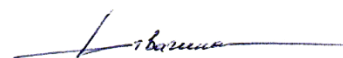


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи



Отвагина Ксения Владимировна

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

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Казарина Ольга Викторовна

Москва — 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1. Диффузионные мембранные процессы: газоразделение и первапорация.....	8
1.1.1. Мембранное газоразделение.....	9
1.1.2. Первапорация.....	11
1.1.3. Общие требования к полимерным мембранам для применения в диффузионных процессах.....	14
1.2. Органические ионные соединения в диффузионных мембранных процессах.....	15
1.2.1. Мембраны с иммобилизованными ИЖ (SILMs).....	16
1.2.2. Мембраны со смешанной матрицей и ионные гели.....	20
1.3. Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в диффузионных мембранных процессах.....	23
1.3.1. Полимерные ионные жидкости.....	23
1.1.1. МММs и Ионные гели ПИЖ/ИЖ.....	28
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	37
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	54
3.1. Мембранные материалы на основе полимерных ионных жидкостей для селективного выделения CO ₂	54
3.1.1. Синтез полимерных ионных жидкостей.....	54
3.1.2. Свойства полимерных ионных жидкостей.....	55
3.1.3. Свойства мембранных материалов на основе ПИЖ.....	61
3.2. Мембранные материалы на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей для селективного выделения CO ₂	69
3.2.1. Синтез сополимеров хитозана с виниловыми мономерами.....	69
3.2.2. Свойства привитых и блок- сополимеров хитозана с виниловыми мономерами.....	73
3.2.3. Свойства мембран со смешанной матрицей на основе ионных жидкостей и сополимеров хитозана с виниловыми мономерами.....	77
3.3. Мембранные материалы на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей для первапорационного осушения ТГФ.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	101
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104

ВВЕДЕНИЕ

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 году [1]. 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 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 поликатиона [2] и молекулярно-массовых характеристик [3] 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.
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 АTR-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), АTR-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 АTR-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 CO_2 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:

И.о. ректора РХТ им. Д.И. Менделеева, д.т.н., профессору И.В. Воротынцеву за помощь в проведении экспериментов по изучению газоразделительных свойств мембранных материалов. Сотруднику НИИ Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского к.х.н. Д.Г. Фукиной за регистрацию СЭМ микрофотографий. Сотруднику каф. органической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, к.х.н. Ю.Б. Малышевой за регистрацию ЯМР-спектров. Сотруднику каф. ВМС и КХ ННГУ им. Н.И. Лобачевского А.О. Григорьевой за регистрацию хроматограмм ГПХ. Сотруднику каф. физики

полупроводников, электроники и наноэлектроники ННГУ им. Н.И. Лобачевского А.А. Москвичеву за регистрацию результатов ДСК и ТГА. К.х.н. Т.С. Сазановой за регистрацию изображений АСМ. Сотрудникам каф. аналитической химии института химии СПбГУ – д.х.н., профессору А.В. Пеньковой, а также к.х.н. М.Е. Дмитренко за возможность стажировки и помощь в изучении первапорационных свойств мембранных материалов. Ресурсным центрам СПбГУ: «Междисциплинарный ресурсный центр «Нанотехнологии» и «Рентгенодифракционные методы исследования» за помощь в исследовании свойств первапорационных мембран.

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

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Диффузионные мембранные процессы: газоразделение и первапарация

Основным функциональным элементом любого мембранного процесса является мембрана. Мембрана — структура, горизонтальные размеры которой больше ее толщины, через которую под воздействием разнообразных сил может осуществляться перенос массы [4]. Особенностью диффузионных процессов является применение для разделения смеси веществ мембран сплошной непористой структуры. Транспорт веществ через мембраны такого типа описывается с помощью механизма «растворение-диффузия» [5]. Массообмен через непористую мембрану представлен следующими стадиями: I. адсорбция целевого компонента разделяемой смеси поверхностью мембраны, основанная на химическом средстве; II. диффузия компонента в объеме мембраны как результат градиента концентрации; III. десорбция целевого компонента со стороны пермеата. Схематичное изображение этого механизма представлено на **рисунке 1**.

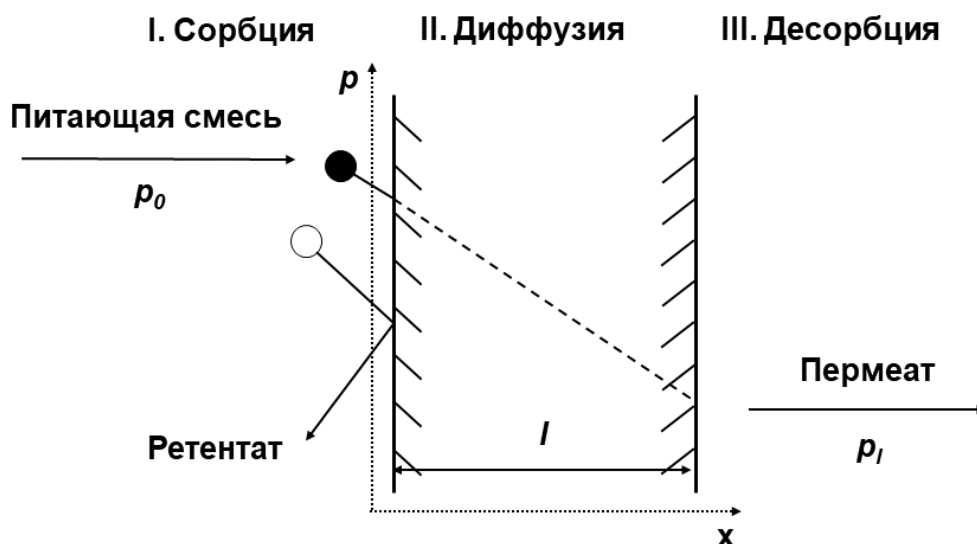


Рисунок 1 – Транспорт веществ через непористую полимерную мембрану по механизму «растворение-диффузия»: p_0 — давление со стороны питающей смеси; p_l — давление со стороны пермеата; l — толщина мембраны

Движущей силой массообмена в этих процессах является разность химических потенциалов целевого компонента с двух сторон мембраны, т.е. наличие перепада концентраций, давлений или температуры. Математически механизм «растворение-диффузия» выражается с помощью **уравнения 1** [6]:

$$P(\text{проницаемость}) = S(\text{растворимость}) \cdot D(\text{диффузия}) \quad (1)$$

Таким образом, в диффузионных процессах разделение веществ происходит благодаря разнице в их химическом сродстве к материалу мембраны (растворимости (S)) и разнице их скоростей диффузии (D) сквозь мембрану. S это термодинамический параметр, который дает представление о количестве пенетранта, адсорбированного мембраной в условиях равновесия. D это кинетический параметр, который дает представление о скорости переноса компонентов смеси через мембрану [7]. Оба компонента выражаются с помощью соответствующих коэффициентов.

Общий для диффузионных процессов механизм массопереноса позволяет использовать одни и те же мембраны в очень разных процессах, для разделения как газовых, так и жидких смесей. К мембранным процессам, функционирующим по механизму «растворение-диффузия» с использованием непористых мембран, относятся газоразделение, первапорация и обратный осмос. Далее будут подробно рассматриваться первые два типа диффузионных процессов.

1.1.1. Мембранное газоразделение

Мембранное газоразделение это процесс разделения бинарных или многокомпонентных газовых смесей с помощью селективного барьера — мембраны. В газоразделении смесь газов под высоким давлением (p_0) приводится в контакт с селективной стороной мембраны, а пермеат удаляется с обратной стороны мембраны при низком давлении (p_1). Процесс мембранного газоразделения представлен на **рисунке 2**.

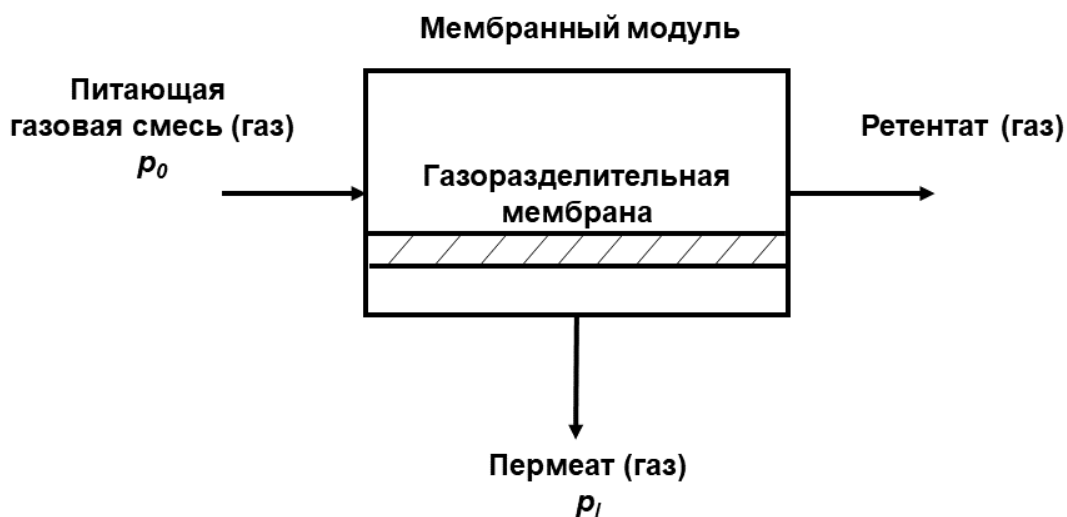


Рисунок 2 – Процесс мембранного газоразделения

Процесс газоразделения может проводиться как с помощью непористых, так и пористых мембран, однако на сегодняшний день, все коммерческие газоразделительные мембраны являются непористыми или композиционными (асимметричными) с непористым селективным слоем.

Если в процессе газоразделения используются непористые мембраны, то такой процесс носит диффузионный характер и протекает по механизму «растворение-диффузия».

Для большинства газоразделительных процессов поток компонента газовой смеси i через мембрану равен:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{i0} - p_{i1})}{l} \quad (2)$$

где, D_i — коэффициент диффузии, S_i — коэффициент растворимости, p_{i0} — давление компонента i со стороны питающей смеси, p_{i1} — давление компонента i со стороны пермеата, l — толщина мембраны.

Произведение $D_i S_i$ является коэффициентом проницаемости P_i .

Способность мембраны разделять два газа i и j оценивается с помощью значения селективности:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{D_i}{D_j}\right) \left(\frac{S_i}{S_j}\right) \quad (3)$$

Если селективность рассчитана с использованием значений коэффициентов проницаемости, определенных для индивидуальных газов, то такая селективность носит название идеальной. Ее значение может отличаться от реальной селективности, определенной для газовых смесей различного состава.

Для оценки газоразделительных свойств мембран используют график зависимости селективности мембраны от ее проницаемости, предложенный Робсоном [8]. Особенностью полимерных газоразделительных мембран является сильная обратная зависимость между проницаемостью и селективностью. Этот феномен отражен в «верхней границе Робсона» — линии на графике Робсона, соединяющей полимерные материалы с наибольшей селективностью при максимально возможной проницаемости, выше которой пока не получено мембранного материала с лучшими свойствами. Верхние границы Робсона, определенные для пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 в 2008 году представлены на **рисунке 3** [9].

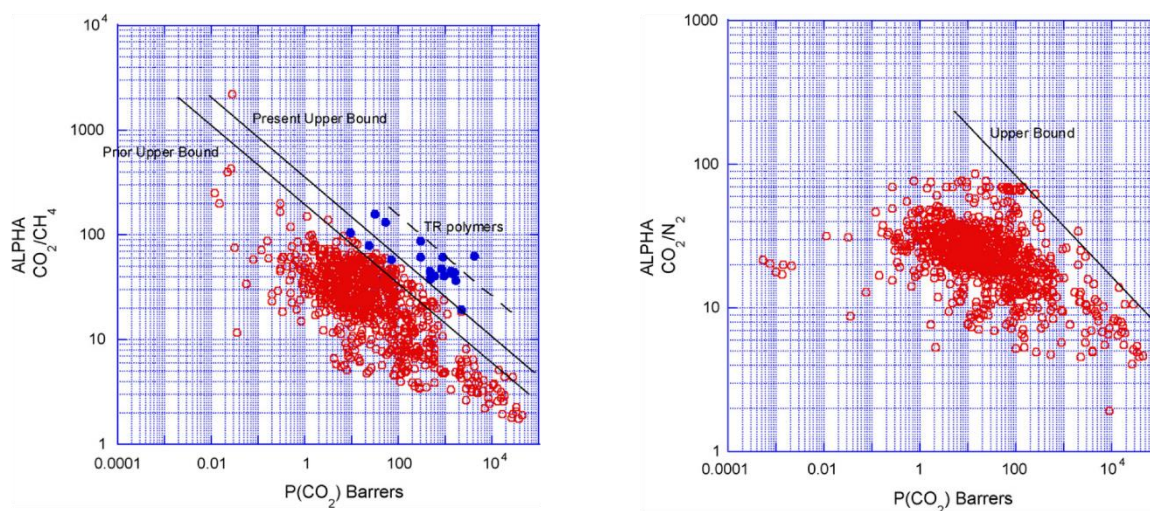


Рисунок 3 – Верхние границы Робсона для пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 [9].

Одной из целей создания новых мембранных материалов для газоразделения является преодоление этого лимита и выход за пределы верхней границы Робсона.

Две трети всего рынка мембранного газоразделения составляют выделение азота или воды из воздуха и очистка водорода для получения синтез-газа для производства аммиака. Растущей областью применения мембранного газоразделения является очистка природного и попутного нефтяного газа от примесей кислых газов (углекислого газа и сероводорода), влаги и азота, а также отделение C_{3+} углеводородов от метана при переработке природного газа. Кроме того, мембранное газоразделение используется для обогащения воздуха кислородом, для очистки воздуха от летучих органических соединений, а также для разделения паро-газовых и паро-паровых смесей органики.

На сегодняшний день, десяток полимерных материалов составляют 90% всех промышленно используемых мембран для газоразделения [10]. Однако их эксплуатационные свойства и производительность не удовлетворяют потребностям всего разнообразия газоразделительных задач, в связи с чем существует постоянная необходимость в поиске новых мембранных материалов.

1.1.2. Первапорация

Первапорация – это мембранный процесс разделения бинарных, или в некоторых случаях, мультикомпонентных жидких смесей путем селективного испарения через мембрану, обладающую непористой структурой. Первапорация представляет собой процесс, в котором жидкая питающая смесь приводится в контакт с селективной стороной мембраны, в то время как пермеат удаляется с другой стороны мембраны в паровой фазе [11]. Процесс первапорации изображен на **рисунок 4**.

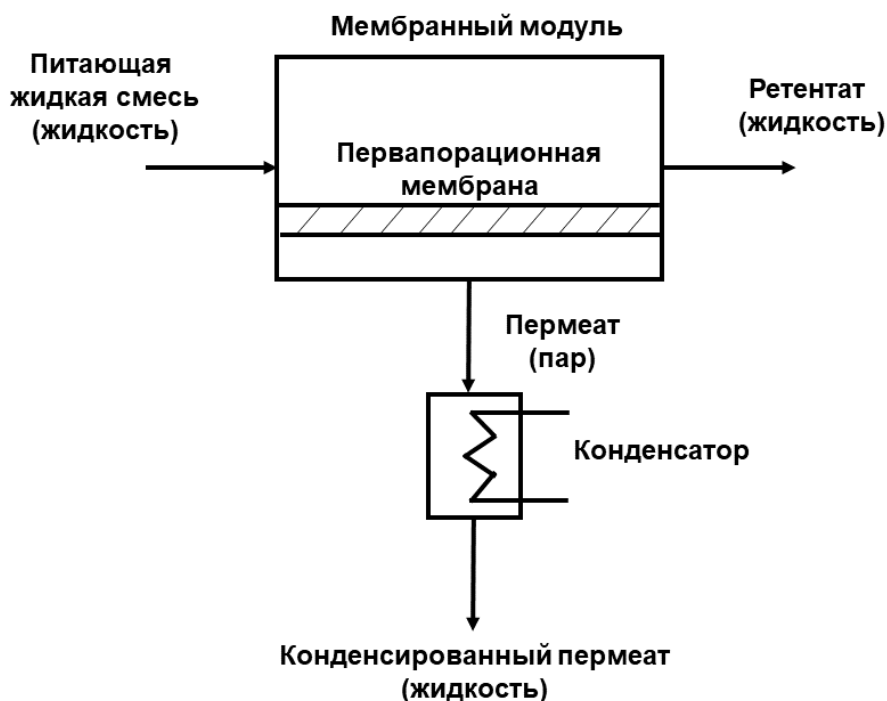


Рисунок 4 – Процесс первапорации

Поскольку первапорация является частным случаем диффузионного процесса, разделение компонентов смеси происходит преимущественно за счет разницы в их способности растворяться в материале мембраны, а не за счет их летучести.

В процессе первапорации поток компонента i жидкой разделяемой смеси через мембрану равен:

$$J_i = \frac{D_i(S_i^l p_{i0} - S_i^g p_{i1})}{l} \quad (4)$$

где D_i – коэффициент диффузии компонента i , S_i^l – коэффициент сорбции компонента i из жидкой фазы, S_i^g – коэффициент сорбции компонента i из газовой фазы, p_{i0} и p_{i1} – парциальные давления пара компонента i в питающей смеси и в пермеате соответственно, l – толщина мембраны.

На практике вычислить значения парциальных давлений пара p_{i0} и p_{i1} компонента i затруднительно. Поэтому в лабораторных условиях для оценки эффективности процесса первапорации чаще используются значения удельной производительности (J) и фактора разделения (β), а также их произведения – индекса первапорационного разделения (PSI) [12].

$$PSI = J \cdot (\beta - 1) \quad (5)$$

Удельная производительность J , как правило, имеет размерность кг/(м²час) и рассчитывается по формуле:

$$J = \frac{m}{F \cdot \tau} \quad (6)$$

где m – масса пермеата, прошедшего за время τ через мембрану площадью F .

Фактор разделения β – это соотношение концентраций компонентов i и j в пермеате и питающей смеси:

$$\beta = \frac{X_i^p / X_j^p}{X_i^f / X_j^f} \quad (7)$$

где X_i^p и X_j^p – массовые доли компонентов i и j в пермеате, X_i^f и X_j^f – массовые доли компонентов i и j в исходной (питающей) смеси.

Если фактор разделения рассчитывается на основе данных, полученных для чистых компонентов, то он считается идеальным фактором разделения. Значения идеального и реального факторов разделения могут отличаться из-за сорбционной конкуренции компонентов на поверхности мембраны, аналогично идеальной и реальной селективности в процессе газоразделения.

По сравнению с традиционными методами разделения жидких смесей (сорбция воды осушающими агентами, экстракция, дистилляция, ректификация) первапарация обладает рядом преимуществ и является “зеленой” альтернативой этим процессам. Пervaпарации свойственны все основные положительные черты мембранных процессов: низкое энергопотребление процесса, компактное и простое в управлении техническое оформление, экологическая безопасность. В то же время, главной особенностью первапарации по сравнению с традиционными методами является высокая эффективность разделения азеотропных смесей, близки кипящих компонентов и смесей изомеров. Последнее преимущество обусловлено тем, что на процесс первапарации в меньшей степени оказывают влияние свойства разделяемой системы и природа компонентов, при этом эффективность разделения обусловлена характеристиками мембраны и условиями проведения процесса [13].

Пervaпарация применяется как для осушения органических растворителей, в том числе разделения водно-органических смесей азеотропного состава (гидрофильная первапарация), так и для очистки сточных вод, содержащих органические компоненты, для разделения продуктов ферментации в биотехнологии и другими (гидрофобная первапарация). Разделение смесей органических растворителей реализуют с помощью органоселективной первапарации.

1.1.3. Общие требования к полимерным мембранам для применения в диффузионных процессах

Как отмечалось ранее, с учетом особенностей механизма транспорта «растворение-диффузия», эффективность разделения компонентов в диффузионных процессах напрямую зависит от характеристик используемой мембраны. В связи с этим, особое внимание уделяется выбору мембранного материала для решения конкретной разделительной задачи.

Природа полимерного материала, а также способы его модификации определяют основные транспортные свойства мембран. Для применения в диффузионных процессах мембрана должна сочетать в себе высокую проницаемость при максимально достижимой селективности. То есть, для процессов газоразделения, создание новых мембранных материалов должно фокусироваться на стремлении выйти за пределы линии Робсона.

Кроме непосредственно транспортных характеристик полимерного материала, для применения в качестве мембран также важны и другие эксплуатационные характеристики. К ним, в первую очередь, относятся физико-механическая прочность, поскольку материал мембраны должен выдерживать перепад между полостями низкого и высокого давления; термическая стабильность, поскольку многие мембранные процессы, а в особенности первапорация, часто реализуются при повышенной температуре [13]; химическая устойчивость, необходимая для того, чтобы мембрана не разрушалась под воздействием компонентов разделяемой смеси. Кроме того, выделяют необходимость стабильности транспортных характеристик мембран во времени [14]. Немаловажным аспектом разработки нового мембранного материала является и его экономическая целесообразность.

Однако, несмотря на все достоинства, полимерные мембраны имеют и ряд недостатков. В первую очередь, это сложность утилизации. Полимерные материалы в большинстве своем не поддаются естественному разложению в условиях окружающей среды. Накопление пластиковых отходов приводит к серьезным негативным последствиям для фауны мирового океана, а некоторые продукты частичного разложения полимерных материалов и мелкая полимерная пыль, загрязняющие воздух, почву и воду, могут представлять серьезную опасность и для здоровья человека. Кроме того, применение полимерных мембран по-прежнему лимитировано их производительностью. Поскольку производительность напрямую зависит от физико-химического взаимодействия материала мембраны с компонентами разделяемой смеси, для каждой разделительной задачи требуется индивидуальный подбор мембранного материала с необходимыми транспортными и эксплуатационными свойствами.

Таким образом, разработка новых мембранных материалов для диффузионных процессов заключается: 1) в синтезе полимеров, превосходящих предшественников по транспортными

и/или эксплуатационным характеристикам, 2) управлении архитектурой мембраны для достижения максимальной производительности, экономической целесообразности мембранного материала, а также стабильности его транспортных и эксплуатационных характеристик во времени, 3) поиске полимерного сырья для изготовления мембран, способного к естественному разложению в условиях окружающей среды, а также 4) поиске универсальных материалов для применения в различных диффузионных мембранных процессах.

1.2. Органические ионные соединения в диффузионных мембранных процессах

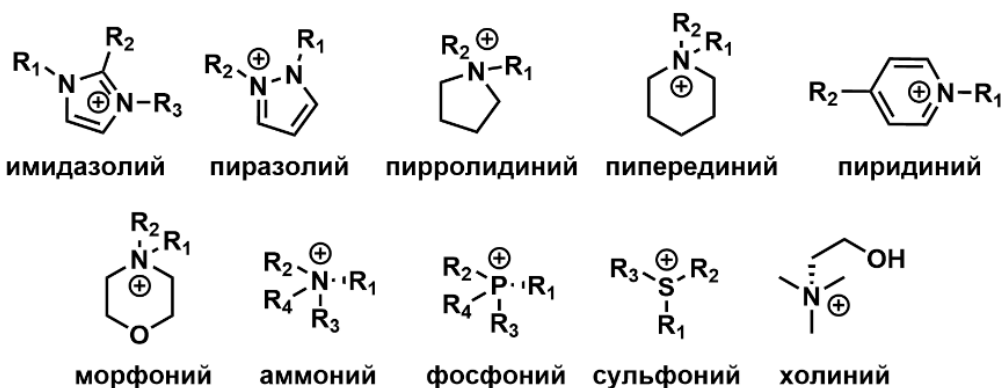
В случае непористых мембран для диффузионных процессов, природа мембранного материала имеет основополагающее значение, поскольку разделение веществ происходит не за счет разницы в размерах молекул, а за счет их различной способности растворяться и диффундировать в материале мембраны.

В последние десятилетия особый интерес в области создания мембранных материалов привлекают органические ионные соединения: ИЖ и их полимерные аналоги – ПИЖ. Эти соединения демонстрируют высокую эффективность при разделении газовых смесей углеводородов и кислых газов (CO_2 , H_2S), а также при обезвоживании органических растворителей в процессе первапорации.

ИЖ – это соли, состоящие из органических катионов и органических или неорганических анионов, с пониженной температурой плавления. Ионные жидкости, находящиеся в жидком состоянии в пределах температур до 100°C выделяют в отдельный подкласс – RTILs (room temperature ionic liquids). Низкие температуры плавления ИЖ являются следствием слабых межмолекулярных взаимодействий, а также сложности упаковки асимметричных ионов в ионной кристаллической решётке и делокализации их зарядов. ИЖ обладают уникальной комбинацией свойств, среди которых незначительная летучесть, термическая стабильность, низкая воспламеняемость и высокая ионная проводимость [15,16]. Они находят широкое применение в химическом синтезе [17,18] и катализе [19,20], электролизе [21,22], экстракции [23–25] однако особый интерес вызывает применение ИЖ в области газоразделения – очистки природного газа от «кислых газов». Благодаря тому, что квадрупольный момент молекул CO_2 выгодно взаимодействует с электростатическими зарядами ИЖ, они обладают высокой растворяющей способностью по отношению к этому газу.

Особое значение имеет возможность управления физико-химическими свойствами ИЖ путем объединения различных катионов и анионов или путем введения функциональных групп. На **рисунке 5** показаны типы катионов и анионов ИЖ, которые наиболее активно изучаются в области мембранных диффузионных процессов.

Органические катионы



Анионы

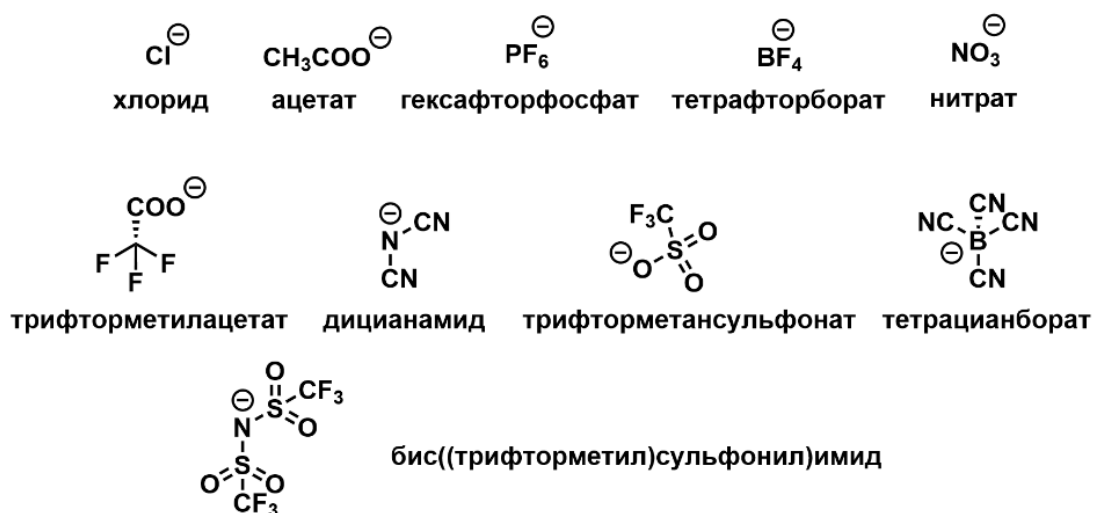


Рисунок 5 – Типы катионов и анионов ИЖ, часто применяемых в мембранных диффузионных процессах

1.2.1. Мембраны с иммобилизованными ИЖ (SILMs)

Одним из первых подходов к применению ИЖ в диффузионных мембранных процессах стало получение мембран с иммобилизованными ИЖ (supported ionic liquid membrane – SILMs). В SILMs выбранная ИЖ иммобилизуется в поры инертной пористой мембраны за счет капиллярных сил [26]. Принцип SILMs изображен на **рисунке 6**.

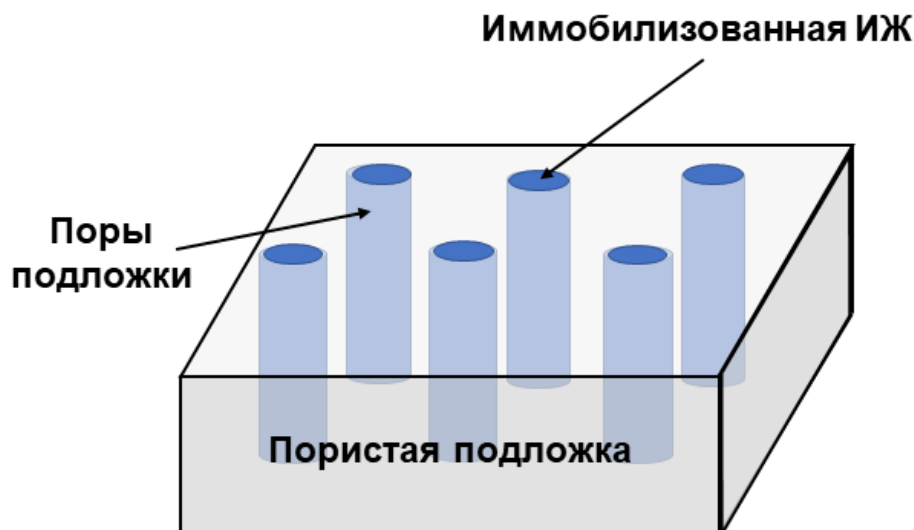


Рисунок 6 – SILMs – пористая мембрана с иммобилизованной ИЖ

Несмотря на комбинацию высоких значений проницаемости и селективности при отделении CO_2 , стабильность SILMs все еще остается открытым вопросом, поскольку этот тип мембран подвержен нарушению структурной целостности при значениях трансмембранного давления достаточно высоких для выхода ИЖ-фазы из пор носителя, что значительно сокращает срок эксплуатации мембран.

Ионные жидкости на основе имидазолия активно изучались для отделения CO_2 с помощью SILMs. В работах Cadena с коллегами [27] и Antony с коллегами [28] изучались особенности взаимодействия ИЖ с CO_2 . В первом случае было показано влияние структуры катиона на растворение CO_2 . Во втором же случае авторами продемонстрировано влияние аниона. Было установлено, что в случае катиона, наличие или отсутствие метильной группы на атоме имидазолия C-2 оказывает лишь незначительное влияние [27]. С другой стороны, природа аниона значительно сильнее влияет на растворимость CO_2 в ИЖ [28]. Из этих работ был сделан вывод о том, что высокое сродство CO_2 к ионным жидкостям обусловлено квадрупольным моментом газа. Газы с большим дипольным или квадрупольным моментом, или газы, способные образовывать водородные связи с ионными жидкостями, хорошо растворимы в ионных жидкостях.

Scovazzo с коллегами [29] измеряли проницаемость газов через SILMs. Было установлено, что для ИЖ [emim][Tf₂N] наблюдаются самые высокие значения коэффициента проницаемости – 1702 Баррер (1 Баррер = $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ смHg}^{-1} = 7,5005 \cdot 10^{-18} \text{ м}_{\text{СТР}}^3 \cdot \text{м} \cdot \text{м}^{-1} \text{ Па}^{-1} \text{ s}^{-1}$). В своей дальнейшей работе Scovazzo с коллегами [30] систематизировали знания о разделении газов с помощью SILMs. Данные о проницаемости девяти газов были приведены для более чем семидесяти ИЖ. Все значения были указаны для индивидуальных ИЖ и не пересчитывались для SILMs. Авторы предложили использовать эти результаты в качестве

частного случая верхней границы Робсона для оценки возможности создания мембран с использованием ИЖ.

Универсальный подход к получению и изучению свойств SILMs был описан Neves с коллегами [31]. ИЖ на основе катиона 1-п-алкил-имидазолия были иммобилизованы в пористую подложку из поливинилиденфторида (ПВДФ). Исследование проницаемости проводилось как на отдельных газах (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4) так и на бинарных смесях (CO_2/N_2 , CO_2/CH_4). Было обнаружено, что длина алкильного заместителя влияет на растворимость газов в ИЖ: чем длиннее цепь, тем лучше растворимость. Было показано, что проницаемость газов через ИЖ, содержащие $[Tf_2N]$ анион лучше, чем через те, в состав которых входит анион $[BF_4]$. Кроме того, авторами [31] было сделано важное открытие о том, что наличие паров воды в питающем газовом потоке приводит к повышению проницаемости мембран и снижению селективности по сравнению с разделением сухого газа.

Bates с коллегами [32] изучали влияние аминоалкильного заместителя в катионе имидазолия на проницаемость газов. Было установлено, что CO_2 образует карбамат аммония с аминогруппой, что приводит к повышению селективности мембран. Mahurin с коллегами [33] в своей работе получали SILMs с использованием ИЖ, содержащих нитрильную группу ($C\equiv N$). Изучалось влияние количества (две, три или четыре группы) нитрильных групп в ИЖ на проницаемость газов. Оказалось, что увеличение числа нитрильных групп повышало растворимость CO_2 в ИЖ, однако результаты проницаемости были сравнимы с $[emim][Tf_2N]$. Вага с коллегами [34] работали над исследованием ИЖ, функционализированных фторалкилом. Эксперименты по газоразделению с помощью SILMs, содержащих эти ИЖ, показали, что идеальная селективность для пар газов CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 снижается с увеличением длины алкильной цепи. На основе этих данных авторами был разработан метод для предсказания растворимости CO_2 в ИЖ с алкильными заместителями различной длины. Кроме того, было установлено, что для ИЖ, содержащих фторалкильную группу, селективность CO_2/CH_4 увеличивается, в то время как селективность CO_2/N_2 снижается.

Другие типы ИЖ, не содержащие катион имидазолия, также изучались в процессах газоразделения с помощью SILMs. Cserjesi с коллегами [35] разделяли H_2 , N_2 , CO_2 и CH_4 с помощью ESOENGTM 111P (1-этил-3-этилсульфат метилимидазолия), AmmoengTM 100, Cyphos 102–106, 163, 166 и 169 и $[SEt_3][Tf_2N]$ иммобилизованных в поры подложки из ПВДФ. ИЖ серии Cyphos, за исключением Cyphos 102 (тригексилтетрадецил бромид фосфония) и 103 (тригексилтетрадецилфосфоний деканоат) приводили к нарушению структуры полимерного носителя. Остальные ИЖ продемонстрировали удовлетворительную проницаемость для газов CO_2 , CH_4 , N_2 и H_2 , в то время как AmmoengTM 100 показала самую высокую, а $[SEt_3][Tf_2N]$ самую низкую проницаемость. Кроме того, авторами было замечено что присутствие CO_2 в газовой

смеси увеличивает проницаемость других газов, что связано с пластификацией полимерного носителя из ПВДФ.

Систематизацию знаний по выделению CO_2 с помощью RTIL на основе имидазолия провели Vara с коллегами [36]. В этой публикации собраны и коэффициенты растворимости, константы Генри и другие параметры растворения для CO_2 и других газов (обычно CH_4 и N_2) в ИЖ на основе имидазолия.

Несмотря на то, что наиболее перспективным направлением считается применением ИЖ для выделения CO_2 , также изучалась и возможность выделения других газов. Neves с коллегами [37] попробовали применить SILMs для выделения водорода из газовой смеси, полученной в результате бактериальной ферментации. Смесь содержала N_2 , H_2 и CO_2 . Для газоразделения применялись мембраны из ПВДФ с иммобилизованными ИЖ на основе катиона имидазолия с различной длиной боковой цепи. Было обнаружено, что все протестированные мембраны наиболее проницаемы CO_2 , при этом H_2 занял второе место. В селективности наблюдалась следующая тенденция: $\text{CO}_2/\text{N}_2 > \text{CO}_2/\text{H}_2 > \text{H}_2/\text{N}_2$.

Газы H_2S и SO_2 также выделяли с помощью SILMs. Jiang с коллегами [38] описали проницаемость и селективность ИЖ на основе имидазолия для SO_2 . Авторы обнаружили, что коэффициент проницаемости SO_2 на порядок выше, чем у CO_2 во всех протестированных SILMs (наибольшее значение получено для [emim][BF₄], 9350 Баррер). Идеальная селективность мембран показала следующую тенденцию: $\text{SO}_2/\text{N}_2 > \text{SO}_2/\text{CH}_4 > \text{SO}_2/\text{CO}_2$.

Несмотря на то, что основным компонентом SILMs, отвечающим за газоразделительные свойства мембран, является ИЖ, особенности ее взаимодействия с подложкой также имеют немаловажную роль. В работе Cichowska-Korczyńska с коллегами [39] приводится детальное исследование взаимодействия между распространенными ИЖ и широко применяемыми пористыми подложками. Ган с коллегами [40] использовали для иммобилизации ИЖ наночастицы пористых мембран. Меньший размер пор носителя по сравнению с микрофильтрационными и ультрафильтрационными мембранами позволил SILMs оставаться стабильными вплоть до перепада давлений в 10 бар.

SILMs также изучались и в процессах первапорации. Ong and Tan [37] изучали SILM на основе [C₄mim][BF₄] и поливинилового спирта (ПВС). Состав исходной смеси EtAc/EtOH/H₂O составлял 82,6/8,4/9,0 масс%. При 30°C коэффициент разделения β и удельная производительность J_f при первапорационном осушении были равны 247 и 385 г/м²ч соответственно.

Izák с коллегами изучали несколько типов SILMs в первапорации [41,42]. Было показано, что иммобилизация 15 масс% ИЖ (тетрацианобората тетрапропиламмония) в пористую ультрафильтрационную мембрану (размер пор 60 нм), покрытую тонкой пленкой

полидиметилсилоксана, обеспечивала высокую стабильность и селективность SILMs. Кроме того, удалось интенсифицировать ферментацию ацетона, бутанола и этанола бактериями *S. acetobutylicum* путем первапорации с использованием полученных мембран при 37°C. Эффективность удаления продуктов брожения составила 2,34 г/лч [41]. Изак с коллегами [42] также показали, что использование [C₄mim][BF₄] иммобилизованной в мембране PERVAP 2205 смещает равновесие реакции этерификации (–)-борнеола уксусной кислотой при 60°C в сторону образования (–)-борнилацетата. Присутствие [C₄mim][BF₄] позволило повысить конверсию реакции с 22% до 44% за счет селективного удаления воды из реакционной среды при первапорации.

Действительно, в области создания диффузионных мембран с использованием ИЖ была проделана колоссальная работа. Для получения этих мембран применялись как различные пористые подложки, так и различные ИЖ. Однако, всё же для большинства SILMs как в газоразделении, так и в первапорации характерен один и тоже недостаток – при перепаде давлений ионная жидкость вытекает из пор и просачивается в пермеат. Поэтому несмотря на большой объем исследований в этой области SILMs до сих пор не находят реального применения в промышленных процессах.

В связи с этим, следующим этапом развития идеи применения ИЖ в мембранных технологиях стало получение мембран со смешанной матрицей, а также мембран на основе ПИЖ.

1.2.2. Мембраны со смешанной матрицей и ионные гели

Другой способ получать мембраны на основе ИЖ – введение их в полимерную матрицу непосредственно на этапе формовки мембраны в качестве добавки. В зависимости от концентрации ИЖ по отношению к полимеру, такие мембраны получили название мембраны со смешанной матрицей (Mixed matrix membranes – MMMs) с концентрацией ИЖ < 10% или ионные гели (Ionic liquid gel membranes) с концентрацией ИЖ > 10% [43].

Наполнители полимерных матриц, которые применяются для получения MMMs, делятся на три основных типа: неорганические (углеродные нанотрубки (УНТ) и фуллерены, цеолиты, графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄)), органические (пористые ароматические каркасы (PAF), ионные жидкости (ИЖ), пористые органические клетки (POC), ковалент-органические каркасы (COF)) и гибридные (металл-органические каркасы (MOF), металл-органические многогранники (MOP)) и представлены на **рисунке 7**.

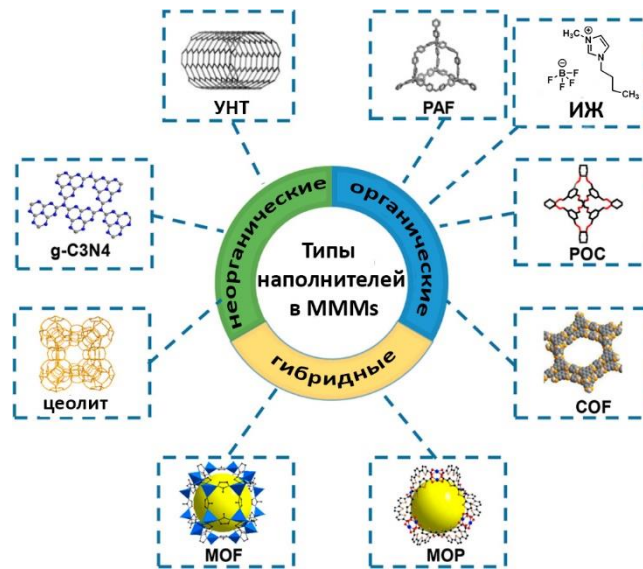


Рисунок 7 – Наполнители полимерных матриц для получения (MMMs)

Hong с коллегами [44] получили гелевые мембраны с высоким содержанием $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ с использованием сополимера ПВДФ-со-ГФП (гексафлюэропропилен) в качестве полимерной основы. Оказалось, что проницаемость мембран сильно зависит от содержания ИЖ. При соотношении полимер/ИЖ 1:0,5 коэффициент проницаемости CO_2 составил 45 Баррер. При этом, коэффициент проницаемости композиции с составом 2:1 достиг уже 400 Баррер, что сравнимо со значениями, характерными для SILMs.

