



МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 14, номер 2, 2024

- Влияние поверхностной модификации оксидом церия на транспортные свойства гетерогенных анионообменных мембран МА-41
П. А. Юрова, И. А. Стенина, А. Д. Манин, Д. В. Голубенко, А. Б. Ярославцев 69
- Биосовместимость высокопроницаемых полиацетиленов, перспективных для ЭКМО
А. Ю. Алентьев, А. К. Евсеев, С. М. Матсон, В. П. Макрушин, С. В. Журавель, Н. В. Боровкова, И. В. Горончаровская, М. С. Макаров, М. В. Сторожева, И. Н. Пономарев, Н. А. Белов 78
- Керамические подложки для фильтрационных мембран на основе дисперсных микросфер летучих зол
Е. В. Фоменко, Г. В. Акимочкина, А. Г. Анищи, Н. П. Фадеева, И. А. Харченко, Е. В. Елсуфьев, К. А. Шабанова, А. А. Максимова, И. И. Рыжков 87
- Сшивка бромированного поли(1-триметилсилил-1-пропина) с применением полиэтиленimina в качестве сшивающего агента
В. П. Макрушин, А. А. Коссов, Е. Г. Литвинова, Г. Н. Бондаренко, С. М. Матсон 100
- Обработка мембран со смешанными матрицами на основе полиимидов в сверхкритическом CO₂ для улучшения их газотранспортных свойств
Д. А. Сырцова, А. Ю. Алентьев, А. Ю. Николаев, Д. А. Клетнов, Д. А. Чистякова, Р. Ю. Никифоров, В. Е. Рыжих, Н. А. Белов, R. Sabouri, M. Demirci, C. Yildirim, S. B. Tantekin-Ersolmaz 110
- Влияние химической структуры концевых групп на свойства ультрафильтрационных мембран из полифениленсульфона
Д. Н. Матвеев, А. Ю. Раева, А. А. Жанситов, К. Т. Шахмурзова, Ж. И. Курданова, Т. С. Анохина, С. Ю. Хаширова, В. В. Волков, И. Л. Борисов 124
- Испытание протон-проводящих композитных мембран «полимерная пленка – сульфированный полистирол» в метанольном топливном элементе при 60°C. Кроссовер метанола
Д. А. Крицкая, К. С. Новикова, Е. А. Сангинов, А. Н. Пономарев 133
- Транспортные и структурные характеристики гетерогенных ионообменных мембран с различной дисперсностью ионообменника
В. И. Васильева, Е. Е. Мещерякова, О. И. Чернышова, М. А. Бровкаина, И. В. Фалина, Э. М. Акберова, С. В. Добрыдень 143
-
-

Contents

Vol. 14, No. 2, 2024

- Influence of Surface Modification with Ceria on Transport Properties of Heterogeneous Anion Exchange MA-41 Membranes
P. A. Yurova, I. A. Stenina, A. D. Manin, D. V. Golubenko, A. B. Yaroslavtsev 69
- Hemocompatibility of Promicing for Ecmo High Permeable Polyacetylenes
A. Yu. Alentiev, A. K. Evseev, S. M. Matson, V. P. Makrushin, S. V. Zhuravel, N. V. Borovkova, I. V. Goroncharovskaya, M. S. Makarov, M. V. Storozheva, I. N. Ponomarev, N. A. Belov 78
- Ceramic Substrates for Filtration Membranes Based on the Dispersed Fly Ash Microspheres
E. V. Fomenko, G. V. Akimochkina, A. G. Anshits, N. P. Fadeeva, I. A. Kharchenko, E. V. Elsufov, K. A. Shabanova, A. A. Maksimova, I. I. Ryzhkov 87
- Cross-Linking of Brominated Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) Using Polyethylenimine as a Cross-Linking Agent
V. P. Makrushin, A. A. Kossov, E. G. Litvinova, G. N. Bondarenko, S. M. Matson 100
- Supercritical CO₂ Treatment of Mixed Matrix Membranes Based on Polyimides for Improvement of their Gas Transport Properties
D. A. Syrtsova, A. Yu. Alentiev, A. Yu. Nikolaev, D. A. Kletnov, D. A. Chistyakova, R. Yu. Nikiforov, V. E. Ryzhikh, N. A. Belov, R. Sabouri, M. Demirci, C. Yildirim, S. B. Tantekin-Ersolmaz 110
- Influence of the Chemical Structure of Terminal Groups on the Properties of Ultrafiltration Membranes from Polyphenylene Sulphone
D. N. Matveev, A. Yu. Raeva, A. A. Zhansitov, T. S. Anokhina, K. T. Shakhmurzova, Zh. I. Kurdanova, S. Yu. Khashirova, V. V. Volkov, I. L. Borisov 124
- Testing of Proton Exchange Composite Membranes “Polymer Film-Sulfounded Polystyrene” in a Direct Methanol Fuel Cell at 60°C. Methanol Crossover
D. A. Kritskaya, K. S. Novikova, E. A. Sanginov, A. N. Ponomarev 133
- Transport and Structural Characteristics of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes with Varied Dispersion of the Ion Exchanger
V. I. Vasil'eva, E. E. Meshcheryakova, O. I. Chernyshova, M. A. Brovkina, I. V. Falina, E. M. Akberova, S. V. Dobryden 143
-
-

УДК 544.726 + 544.62

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-41

© 2024 г. П. А. Юрова*, И. А. Стенина, А. Д. Манин,
Д. В. Голубенко, А. Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

**e-mail: polina31415@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.09.2023 г.

После доработки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Проведена поверхностная модификация гетерогенных анионообменных мембран МА-41 частицами оксида церия, в том числе с функционализированной фосфорнокислотными группами поверхностью. Полученные композиционные мембраны были охарактеризованы методами РЭМ, ТГА, ИК-спектроскопии, вольтамперометрии. Для мембран в различных ионных формах определены их проводимость, числа переносов анионов, а также коэффициенты избирательной проницаемости одно- и двухзарядных анионов в процессе электродиализного обессоливания. Модифицирующий слой из оксида церия практически не меняет проводимость мембран, но увеличивает их селективность к однозарядным анионам. Так, величина коэффициента избирательной проницаемости $P(\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-})$ модифицированной мембраны МА-41 увеличивается от 0.82 до 1.01, а $P(\text{NO}_3/\text{SO}_4^{2-})$ от 1.38 до 1.60.

Ключевые слова: гетерогенные анионообменные мембраны, МА-41, оксид церия, ионная проводимость, селективность к однозарядным ионам

DOI: 10.31857/S2218117224020017, **EDN:** NXMFUY

ВВЕДЕНИЕ

Методы мембранного разделения привлекают значительное внимание благодаря различным преимуществам, среди которых можно отметить их простоту, невысокую стоимость при высокой селективности разделения и отсутствии дополнительных стоков [1–3], что полностью отвечает методам особенно актуальной в настоящее время “зеленой химии”. Так, благодаря ион-селективным мембранам электродиализная (ЭД) водоочистка позволяет получать чистую воду из морской или сточных вод, концентрировать растворы, содержащие ценные компоненты, с последующим их выделением, осуществлять глубокую очистку фармакологических препаратов и пр. [1, 4–7]. К мембранам, используемым в ЭД, предъявляется ряд требований: необходимы высокие величины проводимости и селективности наряду с высокой химической стабильностью и механической прочностью. В то же время мембраны, характеризующиеся высокой проводимостью, обычно обладают низкой селективностью, и, наоборот, увеличение

селективности мембран приводит к снижению их проводимости [8–11]. Достижение компромисса между этими параметрами является ключевой проблемой в разработке ионообменных мембран, используемых для разделения ионов. Причем в последние годы повышенное внимание уделяется разделению ионов с одинаковым знаком, но разной величиной заряда [12–15]. В электродиализных аппаратах могут использоваться как гомогенные, так и гетерогенные мембраны. Авторы [4, 16, 17] отмечают, что невысокая стоимость гетерогенных мембран обеспечивает их преимущества перед гомогенными.

Гетерогенные анионообменные мембраны МА-41 производства ОХК “Шекиноазот” являются одними из наиболее распространенных в России. Мембраны МА-41 производят смешением полиэтилена низкого давления и ионообменного полимера с дальнейшим горячим прессованием и прокаткой. Формирующиеся в ходе этого процесса макропоры между инертной составляющей и ионитом могут приводить к уменьшению селективности мембран [18, 19]. В последнее время возрастает интерес

к увеличению коэффициентов избирательной проницаемости анионообменных мембран к однозарядным анионам (моновалентной селективности), повышению их устойчивости к фаулингу (засорению) без значительного увеличения электросопротивления мембран [20–23]. Использование в электродиализе мембран, селективных к однозарядным анионам, может существенно увеличить эффективность процессов разделения различных ионов [3, 24, 25].

Улучшить свойства ионообменных мембран можно с помощью их модификации. Одним из широко используемых подходов является введение оксидов металлов в поры мембран (допирование) [26–28]. Материалы на основе оксида церия широко используются в процессах водоподготовки [29]. В работе [30] показано, что увеличения селективности гомогенных анионообменных мембран к однозарядным ионам ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$) можно достичь с помощью их допирования кислым фосфатом церия. При этом рост $\text{P}(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ обусловлен образованием отрицательно заряженными фосфорнокислотными группами фосфата церия “солевых мостиков” с фиксированными анионообменными группами матрицы мембраны, обладающими положительным зарядом. Это приводило к изменению так называемой электростатической селективности, способствующей транспорту сульфат-ионов [30]. Кроме того, кислородная нестехиометрия и легкость протекания обратимой окислительно-восстановительной реакции $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ обуславливают антиоксидантные свойства наночастиц оксида церия [31, 32], что может способствовать увеличению времени работы допированных им мембран в ЭД установках. С другой стороны, ионная проводимость мембран, допированных оксидами, как правило, оказывается ниже из-за уменьшения объема пор, доступных для процессов переноса ионов. При этом особенно привлекательными представляются поверхностно модифицированные мембранные материалы, поскольку для них вклад в понижение проводимости вносит лишь поверхностный слой, который играет роль селективного слоя.

Целью данной работы была модификация поверхностного слоя мембран МА-41 методом *in situ* с помощью оксида церия, в том числе содержащего фосфорнокислотные группы, и исследование ее влияния на такие свойства полученных материалов, как проводимость, вольт-амперные характеристики, числа переноса, коэффициенты избирательной проницаемости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед модификацией мембраны МА-41 (толщина 430–460 мкм в набухшем состоянии) кондиционировали по стандартной методике [33]. Для получения модифицированных образцов мембрану МА-41 закрепляли горизонтально в

двухсекционной ячейке. В нижнюю часть наливали деионизованную воду, в верхнюю – 0.3 М раствор $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (прекурсор) и выдерживали в течение 10 мин. После этого поверхность мембраны промывали деионизованной водой и в верхнюю секцию ячейки наливали 8% раствор аммиака на 30 мин. Последовательную обработку растворами прекурсора и аммиака проводили 3 или 6 раз. Для дополнительной модификации допанта полученные материалы выдерживали 24 ч в 1 М растворе дигидрофосфата натрия. Далее по тексту в обозначении полученных композиционных мембран приведены количество циклов обработок прекурсором и водным раствором аммиака (МА_Ce_число), а также наличие дополнительной обработки раствором NaH_2PO_4 (NaP), например МА_Ce_6 или МА_Ce_3_NaP.

ИК-спектры были получены с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 с приставкой Specac Quest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на алмазном кристалле.

Краевой угол смачивания определяли методом “лежащей капли” с помощью прибора KRUSS DSA25. Объем капли воды 10 мкл. Мембраны предварительно выдерживали при 30%-ной относительной влажности в течение 24 ч.

Морфологию исследуемых мембран исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN AMBER; картирование образцов было проведено методом энергодисперсионного микроанализа с помощью приставки AZtec Oxford Instruments.

Для определения влагосодержания, количества допанта, ионообменной емкости (ИОЕ) мембранные материалы предварительно переводили в OH^- -форму выдерживанием в 8%-ном растворе аммиака и деионизованной воде. Определение влагосодержания мембранных материалов проводили на термовесах Netzsch TG 209 в диапазоне температур 20–200°C и рассчитывали по следующей формуле:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_n - m_c}{m_c} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_n и m_c – массы набухшей и сухой мембраны соответственно. Определение ИОЕ мембранных материалов проводили методом прямого титрования [34]. Величины ИОЕ приведены из расчета на 1 г набухшего образца. Для определения содержания допанта образцы отжигали на воздухе при 800°C. Содержание допанта определяли как отношение массы остатка после отжига к массе мембранного материала в сухом состоянии.

Проводимость полученных материалов в различных ионных формах исследовали с помощью потенциостат-гальваностата Smart Start PS-20, оснащенного модулем измерения импеданса FRA,

в диапазоне частот $10\text{--}3 \cdot 10^6$ Гц. Перевод мембран в соответствующие ионные формы проводили последовательным выдерживанием в 0.5 М растворе карбоната или хлорида натрия и деионизованной воде по 2 ч. Измерения проводили по двухэлектродной схеме, используя графитовые электроды, в деионизованной воде в интервале температур $25\text{--}80^\circ\text{C}$. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений.

Числа переноса анионов вычисляли из величины мембранного потенциала, метод измерения которого описан в [35]. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли в четырехкамерной ячейке согласно методике, описанной в [30].

Коэффициенты избирательной проницаемости мембран определяли в процессе модельного электродиализного опреснения в лабораторной шестикамерной ячейке, представленной на рис. 1. Электродный и буферный растворы прокачивали через камеры со скоростью 300 мл/мин. Исследуемая мембрана (активная площадь 4.90 см^2) находилась между камерами концентрирования (4) и обессоливания (3). Исследование проводили для мембраны, повернутой к обессоливаемому раствору как модифицированной, так и немодифицированной стороной. Между остальными камерами расположены промышленные мембраны RALEX CM (Mega, Чехия). В качестве электродного раствора использовали 0.2 М Na_2SO_4 , в качестве буферного – 0.042 М NaHCO_3 . В камеру концентрирования помещали 50.0 мл 0.042 М раствора бикарбоната натрия, а в камеру обессоливания – эквинормальные растворы хлорида, сульфата и нитрата натрия с концентрацией каждого компонента 0.014 г-экв/л (суммарный объем 50.0 мл). Перемешивание в этих камерах осуществляли с помощью двухпозиционной магнитной мешалки.

