора на конечные свойства материала. Всего несколько работ посвящено системному изучению характеристик самих ПИЖ. Так, например, научная группа под руководством И. Марручо исследовала связь природы поликатиона² и молекулярно-массовых характеристик³ ПИЖ с газопроницаемостью. Аналогичным образом обстоят исследования и в области хитозана. Несмотря на большое количество работ, посвященных сшивке хитозана с синтетическими полимерами, отсутствуют системные знания о влиянии строения сополимера на транспортные свойства мембран на его основе.

Целью диссертационного исследования является синтез ряда полимерных ионных жидкостей и их аналогов на основе сополимеров хитозана с виниловыми мономерами и установление связи состава и строения синтезированных полиэлектролитов с эксплуатационными и транспортными свойствами мембранных материалов на их основе в диффузионных процессах – газоразделении и первапорации.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез ряда ПИЖ различного состава методом постполимеризационной модификации поливинилбензил хлорида
2. Синтез сополимеров хитозана с виниловыми мономерами различного состава и строения
3. Изучение физико-химических свойств синтезированных полиэлектролитов
4. Получение полимерных мембран различной морфологии на основе синтезированных ПИЖ, сополимеров хитозана и ионных жидкостей
5. Изучение морфологии, эксплуатационных и транспортных характеристик мембранных материалов на основе ПИЖ и сополимеров хитозана в процессе CO_2 из газовых смесей и первапорационного осушения тетрагидрофурана

Научная новизна

1. Создан метод качественной оценки *in situ* взаимодействия полимерных матриц с CO_2 методом АТР-ИК-спектроскопии. Установлено, взаимодействие CO_2 с ПИЖ носит характер физиосорбции. Положение сигнала ассиметричных валентных колебаний связи $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ определяется как природой поликатиона, так и противоиона.
2. Впервые проведено систематическое исследование влияния состава ПИЖ на основе поливинилбензил хлорида, а именно степени функционализации и замещения аниона, природы поликатиона и природы аниона, на физико-химические и транспортные свойства в процессе выделения CO_2 из газовых смесей.

² *J.Membr.Sci.* **2015**, 486, 40-48

³ *J.Membr.Sci.* **2018**, 549, 267-274

3. Установлено влияние состава и структуры сополимеров хитозана с виниловыми мономерами на морфологические, эксплуатационные и транспортные характеристики мембранных материалов на их основе в процессе выделения CO_2 из газовых смесей. Получены мембраны со смешанной матрицей с ИЖ с коэффициентом проницаемости (400 Баррер) и селективностью $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 4,2$.

4. Впервые получены и охарактеризованы в процессе первапорационного осушения ТГФ композиционные мембраны на основе блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами. Установлена связь состава сополимера с его транспортными характеристиками. Получены мембраны с высоким фактором разделения ($\beta = 1487$) и удельной производительностью ($0,202 \text{ кг/м}^2\text{ч}$) в процессе первапорационного осушения азеотропной смеси ТГФ с водой.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан метод качественной оценки взаимодействия углекислого газа с полимерными матрицами с применением АТР-ИК-спектроскопии. Установлена связь состава и строения полиэлектролитов с их физико-химическими, теплофизическими, физико-механическими свойствами и транспортными свойствами. Полученные закономерности могут использоваться для синтеза новых функциональных полимерных материалов с заданными свойствами на основе синтетических полиэлектролитов и их природных аналогов для применения в качестве высокоэффективных мембранных материалов в диффузионных мембранных процессах.

Методология и методы исследования. В работе использованы следующие методы исследования: ЯМР-спектроскопия (на ядрах ^1H), АТР-ИК-спектроскопия, кондуктометрическое титрование, гель-проникающая хроматография, газовая хроматография, определение плотности методом флотации, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, метод смачивания с расчетом свободной энергии поверхности по методу Оуэнса-Вендта, определение физико-механических свойств пленок в испытаниях на одноосное растяжение, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

Положения, выносимые на защиту

1. Качественная оценка сорбции углекислого газа полимерной матрицей *in situ* с помощью АТР-ИК-спектроскопии;
2. Получение полимерных материалов различной морфологии на основе синтезированных соединений;
3. Установление зависимости физико-химических и транспортных свойств синтезированных ПИЖ и материалов на их основе от состава ПИЖ;

4. Установление зависимости физико-химических и транспортных свойств синтезированных сополимеров хитозана и материалов на их основе от состава и строения сополимера.

Личный вклад автора. Диссертантом синтезированы все высокомолекулярные соединения и мембранные материалы; изучен их состав методом ИК-спектроскопии, проведены исследования сорбции CO₂ полимерными матрицами методом ИК-спектроскопии, определены количественные характеристики функционализации и сополимеризации, проведено изучение плотности, смачиваемости и расчет свободной энергии поверхности полимерных мембран, определены физико-механические свойства полимерных пленок; проведен анализ и интерпретация полученных результатов и подготовлены материалы для публикации.

Степень достоверности полученных результатов. Состав синтезированных соединений был подтвержден современными физико-химическими методами (ЯМР- и ИК-спектроскопией, кондуктометрическим титрованием). Свойства синтезированных соединений и материалов на их основе были изучены с помощью комплекса современных инструментальных методов. Результаты согласуются между собой и с литературными данными.

Апробация работы. Результаты исследования были представлены на ряде международных, всероссийских и региональных конференций, в их число входят:

23-я Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки) (Княгинино, 2018); Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science" (Санкт-Петербург: 2018); Всероссийская конференция Мембраны-2022 (Тула: 2022); Международная научно-практическая конференция Микитаевские чтения Новые полимерные композиционные материалы (Нальчик: 2022), Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science" (Санкт-Петербург: 2023).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах *Membranes* (Q2 IF 4,2), *Polymer Testing* (Q1 IF 5,1), входящих в международные реферативные базы данных Scopus и WoS, а также 1 статья в журнале *Известия уфимского научного центра РАН*, входящего в реферативную базу РИНЦ.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из списка условных обозначений и сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста и включает в себя 56 рисунков, 21 таблицу. Список литературы включает 177 наименований.

Благодарности

Автор выражает благодарность соавторам публикаций за помощь в получении научных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Лаборатория «умных» материалов и технологий, проект № FSSM-2021-0013).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационного исследования, изложена новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В *первой главе* изложен обзор литературы, в котором рассмотрены основные понятия диффузионных мембранных процессов и требования к полимерным мембранам, а также рассмотрены основные типы полимерных мембранных материалов на основе ионных соединений: мембраны с иммобилизованными ионными жидкостями (ИЖ), мембраны со смешанной матрицей и ионные гели, мембраны на основе полимерных ионных жидкостей (ПИЖ) и природного полиэлектролита хитозана (CS).