Liang с коллегами [45] исследовали мембраны из полибензимидазола и Каптона™ (поли(пиромеллитимид-со-4,4'-оксианилин)) с добавлением $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. MMMs были получены по стандартной для получения этого типа мембран методике: полимер и ИЖ растворяли в подходящем растворителе, а затем методом полива на подложку получали композиционные мембраны. Измерения проницаемости проводили при высокой температуре (200°C), но даже в таких экстремальных условиях коэффициент проницаемости для CO_2 этих мембран не превысил 40 Баррер, что примерно в десять раз ниже, чем у классических SILMs. You с коллегами [46] попытались ввести ИЖ в широко распространенные мембраны Nafion. Их гипотеза заключалась в том, что ИЖ сольватирует кислотные группы материала Nafion также, как и вода. Они синтезировали два различных образца: простой композит Nafion–ИЖ на подложке из полисульфона (ПСФ), а также композит, полученный электропрядением Nafion/PEO с добавкой ИЖ $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$ и $[\text{hmim}][\text{BF}_4]$. Авторами были детально изучены взаимодействия между ИЖ и CO_2 в мембранах, а также рассчитаны оптимизированные структуры комплексов ИЖ– CO_2 .

Bernardo с коллегами [47] исследовали транспортные свойства гелевой мембраны, состоящей из Ребах™ (полиэфирблокамид) и $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Otf}]$. Использовались два типа Ребах™ (1657 и 2533), содержание ионной жидкости изменялось от 0 до 80 масс%. Оказалось, что

газотранспортные свойства Pebax™ в зависимости от марки меняются различным образом при добавлении ИЖ. Проницаемость Pebax 1657 увеличилась, а селективность снизилась для большинства исследованных газовых пар. А вот газотранспортные свойства Pebax 2533 не изменились после добавление ионной жидкости.

Hudiono с коллегами [48] разработали трехкомпонентную мембрану со смешанной матрицей с использованием [emim][Tf₂N], сшивающего агента для ИЖ и цеолита (SAPO 34). Они изучали три типа композитов: в первом случае суспензия ИЖ и SAPO 34 была нанесена на пористую подложку из ПСФ; во втором в ИЖ сшивалась дивинилбензолом с добавкой цеолита; в третьем случае мембрана содержала все три компонента – сшитую ИЖ, свободную ИЖ и цеолит. Авторы определяли коэффициент диффузии и растворимости газов CO₂, CH₄ и N₂ во всех образцах мембран. Было обнаружено, что мембрана, содержащая свободную ИЖ характеризуется самым высоким коэффициентом диффузии для всех газов, а трехкомпонентная мембрана демонстрирует самые высокие значения коэффициента растворимости. К сожалению, ни одна из этих мембран не приблизилась к верхней границе Робсона 2008 года. Более детально этот подход Hudiono с коллегами изучали в своих последующих работах [49], где рассматривались различные комбинации ИЖ и сшитой ИЖ.

Park с коллегами [50] исследовали мембрану, состоящую из ПВДФ и [C₄mim][BF₄] для отделения кислых газов, которые обычно присутствуют в природном газе. Для получения мембран авторы использовали процесс низкотемпературной инверсии фаз. Они подготовили серию образцов, насыщенных ИЖ, с увеличением массового соотношения ИЖ/полимер (до 2,5), для которых были определены проницаемость, коэффициент диффузии и растворимости газов CO₂, H₂S и CH₄. Было обнаружено, что коэффициент диффузии увеличивается с увеличением увеличения содержания ИЖ. При этом коэффициент растворимости также увеличивался, но не так быстро. Отдельного упоминания заслуживает великолепный результат, полученный для разделения H₂S и CH₄. Коэффициент проницаемости по H₂S достиг 800 Баррер, а селективность по H₂S/CH₄ составила 200, что является настоящим успехом.

Erdni-Goryaev с коллегами [51] разработали мембраны, состоящие из поли(этиленгликоль)-со-диметакрилата и поли(этиленгликоль)-со-метилового эфира метакрилата и 50 масс% ИЖ. Мембраны использовались при разделении CO₂/N₂ и CO₂/O₂. В обоих случаях мембраны показали коэффициент проницаемости не выше 106 Баррер.

Можно сделать вывод, что в большинстве случаев газотранспортные свойства MMMs не превосходили классические SILMs. С другой стороны, это направление исследований может развиваться и далее, поскольку количество возможных комбинаций ИЖ, полимера и других модификаторов полимерной матрицы, таких как цеолиты, MOF и др., действительно огромно.

1.3. Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в диффузионных мембранных процессах

1.3.1. Полимерные ионные жидкости

Полимерные аналоги ионных жидкостей – полимерные ионные жидкости (ПИЖ), это подкласс полиэлектролитов, объединяющий высокомолекулярные соединения в состав которых входят ИЖ в качестве мономерных звеньев. Поскольку ПИЖ объединяют преимущества высокомолекулярной природы вещества с уникальными свойствами ИЖ, они были предложены для использования в мембранных процессах для преодоления недостатков SILMs [52]. Используя преимущества полимерной природы ПИЖ, к ним можно применять классические методы переработки полимеров такие как экструзия, литье под давлением, полив, электроспиннинг, и др. Таким образом, на основе ПИЖ возможно получение материалов различной морфологии, включая тонкие пленки или волокна, что имеет чрезвычайно важное значение для производства мембран.

ПИЖ классифицируют по трем основным критериям: по типу иона ковалентно связанного с полимерной цепью (анионные, катионные, цвиттерионные и ионные сополимеры), по типу полимерной цепи (линейные, разветвленные и дендримеры), а также по расположению ионных групп (в основной цепи, заместителе и концевых группах). Классификация ПИЖ представлена на **рисунке 8**.

Для синтеза ПИЖ используются две основные стратегии: (1) полимеризация соответствующей мономерной ИЖ [2,53–55] или (2) полимераналогичные превращения полимерного предшественника [56–60]. Хотя первый способ позволяет точно контролировать состав и структуру полимера, процесс полимеризации осложняется перераспределением электронной плотности между радикалом и заряженными ионными группами.

Это приводит к сложности достижения высоких степеней конверсии мономера при полимеризации и получению продукта с низкой молекулярной массой (ММ), чаще олигомера [2]. Второй подход позволяет синтезировать высокомолекулярные ПИЖ, но состав полимера может быть не совсем однородным из-за того, что степень модификации полимерного прекурсора всегда менее 100% [56].

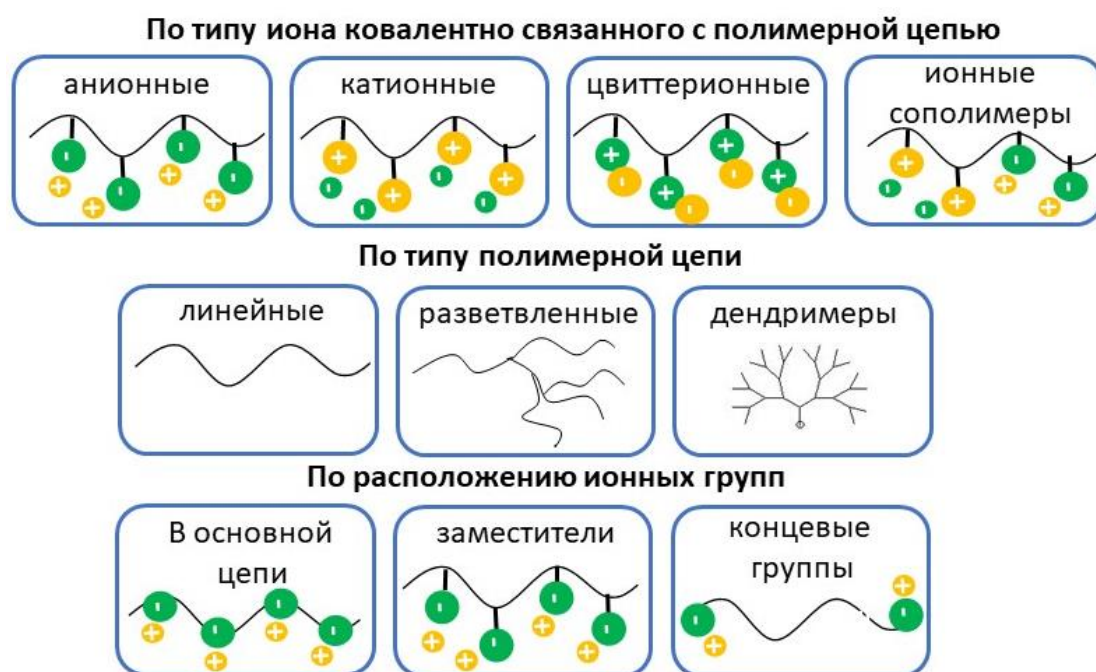


Рисунок 8 – Классификация ПИЖ

Развитие области ПИЖ первоначально следовало по стопам их низкомолекулярных предшественников. Первыми были синтезированы поликатионны, содержащие имидазолий [61–63], пиридилий [64], пипиридилий [65], пирролидиний [65,66], или аммониевые фрагменты [64] с противоионами, содержащими галогениды или атомы фтора. По аналогии с ИЖ, ПИЖ находят применение в различных областях науки и техники, таких как энергетика [67,68] и катализ [69,70], антикоррозионные покрытия [71], поверхностно-активные вещества [72] а также мембранные технологии [73].

Хотя первые исследования предполагали использование ПИЖ в качестве электролитов [74–76], был проведен ряд исследований по изучению сорбции CO_2 в ПИЖ.

В 2005 году Radosz [77,78] с коллегами впервые сообщили об исследовании ПИЖ основе имидазолия с противоионами $[\text{BF}_4]$ и $[\text{PF}_6]$ для поглощения CO_2 . Они показали, что эти соединения демонстрируют высокую сорбционную способность в отношении CO_2 , значения которой даже превосходят соответствующие ИЖ. Позже та же группа продемонстрировала, что ПИЖ на основе аммония обладают более высокой способностью к сорбции CO_2 , чем PИЛ на основе имидазолия [79]. Также было обнаружено, что сорбционные свойства ПИЖ на основе пирролидиния в отношении CO_2 существенно зависят от природы противоаниона [80].

С тех пор как была опубликована пионерская работа группы под руководством R.Noble [56], ПИЖ широко изучались в качестве мембранного материала в газоразделении [2,54–60,81–85].

Потенциал применения ПИЖ в мембранных технологиях показали Campeg с коллегами [86]. Используя данные о растворимости CO_2 , CH_4 , N_2 и принимая во внимание механизм

транспорта «растворение-диффузия», авторы предсказали проницаемость полимеризованных ИЖ за счет снижения коэффициента диффузии газа на несколько порядков.

Вскоре после начала исследований этого класса соединений для создания мембранных материалов оказалось, что ПИЖ обладают низкой проницаемостью, но при этом высокой селективностью. Причем резкое снижение проницаемости CO_2 прямо пропорционально молекулярной массе полиэлектролита [87].

Первые непористые полимерные мембраны на основе ПИЖ для отделения CO_2 были предложены группой под руководством R. Noble [88]. Пять ПИЖ с поликатионами на основе алкилированного имидазолия, связанного с основной полистирольной цепью или полиакрилатной цепью были синтезированы путем УФ-полимеризации. Химическая природа основной полимерной цепи практически не влияла на газоразделительные свойства мембран, в то время как и проницаемость и селективность в основном зависели от длины алкильного заместителя, соединенного с имидазолом. Так, коэффициент проницаемости CO_2 увеличился с 9 до 32 Баррер при переходе от метильного к гексильному заместителю. Однако селективность уменьшилась с 32 до 28 для CO_2/N_2 и с 39 до 17 для CO_2/CH_4 .

С целью улучшения транспортных характеристик мембран Noble с коллегами [89] предложили следующее поколение ПИЖ на основе функционализованного полярными заместителями имидазолия, а именно: олиго(этилен гликолем) или нитрил с концевыми алкильными группами. Включение нитрильных групп значительно понизило коэффициент проницаемости мембран по CO_2 (4-8 Баррер), а вот коэффициент проницаемости полимеров с олиго(этилен гликолем) по CO_2 составил 16-22 Баррера, что согласуется с результатами полученными для первого поколения ПИЖ с алкильными заместителями при имидазоле (9-32 Баррер).

Сшитые ПИЖ с различными спейсерами также изучались в газоразделении [90]. Селективность этих материалов составила 22-28 для CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 при коэффициенте проницаемости 3,8-4,4 Баррер. Однако сшивка ПИЖ затрудняет получение газоразделительных мембран.

В дополнение к ПИЖ с основной цепью из полистирола и полиакрилата были исследованы ПИЖ с основной цепью на основе полиэтилена, поскольку винилимидазольные мономеры легче синтезировать, чем их стирольные аналоги. Carlisle с коллегами [91] оценили транспортные свойства шести ПИЖ на основе винилимидазолия с противоионом $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Результаты показали значительное отличие в коэффициенте проницаемости этих соединений от ПИЖ более ранних поколений в следствии более жесткой полимерной матрицы. Наиболее проницаемой по CO_2 оказалась ПИЖ с функционализированным дисилоксаном винилимидазолиевым катионом (130 Баррер), однако наименее селективной ($\text{CO}_2/\text{N}_2 = 14$,

$\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 8,7$). Напротив, фторалкильный заместитель повысил селективность CO_2/CH_4 без изменения коэффициента проницаемости CO_2 .

Li с коллегами [92] синтезировали новую ПИЖ на основе винилимидазолия с алкильным заместителем разной длины с противоионом $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$. Авторы наблюдали, что увеличение длины алкильного заместителя с этила до гексила повышает проницаемость CO_2 , но снижает селективность CO_2/N_2 мембран.

Катионные ПИЖ с имидазолом в основной цепи были также разработаны Noble с коллегами [93]. В этом случае имидазол располагался в основной полимерной цепи между алкильными спейсерами, что привело к принципиально новой упаковке макромолекулярных цепей. Однако их транспортные свойства не превосходят полученные для более ранних ПИЖ. Селективность полученных мембран составила $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 24$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 20$, а коэффициент проницаемости достиг лишь 5,3 Баррер.

Большинство ПИЖ, предложенных в качестве мембранной матрицы для отделения CO_2 , образуют хрупкие пленки, не выдерживающие перепад давлений в процессе газоразделения. Однако широкий диапазон возможностей для управления составом и структурой полимеров за счет разумного выбора мономерных звеньев, а также большое разнообразие методов модификации по-прежнему обуславливают научный интерес к этому классу соединений в мембранных технологиях.

В случае ПИЖ, как тип ионов, так и природа основной цепи полимера играют важную роль в эффективности мембранного разделения [2,65,80,94]. Noble с коллегами [95] показали, что ПИЖ на основе стирола демонстрируют более высокую селективность по отношению к CO_2 , чем ПИЖ на основе винильных мономеров.

Один из наиболее интересных классов ПИЖ, предложенных для газоразделения – аминоксодержащие производные поливинилбензилхлорида (pVBCl) [54,89,95–98]. pVBCl действительно является хорошим выбором для синтеза ПИЖ благодаря своим исключительным механическим свойствам. Мономер VBCl является дешевым, доступным и легко модифицируемым исходным материалом. В **таблице 1** обобщены газоразделительные свойства мембран на основе ПИЖ, синтезированных из гомополимера VBCl.

Как видно из **таблицы 1**, ПИЖ в чистом виде демонстрируют очень скромные значения проницаемости, но высокую селективность в сравнении с SILMs и некоторыми MMMs. Однако, получение MMMs или ионных гелей с полимерной матрицей на основе ПИЖ, наполненной ИЖ, позволило совершить качественный скачок в получении высокоселективных и проницаемых мембран.

Таблица 1 – Газотранспортные свойства мембран на основе ПИЖ, полученных из гомополимера VBCI

Формула ПИЖ	P^a (CO ₂), Баррер	P (N ₂), Баррер	P (CH ₄), Баррер	α^b (CO ₂ /N ₂)	α (CO ₂ /CH ₄)	Источник
p[VBimOEG* ₁][Tf ₂ N]	16±1	0,39±0,02	0,48±0,01	41	33	[89]
pVB[imOEG* ₂][Tf ₂ N]	22±1	0,5±0,01	0,74±0,02	44	29	
p[VBimC ₃ CN][Tf ₂ N]	4,1±0,1	0,11±0,01	0,11±0,01	37	37	
p[VBimC ₅ CN][Tf ₂ N]	8,2±0,3	0,21±0,01	0,28±0,02	40	30	
p[VB(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃ im] [Tf ₂ N]	22±1	–	–	44	29	
p[VBmim][Tf ₂ N]	9,2±0,5	0,29±0,01	0,24±0,01	32	39	[54]
p[VBbim][Tf ₂ N]	20±1	0,67±0,02	0,91±0,06	30	22	
p[VBC ₆ im][Tf ₂ N]	32±1	1,4±0,1	2,3±0,1	28	17	
Формула ПИЖ	$P_{CO_2}^b$, GPU ^e	P_{N_2} , GPU ^г		α^{**} (CO ₂ /N ₂)		
p[VBTMA][Tf ₂ N]	132,0±44,0	5,0±2,0	–	27,0±1,3	–	[102]
p[VBHEDMA][Tf ₂ N]	109,0±0,5	2,6±0,5	–	41.6±0,6	–	
p[VBMP][Tf ₂ N]	1334,0±263,8	78,0±15,5	–	17.2±0,1	–	

(а) P — коэффициент проницаемости индивидуальных газов; (б) α — идеальная селективность; (в) P — проницаемость;

(г) $GPU = 10^{-6} \text{см}^{-2} \text{с}^{-1} \text{смHg}^{-1}$; * OEG—олиго(этилен гликоль);** — реальная селективность.

1.1.1. MMMs и Ионные гели ПИЖ/ИЖ

Наибольший интерес представляют материалы на основе композиций ПИЖ/ИЖ. С одной стороны, в таких композициях ИЖ являются пластификатором полимера и позволяет значительно увеличить эластичность мембран, предохраняя их от механического разрушения в процессе газоразделения. С другой стороны, ИЖ взаимодействуют с полимерной матрицей за счет сил электростатического притяжения, образуя более стабильную при перепаде давлений систему по сравнению с SILMs.

Одна из первых работ в области создания газоразделительных мембран на основе композиций ПИЖ/ИЖ была опубликована под руководством R. Noble [99]. В этой работе полимерная мембрана была получена путем полимеризации мономера ИЖ в присутствии неполимеризуемой (“свободной”) ИЖ. Введение 20 масс% свободной ИЖ в матрицу ПИЖ увеличило проницаемость мембраны по CO_2 примерно на 400% в сравнении с исходной ПИЖ, в то время как селективность для пары CO_2/N_2 достигла 39, а для CO_2/CH_4 составила 27, что на 33% и 25% соответственно больше значений, полученных для исходной ПИЖ. Этот научный коллектив также исследовал влияние природы аниона свободной ИЖ [100] и функционализации имидазольного катиона [101] на газотранспортные свойства мембран ПИЖ/ИЖ.

Оказалось, что наибольшей проницаемостью обладают мембраны, в состав которых входит ИЖ с объемным анионом, например $[\text{Tf}_2\text{N}]$, что обуславливает увеличение свободного объема и, как следствие, увеличение скорости диффузии газа через полимерную мембрану. Функционализация имидазольного катиона алкильными, эфирными, фторалкильными, нитрильными и силоксановыми группами, в целом приводит к увеличению проницаемости мембран по CO_2 , однако снижению селективности в парах CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 .

С целью изучения влияния природы поликатиона на транспорт газа и селективность, Tomé с коллегами [2] исследовали проницаемость мембран на основе ПИЖ, содержащих катионные фрагменты наиболее распространенных ИЖ: имидазолия, пирролидиния, пиридиния, аммония и холина, в сочетании с противоанионом $[\text{Tf}_2\text{N}]$. После синтеза ПИЖ были получены смесевые композиции ПИЖ/ИЖ с 10 масс% различных свободных ИЖ, а именно $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_2\text{mpyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{N4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$ и $[\text{Ch}][\text{Tf}_2\text{N}]$, которые были выбраны из-за их структурного сходства с мономерами соответствующей ПИЖ. Результаты показали, что в зависимости от химической структуры, поликатионная цепь упаковывается по-разному, что приводит к различной проницаемости и селективности мембран. Несмотря на то, что варьирование поликатиона само по себе не способствует значительному улучшению газопроницаемости мембран, результаты показали, что химическая структура поликатиона играет важную роль в газотранспортных свойствах композитных мембран ПИЖ/ИЖ. ПИЖ на

основе тетраалкиламмония (пирролидиний, аммоний и холиний) имеют более низкую газопроницаемость, но более высокие значения селективности CO_2/N_2 (26-35) и CO_2/CH_4 (31-43) чем ПИЖ на основе имидазолия и пиридиния. Среди газоразделительных мембран на основе композиций ПИЖ/ИЖ отдельный класс представляют гелевые мембраны. Их отличительной чертой является способность удерживать в объеме до 80% свободной ИЖ, без нарушения структурной целостности мембраны при повышенных давлениях. Способность полимеров удерживать большое количество жидкости за счет физических взаимодействий, таких как образование водородных связей, Ван-дер-Ваальсовых и π - π взаимодействий, позволяет получать гелевые структуры. Сформированный ионный гель это термодинамически стабильная бифазная система – твердое тело, состоящее в основном из жидкости на микроскопическом уровне [103].

Carlile с коллегами [104] получили гелевые мембраны с помощью сшивки. Серия мембран была получена путем фотополимеризации олиго(этиленгликоля), функционализированного сшивающим (бифункциональным) и несшивающим (монофункциональным) мономером винилимидазолия в присутствии свободной ИЖ. Было изучено влияние содержания сшивающего агента, а также содержания свободной ИЖ на эффективность разделения газовых смесей, содержащих CO_2 . Диффузия газа через мембрану увеличивается при уменьшении концентрации сшивающего агента. Проницаемость мембран CO_2 резко увеличивается в ряду 45, 65 и 75 масс% содержания ИЖ.

Другие гелевые мембраны на основе ПВДФ-со-ГФП и $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ с различной концентрацией ИЖ были получены в работе Jansen с коллегами [105]. Содержание ИЖ в полученных мембранах варьировалось от 20 до 80 масс%. При переходе к более высоким концентрациям ИЖ в ПИЖ/ИЖ мембранах отмечено линейное возрастание проницаемости следующих газов: CO_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , He , O_2 и линейное снижение селективности для пар газов CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2 . При этом отмечен рост селективности для пары газов CO_2/H_2 . Увеличение содержания ИЖ отражается в значительном увеличении сродства материала к CO_2 .

Cowan с коллегами [106] применили ступенчатую полимеризацию для синтеза эпокси-аминовых сшитых ПИЖ с последующим формированием гелевых мембран. Эпоксиаминные ПИЖ, полученные из бис(эпоксид)-функционализированного имидазолиевого ИЖ-мономера и коммерчески доступного три(2-аминоэтил)амин, имеют в своей структуре аминогруппы, относительное распределение которых может варьироваться в зависимости от стехиометрии эпоксид/аминный мономер. Увеличение содержания свободной ИЖ (50, 60, 75 масс%) в матрице эпокси-аминной прямо пропорционально увеличению коэффициента проницаемости CO_2 (от 100 до 510 Баррер), при значениях селективности CO_2/CH_4 близких к 20 и небольшом росте селективности CO_2/N_2 от 30 до 35. Для каждой концентрации свободной ИЖ было установлено, что использование матрицы [эпоксид:амин]=3:1 приводит к формированию гелевых мембран с

более высокой проницаемостью по CO_2 , чем при использовании матрицы с соотношением компонентов 3:2, которая имеет высокую степень сшивки и в два раза большее содержание аминных групп для взаимодействия с CO_2 . В связи с этим, мембраны на основе матрицы 3:2 демонстрируют более медленную диффузию CO_2 при проведении эксперимента в отсутствие паров воды.

Тот же научный коллектив проводил эксперимент по разделению смеси газов CO_2/N_2 в условиях повышенной влажности. Они изучали влияние относительной влажности, парциального давления CO_2 и природы свободной ИЖ на эффективность разделения газов с применением гелевой ПИЖ/ИЖ мембраны на основе эпокси-амин с 75 масс% свободной ИЖ [emim][(CN)₂N] позволили предположить, что процесс разделения происходит по механизму облегченной диффузии при относительной влажности как 40%, так и 95%, при этом повышенная проницаемость CO_2 и селективность CO_2/N_2 наблюдались при уменьшении парциального давления CO_2 от 0,5 до 0,03 бар. Однако при использовании более гидрофобной ИЖ [emim][Tf₂N] доказательства механизма транспорта «облегченная диффузия» не были получены. Авторы пришли к выводу, что гидрофильные ИЖ являются лучшими кандидатами для реализации механизма облегченного транспорта CO_2 через эпоксиаминовую полимерную матрицу, поскольку в этом случае для протекания реакции между молекулой CO_2 и аминными центрами требуется более низкая относительная влажность.

Особый интерес в области разработки гелевых мембран, осуществляющих транспорт CO_2 по механизму облегченной диффузии, вызывают работы исследовательской группы под руководством Matsuyama [108–112]. Авторами был получен ряд ИЖ на основе катиона триэтилметоксиметилфосфония и апротонного аниона с сильной нуклеофильной аминогруппой [108]. Главная особенность полученных ИЖ заключается в их низкой вязкости. При комбинации таких ИЖ с гелеобразующим полимером, авторами были получены высокопроницаемые мембраны, сохраняющие структурную стабильность вплоть до 80 МПа. Поскольку механизм транспорта в полученных мембранах осуществляется по механизму облегченной диффузии, при увеличении содержания ИЖ в мембране, авторы достигли увеличения коэффициента проницаемости CO_2 до 3900 Баррер и значительного увеличения селективности в паре CO_2/CH_4 до 200 в сухих условиях при температуре 323 К. В другой работе большее внимание было уделено созданию устойчивой к перепаду давления полимерной матрицы [109]. Гелевые мембраны на основе органо/неорганической композитной матрицы полученной из полидиметилакриламина армированного наночастицами кремния, показали коэффициент проницаемости по CO_2 около 1850 Баррер, и селективность CO_2/N_2 20 при 323 К в присутствии водяного пара. Кроме того, коллектив авторов исследовал применение гелевых мембран для

выделения низких концентраций CO_2 (500–1000 ppm) из газовых смесей по механизму облегченной диффузии. В этой работе нашли применение ИЖ на основе аминокислот. Высочайшие значения проницаемости по CO_2 (около 52000 Баррер) и селективности для пары CO_2/N_2 (8100) были достигнуты при относительной влажности 70%, температуре 303 К и парциальном давлении CO_2 0,1 кПа.

В процессах первапорации MMMs и ионные гели на основе ПИЖ/ИЖ не нашли применения.

Хотя некоторые ПИЖ в сочетании с ИЖ проявляют исключительную селективность для газовых пар CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 , их промышленное применение ограничено высокой стоимостью и эксплуатационной стабильностью этих материалов. Кроме того, несмотря на то, что газоразделительные возможности индивидуальных ИЖ уже довольно хорошо изучены благодаря большому массиву работ по созданию SILMs, физико-химические основы транспорта газов через полимерные матрицы на основе ПИЖ не так широко изучены. По-прежнему остается потребность в более глубоком понимании того, как полиэлектролиты проявляют себя в процессе отделения CO_2 .

1.1.2. Хитозан как полимерная матрица для создания мембранных материалов

Хитозан, поли[$\beta(1\rightarrow4)$ -2-амино-2-дезоксид-глюкопираноза], представляет собой линейный аминополисахарид, получаемый деацетилизацией хитина, распространенного природного полимера, источником которого являются панцири ракообразных. Формула хитозана представлена на рисунке 9.

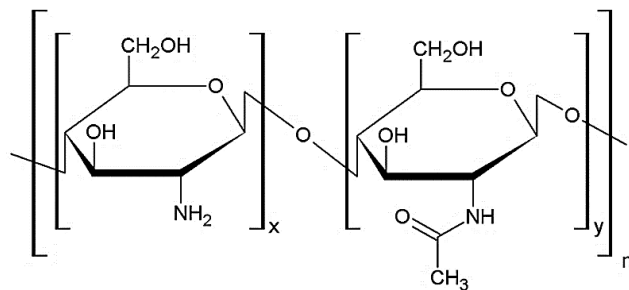


Рисунок 9 – Формула хитозана

Российская наука активно приступила к изучению хитина и хитозана в середине 30-х годов 20-го века под руководством академика П.П. Шорыгина [113]. Выход этих работ совпал с мировым трендом на изучение хитина и хитозана, пик которого пришелся на два десятилетия 1930-1950, однако последующее изобретение синтетических волокон на время затмило интерес к биополимерам. Новая эпоха в изучении этих природных полимеров наступила в 70-х годах прошлого века, хотя в России хитиновое направление в полимерной химии не

переставало развиваться благодаря доступности и разнообразию сырья – криля, краба, креветки. С каждым годом интерес к этим биополимерам только возрастает благодаря комплексу уникальных свойств и тренду на «зеленую химию» – использованию возобновляемых источников сырья и производство биоразлагаемых материалов [114].

Хитозан получают из хитина путем деацетилирования в щелочных условиях при повышенной температуре [115]. Соотношение звеньев N-ацетил-D-глюкозамина и D-глюкозамина в полученном хитозане называют степенью деацетилирования (СД). СД выражается в процентном отношении количества глюкозаминных звеньев к общему числу мономерных звеньев в молекуле хитозана. Хитозаном может называться полиаминосахарид с СД более 50% [116]. Поскольку удаление ацетильной группы происходит в достаточно жестких щелочных и температурных условиях (180°C), это также приводит к частичному гидролитическому расщеплению полисахаридной цепи по гликозидным связям, уменьшению ММ и увеличению полидисперсности полученного хитозана, по сравнению с исходным хитозаном. Свойства хитозана (растворимость, реологические свойства растворов, степень кристалличности, термохимические свойства и др.) в значительной степени зависят от значений и СД, поэтому эти характеристики являются определяющими для этого биополимера. Как и хитин, хитозан является аморфно-кристаллическим полимером с жесткоцепной структурой D-глюкозамина. Это свойство особенно важно при получении мембранных материалов, поскольку кристаллические области полимера обуславливают физико-механическую устойчивость пленок и волокон, а аморфные, в которых молекулы имеют наибольшую подвижность, сорбционные и транспортные свойства полимерных мембран. Степень кристалличности хитозана так же зависит от его СД и ММ. Известно, что при увеличении ММ макромолекулы хитозана становятся менее подвижными, и образуют материалы с более низкой степенью кристалличности [117,118]. Хитозан является полифункциональным полимером и содержит следующие реакционные группы: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NHCOCH}_3$, а также кислородные мостики гликозидных связей. Эти функциональные группы определяют реакционную способность хитозана и возможность его химической модификации. Благодаря наличию гидрофильных гидроксигрупп, а также аминогрупп, хитозан растворим в водных растворах кислот, при этом нерастворим в воде и органических растворителях. В растворе, благодаря протонированию аминогруппы, хитозан переходит в состояние катионного полиэлектролита. Благодаря полисахаридной природе, хитозан подвергается биоразложению некоторыми видами микровиов [119,120]. Это свойства особенно важно для создания материалов на основе хитозана, поскольку они могут быть естественным образом утилизированы по окончании срока службы, не нанося вреда окружающей среде.

Привлекательность хитозана для создания мембранных материалов обусловлена комплексом его уникальных свойств: способностью к пленкообразованию, впечатляющей термической устойчивостью, способностью к биоразложению и нетоксичностью [121]. Основные направления получения мембран для диффузионных процессов на основе хитозана представлены на **рисунке 10**. Однако, прямое использование биологических мембран в лабораторных и промышленных процессах в настоящее время невозможно, в основном из-за их низкой механической прочности [122]. Несмотря на то, что хитозан является перспективным материалом для выделения углекислого газа и других кислых газов из дымовых газов, природного и био-газа, благодаря наличию аминогруппы в элементарном звене, он до сих пор не нашел широкого применения в газоразделении. Одним из главных ограничений применения хитозана в мембранных технологиях, является низкая физико-механическая прочность материалов на его основе, а также их механическое разрушение в присутствии паров воды. Более того, хитозан в чистом виде имеет очень низкую проницаемость, что обусловлено высокой кристалличностью этого полимера. Таким образом, для создания диффузионных мембран на основе хитозана необходим разумный выбор эффективных модификаций.



Рисунок 10 – Основные направления получения мембран на основе хитозана для диффузионных процессов

Мембранные свойства хитозана можно улучшить, главным образом, используя три подхода: 1) с помощью химической модификации (сшивки, полимеризации или полимераналогичных превращений) хитозана; 2) путем получения MMMs (смесей с другими полимерами, низкомолекулярными соединениями или пространственными структурами); 3) путем создания композиционных мембран, в которых хитозан является одним из функциональных слоев.

Частным случаем MMMs является получение хитозановых мембран с повышенным содержанием воды. El-Azzami с коллегами [123] показали, что проницаемость и селективность значительно улучшаются для набухших в воде хитозановых мембран. Вероятно, это происходит благодаря пластифицирующим свойствам воды, а также протеканию процесса газоразделения по

механизму облегченной диффузии. Максимальный коэффициент проницаемости для этих мембран по CO_2 составил 482 Баррер при селективности $\alpha(\text{CO}_2/\text{H}_2) = 43$, тогда как селективность составила $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 250$. Ito с коллегами [124] продемонстрировали возможность разделения смеси CO_2/N_2 в присутствии паров воды в газовом потоке. В этом случае, коэффициент проницаемости мембран по CO_2 составлял 100 Баррер, селективность $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 100$.

Сшивка представляет собой еще один хорошо зарекомендовавший себя метод модификации хитозана с целью получения газоразделительных мембран. Серия образцов была получена Ito с коллегами [124] методом межфазной сшивки хитозановых мембран в смеси тримезоилхлорида и гексана. Этот метод модификации позволил достичь коэффициента проницаемости по $\text{CO}_2 \sim 163$ Баррер и селективности CO_2/N_2 42.

Композиционные мембраны, содержащие функциональные слои на основе хитозана изучались разными научными группами. Kouketsu с коллегами изготовили композиционную мембрану из полиамидаминового дендримера, нанесенного на промежуточный слой на основе хитозана [125]. Мембрана показала очень многообещающие результаты с селективностью до 400 для смесей CO_2/N_2 и проницаемостью по CO $0,12 \cdot 10^{-5}$ GPU. Shen с коллегами получили сэндвич-мембраны из карбоксиметил-хитозана и полиэтиленimina нанесенных на ультрафильтрационные мембраны на основе ПСФ для разделения смесей CO_2/N_2 [126]. Образцы показали высокую проницаемость по CO_2 , равную 2,1 GPU, и идеальную селективность для смеси CO_2/N_2 , около 33. Shen с коллегами изготовили MMMs на основе поливиниламина, хитозана и оксида графена (GO), модифицированного привитым суперразветвленным полиэтиленимином (HPEI), и нанесли этот материал на пористую полисульфоновую подложку [127]. Установлено, что транспорт CO_2 через мембрану происходит преимущественно по механизму транспорта «растворение-диффузия». Наибольшая проницаемость по CO_2 (36 GPU) была достигнута при использовании мембран HPEI-GO с концентрацией 2 масс%, а наибольшая селективность CO_2/N_2 107 при концентрации HPEI-GO 3 масс%. Assis с коллегами исследовали проницаемость CO_2/O_2 через пленку хитозана, модифицированную тонким гидрофобным кремниевым покрытием [128]. Коэффициент проницаемости CO_2 через такую мембрану составила 0,4 Баррер. Vai с коллегами получали MMMs из смеси хитозана с уксусной кислотой и хитозана с крупнотоннажными водорастворимыми полимерами. Мембрана из смеси с уксусной кислотой показала высокую селективность по O_2 и CO_2 [129]. Мембраны из смесей с синтетическими полимерами, такими как ПВС, полиакриламид и поливинилпирролидон (ПВП) продемонстрировали небольшое уменьшение селективности, в то время как их проницаемость несколько возросла.

Особый интерес вызывает модификация хитозана с помощью ИЖ. Casado-Coterillo с коллегами получили и протестировали новые MMMs, состоящие хитозана, ИЖ и ETS-10 [130]. Трехкомпонентные мембраны показали самую высокую селективность CO_2/N_2 равную 38,48.

Сополимеризация с виниловыми мономерами является одним из наиболее перспективных подходов к модификации хитозана благодаря простоте реализации, возможности применения к широкому кругу мономеров, а также заметному влиянию на конечные свойства материала: комплекс физико-механических свойств, растворимость, теплофизические свойства и другие важные характеристики [131,132]. В последнее десятилетие было замечено, что сополимеризация акрилонитрилом [133–135] и стиролом [136–138] значительно улучшает физико-механические свойства материалов на основе хитозана. Кроме того, акрилонитрил и стирол являются крупнотоннажными мономерами, а закономерности их полимеризации хорошо изучены.

Композиционные мембраны на основе хитозана особенно активно исследуются в первапорации [139–144]. Получение тонкого селективного слоя на пористой подложке позволяет значительно повысить производительность процесса, а также обеспечить достаточную механическую прочность, не влияя на процесс массопереноса.

Благодаря гидрофильной природе хитозана, он рассматривается в качестве перспективной полимерной матрицы для разделения водно-органических смесей. Поскольку полярный компонент разделяемой смеси будет быстро проницающим для хитозановой мембраны, такие мембраны идеально подходят для процесса осушения органических сред.

Для разделения смеси метанол/толуол методом первапорации использовали композитную мембрану из хитозана и политетрафторэтилена [139]. Мембрана продемонстрировала коэффициент разделения 58,4 при удельной производительности 0,13 $\text{кг}/(\text{м}^2\text{ч})$ для разделения азеотропной исходной смеси растворителей (68 масс% метанола).

Композиционную мембрану из смеси хитозана с ПВС на пористой подложке из полиакрилонитрила исследовали при первапорационном осушении смеси этанол-вода [140]. Для придания стабильности в присутствии воды селективный слой сшивался в присутствии глутарового альдегида.

Другая мембрана на основе хитозана, нанесенного на пористый носитель из поли(эфир-блок-амида) была использована для дегидратации *n*-метил-2-пиролидона [141]. При разделении смеси, содержащей 4,6 масс % воды, коэффициент разделения составил 182 при удельной производительности 0,024 $\text{кг}/(\text{м}^2\text{ч})$.

Недавно был продемонстрирован заслуживающий внимания подход к созданию композиционных мембран для процессов первапорации путем смешения хитозана с GO [142,143]. Эти мембраны использовались при производстве биодизеля [142] и дегидратации метанола [143]. Селективный слой имел хорошую адгезию к пористой подложке благодаря

образованию ионных комплексов между отрицательно заряженными карбоксилат-ионами ГО и положительно заряженными протонированными аминными группами хитозана [143].

Мембраны на основе хитозана исследовались для первапорационной дегидратации ТГФ [145–147]. Рао с коллегами показали, что сшитые мембраны из смеси хитозана с ПВС эффективно разделяют смесь ТГФ и воды (5 масс% воды). Коэффициент разделения в этом случае составил 4203 при удельной производительности 0,098 кг/(м²ч) при 30°C [146]. Devi с коллегами использовали аналогичный подход [147]. Пervaпорационные мембраны на основе хитозана сшитого с ПВП, продемонстрировали коэффициент разделения 1025 и удельную производительность по воде 0,0995 кг/(м²ч) для разделения азеотропной смеси, содержащей 5,69 масс% воды при температуре окружающей среды. В обоих случаях сшивку использовали для предотвращения растворения хитозана в воде и для улучшения механической стабильности. Тот же метод (метод химической или термической сшивки) использовался для изготовления первапорационных мембран на основе хитозана для других разделительных задач [148–150]. Однако было замечено, что иногда сшивка приводит к снижению селективности и/или проницаемости мембраны [151,152]. Более того, некоторые свойства мембран, такие как морфология поверхности, механические, термические и транспортные свойства сильно зависят от количества сшивающего агента в полимерной матрице [148–152]. В то же время, поиск подходящей концентрации сшивающего агента и оптимизация условий приготовления мембран являются трудоемкими и ресурсоемкими процессами.