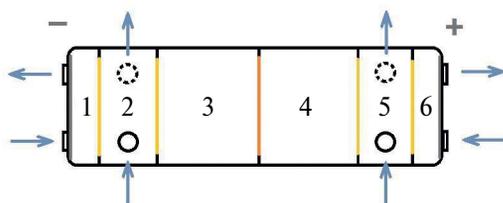


Рис. 1. Схема ячейки для измерения избирательной проницаемости мембран: 1 и 6 – камеры, в которых циркулирует электродный раствор, 2 и 5 – камеры, в которых циркулирует буферный раствор, 3 – камера обессоливания, 4 – камера концентрирования. Исследуемая мембрана находится между камерами 3 и 4. Стрелками обозначены направления потоков растворов, окружности и выступы по бокам обозначают места крепления шлангов для прокачки растворов сквозь ячейку.

Перед наложением электрического поля исследуемые мембраны уравнивали в растворе смеси хлорида, сульфата и нитрата натрия с концентрацией каждого компонента 0.014 г-экв/л. Обессоливание проводили в гальваностатическом режиме при токе 5, 10 или 20 мА, задаваемом с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Elins, Россия), в 2 этапа по 40 мин каждый. Первый этап необходим для уравнивания мембраны в условиях электродиализного обессоливания. После него растворы в камерах обессоливания и концентрирования заменяли на новые. Концентрации хлорид-, сульфат- и нитрат-анионов в камере концентрата определяли методом капиллярного электрофореза (система капиллярного электрофореза “КАПЕЛЬ®-105М”, “Люмекс”, Россия). Из полученных значений концентраций рассчитывали парные коэффициенты избирательной проницаемости $P(i/j)$: $P(\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-)$, $P(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ и $P(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$ с использованием следующего соотношения:

$$P(i/j) = \frac{c_i^c}{c_j^c} \cdot \frac{c_j^0 + (c_j^0 - c_j^c)}{c_i^0 + (c_i^0 - c_i^c)}, \quad (2)$$

где c_i^c и c_j^c – концентрации анионов i и j в камере концентрата после обессоливания, c_i^0 и c_j^0 – исходные концентрации анионов i и j в камере обессоливания до эксперимента.

Аналогичным образом проводили исследования стабильности полученных материалов по обессоливанию указанного выше раствора (ток 10 мА, длительность 24 ч). В этом случае мембрана была повернута модифицированной стороной к обессоливаемому раствору. Пробы для анализа на содержания анионов отбирали каждые 2 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектрах как модифицированных мембранных материалов, так и исходной мембраны наблюдаются полосы, соответствующие асимметричным и симметричным валентным (2950 и 2850 см^{-1}), деформационным (1470 см^{-1}), маятниковым (720 см^{-1}) колебаниям связей углерод-водород полиэтилена (выполняющего роль связующего в составе мембран), а также валентным ($3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и деформационным (1630 см^{-1}) колебаниям воды (рис. 2). Слабая полоса при 1360 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям карбонат-ионов, образовавшихся в результате поглощения углекислого газа гидроксильными группами мембран. Валентные и деформационные колебания оксида церия имеют частоты ниже 400 см^{-1} и неактивны в исследуемом диапазоне частот. Поэтому ИК-спектры исходной и модифицированных оксидом церия мембран практически совпадают.

После обработки мембран MA_{Ce_3} и MA_{Ce_6} дигидрофосфатом натрия в их ИК-спектрах

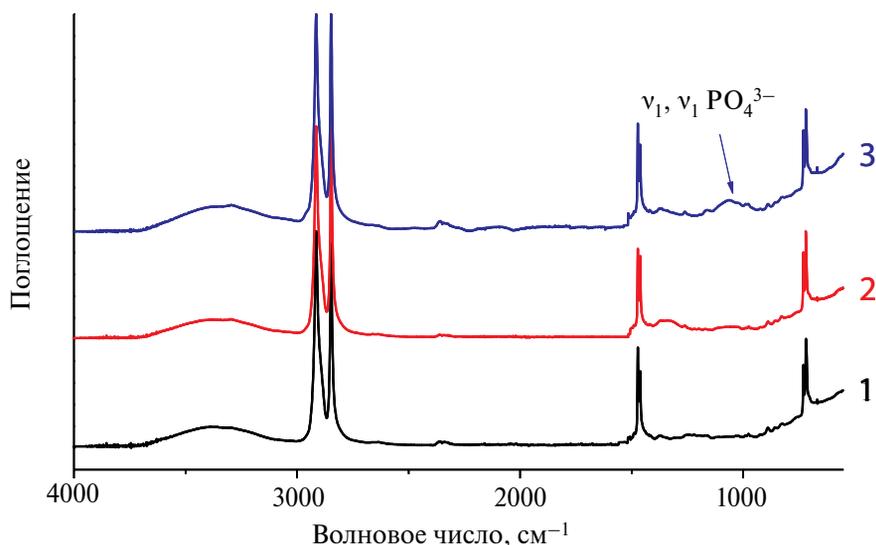


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров полученных композиционных материалов на основе мембраны МА-41 и оксида церия: МА_41 (1), МА_Ce_3 (2), МА_Ce_3_NaP (3).

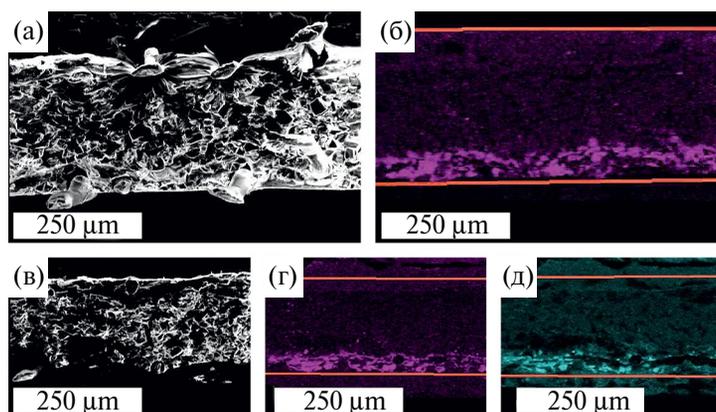


Рис. 3. РЭМ-изображения (а, в) и распределение церия (б, г) и фосфора (д) по толщине в мембранах МА_Ce_3 (а, б) и МА_Ce_3_NaP (в–д) согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

появляется малоинтенсивная полоса с максимумом около 1070 см^{-1} , соответствующая колебаниям фосфорнокислотных групп (рис. 2). С одной стороны, ее наличие может служить подтверждением модификации оксида церия фосфорнокислотными группами. Небольшая интенсивность этой полосы обусловлена низкой концентрацией допанта в мембране (не более 1% оксида церия относительно массы всего материала). Однако появление колебаний PO_4 -групп также может быть вызвано и частичным замещением противоионов OH^- на фосфат-ионы при ее обработке дигидрофосфатом натрия. Для уточнения локализации фосфорнокислотных групп было проведено картирование распределения элементов в поперечных сечениях модифицированных мембран с помощью приставки для энергодисперсионного микроанализа, совмещенной с РЭМ. РЭМ-изображения поперечного сечения

и карты распределения атомов церия и фосфора по толщине некоторых полученных материалов представлены на рис. 3. На срезе мембран видны гранулы ионита, а также армирующие нити и отверстия, оставшиеся после их удаления. Согласно представленным изображениям, толщина слоя, модифицированного оксидом церия, составляет около 70 мкм , что не превышает 20% от толщины мембраны (рис. 3б). Для образцов, обработанных дигидрофосфатом натрия, распределение фосфора в целом воспроизводит распределение церия в мембранах, что свидетельствует о модификации поверхности частиц оксида церия фосфорнокислотными группами. При увеличении количества циклов обработок толщина модифицированного слоя практически не изменяется.

Согласно данным термогравиметрического анализа, поверхностная модификация мембран МА-41

приводит к внедрению небольшого количества оксида церия (табл. 1). При этом незначительно (менее чем на 1%) увеличивается влагосодержание модифицированных мембранных материалов. В то же время обработка дигидрофосфатом натрия приводит к некоторому его уменьшению, как относительно исходной мембраны МА-41, так и мембран, модифицированных только оксидом церия (табл. 1). Ионообменная емкость всех модифицированных образцов оказалась несколько ниже, чем у исходной мембраны (табл. 1). Наиболее вероятно, это связано с формированием солевых мостиков между фосфорнокислотными группами на поверхности допанта и аминогруппами анионообменной мембраны. Трехкратная обработка мембран МА-41 0.3 М раствором $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ с последующим его гидролизом не приводит к значимым изменениям гидрофильности поверхности материала (краевой угол смачивания поверхности мембран изменяется в пределах погрешности измерения (табл. 1)). Однако увеличение количества повторений такой обработки до 6 циклов приводит к увеличению гидрофильности поверхности материала. Так, краевой угол смачивания уменьшается

с $84 \pm 2^\circ$ (для исходной мембраны МА-41) до $76 \pm 2^\circ$ (для мембраны МА_Ce_6). Это является следствием повышения содержания более гидрофильного оксида церия в поверхностных слоях мембраны.

Проводимость всех модифицированных образцов в хлоридной форме близка к таковой для исходной мембраны (рис. 4а). В случае образцов в бикарбонатной форме величины проводимости исходной мембраны МА-41 и материалов, содержащих фосфорнокислотные группы, (МА_Ce_3_NaP и МА_Ce_6_NaP) близки (рис. 4б). В то время как проводимость мембран, модифицированных только оксидом церия, оказалась заметно ниже. Карбонат церия нерастворим в воде, поэтому поверхность оксида церия взаимодействует с карбонат-ионами и препятствует их свободному переносу по мембране, что приводит к уменьшению проводимости. В мембранах МА_Ce_3_NaP и МА_Ce_6_NaP поверхность оксида церия “занята” фосфорнокислотными группами, и понижения проводимости не происходит из-за невозможности взаимодействия карбонат-ионов с поверхностью оксида.

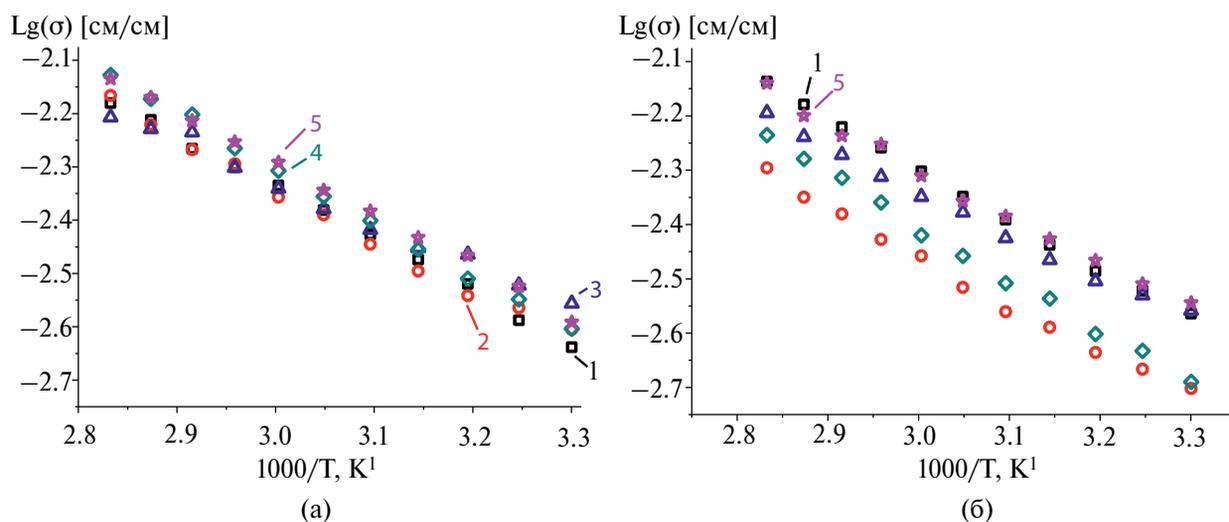


Рис. 4. Зависимости проводимости от обратной температуры для полученных мембран в хлоридной (а) и бикарбонатной (б) формах: МА-41 (1), МА_Ce_3 (2), МА_Ce_3_NaP (3), МА_Ce_6 (4), МА_Ce_6_NaP (5).

Таблица 1. Содержание допанта (ω допанта, %), влагосодержание ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, %), ионообменная емкость (ИОЕ, ммоль/г) и краевой угол смачивания (q_c , °) полученных мембранных материалов

Образец	ω допанта $\pm 0.1\%$	$\omega_{\text{H}_2\text{O}} \pm 0.5\%$	ИОЕ ± 0.05 ммоль/г	$q_c \pm 2^\circ$
МА-41	—	30.6	1.33	84
МА_Ce_3	0.6	30.9	1.20	85
МА_Ce_3_NaP	1.0	28.0	1.14	85
МА_Ce_6	0.8	31.6	1.19	76
МА_Ce_6_NaP	0.9	30.0	1.10	78

Число переноса анионов (t_-) для исходной мембраны МА-41 составляет 0.94, а у полученных образцов t_- изменяются в диапазоне 0.91–0.93. С учетом погрешности измерения (1%), можно сказать, что модификация не оказывает значимого влияния на числа переноса анионов и селективность к анионам не изменяется.

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран представлены на рис. 5. На них можно выделить три участка: 1) начальный (“омический”) участок, который можно аппроксимировать прямой (зависимость между током и измеряемым скачком потенциала линейна); 2) “плато”, обусловленное тем, что все ионы вовлечены в процесс переноса и имеют максимальную подвижность в направлении переноса; 3) область “сверхпредельного” тока, характеризующаяся электрохимической генерацией новых носителей заряда (H^+ и OH^-) на границе мембрана/раствор и электроконвекцией.

Величины предельных токов, а также протяженности “плато” в области предельного тока приведены в табл. 2. Модификация мембран МА-41

оксидом церия приводит к росту величины предельного тока и уменьшению длины “плато”. Переход всех модифицированных мембранных систем в сверхпредельное состояние происходит при меньших потенциалах, чем аналогичный переход исходной мембраны, причем переход образцов, содержащих фосфорнокислотные группы, происходит раньше. Такой эффект может быть вызван тем, что фосфорнокислотные группы катализируют процессы диссоциации молекул воды [36]. Подобный эффект наблюдали при исследовании обессоливания растворов фосфатов [37, 38].