Во *второй главе* описаны методы синтеза и изучения свойств полиэлектролитов и мембранных материалов на их основе.

В *третьей главе*, состоящей из трех частей представлены результаты диссертационного исследования и их обсуждение:

1. Мембранные материалы на основе полимерных ионных жидкостей для селективного выделения CO₂

Раздел 3.1.1. посвящен синтезу полимерных ионных жидкостей на основе полимерного прекурсора поливинилбензил хлорида (pVBCl) путем полимераналогичных превращений.

На основе синтетической стратегии, представленной на **рисунке 1**, был синтезирован ряд из 16 ПИЖ с 4 различными поликатионами и 4 различными анионами.

Поскольку функционализация не оказывает существенного влияния на длину полимерных цепей, молекулярно-массовые характеристики ряда ПИЖ аналогичны определенным для pVBCl: $M_n = 131\ 000$, $M_w = 228\ 000$, параметр полидисперсности 1,74.

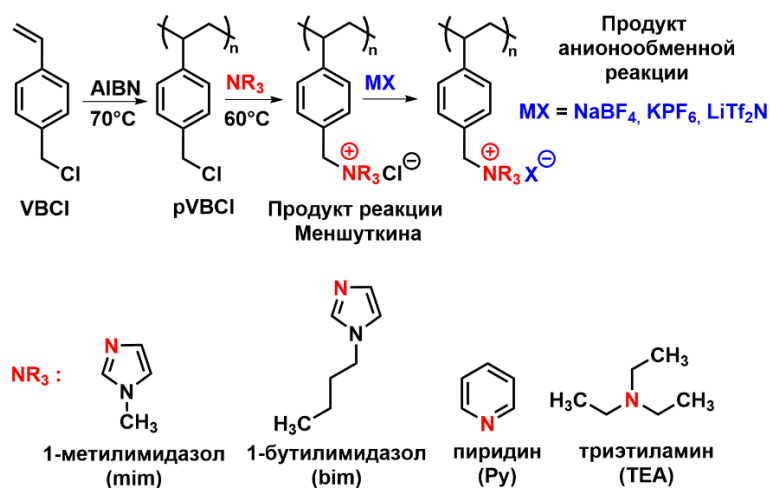


Рисунок 1 – Синтез ряда ПИЖ

Синтез ряда ПИЖ включал стадии кватернизации третичного амина и анионного обмена. Обе реакции осложняются стерическими затруднениями, связанными с полимерной природой субстрата, что приводит к неполной функционализации исходного pVBCl. Степень функционализации (СФ) после первой ступени постполимеризационной модификации и степень замещения аниона (СЗ) в результате анионообменной реакции, определенные кондуктометрически, приведены в **таблице 1**.

Таблица 1 – Параметры функционализации для ряда ПИЖ

| Полимер | СФ, % | СЗ, % | Количество звеньев ИЖ на 1г ПИЖ, ммоль/г |
|-------------------------|-------|-------|--|
| pVBPуCl | 91 | – | 4,5 |
| pVBPуBF ₄ | – | 86,5 | 3,0 |
| pVBPуPF ₆ | – | 88,5 | 2,3 |
| pVBPуTf ₂ N | – | 97 | 2,5 |
| pVBmimCl | 85 | – | 4,1 |
| pVBmimBF ₄ | – | 67,5 | 2,2 |
| pVBmimPF ₆ | – | 67 | 1,6 |
| pVBmimTf ₂ N | – | 90,5 | 2,1 |
| pVBbimCl | 88 | – | 3,2 |
| pVBbimBF ₄ | – | 74 | 2,0 |
| pVBbimPF ₆ | – | 60,5 | 1,4 |
| pVBbimTf ₂ N | – | 76,5 | 1,3 |
| pVBTEACl | 54 | – | 2,1 |
| pVBTEABF ₄ | – | 96 | 1,7 |
| pVBTEAPF ₆ | – | 60 | 0,9 |
| pVBTEATf ₂ N | – | 75 | 0,8 |

Наибольшая степень функционализации соответствует продукту реакции pVBCl с пиридином, что связано с условиями проведения реакции, в среде реагента без использования дополнительного растворителя. Реакция pVBCl с ТЕА проходит с наименьшей степенью функционализации.

Раздел 3.1.2. посвящен изучению физико-химических свойств синтезированных ПИЖ.

Для изучения особенностей взаимодействия синтезированных ПИЖ с CO_2 была разработана новая методика с применением АТР-ИК-спектроскопии. На **рисунке 1** в качестве примера приведен пример ИК-спектров для одного из поликатионов ПИЖ –pVBmim и четырех противоионов.

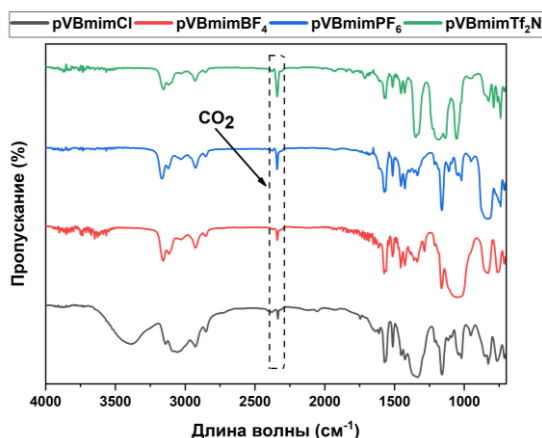


Рисунок 2 – ИК-спектры ПИЖ с поликатионом pVBmim

После воздействия атмосферы CO_2 в спектрах ПИЖ в области $2333\text{--}2341\text{ cm}^{-1}$ наблюдается интенсивный пик, соответствующий асимметричным колебаниям связи $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (ν_3). Положение пика ν_3 связи $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ для всех синтезированных ПИЖ приведено в **таблице 2** и сопоставлено с положением сигнала ν_3 связи $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ индивидуального CO_2 в твердом и газообразном состоянии.