Заключение по результатам литературного обзора

Несмотря на бурное развитие науки в области применения полиэлектролитов синтетического и природного происхождения в диффузионных мембранных процессах, по-прежнему отсутствуют системные знания о влиянии состава и структуры полиэлектролитов на их транспортные и, связанные с ними эксплуатационные и физико-химические свойства. В области изучения ПИЖ внимание уделяется в основном катионным полиэлектролитам лишь с ограниченным числом избранных анионов.

В области изучения мембран на основе хитозана большую проблему представляет его механическая стабильность при перепаде давления или наличии паров воды. Несмотря на то, что были предприняты некоторые попытки совершенствования свойств хитозана путем сшивки с синтетическими полимерами, также отсутствует системность в изучении влияния состава и строения этих сополимеров на транспортные, физико-химические и эксплуатационные свойства мембран.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для синтеза ПИЖ использовали следующие реагенты: 4-винилбензил хлорид (VBCl, 90%, Sigma Aldrich, Германия) использовали после очистки вакуумной перегонкой, азобисизобутиронитрил (AIBN, 98%, Chemical line, Россия) использовали после очистки путем перекристаллизации из насыщенного раствора в сухом этаноле. Реагенты: пиридин (Py, 99%), 1-метилимидазол (mim, 99%), 1-бутилимидазол (bim, 99%), триэтиламин (TEA, 99%); соли: тетрафторборат натрия (NaBF_4 , 98%), гексафторфосфат калия (KPF_6 , >99%), бис((трифторметил)сульфонил)имид лития (LiTf_2N , >99%) (Sigma-Aldrich, Германия); использовались без дополнительной очистки.

Для синтеза сополимеров хитозана использовали следующие реактивы: хитозан (ОАО «Биопрогресс», Россия) с молекулярной массой $1,05 \times 10^5$ и степенью деацетилирования 80% использовали без дополнительной очистки. Мономер нитрил акриловой кислоты («Саратоворгсинтез», филиал ПАО «ЛУКОЙЛ», Россия) очищали сушкой над NaOH с последующей перегонкой. Мономер стирол (99%, Sigma-Aldrich, США) очищали с помощью перегонки.

Растворители: ацетон, тетрагидрофуран (ТГФ, $\geq 99\%$), диметилформамид (ДМФА, $\geq 99\%$), уксусная кислота (УК, $\geq 99\%$), толуол ($\geq 99,5\%$), хлороформ ($\geq 99,5\%$), изопропиловый спирт ($\geq 98\%$), диэтиловый эфир ($\geq 99\%$), диметилсульфоксид (ДМСО, $\geq 99\%$), ацетонитрил ($\geq 99\%$) («Химреактив», Россия) готовили к использованию с применением стандартных методик очистки [153]. Воду подготавливали двойной перегонкой.

Для получения мембранных материалов применялись следующие подложки: полиэтилентерефталат (ПЭТ), полисульфон амидная мембрана марки УПМ-20 со среднем размером пор до 0,20 мкм (Владипор, Россия), мембрана фторопластовая микрофильтрационная марки МФФК-гиррофильная (Владипор, Россия).

Ионные жидкости (ИЖ): $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ и $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Sigma-Aldrich, Германия) использовались без дополнительной очистки.

Основные свойства исследуемых ИЖ: представлены в **таблице 2**.

Таблица 2 – Температура плавления (T_m), температура стеклования (T_g), температура разложения (T_d), вязкость (η) и плотность (ρ) используемых ИЖ [36]

ИЖ	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{сП}$	$\rho, \text{г/мл}$
[C4mim][BF ₄]	-81	-97	403	219	1,12
[C4mim][PF ₆]	10	-80	349	450	1,36
[C4mim][Tf ₂ N]	-25	-104	439	69	1,43

Синтез поливинилбензил хлорида (pVBCl)

Общая стратегия синтеза ряда ПИЖ представлена на **рисунке 11**.

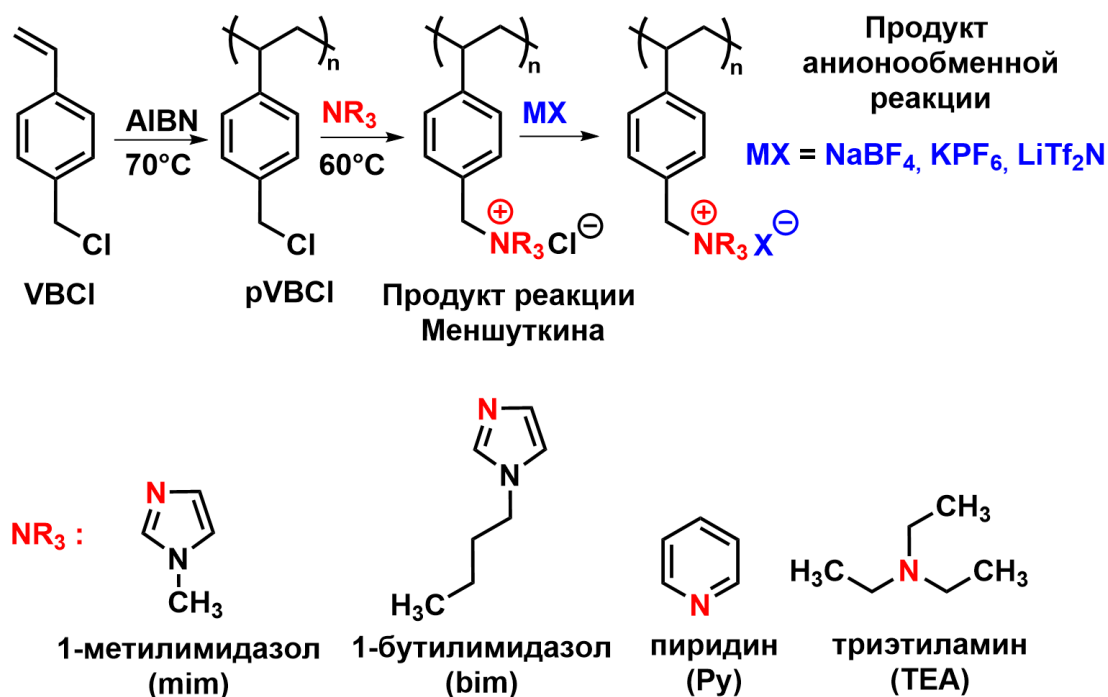


Рисунок 11 – Синтез ряда ПИЖ

На первой стадии получения ПИЖ, синтезировали pVBCl свободнорадикальной полимеризацией в массе: 0,05 г AIBN растворяли в 20 г мономера VBCl, помещали в ампулу, дегазировали трёхкратным замораживанием с вакуумированием, ампулу запаивали под вакуумом. Полимеризацию проводили в течение 12 часов при температуре 70°C на масляной бане. Продукт полимеризации очищали трехкратным растворением в хлороформе с последующим переосаждением изопропанолом. Полученный pVBCl сушили при пониженном давлении (0,01 атм) при 60°C до постоянной массы. Выход продукта составил 18,2 г (91%).

Синтез хлоридов полимерных ионных жидкостей

На второй стадии, полученный pVBCl использовали в качестве прекурсора для синтеза хлоридов поливинилбензилпиридиния (pVBPуCl), поливинилбензилметилимидазолия (pVBmimCl), поливинилбензилбутилимидазолия (pVBbimCl) и поливинилбензилтриэтиламмония (pVBTEACl) по реакции Меншуткина (**рисунок 11**).

Для синтеза pVBPуCl 4 г pVBCl растворяли в 10% мольном избытке пиридина. Для синтеза pVBmimCl, pVBbimCl и pVBTEACl 4 г pVBCl растворяли в толуоле и добавляли 10%-ный мольный избыток реагента: 1-метилимидазола, 1-бутилимидазола или триэтиламина соответственно, при постоянном перемешивании. Реакцию проводили в течение 12 часов при температуре 60°C с обратным холодильником на масляной бане. Продукты очищали декантацией с последующей трехкратной промывкой осадка диэтиловым эфиром. Полученные продукты сушили при пониженном давлении (0,01 амт) и температуре 50°C до постоянной массы.

Анионообменная реакция

Ряд ПИЖ с поликатионами pVBPу, pVBmim, pVBbim, pVBTEA и различными противоионами: BF₄, PF₆, Tf₂N, был синтезирован из хлоридов соответствующих ПИЖ путем ионообменных реакций с одной из следующих солей: NaBF₄, KPF₆ или LiTf₂N. Методика синтеза для всех ПИЖ заключалась в следующем: навеску хлорида ПИЖ растворяли в воде в круглодонной колбе и постепенно при постоянном перемешивании добавляли 10%-ный мольный избыток раствора одной из солей в воде. Продукт реакции выделялся в виде нерастворимого в воде осадка. Реакцию проводили в течение 24 часов при температуре 25 °С при постоянном перемешивании. Продукт выделяли фильтрованием с использованием фильтр-воронки Шотта со стеклянным фильтром 3-го класса (15-40 мкм) и очищали трехкратной промывкой дистиллированной водой. После этого продукт реакции сушили под вакуумом при температуре 40°C до постоянной массы.

Синтез привитых и блок-сополимеров хитозана с акрилонитрилом и стиролом

Блок-сополимеры (-b-) хитозана (CS) с акрилонитрилом (AN) (CS-b-AN) или со стиролом (S) (CS-b-S) получали методом радикальной сополимеризации соответствующих мономеров ([AN] = 0,152 моль/л, [S] = 0,087 моль/л) в 3 масс% растворе хитозана в 6 масс% водном растворе УК с использованием в качестве инициатора окислительно-восстановительной смеси: пероксид

водорода–аскорбиновая кислота (в соотношении $[C_6H_8O_6]: [H_2O_2] = 1:1$, [осново-моль CS]: $[H_2O_2] = 100$ (для AN) и 50 (для S)), по методике описанной в литературе [154,155].

Привитые сополимеры (-g-) хитозана с акрилотитрилом (CS-g-AN) или хитозана со стиролом (CS-g-S) получали методом радикальной сополимеризации соответствующих мономеров ($[AN] = 0,62$ моль/л, $[S] = 0,62$ моль/л) в 2 масс% растворе хитозана в 1,2 масс% водном растворе УК с использованием хлорида гексаамминокобальта ($[Co(NH_3)_6Cl_3] = 0,007$ моль/л) в качестве инициатора, по методике описанной И.А. Барановым [156].

Конверсию мономера от времени при сополимеризации с хитозаном определяли по результатам анализа остаточного мономера методом хромато-масс спектроскопии (GCMS-QP 2010 Plus (Shimadzu, Япония)) в пробах реакционной смеси, отобранных на разных этапах процесса. Для этого пробы синтеза высаживали двукратным объемом осадителя, центрифугировали, аликвотную часть отбирали на анализ. Объем пробы составлял 1 мкл. Анализ проводили методом абсолютной калибровки. Серия стандартных растворов представляла собой смесь этилового спирта с мономером, с концентрацией мономера 1 масс%, 1,3 масс%, 1,6 масс%, 1,9 масс%, 2,6 масс%, 3 масс%.

Получение композиционных мембран с селективным слоем на основе синтезированных ПИЖ и сополимеров хитозана

В качестве подложки для синтеза композиционных полимерных мембраны с селективным слоем на основе синтезированных ПИЖ была выбрана коммерческая микрофильтрационная фторопластовая мембрана МФФК (размер пор 0,2 мкм). Для получения композиционных мембран с селективным слоем на основе блок-сополимеров хитозана с AN или S, была выбрана полисульфонамидная мембрана марки УПМ-20.

Композиционные мембраны получали методом полива индивидуальных растворов в случае ПИЖ (2% в ацетонитриле) либо реакционной среды в случае сополимеров хитозана на выбранную подложку с использованием автоматической системы для получения пленок Memcast™ Plus (POROMETER, Бельгия) с лезвием 100 мкм, с последующей сушкой путем испарения растворителя при температуре окружающей среды. После испарения большей части растворителя, мембраны досушивали под вакуумом до постоянной массы.

Синтез полимерных мембран со смешанной матрицей на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей

Для синтеза MMMs на основе сополимеров хитозана с AN и S, 25 мл реакционной среды после синтеза сополимера помещали в двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой. Расчетное количество ИЖ (10% от массы полимера в реакционной среде) добавляли в колбу по каплям при постоянном перемешивании. Процесс проводили в течение двух часов при температуре окружающей среды.

Мембраны готовили путем полива раствора ИЖ в реакционной среде после синтеза сополимеров хитозана на инертную подложку ПЭТ, имеющую низкую адгезию к высохшим полимерным пленкам, для легкого отделения непористой мембраны от подложки. Отливку мембран производили с использованием автоматической системы для получения пленок Memcast™ Plus (POROMETER, Бельгия) с лезвием 100 мкм, с последующей сушкой путем испарения растворителя при температуре окружающей среды. После испарения большей части растворителя, мембраны досушивали под вакуумом до постоянной массы.

Синтез композиционных мембран с селективным слоем на основе сополимеров хитозана

Для исследования мембран на основе сополимеров CS процессе первапорационной осушки ТГФ, их дополнительно обрабатывали раствором NaOH (40 масс %) и промывали раствором этанола в воде (40 масс%). Раствор NaOH нейтрализовал остатки УК присутствующей в полимерной матрице после синтеза. Нейтрализация кислоты необходима, поскольку присутствие УК может приводить к растворению полимерной матрицы в присутствии воды во время процесса первапорации.

Расчет эффективности и степени прививки сополимеров

Для оценки эффективности (ЭП) и степени прививки (СП) мономера на хитозан проводили экстракцию гомополимера poly(AN) и poly(S) на аппарате Сокслета в течение 40 часов ДМФА и ацетоном соответственно. Расчет ЭП и СП производили по **уравнениям 8 и 9** соответственно:

$$\text{ЭП} = \frac{m_{\text{привитых цепей}}}{m_{\text{привитых цепей}} + m_{\text{гомополимера}}} * 100\% \quad (8)$$

$$СП = \frac{m_{\text{привитых цепей}}}{m_{\text{ХТЗ}}} * 100\% \quad (9)$$

Идентификация сополимеров хитозана с виниловыми мономерами методом ИК-спектроскопии

Спектры ИК-Фурье образцов сополимеров CS-(b/g)-AN и CS-(b/g)-S и синтетических гомополимеров poly(AN) и poly(S) регистрировали на ИК-Фурье спектрометре (IRrafinity-1 (Shimadzu, Япония)) при температуре окружающей среды. Сигнал регистрировался путем усреднения 30 сканирований с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне $3000\text{-}650 \text{ см}^{-1}$. Образцы для анализа получали совместным прессованием сополимеров с обезвоженным порошком KBr под давлением 100 МПа при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кондуктометрическое титрование

Для количественной оценки степени функционализации (СФ) pVBCl, а также степени замещения аниона (СЗ), применяли кондуктометрическое титрование.

Под СФ понимается отношение экспериментально определенного методом кондуктометрического титрования количества ионогенных групп к расчетному количеству ионогенных групп в продукте реакции, выраженное в процентах.

Под СЗ понимается отношение экспериментально определенного методом кондуктометрического титрования количества замещенных анионов к расчетному количеству замещенных анионов в продукте реакции, выраженное в процентах.

Измерения проводились с использованием ионметра Aquasearcher (ОНАУС, США), оснащенного кондуктометрическим электродом со встроенным датчиком температуры STCON3 (ОНАУС, Нью-Джерси, США). СФ определяли титрованием раствора хлорида ПИЖ в воде (0,0001 М, 100 мл) раствором AgNO_3 (0,0001 М). Измерения проводились в интервалах 1 мл и 0,2 мл вблизи точки эквивалентности. Среднее значение было рассчитано по трем титрованиям. Для оценки СЗ растворы хлоридов металлов, образовавшихся в результате реакции ионного обмена, титровали 0,0001 М раствором AgNO_3 в воде. Измерения проводились в интервалах 1 мл и 0,2 мл вблизи точки эквивалентности. Среднее значение было рассчитано по трем титрованиям.

Идентификация ПИЖ методом ЯМР

Образование ПИЖ было доказано методом ЯМР. ^1H -ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Agilent DD2 400. Химические сдвиги приведены в шкале δ (ppm) относительно дейтерированного растворителя DMSO- d_6 (99.9% атома D, Sigma-Aldrich) в качестве внутреннего стандарта; значения J в Гц.

pVBmimCl ^1H NMR (400 MHz, D_2O , δ in ppm): δ 8.89 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.47 – 7.01 (br m, 2H, ArH imidazole + 2H, ArH), 6.58 (br s, 2H, ArH), 5.33 (br s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.79 (br s, 3H, CH_3), 2.05 – 0.90 (br m, 3H, $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBmimBF₄ ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): δ 9.04 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.75 – 7.22 (br m, 2H, ArH imidazole), 7.07 (br s, 2H, ArH), 6.43 (br s, 2H, ArH), 5.22 (br s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.81 (br s, 3H, CH_3), 2.35 – 0.31 (m, 3H, $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBmimPF₆ ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): δ 9.75 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.59 – 7.97 (br m, 2H, ArH imidazole), 7.25 (br s, 2H, ArH), 6.34 (br s, 2H, ArH), 5.46 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.85 (s, 3H, CH_3), 1.93 – 0.78 (br m, 3H, $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBmimTf₂N ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): δ 9.19 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.62 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.45 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.00 (br s, 2H, ArH), 6.38 (s, 2H, ArH), 5.29 (br s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.83 (br s, 3H, CH_3), 1.84 – 0.85 (br m, 3H, $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBPYCl ^1H NMR (400 MHz, D_2O , δ in ppm): δ 8.89 (br s, 2H, *o*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 8.44 – 8.18 (br m, 1H, *p*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 8.01 – 7.72 (m, 2H, *m*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.27 (s, 2H, ArH), 6.53 (s, 2H, ArH), 5.78 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 1.46 (br m, 3H, $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBPYBF₄ ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): δ 9.09 (br s, 2H, *o*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 8.54 (br s, 1H, *p*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 8.10 (br s, 2H, *m*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.21 (br s, 2H, ArH), 6.45 (d br s, 2H, ArH), 5.74 (br s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 1.78 – 0.77 (m, 3H $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBPYPF₆ ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): δ 9.35 – 8.97 (m, 2H, *o*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 8.64 – 8.42 (m, 1H, *p*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 8.23 – 7.98 (m, 2H, *m*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.21 (br s, 2H, ArH), 6.35 (br s, 2H, ArH), 5.77 (br s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 1.76 – 0.73 (m, 3H $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBPYTf₂N ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): δ 9.00 (br s, 2H, *o*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 8.57 (br s, 1H, *p*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 8.11 (br s, 2H, *m*-H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.07 (br s, 2H, ArH), 6.32 (br s, 2H, ArH), 5.64 (br s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 2.16 – 0.44 (m, 3H $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBbimCl ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): δ 9.16 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.74 – 6.97 (br m, 2H, ArH imidazole + 2H, ArH), 6.39 (s, 2H, ArH), 5.34 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}$), 4.16 (br s, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 2.14 – 0.35 (m, 12 H: CH alkyl + 3H, $\text{-CH}_2\text{-CH-}$).

pVBbimBF₄ ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm): δ 9.21 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.71 (br s, 2H, ArH), 7.29 – 6.86 (br m, 2H, ArH), 6.65 – 6.10 (br m, 2H, ArH), 6.40 (br s, 2H, ArH), 5.26 (br s, 2H, C₆H₄-CH₂-N), 4.13 (br, 2H, N-CH₂-CH₂-), 2.10 – 0.31 (m, 12 H: CH alkyl + 3H, -CH₂-CH-).

pVBbimTf₂N ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm): δ 9.26 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.74 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.48 (br s, 1H, ArH imidazole), 6.98 (br s, 2H, ArH), 6.35 (s, 2H, ArH), 5.22 (br s, 2H, C₆H₄-CH₂-N), 4.16 (br, 2H, N-CH₂-CH₂-), 2.14 – 0.35 (m, 12 H: CH alkyl + 3H, -CH₂-CH-).

pVBbimPF₆ ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm): δ 9.18 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.70 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.46 (br s, 1H, ArH imidazole), 7.02 (br s, 2H, ArH), 6.37 (s, 2H, ArH), 5.21 (br s, 2H, C₆H₄-CH₂-N), 4.12 (br, 2H, N-CH₂-CH₂-), 1.73 – 0.82 (m, 12 H: CH alkyl + 3H, -CH₂-CH-).

pVBTEACl ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm): δ 7.27 (br s, 2H, ArH), 6.63 (br m, 2H, ArH), 4.36 (br s, 2H, C₆H₄-CH₂-N), 3.11 (br s, 6H, N-CH₂-CH₃), 1.25 (br m, 12H: 9H, N-CH₂-CH₃ + 3H, -CH₂-CH).

pVBTEABF₄ ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm): δ 7.15 (br s, 2H, ArH), 6.54 (br s, 2H, ArH), 4.36 (br s, 2H, C₆H₄-CH₂-N), 3.05 (br s, 6H, NCH₂CH₃), 2.12 – 0.94 (m, 12 H: 9H, N-CH₂-CH₃ + 3H, -CH₂-CH-).

pVBTEATf₂N ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm): δ 7.07 (br s, 2H, ArH), 6.47 (br s, 2H, ArH), 4.24 (br s, 2H, C₆H₄-CH₂-N), 3.02 (br s, 6H, NCH₂CH₃), 1.17 (m, 12 H: 9H, N-CH₂-CH₃ + 3H, -CH₂-CH-).

pVBTEAPF₆ ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm): δ 7.12 (br s, 2H, ArH), 6.51 (br s, 2H, ArH), 4.28 (br s, 2H, C₆H₄-CH₂-N), 3.04 (br s, 6H, NCH₂CH₃), 1.95 – 1.95 (m, 9H, N-CH₂-CH₃ + 3H, -CH₂-CH-).

Определение молекулярно-массовых характеристик прекурсора для получения ПИЖ

Молекулярную массу (среднечисленную молекулярную массу (M_n) и средневесовую молекулярную массу (M_w)), а также параметр полидисперсности (M_w/M_n) прекурсора pVBCl определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Prominence LC-20VP (Shimadzu, Япония), оснащённом детектором показателя преломления. Анализ проводили при скорости потока 0,7 мл·мин⁻¹ и при 40°C с использованием тетрагидрофурана (ТГФ, ≥99,9%, качество ВЭЖХ, Sigma-Aldrich) в качестве элюента. Систему ГПХ калибровали с использованием узкодисперсного полистирола (Fluka).

Изучение свойств полиэлектролитов и мембранных материалов ATR-ИК-спектроскопии

Синтезированные полимеры и мембраны были исследованы методом ATR-ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали с помощью ИК-спектрофотометра IRTracer-100 (Shimadzu, Киото, Япония), оснащенного приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (ATR) MIRacle с кристаллом ZnSe (PIKE, США) либо модифицированной приставкой HATR с кристаллической пластиной ZnSe (PIKE, США). Регистрацию спектров проводили в режиме пропускания при температуре окружающей среды. Спектры получены путем усреднения 40 сканирований с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$.

Систему с модифицированной приставкой HATR применяли для регистрации спектров взаимодействия ПИЖ с CO_2 . При этом, система зеркал приставки постоянно продувалась потоком N_2 для исключения атмосферного CO_2 из регистрируемых спектров. Поперечный срез модифицированной приставки HATR представлена на **рисунке 12**. Оптический путь луча в приставке HATR представлен на **рисунке 13**.

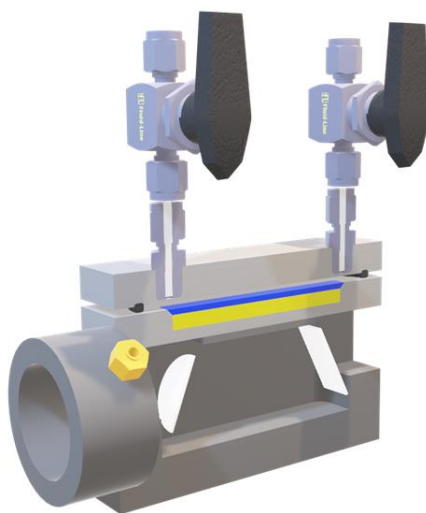


Рисунок 12 – Поперечный срез модифицированной приставки HATR

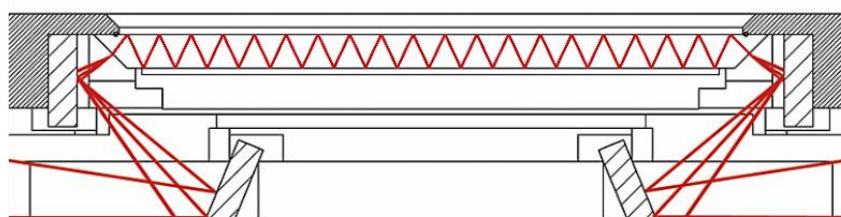


Рисунок 13 – Оптический путь луча в приставке HATR

Верхняя часть измерительной ячейки была модифицирована впускным и выпускным газовым клапаном и прижимными болтами. Такая модификация позволяет проводить эксперименты по сорбции газообразного CO_2 *in situ* непосредственно в измерительной в ячейке под контролем ИК-спектроскопии.

Образец полимера для готовили путем заливки раствора полимера (1 масс% в ДМСО) на пластину ZnSe с последующим выпариванием растворителя под вакуумом при 50°C в течение 2-х часов. Фоновый спектр регистрировался в тех же условиях подготовки измерительной ячейки, но с использованием индивидуального ДМСО. Во время регистрации фона и спектров образцов приставка непрерывно продувалась азотом, для исключения влияния атмосферного CO_2 на вид регистрируемых спектров. Отсутствие сорбции CO_2 кристаллом ZnS , а также неспособность приставки регистрировать CO_2 в газовой фазе была доказана в холостых экспериментах без получения полимерных пленок на кристалле измерительной ячейки.

Для регистрации спектров ПИЖ после сорбции CO_2 , газ под давлением 1 Бар подавался в течение 1 минуты через впускной клапан в измерительную ячейку с закрытым выпускным клапаном. После чего впускной клапан закрывался и производилась регистрация спектра. Затем, открывался выпускной клапан, соединенный с вакуумным насосом. Система вакуумировалась в течение 5 минут, и по завершении вновь регистрировался спектр полимера.

Таким образом, для всех образцов были записаны три типа спектров: (1) спектр исходного полимера, (2) спектр полимера после сорбции CO_2 *in situ* и (3) спектр полимера после десорбции CO_2 . ИК спектры исходных ПИЖ и ПИЖ после десорбции CO_2 представлены на **рисунках 14-17**.

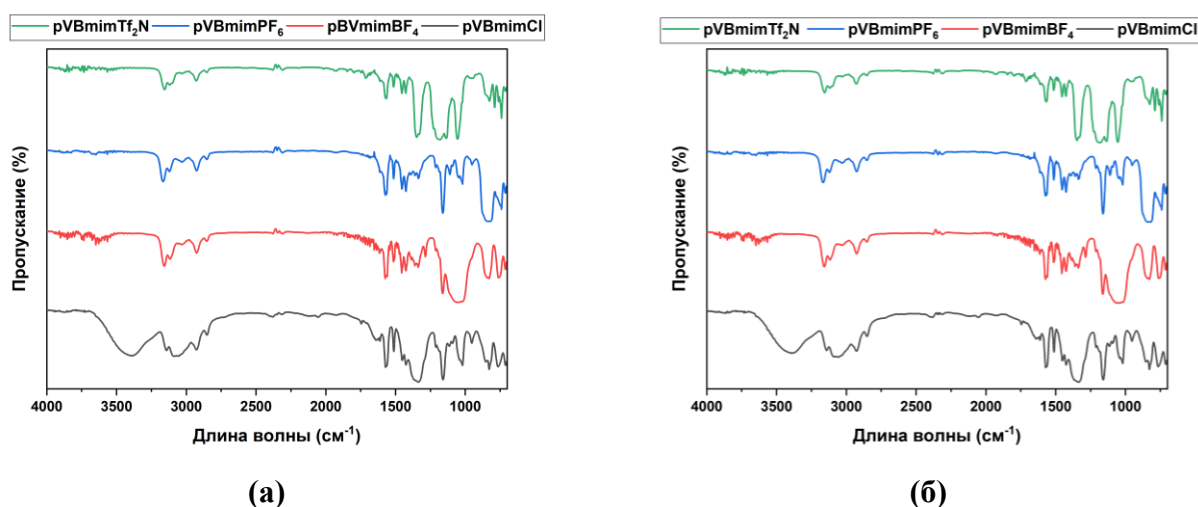
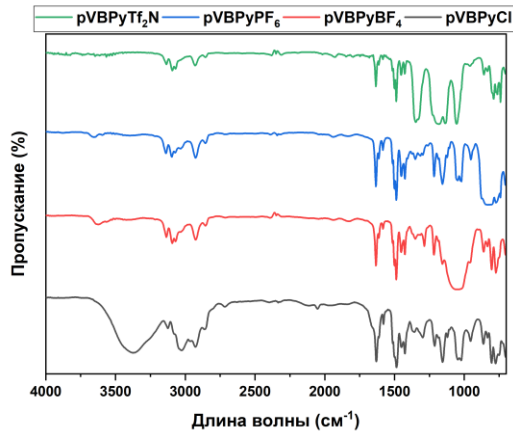
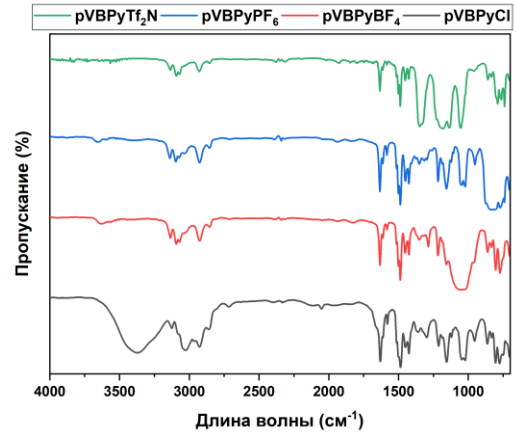


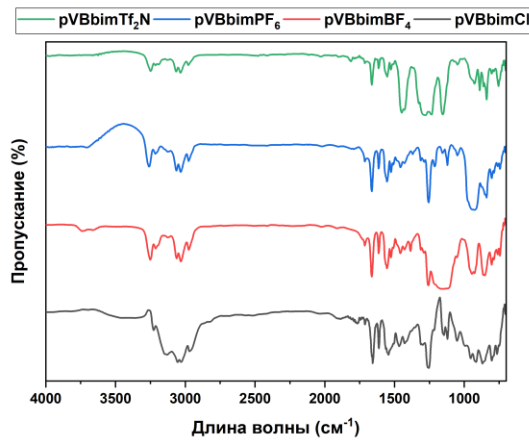
Рисунок 14 – ИК-спектры ПИЖ с поликатионом pVBmim
(а) исходным (б) после десорбции CO_2



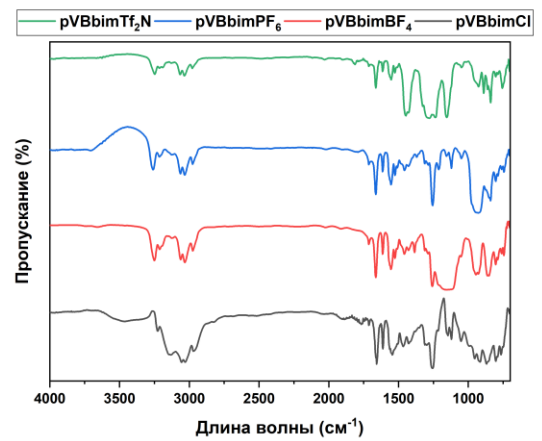
(a)



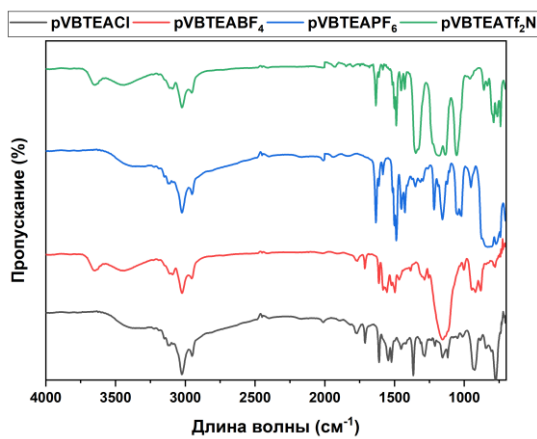
(б)

Рисунок 15 – ИК-спектры ПИЖ с поликатионом pVBPu(a) исходным (б) после десорбции CO₂

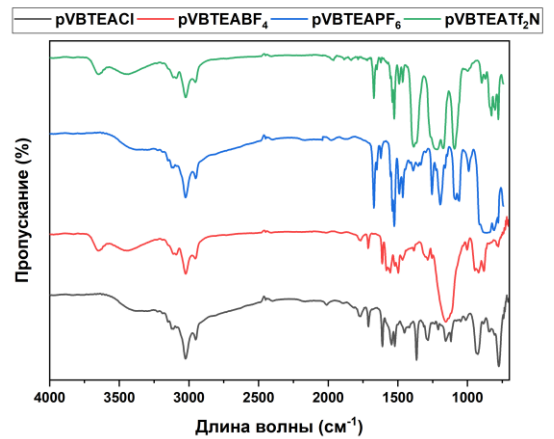
(a)



(б)

Рисунок 16 – ИК-спектры ПИЖ с поликатионом pVBbim(a) исходным (б) после десорбции CO₂

(a)



(б)

Рисунок 17 – ИК-спектры ПИЖ с поликатионом pVTEA(a) исходным (б) после десорбции CO₂

Определение плотности полимеров

Плотность непористых полимерных пленок, полученных поливом растворов полимеров из которых готовили мембраны, на инертную стеклянную подложку, измеряли методом флотации [157,158]. Для проведения эксперимента градуированный цилиндр объемом 50 см³ с притертой стеклянной пробкой наполовину заполняли смесью двух смешивающихся жидкостей разной плотности в объемном соотношении 1:1. Жидкости выбирались исходя из следующих требований: (1) жидкости должны быть химически инертны по отношению к исследуемому материалу, (2) жидкости не должны вызывать набухание или сольватацию исследуемого полимера, (3) смесь должна охватывать предполагаемый диапазон плотностей полимера. Смеси жидкостей, использованные для определения плотностей образцов приведены в **таблице 3**.

Таблица 3 – Смеси жидкостей, примененных для определения плотностей полимеров

Полимер	Компонент 1	$\rho@20^{\circ}\text{C}$, г/см ³	Компонент 2	$\rho@20^{\circ}\text{C}$, г/см ³
pVBCl	вода	0,9982	глицерин	1,2636
pVBPуCl	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBmimCl	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBbimCl	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBTEACl	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBPуBF ₄	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBmimBF ₄	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBbimBF ₄	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBTEABF ₄	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBPуPF ₆	хлороформ	1,4892	тетрахлорид углерода	1,5942
pVBmimPF ₆	хлороформ	1,4892	тетрахлорид углерода	1,5942
pVBbimPF ₆	хлороформ	1,4892	тетрахлорид углерода	1,5942
pVBTEAPF ₆	хлороформ	1,4892	тетрахлорид углерода	1,5942
pVBPуTf ₂ N	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBmimTf ₂ N	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBbimTf ₂ N	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892
pVBTEATf ₂ N	диоксан	1,0363	хлороформ	1,4892

Образец полимерной пленки погружали в смесь жидкостей и доводили до равновесного среднего положения по градуировке путем добавления по каплям одной из жидкостей. Затем плотность полученной смеси жидкостей измеряли с помощью пикнометра (10 см^3). Средние значения плотности рассчитаны по трем измерениям. Эксперименты проводились при температуре 20°C .

Изучение морфологии мембран методом сканирующей электронной микроскопии

Топографию и морфологию композиционных мембран изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронных микроскопов JSM-IT300LV (JEOL, США) и Zeiss Merlin SEM microscope (Zeiss, Германия) с диаметром электронного зонда 5 нм и током зонда менее 0,5 нА (рабочее напряжение 20 кВ). Сканирование осуществлялось с использованием низкоэнергетических вторичных электронов и обратно рассеянных электронов в низком вакууме для устранения заряда.

Изучение топографии мембран методом атомно-силовой микроскопии

Структуру поверхности мембранных материалов на основе сополимеров хитозана с AN или S изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) по опубликованной методике [159] на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) с динамическим диапазоном $30 \times 30 \times 5 \text{ мкм}^3$. Сканирование проводили в полуконтактном режиме кремниевыми вибрационными кантилеверами POINTPROBE FMR-20 (NanoWorld Innovative Technologies, США) с коэффициентом жесткости 1,3 Н/м и типичным радиусом кривизны острия не более 8 нм (гарантировано – не более 12 нм), высота иглы – от 10 до 15 мкм. Кантилевер был подобран с учетом мягкости структуры полимерных поверхностей. Эксперименты проводили на воздухе при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Чувствительность зонда и точность сканера атомно-силового микроскопа позволили получить изображения поверхности с латеральным разрешением до 0,2 нм и вертикальным – до 0,01 нм.

В процессе сканирования применялось автоматическое исправление линейных помех. Цифровая визуализация результатов измерения состояла в представлении рельефа в виде топографической карты (высота отображается цветом) и трехмерных изображений. Обработка полученных АСМ-изображений и их количественный анализ осуществлялись с помощью инструментов программного обеспечения SPM Manager версии 4.02 (Shimadzu, Япония), применялась коррекция естественного наклона.

По данным АСМ были рассчитаны значения среднеарифметической высоты шероховатости (R_a) и средней глубины шероховатости (R_z). Значения были рассчитаны с помощью программного обеспечения SPM Manager версии 4.02 на основе матрицы 512×512 .

Определение смачиваемости и расчет свободной энергии поверхности мембран

Определение смачиваемости и расчет поверхностной энергии проводили по ранее опубликованной методике [160]. Контактный угол смачивания (θ) тремя жидкостями с различным поверхностным натяжением: водой, глицерином и диодметаном измерялся в равновесном состоянии в закрытой кювете и рассчитывался с помощью программного обеспечения ImageJ с плагином угла смачивания на основе экспериментальных данных. Свойства жидкостей приведены в **таблице 4**.

Таблица 4 – Энергетические характеристики поверхности тестовых жидкостей, [160]

Тестовая жидкость	γ_l^d , мДж * м ⁻²	γ_l^p , мДж * м ⁻²	γ_l , мДж * м ⁻²
Вода	19,9	52,2	72,1
Глицерин	37,0	26,4	63,4
Дийодметан	49,5	1,3	50,8

Измерения проводились при температуре 20°C. Результат рассчитывался как средние по пяти измерениям с отклонениями угла смачивания, не превышавшими $\pm 1^\circ$. Свободную поверхностную энергию и ее компоненты рассчитывали методом Оуэнса-Вендта. По методу Оуэнса-Вендта свободная энергия поверхности γ_s может быть рассчитана как сумма ее дисперсионной γ_s^d и полярной γ_s^p компоненты:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (10)$$

Эти значения можно получить графически из уравнения Оуэнса-Вендта, используя результаты измерений смачиваемости поверхности тремя различными жидкостями, полученные ранее:

$$\frac{\gamma_l(\cos \theta + 1)}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} = (\gamma_s^p) \frac{(\gamma_l^p)^{1/2}}{(\gamma_s^d)^{1/2}} + (\gamma_s^d)^{1/2} \quad (11)$$

Здесь γ_l – поверхностное натяжение смачивающей жидкости (мДж·м⁻²), γ_l^d – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения смачивающей жидкости (мДж·м⁻²), а γ_s^l – полярная составляющая поверхностного натяжения смачивающей жидкости (мДж·м⁻²).

Определение физико-механических свойств материалов

Механические свойства пленок (а именно значения прочности на разрыв (σ , МПа), относительного удлинения при разрыве (ϵ , %) и модуля упругости или модуля Юнга (E , МПа)) определяли с помощью универсальной испытательной машины Zwick Z005 (Zwick Roell, Германия) при скорости растяжения $50 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ в условиях окружающей среды. Образцы были приготовлены в виде полосок ($50 \times 10 \text{ мм}$). Результаты рассчитывались как среднее по 10 измерениям.

Исследование теплофизических свойств материалов

Для термического гравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), образцы от 5 до 8 мг, помещали в открытые тигли из оксида алюминия и проводили эксперименты с использованием термического анализатора STA 449 F1 Jupiter (NETSCH, Германия). Термограммы регистрировали в диапазоне от 50 до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, при скорости линейного изменения $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона.