Кроме того, внедрение оксида церия приводит к снижению значений плотности предельного тока, а дополнительная модификация фосфорнокислотными группами позволяет вернуться к исходному значению и даже превысить его в случае образца МА_Ce_6_NaP, обращенного немодифицированной стороной к рабочему электроду потенциостата.

Коэффициенты избирательной проницаемости полученных образцов представлена на рис. 6. Модификация мембраны приводит к увеличению селективности к однозарядным анионам (Cl^- и NO_3^-),

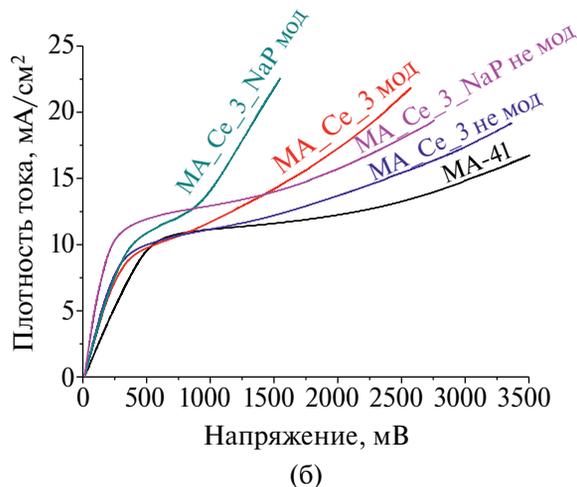
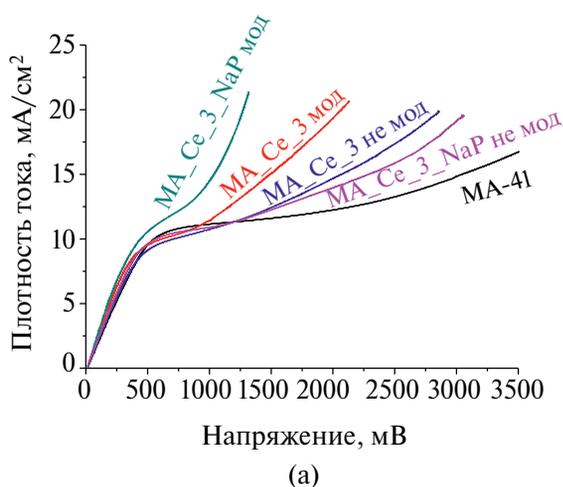


Рис. 5. Вольтамперные кривые для мембран, полученных с использованием трех (а) и шести (б) циклов обработки. Обозначения “мод” и “немод” соответствуют тому, какой стороной (модифицированной или немодифицированной) мембрана повернута к обессоливаемому раствору.

Таблица 2. Некоторые характеристики вольтамперных кривых полученных мембранных материалов

Образец	Модифицированная сторона			Немодифицированная сторона		
	$i_{пред}$ мА/см ²	Длина плато, мВ	1/R мембр.	$i_{пред}$ мА/см ²	Длина плато мВ	1/R мембр.
МА-41	—	—	—	10.5	1170	0.023
МА_Ce_3	9.2	500	0.028	9.3	1090	0.024
МА_Ce_3_NaP	10.2	390	0.031	10,1	1120	0.025
МА_Ce_6	8.9	430	0.033	9.7	710	0.037
МА_Ce_6_NaP	10.3	270	0.029	11.5	1100	0.048

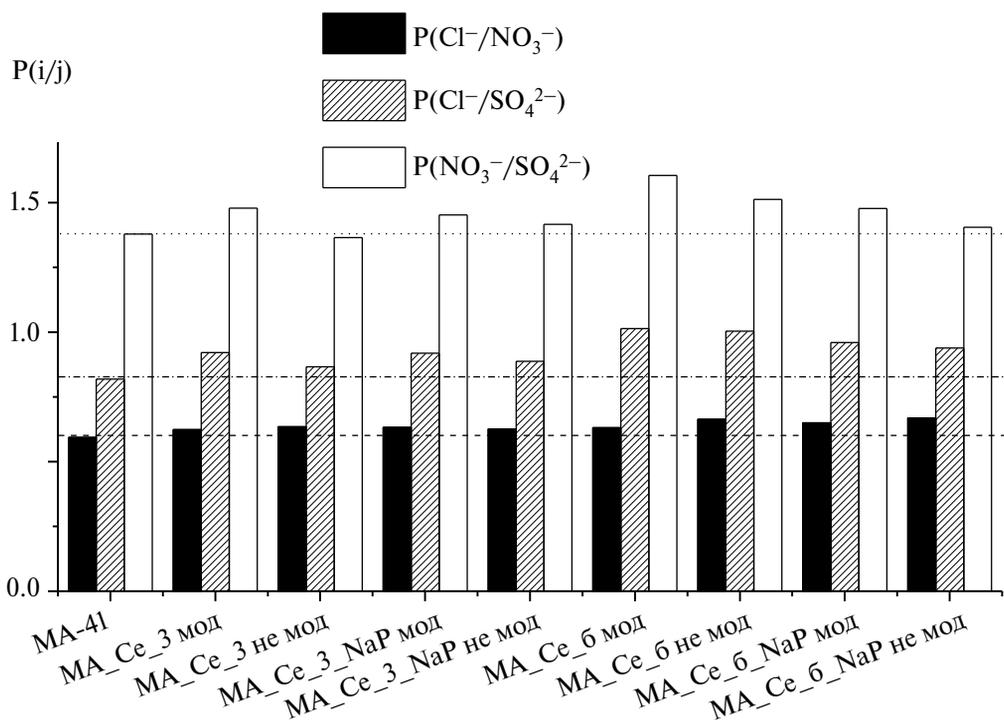


Рис. 6. Коэффициенты избирательной проницаемости полученных мембран для различных пар анионов: $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$. Обозначения “мод” и “немод” соответствуют тому, какой стороной (модифицированной или немодифицированной) мембрана повернута к обессоливаемому раствору.

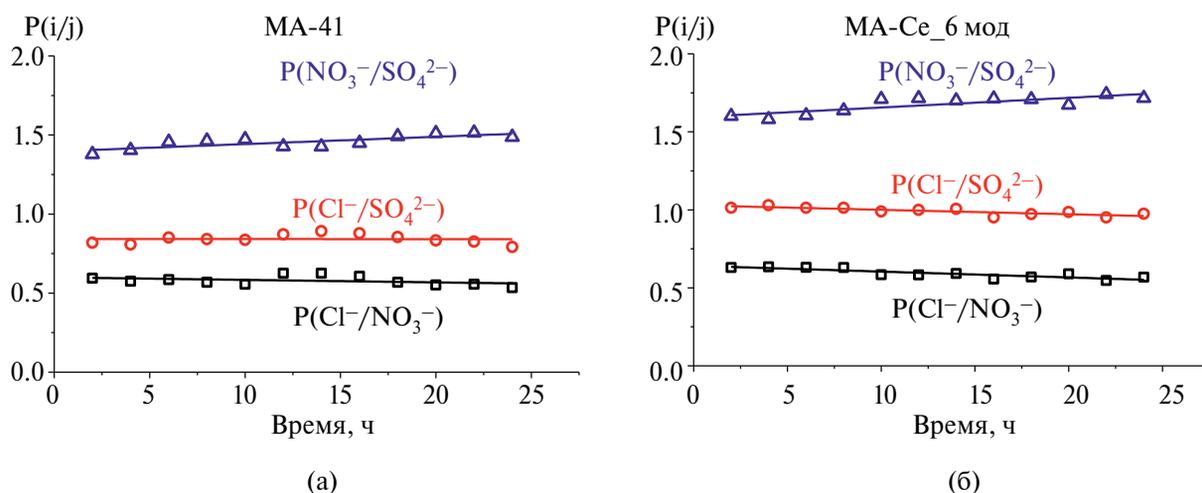


Рис. 7. Коэффициенты избирательной проницаемости мембран MA-41 (а) и MA_Ce_6 (б) для различных пар анионов: $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ (1), $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ (2) и $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ (3), определяемые на протяжении 24 ч.

причем во всех случаях, когда модифицированная сторона обращена к обессоливаемому раствору, значения коэффициентов избирательной проницаемости выше. Наибольший рост селективности относительно исходной мембраны наблюдается для образца MA_Ce_6. Так, величина $P(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ увеличивается с 0.82 до 1.01, а $P(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$ с 1.38 до 1.60 (рис. 6).

Для исходной мембраны MA-41 и образца MA_Ce_6, продемонстрировавшего наибольшую проницаемость к одновалентным анионам, были

проведены исследования по обессоливанию эквивалентных растворов хлорида, сульфата и нитрата натрия с концентрацией каждого компонента 0.014 г-экв/л на протяжении 24 ч. Показано, что стабильность коэффициентов избирательной проницаемости модифицированной мембраны сопоставима с исходной мембраной MA-41 (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и охарактеризованы мембранные материалы на основе гетерогенных анионообменных мембран МА-41 с анизотропным распределением по толщине оксида церия, в том числе модифицированного фосфорнокислотными группами. Показано, что поверхностная модификация оксида церия практически не влияет на проводимость полученных материалов, но приводит к повышению селективности мембран к однозарядным анионам (хлорид- и нитрат-ионам по отношению к сульфат-ионам). Продемонстрирована стабильность полученных материалов в ходе разделения одно- и двухзарядных анионов. Основываясь на полученных результатах, можно говорить о перспективности использования данного подхода для улучшения свойств гетерогенных анионообменных мембран.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-43-00138, <https://rscf.ru/project/23-43-00138/> с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan M.I., Mondal A.N., Tong B., Jiang C., Emmanuel K., Yang Z., Wu L., Xu T. // *Desalination*. 2016. V. 391. P. 61.
2. Goh P.S., Wong K.C., Ismail A.F. // *Desalination*. 2022. V. 521. P. 115377.
3. Frioui S., Oumeddour R., Lacour S. // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 174. P. 264.
4. Mir N., Bicer Y. // *J. Environ. Manag.* 2021. V. 289. P. 112496.
5. Luo T., Abdu S., Wessling M. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 555. P. 429.
6. Mends E.A., Chu P. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. P. 110710.
7. Shahrin N.A., Abounahia N.M., El-Sayed A.M.A., Saleem H., Zaidi S.J. // *J. Water Process Eng.* 2023. V. 51. P. 103479.
8. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // *Separation and Purification Technology*. 2018. V. 207. P. 329
9. Russell S.T., Pereira R., Vardner J.T., Jones G.N., Di-marco C., West A.C., Kumar S.K. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 1014.
10. Liu H., She Q. // *J. Memb. Sci.* 2022. V. 650. P. 120398.
11. Singh A.K., Kumar S., Bhushan M., Shahi V. K. // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 234. P. 116078.
12. Reig M., Farrokhzad H., Van der Bruggen B., Gibert O., Cortina J.L. // *Desalination*. 2015. V. 375. P. 1.
13. Zhang Y., Wang L., Sun W., Hu Y., Tang H. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 81. P. 7.
14. Roghmans F., Evdochenko E., Martí-Calatayud M.C., Garthe M., Tiwari R., Walther A., Wessling M. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 600. P. 117854.
15. Pang X., Tao Y., Xu Y., Pan J., Shen J., Gao C. // *J. Memb. Sci.* 2020. V. 595. P. 117544.
16. Lee S., Meng W., Wang Y., Wang D., Zhang M., Wang G., Cheng J., Zhou Y., Qu W. // *Ain Shams Eng. J.* 2021. V. 12. P. 159.
17. Thakur A.K., Malmali M. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. P. 108295.
18. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. // *Membranes*. 2019. V. 9. P. 169.
19. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Y. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 246. P. 196.
20. Güler E., van Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 455. P. 254.
21. Wang C., Pan N., Liao J., Ruan H., Sotto A., Shen J. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021. V.3. P. 342.
22. Manin A., Golubenko D., Novikova S., Yaroslavtsev A. // *Membranes*. 2023. V. 13. P. 624.
23. Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T. // *Chin. J Chem. Eng.* 2017. V. 25. P. 1606.
24. Ye B., Liu H., Ye M., Zeng C., Luo H., Liu G., Zhang R., Huang H. // *Desalination*. 2022. V. 523. P. 115394.
25. Cohen B., Lazarovitch N., Gilron J. // *Desalination*. 2018. V. 431. P. 126.
26. Bakangura E., Wu L., Ge L., Yang Zh., Xu T. // *Progr. Polym. Sci.* 2016. V. 57. P. 103.
27. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 198.
28. Abdullah R., Astira D., Widyanto A.R., Dharma H.N.C., Hidayat A.R.P., Santoso L., Sulistiono D.O., Rahmawati Z., Gunawan T., Jaafar J., Kusumawati Y., Othman M.H.D., Fansuri H. // *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 2023. V. 8. P. 100485.
29. Kurian M. // *J. Envir. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 104439.
30. Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y., Xu T., Yaroslavtsev A.B. // *Desalination*. 2022. 531. P. 115719.
31. Tinh V.D.C., Kim D. // *J. Memb. Sci.* 2020, V. 613. P. 118517.
32. Yurova P.A., Malakhova V.R., Gerasimova E.V., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 2513.
33. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3.
34. Воропаева Е.Ю., Сангинов Е.А., Волков В.И., Павлов А.А., Шалимов А.С., Стенина И.А.,

- Ярославцев А.Б. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. С. 1643.
35. Golubenko D.V., Van der Bruggen B., Yaroslavtsev A.B. // J. Appl. Polymer Sci. 2019. P. 48656.
36. Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заблоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 263.
37. Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., Sarapulova V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Nikonenko V. // Polymers. 2023. V. 15. P. 2288.
38. Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. // J. Memb. Sci. 2022. V. 651. P. 120449.

Influence of Surface Modification With Ceria on Transport Properties of Heterogeneous Anion Exchange MA-41 Membranes

P. A. Yurova*, I. A. Stenina, A. D. Manin, D. V. Golubenko, A. B. Yaroslavtsev

Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: polina31415@mail.ru*

Heterogeneous anion-exchange MA-41 membranes were surface modified with cerium oxide, incl. that with a surface functionalized with phosphoric acid groups. Composite membranes were characterized by SEM, TGA, IR spectroscopy, and voltammetry; their conductivity in various ionic forms, anion transfer numbers, and selectivity coefficients for the separation of singly and doubly charged anions during electro dialysis desalination were determined. The modifying layer of cerium oxide practically does not change conductivity of the composite membranes, but increases their monovalent selectivity. E.g., the $P(\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-})$ selectivity of the modified MA-41 membrane increases from 0.82 to 1.01, and the $P(\text{NO}_3/\text{SO}_4^{2-})$ selectivity – from 1.38 to 1.60.