Таблица 2 – Положение пика ν_3 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ при взаимодействии с ПИЖ

| Полимер | $\nu_3 \text{ CO}_2, \text{ cm}^{-1}$ |
|-------------------------------------|---|
| pVBmimCl | 2335 |
| pVBmimBF ₄ | 2339 |
| pVBmimPF ₆ | 2341 |
| pVBmimTf ₂ N | 2339 |
| pVBPуCl | 2333 |
| pVBPуBF ₄ | 2339 |
| pVBPуPF ₆ | 2339 |
| pVBPуTf ₂ N | 2339 |
| pVBbimCl | 2434 |
| pVBbimBF ₄ | 2438 |
| pVBbimPF ₆ | 2439 |
| pVBbimTf ₂ N | 2439 |
| pVBTEACl | 2434 |
| pVBTEABF ₄ | 2438 |
| pVBTEAPF ₆ | 2439 |
| pVBTEATf ₂ N | 2439 |
| Литературные данные | $\nu_3 \text{ CO}_2, \text{ cm}^{-1}$ |
| Газ ⁴ | 2349 |
| Твердый кристалл, 77 К ⁵ | 2344 |

⁴ J. Phys. Chem. A. **2017**, 121, 1, 133–140

⁵ A&A. **2013**, 555, A85

Из **рисунка 3** видно, что плотность непористых пленочных материалов на основе синтезированных ПИЖ во всех случаях выше плотности исходного pVBCl ($1,1889 \text{ г/см}^3$).

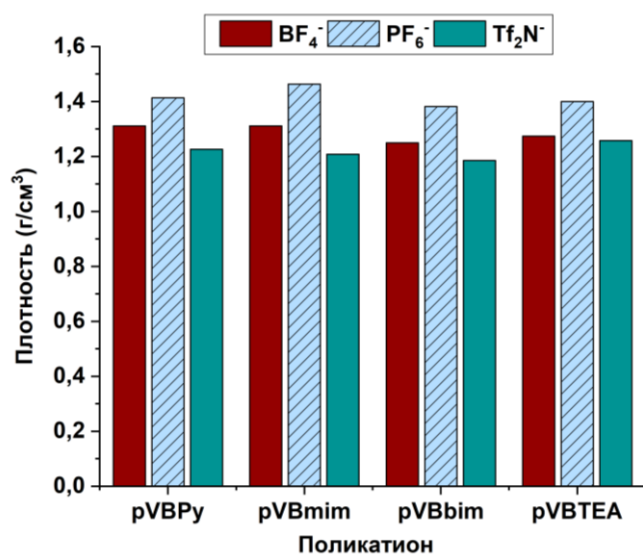


Рисунок 3 – Плотность непористых пленок ПИЖ

Увеличение плотности ПИЖ по сравнению с pVBCl вероятно связано с более плотной упаковкой макромолекулярных цепей в полимерной матрице за счет межмолекулярных электростатических взаимодействий. Обнаружено, что плотность незначительно зависит от типа поликатиона и в большей степени обусловлена типом противоиона. Рост значений плотности ПИЖ наблюдается в ряду: $\text{Cl}^- \sim \text{Tf}_2\text{N}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^-$.

Раздел 3.1.3. посвящен изучению свойств композиционных мембран с селективным слоем из синтезированных ПИЖ.

На основе синтезированных ПИЖ были получены композиционные мембраны, состоящие из пористой подложки, и селективного слоя на основе синтезированных полимеров. Образование селективного слоя и определение его толщины проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии. Пример микрофотографии поперечного скола и поверхности мембран приведен на **рисунке 4**.

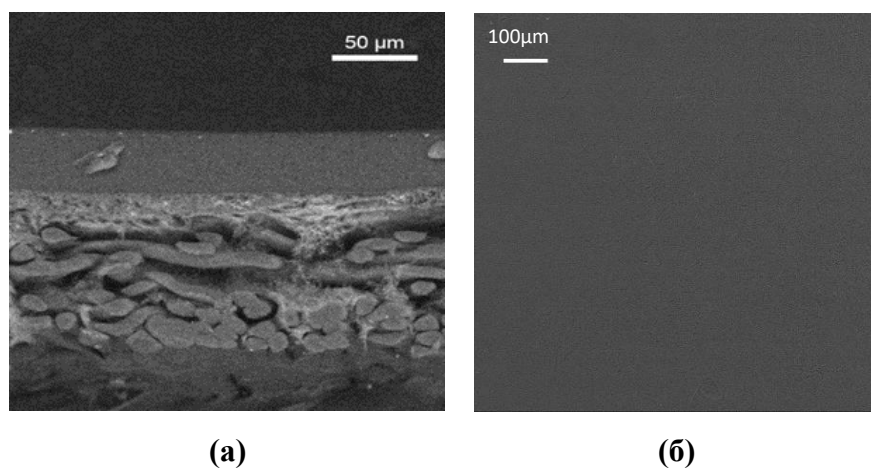


Рисунок 4 –
Микрофотографии СЭМ
(а) поперечного скола,
(б) поверхности
композиционных мембран
с селективным слоем на
основе pVBmimBF₄

Значения толщин селективного слоя, полученные по микрофотографиям поперечного сечения, использовались для расчета коэффициентов проницаемости.

Результаты расчета свободной энергии поверхности композиционных мембран на основе ПИЖ и ее полярной и дисперсионной составляющих по методу Оуэнса-Вендта представлены на рисунке 5.

Благодаря амфифильной природе ПИЖ, поверхность материалов на их основе смачивается как неполярной тестовой жидкостью диiodметаном, так и водой, и глицерином. Результаты расчета поверхностной энергии показали, что в случае ПИЖ она в большей степени зависит от природы аниона, чем от природы поликатиона. Дисперсионная энергия изменяется так же, как плотность ПИЖ, и возрастает в следующем порядке: $Tf_2N^- < BF_4^- < PF_6^-$. Полярная составляющая свободной энергии поверхности ниже для поликатионов с противоионом Tf_2N^- по сравнению ПИЖ, содержащими другие противоионы.