Определение основных продуктов термического разложения синтезированных полиэлектролитов

Для оценки термической стабильности сополимеров хитозана и ПИЖ, проводили их пиролитическое разложение с хроматографическим анализом выделяющихся газов (ХАВГ). Для проведения анализа использовали температурно-программируемый пиролизер EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories, Япония). Измерения проводили в потоке гелия. Идентификация полученных хроматографических пиков проводилась с помощью масс-селективного детектора на GCMS QP-2010 Plus (Shimadzu, Япония).

Определение степени кристалличности сополимеров хитозана

Образцы CS-b-AN и CS-b-S изучали методом малоуглового рентгеновского рассеяния при температуре окружающей среды на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker, США) (40 кВ , $\text{CuK}\alpha$ -излучение, размер шага $0,05^\circ$, 40 мА , скорость сканирования $5 \text{ с}/\text{шаг}$) при $2\theta = 5\text{--}70^\circ$ в геометрии Брэгга-Брентано.

Расстояние d рассчитывали по данным анализа в соответствии с законом Брэгга. Кристалличность (K_p) исходного хитозана и его сополимеров с виниловыми мономерами рассчитывали по уравнению 12:

$$K_p\% = \left(\frac{I_{кр}}{I_{кр} + I_{аморфн}} \right) \cdot 100\% \quad (12)$$

Определение транспортных характеристик мембран в экспериментах по разделению газовых смесей

Для проведения исследования на газопроницаемость были выбраны три газа: азот (N_2), диоксид углерода (CO_2) и метан (CH_4), которые являются типичными компонентами природного газа, а также топочных газов тепловых электростанций. Присутствие воды влияет на производительность ИЖ и родственных веществ, а также на механизм растворимости в процессе и транспорта CO_2 [161–164]. В связи с этим количество влаги в мембранах измеряли с помощью инфракрасных весов для определения влаги FD-610 (Kett, Япония). Образец мембраны (5,5 г) помещали на весы и сушили при $120\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Наличие воды во всех мембранах составляло менее 0,1%. Использовались газы чистой 99,9% с содержанием воды в CO_2 – 0,001%; в N_2 – 0,007%; и в CH_4 – 0,0001%. Содержание воды в коммерческих ИЖ, используемых для синтеза MMMs измеряли методом титрования по Фишеру на кулонометре 831 KF (Metrohm, Швейцария). Концентрация воды составила: 4530 ppm в $[C_4mim][BF_4]$, 590 ppm в $[C_4mim][PF_6]$ и 474 ppm в $[C_4mim][Tf_2N]$. Проницаемость индивидуальных газов N_2 , CO_2 и CH_4 через полимерные мембраны измерялась на экспериментальной установке, принципиальное устройство которой представлено на рисунке 18. Установка была оборудована автоматической вычислительной системой на базе программно-логического контроллера (Unitronix, Израиль). Измерения проводились при начальном трансмембранном давлении 130 кПа и температуре 293К в режиме постоянного объема [165].

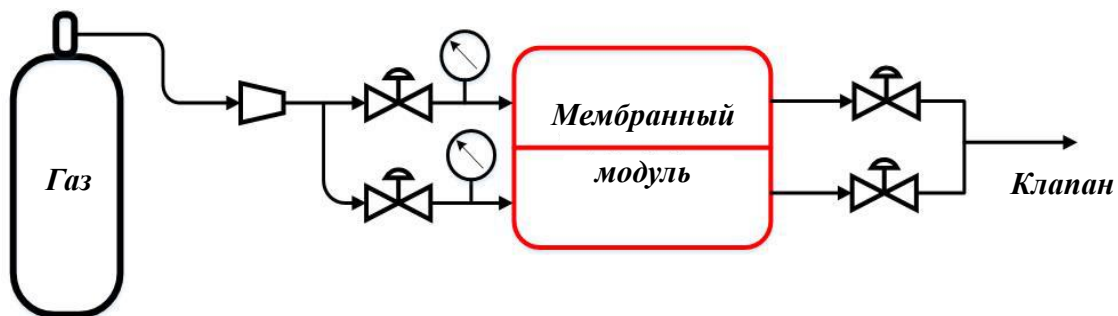


Рисунок 18 – Экспериментальной установки для определения газотранспортных свойств мембран.

Результаты по каждому газу рассчитывались как среднее из трех экспериментов. Коэффициенты проницаемости рассчитывали по **формуле 13** [166]:

$$\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{|p_{\text{питающей смеси}} - p_{\text{пермеата}}|_0}{|p_{\text{питающей смеси}} - p_{\text{пермеата}}|} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right) = P \frac{t}{l} \quad (13)$$

где β — геометрический параметр установки (m^{-1}), $p_{\text{питающей смеси}}$ — давление в полости высокого давления (Па), $p_{\text{пермеата}}$ — давление в полости низкого давления (Па), P — коэффициент проницаемости (Баррер), t — время (с), l — толщина селективного слоя в композиционной мембране или толщина сплошной непористой мембраны (м). Идеальную селективность рассчитывали, как отношение коэффициентов проницаемости индивидуальных газов (газов А и В):

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (14)$$

Определение транспортных характеристик мембран в экспериментах по первапорационному осушению ТГФ

Эксперименты по первапорационному осушению ТГФ проводили с использованием лабораторной ячейки с площадью мембраны $9,6 \text{ см}^2$ в диапазоне температур (295, 308, 323 К) при постоянном перемешивании питающей смеси в вакуумном режиме первапарации при остаточном давлении под мембраной менее 0,1 мм.рт.ст. Первапорационная установка состояла из термостатируемого мембранного модуля (ячейки), ловушки, охлаждаемой жидким азотом для сбора пермеата, манометра для контроля давления на стороне пермеата ячейки и вакуумного насоса. Содержание пермеата определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл» с детектором по теплопроводности на насадочной колонке, заполненной сорбентом «ПораПак Р1». Результат рассчитывался как среднее по трем первапорационным экспериментам. Транспортные характеристики определены с погрешностью 2% для содержания воды в пермеате и 5% для удельной производительности.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

3.1.1. Синтез полимерных ионных жидкостей

Синтетическая стратегия, выбранная для получения ПИЖ, заключалась в полимераналогичных превращениях высокомолекулярного прекурсора pVBCl. Этот подход позволяет получать более высокомолекулярное ПИЖ по сравнению с полимеризацией мономерной ИЖ. Выбор стратегии опирался на исследования Томе с коллегами [87] которые показали, что свойства ПИЖ сильно зависят от молекулярной массы. Полимеры со средней молекулярной массой ($\sim 200 \cdot 10^3$) демонстрировали оптимальные термические, механические и транспортные свойства.

Поскольку ряд ПИЖ получали из полимерного прекурсора, то оценить их молекулярно-массовые характеристики возможно по данным полученным для pVBCl. Результаты определения молекулярной массы и параметра полидисперсности pVBCl методом ГПХ представлены в **таблице 5**.

Таблица 5 – Молекулярно-массовые характеристики pVBCl

Полимер	Молекулярная масса		Параметр полидисперсности
	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	
pVBCl	131	228	1,74

pVBCl, синтезированный методом радикальной полимеризации, характеризуется высокой полидисперсностью, что ожидаемо для протекания радикального процесса без использования агентов передачи цепи. Поскольку функционализация не оказывает существенного влияния на длину полимерных цепей, молекулярную массу ряда ПИЖ можно определить как среднюю ($\sim 200 \cdot 10^3$).

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) и степень замещения (СЗ), определенные кондуктометрически, приведены в **таблице 6**.

Наибольшая степень функционализации соответствует продукту реакции pVBCl с пиридином. Вероятно, это связано с условиями проведения реакции, в среде реагента без использования дополнительного растворителя. Реакция pVBCl с ТЕА проходит с наименьшей степенью функционализации, что приводит к образованию единственного ограниченно растворимого в воде хлорида ПИЖ.

Таблица 6 – Степень функционализации и степень замещения в 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

Это сказывается и на значениях СЗ, поскольку анионообменная реакция ограниченно растворимого pVBТМАСl с гидрофильным анионом BF₄⁻ проходит с большим выходом, чем с гидрофобными анионами PF₆⁻ и Tf₂N⁻. Кроме того, СЗ полимеров, содержащих анионы Tf₂N⁻ заметно выше СЗ для других анионов. Вероятно, анионообменная реакция в этом случае протекает легче благодаря образованию ПИЖ меньшей плотности из-за стерических особенностей упаковки макроцепей, обусловленных размером аниона Tf₂N⁻.

3.1.2. Свойства полимерных ионных жидкостей

Особенности взаимодействия синтезированных ПИЖ с СО₂ изучались методом АТР-ИК-спектроскопии. На **рисунках 19–22** представлены ИК-спектры ПИЖ после взаимодействия с СО₂. После воздействия атмосферы СО₂ в спектрах ПИЖ в области 2333–2341 см⁻¹ для ПИЖ с поликатионами pVBmim и pVBPу и в области 2434–2439 см⁻¹ для ПИЖ с поликатионами pVBbim и pVBTEA наблюдается интенсивный пик соответствующий асимметричным валентным колебаниям связи O=C=O (ν₃).

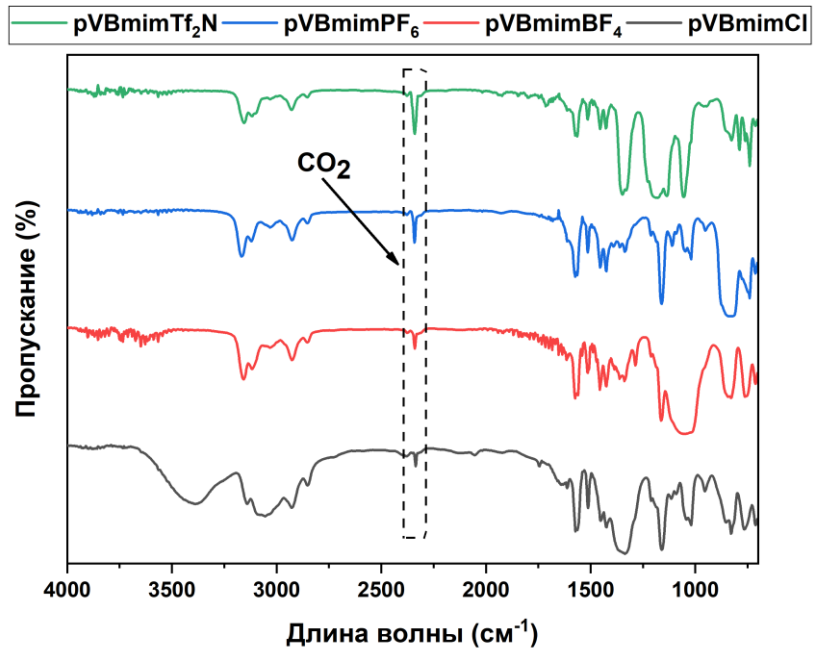


Рисунок 19 – ИК спектры ПИЖ с поликатионом pVBmim после взаимодействия с CO₂

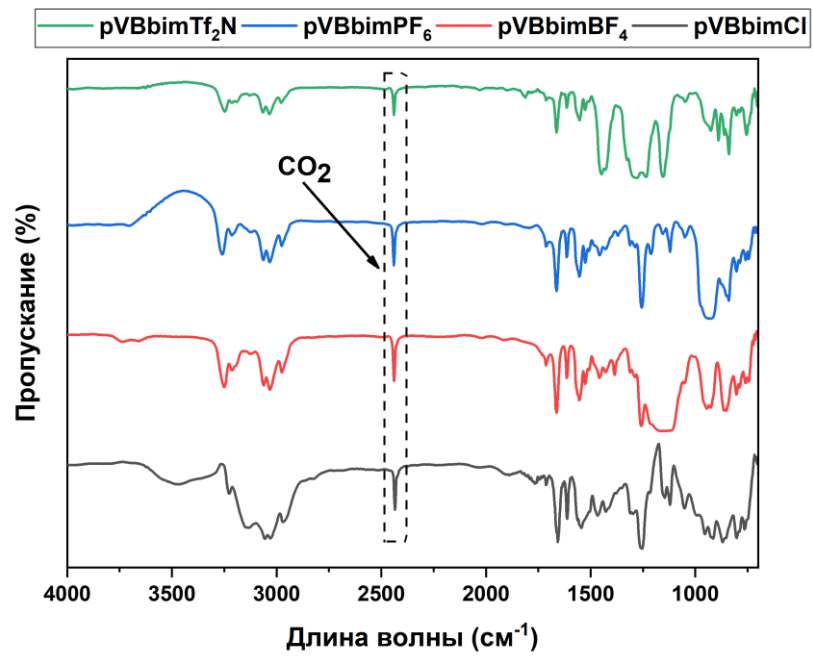


Рисунок 20 – ИК спектры ПИЖ с поликатионом pVBbim после взаимодействия с CO₂

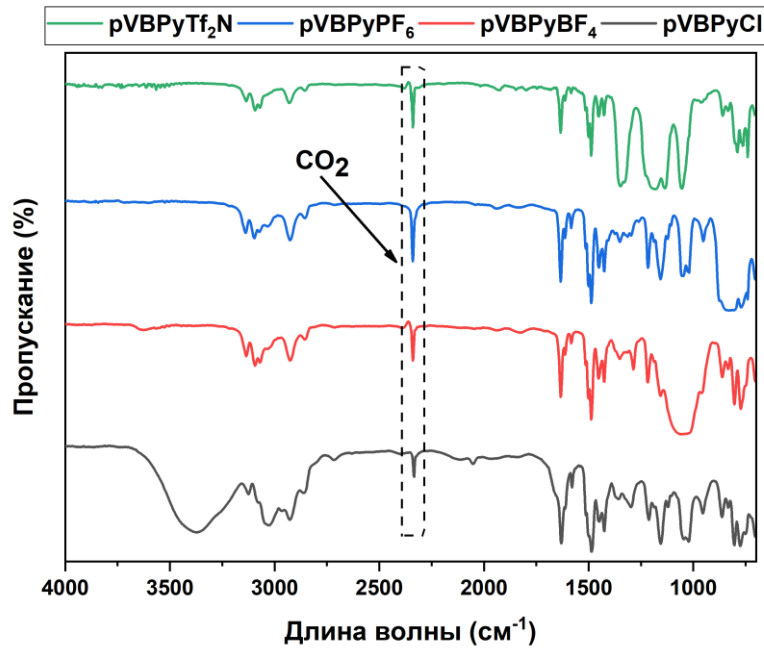


Рисунок 21 – ИК спектры ПИЖ с поликатионом pVBPu после взаимодействия с CO₂

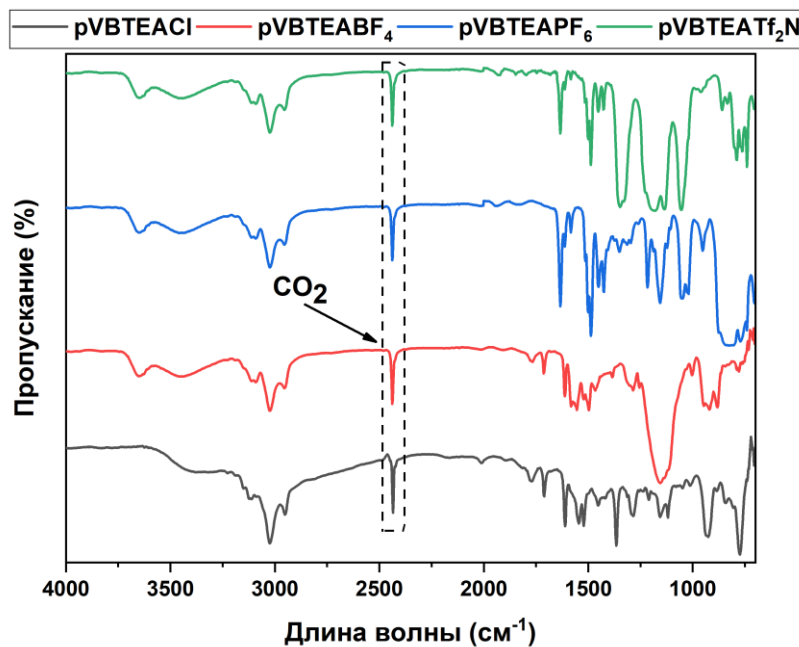


Рисунок 22 – ИК спектры ПИЖ с поликатионом pVTEA после взаимодействия с CO₂

Положение пика связи ν_3 O=C=O для всех синтезированных ПИЖ приведено в **таблице 7** и сопоставлено с положением сигнала связи ν_3 O=C=O индивидуального CO₂ в твердом и газообразном состоянии. Замечено, что ν_3 O=C=O в спектрах ПИЖ с поликатионами pVBmim и pVBPu (2339 см^{-1}) смещается на $\sim 10\text{ см}^{-1}$, а в спектрах ПИЖ с поликатионами pVBvim и pVTEA (2439 см^{-1}) на $\sim 100\text{ см}^{-1}$ по сравнению со индивидуальным диоксидом углерода в газовой фазе (2349 см^{-1}). Такое смещение сигнала подтверждает наличие взаимодействия CO₂ с ПИЖ. Тем не менее, относительно небольшая величина сдвига, а также отсутствие сдвига других полос

говорит в пользу физической, а не химической природы взаимодействия между субстратом и углекислым газом.

Таблица 7 – Положение асимметричного валентного колебания O=C=O

Полимер	$\nu_3 \text{CO}_2, \text{см}^{-1}$
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	$\nu_3 \text{CO}_2, \text{см}^{-1}$
Газ [167]	2349
Твердый кристалл, 77 К [168]	2344

Исчезновение полосы соответствующей $\nu_3 \text{O}=\text{C}=\text{O}$ (**рисунки 14-17**), вызванное быстрой десорбцией CO₂ под вакуумом без повышения температуры, согласуется с приведенными выше наблюдениями. Таким образом, можно заключить, что взаимодействие диоксида углерода с ПИЖ носит характер физиосорбции. При этом, стоит отметить, что в некоторых работах утверждается, что в случае низкомолекулярных ИЖ, их взаимодействие с Tf₂N с CO₂ носит характер хемосорбции [161,163].

Положение сигнала асимметричных валентных колебаний CO₂ из **таблицы 7** было для наглядности было представлено в форме **рисунка 23**.

Из **рисунка 23** видно, что положение сигнала связи меняется в зависимости от природы аниона и катиона в полиэлектролите. Поликатионы, имеющие в своей структуре бутильные и этильные заместители демонстрируют похожие свойства – в их спектрах сигнал $\nu_3 \text{O}=\text{C}=\text{O}$ смещается в более коротковолновую область по сравнению с катионами pVBmim и pVBPу. Природа аниона также влияет на положение этого пика.

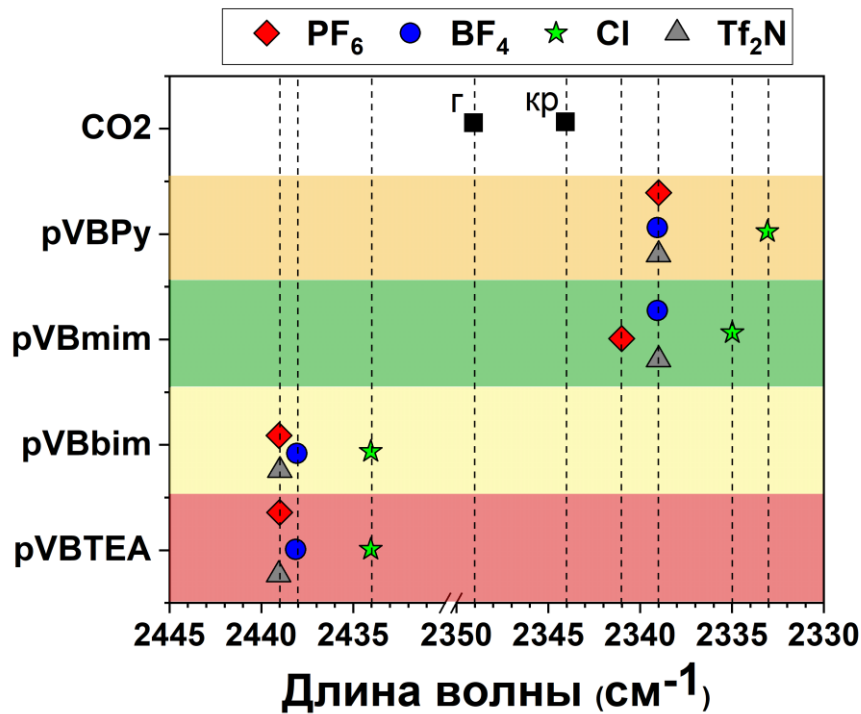


Рисунок 23 – Положение асимметричного валентного колебания $O=C=O$

Частота колебаний ν_3 $O=C=O$ демонстрирует наиболее значительный сдвиг для ПИЖ Cl^- -анионом. По-видимому, это происходит из-за более сильного поляризующего эффекта малого Cl^- -аниона по сравнению с другими исследованными анионами большего радиуса. В случае газоразделительных мембран, более слабое взаимодействие с пенетрантом является предпочтительным, поскольку оно обеспечивает более быстрое протекание актов сорбции-десорбции в процессе массопереноса, реализующегося по механизму «растворение-диффузия».

Далее оценивали плотность полимерных пленок, полученных на стеклянной подложке в тех же условиях, что и селективный слой композиционных мембран.

Как видно из **рисунка 24**, плотность непористых материалов на основе синтезированных ПИЖ во всех случаях выше плотности исходного pVBCl ($1,1889 \text{ г/см}^3$).

Увеличение плотности ПИЖ по сравнению с pVBCl может быть 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: $Cl^- \sim Tf_2N^- < BF_4^- < PF_6^-$.

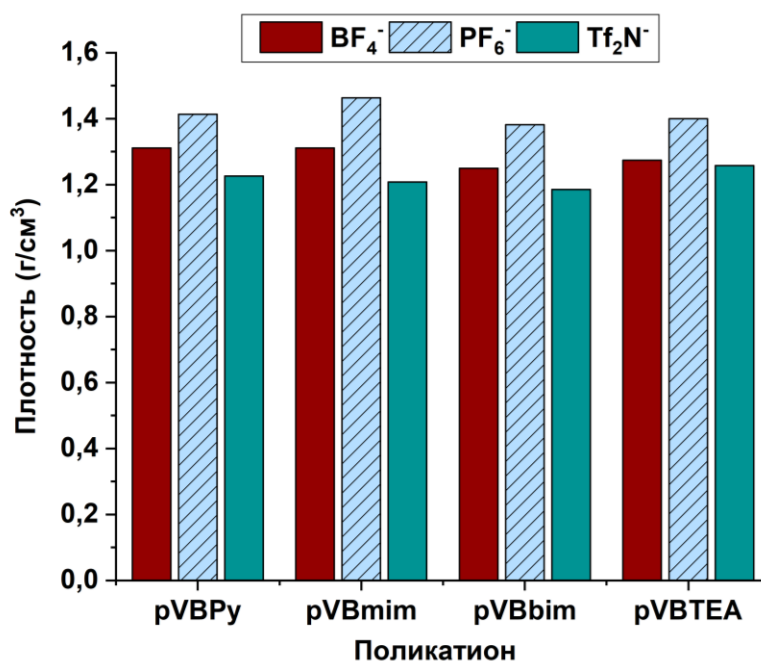


Рисунок 24 – Плотность непористых пленок ПИЖ

На основании этой корреляции можно сделать вывод о том, что изменение свободного объема в ПИЖ будет иметь обратную тенденцию. Относительно низкая плотность полиэлектролитов с анионом Tf_2N^- подтверждает сделанное выше предположение, о том, что реакция ионного обмена в этом случае будет иметь более высокую эффективность. Поскольку, в случае непористых полимерных мембран, процесс газоразделения происходит по механизму «растворение-диффузия», а его скорость лимитируется стадией диффузией пенетрантов в полимерной матрице, можно ожидать, что полимеры с более низкой плотностью, а следовательно, с большим свободным объемом, будут более проницаемыми для всех газов.

Таблица 8 – Результаты определения температуры разложения ПИЖ методом ХАВГ

Образец	Температура разложения (T_d), °C
pVBPуCl	110,5
pVBPуBF ₄	114,8
pVBPуPF ₆	143,6
pVBPуTf ₂ N	172,1
pVBmimCl	134,1
pVBmimBF ₄	137,5
pVBmimPF ₆	149,9
pVBmimTf ₂ N	199,4
pVBbimCl	123,9
pVBbimBF ₄	134,7
pVBbimPF ₆	152,5
pVBbimTf ₂ N	192,8
pVBTEACl	114,3
pVBNTEABF ₄	127,9
pVBTEAPF ₆	152,8
pVBTEATf ₂ N	186,4

Температура разложения ПИЖ была определена методами хроматографического анализа выделяющихся газов. Результаты исследования приведены в **таблице 8**. Появление пиков продуктов разложения для всех ПИЖ зарегистрировано выше 100°C . Таким образом, полученные материалы можно использовать для очистки топочных газов ТЭЦ температура которых составляет $\sim 60^{\circ}\text{C}$. Кроме того, наблюдается рост термостабильности ПИЖ в ряду противоионов: Cl^{-} , BF_4^{-} , PF_6^{-} , Tf_2N^{-} .

3.1.3. Свойства мембранных материалов на основе ПИЖ

Большинство ранее описанных в литературе материалов на основе ПИЖ характеризуются низкой прочностью на разрыв и высокой хрупкостью [2,87,89,169], что затрудняет применение этого класса соединений в чистом виде в качестве мембранных материалов. Однако, нанесение ПИЖ в качестве селективного газоразделительного слоя на пористую подложку, обеспечивающую необходимую механическую прочность позволяет избежать указанного недостатка ПИЖ. Таким образом, были получены композиционные мембраны, состоящие из пористой фторполимерной основы и тонкого селективного слоя на основе синтезированных полимеров. Микроструктура поперечного сечения мембраны и топография поверхности, зарегистрированные с помощью СЭМ, показаны на **рисунке 25** и **рисунке 26**.

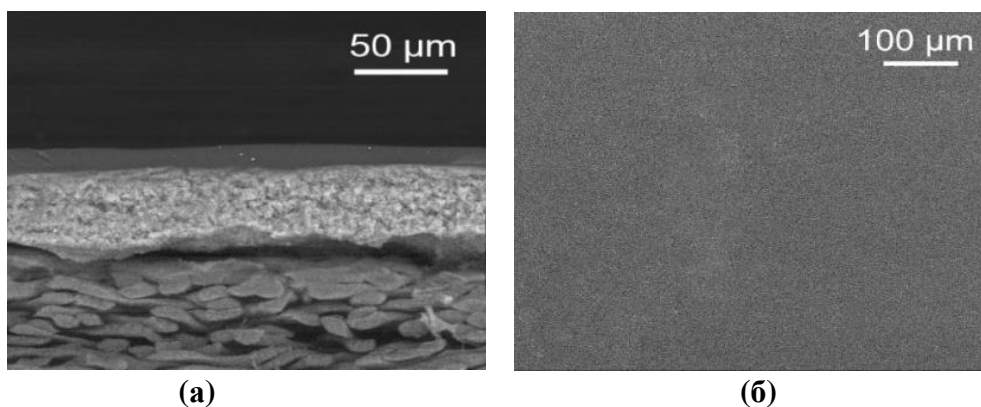


Рисунок 25 – СЭМ-микрофотографии (а) поперечного сечения pVBCl/ММК и (б) поверхности.

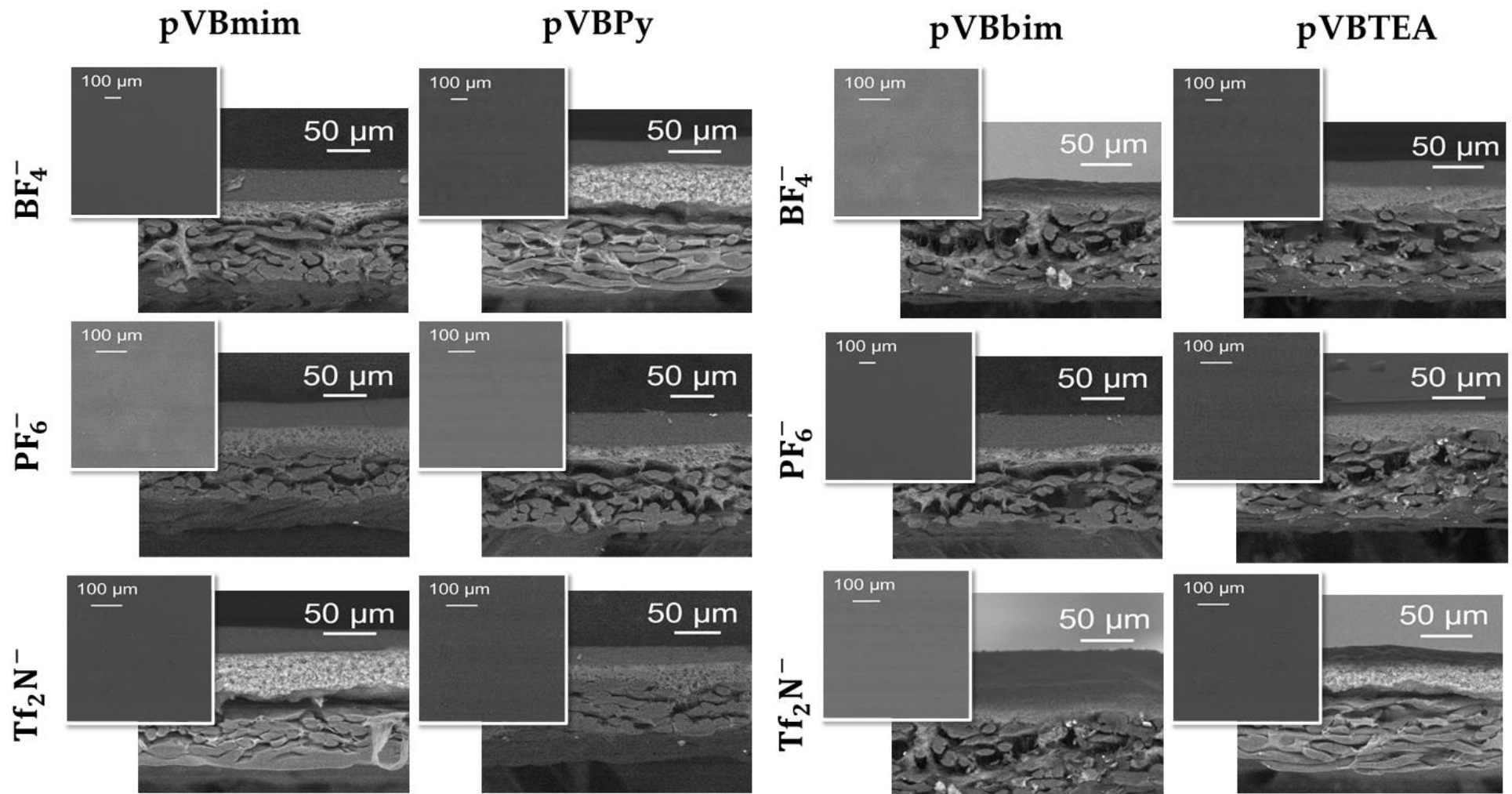
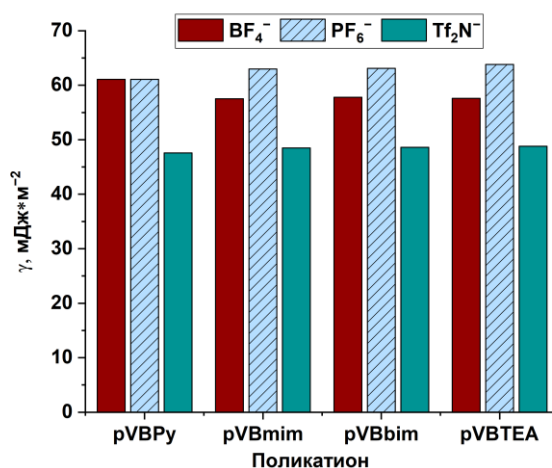


Рисунок 26 СЭМ-микрофотографии поперечного сечения и поверхности ПИЖ/МФК.

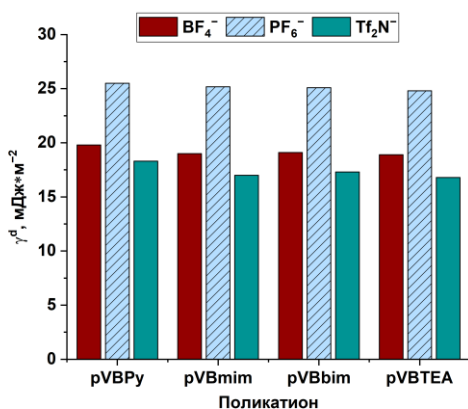
На микрофотографиях СЭМ поперечного сечения мембран наблюдаются три четко очерченных слоя (сверху вниз): (1) селективный слой ПИЖ, (2) пористый слой на основе фторопласта и (3) нетканый материал на основе полиэтилена. Слои (2) и (3) относятся к коммерческой гидрофилизированной микрофильтрационной мембране МФФК, которая использовалась в качестве подложки для получения композиционной мембраны. Из данных СЭМ видно, что ПИЖ обладают хорошей адгезией к поверхности гидрофилизированного фторопласта. На микрофотографиях не наблюдается значительного проникновения ПИЖ в поры фторопластовой подложки. Значения толщин селективного слоя, полученные по микрофотографиям поперечного сечения, использовались для расчета коэффициентов проницаемости для каждой ПИЖ. Средняя толщина селективного слоя составила около 50 мкм, что в несколько раз выше, чем у коммерческих газоразделительных или первапорационных мембран. Однако, селективный слой большей толщины уменьшает вероятность образования механических дефектов, которые могут существенно повлиять на транспортные свойства мембран. Из данных СЭМ видно, что синтезированные ПИЖ образуют однородный бездефектный слой на поверхности пористой фторопластовой подложки. Структура поверхности ПИЖ (**рисунок 26**) во многом повторяет структуру поверхности исходного рVBCl (**рисунок 25**). Таким образом, именно гибкая природа основной цепи рVBCl определяет внешний вид поверхности ПИЖ. Плотные упакованные полимерные цепи образуют однородные аморфные структуры. Несмотря на схожую топографию селективных слоев ПИЖ, природа ионного заместителя в полимере существенно влияет на энергетические характеристики поверхности мембраны.

Свободную энергию поверхности слоев ПИЖ, а также ее полярную и дисперсионную составляющие оценивали с помощью метода Оуэнса-Вендта [170], основанного на измерениях смачиваемости. Результаты показаны на **рисунке 27**.

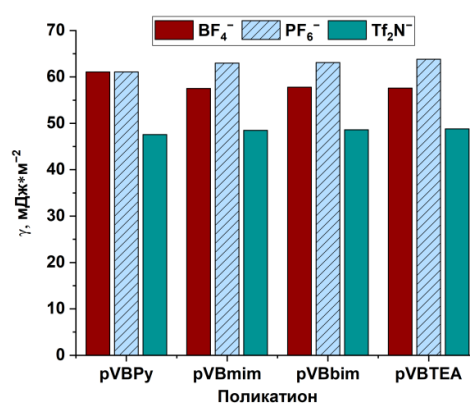
ПИЖ, полученные функционализацией рVBCl, сочетают свойства гидрофобной полистироловой основной цепи с гидрофильными свойствами заряженных ионных фрагментов. Благодаря амфифильной природе ПИЖ, поверхность материалов на их основе хорошо смачивается как неполярной тестовой жидкостью диодметаном, так и водой, и глицерином. Тем не менее, существуют некоторые различия в смачиваемости из-за разной свободной поверхностной энергии обусловленной природой четвертичного амина в ПИЖ и противоиона.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 27 – Свободная энергия поверхности (а) мембран на основе ПИЖ и ее дисперсионная (б) и полярная (в) составляющие.

Богдановой и Должиковым [171] было показано, что для стеклообразных полимеров дисперсионная составляющая свободной энергии поверхности линейно коррелирует со свободным объемом полимера, поскольку обе величины зависят от плотности упаковки полимерной матрицы. Результаты расчета дисперсионной энергетической составляющей подтверждают ранее сделанные выводы при обсуждении результатов измерения плотности. Дисперсионная энергия изменяется так же, как плотность ПИЖ, и возрастает в следующем порядке: $Tf_2N^- < BF_4^- < PF_6^-$. Полярная составляющая свободной энергии поверхности несколько ниже для поликатионов с противоионом Tf_2N^- по сравнению ПИЖ, содержащими другие противоионы. В целом, результаты показывают, что свободная энергия поверхности синтезированных ПИЖ незначительно изменяется от типа четвертичного амина в структуре полимера и в большей степени зависит от природы аниона.

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 28**.

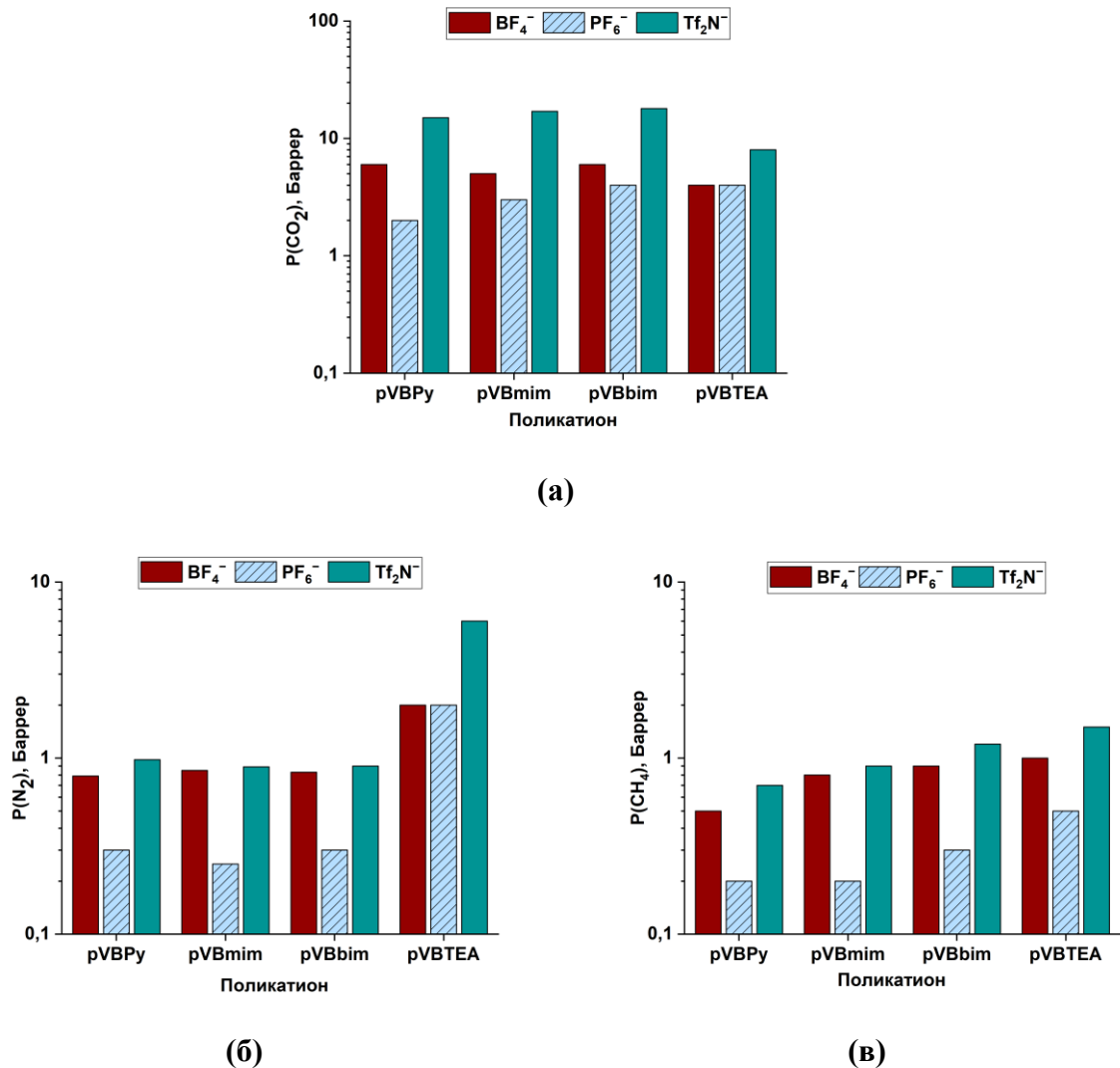


Рисунок 28 – Коэффициенты проницаемости полимерных мембран на основе ПИЖ:

(а) для CO_2 , (б) для N_2 , (в) для CH_4 .

Данные о плотности и энергии поверхности в полной мере согласуются с результатами газоразделения. pVBPу Tf_2N и pVBmim Tf_2N , 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 PF_6^- , что согласуется с результатами измерения плотности. 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 29 показано сравнение идеальной селективности композиционных мембран на основе ПИЖ.