Keywords: heterogeneous anion exchange membranes, MA-41, cerium oxide, ionic conductivity, monovalent selectivity

УДК 541.6:66.071.6

БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ЭКМО

© 2024 г. А. Ю. Алентьев^{а, *}, А. К. Евсеев^б, С. М. Матсон^а, В. П. Макрушин^а,
С. В. Журавель^б, Н. В. Боровкова^б, И. В. Горончаровская^б, М. С. Макаров^б,
М. В. Сторожева^б, И. Н. Пономарев^б, Н. А. Белов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

^бГосударственное бюджетное учреждение здравоохранения города Москвы “Научно-исследовательский
институт скорой помощи имени Н. В. Склифосовского” Департамента здравоохранения города Москвы,
пл. Сухаревская Б., д. 3, Москва, 129090 Россия

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

Поступила в редакцию 12.10.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Проведено комплексное исследование гемосовместимости и газопроницаемости 1,2-дизамещенных полиацетиленов: поли(1-триметилсилил-1-пропина) и поли(4-метил-2-пентина). Полимеры были синтезированы из мономеров 1-триметилсилил-1-пропина и 4-метилпентина-2 на каталитических системах $NbCl_5$ и $NbCl_5/n-Bu_4Sn$ с образованием гомополимеров, содержащих 50 и 55% цис-звеньев, соответственно. Проведено сравнение полученных полиацетиленов и широко применяемого в настоящее время в качестве сплошного тонкопленочного покрытия полволоконных мембран для экстракорпоральной оксигенации крови (ЭКМО) термопластичного полиолефина поли(4-метил-1-пентена). Исследованные полимеры показали высокую гемосовместимость в экспериментах по оценке морфофункционального статуса клеток крови и культивированию мезенхимальных мультипотентных стромальных клеток костного мозга тканевых доноров. По показателям гемосовместимости поли(4-метил-2-пентин) превосходил поли(1-триметилсилил-1-пропин) и был сопоставим по уровню с поли(4-метил-1-пентеном). Показано, что исследованные полиацетилены значительно более проницаемы по кислороду и углекислому газу, чем поли(4-метил-1-пентен): поли(1-триметилсилил-1-пропин) – в 320 и 400 раз соответственно, поли(4-метил-2-пентин) – в 60 и 90 раз. Такие показатели могут позволить значительно снизить площадь контакта мембран с кровью и уменьшить размеры оксигенаторов. Поскольку при высокой газопроницаемости поли(4-метил-2-пентин) обладает не уступающей поли(4-метил-1-пентену) гемосовместимостью, этот полимер может быть рекомендован в качестве перспективного материала селективного слоя мембран для применения в технологии ЭКМО.

Ключевые слова: ЭКМО, гемосовместимость, полимерные мембраны, дизамещенные полиацетилены, полиметилпентин, политриметилсилилпропин

DOI: 10.31857/S2218117224020026, **EDN:** NXJNFY

ВВЕДЕНИЕ

Медицинские системы, обеспечивающие замещение функций органов, играют решающую роль в обеспечении жизнедеятельности организма в критических состояниях. Наряду с аппаратами для искусственного кровообращения (АИК), искусственной вентиляции легких (ИВЛ), экстракорпоральной детоксикации крови (искусственная почка), особое место занимают устройства для экстракорпоральной мембранной оксигенации

крови (ЭКМО), обеспечивающие внеорганизменное насыщение венозной крови кислородом и одновременное удаление растворенного в крови углекислого газа с помощью мембранного газообмена. Данная технология является одним из самых эффективных способов замещения функции сердца и легких как в ряде патологических состояний, сопровождающихся нарушением жизнедеятельности данных систем организма, так и при оперативных вмешательствах, требующих временного

замещения функций этих органов (трансплантология, кардиохирургия и др.) [1].

Ключевым узлом аппарата для ЭКМО является мембрана оксигенатора, которая, помимо высокой эффективности газообмена, должна обладать и высокой биосовместимостью (гемосовместимостью). Для кратковременного применения процедуры ЭКМО (до 6 ч), как правило, применяют гидрофобные полуволоконные мембраны из полипропилена [2]. Длительное применение процедуры ЭКМО (до месяца) предполагает достаточно длительный контакт с кровью, поэтому в данном случае применяют непористые (диффузионные) мембраны, требования к материалу покрытия которых существенно выше, как по газопроницаемости, так и по гемосовместимости [2, 3]. Долгое время наиболее широко используемыми для изготовления непористых (диффузионных) мембран являлись материалы на основе различных модификаций шитого полидиметилсилоксана (ПДМС) [2, 4, 5] с максимальным коэффициентом проницаемости кислорода $P(O_2) = 600$ Баррер (1 Баррер = 10^{-10} см³ (STP) см/(см² с см рт. ст.)) [6]. Однако мембраны из ПДМС не лишены ряда существенных недостатков, связанных как с изменениями газопроницаемости с увеличением степени сшивки, так и с повышенной сорбцией белков крови на поверхности мембран [7, 8], что приводит к тромбообразованию и, следовательно, к снижению их гемосовместимости. Данное обстоятельство подталкивает исследователей к поиску новых мембранных материалов, способных заменить ПДМС, таких как полиуретаны [9], или фторсодержащие полиимиды [10], однако их уровень газопроницаемости существенно уступает ПДМС [2]. Одним из наилучших материалов, успешно применяемых в настоящее время в качестве материала полуволоконных мембран ЭКМО является термопластичный полиолефин поли(4-метил-1-пентен) (ПМП) (рис. 1а). Этот полимер сочетает относительно высокую газопроницаемость и очень высокий уровень биосовместимости [2, 11–13]. Тем не менее коэффициент проницаемости кислорода в таких мембранах ($P(O_2)$ составляет 20–34 Баррер [2, 12, 14, 15]), существенно уступает ПДМС, хотя применение таких мембран

позволяет существенно расширить время их использования для процедуры ЭКМО. Поскольку в настоящее время существует множество стеклообразных полимерных мембранных материалов, по газопроницаемости существенно превосходящих как ПМП, так и ПДМС [16], поиск новых гемосовместимых материалов для мембран ЭКМО продолжается [17, 18]. При этом среди таких материалов предлагаются как перфторированные аморфные полимеры [17, 18], так и фторсодержащие, или кремнийсодержащие полинорборнены [18]. Однако все эти полимеры по газопроницаемости уступают ряду стеклообразных 1,2-дизамещенных ацетиленов. Эти жесткоцепные аморфные полимеры обладают высокими параметрами проницаемости и селективности по различным газам и парам органических веществ в сочетании с хорошими механическими свойствами и термической устойчивостью [19]. Особое место среди полимеров этой группы занимает кремнийсодержащий полиацетилен поли(1-триметилсиллил-1-пропин) (ПТМСП) (рис. 1б), для которого уровень проницаемости газов и паров органических веществ является одним из самых высоких среди известных полимеров: $P(O_2)$ составляет 800–12 000 Баррер [16]. Другим, не менее интересным представителем высокопроницаемых полиацетиленов является углеводородный поли(4-метил-2-пентин) (ПМП-ин) (рис. 1в). Уровень проницаемости ПМП-ина также очень высок: ($P(O_2)$ 1400–2700 Баррер [16, 20, 21]). Уникальные свойства высокопроницаемых полиацетиленов привлекают пристальное внимание исследователей к этим полимерам как перспективным материалам для применения в различных мембранных разделительных процессах [19]. Однако данные о биосовместимости 1,2-дизамещенных полиацетиленов в литературе отсутствуют. Поэтому целью данной работы была оценка гемосовместимости мембран из ПТМСП и его углеводородного аналога ПМП-ина (рис. 1). В работе также проведен сравнительный анализ результатов, полученных для мембран на основе полиацетиленов, с данными для ПМП (рис. 1) – полимерного материала, широко применяемого на сегодняшний день при создании мембран для ЭКМО [2].

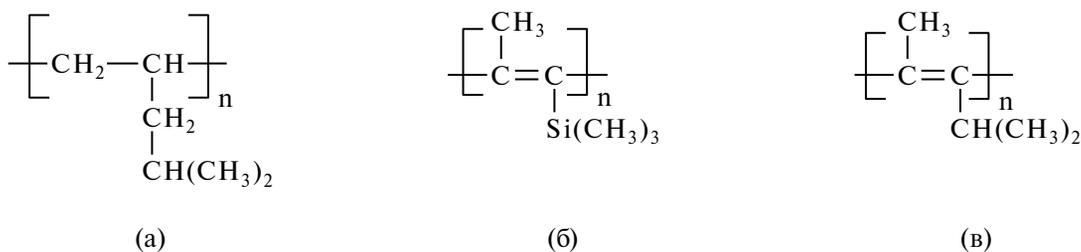


Рис. 1. Структурные формулы ПМП (а), ПТМСП (б) и ПМП-ина (в).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения и синтез полимеров

Метод синтеза мономера 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) приведен в патенте [22]. Метод синтеза мономера 4-метил-2-пентина (МП-ин) приведен в патенте [23].

Мономеры ТМСП (99.9%) и МП-ин (99.9%), а также растворители циклогексан ($\geq 99.8\%$, Fisher Chemicals) и толуол (99.97%, Fisher Chemicals) перед полимеризацией очищали перегонкой над CaH_2 в атмосфере аргона высокой чистоты по стандартной методике, описанной, например, в работе [21]. Катализатор пентахлорид ниобия NbCl_5 (99.9%, Fluka) и сокатализатор *n*- Bu_4Sn (98.0%, Fluka) использовали без дополнительной очистки.

Процедуры полимеризации в атмосфере аргона высокой чистоты описаны в работе [24] для ТМСП и в работе [25] для МП-ина.

Характеристика полученных ПТМСП и ПМП-ина

Значения характеристической вязкости образцов полимеров измеряли в CCl_4 при 25°C в вискозиметре Оствальда–Уббелюде.

Соотношение *цис*-/*транс*-звеньев в образцах полимеров рассчитывали по спектрам ЯМР ^{13}C растворов полимеров в C_6D_{12} . Методики регистрации спектров и их анализа, а также расчета количественного соотношения звеньев *цис*- и *транс*-конфигурации описаны в работах [24] и [25] для ПТМСП и ПМП-ина соответственно.

Приготовление пленок ПТМСП и ПМП-ина

Полимерные пленки готовили методом отливки из раствора полимера (3 мас. % полимера в циклогексане) на целлофан. Пленки сушили на воздухе в течение 14 суток, а затем в вакууме в течение 48 ч. Толщина пленок составляла 30–50 мкм.

Измерение газопроницаемости пленок ПТМСП и ПМП-ина

Для пленок ПТМСП и ПМП-ина были определены коэффициенты проницаемости индивидуальных газов O_2 , N_2 и CO_2 на установке, принцип работы которой основан на манометрическом методе измерения расхода газа, прошедшего через пленку (мембрану) [26]. Образец пленки ПМП с 65% кристалличности был предоставлен С.Ю. Марковой для исследования гемосовместимости. Коэффициенты проницаемости ПМП для индивидуальных газов O_2 , N_2 и CO_2 опубликованы в работах [27, 28].

Для оценки гемосовместимости материалов готовили образцы полимерных пленок (мембран)

размером 2×2 см, предварительно выдержанные 24 ч в 0.15 М NaCl .

Определение свободного гемоглобина

Образцы полимерных мембран помещали в чашки Петри диаметром 3.0 см, вносили 2.0 мл эритроцитной взвеси, разбавленной физиологическим раствором в 2 раза по объему (для достижения концентрации эритроцитов $\sim 4 \cdot 10^{12}$ кл/л), и выдерживали в течение 1 ч. Затем эритроцитную взвесь отбирали из чашек Петри и центрифугировали при 1500 г в течение 15 мин. Содержание свободного гемоглобина в супернатанте проводили по методу [29] с помощью спектрофотометра DU800 (Beckman Coulter, США).

Морфофункциональный анализ клеток крови

Образцы полимерных мембран помещали в лунки 12-луночного планшета и экспонировали с кровью при $20\text{--}22^\circ\text{C}$ в течение 24 ч при постоянном помешивании на шейкере, а также в течение 1 ч при 37°C . Морфофункциональный анализ клеток проводили через 1 и 24 ч экспозиции при $20\text{--}22^\circ\text{C}$ и 1 час экспозиции при 37°C с помощью определения содержания основных морфологических типов эритроцитов (%), структурной целостности лейкоцитов, содержанию биологически полноценных тромбоцитов (%), морфофункциональный статус тромбоцитов (МФСТ, баллы), образованию тромбоцитарных агрегатов. Морфофункциональный анализ клеток проводили по оригинальным методикам [30, 31] с использованием конфокального микроскопа Eclipse 80i (Nikon, Япония), совмещенный с флуоресцентной лампой Intenslight C-HGFi (Nikon, Япония). В работе использовали кровь доноров-добровольцев и кровь пациентов с повышенным риском гиперактивации тромбоцитов (кардиохирургические пациенты, пациенты с ожогом трахеи на 3-и–7-е сутки с момента получения травмы), полученную с помощью вакуумной системы для забора крови с антикоагулянтом цитратом натрия или $\text{K}_2\text{ЭДТА}$ (BD, Великобритания).

Исследования в культуре клеток in vitro

Образцы полимерных мембран помещали в суспензию мезенхимальных мультипотентных стромальных клеток костного мозга тканевых доноров (ММСК), содержащую 10 тыс. клеток, и культивировали клетки в среде DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) с добавлением 10%-ной фетальной сыворотки крупного рогатого скота (Gibco, США) при 37°C и концентрации CO_2 5% в течение 3-х суток, после чего оценивали содержание ММСК на дне лунок и поверхности полимеров, а также структурную целостность клеточных

мембран (ЦКМ). Анализ клеток проводили по аналогичным методикам, как и в случае оценки морфофункционального анализа клеток крови.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы ПТМСП и ПМП-ина синтезированы с использованием традиционных каталитических систем на основе пентахлорида Nb, которые способствуют образованию полимеров смешанного *цис-/транс-*конфигурационного состава. Содержание *цис-*звеньев составило 55 % в ПТМСП и 50% в ПМП-ине. Условия синтеза и характеристики образцов ПТМСП и ПМП-ина представлены в табл. 1.

Пленки ПТМСП и ПМП-ина, полученные из раствора в циклогексане, были исследованы на гемосовместимость. В качестве образца сравнения была исследована также пленка ПМП, широко применяемого для мембран оксигенаторов.