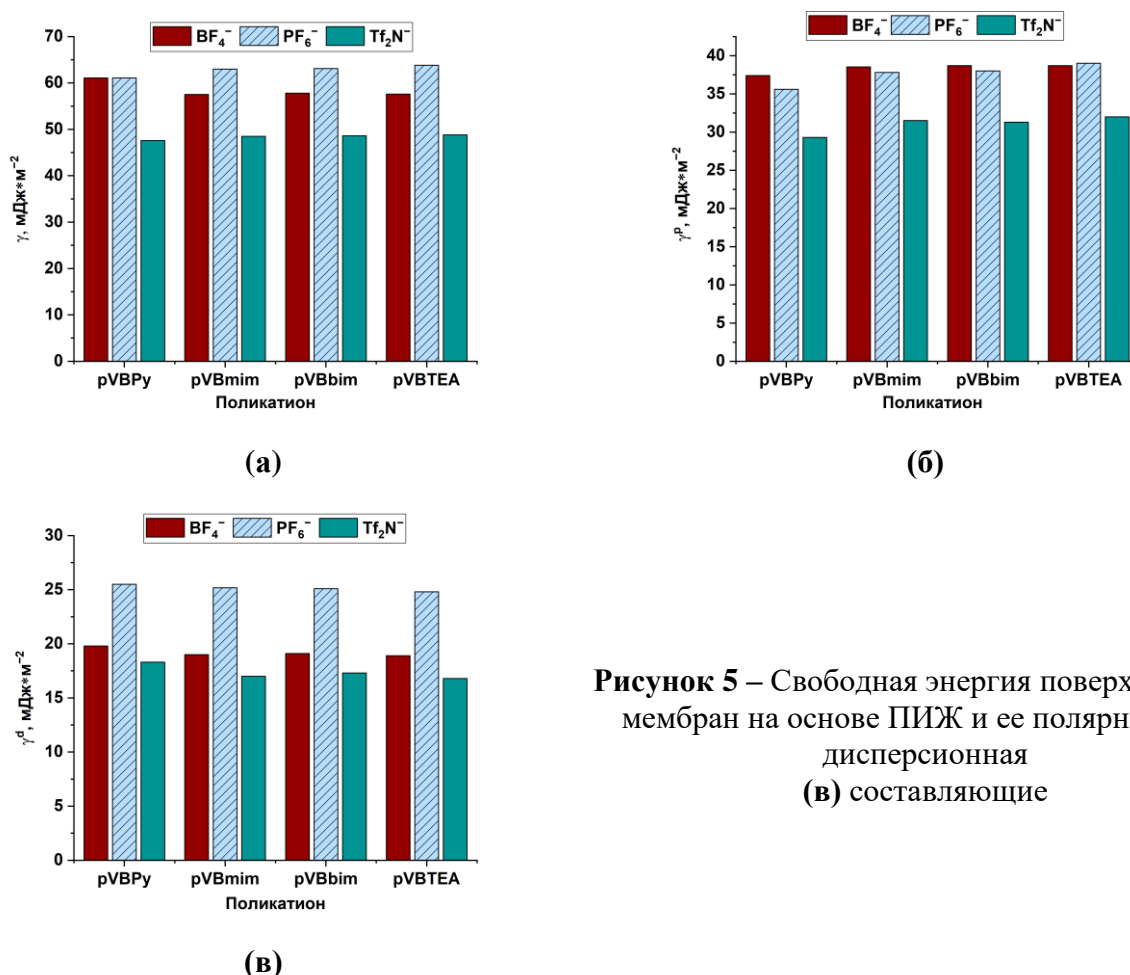


Рисунок 5 – Свободная энергия поверхности (а) мембран на основе ПИЖ и ее полярная (б) и дисперсионная (в) составляющие

Плотность полимеров и его свойства поверхности непористых материалов на их основе находятся в тесной связи с газотранспортными свойствами. По результатам измерений плотности и расчетов свободной энергии поверхности ожидалась большая проницаемость Tf_2N^-

содержащих ПИЖ, что было подтверждено экспериментально. Коэффициенты проницаемости полученных мембран представлены на **рисунке 6**.

Данные о плотности и энергии поверхности в полной мере согласуются с результатами газоразделения. pVBPуTf₂N и pVBmimTf₂N, характеризующиеся наименьшей плотностью и, как следствие, наибольшим свободным объемом, а также наименьшей поверхностной энергией, оказались более проницаемы для всех газов. А наименее проницаемыми являются ПИЖ, содержащие анионы PF₆⁻, что согласуется с результатами измерения плотности.

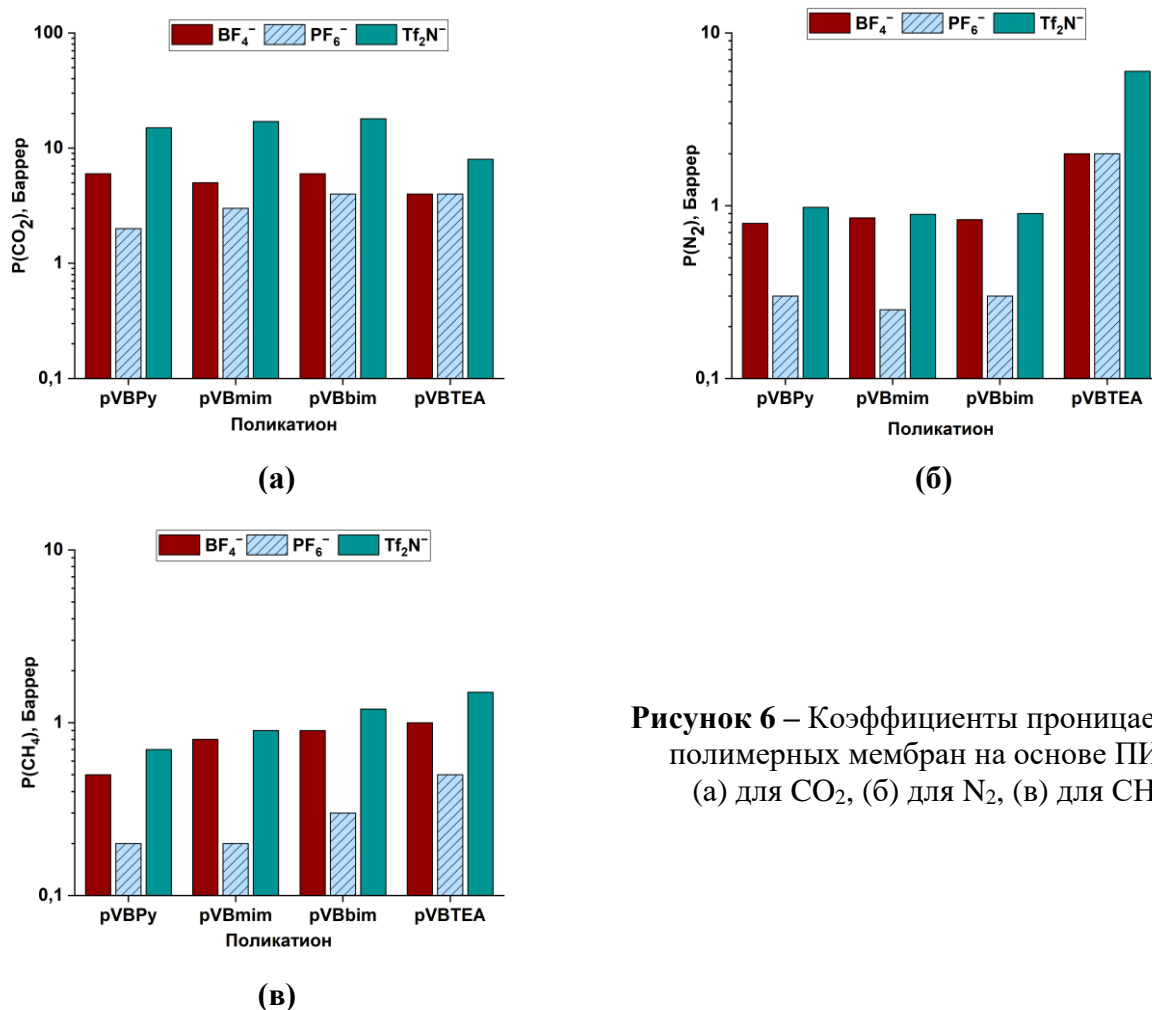


Рисунок 6 – Коэффициенты проницаемости полимерных мембран на основе ПИЖ: (а) для CO₂, (б) для N₂, (в) для CH₄.