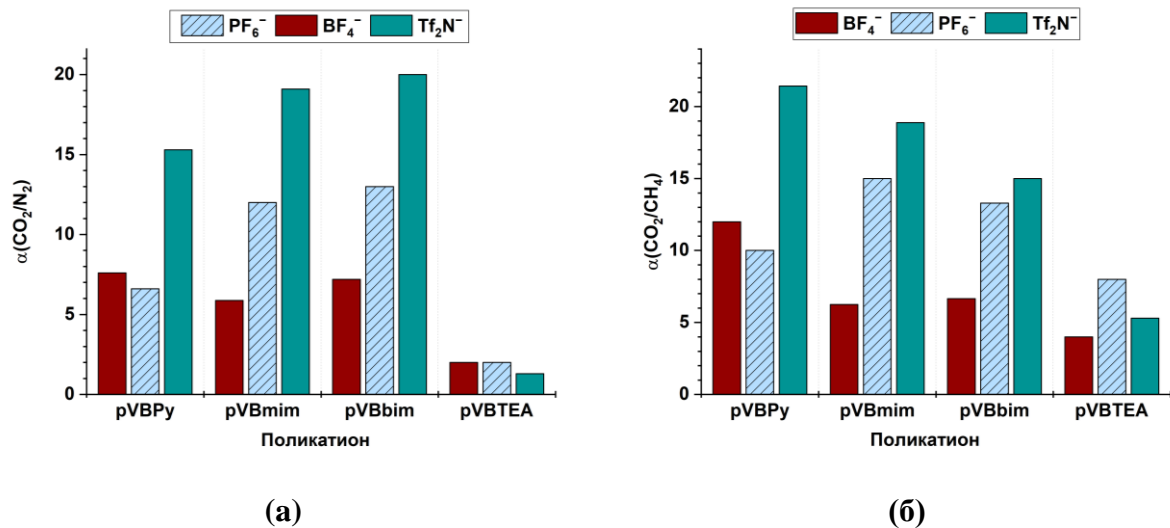


Рисунок 29 – Идеальная селективность по парам газов: (а) CO₂/N₂, (б) CO₂/CH₄

ПИЖ, содержащие анионы Tf₂N⁻, демонстрируют оптимальное сочетание проницаемости и селективности по сравнению с другими составами ПИЖ.

ПИЖ представляют из себя многообещающий класс полимерных материалов для применения в различных областях благодаря сочетанию их полимерной природы с уникальным свойством ИЖ, в том числе, способностью обратимо связывать молекулы CO₂. Проведенное исследование было направлено на синтез ряда ПИЖ на основе pVBCl с различными катионными заместителями и различными анионами такими как гексафторфосфат, тетрафторборат и бис(трифторметилсульфонил)имид. На их основе были получены композиционные полимерные мембраны и их транспортные свойства были определены в процессе газоразделения. Установлено, что СФ и СЗ зависят от природы заместителя, а также от природы аниона. Образование ПИЖ было подтверждено комбинацией ЯМР и АТР-ИК-спектроскопии. АТР-ИК-спектроскопия также применялась для исследования взаимодействия ПИЖ с CO₂. Спектроскопические данные о взаимодействии ПИЖ с CO₂ больше свидетельствуют в пользу физисорбции в случае полимеризованных ионных жидкостей. Свойства синтезированных ПИЖ и газоразделительные свойства композитных мембран на их основе обобщены в **таблице 9**.

Таблица 9 – Обобщенные свойства синтезированных ПИЖ и материалов на их основе

ПИЖ	Плотность, г/см ³	Свободная энергия поверхности, мДж * м ⁻²			P(N ₂), Баррер	P(CO ₂), Баррер	P(CH ₄), Баррер	α (CO ₂ /N ₂)	α (CO ₂ /CH ₄)
		γ^d	γ^p	γ					
pVBmimCl	1,2140	—*	—	—	—	—	—	—	—
pVBmimBF ₄	1,3115	19	38,5	57,5	0,8	5	0,8	5,88	6,25
pVBmimPF ₆	1,4635	25,2	37,8	62,9	0,2	3	0,2	12	15
pVBmimTf ₂ N	1,2076	17	31,5	48,5	0,9	17	0,9	19,1	18,88
pVBPуCl	1,2240	—	—	—	—	—	—	—	—
pVBPуBF ₄	1,3111	19,8	37,4	57,5	0,8	6	0,5	7,6	12
pVBPуPF ₆	1,4132	25,5	35,6	62,9	0,3	2	0,2	6,6	10
pVBPуTf ₂ N	1,2258	18,3	29,3	48,5	1	15	0,7	15,3	21,43

Транспортные свойства ПИЖ были сопоставлены на графике Робсона (рисунок 30) со свойствами мембран того же класса соединений из литературных источников.

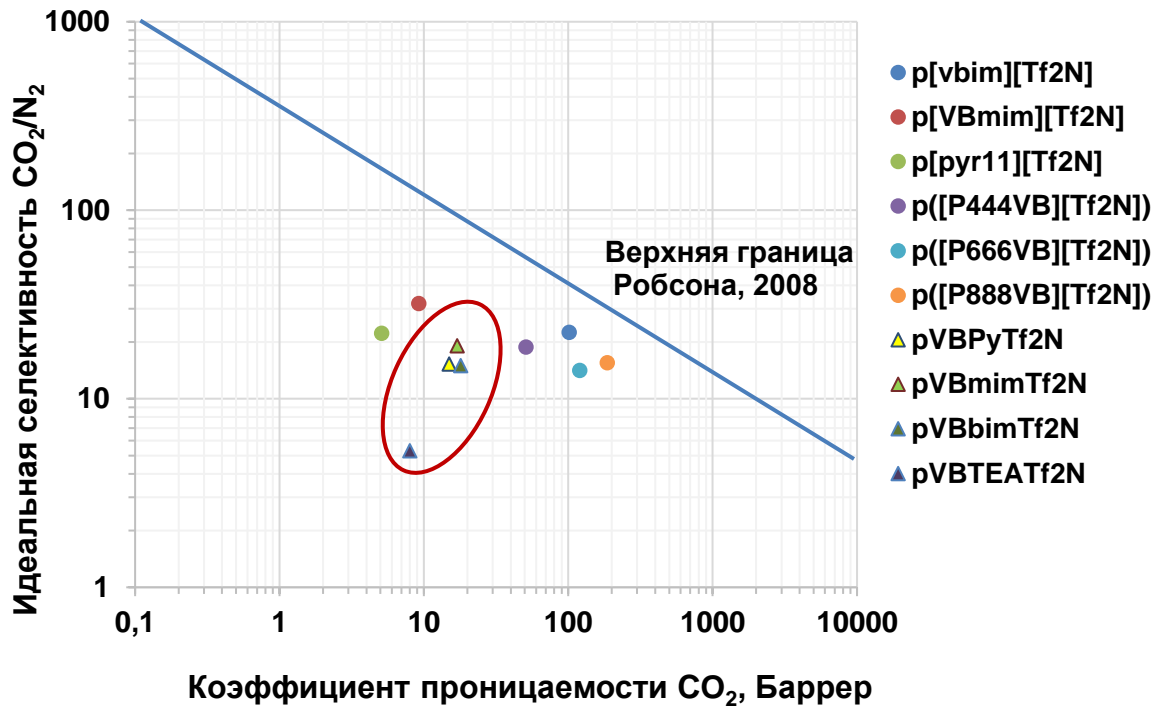


Рисунок 30 – График Робсона для синтезированных ПИЖ и сходных соединений

В целом синтезированные ПИЖ продемонстрировали свойства, сопоставимые со свойствами ПИЖ, о которых сообщалось ранее (таблица 1), и могут быть использованы в качестве материала мембранной матрицы в комбинации с низкомолекулярными ИЖ для повышения транспортных характеристик. ПИЖ, содержащие анионы Tf_2N^- , показали превосходящие транспортные свойства сравнению с другими ПИЖ

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

3.2.1. Синтез сополимеров хитозана с виниловыми мономерами

С целью повышения физико-механических показателей пленочных материалов на основе хитозана, интенсификации транспортных свойств мембран для разделения газовых смесей, а также увеличения гидрофобности поверхности материалов проводят его химическую модификацию сополимеризацией с виниловыми мономерами. AN и S являются крупнотоннажными мономерами и свойства их гомополимеров хорошо изучены. Совмещение свойств хитозана с polyAN или polyS может обеспечить стабильность полимерной матрицы в условиях эксплуатации, а именно придать устойчивость к механическим воздействиям и присутствию паров воды.

Привитые сополимеры хитозана с AN (CS-g-AN) или S (CS-g-S) были получены с применением последних достижений в этой области. Баранов И.А. с коллегами сообщали о высокой степени и эффективности прививки при высокой скорости сополимеризации AN с хитозаном при использовании комплексного соединения Co(III) [156]. В этой работе предложенный подход был распространен на сополимеризацию с AN или S в менее концентрированных растворах полисахарида (2 масс%).

Механизм реакции сополимеризации AN с хитозаном в присутствии [Co(NH₃)₆]Cl₃, предложенный Барановым И.А. с коллегами [156] представлен на **рисунке 31**.

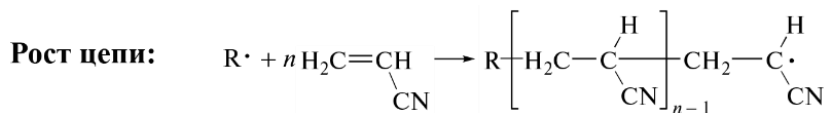
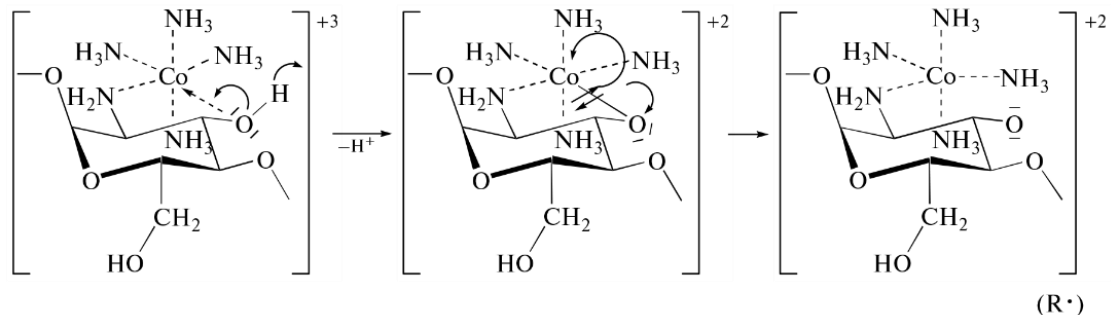


Рисунок 31 – Механизм радикальной сополимеризации AN на хитозан в присутствии [Co(NH₃)₆]Cl₃, [156]

Этот механизм предполагает процесс замещения лигандов с сохранением координационного числа атома кобальта. При этом, лиганд NH₃ переходит в раствор, а его

место в координационной сфере кобальта занимает группа $-\text{NH}_2$ или $-\text{OH}$ элементарного звена хитозана. Радикал генерируется на хитозане посредством внутримолекулярного одноэлектронного переноса с атома водорода гидроксильной группы при C_3 пиранозного цикла на атом кобальта, способного проявлять валентные состояния, отличающиеся степенью окисления на единицу. Результатом такого внутримолекулярного превращения является восстановление Co^{3+} до Co^{2+} с сохранением его координационного числа и одновременном появлении неспаренного электрона на атоме кислорода звена хитозана [156]. Таким образом, исходя из механизма реакции, происходит прививка синтетического фрагмента к основной полисахаридной цепи.

В этой работе было доказано восстановление Co^{3+} до Co^{2+} качественной реакцией на Co(II) с роданидом аммония по изменению окраски раствора на ярко-голубой.



Зависимость суммарной конверсии мономера (AN или S) от времени была исследована при их полимеризации в растворах хитозана в присутствии $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. График зависимости конверсии мономера от времени представлен на **рисунке 32**.

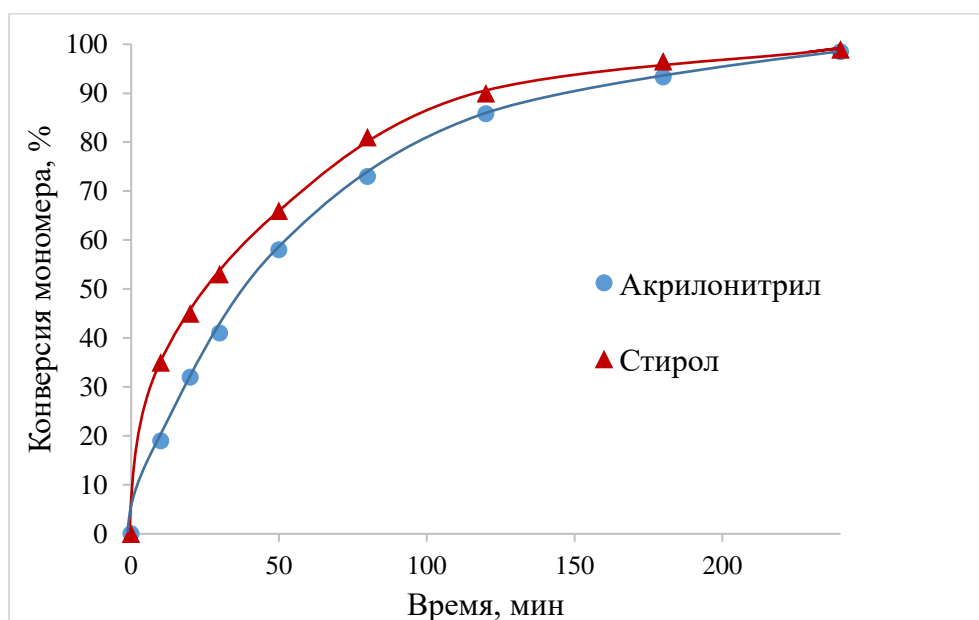


Рисунок 32 – Конверсия мономера от времени при полимеризации в растворе хитозана (2 масс%). $[\text{мономер}] = 0,62$ моль/л $[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3] = 0,007$ моль/л

Видно, что в присутствии комплекса Co(III) процесс идет с высокой скоростью. За 50 мин в случае AN полимеризуется около 60% мономера, а в случае S 66% мономера. Кроме того, при использовании этой иницирующей системы достигается высокая

конверсия мономеров: по окончании процесса (через 240 мин после начала сополимеризации) конверсия AN достигает 98,5%, а S почти 99%.

По результатам экстракции гомополимеров из продуктов реакции была установлена степень (СП) и эффективность прививки (ЭП) виниловых мономеров на хитозан. Данные приведены в **таблице 10**.

Таблица 10 – Степень и эффективность привитой сополимеризации хитозана с AN и S

Мономер	pH раствора	[мономер], моль/л	Конверсия мономера, %	Выход гомополимера, %	СП, %	ЭП, %
AN	4,3	0,62	98,5	5,7	62,3	94,2
S			98,9	30,1	38,5	69,9

В случае AN при конверсии 98,5% практически весь мономер расходуется на образование сополимера с хитозаном, выход гомополимера составляет всего 5,7%. При этом достигается высокая степень и эффективность прививки. В случае S при конверсии 98,9% образуется значительное количество гомополимера, около 30%. Не смотря на достаточно высокую эффективность прививки (около 70%), степень прививки не достигает и 40%.

Реакция деградации хитозана, инициированная выбранной окислительно-восстановительной системой схематически представлена на **рисунок 33**.

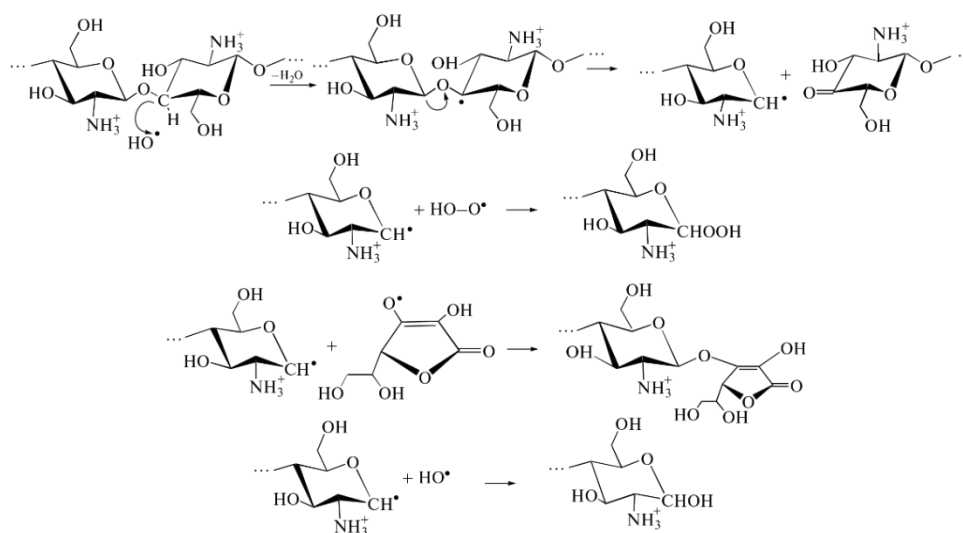


Рисунок 33 – Механизм деградации хитозана по действию системы аскорбиновая кислота-пероксид водорода

Структура и состав сополимеров имеют значительное влияние на физико-механические и транспортные свойства материалов на их основе, поэтому для изучения этих эффектов были получены блок-сополимеры хитозана с AN или S с использованием окислительно-восстановительной системы аскорбиновая кислота – пероксид водорода. Под

воздействием этой системы деградация хитозана происходит по гликозидной связи [154,155]. Таким образом, исходя из механизма реакции, происходит образование блок-сополимера хитозана с синтетическим фрагментом.

По результатам экстракции гомополимеров из продуктов реакции была установлена степень и эффективность блок-сополимеризации AN и S с хитозаном. Данные приведены в **таблице 11**.

Таблица 11. Степень (СП) и эффективность (ЭП) блок-сополимеризации хитозана с AN и S

Мономер	pH раствора	[мономер], моль/л	Конверсия мономера, %	Выход гомополимера, %	СП, %	ЭП, %
AN	3,9	0,152	-	2,5	65	93
S		0,87	-	3,3	32	97

Блок-сополимеризацией хитозана с виниловыми мономерами удается достичь высокой эффективности прививки – более 90%. При этом образуется незначительное количество синтетического гомополимера < 3,5%.

Получение привитых и блок-сополимеров хитозана с AN или S было доказано методом ИК-спектроскопии образцов, отмытых от гомополимеров на аппарате Сокслета. ИК спектры образцов в сравнении с исходным хитозаном представлены на **рисунках 34** и **35**.

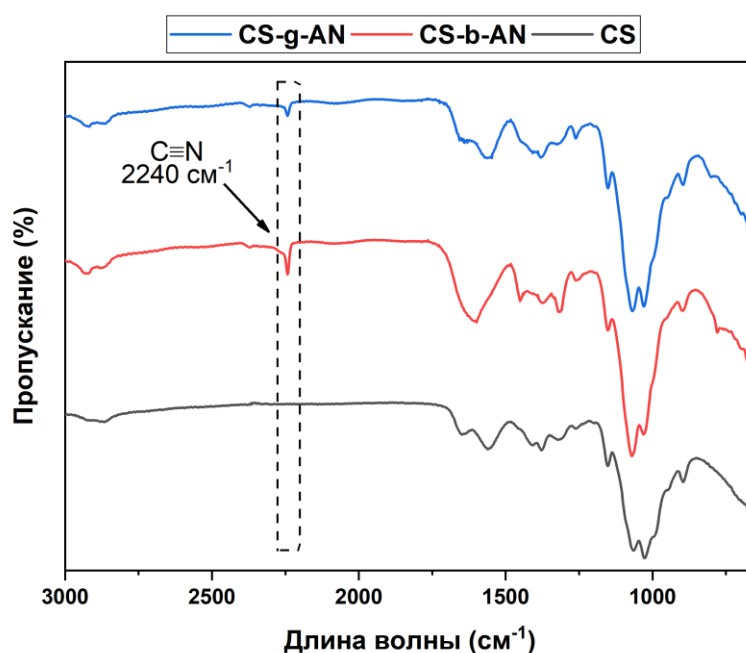


Рисунок 34 – ИК спектры сополимеров хитозана с акрилонитрилом

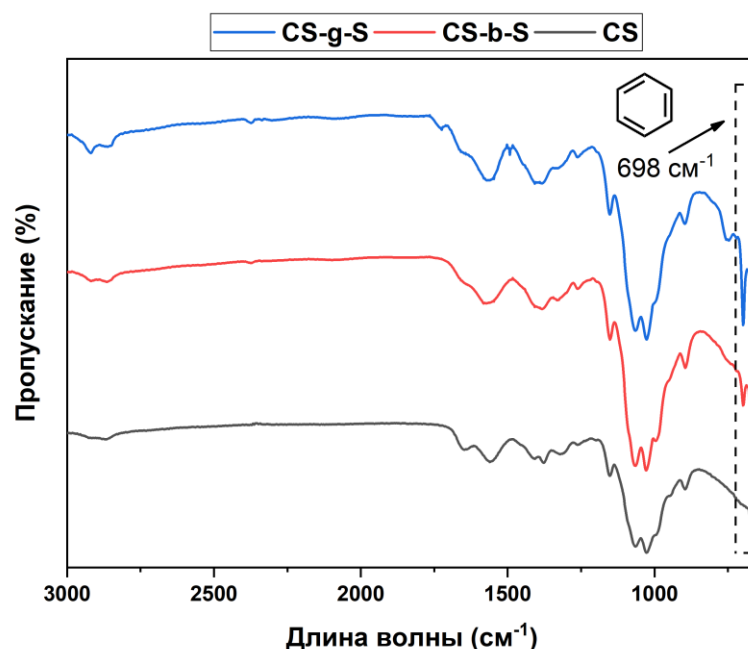


Рисунок 35 – ИК спектры сополимеров хитозана со стиролом

В ИК-спектрах сополимеров CS-g-AN и CS-b-AN возникает характеристическая полоса при длине волны 2240 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям функциональной группы $\text{C}\equiv\text{N}$ [156], в то время как в спектрах сополимеров CS-g-S и CS-b-S появляется полоса при 698 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ароматического кольца [138]; эти данные подтверждают образование сополимеров хитозана с виниловыми мономерами. Также в спектрах сополимеров были обнаружены основные полосы хитозана: сигналы при $1151\text{-}1180\text{ см}^{-1}$ были отнесены к асимметричным валентным колебаниям C-O-C. Пики при $1633\text{-}1652\text{ см}^{-1}$ и $1540\text{-}1590\text{ см}^{-1}$, соответствуют колебаниям связей C=O (амид I) и N-H (амид II), соответственно [172].

3.2.2. Свойства привитых и блок- сополимеров хитозана с виниловыми мономерами

На основе привитых сополимеров CS-g-AN и CS-g-S и блок-сополимеров CS-b-AN и CS-b-S были получены пленочные материалы и изучены их поверхностные, физико-механические и теплофизические свойства.

С применением метода атомно силовой микроскопии (АСМ) установлено, что поверхность материалов на основе привитых и блок- сополимеров хитозана с AN или S обладает глобулярной микроструктурой, что характерно и для исходного хитозана, однако при сополимеризации происходит укрупнение структурных единиц поверхности.

АСМ снимки поверхности материалов из индивидуальных полимеров, а также их сополимеров, представлены на **рисунках 36 и 37**.

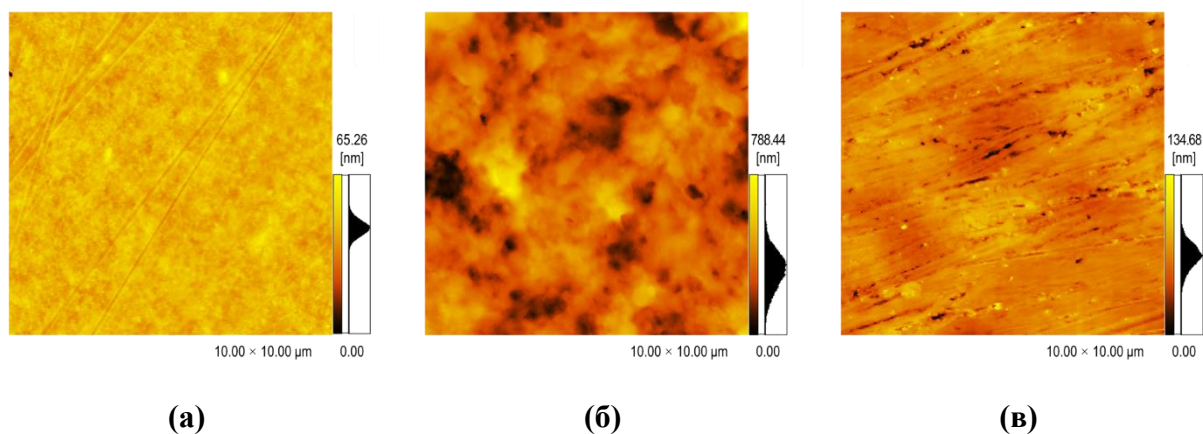


Рисунок 36 – АСМ снимки поверхности пленок: (а) хитозана, (б) polyAN, (в) polyS

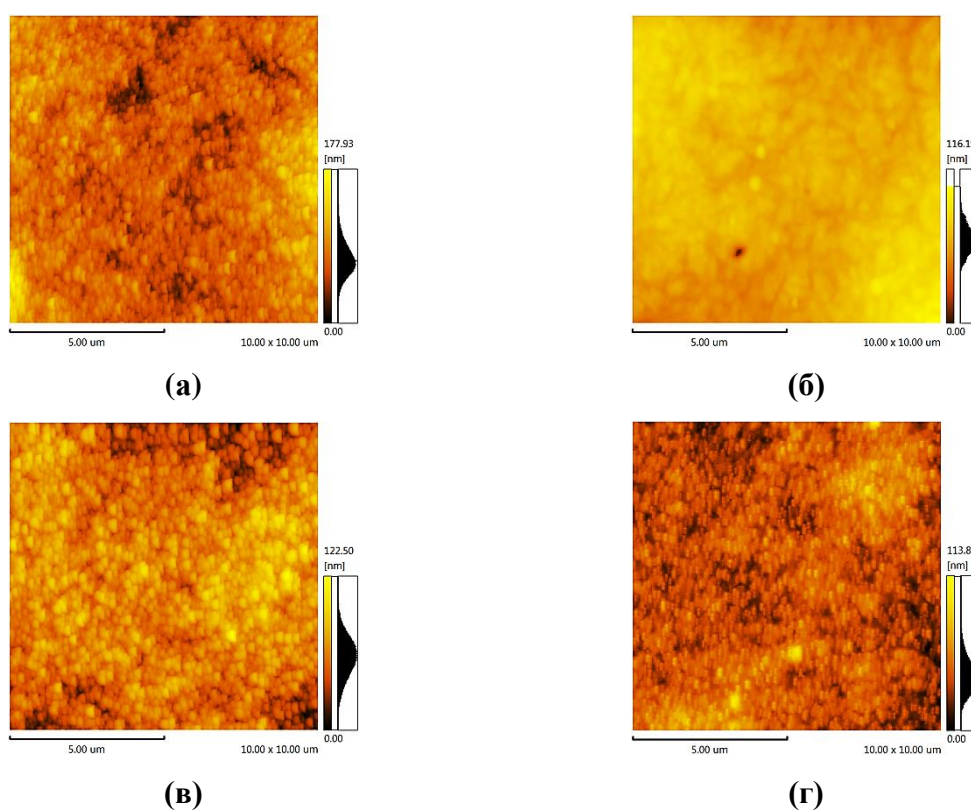


Рисунок 37 – АСМ снимки поверхности привитых и блок- сополимеров: (а) CS-g-AN, (б) CS-g-S, (в) CS-b-AN, (г) CS-b-S

Поверхность исходного хитозана имеет характерную для многих полимеров рыхлую структуру. На поверхности различимы структурные фрагменты в форме глобул со средним диаметром не более 100 нм. Вероятно, формирование глобулярной структуры поверхности хитозановых пленок связано с особенностями их получения. Поскольку пленочные материалы на основе хитозана получают из его растворов в подкисленной среде, необходимо учитывать, что амино-группы хитозана в растворе находятся в протонированной форме и вызывают электростатическое набухание мицеллоподобных

агломератов, размер которых зависит от степени деацетилирования хитозана. При испарении растворителя эти агломераты формируют глобулярные структуры на поверхности, состоящие из почти полностью ацетилированного полисахарида.

Поверхность сополимеров хитозана также характеризуется глобулярной структурой, однако, на снимках АСМ можно наблюдать заметное увеличение глобул по сравнению с исходным хитозаном. Для определения закономерности упаковки макромолекул сополимеров поверхность образцов была изучена методом смачивания. Результаты измерения краевого угла смачивания приведены в **таблице 12**.

Таблица 12 – Значения краевого угла смачивания поверхности сополимеров с виниловыми мономерами неполярной тестовой жидкостью CH_2I_2

Полимер	CS-g-AN	CS-g-S	CS-b-AN	CS-b-S
$\cos\theta$	0,724	0,755	0,807	0,699

Известно, что хитозан обладает высокой гидрофильностью и хорошо смачивается полярными растворителями, в то время как синтетические участки макроцепи будут лучше смачиваться неполярными жидкостями. Поскольку хитозан набухает в воде, для испытаний была выбрана неполярная тестовая жидкость CH_2I_2 , не взаимодействующая с сополимерами, для получения надежных результатов.

Поскольку поверхность имеет хорошую смачиваемость неполярной жидкостью, можно сделать вывод, что наблюдаемый микрорельеф формируется за счет ориентации синтетических полимерных фрагментов к поверхности, а фрагментов хитозана в объем пленки. Как и в случае привитых сополимеров, поверхности блок-сополимеров имеют глобулярную морфологию поверхности, и они так же хорошо смачиваемы неполярной жидкостью CH_2I_2 . Поэтому микроструктура поверхности блок-сополимеров образуется аналогичным образом: синтетические фрагменты макроцепи ориентируются к поверхности, а фрагменты хитозана в объем пленки. В следствие этого процесса происходит укрупнение структурных единиц поверхности, размер которых был определен по результатам АСМ сканирования. Результаты расчёта представлены в **таблице 13**.

Однако, необходимо отметить, что поверхность сополимера CS-g-S характеризуется более плотной упаковкой структурных единиц на поверхности по сравнению с CS-b-S.

Таблица 13 – Средний размер глобул на поверхности пленок исходного хитозана и его сополимеров с виниловыми мономерами

Полимер	CS	CS-g-AN	CS-g-S	CS-b-AN	CS-b-S
Средний размер глобул на поверхности, нм	100	600	800	800	400

Термическая деструкция сополимеров CS-(g/b)-AN и CS-(g/b)-S была изучена с применением хроматографического анализа выделяющихся газов во время пиролизического разложения. Результаты анализа представлены в **таблице 14**.

Хитозан обладает высокой термической стабильностью, но при этом, содержит некоторое количество связанной воды, которая при пиролизическом разложении испаряется в первую очередь. Дегградация полимерной структуры хитозана начинается выше 523 К, что согласуется с литературными данными [130]. Примечательно, что во время пиролизического разложения хитозана активно выделяется ацетамид, который был также зафиксирован и при разложении его сополимеров с синтетическими мономерами. В процессе пиролизического разложения сополимеров со стиролом так же выделяется стирол 653 К. При разложении сополимеров с акрилонитрилом, не наблюдается выделение веществ отличных от продуктов разложения хитозана. В целом, сополимеры хитозана с AN и S демонстрируют высокую термическую стабильность, однако температура их разложения примерно на 100 К ниже, чем у исходного хитозана., что объясняется более низкой по сравнению с хитозаном термической устойчивостью синтетических гомополимеров polyAN и polyS.

Физико-механические свойства были изучены с помощью испытания образцов на растяжение. Разрушающее напряжение для образца CS-g-AN составило 75 МПа, при относительной деформации 1,5%, а для образца CS-g-S разрушающее напряжение достигло 69 МПа при относительной деформации 0,4%. Таким образом, привитой сополимеризацией с выбранными мономерами можно значительно повысить прочность исходного хитозана, однако эластичность материалов остается низкой. Блок-сополимеризацией хитозана с AN и S в присутствии окислительно-восстановительной систем можно в 4 раза увеличить прочность исходного хитозана. Для CS-b-AN разрушающее напряжение составило 104 МПа, а для CS-b-S достигло значения 75 МПа.

Таблица 14 – Результаты хроматографического анализа выделяющихся газов во время пиролитического разложения.

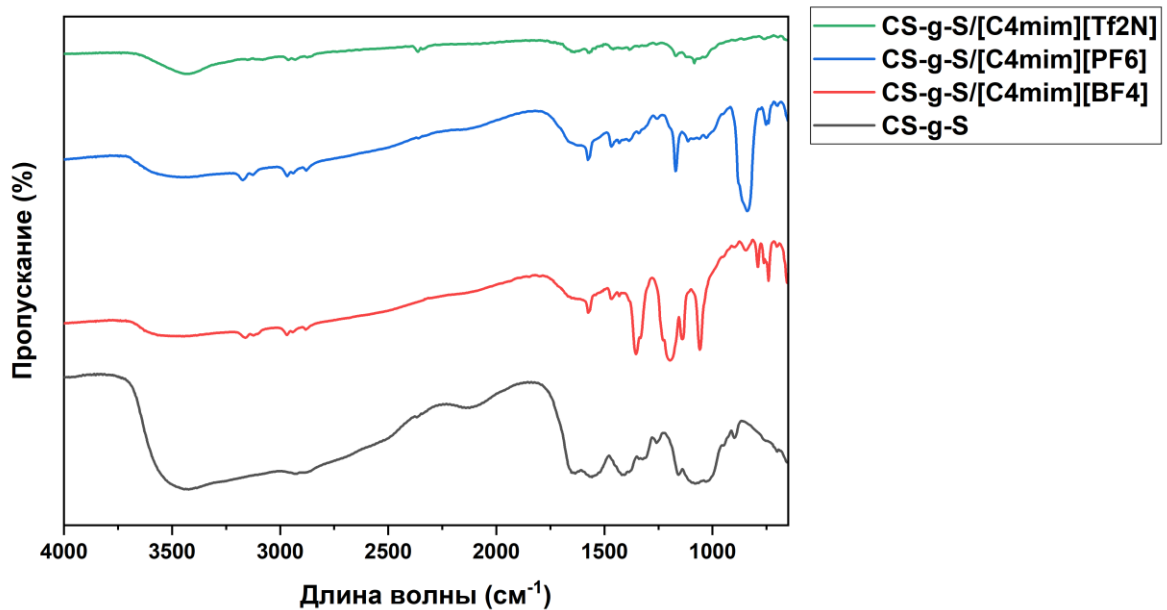
Образец	m/z	Выделяющееся вещество	Температурный диапазон, К	Температура деградации, К
ХТЗ	18	Вода	323 - 363 523 – 723	> 523
	28	Азот	543 – 623	
	44	Диоксид углерода	523 – 623	
	59	Ацетамид	553 – 613	
	80	Бутандинитрил	563 – 603	
	94	Диметилпропандинитрил	563 – 593	
ХТЗ-6-ПСт	18	Вода	323 – 443 443 – 823	> 463
	28	Азот	523-623	
	44	Диоксид углерода	523-823	
	59	Ацетамид	543 – 673	
	91	Метиленциклогексан	643 – 823	
	104	Стирол	653 – 753	
ХТЗ-п-ПСт	18	Вода	323 – 423 423 – 823	> 453
	44	Диоксид углерода	523 – 723	
	59	Ацетамид	533 – 623	
	104	Стирол	653 – 753	
ХТЗ-6-ПАН	18	Вода	333 – 443 443 – 823	> 443
	44	Диоксид углерода	473 – 823	
	59	Ацетамид	523 – 663	
	67	Аллилцианид	553 – 673	
	80	Бутандинитрил	553 – 673	
ХТЗ-п-ПАН	18	Вода	423 – 823 523 – 623	> 433
	28	Азот	623 – 823	
	44	Диоксид углерода	503 - 773	
	59	Ацетамид	523 - 623	

3.2.3 Свойства мембран со смешенной матрицей на основе ионных жидкостей и сополимеров хитозана с виниловыми мономерами

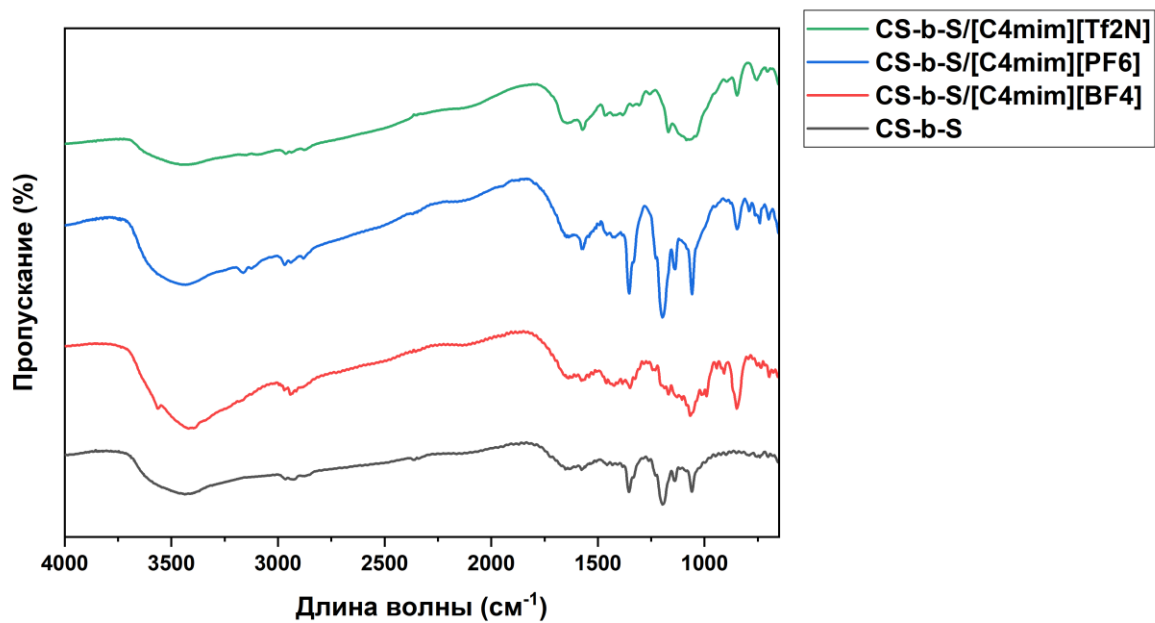
Значительным недостатком хитозана, препятствующим его применению в качестве полимерной матрицы мембраны являются низкие физико-механические характеристики материалов на его основе. Решить эту проблему позволило получение сополимеров хитозана с AN или S, однако, в индивидуальном состоянии все гомополимеры являются

малопроницаемыми, поэтому для материалов на основе полученных сополимеров ожидается низкая проницаемость. Для того чтобы увеличить уровень свободного объема мембран и их сорбционную емкость относительно CO_2 , синтезированные сополимеры использовали для получения мембран со смешанной матрицей с ионными жидкостями (ИЖ). С этой целью использовали коммерчески доступные ИЖ на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{C}_4\text{mim}]$) с тремя различными анионами: тетрафлюэроборратом ($[\text{BF}_4]$), гексафлюэрофосфатом ($[\text{PF}_6]$) и бис-(трифлюэрометил)сульфанил имидом ($[\text{Tf}_2\text{N}]$). Известно, что природа катиона не оказывает значительного влияния на сорбционные свойства ИЖ по отношению к CO_2 , в то время как основную роль играет анион [2]. Таким образом, катион был выбран произвольно. Ряд анионов, включающих BF_4^- , PF_6^- , Tf_2N^- с различной сорбционной емкостью относительно CO_2 , различными радиусами анионов и различной интенсивностью молекулярного взаимодействия с водой, был выбран с целью получения мембран для выделения CO_2 и сопоставления результатов с литературными данными.