Анализ на свободный гемоглобин, проведенный на двух образцах эритроцитной взвеси различным исходным уровнем гемолиза показал, что исследованные мембранные материалы не оказывают существенного травмирующего действия по отношению к эритроцитам, что характеризуется низкими уровнями свободного гемоглобина после контакта с ними. Во всех случаях, даже с учетом исходного гемолиза эритроцитных взвесей, уровень свободного гемоглобина после контакта с мембранами

не превышал нормальных референсных значений (≤ 0.26 г/л [32]) (табл. 2).

Морфофункциональный анализ клеток крови доноров-добровольцев (табл. 3) показал, что после контакта с исследуемыми полимерами во всех случаях не наблюдалось разрушения эритроцитов, доля дегенеративных клеток среди всех эритроцитов не превышала 3% через 1 ч и 4% через 24 ч, при этом дегенеративные эритроциты не прилипали к поверхности исследуемых полимеров. В присутствии образцов ПМП и ПМП-ин соотношение основных морфологических типов эритроцитов значительно не отличалось от контроля через 1 ч экспозиции. В присутствии образца ПТМСП доля дисковидных эритроцитов снижалась на 3–5%, а доля эритроцитов с неровными краями и эхиноцитов пропорционально увеличивалась, при этом не происходило увеличения числа деформированных форм эритроцитов. Через 24 ч экспозиции динамика качества эритроцитов для образцов ПМП и ПМП-ин не отличалась от контроля. Для образца ПТМСП уровень дисковидных эритроцитов был достоверно ниже, чем в других опытных группах, при этом не наблюдалось достоверного увеличения доли разрушенных эритроцитов.

Доля тромбоцитов с гранулами снижалась по сравнению с контролем через 1 ч экспозиции при контакте со всеми опытными образцами, при этом

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики образцов ПТМСП и ПМП-ина

Образец	Каталитическая Система	Выход, %	[η], дл/г	Содержание <i>цис-</i> звеньев, %
ПТМСП	NbCl ₅	100	0.6	55
ПМП-ин	NbCl ₅ /n-Bu ₄ Sn	90	5.8	50

[Mon]₀ = 1 моль/л; [Mon]/[Cat] = 50; [Cat] = [Cocat] = 1; время полимеризации 24 ч; T = 80°C; растворители полимеризации: толуол для ПТМСП и циклогексан для ПМП-ина.

Таблица 2. Результаты спектрофотометрического определения свободного гемоглобина

Образец	C Нб св., г/л	Δ C Нб св., г/л
эритроцитная взвесь 1		
Исходная эритроцитная взвесь	0.0560	–
ПМП	0.0469	–0.0091
ПТМСП	0.0473	–0.0087
ПМП-ин	0.0544	–0.0016
эритроцитная взвесь 2		
Исходная эритроцитная взвесь	0.1353	–
ПМП	0.1347	–0.0006
ПТМСП	0.1376	+0.0023
ПМП-ин	0.1499	+0.0146

Таблица 3. Морфофункциональные параметры клеток крови доноров в процессе экспозиции с полимерными материалами

Образец	Эритроциты				Тромбоциты		Лейкоциты
	нормальные	с неровным краем	эхиноциты	дегенеративные	% тр. с гранулами	МФСТ	% разрушенных клеток
Через 1 ч экспозиции при 20°C							
Контроль	88.9 ± 4.5	5.2 ± 1.2	3.3 ± 0.2	2.7 ± 0.2	54 ± 4	107 ± 5	2.5 ± 0.6
ПМП	88.2 ± 4.5	5.0 ± 1.4	4.8 ± 0.2	3.0 ± 0.4	52 ± 4	103 ± 4	2.5 ± 0.6
ПТМСП	85.0 ± 6.1	4.1 ± 1.2	7.2 ± 0.2	3.1 ± 0.3	49 ± 4	98 ± 5	3.3 ± 0.5
ПМП-ин	88.7 ± 4.6	4.8 ± 1.4	6.0 ± 0.3	2.8 ± 0.4	52 ± 3	105 ± 4	2.5 ± 0.5
Через 24 ч экспозиции при 20°C							
контроль	84.7 ± 2.2	6.0 ± 0.4	6.2 ± 0.7	4.1 ± 0.6	50 ± 4	99 ± 4	3.0 ± 0.3
ПМП	84.4 ± 3.1	5.7 ± 0.4	6.9 ± 0.6	4.3 ± 0.4	47 ± 4	94 ± 3	3.1 ± 0.4
ПТМСП	78.7 ± 1.6	8.1 ± 0.5	9.8 ± 0.3	4.2 ± 0.9	44 ± 2	86 ± 4	4.5 ± 0.1
ПМП-ин	84.7 ± 3.0	5.8 ± 0.5	7.0 ± 0.5	4.0 ± 0.8	47 ± 3	95 ± 3	4.5 ± 0.4

сохранялся нормальный морфофункциональный статус тромбоцитов. Стоит отметить, что после 1 ч экспозиции при 20–22°C с образцами ПМП и ПМП-ин уровень тромбоцитов с гранулами снижался в среднем на 2%, тогда как при контакте с образцом ПТМСП – на 5%. Значение МФСТ достоверно различалось только при экспозиции образцов в условиях 20–22°C, составляя в среднем 104 балла в опытах с образцами ПМП и ПМП-ин и 99 баллов в опытах с образцом ПТМСП; в условиях при 37°C такое различие отсутствовало. Через 24 ч экспозиции динамика качества тромбоцитов во всех опытах с образцами ПМП и ПМП-ин была такой же, как в контроле, не наблюдалось образования агрегатов на поверхности полимеров и в суспензии. В экспериментах с образцом ПТМСП уровень тромбоцитов с гранулами и МФСТ был достоверно ниже, чем в других опытных группах, при этом уровень МФСТ соответствовал нормальному.

Качество лейкоцитов после контакта в течение 1 ч с опытными образцами было таким же, как в контроле. Через 24 ч доля разрушенных лейкоцитов в опытах с образцами ПТМСП и ПМП-ин была выше, чем в контроле и в экспериментах с образцом ПМП, однако это различие было небольшим.

Во всех опытах не наблюдалось адгезии лейкоцитов и тромбоцитов на поверхности полимеров, тромбоцитарные агрегаты отсутствовали

на поверхности пленок и в суспензии как при 20–22°C, так и при 37°C.

Морфофункциональный анализ клеток крови пациентов показал, что динамика качества эритроцитов и лейкоцитов была такой же, как у доноров крови. Во всех опытах прилипание деформированных эритроцитов на поверхности полимеров отсутствовало. Однако наблюдалась склонность тромбоцитов к быстрой и спонтанной агрегации на предметном стекле, что является признаком риска гиперактивации тромбоцитарного звена гемостаза. В образцах крови кардиохирургических пациентов при контакте с исследуемыми полимерами не наблюдалось адгезии тромбоцитов и лейкоцитов на поверхности всех трех полимеров, тогда как у пациентов с ожогом трахеи через 1 ч инкубации крови при 37°C наблюдалась адгезия лейкоцитов и одиночных тромбоцитов, которые оставались связанными с полимером даже после многократного промывания физраствором (рис. 2). На поверхности всех трех образцов также можно было выявить отдельные тромбоцитарные агрегаты, у одной из пациенток с ожогом трахеи на поверхности всех 3 полимеров наблюдалась массовая агрегация тромбоцитов. В исходной крови этой пациентки уровень тромбоцитов с гранулами был низким, составляя 20%, однако все тромбоциты с гранулами исходно проявляли склонность к спонтанной активации и быстрой адгезии. В результате активная

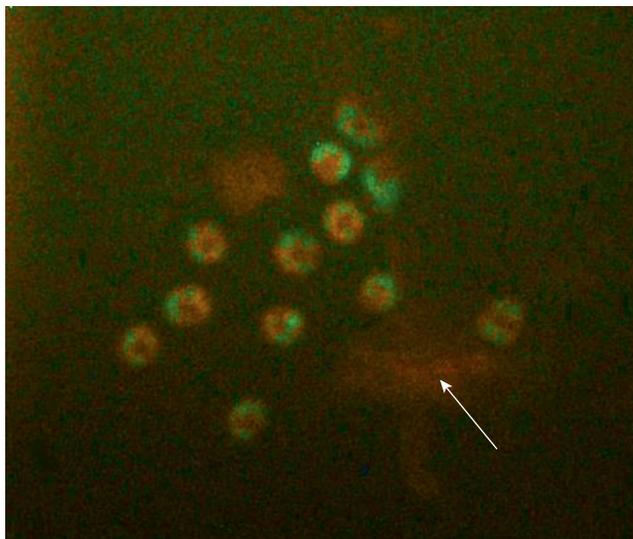


Рис. 2. Адгезия лейкоцитов и тромбоцитов на образце ПМП. Витальное окрашивание трипафлавином-акридиновым оранжевым. Увеличение $\times 500$. Адгезирующие тромбоциты (показаны стрелкой) имеют очень низкую яркость свечения, характерную для необратимо активированных или деформированных тромбоцитов.

адгезия и агрегация тромбоцитов на поверхности полимеров наблюдалась как при 37°C , так и при $20\text{--}22^{\circ}\text{C}$, и сопровождалась дегрануляцией тромбоцитов в суспензии. Через 24 ч после контакта с полимерами все тромбоциты дегранулировали,

на поверхности полимеров выявлялись крупные фибриновые и тромбофибриновые сгустки. Это указывает на то, что исследуемые полимеры могут быть тромбогенными у отдельных пациентов. В этом случае необходимо предварительное тестирование тромбоцитов.

При исследовании в культуре клеток *in vitro* через 3 суток культивирования ММСК в присутствии исследуемых полимеров имели нормальную морфологию и уровень ЦКМ (рис. 3), различия между опытными образцами и контролем (без полимеров) не выявлено. Во всех опытных лунках отмечен плотный конфлюэнтный монослой, число клеток в контроле и в экспериментах с образцом ПТМСП составило 23 тыс./см^2 , с образцами ПМП и ПМП-ин – 25 тыс./см^2 . При этом во всех опытных лунках не наблюдалось адгезии и пролиферации ММСК на поверхности полимеров.

Таким образом, все исследованные полимеры обладают высокой гемосовместимостью и являются весьма перспективными материалами в качестве высокопроницаемых мембран для применения в технологии ЭКМО, при этом ПМП-ин является более предпочтительным по сравнению с ПТМСП и по гемосовместимости оказывается сопоставимым с широко используемым на сегодняшний день ПМП.

Для пленок ПТМСП и ПМП-ина были измерены коэффициенты проницаемости индивидуальных газов (табл. 4). В качестве образцов сравнения в табл. 4 приведены данные для ПМП и ПДМС.

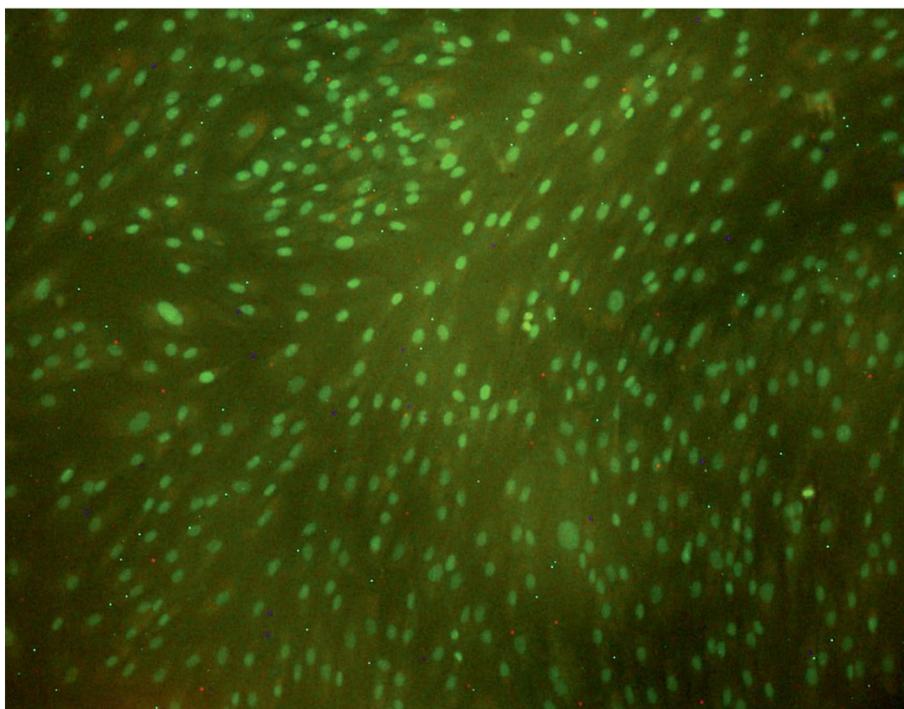


Рис. 3. Клетки культуры ММСК через 3 суток культивирования в присутствии полимера. Витальное окрашивание трипафлавином-акридиновым оранжевым. Увеличение $\times 100$.