Поскольку проницаемость и селективность мембранных материалов находятся в обратной зависимости, естественно, что полимеры с высокой плотностью (pVBPуPF₆ и pVBmimPF₆) обладают более высокой селективностью. На **рисунке 7** показано сравнение идеальной селективности композитных мембран на основе ПИЖ.

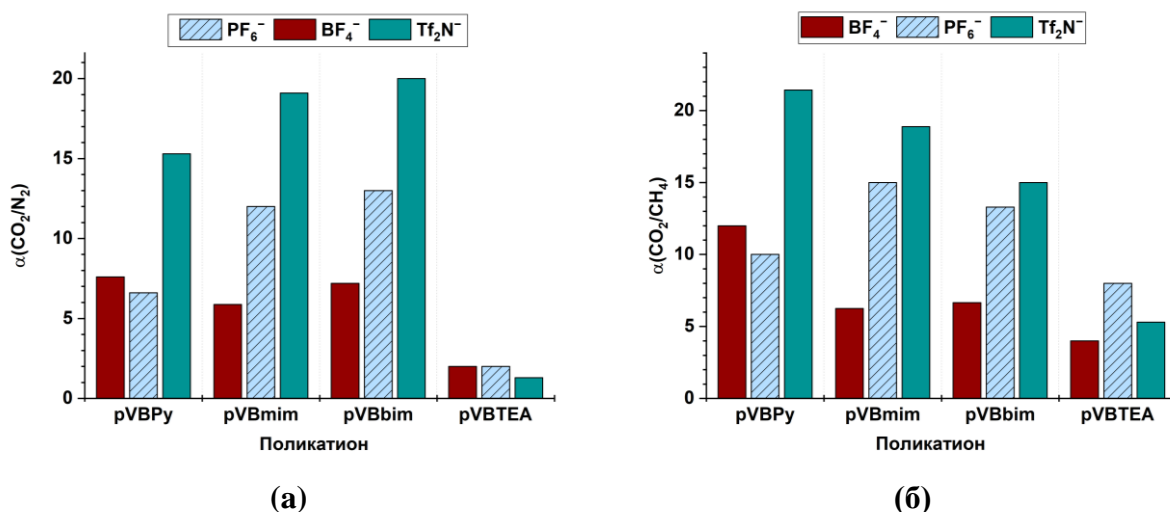


Рисунок 7 – Идеальная селективность по парам газов: (а) CO₂/N₂, (б) CO₂/CH₄

2. Мембранные материалы на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей для селективного выделения CO₂

Раздел 3.2.1. посвящен синтезу блок- (-b-) и привитых (-g-) сополимеров хитозана (CS) с акрилонитрилом (AN) и стиролом (S) в разбавленных растворах полисахарида. Образование сополимеров было доказано методом ИК-спектроскопии по появлению полос, соответствующих валентным колебаниям связи C≡N (2240 см⁻¹) и ароматического кольца (698 см⁻¹).

Применение комплексного соединения кобальта [Co(NH₃)₆]Cl₃ для получения привитых сополимеров и окислительно-восстановительной системы аскорбиновая кислота – перекись водорода для получения блок-сополимеров хитозана позволяет достигнуть глубоких конверсий мономера в процессе сополимеризации при относительно высоких значениях степени (CC) и эффективности сополимеризации (ЭС), значения которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Степень и эффективность привитой и блок- сополимеризации хитозана с AN и S

| Мономер | pH раствора | [мономер], моль/л | Конверсия мономера, % | Выход гомополимера, % | CC, % | ЭС, % |
|----------------------------|-------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|
| Привитые сополимеры | | | | | | |
| AN | 4,3 | 0,62 | 98,5 | 5,7 | 62,3 | 94,2 |
| S | | | 98,9 | 30,1 | 38,5 | 69,9 |
| Блок-сополимеры | | | | | | |
| AN | 3,9 | 0,152 | - | 2,5 | 65 | 93 |
| S | | 0,87 | - | 3,3 | 32 | 97 |

Раздел 3.2.2. Посвящен изучению физико-химических свойств сополимеров хитозана с AN и S.

С применением метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлено, что поверхность материалов на основе привитых и блок- сополимеров хитозана с AN и S обладает глобулярной микроструктурой, что характерно и для исходного хитозана, однако для

сополимеров свойственно укрупнение структурных единиц поверхности. АСМ снимки образцов представлены на **рисунке 8**.

Теплофизические свойства сополимеров изучались комбинацией методов ДСК, ТГА и ХАВГ. Основная потеря массы для CS-AN происходит при температуре между 493К и 653К. Эта потеря массы обусловлена разложением полимерной матрицы. Этот эффект более выражен для привитых сополимеров, чем для блок-сополимеров. Следует отметить, что сополимеры имеют более низкую температуру разложения чем исходный хитозан (543К).