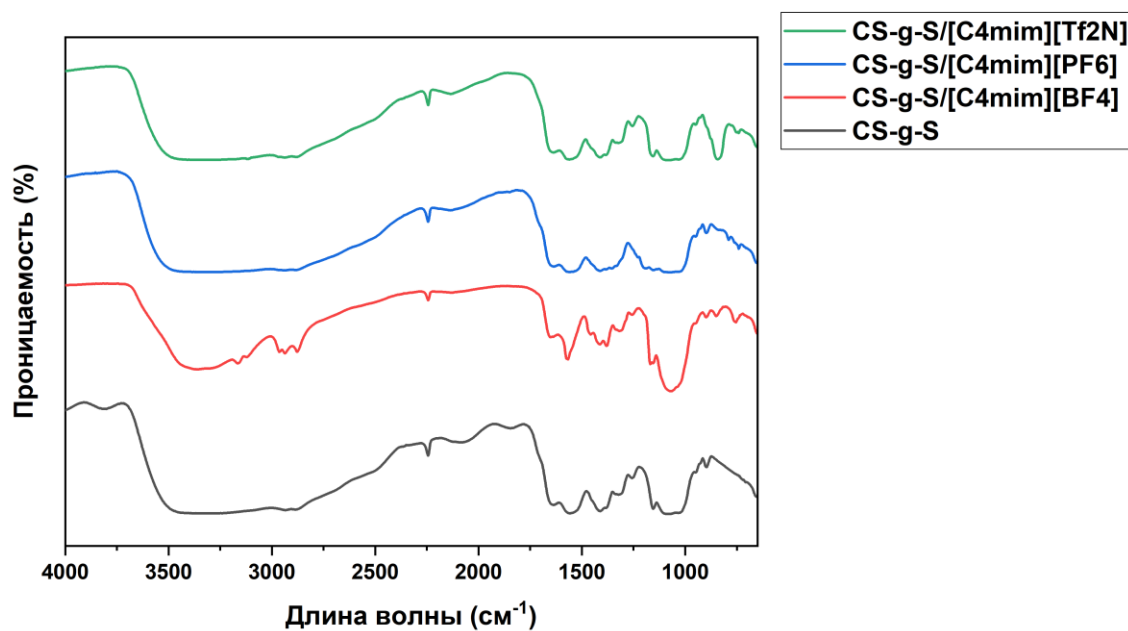
Дополнительный ИК-Фуре анализ модифицированных ионными жидкостями сополимеров подтвердил отсутствие химической связи между ИЖ и сополимерами. Спектры образцов представляли собой сумму спектров ИЖ и отдельного спектра сополимера. Зарегистрированные спектры представлены на **рисунке 38**.



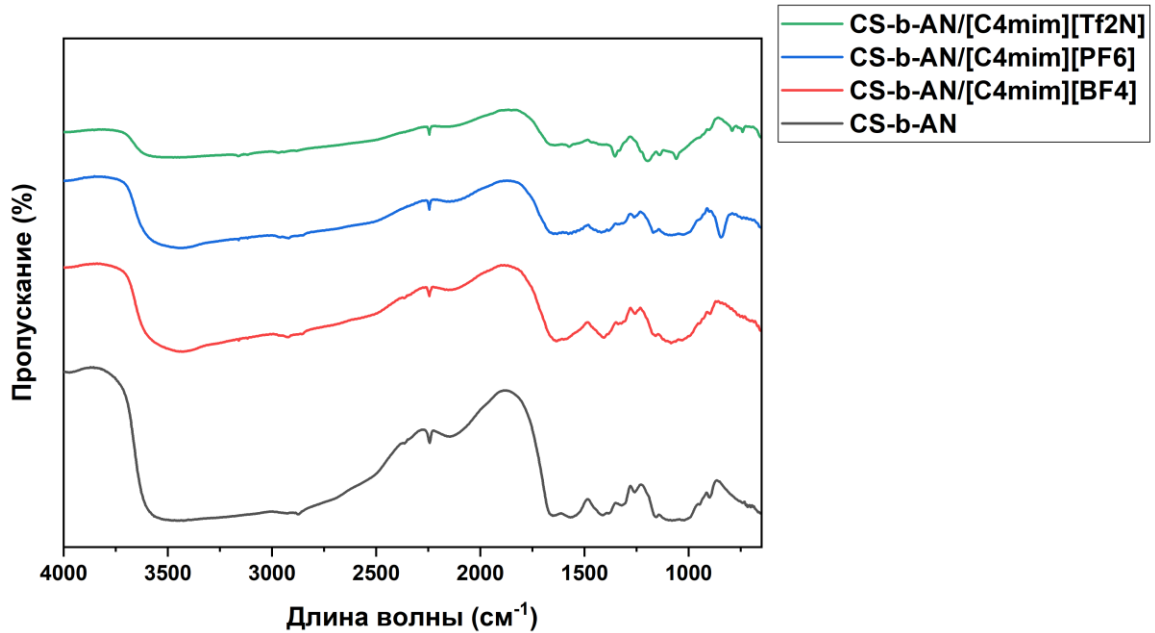
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 38 – ИК спектры смешанной матрица сополимеров хитозана: (а) CS-g-S, (б) CS-b-S, (в) CS-g-AN, (г) CS-b-AN с ИЖ

Знание топографии поверхности мембран и закона распределения структурных единиц по поверхности позволяет моделировать процесс переноса газа через мембрану. Для оценки морфологии поверхности образцов был применен метод АСМ. АСМ снимки сополимеров CS-AN и CS-S представлены на **рисунках 39** и **40** соответственно.

Добавление ИЖ в концентрации 10% приводит к изменению макро и микро рельефа поверхности полимерных мембран в результате набухания хитозана в ИЖ. В результате добавления ИЖ глобулы на поверхности материалов еще более укрупняются по сравнению с индивидуальными полимерами и чистым хитозаном. Детальный анализ профилей АСМ снимков позволяет утверждать, что мембраны являются непористыми. Специфическое влияние $[C_4mim][BF_4]$ и $[C_4mim][PF_6]$ на структуру поверхности более очевидно для сополимеров CS-AN, чем для сополимеров CS-S. Кроме того, блок-сополимеры более устойчивы к действию ИЖ по сравнению с привитыми сополимерами. ИЖ $[C_4mim][Tf_2N]$ проявляет наибольшее влияние на структуру поверхности сополимеров, что, вероятно, обусловлено наибольшим радиусом аниона.

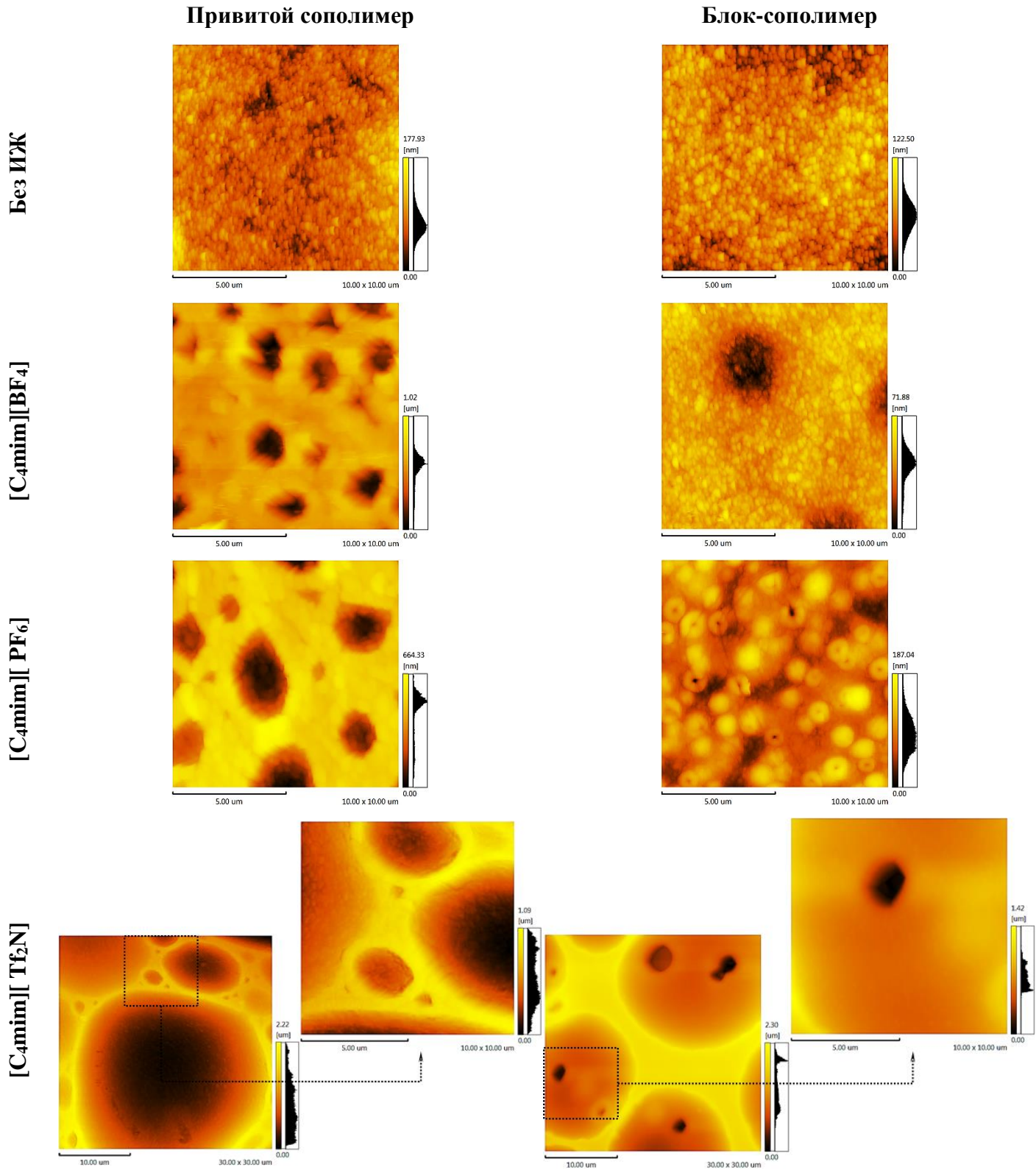


Рисунок 39 – АСМ снимки сополимеров CS-AN

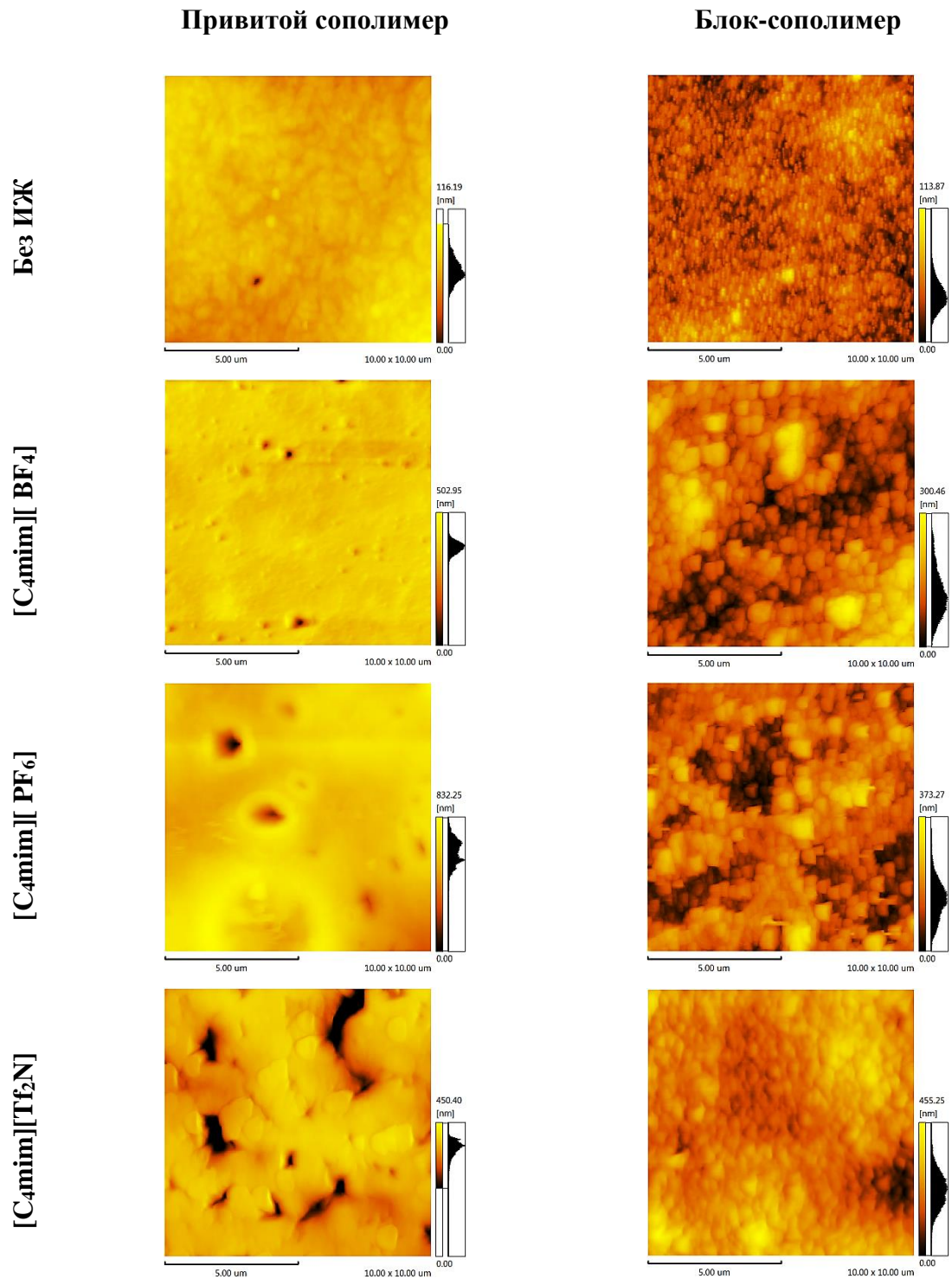


Рисунок 40 – АСМ снимки сополимеров CS-S

По результатам сканирования АСМ определены два важных параметра шероховатости: Ra (средняя арифметическая шероховатость) и Rz (высота неровностей профиля), данные приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Параметры шероховатости материалов на основе сополимеров CS-AN и CS-S

	CS-AN				CS-S			
	-g-		-b-		-g-		-b-	
	R _a , нм	R _z , нм	R _a , нм	R _z , нм	R _a , нм	R _z , нм	R _a , нм	R _z , нм
Без ИЖ	16,03	88,06	13,11	60,14	8,22	45,57	9,81	53,29
[C ₄ mim][BF ₄]	106,07	470,57	7,80	35,12	19,80	230,69	41,36	149,08
[C ₄ mim][PF ₆]	112,28	325,72	23,29	86,97	72,03	393,60	42,34	168,30
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	228,53	546,18	141,58	707,65	55,33	435,08	50,27	233,43

При этом R_a отражает интенсивность шероховатости на микроуровне, а R_z – на макроуровне. На микроуровне сополимеров с добавкой ИЖ представлена глобулярной структурой, как у исходного хитозана и его сополимеров с AN и S без добавки ИЖ. Сохранение такого характерного микрорельефа поверхности свидетельствует о том, что между сополимерами и ИЖ не происходит химических взаимодействий. Шероховатость на макроуровне представлена на снимках АСМ затемненными участками, что говорит о значительном углублении рельефа. Из литературных источников известно, что ИЖ способны растворять полисахариды, в том числе и хитозан [173–175]. Структурные изменения поверхности в следствие добавления ИЖ свидетельствуют о том, что растворение полисахаридной составляющей сополимера действительно происходит, однако, сополимеризация с синтетическими мономерами позволяет сохранить структурную целостность поверхности сополимеров. Причем, для блок-сополимеров проявление эффекта растворения меньше, чем для привитых сополимеров. Природа сополимера также влияет на интенсивность растворения. В случае сополимеров с S их структура оказалось более устойчивой к действию ИЖ, чем в случае сополимеров с AN.

Для определения характера взаимодействия сополимеров с ИЖ была изучена смачиваемость поверхностей образцов сополимеров ИЖ. Было установлено, что все сополимеры лиофильны по отношению к ИЖ, и смачиваемость во всех случаях увеличивается в следующем порядке: [C₄mim][BF₄] < [C₄mim][PF₆] < [C₄mim][Tf₂N].

Ряд промышленных газоразделительных процессов протекает при повышенных температурах, поэтому необходимо изучение теплофизических свойств материалов.

Теплофизические свойства полученных материалов были изучены методами ТГА и ДСК. Полученные кривые представлены на **рисунках 41-44**.

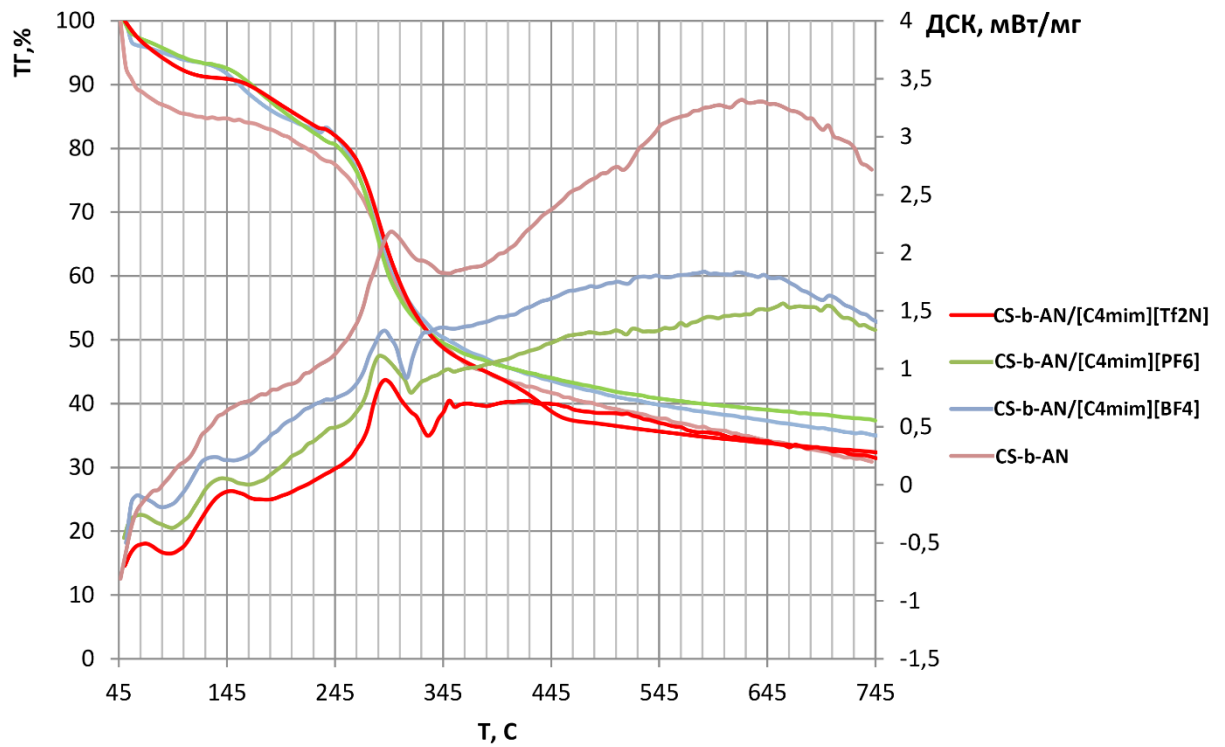


Рисунок 41 – Кривые ДСК и ТГА для мембран со смешанной матрицей на основе сополимера CS-b-AN

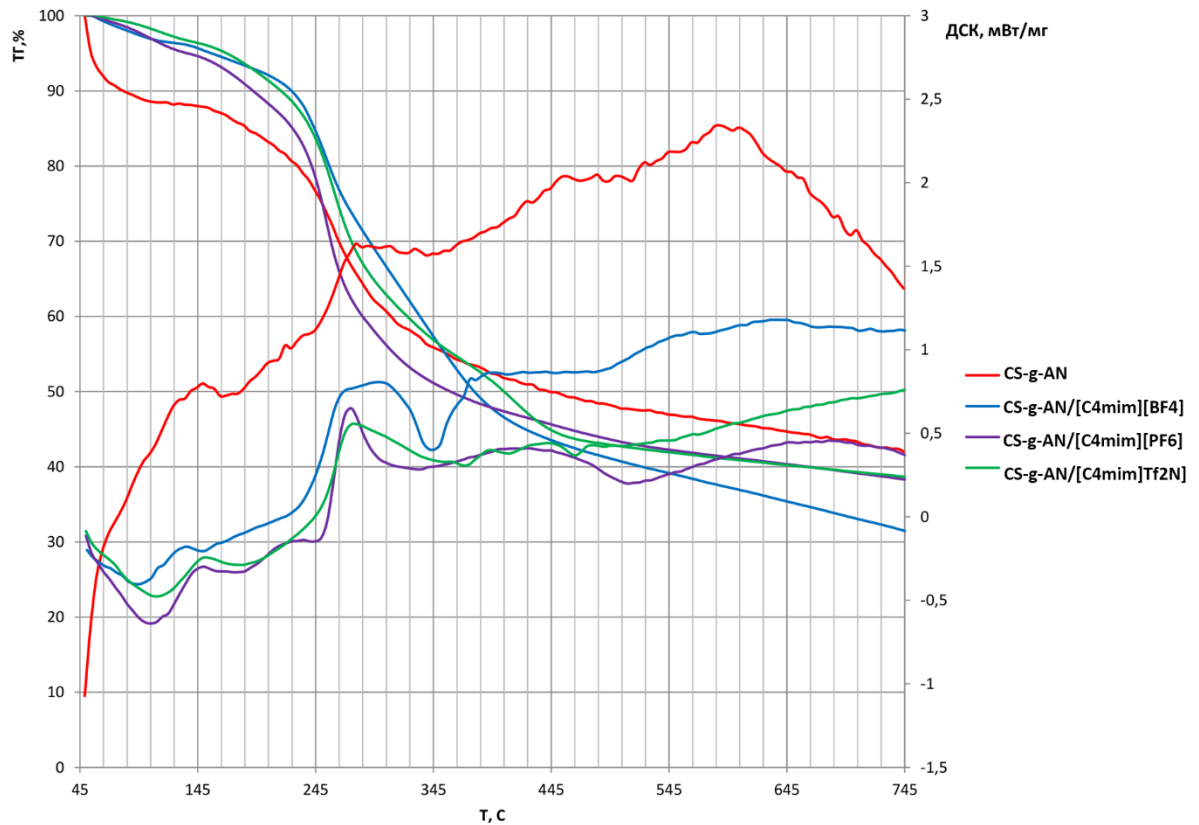


Рисунок 42 – Кривые ДСК и ТГА для мембран со смешанной матрицей на основе сополимера CS-b-AN

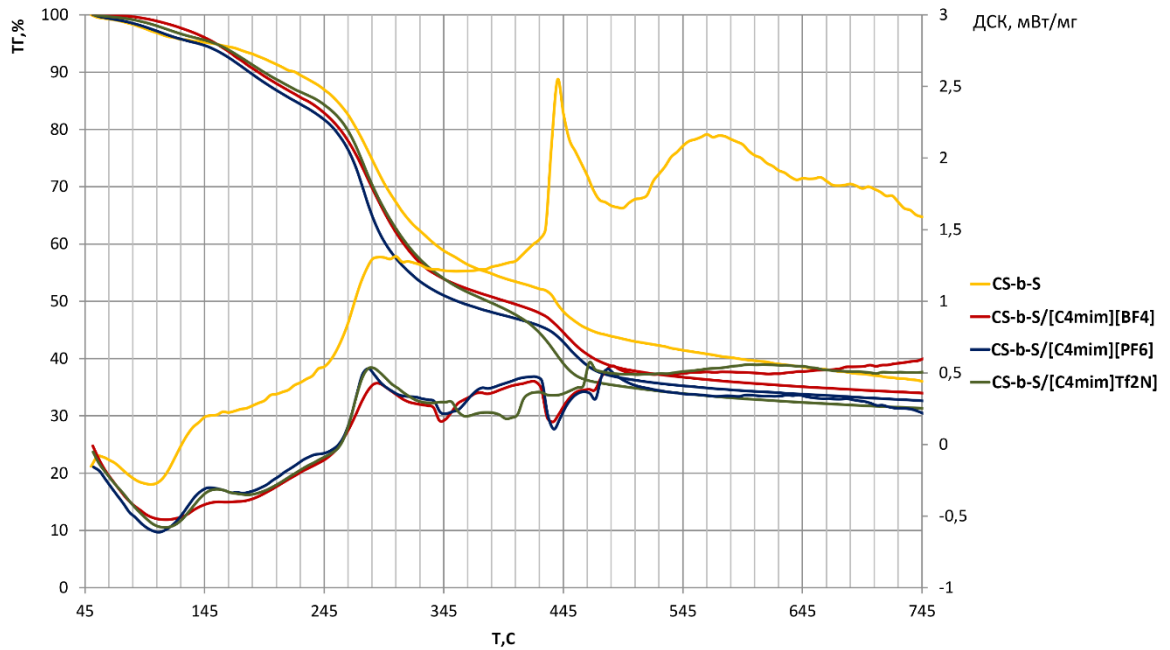


Рисунок 43 – Кривые ДСК и ТГА для мембран со смешанной матрицей на основе сополимера CS-b-AN

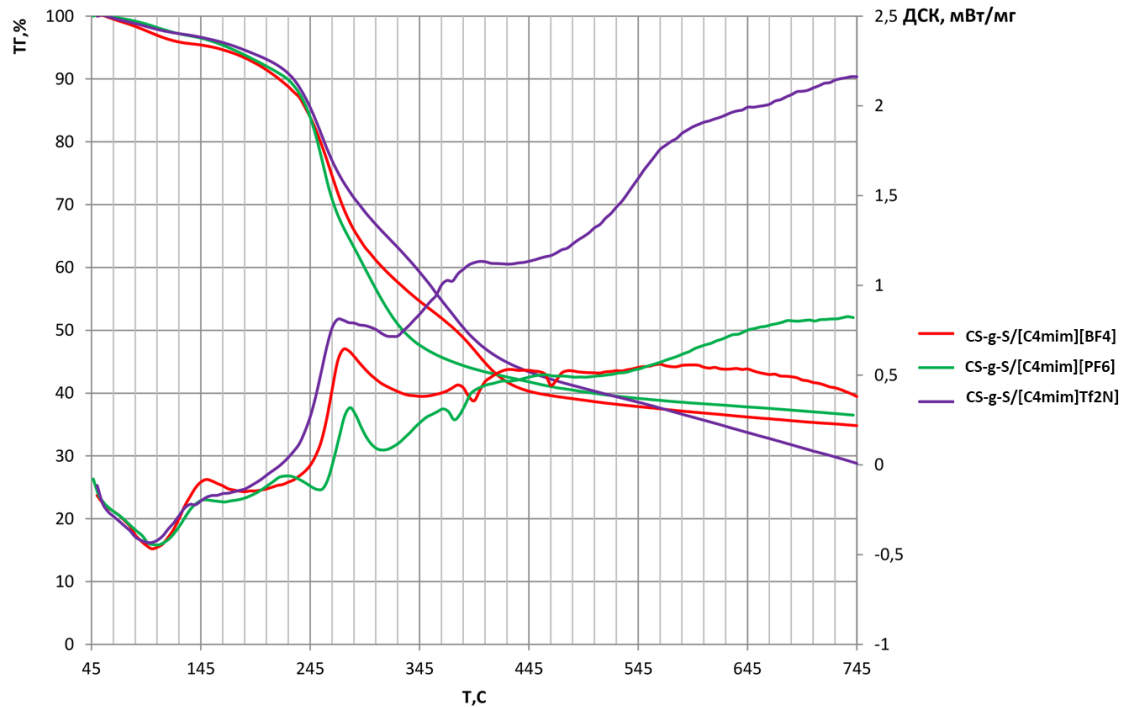


Рисунок 44 - Кривые ДСК и ТГА для мембран со смешанной матрицей на основе сополимера CS-b-AN

Образцы сополимеров были очищены от соответствующих гомополимеров и из них была удалена вода по средствам вакуумной сушки и прогрева при 120°C. Во время изучения теплофизических свойств каждый наблюдаемый переход изучался повторно на

охлажденном до температуры начала перехода образце для установления природы перехода: физический переход или химическая деградация.

На кривой ДСК для сополимеров CS-AN и CS-S был обнаружен переход в области температур 45-65°C, который, согласно литературным данным [176], соответствует β -переходу хитозана; переход при 87-120°C, который может соответствовать температуре расстеклования как хитозана, так и polyAN и polyS, поскольку температуры их стеклования лежат в одной области; а также установлено что термическое разложение сополимеров начинается при 220°C, что коррелирует с началом разложения синтетических гомополимеров. Теплофизические свойства блок-сополимеров оказались идентичны привитым сополимерам. Отдельно были изучены свойства образцов.

Кривые ДСК для сополимеров в смеси с ИЖ значительно отличаются от кривых для исходных сополимеров. Дополнительный масс-спектрометрический анализ, сопутствующий ТГА и ДСК, позволил предположить, что ИЖ разлагаются ниже температуры кипения (при данных условиях). Разложение ИЖ происходит в интервале температур 311-350°C с выделением HF, CH₃F, C₄H₉F в качестве продуктов разложения.

Влияние ИЖ на физико-механические свойства сополимеров было исследовано в испытаниях на одноосное растяжение. Значения разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве представлены на **рисунках 45** и **46** соответственно.

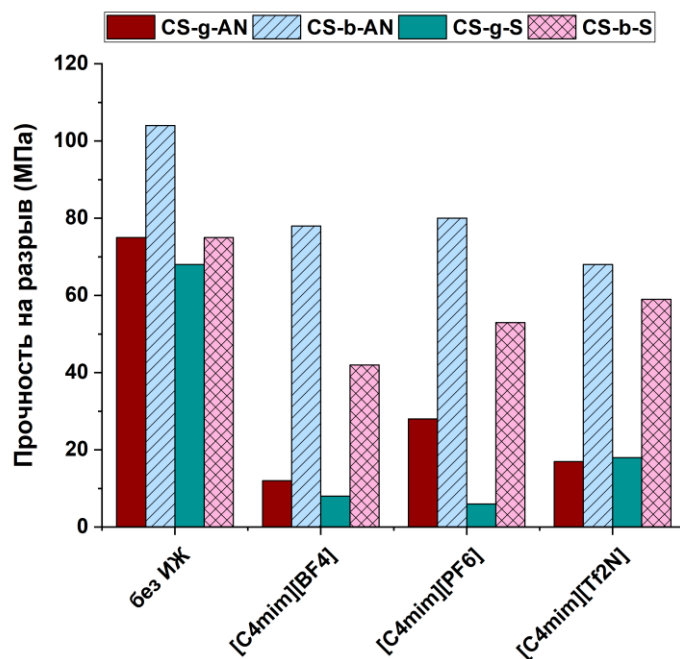


Рисунок 45 – Прочность мембран со смешанной матрицей на основе сополимеров хитозана на разрыв

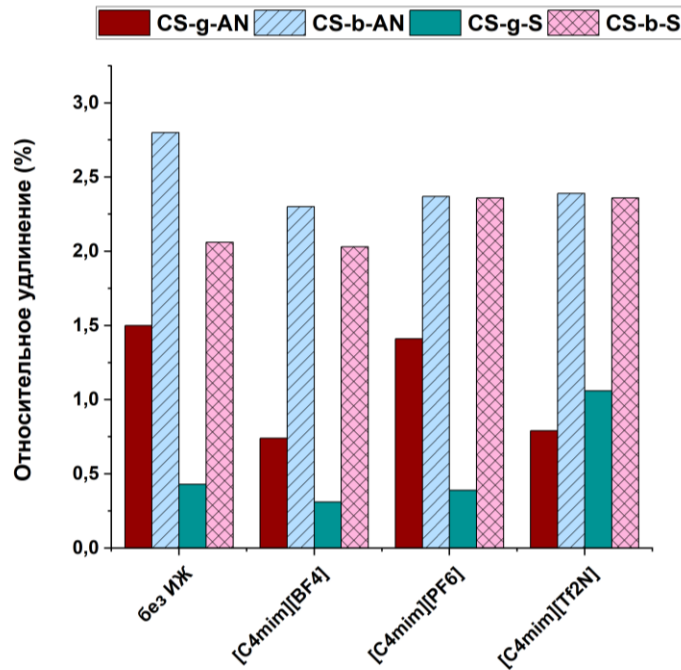


Рисунок 46 – Эластичность мембран со смешанной матрицей на основе сополимеров хитозана на разрыв

Блок- и привитой сополимеризацией с AN и S удалось увеличить прочность исходного хитозана ($\sigma = 27$ МПа) в 3-4 раза. Большая прочность материалов на основе сополимеров CS-AN чем материалов на основе CS-S, соответствует ожидаемому, поскольку прочность гомополимера polyAN выше, чем polyS. При введении ИЖ прочность опять снижается, однако эта потеря компенсирована за счет выигрыша в селективности и проницаемости мембран. Необходимо отметить, что физико-механические свойства блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами более устойчивы к введению ИЖ, чем свойства привитых сополимеров. Та же картина наблюдалась и при изучение поверхностных свойств.

Для исследования газоразделительных свойств, были выбраны модельные системы, наиболее актуальные для выделения углекислого газа: состав топочных газов ТЭЦ (CO_2 и N_2) и природного газа (CH_4 и CO_2). Газоразделительные свойства мембран изучались с помощью проницания материалов индивидуальными тестовыми газами: N_2 , CO_2 и CH_4 . Коэффициенты проницаемости газов для соответствующих мембран представлены на **рисунке 47**. Значения селективности мембран по выбранным газам представлены на **рисунке 48**.

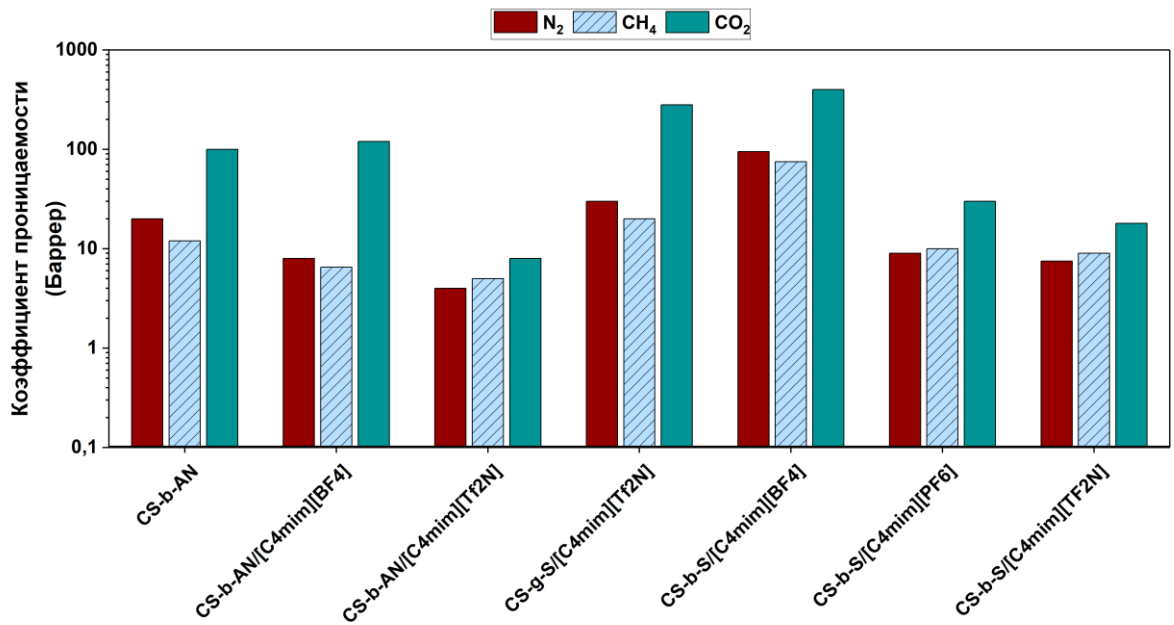


Рисунок 47 – Значения коэффициентов проницаемости для мембран со смешанной матрицей на основе сополимеров хитозана и ИЖ

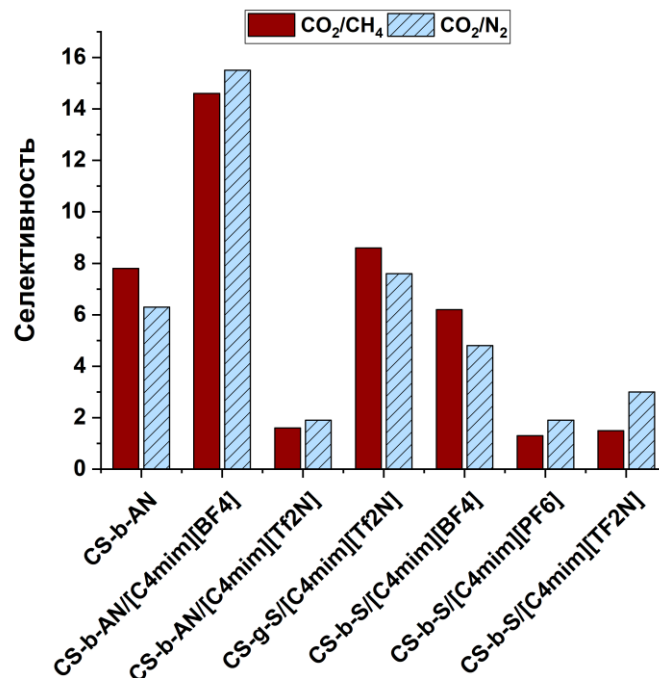


Рисунок 48 – Значения идеальной селективности для мембран со смешанной матрицей на основе сополимеров хитозана и ИЖ

В экспериментах по газоразделению, мембраны на основе привитых сополимеров не выдержали перепад давления. На проницаемость полученных мембран, оказывало влияние как природа синтетического фрагмента, так и добавка ионной жидкости. Более проницаемыми оказались сополимеры хитозана со стиролом, а наибольшая проницаемость в 400 Баррер получена для мембраны на основе CS-b-S в смеси с [C₄mim][PF₆]. Для

сополимера CS-b-AN в смеси с ИЖ, проницаемость и селективность возрастает в следующей последовательности: $[C_4mim][Tf_2N] < [Без ИЖ] < [C_4mim][BF_4]$. Для сополимера CS-b-S проницаемость и селективность возрастает в следующей последовательности: $[C_4mim][Tf_2N] < [bmim][PF_6] < [bmim][BF_4]$. Эти зависимости свидетельствуют, что величина растворимости CO_2 в ИЖ обратно пропорциональна проницаемости мембран.

Как показали результаты ДСК, ТГА и ХАВГ, в сополимерах хитозана всегда присутствует некоторое количество связанной воды (от 5 до 10%). Как известно из литературы, ИЖ в присутствии воды склонны осуществлять массо-перенос по механизму облегченного транспорта. Кроме того, необходимо учитывать, что при получении материалов из растворов хитозана методом полива, в полимерной матрице остаётся некоторое количество ацетат анионов связанных с протонированными аминогруппами хитозана. В связи с этим мы предполагаем, что все указанные соединения учувствуют в массопереносе CO_2 в полученных мембранах.

В заключение хотелось бы сравнить полученные результаты с литературными. На графике Робсона, представленном на **рисунке 49**, дается представление о состоянии науки в области создания газоразделительных мембран на основе хитозана. На нем отмечены газоразделительные свойства мембран на основе ПИЖ и сополимеров хитозана, полученных в этой работе, и данные, взятые из литературных источников.

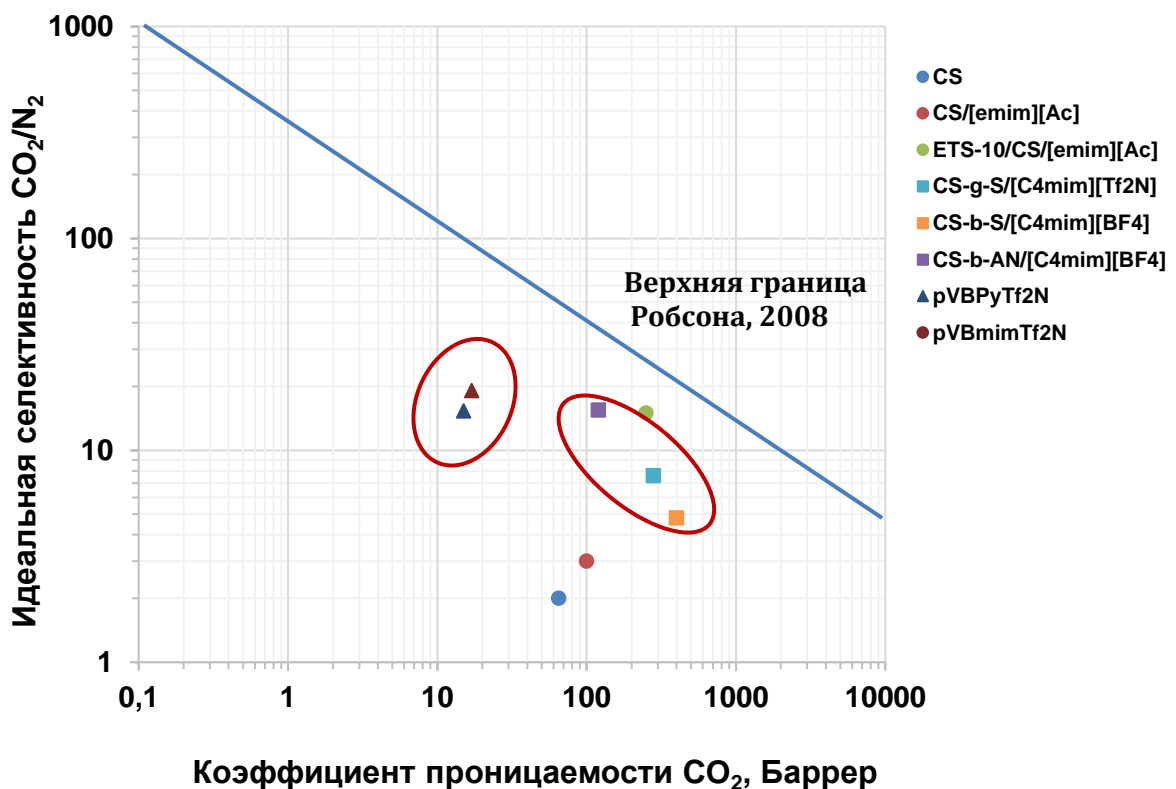


Рисунок 49 – График Робсона для синтезированных ПИЖ, сополимеров хитозана и мембран со смешанной матрицей из литературных источников.