Таблица 4. Коэффициенты проницаемости индивидуальных газов P (Баррер) и идеальные селективности разделения $\alpha_{1,2}$ ($\alpha_{1,2} = P_1/P_2$) при 25°C для пленок ПМП, ПТМСР и ПМП-ина в сравнении с данными для ПДМС [6]

Полимер	P (Баррер)			$\alpha_{1,2}$		
	O_2	N_2	CO_2	O_2/N_2	CO_2/N_2	CO_2/O_2
ПМП [27,28]	27.5	7.6	84	3.6	11	3.1
ПТМСР	8700	5700	33000	1.5	5.8	3.8
ПМП-ин	1670	820	7700	2.0	9.3	4.6
ПДМС [6]	600	280	3250	2.1	12	5.4

Как видно из таблицы, ПТМСР и ПМП-ин демонстрируют высокие значения газопроницаемости, характерные для этих дизамещенных полиацетиленов. При этом $P(O_2)$ для ПТМСР в 15 раз больше, чем для ПДМС и в 320 раз больше, чем для ПМП; $P(O_2)$ для ПМП-ина в 3 раза больше, чем для ПДМС и в 60 раз больше, чем для ПМП. Для проницаемости CO_2 наблюдается аналогичная зависимость: $P(CO_2)$ для ПТМСР в 10 раз больше, чем для ПДМС и в 400 раз больше, чем для ПМП; $P(CO_2)$ для ПМП-ина в 2.5 раза больше, чем для ПДМС и в 90 раз больше, чем для ПМП. Следовательно, по уровню газопроницаемости оба исследованных дизамещенных полиацетилена значительно превышают ПДМС и на 1.5–2.5 порядка – широко используемый для мембран оксигенаторов ПМП. Следовательно, для создания того же потока кислорода в крови в случае применения в качестве диффузионной мембраны дизамещенных полиацетиленов необходимо применять в сотни раз меньшую площадь контакта мембраны с кровью, что может привести к созданию оксигенаторов значительно меньшего объема, чем в случае ПМП. Учитывая, что по гемосовместимости ПМП-ин ничем не уступает ПМП, именно ПМП-ин следует признать наиболее перспективным материалом для создания мембран ЭКМО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые проведено комплексное исследование гемосовместимости и газопроницаемости 1,2-дизамещенных полиацетиленов: поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСР) и поли(4-метил-2-пентина) (ПМП-ин). Полимеры были синтезированы из мономеров 1-триметилсилил-1-пропина и 4-метилпентина-2 на каталитических системах $NbCl_5$ и $NbCl_5/n-Bu_4Sn$ с образованием гомополимеров, содержащих 50 и 55% цис-звеньев, соответственно. Проведено сравнение свойств синтезированных полимеров и широко применяемого в настоящее время в качестве сплошного тонкопленочного покрытия полволоконных мембран для экстракорпоральной

оксигенации крови (ЭКМО) термопластичного полиолефина поли(4-метил-1-пентена) (ПМП). Установлено, что все исследованные полимеры демонстрируют высокую гемосовместимость в экспериментах по оценке морфофункционального статуса клеток крови и культивированию мезенхимальных мультитипотентных стромальных клеток костного мозга тканевых доноров. Показано, что по исследованным показателям гемосовместимости ПМП-ин превосходит по уровню ПТМСР и сопоставим с ПМП. В то же время показано, что по газопроницаемости синтезированные полиацетилены существенно превосходят ПМП, широко используемый для мембран ЭКМО. Так, коэффициент проницаемости кислорода по сравнению с ПМП для ПТМСР больше в 320 раз, а для ПМП-ина больше в 60 раз, а коэффициент проницаемости углекислого газа по сравнению с ПМП для ПТМСР больше в 400 раз, а для ПМП-ина больше в 90 раз. Такое соотношение коэффициентов проницаемости способствует тому, что для создания того же потока кислорода в крови в случае применения в качестве диффузионной мембраны дизамещенных полиацетиленов необходимо применять в сотни раз меньшую площадь контакта мембраны с кровью, что может привести к созданию оксигенаторов значительно меньшего объема, чем в случае ПМП. Таким образом, по соотношению газопроницаемости и гемосовместимости ПМП-ин может быть рекомендован в качестве перспективного материала селективного слоя мембран для применения в технологии ЭКМО.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готье С. В., Попцов В. Н., Спирина Е. А. // Экстракорпоральная мембранная оксигенация в кардиохирургии и трансплантологии; Федеральный научный центр трансплантологии и искусственных

- органов имени академика В.И. Шумакова. Три-ада: Москва, Тверь, 2013.
2. *Evseev A. K., Zhuravel S. V., Alentiev A. Yu., Goroncharovskaya I. V., Petrikov S. S.* // *Membr. Technol.* 2019. V. 1 № 4. P. 201–211.
 3. *Cypel M., Keshavjee S.* // *Artificial Lung Support. In Regenerative Medicine Applications in Organ Transplantation*; Elsevier, 2014.; P. 683–689.
 4. *Kolobow T., Bowman R. L.* // *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.* 1963. V. 9. P. 238–243.
 5. *Lequier L., Horton S. B., McMullan D. M., Bartlett R. H.* // *Pediatric Critical Care Medicine* 2013. V. 14 P. S7–S12.
 6. *Robb W. L.* // *Annals of the New York Academy of Sciences* 1968. V. 146. № 1 Materials in P. 119–137.
 7. *Khoshbin E., Westrope C., Pooboni S., Machin D., Killer H., Peek G. J., Sosnowski A. W., Firmin R. K.* // *Perfusion* 2005. V. 20. № 3. P. 129–134.
 8. *Bélanger M.-C., Marois Y.* // *J. Biomed. Mater. Res.* 2001. V. 58. № 5. P. 467–477.
 9. *Kato J., Uchida M., Hirai T., Yosida H., Kamada K., Takemura T.* // *Artificial Organs* 1990. V. 14 № 5. P. 369–372.
 10. *Kawakami H., Mori Y., Takagi J., Nagaoka S., Kanamori T., Shinbo T., Kubota S.* // *ASAIO J.* 1997. V. 43 № 5. P. M490–494.
 11. *Lehle K., Philipp A., Gleich O., Holzamer A., Müller T., Bein T., Schmid C.* // *ASAIO Journal* 2008. V. 54 № 6. P. 612–617.
 12. *Sønstevold L., Czerkies M., Escobedo-Cousin E., Blonski S., Vereshchagina E.* // *Micromachines.* 2023. V. 14 № 3. P. 532.
 13. *Nguyen Thi B. P., Duy Nguyen B. T., Jeong I.-S., Kim J. F.* // *Acta Biomaterialia.* 2022. V. 152. P. 19–46.
 14. *McKeen L.* // *Permeability Properties of Plastics and Elastomers, Fourth Edition.*; Elsevier William Andrew: Amsterdam ; Boston, 2017.
 15. *Puleo A., Paul D., Wong P.* // *Polymer.* 1989. V. 30. № 7. P. 1357–1366.
 16. ИИХС РАН // База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”, Информрегистр РФ. 1998. № 3585. http://www.ips.ac.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=853&lang=russian.
 17. *Alentiev A. Yu., Belov N. A., Nikiforov R. Yu., Polunin E. V., Borovkova N. V., Evseev A. K., Makarov M. S., Goroncharovskaya I. V., Storozeva M. V., Zhuravel V. S.* // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. № 9. P. 740–746.
 18. *Алентьев А. Ю., Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Белов Н. А., Никифоров Р. Ю., Алентьев Д. А., Карпов Г. О., Бермешев М. В., Боровкова Н. В., Евсеев А. К., Макаров М. С., Горончаровская И. В., Сторожева М. В., Журавель С. В.* // *Мем. и мем. техн.* 2020. V. 10. № 6. P. 393–408.
 19. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B. D., Pinnau I.* // *Progress in Polymer Science* 2001. V. 26. № 5. P. 721–798.
 20. *Morisato A., Pinnau I.* // *Journal of Membrane Science* 1996. V. 121. № 2. P. 243–250.
 21. *Matson S. M., Makrushin V. P., Levin I. S., Zhilyaeva N. A., Litvinova E. G., Khotimskiy V. S.* // *Polymer.* 2020. V. 202. P. 122682.
 22. *Литвинова Е. Г., Мелехов В. М., Петрушанска Н. В., Рощева Г. В., Федотов В. Б., Фельдблюм В. Ш., Хотимский В. С.* // Способ получения триметилсилилпропина. RU 1823457 C. August 20. 1995.
 23. *Суровцев А. А., Петрушанская Н. В., Карпов О. П., Хотимский В. С., Литвинова Е. Г.* // Способ Получения 4-этил-2-пентина. RU 2228323 C2. May 10. 2004.
 24. *Khotimsky V. S., Tchirkova M. V., Litvinova E. G., Rebrov A. I., Bondarenko G. N.* // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 14. P. 2133–2155.
 25. *Хотимский В. С., Матсон С. М., Литвинова Е. Г., Бондаренко Г. Н., Ребров А. И.* // Высокомолекулярные соединения, серия А 2003. V. 45. № 8. P. 1259–1267.
 26. *Макрушин В. П., Черников В. К., Левин И. С., Коссов А. А., Матсон С. М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2023. V. 13. № 3. P. 172–180.
 27. *Markova S. Yu., Smirnova N. M., Teplyakov V. V.* // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. № 10. P. 948–955.
 28. *Markova S. Yu., Gries T., Teplyakov V. V.* // *Journal of Membrane Science.* 2020. V. 598. P. 117754.
 29. *Harboe M.* // *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation.* 1959. V. 11. № 1. P. 66–70.
 30. *Макаров М. С., Хватов В. Б., Конюшко О. И., Боровкова Н. В., Сторожева М. В., Пономарев И. Н.* // Метод морфофункциональной оценки клеточного компонента биотрансплантатов. RU 2484472 C1. June 10. 2013.
 31. *Хубутия М. Ш., Макаров М. С., Хватов В. Б., Высокочин И. В., Кобзева Е. Н., Боровкова Н. В., Конюшко О. И.* // Способ оценки морфофункционального статуса тромбоцитов человека. RU 2485502 C1. June 20. 2013.
 32. *Murygina O. I., Zhukova E. R., Petrova O. V., Nikulina D. M.* // *Science and Innovations in Medicine.* 2019. V. 4. № 3. P. 4–7.

Hemocompatibility of Promising for Ecmo High Permeable Polyacetylenes

A. Yu. Alentiev¹*, A. K. Evseev², S. M. Matson¹, V. P. Makrushin¹, S. V. Zhuravel², N. V. Borovkova², I. V. Goroncharovskaya², M. S. Makarov², M. V. Storozheva², I. N. Ponomarev², N. A. Belov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky prospekt 29, Moscow, 119991 Russia*

²*Sklifosovsky Research Institute of Emergency Medicine, B. Sukharevskaya sq., 3, Moscow, 129090 Russia*

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

A comprehensive study of hemocompatibility and gas permeability of 1,2-disubstituted polyacetylenes: poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly(4-methyl-2-pentyne) was carried out. The polymers were synthesized based on 1-trimethylsilyl-1-propyne and 4-methyl-2-pentyne monomers on the catalytic systems NbCl₅ and NbCl₅/n-Bu₄Sn with formation of homopolymers containing 50 and 55% cis-units, respectively. The comparison of the obtained polyacetylenes and the thermoplastic polyolefin, poly(4-methyl-1-pentene), that currently is widely used as a thin-film coating of hollow fiber membranes for extracorporeal membrane oxygenation of blood (ECMO), was performed. The investigated polymers are highly hemocompatible as shown by morphofunctional status of blood cells analysis and tissue donors mesenchymal multipotent stromal bone marrow cells culture. In terms of hemocompatibility, poly(4-methyl-2-pentyne) was superior to poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and was comparable to poly(4-methyl-1-pentene). The studied polyacetylenes were shown to be significantly more permeable on oxygen and carbon dioxide than poly(4-methyl-1-pentene): poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) is permeable in 320 and 400 times, poly(4-methyl-2-pentyne) is in 60 and 90 times, respectively. Such parameters can significantly reduce the contact area of membranes with blood and reduce the size of oxygenators. Since poly(4-methyl-2-pentyne) has the high gas permeability in combination with the hemocompatibility comparable to poly(4-methyl-1-pentene), this polymer can be recommended as a promising material of a selective membrane layer for ECMO technology.

Keywords: ECMO, hemocompatibility, polymer membranes, disubstituted polyacetylenes, polymethylpentene, polytrimethylsilylpropyne

УДК 665.662

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЗОЛ

© 2024 г. Е. В. Фоменко^а, Г. В. Акимочкина^а, А. Г. Аншиц^а, Н. П. Фадеева^{а, б},
И. А. Харченко^б, Е. В. Елсуфьев^{б, с}, К. А. Шабанова^д,
А. А. Максимова^{б, с}, И. И. Рыжков^{б, с}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

^бИнститут вычислительного моделирования СО РАН,
Академгородок 50, стр. 44, Красноярск, 660036 Россия

^сСибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^дИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Академгородок 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия

e-mail: rii@ict.krasn.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Предложена методика получения керамических подложек для фильтрационных мембран на основе узкой фракции дисперсных микросфер летучих зол с помощью холодного одноосного прессования с последующим высокотемпературным обжигом. Показано, что повышение температуры спекания с 1000 до 1150°C приводит к снижению открытой пористости с 40 до 24%, уменьшению среднего размера пор с 1.60 до 0.34 мкм, а также увеличению предела прочности на сжатие с 9.5 до 159 МПа. Полученные подложки характеризуются значениями проницаемости по воде 1210, 310, 240, 170 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹ при температурах спекания 1000, 1050, 1100 и 1150°C соответственно. Эксперименты по фильтрации водных суспензий дисперсных микросфер ($d_{ср} = 2.5$ мкм) и микрокремнезема ($d_{ср} = 1.9$ мкм) через подложку с температурой спекания 1150°C показали задержание близкое к 100%. Предложенная методика использования зольных отходов в производстве мембранных материалов вносит вклад в разработку технологий комплексной переработки отходов тепловой энергетики.

Ключевые слова: дисперсные микросферы, летучая зола, керамические материалы, фильтрационные мембраны

DOI: 10.31857/S2218117224020036, **EDN:** NXVMPY

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее распространенными технологиями для разделения, очистки и концентрирования растворов являются баромембранные процессы: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос [1]. Они характеризуются высокой селективностью, низкими энергозатратами, отсутствием химических реагентов, а также простотой масштабирования и сочетания с другими процессами [2]. В баромембранных процессах широко используются полимерные мембраны, которые отличаются высокой производительностью и относительно

низкой стоимостью [3]. Керамические мембраны по сравнению с полимерными характеризуются большей механической прочностью, химической и температурной стабильностью, способностью к регенерации и более длительным сроком службы [4, 5]. К недостаткам керамических мембран относятся низкая удельная производительность вследствие меньшей плотности упаковки в модулях и высокая стоимость производства, обусловленная высокой температурой спекания (>1300°C) традиционных прекурсоров (оксиды алюминия, кремния, циркония) [6]. В связи с этим актуальной задачей является снижение стоимости получения керамических мембран за счет использования более

доступных материалов. К ним относятся природные минералы (глина, кварцевые пески, перлит) и отходы химической и топливно-энергетической промышленности (в частности, летучие золы, содержащие значительное количество оксида алюминия и диоксида кремния) [7, 8]. Данные материалы обладают сложным составом и содержат ряд оксидов (натрия, калия, железа и др.), которые способствуют спеканию при более низких температурах (<1300°C).