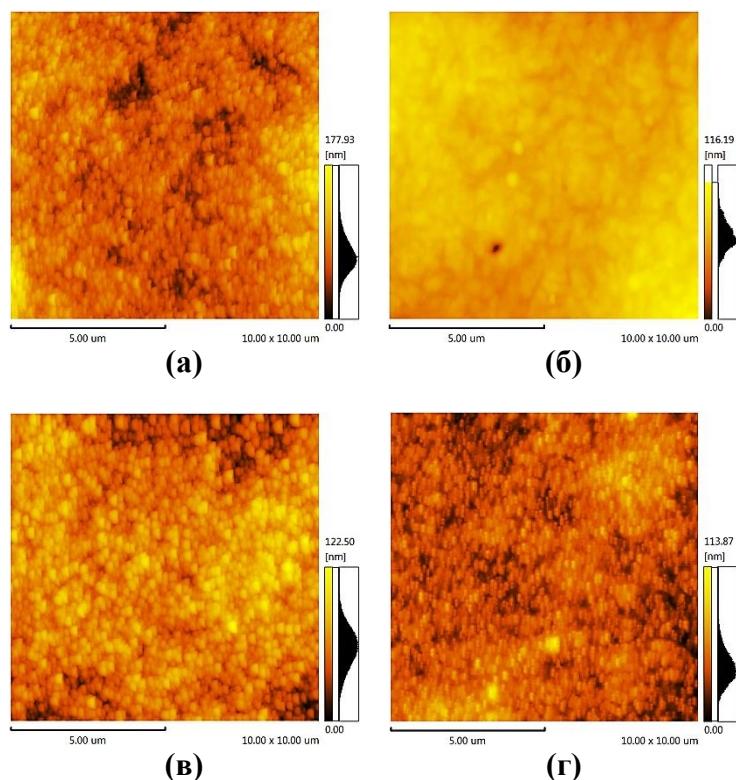


Рисунок 8 – АСМ изображения поверхности сополимеров хитозана: (а) CS-g-AN, (б) CS-g-S, (в) CS-b-AN, (г) CS-b-S

Раздел 3.2.3. посвящен изучению свойств непористых полимерных мембран со смешанной матрицей (MMMs) на основе синтезированных сополимеров хитозана и ионных жидкостей.

В качестве низкомолекулярных ионных соединений для получения MMMs использовали ионные жидкости $[C_4mim][BF_4]$, $[C_4mim][PF_6]$ и $[C_4mim][Tf_2N]$ в концентрации 10 масс% от массы сухой полимерной матрицы. Влияние ИЖ на физико-механические свойства сополимеров переставлено в **таблице 4**.

Сополимеризацией с виниловыми мономерами удалось увеличить прочность исходного хитозана ($\sigma = 27$ МПа) в 3-4 раза.

Таблица 4 – Физико-механические свойства MMMs на основе сополимеров хитозана

| Сополимер | CS-AN | | | | CS-S | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | -g- | | -b- | | -g- | | -b- | |
| | σ , МПа | ϵ , % | σ , МПа | ϵ , % | σ , МПа | ϵ , % | σ , МПа | ϵ , % |
| - | 75±5 | 1,5±0,8 | 104±7 | 2,8±0,8 | 69±4 | 0,4±0,1 | 75±5 | 2,1±0,7 |
| [C ₄ mim][BF ₄] | 12±1 | 0,7±0,6 | 79±6 | 2,3±0,6 | 8±1 | 0,3±0,1 | 43±3 | 2,0±0,6 |
| [C ₄ mim][PF ₆] | 28±2 | 1,4±0,5 | 80±6 | 2,4±0,5 | 7±1 | 0,4±0,1 | 53±4 | 2,4±0,8 |
| [C ₄ mim][Tf ₂ N] | 17±2 | 0,8±0,8 | 69±5 | 2,4±0,8 | 19±2 | 1,1±0,5 | 60±4 | 2,4±0,8 |

Ионная природа ИЖ и хитозана делают мембраны на их основе особо привлекательными для выделения CO₂ из газовых смесей с метаном (природный, попутный нефтяной и биогаз), и азотом (топочные газы угольных ТЭЦ). Коэффициенты проницаемости полученных мембран указанными газами представлены на **рисунке 9**.

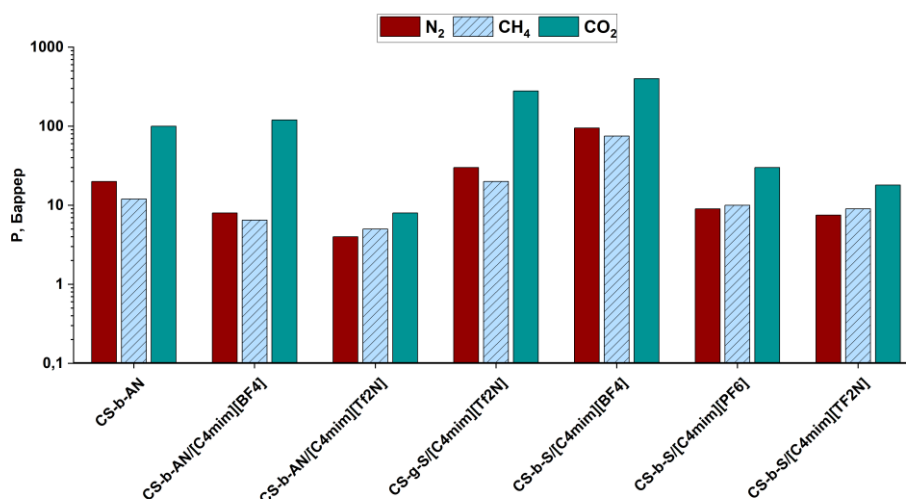


Рисунок 9 – Коэффициенты проницаемости MMMs на основе ИЖ и сополимеров хитозана

Большая стабильность блок-сополимеров по сравнению с привитыми сополимерами позволяет успешно использовать мембраны на основе сополимеров хитозана в газоразделении. Наиболее проницаемой оказалась мембрана со смешанной матрицей на основе блок-сополимера CS-b-S, содержащая 10 масс% [C₄mim][BF₄]. На **рисунке 10** представлены значения идеальной селективности. Наибольшую идеальную селективность демонстрирует мембрана CS-b-AN, содержащая 10 масс% [C₄mim][BF₄].

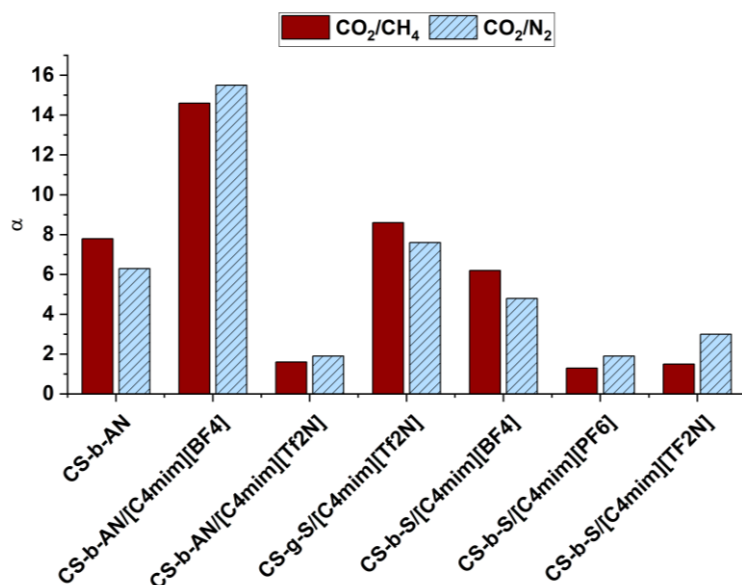


Рисунок 10 – Идеальная селективность MMMs на основе ИЖ и сополимеров хитозана

3. Мембранные материалы на основе сополимеров хитозана для первапорационного осушения ТГФ

Раздел 3.3. посвящен изучению свойств композиционных мембран на основе блок-сополимеров хитозана в процессе первапорационного осушения ТГФ.