3.3. Мембранные материалы на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей для первапорационного осушения ТГФ

Поскольку газоразделение и первапорация это мембранные процессы, функционирующие по одному и тому же механизму, блок-сополимеры хитозана с AN и S, показавшие отличные результаты в газоразделении, также тестировались в процессе первапорации.

Для установления связи между структурой мембран и транспортными свойствами полученные композиционные мембраны с тонким селективным слоем на основе сополимеров хитозана были исследованы методами микроскопии и методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

Топографию мембран изучали методом АСМ. На **рисунке 50** представлены АСМ-изображения и параметры шероховатости (R_a , R_z), полученные для коммерческой пористой подложки УПМ-20 и поверхностей композиционных мембран.

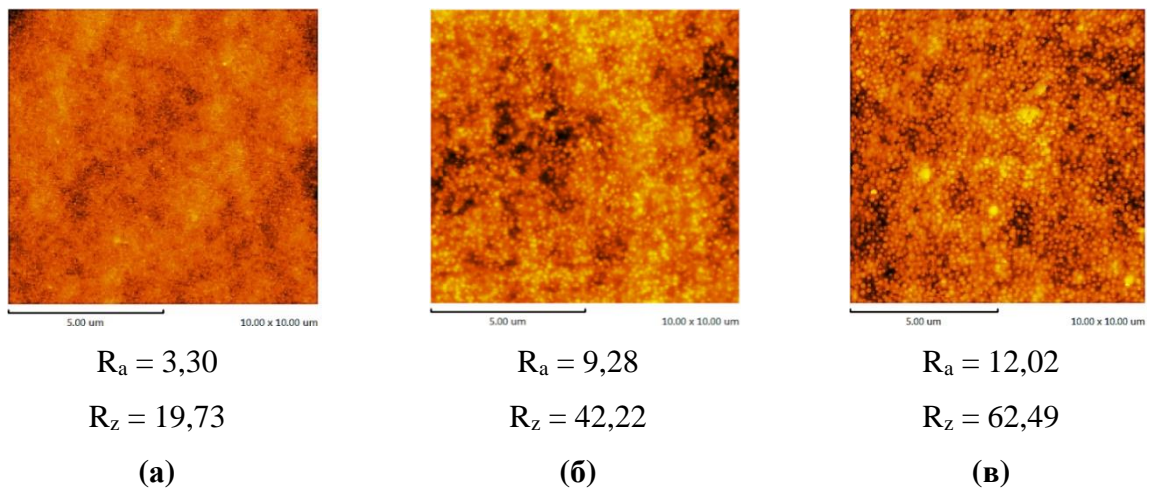


Рисунок 50 – АСМ изображения и параметры шероховатости: (а) подложки УПМ-20, (б) CS-b-AN/УПМ-20, (в) CS-b-S/УПМ-20.

По результатам АСМ на топографию получаемых композитных мембран влияет макромасштабная топография подложки (УПМ-20), которая характеризуется параметром шероховатости R_z . Пористая подложка действует как центр зародышеобразования во время формирования селективного слоя, поскольку известно, что топография подложки непосредственно влияет на топографию тонких пленок [170]. В результате, наблюдается двукратный рост R_z по сравнению с пористой подложкой, при нанесении селективного слоя CS-AN и CS-S, которые сохраняют глобулярную структуру поверхности, типичную для хитозана. Как было показано выше, поверхность пленок сополимеров хорошо смачивается неполярной тестовой жидкостью дийодметаном, что говорит о ее гидрофобности.

Предполагается, что этот факт обеспечивает дополнительную стабильность мембраны во время процесса дегидратации, когда поверхность хитозана находится в непосредственном контакте системой, содержащей воду. Приблизительный диаметр глобул можно определить по микрофотографиям поверхности мембран CS-b-AN и CS-b-S, представленным на **рисунке 51**. Приблизительный диаметр глобул CS-b-AN составляет 50 нм, тогда как в случае CS-b-S глобулы являются более выраженными и имеют диаметр около 120 нм. Это может быть связано с наличием в синтетической части сополимера объемного заместителя – ароматического кольца. Вклад глобулярной структуры в общий рельеф мембраны иллюстрируется параметром шероховатости R_a , отражающим микромасштабную шероховатость. Рост R_a в случае композитных мембран по сравнению с исходным носителем обусловлен большим диаметром глобул сополимера по сравнению с диаметрами пор УПМ-20.

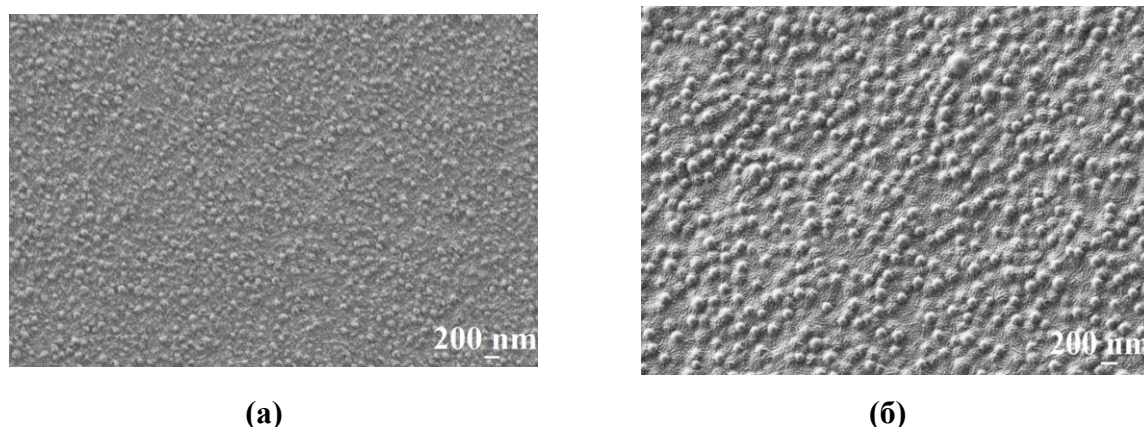


Рисунок 51 – Микрофотографии СЭМ поверхности (а) CS-b-AN/УПМ-20, (б) CS-b-S/УПМ-20.

Поперечные сечения полученных композиционных мембран при различных увеличениях, полученные методом СЭМ, представлены на **рисунке 52**.

Наличие двух областей с различной морфологией четко наблюдается на микрофотографиях (1 мкм) поперечных сечений композитной мембраны (**рисунок 52**); верхняя область — однородный тонкий селективный слой на основе сополимеров хитозана; вторая область представляет собой пористую структуру коммерческой мембраны УПМ-20. СЭМ-микрофотографии демонстрируют хорошую адгезию селективных слоев к пористой подложке и отсутствие значительного диффузионного слоя сополимера в порах подложки.

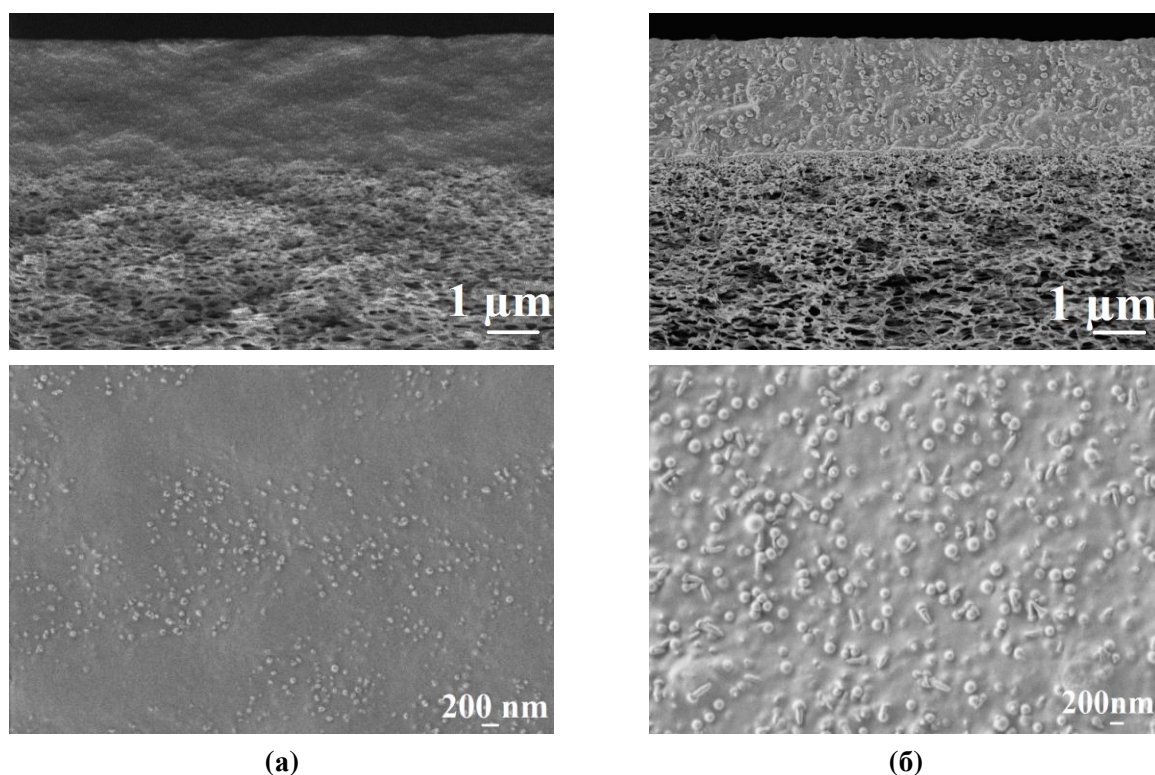


Рисунок 52 – Микрофотографии СЭМ поперечного сечения композиционных мембран (а) CS-b-AN/УПМ-20, (б) CS-b-S/УПМ-20.

По данным СЭМ, толщина селективного слоя в случае композитной мембраны CS-b-AN составила $\approx 2,5 \pm 0,3$ мкм, а в случае композитной мембраны CS-b-S - около $2,1 \pm 0,3$ мкм. Глобулярную структуру сополимеров CS можно также наблюдать на микрофотографиях поперечного сечения, полученных СЭМ (200 нм) (**рисунок 52**). Внутренняя морфология тонкого селективного слоя на основе CS-b-AN и CS-b-S соответствует поверхности этих сополимеров и характеризуется одинаковым диаметром глобул (**рисунок 52**).

Таким образом, микрофотографии СЭМ демонстрируют различия в морфологии мембран на основе CS-b-AN и CS-b-S. Свойства селективного слоя во многом определяются природой синтетического фрагмента, связанного с полисахаридом. Разница в топографии и морфологии повлияла на другие физико-химические и транспортные свойства мембран на основе хитозана, которые обсуждаются далее.

Спектры рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами исходного хитозана и его сополимеров с AN и S представлены на **рисунке 53**. Известно, что ширина и положение пиков для хитозана в значительной степени определяются степенью его деацетилирования. Рентгенограмма исходного хитозана выявила типичные для хитозана со степенью деацетилирования 80% пики при углах 2θ - 9° и -17° .

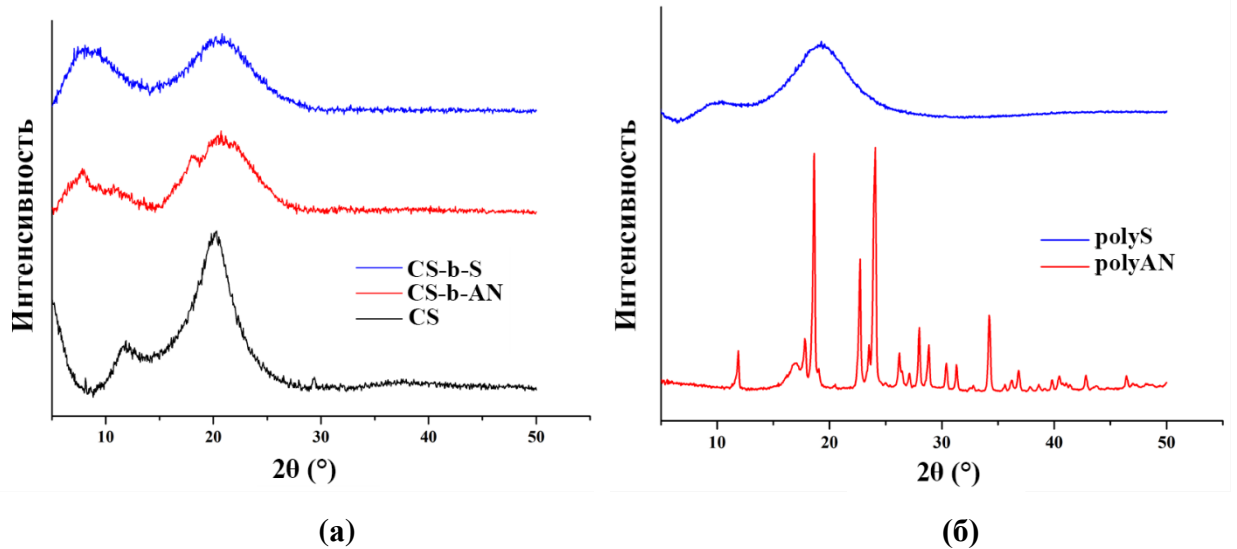


Рисунок 53 – Рентгенограммы (а) исходного CS и сополимеров CS-b-AN и CS-и-S, (б) гомополимеров polyAN и polyS

В **таблице 16** приведены результаты расчета степени кристалличности сополимеров исходя из полученных рентгенограмм.

Таблица 16 – Значения d-расстояние и кристалличности сополимеров хитозана

Образец	2θ (°)	d-расстояние, Å	Кристалличность, %
CS	9,32	9,4850	79%
	17,25	5,1384	
CS-b-AN	5,16	17,1188	76%
	8,52	10,3738	
	15,29	5,7924	
	17,75	4,9948	
	19,35	4,5852	
CS-b-S	5,00	17,6662	59%
	6,56	13,4682	
	17,60	5,0370	

Рентгенограммы хитозана демонстрируют относительно высокий уровень кристалличности (**таблица 16**). Однако в рентгенограммах сополимеров наблюдается уширение пиков по сравнению с исходным хитозаном, что указывает на более низкую степень кристалличности после сополимеризации. Степень кристалличности CS-b-AN намного выше, чем CS-b-S. Степень кристалличности изменяется от 79% исходного хитозана до 76% в случае сополимера CS-b-AN и до 59% в случае сополимера CS-b-S в соответствии с уравнением.

Смещение пиков, характерных для хитозана, и появление новых пиков в случае сополимеров, указывают на успешную сополимеризацию. D-расстояние рассчитано по закону Брэгга для каждого пика на рентгенограммах исходных полимеров CS, CS-b-AN и CS-b-S и также приведено в **таблице 16**. Оно представляет собой расстояние между полимерными цепями. Было обнаружено, что d-расстояние смещается в случае CS-b-AN с 9,4850 (CS, $2\theta = 9,32^\circ$) до 10,3738 (CS-b-AN, $2\theta = 8,52^\circ$) и с 5,1384 (CS, $2\theta = 17,25^\circ$) до 4,9948 (CS-b-AN, $2\theta = 17,25^\circ$), а в случае CS-b-S до 13,4682 (CS-b-S, $2\theta = 6,56^\circ$) и 5,0370 (CS-b-S, $2\theta = 17,60^\circ$), где $2\theta \sim 9^\circ$ представляет собой аминогруппу. - и $2\theta \sim 17^\circ$ представляет собой гидроксильные функциональные группы хитозана, отвечающие за межмолекулярные взаимодействия. В процессе сополимеризации образуется атактическая конформация фрагментов polyS, что приводит к более низкой кристалличности сополимера CS-b-S из-за нерегулярной структуры по сравнению с исходным хитозаном и сополимером CS-b-AN.

Для промышленного применения необходимо, чтобы первапорационные мембраны были стабильны в широком диапазоне концентраций питающих смесей, а также были термически стабильны, поскольку на практике первапорационные процессы обычно проводятся при повышенных температурах. В качестве разделяемой системы для исследования первапорационных свойств мембран на основе сополимеров хитозана, была выбрана смесь тетрагидрофурана с водой, поскольку хитозан имеет большое сродство к воде, но при этом благодаря сополимеризации с синтетическими полимерами, более устойчив в водных средах. Тетрагидрофуран (ТГФ) является крайне востребованным органическим растворителем, а содержание в нем даже небольших примесей воды в некоторых реакциях органического синтеза может иметь критическое значение. Осушение ТГФ традиционными методами разделения (например, перегонкой) затруднена из-за образования азеотропа с водой (5,7 мас. % воды, $T_b = 338$ К) и наличия водородных связей. Использование первапарации как метода обезвоживания особенно перспективно, поскольку позволяет эффективно разделять азеотропные смеси без использования дополнительных реагентов и растворителей, а также является безопасным и эффективным процессом при малых энергозатратах.

Результаты разделения смеси ТГФ-вода (5,7–20 масс% воды) методом первапарации с использованием композиционных мембран на основе сополимеров CS-b-AN и CS-b-S при комнатной температуре (295 К) представлены в **таблице 17** и на **рисунке 54**.

Таблица 17 – Результаты первапорационного осушения ТГФ при 295 К.

Состав мембраны	Содержание воды в питающей смеси(масс%)	Удельная производительность, кг/(м ² ч)	Фактор разделения (β)	Содержание воды в пермеате (масс%)
CS-b-S/ УПМ-20	5,7	0,157	190	92,0
	12	0,428	24	76,8
	20	0,613	4	52,9
CS-b-AN/ УПМ-20	5,7	0,135	1821	99,1
	12	0,271	45	86,0
	20	0,326	7	65,5

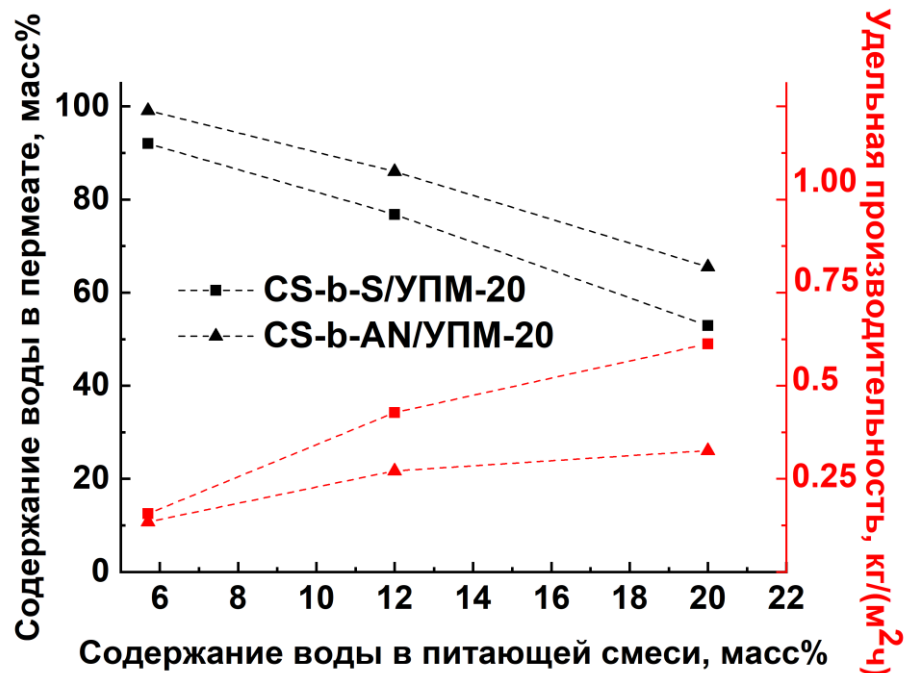


Рисунок 54 – Зависимость содержания воды в пермеате и удельной производительности от содержания воды в питающей смеси при первапорационном осушении смеси ТГФ с водой с применением композиционных мембранами на основе сополимеров CS-b-AN и CS-b-S при 295 К.

Из **рисунка 54** видно, что при разделении всех питающих смесей ТГФ-вода (5,7–20 масс% воды) с использованием полученных композиционных мембран происходит обогащение пермеата водой. Однако для обеих мембран содержание воды в пермеате уменьшается обратно пропорционально содержанию воды в питающей смеси, что может быть связано с изменением морфологии селективного слоя, вызванным интенсивным набуханием хитозана при разделении более разбавленных растворов ТГФ. Кроме того, с

увеличением содержания воды (активного агента набухания) в питающей смеси увеличивается удельная производительность мембран. Наблюдаемое явление обусловлено тем, что мембраны на основе хитозана имеют большое сродство к воде и она является активным агентом набухания. С увеличением содержания воды в питающей смеси набухание мембран увеличивается, что приводит к увеличению числа транспортных каналов.

Для мембраны CS-b-AN характерна меньшая удельная более высокое содержание воды в пермеате по сравнению с мембраной на основе CS-b-S, что может быть вызвано несколькими факторами: (1) более высоким межмолекулярным взаимодействием сополимере CS-b-AN из-за присутствия полярных нитрильных групп, и как следствие более однородной морфологией и меньшим диаметром глобул сополимера (что подтверждено методами СЭМ и АСМ) и более высокой плотностью, обратно пропорциональной свободному объему, и (2) неспособностью растворяться или набухать в ТГФ в отличии от гомополимера polyS.

Дополнительные исследования плотности полученных мембран приведены в **таблице 18**.

Таблица 18 – Данные о плотности композиционных мембран на основе сополимеров хитозана

Мембрана	ρ , г/см ³
CS-b-AN/УПМ-20	1,087
CS-b-S/УПМ-20	1,041

Как видно из **таблицы 18**, мембраны на основе сополимера CS-b-AN действительно обладают большей плотностью по сравнению с CS-b-S, а следовательно, и меньшим свободным объемом. Для этих мембран ожидаема более низкая проницаемость, но большая селективность.

Большинство промышленных процессов первапорационного осушения проводятся при повышенных температурах (от 313 К до 473 К [170]) для интенсификации процесса. Поэтому, на следующем этапе были изучены транспортные свойства мембран при повышенных температурах (295, 308 и 323 К) при разделении азеотропной смеси ТГФ-вода (5,7 масс % воды). Результаты представлены в **таблице 19** и на **рисунке 55**.

Таблица 19 – Результаты первапорационного осушения азеотропного состава смеси ТГФ-вода при различных температурах

Состав мембраны	Температура, К	Удельная производительность, кг/(м ² ч)	Фактор разделения (β)	Содержание воды в пермеате (масс%)
CS-b-S/ УПМ-20	295	0,157	190	92,0
	308	0,226	100	85,9
	323	0,341	97	85,5
CS-b-AN/ УПМ-20	295	0,135	1821	99,1
	308	0,202	1487	98,9
	323	0,307	1086	98,5

Максимальная температура эксперимента составила 323 К, поскольку температура кипения ТГФ равна 338,5 К, а температура кипения азеотропной смеси ТГФ/вода (94,3/5,7 масс%) равна 336,9 К при атмосферном давлении [177]. Более высокие температуры приводят к испарению компонентов питающей смеси.

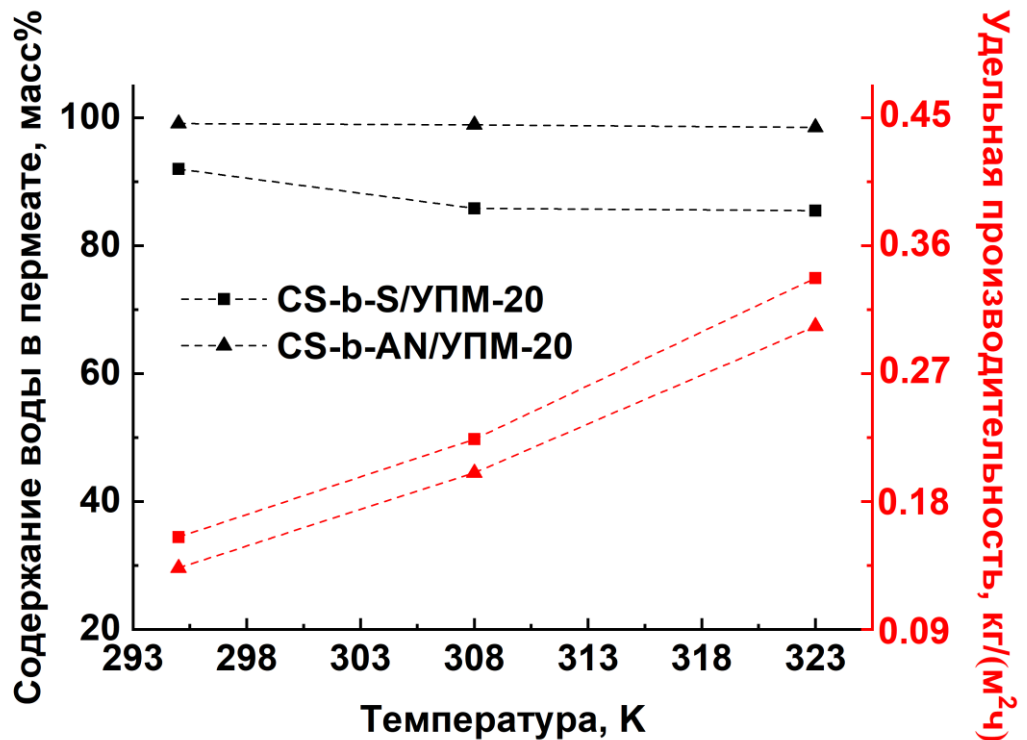


Рисунок 55 – Зависимость содержания воды в пермеате и удельной производительности от температуры (295, 308 и 323 К) при первапорационном осушении азеотропной смеси ТГФ-вода (5,7 масс% воды) с применением композиционных мембран с селективным слоем CS-b-AN и CS-b-S.

Удельная производительность для полученных композиционных мембран увеличивается с повышением температуры. Содержание воды в пермеате снижается для мембраны CS-b-S с 92 до 85,5 масс%, тогда как для мембраны CS-b-AN оно остается практически постоянным (99,1–98,5 масс%). При этом мембраны сохраняют высокую селективность по отношению к воде даже при повышенных температурах (до 323 К). Таким образом, композиционная мембрана CS-b-AN продемонстрировала оптимальные транспортные свойства для разделения азеотропной смеси ТГФ-вода и высокую стабильность при повышенных температурах.

На основании полученных данных об удельной производительности при различных температурах, по уравнению Аррениуса рассчитали энергию активации процесса (E_a). На **рисунке 56** представлена линейная зависимость $\ln(J)$ от $1/T$. Рассчитанные значения E_a для композитных мембран CS-b-AN и CS-b-S представлены в **таблице 20**.

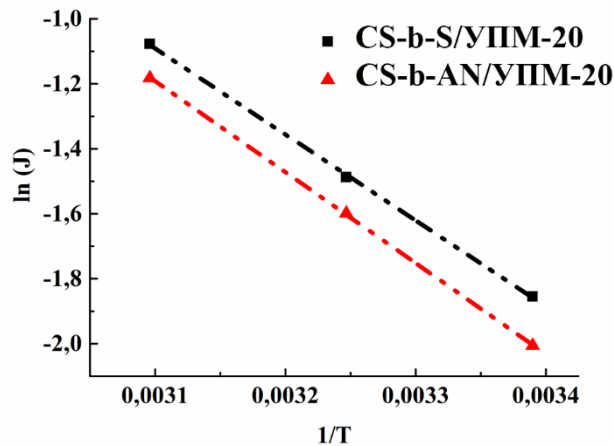


Рисунок 56 – Зависимость $\ln(J)$ от $1/T$ при первапорационном осушении смеси ТГФ-вода (5,7 масс% воды) с применением композиционных мембран CS-b-AN и CS-b-S.

Таблица 20 – Энергия активации процесса первапорационного осушения ТГФ для композиционных мембран на основе сополимеров хитозана

Состав мембраны	E_a , kJ/mol
CS-b-AN/УПИМ-20	23.3
CS-b-S/УПИМ-20	22.0

Данные **таблицы 20** показывают, что энергия активации для мембраны с селективным слоем CS-b-S меньше, чем для мембраны CS-b-AN, что свидетельствует о меньшем активационном барьере массопереноса низкомолекулярных веществ, проникающих через мембрану CS-b-S. Расчетные данные согласуются с ранее охарактеризованными транспортными свойствами мембран.

Первапорационные характеристики мембран на основе хитозана при первапорационном осушении ТГФ полученные в этой работе сопоставлены с данными из литературных источников и приведены в **таблице 21**.

Следует отметить, что, несмотря на большой интерес к мембранам на основе хитозана для процессов первапорационного осушения, проведено лишь несколько исследований, посвящённых разделению смеси ТГФ-вода. К сожалению, различия в условиях первапорации (содержание воды в питающей смеси, температура и давление) не позволяют в полной мере провести сравнительный анализ первапорационных характеристик ранее описанных и полученных в данной работе мембран. Как и ожидалось, композиционная морфология с тонким селективным слоем (~2 мкм) позволяет достичь высоких значений удельной производительности по сравнению с непористыми полимерными мембранами [140,147]. Однако, относительно высокие значения удельной производительности, как правило, обуславливают меньший фактор разделения.

Таблица 21 – Сравнение эффективности мембран на основе CS в процессе первапорационного осушения ТГФ.

Состав мембраны	Толщина, $\mu\text{м}$	Температура, К	Состав питающей смеси	J, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ ч})$	β	PSI*	Источник
CS-b-S/УПМ-20	2	308	5,7 масс% воды	0,226	100	22,4	Эта работа
CS-и-AN/УПМ-20	2	308	5,7 масс% воды	0,202	1487	300,2	Эта работа
Сшитая смесь ПВП*- CS	40	308	4,92 масс% воды	0,099	1025	101,4	[147]
Сшитая смесь ПВС*- CS (20 масс% ПВС)	35–40	303	5 масс% воды	0,098	4203	411,8	[146]
Смешанная матрица CS-NaY Цеолит (40 масс% NaY)	40	303	5 масс% воды	0,168	2140	359,4	[145]

*PSI—индекс первапорационного разделения, ПВП—поливинилпирролидон, ПВС—поливиниловый спирт.

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 значительного роста проницаемости и селективности, но 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПИЖ – полимерные ионные жидкости
- ИЖ – ионные жидкости
- ATR–ИК – ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения
- ТГФ – тетрагидрофуран
- ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
- PSI – индекс первапорационного разделения
- RTILs – ионные жидкости с температурой плавления до 100°C
- SILMs – мембраны с иммобилизованной ионной жидкостью
- [emim] – 1-этил-3-метилимидазолий
- [Tf₂N] – бис((трифторметил)сульфонил)имид
- ПВДФ – поливинилиденфторид
- ПВС – поливиниловый спирт
- C₄mim – 1-бутил-3-метилимидазолий
- MMMs – мембраны со смешанной матрицей
- УНТ – углеродные нанотрубки
- g-C₃N₄ – графитоподобный нитрид углерода
- PAF – пористые ароматические каркасы
- POC – пористые органические клетки
- COF – ковалент-органические каркасы
- MOF – металл-органические каркасы
- MOP – металл-органические многогранники
- ГФП – гексафлюэропропилен
- ПСФ – полисульфон
- MOF – металлоорганические каркасы
- [hmim] – 1-гексил-3-метилимидазолий
- [Otf] – трифторметилсульфонат
- ММ – молекулярная масса
- pVBCl – поливинилбензилхлорид
- [C₄mpy] – 1-бутил-1-метилпирролидиний
- [C₂mpy] – 1-этил-3-метилпиридиний
- [N4111] –бутил-триметиламмоний
- [Ch] – холиний

- ppm – миллионная доля
СД – степень деацетилирования
GO – оксид графена
VBCl – 4-винилбензил хлорид
AIBN – азобисизобутиронитрил
Py – пиридин
mim – 1-метилимидазол
bim – 1-бутилимидазол
TEA – триэтиламин
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – димерилформаид
УК – уксусная кислота
ПЭТ – полиэтилентерефталат
pVBPу – поливинилбензилпиридиний
pVBmim – поливинилбензилметилимидазолий
pVBbim – поливинилбензилбутилимидазолий
pVBTEA – поливинилбензилтриэтиламмоний
ГПХ – гель-проникающая хроматография
СФ – степень функционализации
СЗ – степень замещения аниона
CS – хитозан
-b- – блок-сополимеры
-g- – привитые сополимеры
AN – акрилонитрил
S – стирол
poly(AN) – гомополимер акрилонитрила
poly(S) – гомополимер стирола
ЭП – эффективность прививки
СП – степень прививки
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
АСМ – атомно-силовая микроскопия
ТГА – термогравиметрический анализ
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ХАВГ – хроматографический анализ выделяющихся газов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bara J.E. Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes / J.E. Bara, .Lessmann, C.J. Gabriel, E.S. Hatakeyama, R. D. Noble, D.L. Gin// *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2007. – Vol. 46. – № 16. – P. 5397–5404.
2. Tomé L.C. Polymeric ionic liquid-based membranes: Influence of polycation variation on gas transport and CO₂ selectivity properties/ L.C. Tomé, A.S.L. Gouveia, C.S.R. Freire, D. Mecerreyes, I.M. Marrucho // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2015. – Vol. 486. – P. 40–48.
3. Tomé L.C. et al. Effect of polymer molecular weight on the physical properties and CO₂/N₂ separation of pyrrolidinium-based poly(ionic liquid) membranes/ L.C. Tomé, D.C. Guerreiro, R.M. Teodoro, V.D. Alves, I.M. Marrucho // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2018. – Vol. 549. – P. 267–274.
4. Koros W.J. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996)/ W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu // *Pure Appl. Chem.* – 1996. – Vol. 68, – № 7. – P. 1479–1489.
5. Baker R.W. Membrane Transport Theory // *Membr. Technol. Appl. John Wiley & Sons, Ltd.* – 2004. – P. 15–87.
6. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht: Springer Netherlands. – 1996.
7. Xia Y. Measurement of solubility thermodynamic and diffusion kinetic characteristic of solvents in PDMS by inverse gas chromatography/ X.Yang, C. Jinxun, W. Zhen, W. Tao, L. Jiding // *Eur. Polym. J. Pergamon.* – 2015. – Vol. 73. – P. 259–267.
8. Robeson L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes/ L.M. Robeson // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 1991. – Vol. 62 – № 2. – P. 165–185.
9. Robeson L.M. The upper bound revisited/ L.M. Robeson // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2008. – Vol. 320. – № 1–2. – P. 390–400.
10. Baker R.W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology/ R.W. Baker // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2002. – Vol. 41 – № 6 – P. 1393–1411.
11. Purkait M.K. et al. Thermal Induced Membrane Separation Processes // *Therm. Induc. Membr. Sep. Process. Elsevier,* 2020. P. 1–306.
12. Huang R.Y.M., Yeom C.K. Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. III. Permeation of acetic acid-water mixtures / R.Y.M. Huang, C.K. Yeom // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 1991. – Vol. 58 – № 1. – P. 33–47.
13. Feng X., Huang R.Y.M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review/ X. Feng R.Y.M. Huang // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 1997. – Vol. 36 – № 4. –

- P. 1048–1066.
14. Bakhtin D.S. Aging of thin-film composite membranes based on PTMSP loaded with porous aromatic frameworks/ D.S. Bakhtin, L.A. Kulikov, S.A. Legkov, V.S. Khotimskiy, I.S. Levin, I.L. Borisov, A.L. Maksimov, V.V. Volkov, E.A. Karakhanov, A.V. Volkov // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2018. – Vol. – 554. – P. 211–220.
 15. Kaur G. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review/ G. Kaur, H. Kumar, M. Singla // *J. Mol. Liq. Elsevier*. – 2022. – Vol. 351. – P. 118556.
 16. Shen Y. Enhanced Performance of a Novel Polyvinyl Amine/Chitosan/Graphene Oxide Mixed Matrix Membrane for CO₂ Capture/ Y. Shen, H. Wang, J. Liu, Y. Zhang // *ACS Sustain. Chem. Eng. American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 3 – № 8. – P. 1819–1829.
 17. Pandolfi F. et al. Recent Advances in Imidazolium-Based Dicationic Ionic Liquids as Organocatalysts: A Mini-Review/ F. Pandolfi, M. Bortolami, M. Feroci, A. Fornari, V. Scarano, D. Rocco // *Mater*. – 2022. – Vol. 15. – Page 866.
 18. Singh S.K. Ionic liquids synthesis and applications: An overview/ S.K. Singh, A.W. Savoy // *J. Mol. Liq. Elsevier*. – 2020. – Vol. 297. – P. 112038.
 19. McNeice P. Basic ionic liquids for catalysis: the road to greater stability/ P. McNeice, P.C. Marr, A.C. Marr // *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry*. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – P. 726–741.
 20. Bartlewicz O. Heterogeneous Catalysis with the Participation of Ionic Liquids/ O. Bartlewicz, I. Dabek, A. Szymanska, H. Maciejewski // *Catal*. – 2020, – Vol. 10 – Page 1227.
 21. de Souza R.F. et al. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device/ R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, M.O. de Souza, J. Rault-Berthelot // *J. Power Sources. Elsevier*. – 2007. – Vol. 164 – № 2. – P. 792–798.
 22. De Souza R.F. Dialkylimidazolium ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis/ R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, J. Rault-Berthelot // *Electrochem. commun. Elsevier*. – 2006. – Vol. 8 – № 2. – P. 211–216.
 23. Poole C.F. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids/ C.F. Poole, S.K. Poole // *J. Chromatogr. A. Elsevier*. – 2010. – Vol. 1217 – № 16. – P. 2268–2286.
 24. Sun X. Ionic liquids-based extraction: A promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle/ X. Sun, H. Luo, S. Dai // *Chem. Rev. American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 112. – № 4. – P. 2100–2128.
 25. Pandey S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts/ S. Pande // *Anal. Chim. Acta. Elsevier*. – 2006. – Vol. 556. – № 1. – P. 38–45.
 26. Sanders D.F. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future:

- A review/ D.F. Sanders, Z.P. Smith, R.Guo, L.M. Robeson, J.E. McGrath, D.R. Paul, B.D. Freeman // *Polymer (Guildf)*. Elsevier. – 2013. – Vol. 54. – № 18. – P. 4729–4761.
27. Cadena C. Why is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?/ C. Cadena, J.L. Anthony, J.K. Shah, T.I. Morrow, J.F. Brennecke, E.J. Maginn // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – № 16. – P. 5300–5308.
28. J.L. Anthony. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids/ J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 109. – № 13. – P. 6366–6374.
29. Scovazzo P. Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes/ P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, D. Morgan // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2009. – Vol. 327. – № 1–2. – P. 41–48.
30. Scovazzo P. Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research/ P. Scovazzo // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2009. – Vol. 343. – № 1–2, – P. 199–211.
31. Neves L.A. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes/ L.A. Neves, J.G. Crespo, I.M. Coelho // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2010. – Vol. 357. – № 1–2. – P. 160–170.
32. Bates E.D. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid/ E.D. Bates, R.D. Mayton, I. Ntai, J.H. Davis // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124 – № 6. – P. 926–927.
33. Mahurin S.M. Performance of nitrile-containing anions in task-specific ionic liquids for improved CO₂/N₂ separation/ S.M. Mahurin, J.S. Lee, G.A. Baker, H. Luo, S. Dai // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2010. – Vol. 353 – № 1–2. – P. 177–183.
34. Bara J.E. et al. Gas separations in fluoroalkyl-functionalized room-temperature ionic liquids using supported liquid membranes/ J.E. Bara, C.J. Gabriel, T.K. Carlisle, D.E. Camper, A. Finotello, D.L. Gin, R.D. Noble // *Chem. Eng. J. Elsevier*. – 2009. – Vol. 147. – № 1. – P. 43–50.
35. Cserjési P. Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids/ P. Cserjési, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bak // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2010. – Vol. 349. – № 1–2. – P. 6–11.
36. Bara J.E. Guide to CO₂ separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids/ J.E. Bara, T.K. Carlisle, C.J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D.L. Gin, R.D. Noble // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 48. – № 6. – P. 2739–2751.
37. Neves L.A. Separation of biohydrogen by supported ionic liquid membranes/ L.A. Neves, N. Nemestóthy, V.D. Alves, P. Cserjési, K. Bélafi-Bakó, I.M. Coelho // *Desalination. Elsevier*. – 2009. – Vol. 240. – № 1–3. – P. 311–315.