Керамические мембраны, как правило, имеют асимметричную структуру. Крупнопористая основа (подложка) обеспечивает механическую прочность и повышенную проницаемость. На поверхности подложки формируют ряд микро- и мезопористых слоев, толщина которых и размер пор уменьшаются от слоя к слою, при этом верхний (селективный) слой определяет разделительные свойства мембраны [9, 10]. Одной из важных задач при получении мембран является разработка подложек из керамических материалов, обеспечивающих оптимальное сочетание механической прочности и жидкостной проницаемости. Увеличение температуры спекания исходных материалов обычно приводит к повышению механической прочности подложки, однако снижает ее пористость и, соответственно, жидкостную проницаемость [6].

Микрофильтрационные мембраны на основе трубчатых подложек из оксида алюминия с селективным слоем из диоксида циркония были получены в работе [11]. Исследовалась зависимость полимерных добавок в процессе нанесения селективного слоя на распределение пор по размерам и газовую проницаемость. В работах [12, 13] предложены керамические подложки плоской и трубчатой формы и микрофильтрационные мембраны на их основе. В качестве исходного материала использовался порошок природного кристаллического диоксида кремния и применялось алюмосиликатное связующее. Показано, что полученные мембраны могут эффективно использоваться для удаления ионов трехвалентного железа [14]. Предложена методика модификации поверхности с целью придания мембранам антибактериальных свойств [15]. Керамические мембраны-подложки на основе порошка марокканского перлита с органическими добавками и водой, обладающие высокой термостойкостью до 1000°C и пористостью до 40%, получены в работах [16] и [17] для плоской и трубчатой геометрии соответственно. Показано, что данные мембраны могут применяться для очистки сточных вод кожевенной и текстильной промышленности [18]. Высокопрочные керамические подложки на основе перлита и пеносиликатов для фильтрационных мембран предложены в работе [19]. Возможность использования бентонитовой глины в качестве исходного материала для получения керамических подложек с порами в диапазоне 0.8–2.3

мкм продемонстрирована в [20]. Микрофильтрационные мембраны на основе натуральной белой глины (каолина) показали хорошую производительность и биосовместимость в процессе гемофильтрации с целью выделения мочевины, креатинина и фосфатов из крови [21].

В качестве альтернативы природным минералам для синтеза керамических мембран могут использоваться материалы, получаемые из отходов промышленного производства. Сжигание углей на тепловых электростанциях приводит к большому выходу зольных отходов, которые загрязняют окружающую среду и требуют дальнейшей переработки [22–24]. В зависимости от типа и условий сжигания угля в золе содержится до 40% дисперсных частиц размером менее 10 мкм, состоящих преимущественно из алюмосиликатов [25]. Эти частицы относятся к антропогенным загрязнителям атмосферы – взвешенным веществам PM_{10} , включая особо опасные частицы – аэрозоли $PM_{2.5}$ [26]. Значительное сокращение объемов зольных отходов и экологически опасных частиц может быть достигнуто за счет вовлечения в переработку дисперсных микросфер размером <10 мкм, которые обладает широким потенциалом для синтеза керамических материалов с улучшенными свойствами [27, 28], включая мембраны для фильтрационных процессов [29, 30]. Использование микросфер в качестве исходного материала позволяет повысить проницаемость и снизить загрязнение микрофильтрационных мембран в таких процессах, как разделение водонефтяных эмульсий или водных суспензий твердых частиц [31, 32]. Микросферы также могут использоваться в качестве добавки для повышения эффективности и снижения температуры спекания [33].

Целью данной работы является разработка новых керамических подложек на основе узких фракций дисперсных микросфер летучих зол и определение их физико-химических характеристик, включая прочностные свойства и жидкостную проницаемость.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве сырья для получения керамических фильтрационных мембран использовали немагнитную фракцию дисперсных микросфер с узким распределением глобул по размеру, выделенную из летучей золы алюмокремнистого типа от пылевидного сжигания каменного угля. Технологическая схема разделения включала одностадийную аэродинамическую классификацию и магнитную сепарацию летучей золы. Аэродинамическое разделение было реализовано на центробежном лабораторном классификаторе 50 АТР (Hosokawa Alpine, Германия). Подробно схема классификатора и принцип его действия изложены в работах [34, 35]. Извлечение из фракции магнитной составляющей

выполняли в дистиллированной воде с использованием неодимового магнита (NdFeB, F = 24 lb). Для выделенной немагнитной узкой фракции были определены насыпная плотность, параметры распределения частиц по размеру, химический и фазовый составы. Данные физико-химические характеристики являются основными критериями применимости микросфер при разработке материалов с заданными свойствами.

Насыпную плотность измеряли на автоматизированном анализаторе Autotap (Quantachrome Instruments, США). Распределение частиц по размеру определяли на лазерном анализаторе MicroTec 22 ("Fritsch", Германия). Величину среднего диаметра глобул d_{cp} , d_{10} и d_{90} рассчитывали по трем независимым измерениям. Абсолютная погрешность измерений не превышала ± 0.3 мкм.

Химический состав исходной узкой фракции дисперсных микросфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана и серы, а также потери при прокаливании определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-91 [36], устанавливающему методики определения компонентов и нормы точности выполнения анализов.

Исследования морфологии дисперсных микросфер и керамических подложек выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus (Япония) в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющих напряжениях 15 и 20 кВ.

Рентгено-дифракционные данные были получены на порошковом дифрактометре X'PertProMPD (PANalytical, Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel. Содержание основных кристаллических фаз определяли с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с минимизацией производной разности по методике, описанной в работе [37].

Синхронный термический анализ (ДСК-ТГ) проводили в динамической газовой смеси 20% O_2 + 80% Ar с общим потоком $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ с одновременной регистрацией изменений массы, теплового потока и состава газообразных продуктов на установке синхронного термического анализа Jupiter STA 449C с масс-спектральным (МС) анализатором Aeolos QMS 403C (Netzsch, Германия). Измерения проводились в тиглях Pt-Rh с перфорированными крышками в режиме линейного подъема температуры со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне $40\text{--}1100^\circ\text{C}$ при массе образца 20.0 ± 0.2 мг. Калибровку чувствительности сенсора по тепловому потоку выполняли путем измерения теплоемкости сапфирового диска по методу [38]. Первичные термоаналитические данные были обработаны с использованием лицензионного программного пакета NETZSCH Proteus (версия 4.8.4).

С целью стабилизации химического состава узкой фракции дисперсных микросфер проводили отжиг частиц несгоревшего углерода (недожога, присутствующего в летучих золах) и кислотную обработку для удаления выщелачиваемых катионов. Удаление частиц недожога осуществляли при 815°C в окислительной атмосфере в течение 1 ч по методике определения зольности [39]. Кислотную обработку узкой фракции выполняли в смеси концентрированных азотной HNO_3 и соляной HCl кислот, взятых в соотношении 1 : 3 по объему, в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Соотношение дисперсных микросфер к смеси кислот составляло 1 : 3, травленный образец промывали водой до нейтрального значения pH и сушили при 115°C до постоянной массы.

Химический состав образцов, полученных после удаления частиц недожога и кислотного травления узкой фракции микросфер, определяли методом СЭМ-ЭДС с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TM-4000 (Hitachi, Япония), оснащенного системой микроанализа Quantax 70 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) Bruker XFlash 430H по методике [40].

Формирование образцов плоских керамических мембран осуществляли методом компактирования порошковых материалов путем холодного статического одноосного прессования с последующим высокотемпературным обжигом [41]. Плоские подложки диаметром 23–26 мм и толщиной 2.5–3.5 мм были получены при давлении 40 МПа в закрытой жесткой пресс-форме с добавлением к дисперсным микросферам 10% дистиллированной воды. Перед спеканием в муфеле спрессованные образцы сушили при температуре 115°C в течение 1 ч для удаления влаги. Обжиг в муфельной печи проводили при температуре 1000, 1050, 1100 и 1150°C с выдержкой в течение 2 ч. После обжига осуществляли полировку образцов с целью обеспечения параллельности верхней и нижней плоскостей подложек. Это необходимо для равномерного обжата образцов в держателях при измерении жидкостной проницаемости, а также при фильтрационных экспериментах.

Для образцов керамических мембран были определены следующие характеристики: коэффициент спекания, кажущаяся плотность, открытая пористость, предел прочности при сжатии. Эти показатели стандартно характеризуют керамические материалы различного назначения и определялись по соответствующим ГОСТам [42–44]:

1. Коэффициент спекания $k_{cn} = V_2/V_1$: безразмерная величина, определяемая отношением объема образца после прокалывания V_2 к объему спрессованного образца V_1 .
2. Кажущаяся плотность ($\text{г}/\text{см}^3$): определяется как отношение массы образца (g) к его общему объему (см^3) согласно ГОСТ 7025-91.

- Открытая пористость (%): отношение объема доступных пор в образце к его общему объему, объем доступных пор определяется путем водонасыщения материала согласно ГОСТ 2409–2014.
- Предел прочности при сжатии (МПа): $\sigma_{сж} = F/S$ – напряжение, соответствующее сжимающей нагрузке, при которой происходит разрушение испытуемого образца цилиндрической формы диаметром 16 мм и высотой 15 мм, рассчитывается как отношение разрушающей нагрузки F (Н) к площади поперечного сечения образца S (мм²). Измерения F проводились на испытательном прессе серии Instron 3369 (США) согласно ГОСТ Р 57606–2017.

Исследование пористой структуры образцов проводили на порометре капиллярного потока Porolux1000 (POROMETER, Бельгия). Принцип действия порометра основан на вытеснении смачивающей жидкости потоком газа с пошаговым увеличением давления и его стабилизацией. Анализ пористости состоит из измерений двух кривых: мокрая кривая измеряется после пропитки образца смачивающей жидкостью (Porefil, поверхностное натяжение 15.9 дин/см), а сухая кривая измеряется на том же несмоленном образце. Точка пересечения (значение давления) мокрой кривой и сухой кривой (взятой с коэффициентом 0.5) соответствует среднему диаметру пор в образце.

Проницаемость мембран измеряли с помощью установки, прокачивающей дистиллированную воду через мембрану под давлением. Давление создавалось компрессором, регулировалось с помощью регулятора давления AW20-F01C-A B (SMC, Япония) и контролировалось с помощью прецизионного датчика давления ISE40A (SMC, Япония). Объем воды, прошедшей через мембрану, определяли по весам GX-800 (AND, Япония) путем автоматической записи массы через заданный промежуток времени. Объемный поток (скорость) воды J (м³м⁻²ч⁻¹) рассчитывали по формуле $J = 60 V/S$, где V – объем воды, прошедшей через мембрану за одну минуту (м³/мин), S – площадь мембраны (м²). Проницаемость K определялась согласно формуле

$$K = J/\Delta P, \quad (1)$$

где ΔP – давление перед мембраной (бар). Для каждой разности давлений измерения производились до достижения стабильного (постоянного) значения потока.

Эксперименты по фильтрации проводили на лабораторной установке, состоящей из фильтрационной ячейки УФЯ-25-400 (НПК “Биотест”, г. Кириши, Россия), компрессора, регулятора давления AW20-F01C-A B (SMC, Япония) и весов GX-4002a (AND, Япония). Фильтрацию водных суспензий

частиц SiO₂ ($d_{ср} = 1.9$ мкм, 200 мг/л) и микросфер ($d_{ср} = 2.5$ мкм, 200 мг/л) осуществляли при давлении 3 бар. Концентрацию частиц в исходном растворе и пермеате определяли фотометрическим методом на спектрофотометре Genesys 10S-Vis (Thermo Scientific, США). Оптическую плотность измеряли при длине волны 540 нм в кюветках с толщиной оптического слоя 50 мм. Коэффициент задержания, характеризующий эффективность фильтрации, рассчитывался по формуле:

$$R = 1 - C_p/C_f, \quad (2)$$

где C_p – концентрация частиц в пермеате, C_f – концентрация исходного раствора (мг/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Немагнитная узкая фракция дисперсных микросфер, используемая в качестве сырья для синтеза керамических подложек для фильтрационных мембран, была детально охарактеризована. Значения насыпной плотности, параметры распределения частиц по размеру, химический и фазовый составы фракции приведены в табл. 1. Данная фракция характеризуется низким значением насыпной плотности, что позволяет рассчитывать на получение облегченных керамических материалов. Параметры распределения дисперсных частиц в узком

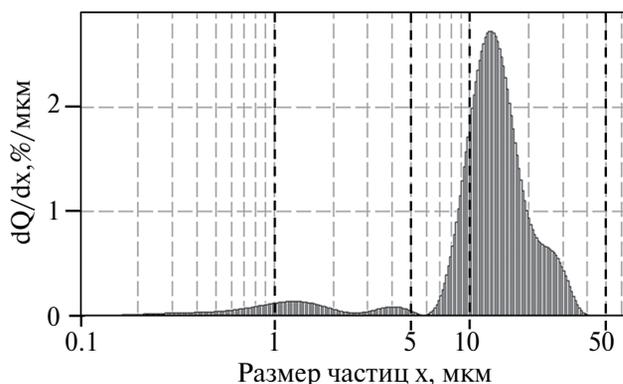


Рис. 1. Распределение частиц по размеру для немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер. Показан дифференциал функции распределения $dQ = q(x) dx$.

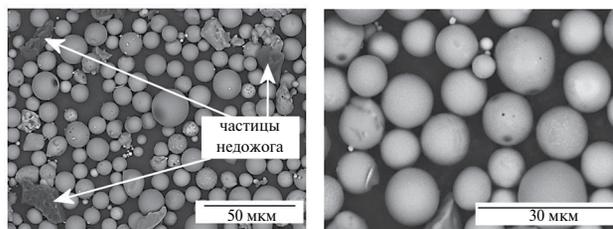


Рис. 2. СЭМ изображения немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер.