На **рисунке 12** в качестве примера представлены микрофотографии поперечного скола и поверхности композиционной мембраны с селективным слоем CS-b-PS.

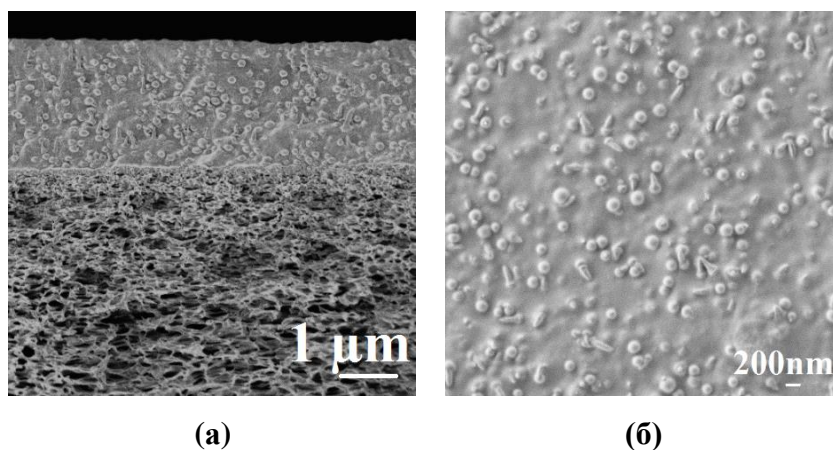


Рисунок 12 –
Микрофотографии поперечного сечения (а) и поверхности (б) мембран CS-b-S/УПМ-20

Микрофотографии СЭМ демонстрируют хорошую адгезию селективных слоев к пористой подложке. Толщина селективного слоя в обоих случаях составила около 2 мкм.

Результаты первапорационного разделения смеси ТГФ-вода различного состава (5,7-20 масс% воды) при комнатной температуре (22°C) и азеотропной смеси ТГФ-вода (5,7 масс%) при различной температуре (22, 35 и 50 °C) с использованием композиционных мембран с селективных слоев из блок-сополимеров хитозана с AN и S представлены на **рисунке 13**.

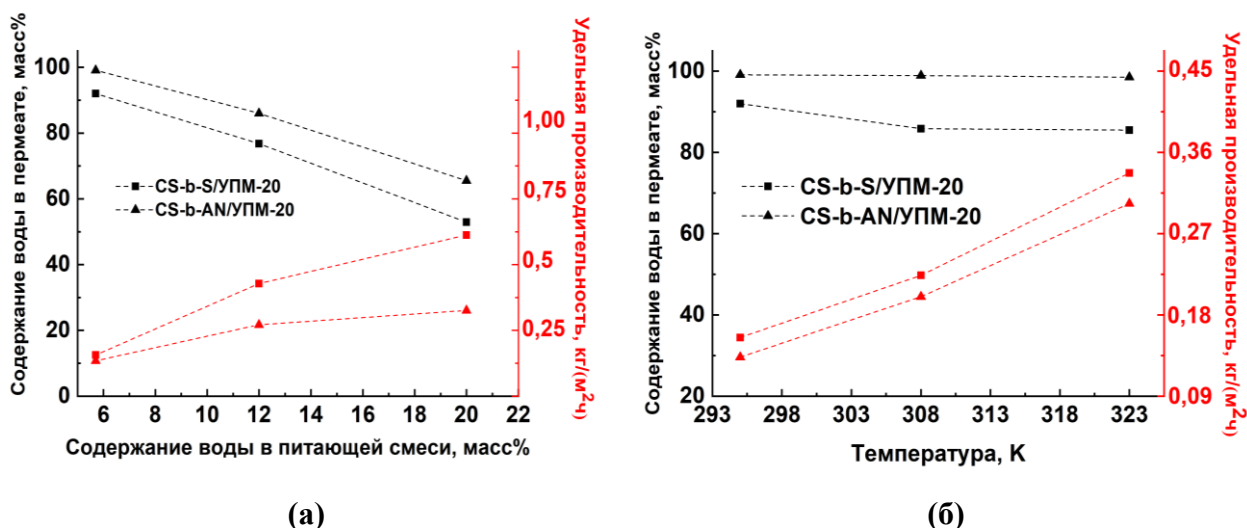


Рисунок 13 – Результаты первапорационного разделения смеси ТГФ-вода (а) различного состава (5,7-20 масс% воды) при комнатной температуре (б) азеотропной смеси ТГФ-вода (5,7 масс%) при различной температуре (22, 35 и 50 °С)

При разделении всех составов исходной смеси ТГФ-вода образуется пермеат, обогащенный водой. Однако содержание воды в пермеате снижается с увеличением ее концентрации в исходной смеси для обоих типов мембран, что свидетельствует о небольшом изменении морфологии селективного слоя в следствии значительного набухания хитозана в процессе первапорации более разбавленных растворов ТГФ. Также при увеличении содержания воды (активного агента набухания) в исходной смеси возрастает удельная производительность. Для CS-b-AN мембраны наблюдается более низкая удельная производительность и более высокое содержание воды в пермеате по сравнению с мембраной на основе сополимера CS-b-S.

Мембрана на основе сополимера CS-b-AN демонстрирует более высокое содержание воды в пермеате (99,1 масс%) и сравнительно одинаковую удельную производительность (0,135 кг/(м²час)) по сравнению с мембраной на основе CS-b-S (0,157 кг/(м²час), содержание воды в пермеате 92 масс%) при разделении азеотропной смеси ТГФ-вода (5,7 масс%) при 22°С, что показывает перспективность применения данной мембраны для дегидратации ТГФ в промышленных целях.