38. Jiang Y.Y. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes/ Y.Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y/T. Wu, Z.B. Zhang // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society.* – 2007. – Vol. 111. – № 19. – P. 5058–5061.
39. Cichowska-Kopczyńska I. Influence of ionic liquid structure on supported ionic liquid membranes effectiveness in carbon dioxide/methane separation/ I. Cichowska-Kopczyńska, M. Joskowska, B. Dębski, J. Łuczak, R. Aranowski// *J. Chem.* – 2013. – Vol. 2013
40. Gan Q. An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes/ Q. Gan, D. Rooney, M. Xue, G. Thompson, Y. Zou // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2006. – Vol. 280. – № 1–2. – P. 948–956.
41. Izák P. Increased productivity of *Clostridium acetobutylicum* fermentation of acetone, butanol, and ethanol by pervaporation through supported ionic liquid membrane/ P. Izák, K. Schwarz, W. Ruth, H. Bahl, U. Kragl // *Appl. Microbiol. Biotechnol. Springer.* – 2008. – Vol. 78. – № 4. – P. 597–602.
42. Izák P. Enhanced esterification conversion in a room temperature ionic liquid by integrated water removal with pervaporation/ P. Izák, N.M.M. Mateus, C.A.M. Afonso, J.G. Crespo // *Sep. Purif. Technol. Elsevier.* – 2005. – Vol. 41. – № 2. – P. 141–145.
43. Marr P.C. Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry/ P.C. Marr, A. C. Marr // *Green Chem. Royal Society of Chemistry.* – 2015. – Vol. 18. – № 1. – P. 105–128.
44. Uk Hong S. Polymer-ionic liquid gels for enhanced gas transport/ S.U. Hong, D. Park, Y. Koa, I. Baekb // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry.* – 2009. – № 46. – P. 7227–7229.
45. Liang L. Composite ionic liquid and polymer membranes for gas separation at elevated temperatures/ L. Liang, Q. Gan, P. Nancarrow // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2014. – Vol. 450. – P. 407–417.
46. Yoo S. CO₂ separation membranes using ionic liquids in a Nafion matrix/ S. Yoo, J. Won, S.W. Kang, Y.S. Kang, S.Nagase // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2010. – Vol. 363. – № 1–2. – P. 72–79.
47. Bernardo P. et al. Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes/ P. Bernardo, J.C. Jansen, F. Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izák, V. Jarmarová, M. Kačírková, G. Clarizia // *Sep. Purif. Technol. Elsevier.* – 2012. – Vol. 97. – P. 73–82.
48. Hudiono Y.C. A three-component mixed-matrix membrane with enhanced CO₂ separation properties based on zeolites and ionic liquid materials/ Y.C. Hudiono, T.K. Carlisle, J.E. Bara, Y. Zhang, D.L. Gin, R.D. Noble // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2010. – Vol. 350. – № 1–2. – P. 117–123.
49. Hudiono Y.C. Novel mixed matrix membranes based on polymerizable room-temperature ionic liquids and SAPO-34 particles to improve CO₂ separation/ Y.C. Hudiono, T.K. Carlisle, A.L.

- LaFrate, D.L. Gin, R.D. Noble // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2011. – Vol. 370 – № 1–2. – P. 141–148.
50. Park Y.I. Preparation of supported ionic liquid membranes (SILMs) for the removal of acidic gases from crude natural gas/ Y.I. Park, B.S. Kim, Y.H. Byun, S.H. Lee, E.W. Lee, J.M. Lee // *Desalination. Elsevier*. – 2009. – Vol. 236. – № 1–3. – P. 342–348.
51. Erdni-Goryaev E.M. Gas separation characteristics of new membrane materials based on poly(ethylene glycol)-crosslinked polymers and ionic liquids/ E.M. Erdni-Goryaev, A.Yu. Alentev, N.A. Belov, D.O. Ponkratov, A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, Ya.S. Vygodskii // *Pet. Chem. Springer*. – 2012. – Vol. 52. – № 7. – P. 494–498.
52. Solangi N.H. A review of recent trends and emerging perspectives of ionic liquid membranes for CO₂ separation/ N.H. Solangi, A. Anjum, F.A. Tanjung, S.A. Mazari, N.M. Mubarak // *J. Environ. Chem. Eng. Elsevier*. – 2021. – Vol. 9. – № 5. – P. 105860.
53. Atlaskina M.E. Synthesis of Monomeric Ionic Liquids Based on 4-Vinylbenzyl Chloride as Precursors of a Material for the Selective Layer of Gas Separation Membranes/ M.E. Atlaskina, O.V. Kazarina, A.E. Mochalova, I.V. Vorotyntse // *Membr. Membr. Technol. Pleiades journals*. – 2021. – Vol. 3. – № 1. – P. 36–42.
54. Bara J.E. Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes/ J.E. Bara, S. Lessmann, C.J. Gabriel, E.S. Hatakeyama, R.D. Noble, D. L. Gin // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 46. – № 16. – P. 5397–5404.
55. Yuan J. Poly(ionic liquid) latexes prepared by dispersion polymerization of ionic liquid monomers/ J. Yuan, M. Antonietti // *Macromolecules. American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 44. – № 4. – P. 744–750.
56. Tomé L.C. Novel pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids with cyano counter-anions: High performance membrane materials for post-combustion CO₂ separation/ L.C. Tomé, M. Isik, C.S.R. Freire, D. Mecerreyes, I.M. Marrucho // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2015. – Vol. 483. – P. 155–165.
57. Tomé L.C. Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquid materials: New perspectives for CO₂ separation membranes/ L.C. Tomé, D. Mecerreyes, C.S.R. Freire, L.P.N. Rebelo, I.M. Marrucho // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2013. – Vol. 428. – P. 260–266.
58. Shaplov A.S. Turning into poly(ionic liquid)s as a tool for polyimide modification: synthesis, characterization and CO₂ separation properties/ A.S. Shaplov, S.M. Morozova, E.I. Lozinskaya, P.S. Vlasov, A.S.L. Gouveia, L.C. Tomé, I. M. Marrucho, Y.S. Vygodskii // *Polym. Chem. The Royal Society of Chemistry*. – 2016. – Vol. 7. – № 3. – P. 580–591.
59. Bernard F.L. Development of inexpensive cellulose-based sorbents for carbon dioxide/ F.L.

- Bernard, D.M. Rodrigues, B.B. Polesso, V.V. Chaban, M. Seferin, F.D. Vecchia, S. Einloft // *Brazilian J. Chem. Eng. Brazilian Society of Chemical Engineering.* – 2019. – Vol. 36. – № 1. – P. 511–521.
60. Tomé L.C. Polymeric ionic liquids with mixtures of counter-anions: a new straightforward strategy for designing pyrrolidinium-based CO₂ separation membranes/ L.C. Tomé, M.A. Aboudzadeh, L.P.N. Rebelo, C.S.R. Freire, David Mecerreyes, I. M. Marrucho // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry.* – 2013. – Vol. 1. – № 35. – P. 10403–10411.
61. Green M.D., Long T.E. Designing Imidazole-Based Ionic Liquids and Ionic Liquid Monomers for Emerging Technologies/ M.D. Green, T.E. Long // *Polym. Rev. Taylor & Francis Group.* – 2009. – Vol. 49. – № 4. – P. 291–314.
62. Marcilla R. Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions/ R. Marcilla, J.A. Blazquez, J. Rodriguez, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. John Wiley & Sons, Ltd.* – 2004. – Vol. 42. – № 1. – P. 208–212.
63. Hirao M. Preparation and polymerization of new organic molten salts; N-alkylimidazolium salt derivatives/ M.Hirao, K. Ito, H. Ohno // *Electrochim. Acta. Pergamon.* – 2000. – Vol. 45. – № 8–9. – P. 1291–1294.
64. Marcilla R. Synthesis of Novel Polycations Using the Chemistry of Ionic Liquids/ R. Marcilla, J. A. Blazquez, R. Fernandez, H. Grande, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes // *Macromol. Chem. Phys. John Wiley & Sons, Ltd.* – 2005. – Vol. 206. – № 2. – P. 299–304.
65. Ogihara W. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids/ W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, H. Ohno // *Electrochim. Acta. Pergamon.* – 2006. – Vol. 51. – № 13. – P. 2614–2619.
66. Pont A.L. Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes/ A.L. Pont, R. Marcilla, I.D. Meatza, H. Grande, D. Mecerreyes // *J. Power Sources. Elsevier.* – 2009. – Vol. 188. – № 2. – P. 558–563.
67. Appetecchi G.B. Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries / G.B. Appetecchi, G.T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. D. Meatza // *J. Power Sources. Elsevier.* – 2010. – Vol. 195. – № 11. – P. 3668–3675.
68. Lu W. Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices/ W.Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, G.M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, M. Forsyth // *Science. American Association for the Advancement of Science.* – 2002. – Vol. 297. – № 5583. – P. 983–987.
69. Wang Y. Imidazolium-based polymeric ionic liquids for heterogeneous catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates/ Y. Wang, J. Nie, C. Lu, F. Wang, C. Ma, Z. Chen, G. Yang //

- Microporous Mesoporous Mater. Elsevier. – 2020. – Vol. 292. – P. 109751.
70. Zhang H. Acidic polymeric ionic liquids based reduced graphene oxide: An efficient and rewriteable catalyst for oxidative desulfurization/ H. Zhang, Q. Zhang, L. Zhang, T. Pei, L. Dong, P. Zhou, C. Li, L. Xi // Chem. Eng. J. Elsevier. – 2018. – Vol. 334. – P. 285–295.
71. Kamali Ardakani E. Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study/ E.K. Ardakani, E. Kowsari, A. Ehsani // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier. – 2020. – Vol. 586. – P. 124195.
72. Lu J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science/ J. Lu, F. Yan, J. Texter // Prog. Polym. Sci. Pergamon. – 2009. – Vol. 34. – № 5. – P. 431–448.
73. Zhang M. Recent advances in Poly(ionic liquids) membranes for CO₂ separation/ M. Zhang, R. Semiat, X. He // Sep. Purif. Technol. Elsevier. – 2022. – Vol. 299. – P. 121784.
74. Washiro S. Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids/ S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno // Polymer (Guildf). Elsevier. – 2004. – Vol. 45. – № 5. – P. 1577–1582.
75. Yoshizawa M. Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers/ M. Yoshizawa, W. Ogihara, H. Ohno // Polym. Adv. Technol. John Wiley & Sons, Lt. – 2002. – Vol. 13. – № 8. – P. 589–594.
76. Ohno H., Ito K. Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction/ H. Ohno, K. Ito// The Chemical Society of Japan. – 2003. – № 8. – P. 751–752.
77. Tang J. Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption/ J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry. – 2005. – Vol. 0. – № 26. – P. 3325–3327.
78. Tang J. Enhanced CO₂ absorption of poly(ionic liquid)s/ J.B. Tang, W.L. Sun, H.D. Tang, M. Radosz, Y.Q. Shen// Macromolecules. American Chemical Society. – 2005. – Vol. 38. – № 6. – P. 2037–2039.
79. Tang J. Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s/ Jianbin Tang a b, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen // Polymer (Guildf). Elsevier. – 2005. – Vol. 46. – № 26. – P. 12460–12467.
80. Bhavsar R.S., Kumbharkar S.C., Kharul U.K. Polymeric ionic liquids (PILs): Effect of anion variation on their CO₂ sorption / R.S. Bhavsar, S.C. Kumbharkar, U.K. Kharul // J. Memb. Sci. Elsevier. – 2012. – Vol. 389. – P. 305–315.
81. Ravula S. Poly(ionic liquid)s with Dicationic Pendants as Gas Separation Membranes/ S. Ravula, K.E. O’Harra, K.A. Watson, J.E. Bara // Membranes (Basel). MDPI. – 2022. – Vol. 12. – № 3. – P. 264.

82. Friess K. A Review on Ionic Liquid Gas Separation Membranes/ K. Friess, P. Izák, M. Kárászová, M. Pasichnyk, M. Lanc, D. Nikolaeva, P. Luis, J. C. Jansen // *Membr.* – 2021. – Vol. 11. – Page 97.
83. Camper D. Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids/ D. Camper, J. Bara, C. Koval, R. Noble // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2006. – Vol. 45. – № 18. – P. 6279–6283.
84. Morozova S.M. Ionic Polyureas—A Novel Subclass of Poly(Ionic Liquid)s for CO₂ Capture/ S.M. Morozova, E.I. Lozinskaya, H. Sardon, F. Suárez-García, P.S. Vlasov, R. Vaudemont, Y.S. Vygodskii, A.S. Shaplov // *Membr.* – 2020. – Vol. 10. – Page 240.
85. Gouveia A.S.L. Towards Biohydrogen Separation Using Poly(Ionic Liquid)/Ionic Liquid Composite Membranes/ A. S. L. Gouveia, L. Ventaja, L.C. Tomé, I.M. Marrucho // *Membr.* – 2018. – Vol. 8. – Page 124.
86. Camper D. Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids/ D. Camper, J. Bara, C. Koval, R. Noble // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2006. – Vol. 45. – № 18. – P. 6279–6283.
87. Tomé L.C. Effect of polymer molecular weight on the physical properties and CO₂/N₂ separation of pyrrolidinium-based poly(ionic liquid) membranes/ L.C. Tomé, D.C. Guerreiro, R.M. Teodoro, V.D. Alves, I.M. Marrucho // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2018. – Vol. 549. – P. 267–274.
88. Bara J.E. Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes/ J.E. Bara, S. Lessmann, C.J. Gabriel, E.S. Hatakeyama, R.D. Noble, D.L. Gin // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2007. – Vol. 46. – № 16. – P. 5397–5404.
89. Bara J.E. Improving CO₂ selectivity in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through incorporation of polar substituents/ J.E. Bara, C.J. Gabriel, E.S. Hatakeyama, T.K. Carlisle, S. Lessmann, R.D. Noble, D.L. Gin // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2008. – Vol. 321. – № 1. – P. 3–7.
90. Bara J.E. Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room temperature ionic liquid polymer membranes/ J.E. Bara, E.S. Hatakeyama, C.J. Gabriel, X. Zeng, S. Lessmann, D.L. Gin, R.D. Noble // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2008. – Vol. 316. – № 1–2. – P. 186–191.
91. Carlisle T.K. Ideal CO₂/light gas separation performance of poly(vinylimidazolium) membranes and poly(vinylimidazolium)-ionic liquid composite films/ T.K. Carlisle, E.F. Wiesenauer, G.D. Nicodemus, D.L. Gin, R.D. Noble // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2013. – Vol. 52. – № 3. – P. 1023–1032.
92. Li P., Paul D.R., Chung T.S. High performance membranes based on ionic liquid polymers for CO₂ separation from the flue gas/ P.Li, D.R. Paul, T.S. Chung // *Green Chem. The Royal Society*

- of Chemistry. – 2012. – Vol. 14. – № 4. – P. 1052–1063.
93. Carlisle T.K. et al. Main-chain imidazolium polymer membranes for CO₂ separations: An initial study of a new ionic liquid-inspired platform/ T.K. Carlisle, J.E. Bara, A.L. Lafrate, D.L. Gin, R.D. Noble // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2010. – Vol. 359. – № 1–2. – P. 37–43.
 94. Green O. The Design of Polymeric Ionic Liquids for the Preparation of Functional Materials/ O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M.A. Firestone // *Polym. Rev. Taylor Francis Group*. – 2009. – Vol. 49. – № 4. – P. 339–360.
 95. Carlisle T.K. Ideal CO₂/light gas separation performance of poly(vinylimidazolium) membranes and poly(vinylimidazolium)-ionic liquid composite films/ T.K. Carlisle, E.F. Wiesenauer, G.D. Nicodemus, D.L. Gin, R.D. Noble // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 52. – № 3. – P. 1023–1032.
 96. Tang H. Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids/ H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. John Wiley Sons, Ltd*. – 2005. – Vol. 43. – № 7. – P. 1432–1443.
 97. Tang J. Isothermal carbon dioxide sorption in poly(ionic liquid)s/ J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, W. Sun // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 48. – № 20. – P. 9113–9118.
 98. Tang J. Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption/ J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*. – 2005. – № 26. – P. 3325–3327.
 99. Bara J.E., Noble R.D., Gin D.L. Effect of “free” cation substituent on gas separation performance of polymer-room-temperature ionic liquid composite membranes/ J.E. Bara, R.D. Noble, D.L. Gin // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 48. – № 9. – P. 4607–4610.
 100. McDanel W.M. Fixed-site-carrier facilitated transport of carbon dioxide through ionic-liquid-based epoxy-amine ion gel membranes/ W.M. McDanel, M.G. Cowan, N.O. Chisholm, D.L. Gin, R.D. Nobl // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2015. – Vol. 492. – P. 303–311.
 101. McDanel W.M. Cross-linked ionic resins and gels from epoxide-functionalized imidazolium ionic liquid monomers/ W.M. McDanel, M.G. Cowan, T.K. Carlisle, A.K. Swanson, R.D. Noble, D.L. Gin // *Polymer (Guildf). Elsevier*. – 2014. – Vol. 55. – № 16. – P. 3305–3313.
 102. Nikolaeva D. Poly(vinylbenzyl chloride)-based poly(ionic liquids) as membranes for CO₂ capture from flue gas/ D. Nikolaeva, I. Azcune, E. Sheridan, Marius Sandru, A. Genua, M. Tanczyk, M. Jaschik, K. Warmuzinski, J. C. Jansen, I. F. J. Vankelecom // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*. – 2017. – Vol. 5. – № 37. – P. 19808–19818.

103. Ranjbaran F., Kamio E., Matsuyama H. Ion Gel Membrane with Tunable Inorganic/Organic Composite Network for CO₂ Separation/ F. Ranjbaran, E. Kamio, H. Matsuyama // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2017. – Vol. 56. – № 44. – P. 12763–12772.
104. Chesnokov S.A. Photopolymerization of poly(ethylene glycol) dimethacrylates: The influence of ionic liquids on the formulation and the properties of the resultant polymer materials/ S.A. Chesnokov, M.Yu. Zakharina, A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, I.A. Malysheva, G.A. Abakumov, F.Vidal, Y.S. Vygodskii // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. John Wiley & Sons, Ltd.* – 2010. – Vol. 48. – № 11. – P. 2388–2409.
105. Jansen J.C. High ionic liquid content polymeric gel membranes: Preparation and performance/ J.C. Jansen, K. Friess, G. Clarizia, J. Schauer, P. Izák // *Macromolecules. American Chemical Society.* – 2011. – Vol. 44. – № 1. – P. 39–45.
106. Cowan M.G., Gin D.L., Noble R.D. Poly(ionic liquid)/Ionic Liquid Ion-Gels with High “free” Ionic Liquid Content: Platform Membrane Materials for CO₂/Light Gas Separations / M.G. Cowan, D.L. Gin, R.D. Noble // *Acc. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2016. – Vol. 49. – № 4. – P. 724–732.
107. McDanel W.M. Effect of monomer structure on curing behavior, CO₂ solubility, and gas permeability of ionic liquid-based epoxy-amine resins and ion-gels/ W.M. McDanel, M.G. Cowan, J.A. Barton, D.L. Gin, R.D. Noble // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2015. – Vol. 54. – № 16. – P. 4396–4406.
108. Moghadam F. New approach for the fabrication of double-network ion-gel membranes with high CO₂/N₂ separation performance based on facilitated transport/ F. Moghadam, E. Kamio, T. Yoshioka, H. Matsuyama // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2017. – Vol. 530. – P. 166–175.
109. Otani A. Molecular Design of High CO₂ Reactivity and Low Viscosity Ionic Liquids for CO₂ Separative Facilitated Transport Membranes/ A. Otani, Y. Zhang, T. Matsuki, E. Kamio, H. Matsuyama, E. J. Magin // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2016. – Vol. 55. – № 10. – P. 2821–2830.
110. Hanioka S. CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane/ S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, M. Goto // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2008. – Vol. 314. – № 1–2. – P. 1–4.
111. Kasahara S. Polymeric ion-gels containing an amino acid ionic liquid for facilitated CO₂ transport media/ S. Kasahara, E. Kamio, A. Yoshizumia, H. Matsuyama // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry.* – 2014. – Vol. 50. – № 23. – P. 2996–2999.
112. Zhang J. Novel Tough Ion-Gel-Based CO₂ Separation Membrane with Interpenetrating Polymer Network Composed of Semicrystalline and Cross-Linkable Polymers/ J. Zhang // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society.* – 2022. – Vol. 61. – № 13. – P. 4648–4658.

113. Sergienko V.I. Chitosan/ V.I. Sergienko, K.G. Skryabin, S.N. Mikhailov, V.P. Varlamov// Прикладная биохимия и микробиология. Akademizdatcenter Nauka. – 2014. – Vol. 50 – № 5. – P. 541–542.
114. Bakshi P.S. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications/ P.S. Bakshi, D. Selvakumar, K. Kadirvel, N.S. Kumar // Int. J. Biol. Macromol. Elsevier. – 2020. – Vol. 150. – P. 1072–1083.
115. Kou S. (Gabriel), Peters L.M., Mucalo M.R. Chitosan: A review of sources and preparation methods/ S. Kou, L.M. Peters, M. R. Mucalo // Int. J. Biol. Macromol. Elsevier. – 2021. – Vol. 169. – P. 85–94.
116. Islam S., Bhuiyan M.A.R., Islam M.N. Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering/ S. Islam, M. A. Rahman Bhuiyan, M. N. Islam // J. Polym. Environ. Springer. – 2016. – Vol. 25. – № 3. – P. 854–866.
117. Федосеева Е.Н., Алексеева М.Ф., Смирнова Л.А. Механические свойства пленок хитозана различной молекулярной массы/ Е.Н. Федосеева, М.Ф. Алексеева, Л.А. Смирнова // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2008. – № 5.
118. Могилевская Е.Л. О кристаллической структуре хитина и хитозана/ Е.Л. Могилевская, Т.А. Аكوпова., А.Н. Зеленецкий, А.Н. Озерин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук». – 2006. – Vol. 48. – № 2.
119. Кулиш Е.И. Биодegradация пленочных полимерных покрытий на основе хитозана / Е.И. Кулиш, В.В. Чернова, В.П. Володина, С.В. Колесов // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Vol. 13. – № 1.
120. Смирнов В.Ф. Получение биодegradируемых материалов на основе блок-и привитых сополимеров хитозана и метилакрилата/ В.Ф. Смирнов, А.Е. Мочалова, И.В. Бельшева, А.В. Маркин, М.А. Батенькин, Л.А. Смирнова // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2009. – № 5.
121. Xu D., Hein S., Wang K. Chitosan membrane in separation applications/ D. Xu, S. Hein, K. Wang // Mater. Sci. Technol. Taylor & Francis. – 2008. – Vol. 24. – № 9. – P. 1076–1087.
122. Freitas F. Microbial polysaccharide-based membranes: Current and future applications/ F. Freitas, V.D. Alves, M.A. Reis, J.G. Crespo, I.M. Coelho // J. Appl. Polym. Sci. John Wiley & Sons. – Ltd. – 2014. – Vol. 131. – № 6. – P. 40047.
123. El-Azzami L.A., Grulke E.A. Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes/ L.A. El-Azzami, E. A. Grulke // J. Memb. Sci. Elsevier. – 2008. – Vol. 323. – № 2. – P. 225–234.
124. Ito A., Sato M., Anma T. Permeability of CO₂ through chitosan membrane swollen by water vapor

- in feed gas/ A. Ito, M. Sato, T. Anma // *Die Angew. Makromol. Chemie.* John Wiley & Sons, Ltd. – 1997. – Vol. 248. – № 1. – P. 85–94.
125. Kouketsu T. PAMAM dendrimer composite membrane for CO₂ separation: Formation of a chitosan gutter layer/ T. Kouketsu, S. Duan, T. Kai, S. Kazama, K. Yamada // *J. Memb. Sci.* Elsevier. – 2007. – Vol. 287. – № 1. – P. 51–59.
126. Shen J.N. Preparation of a Facilitated Transport Membrane Composed of Carboxymethyl Chitosan and Polyethylenimine for CO₂/N₂ Separation/ J.N. She, C.C. Yu, G.N. Zeng, B. Bruggen // *Int. J. Mol. Sci.* – 2013. – Vol. 14. – Pages 3621–3638.
127. Shen Y. Enhanced Performance of a Novel Polyvinyl Amine/Chitosan/Graphene Oxide Mixed Matrix Membrane for CO₂ Capture/ Y. Shen, H. Wang, J. Liu, Y. Zhang// *ACS Sustain. Chem. Eng.* American Chemical Society. – 2015. – Vol. 3. – № 8. – P. 1819–1829.
128. Assis O.B.G., Hotchkiss J.H. Surface hydrophobic modification of chitosan thin films by hexamethyldisilazane plasma deposition: effects on water vapour, CO₂ and O₂ permeabilities/ O.B.G. Assis, J.H. Hotchkiss // *Packag. Technol. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd. – 2007. – Vol. 20. – № 4. – P. 293–297.
129. Bai R.K., Huang M.Y., Jiang Y.Y. Selective permeabilities of chitosan-acetic acid complex membrane and chitosan-polymer complex membranes for oxygen and carbon dioxide/ R.K. Bai, M.Y. Huang, Y.Y. Jiang // *Polym. Bull.* Springer-Verlag. – 1988. – Vol. 20. – № 1. – P. 83–88.
130. Casado-Coterillo C., López-Guerrero M. del M., Irabien Á. Synthesis and Characterisation of ETS-10/Acetate-based Ionic Liquid/Chitosan Mixed Matrix Membranes for CO₂/N₂ Permeation/ C. Casado-Coterillo, M.M. López-Guerrero, Á. Irabien // *Membr.* – 2014. – Vol. 4. – Pages 287–301.
131. Jayakumar R. Graft copolymerized chitosan—present status and applications/ R. Jayakumar, M. Prabakaran, R.L. Reis, J.F. Mano // *Carbohydr. Polym.* Elsevier. – 2005. – Vol. 62. – № 2. – P. 142–158.
132. Harish Prashanth K. V., Tharanathan R.N. Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers/ K.V.H. Prashanth, R.N. Tharanathan // *Carbohydr. Polym.* Elsevier. – 2003. – Vol. 54. – № 3. – P. 343–351.
133. Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: A review/ V.K. Thakur, M.K. Thakur// *ACS Sustain. Chem. Eng.* American Chemical Society. – 2014. – Vol. 2. – № 12. – P. 2637–2652.
134. Sjngh V. Microwave promoted synthesis of chitosan-graft-poly(acrylonitrile)/ V. Singh, D. N.Tripathi, A. Tiwari, R. Sanghi // *J. Appl. Polym. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd. – 2005. – Vol. 95. – № 4. – P. 820–825.
135. Lv P. Studies on graft copolymerization of chitosan with acrylonitrile by the redox system/ P. Lv,

- Y. Bin, Y. Li, R. Chen, X. Wang, B. Zhao // *Polymer (Guildf). Elsevier.* – 2009. – Vol. 50. – № 24. – P. 5675–5680.
136. García-Valdez O. Grafting of Chitosan with Styrene and Maleic Anhydride via Nitroxide-Mediated Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide/ O. García-Valdez, D.G. Ramírez-Wong, E. Saldívar-Guerra, G. Luna-Bárceñas // *Macromol. Chem. Phys. John Wiley & Sons, Ltd.* – 2013. – Vol. 214. – № 12. – P. 1396–1404.
137. Pengfei L., Maolin Z., Jilan W. Study on radiation-induced grafting of styrene onto chitin and chitosan/ L. Pengfei, Z. Maolin, W. Jilan // *Radiat. Phys. Chem. Pergamon.* – 2001. – Vol. 61. – № 2. – P. 149–153.
138. Sharma A.K., Mishra A.K. Microwave Assisted Synthesis Of Chitosan-graft-styrene For Efficient Cr(VI) Removal/ A.K. Sharma, A.K. Mishra // *Adv. Mater. Lett. International Association of Advanced Materials.* – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 59–66.
139. Moulik S. Chitosan-polytetrafluoroethylene composite membranes for separation of methanol and toluene by pervaporation/ S. Moulik, B. Vani, S.S. Chandrasekhar, S. Sridhar // *Carbohydr. Polym. Elsevier.* – 2018. – Vol. 193. – P. 28–38.
140. Li B.B. Chitosan-poly (vinyl alcohol)/poly (acrylonitrile) (CS-PVA/PAN) composite pervaporation membranes for the separation of ethanol–water solutions/ B.B. Li, Z.L. Xu, F. A. Qusay, R. Li // *Desalination. Elsevier.* – 2006. – Vol. 193. – № 1–3. – P. 171–181.
141. Prasad N.S. Solvent resistant chitosan/poly(ether-block-amide) composite membranes for pervaporation of n-methyl-2-pyrrolidone/water mixtures/ N.S. Prasad, S. Moulik, S. Bohra, K. Y. Rani, S. Sridhar // *Carbohydr. Polym. Elsevier.* – 2016. – Vol. 136. – P. 1170–1181.
142. Lin Y.K. Biodiesel production by pervaporation-assisted esterification and pre-esterification using graphene oxide/chitosan composite membranes/ Y.K. Lin, V.H. Nguyen, J.C.C. Yu, C.W. Lee, Y.H. Deng, J.C.S. Wu, K.C.W. Wu, K.L. Tung, C.L. Chen // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng. Elsevier.* – 2017. – Vol. 79. – P. 23–30.
143. Hung W.S. Fabrication of hydrothermally reduced graphene oxide/chitosan composite membranes with a lamellar structure on methanol dehydration/ W. S. Hung, S.M. Chang, R.L.G. Lecaros, Y.L. Ji, Q.F. An, C.C. Hu, K. Lee, J.Y.Lai // *Carbon N. Y. Pergamon.* – 2017. – Vol. 117. – P. 112–119.
144. Dmitrenko M. Development and Characterization of New Pervaporation PVA Membranes for the Dehydration Using Bulk and Surface Modifications/ M. Dmitrenko, A. Penkov, A. Kuzminova, A. Missyul, S. Ermakov Denis Roizard // *Polym.* – 2018. – Vol. 10. – Page 571.
145. Varghese J.G., Kittur A.A., Kariduraganavar M.Y. Dehydration of THF-water mixtures using zeolite-incorporated polymeric membranes/ J. G. Varghese, A. A. Kittur, M. Y. Kariduraganavar // *J. Appl. Polym. Sci. John Wiley & Sons, Ltd.* – 2009. – Vol. 111. – № 5. – P. 2408–2418.

146. Krishna Rao K.S.V. Blend membranes of chitosan and poly(vinyl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran/ K.S.V.K. Rao, M.C.S. Subha, M. Sairam, N.N. Mallikarjuna, T.M. Aminabhavi // *J. Appl. Polym. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd. – 2007. – Vol. 103. – № 3. P. – 1918–1926.
147. Anjali Devi D. Novel crosslinked chitosan/poly(vinylpyrrolidone) blend membranes for dehydrating tetrahydrofuran by the pervaporation technique/ D.A. Devi, B. Smitha, S. Sridhar, T.M. Aminabhavi // *J. Memb. Sci.* Elsevier. – 2006. – Vol. 280. – № 1–2. – P. 45–53.
148. Dmitrenko M.E. Investigation of polymer membranes modified by fullerene for dehydration of organic mixtures/ M.E Dmitrenko, A.V Penkova, A.I Kuzminova, S.S Ermakov, D. Roizard// *J. Phys. Conf. Ser.* IOP Publishing. – 2017. – Vol. 879. – № 1. – P. 012010.
149. Liu Y.L. Crosslinked organic–inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol–water mixtures with a long-term stability/ Y.L. Liu, Y.H. Su, K.R. Lee, J.Y. Lai // *J. Memb. Sci.* Elsevier. – 2005. – Vol. 251. – № 1–2. – P. 233–238.
150. Dudek G. Pervaporation with chitosan membranes containing iron oxide nanoparticles/ G. Dudek, M. Gnus, R. Turczyn, A. Strzelewicz, M. Krasowska // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier. – 2014. – Vol. 133. – P. 8–15.
151. Penkova A. V. Transport properties of cross-linked fullerene–PVA membranes/ A.V. Penkova, S.F.A. Acquah, M.E. Dmitrenko, B. Chen, K.N. Semenov, H.W. Kroto// *Carbon* N. Y. Pergamon. – 2014. – Vol. 76. – P. 446–450.
152. Bolto B., Hoang M., Xie Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation/ B. Bolto, M. Hoang, Z.i Xie // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* Elsevier. – 2011. – Vol. 50. – № 3. – P. 227–235.
153. Armarego W.L.F. Purification of laboratory chemicals/ Perrin, D. D. (Douglas Dalzell), Armarego, W. L. F., Perrin, Dawn R. // *Purification of Laboratory Chemicals.* Elsevier. – 2017. – 1–1176 p.
154. Fedoseeva E.N. Radical degradation of chitosan under the action of a redox system/ E. N. Fedoseeva, L. A. Smirnova, M. A. Sorokina, M. O. Pastukhov // *Russ. J. Appl. Chem.* Springer. – 2006. – Vol. 79. – № 5. – P. 845–849.
155. Mochalova A.E. Graft and block copolymers of chitosan with vinyl monomers: Synthesis, structure, and properties/ A. E. Mochalova, E. N. Kruglova, P. A. Yunin, K. V. Apryatina, O. N. Smirnova, L. A. Smirnova // *Polym. Sci. - Ser. B.* – 2015. – Vol. 57. – № 2. – P. 93–105.
156. Baranov I.A. Grafting polymerization of acrylonitrile and methyl acrylate on chitosan in the presence of cobalt(III) complexes/ I. A. Baranov, N. A. Andriyanova, A. E. Mochalova, A. A. Sibirkin, M. A. Baten'kin, L. A. Smirnova // *Polym. Sci. - Ser. B.* Springer. – 2012. – Vol. 54. – № 3–4. – P. 167–174.

157. Andreev G.A., Hartmanoá M. Flotation method of precise density measurements/ G. A. Andreev, M. Hartmanoá // *Phys. status solidi*. John Wiley & Sons, Ltd. – 1989. – Vol. 116. – № 2. – P. 457–468.
158. 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 // *Membr.* – 2019. – Vol. 9. – Page 38.
159. Sazanova T.S., Otvagina K. V., Vorotyntsev I. V. 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 // *Polym. Test*. Elsevier. – 2018. – Vol. 68. – P. 350–358.
160. Sazanova T.S. Revealing the surface effect on gas transport and mechanical properties in nonporous polymeric membranes in terms of surface free energy/ T.S. Sazanova, K.V. Otvagina, S.S. Kryuchkov, D.M. Zarubin, D.G. Fukina, A.V. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev// *Langmuir*. American Chemical Society. – 2020. – Vol. 36. – № 43. – P. 12911–12921.
161. Navarro P. Impact of water on the [C₄C₁im][Ac] ability for the CO₂/CH₄ separation/ P. Navarro, J. García, F. Rodríguez, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho // *J. CO₂ Util.* Elsevier. – 2019. – Vol. 31. – P. 115–123.
162. Wang L. Thermodynamic and Kinetic Effects of Quaternary Ammonium and Phosphonium Ionic Liquids on CO₂ Hydrate Formation/ L. Wang, Y. Chen, Y. Xu, Y. Zhang, Y. Li, Y. Wang, J. Wei, T. Chu // *ACS Omega*. American Chemical Society. – 2022.
163. Yeadon D.J. Induced Protic Behaviour in Aprotic Ionic Liquids by Anion Basicity for Efficient Carbon Dioxide Capture/D.J. Yeadon, J. Jacquemin, N.V. Plechkova, M. Maréchal, K. R. Seddon // *ChemPhysChem*. John Wiley & Sons, Ltd. – 2020. – Vol. 21. – № 13. – P. 1369–1374.
164. Zhao W. Effect of water in ionic liquid on the separation performance of supported ionic liquid membrane for CO₂/N₂ / W. Zhao, G. He, L. Zhang, J. Ju, H. Dou, F. Nie, C. Li, H. Liu// *J. Memb. Sci.* Elsevier. – 2010. – Vol. 350. – № 1–2. – P. 279–285.
165. Akhmetshina A.I. et al. Permeability and selectivity of acid gases in supported conventional and novel imidazolium-based ionic liquid membranes // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2017. Vol. 176. P. 92–106.
166. Neves L.A. Integrated CO₂ capture and enzymatic bioconversion in supported ionic liquid membranes/ A.I. Akhmetshina, O.R. Gumerova, A.A. Atlaskin, A.N. Petukhov, T.S. Sazanova, N. R. Yanbikov, A.V. Nyuchev, E.N. Razov, I.V. Vorotyntsev // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier. – 2012. – Vol. 97. – P. 34–41.

167. Iskra A. Infrared Spectroscopy of Gas-Phase $M+(CO_2)_n$ ($M = Co, Rh, Ir$) Ion-Molecule Complexes/ A. Iskra, A.S. Gentleman, A. Kartouzian, M.J. Kent, A.P. Sharp, S.R. Mackenzie // *J. Phys. Chem. A. American Chemical Society.* – 2017. – Vol. 121. – № 1. – P. 133–140.
168. Isokoski K., Poteet C.A., Linnartz H. Highly resolved infrared spectra of pure CO_2 ice (15–75 K)/ K. Isokoski, C.A. Poteet, H. Linnartz // *Astron. Astrophys.* – 2013. – Vol. 555. – P. A85.
169. Nikolaeva D. Poly(vinylbenzyl chloride)-based poly(ionic liquids) as membranes for CO_2 capture from flue gas/ D. Nikolaeva, I. Azcune, E. Sheridan, Marius Sandru, A. Genua, M. Tanczyk, M. Jaschik, K. Warmuzinski, J. C. Jansen, I. F. J. Vankelecom // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry.* – 2017. – Vol. 5. – № 37. – P. 19808–19818.
170. Sazanova T.S. Revealing the surface effect on gas transport and mechanical properties in nonporous polymeric membranes in terms of surface free energy/ T. S. Sazanova, K.V. Otvagina, S.S. Kryuchkov, D.M. Zarubin, D.G. Fukina, A.V. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev // *Langmuir. American Chemical Society.* – 2020. – Vol. 36. – № 43. – P. 12911–12921.
171. Bogdanova Y.G., Dolzhikov V.D. Relationship between Energy Characteristics of Surface of Polymeric Membranes and Their Transport Properties/ Yu.G. Bogdanova, V.D. Dolzhikov // *Russ. J. Appl. Chem. Pleiades Publishing.* – 2018. – Vol. 91. – № 8. – P. 1311–1321.
172. 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 CO_2 Separation from CH_4 and N_2 / 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 // *Membr.* – 2016. – Vol. 6. – Page 31.
173. Xie H. Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO_2 / H. Xie, S. Zhang, S. Lib // *Green Chem.* – 2006
174. Chen Q. Influence of anionic structure on the dissolution of chitosan in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids/ Q. Chen, A. Xu, Z. Li, J. Wang, S. Zhang // *Green Chem. The Royal Society of Chemistry.* – 2011. – Vol. 13. – № 12. – P. 3446–3452.
175. Ren H. The role and potential of morpholinium-based ionic liquids in dissolution of cellulose/ H. Ren, Q. Wang, S. Guo, D. Zhao, C. Chen // *Eur. Polym. J.* – 2017. – Vol. 92. – P. 204–212.
176. Николаевна С.Н. Термодинамические и теплофизические свойства блок-сополимера хитозана с метилакрилатом/ С.Н. Николаевна, Ц.Л. Яковлевна, С.Л. Александровна, А.Е. Мочалова, ЮА. Захарова, Т.Г. Кулагина, Н.Е. Цверова // *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского.* – 2012. – № 5–1.
177. Koczka K. Novel hybrid separation processes based on pervaporation for THF recovery/ K. Koczka, J. Manczinger, P. Mizsey, Z. Fonyo // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* – 2007. – Vol. 46. – № 3. – P. 239–246.