Удельная производительность композиционных мембран возрастает с увеличением температуры, в то время как концентрация воды в пермеате снижается для CS-b-S с 92 до 85,5 масс%, а для CS-b-AN остается практически неизменной (99,1-98,5 масс%). Однако мембраны остаются высокоселективными по отношению к воде даже при повышенной температуре (до 50°С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Создан метод качественной оценки *in situ* взаимодействия полимерных матриц с CO₂ методом ATR-ИК-спектроскопии. Установлено, взаимодействие CO₂ с ПИЖ носит характер физисорбции. Положение сигнала ассиметричных валентных колебаний связи O=C=O определяется как природой поликатиона, так и противоиона.
2. Впервые проведено систематическое исследование влияния состава ПИЖ на основе поливинилбензил хлорида, а именно степени функционализации и замещения аниона, природы поликатиона и природы аниона, на физико-химические и транспортные свойства в процессе выделения CO₂ из газовых смесей.
3. Установлено влияние состава и структуры сополимеров хитозана с виниловыми мономерами на морфологические, эксплуатационные и транспортные характеристики мембранных материалов на их основе в процессе выделения CO₂ из газовых смесей. Получены мембраны со смешанной матрицей с ИЖ с коэффициентом проницаемости (400 Баррер) и селективностью CO₂/N₂ = 4,2.
4. Впервые получены и охарактеризованы в процессе первапорационного осушения ТГФ композиционные мембраны на основе блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами. Установлена связь состава сополимера с его транспортными характеристиками. Получены мембраны с высоким фактором разделения ($\beta = 1487$) и удельной производительностью (0,202 кг/м²ч) в процессе первапорационного осушения азеотропной смеси ТГФ с водой.

Полученные результаты могут быть положены в основу дальнейшей разработки темы. Особый интерес представляет получение мембран со смешанной матрицей и гелевых мембран на основе синтезированных ПИЖ. Для такого состава мембран можно ожидать значительно рост проницаемости и селективности, по сравнению с индивидуальными ПИЖ. Теоретический интерес представляет дальнейшее изучение особенностей взаимодействия CO₂ с полимерными матрицами с привлечением методов квантово-механического моделирования. Полученные данные позволят предсказывать свойства полимерных материалов в процессах газоразделения и катализа с участием CO₂. Также перспективно дальнейшее изучение сополимеров хитозана с виниловыми мономерами в процессах первапорации. Следующим шагом в развитии этой темы может стать распространение описанного в диссертации подхода к получению первапорационных мембран на более широкий ряд сополимеров, включающих и другие типы виниловых мономеров.

СПИСОК РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

а) в рецензируемых изданиях:

1. Otvagina K.V. The influence of polycation and counter-anion nature on the properties of poly(ionic liquid)-based membranes for CO₂ separation/ K.V. Otvagina, A.A. Maslov, D.G. Fukina, A.N. Petukhov, Y.B. Malysheva, A.V. Vorotyntsev, T.S. Sazanova, A.A. Atlaskin, A.A. Kapinos, A.V. Barysheva, S.S. Suvorov, I.D. Zanozin, E.S. Dokin, I.V. Vorotyntsev, O.V. Kazarina // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – Is. 6. DOI: 10.3390/membranes13060539 (**Scopus, Web of Science**)
2. Otvagina K.V. Novel composite membranes based on chitosan copolymers with polyacrylonitrile and polystyrene: physicochemical properties and application for pervaporation dehydration of tetrahydrofuran/ K.V. Otvagina, A.V. Penkova, M.E. Dmitrenko, A.I. Kuzminova, T.S. Sazanova, A.V. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev // *Membranes*. – 2019. – V. 9. – Is. 3. DOI: 10.3390/membranes9030038 (**Scopus, Web of Science**)
3. Sazanova T.S. The contributions of supramolecular organization to mechanical properties of chitosan and chitosan copolymers with synthetic polymers according to atomic force microscopy/ T.S. Sazanova, K.V. Otvagina, I.V. Vorotyntsev // *Polymer Testing*. – 2018. – Is. 68. – pp. 350-358. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.031 (**Scopus, Web of Science**)
4. Отвагина К.В. Изучение структурных и теплофизических свойств мембранных материалов на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей/ К.В. Отвагина, А.Е. Мочалова, А.А. Москвичев, Т.С. Сазанова, А.В. Воротынцев, И.В. Воротынцев // *Известия Уфимского научного центра РАН*. – 2018. – Т. 3. – № 2. – С. 88-94. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-2-3-88-94 (**РИНЦ**)
5. Otvagina K.V. Preparation and characterization of facilitated transport membranes composed of chitosan-styrene and chitosan-acrylonitrile copolymers modified by methylimidazolium based ionic liquids for CO₂ separation from CH₄ and N₂/ K.V. Otvagina, A.E. Mochalova, T.S. Sazanova, A.N. Petukhov, A.A. Moskvichev, A.V. Vorotyntsev, C.A.M. Afonso, I.V. Vorotyntsev // *Membranes*. – 2016. – V. 6 (2). – Is. 31A. DOI: 10.3390/membranes6020031 (**Scopus, Web of Science**)

б) тезисы в сборниках всероссийских и международных конференций:

1. Отвагина К.В. Разработка метода получения сорбентов типа смол Меррифилда на основе полисульфона и изучение их сорбционных свойств / К.В. Отвагина, А.В. Воротынцев, Т.С. Сазанова, Т.А. Шестоперова, И.В. Воротынцев // 23-я Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки). – Княгинино: НГИЭУ. – 2018. – С. 82.
2. Otvagina K.V. Physico-chemical and transport properties of composite membranes based on chitosan copolymers with polyacrylonitrile and polystyrene/ K.V. Otvagina, A.V. Penkova, M.E. Dmitrenko, A.I. Kuzminova, T.S. Sazanova, A.V. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev // 14th Saint-Petersburg Conference of

Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science". – Saint-Petersburg, Russia.– 2018. – с 156.

3. Отвагина К.В.. Полимерные ионные жидкости на основе метилимидазолия и пиридиния в мембранном газоразделении/ К.В. Отвагина, А.В. Барыкин, А.А. Маслов, М.Е. Атласкина, Д.М. Зарубин, О.В. Казарина, А.В. Воротынцев, И.В. Воротынцев // Тезисы докладов XV Всероссийской научной конференции «Мембраны-22». – Тульская область, Россия. – 2022. – с. 280.

4. Отвагина К.В. Композиционные материалы на основе поливинил бензилхлорида, функционализированного бутилимидазолом и триметиламином в процессах мембранного выделения CO₂/ К.В. Отвагина, А.В. Барыкин, А.А. Маслов, М.Е. Атласкина, Д.М. Зарубин, О.В. Казарина, А.В. Воротынцев, И.В. Воротынцев // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции. «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик, Россия. – 2022.– с. 255.

5. Отвагина К.В. Влияние фазового разделения в смесевой композиции полиамид–полиэтилен оксид на механические и газотранспортные свойства пленочных материалов./ К.В. Отвагина, Г.М. Клейман, З.А. Маркин,Т.С. Сазанова, О.В. Казарина // Всероссийская конференция «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург, Россия. – 2023. – с 118.