Таблица 1. Физико-химические характеристики немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер

Насыпная плотность, г/см ³	Распределение частиц по размеру, мкм							
	d_{cp}	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{99}			
1.2	13.6	7.5	12.8	22.1	32.1			
Химический состав, мас. %								
п.п.п.*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
7.30	58.90	22.83	4.53	2.80	1.42	0.65	1.66	0.07
Фазовый состав, мас. %								
Стеклофаза	Муллит		Кварц		Гематит		Кальцит	
91.4	4.1		3.6		0.6		0.3	

* Потери при прокаливании

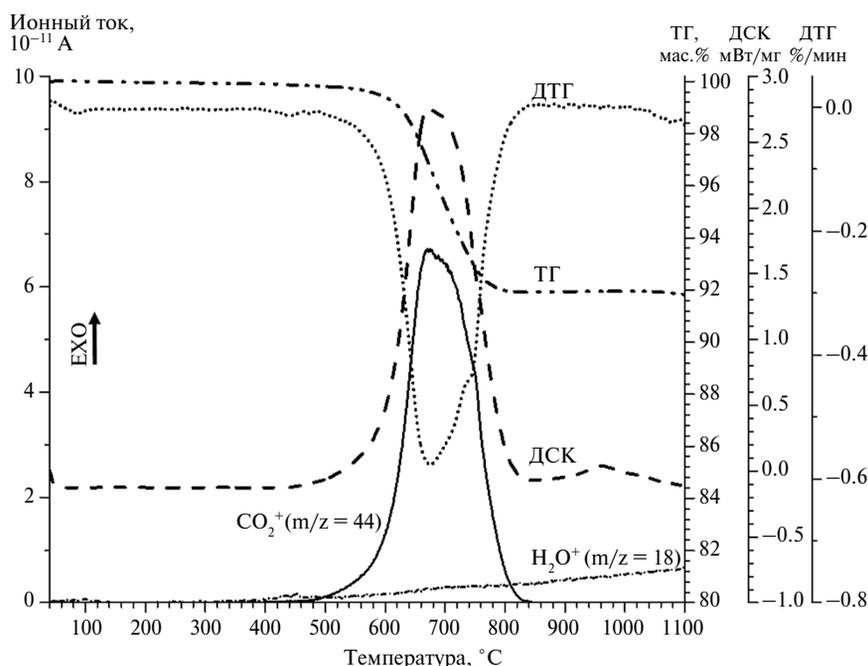


Рис. 3. Кривые ДСК–ТГ–ДТГ–МС процессов термического превращения для немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер.

диапазоне размеров свидетельствует об однородности фракции (рис. 1). Примерно 1/4 части фракции – это частицы диаметром менее 10 мкм, относящиеся к экологически опасным взвешенным веществам РМ₁₀.

Из СЭМ-снимка видно, что абсолютное большинство частиц имеет сферическую форму с гладкой поверхностью, за исключением частиц недожога угловатой формы (рис. 2). Малый размер частиц морфологически однородной зольной фракции предоставляет возможность исключить энергоемкую стадию размола, традиционно применяемую в керамическом производстве, и тем самым предотвратить разрушение микросфер.

В свою очередь, сохраненная целостность частиц сферической формы обеспечивает однородность и плотность упаковки при компактировании порошковых образцов.

Основными компонентами химического состава узкой фракции, определенного методами химического анализа с минимальными ошибками, являются SiO₂ и Al₂O₃, суммарное содержание которых достигает 82 мас. %. Фазовый состав включает 91 мас. % рентгеноаморфной стеклофазы алюмосиликатного состава, из кристаллических фаз идентифицированы муллит и кварц, на уровне примесей присутствуют гематит и кальцит (табл. 1).

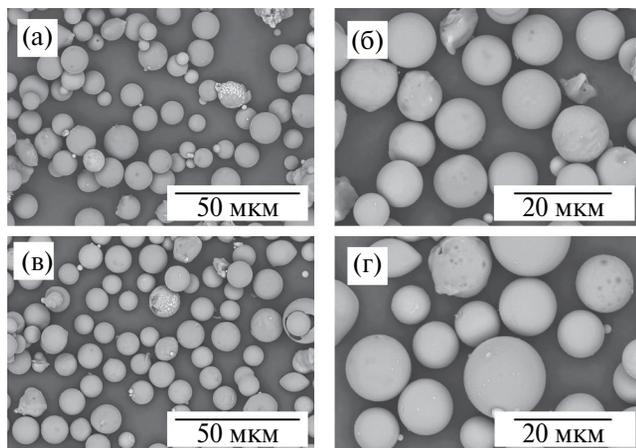


Рис. 4. СЭМ изображения модифицированной немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер после отжига от несгоревшего углерода (а, б) и кислотной обработки (в, г).

Синхронный термический анализ узкой фракции дисперсных микросфер показал (рис. 3), что в диапазоне температур 40–1100 °С в образце протекают следующие термохимические превращения. Экзотермический пик на кривой ДСК при 672 °С сопровождается падением массы и выделением CO_2 , что обусловлено процессом горения угольного недожога. Наблюдаемая потеря массы в области температур 602–797 °С сопоставима со значением п.п.п., определенным по данным химического анализа узкой фракции (табл. 1). Вторым эффектом в

диапазоне температур 910–986 °С с основным максимумом при 962 °С отвечает процессу кристаллизации муллита из алюмосиликатной стеклофазы. При температуре более 1030 °С начинается эндотермический процесс разложения примесного ангидрита $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + 0.5 \text{O}_2$, который сопровождается выделением осколка SO^+ с $m/z = 48$.

Эксперименты по получению керамических мембран на основе узкой фракции дисперсных микросфер без предварительной модификации показали, что выгорание сопровождается выделением сернистого газа. Рост интенсивности молекулярного иона SO_2^+ с $m/z = 64$ и его частиц угольного недожога в процессе обжига сформированных образцов приводит к формированию внутренних полостей и снижению прочности мембран. Наличие в составе микросфер катионов щелочных металлов и железа, являющихся традиционными плавнями, способствуют образованию при обжиге легкоплавких соединений, следствием чего является снижение пористости керамических материалов за счет образования при плавлении монолитных образцов. Эти катионы также могут выщелачиваться в процессе эксплуатации подложек.

Для предотвращения указанных недостатков и стабилизации химического состава зольного сырья перед формированием керамических мембран узкая фракция дисперсных микросфер была подвергнута модификации, включающей отжиг от несгоревшего углерода и кислотную обработку. На СЭМ-снимках модифицированных образцов (рис. 4) видно,

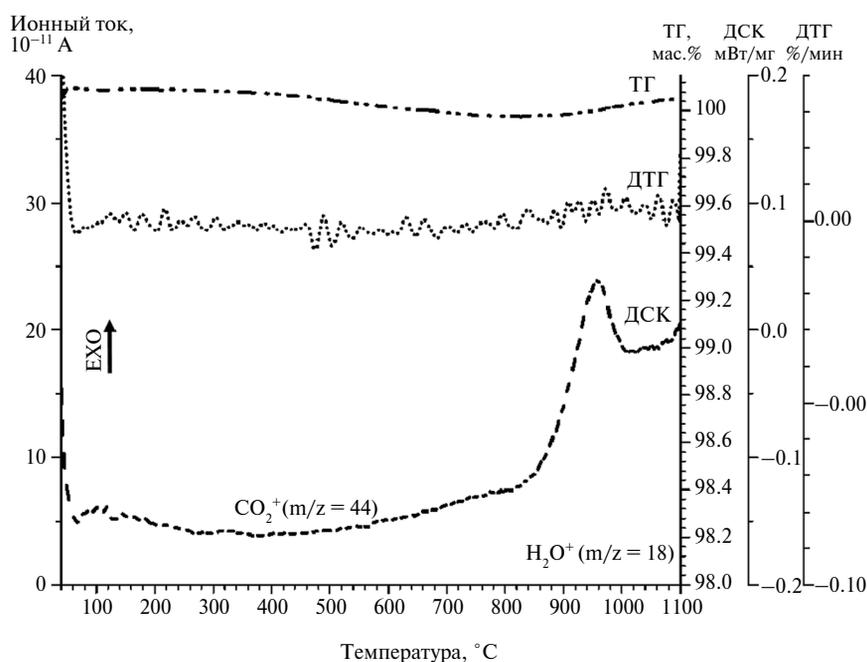


Рис. 5. Кривые ДСК–ТГ–ДТГ процессов термического превращения для модифицированной немагнитной узкой фракции дисперсных микросфер после отжига от несгоревшего углерода и кислотной обработки.

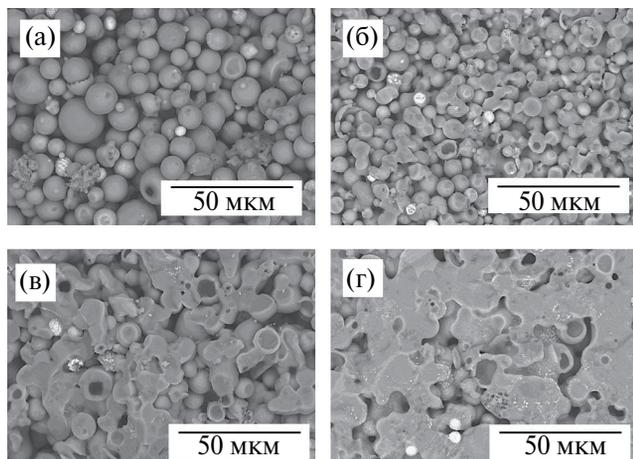


Рис. 6. СЭМ изображения среза образцов керамических подложек, полученных на основе модифицированной узкой фракции дисперсных микросфер при различных температурах спекания: а – 1000, б – 1050, в – 1100, г – 1150°С.

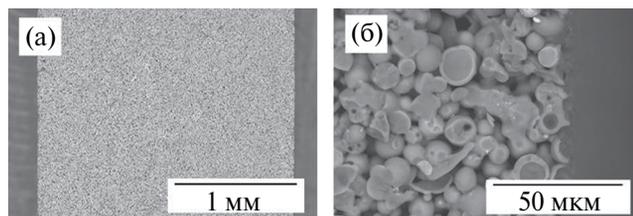


Рис. 7. СЭМ изображения поперечного среза подложки (а) и среза подложки вблизи поверхности (б). Температура спекания 1100°С.

что частицы недожога угловатой формы, характерные для исходной фракции (рис. 2), отсутствуют. Синхронный термический анализ показал (рис. 5), что пик горения углерода исчезает, наблюдается характерный эффект кристаллизации фазы муллита в диапазоне температур 879–987°С с основным максимумом при 958°С и начало кристаллизации фазы кристобалита при температуре 1050°С. По данным количественного РФА, после температурной обработки узкой фракции дисперсных микросфер при 1100°С доля муллита увеличилась до 18,7, кварца – до 5,6, гематита – 1,3 мас. %, исчезла фаза кальцита, образовались фазы кристобалита и анортита в количестве 2,3 и 5,3 мас. % соответственно, при этом доля стеклофазы снизилась до 66,8 мас. %.

Методом СЭМ-ЭДС установлено, что в результате кислотной обработки узкой фракции дисперсных микросфер наблюдается снижение содержания оксидов железа ~ в 2,5 раза, магния ~ в 2 раза, а кальция ~ в 4 раза. Это позволило увеличить температуру спекания сформованных образцов до 1100 и 1150°С без заметного плавления и существенной потери пористости, а также предотвратить выщелачивание этих катионов в процессе дальнейшей эксплуатации подложек.

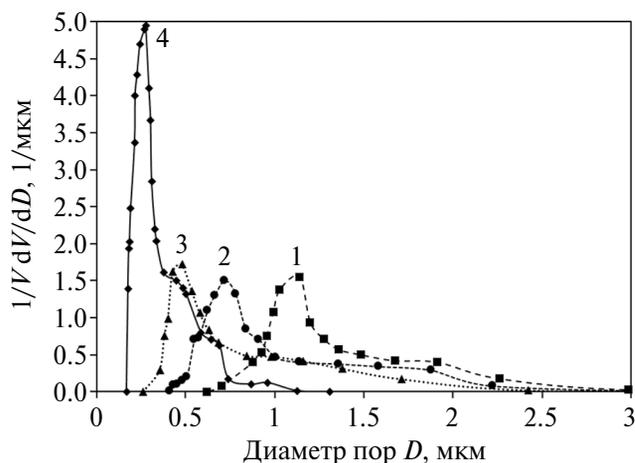


Рис. 8. Распределение пор по размерам для образцов подложек, полученных при различных температурах спекания: 1 – 1000, 2 – 1050, 3 – 1100, 4 – 1150°С.

Основные характеристики полученных керамических подложек приведены в табл. 2. СЭМ изображения срезов образцов керамических мембран представлены на рис. 6. Установлено, что с увеличением температуры обжига заметно уменьшается объем образцов, что подтверждается численно коэффициентами спекания. При этом кажущаяся плотность образцов увеличивается. С увеличением плотности наблюдается уменьшение пористости с 40 до 24 % и существенное увеличение прочности с 9,5 до 159 МПа. СЭМ изображения поперечного среза подложки свидетельствуют, что она является однородной, без трещин и внутренних полостей (рис. 7а), а шероховатость поверхности составляет порядка 5 мкм (рис. 7б).

На рис. 8 представлены распределения пор по размерам для образцов из табл. 2. Как видно, увеличение температуры спекания приводит к смещению максимума функции распределения в сторону меньшего размера пор, при этом средний размер пор также уменьшается с 1,60 до 0,34 мкм (табл. 2). Это объясняется тем, что при повышении температуры спекания происходит размягчение дисперсных микросфер с образованием более развитой поверхности контакта между ними.

Зависимость потока воды от приложенной разности давлений в диапазоне от 1 до 3 бар показана на рис. 9а, б, а соответствующие значения жидкостной проницаемости приведены в табл. 2. С увеличением температуры спекания с 1000 до 1050°С происходит значительное падение проницаемости с 1210 до 310 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹, при этом при дальнейшем увеличении температуры падение проницаемости выражено гораздо слабее. По-видимому, высокая проницаемость образца, полученного при температуре спекания 1000°С связана с наличием микротрещин в нем. Косвенно об этом свидетельствует то, что его механическая прочность в 4,3 раза меньше

Таблица 2. Основные характеристики керамических подложек на основе модифицированной узкой фракции дисперсных микросфер

Показатель	Температура спекания, °С			
	1000	1050	1100	1150
Коэффициент спекания	0.84	0.76	0.68	0.64
Кажущаяся плотность, г/см ³	1.35	1.60	1.63	1.89
Открытая пористость, %	40	33	31	24
Предел прочности при сжатии, МПа	9.5	41	98	159
Минимальный размер пор, мкм	0.56	0.40	0.32	0.18
Средний размер пор, мкм	1.60	1.33	0.92	0.34
Максимальный размер пор, мкм	3.80	3.17	2.71	1.12
Жидкостная проницаемость, л м ⁻² ч ⁻¹ бар ⁻¹	1210	310	240	170

прочности образца, полученного при 1050°С, и более чем на порядок меньше прочности образца, соответствующего температуре спекания 1150°С. Зависимость потока воды от времени для последнего

Таблица 3. Характеристики материалов, использованных в фильтрационных экспериментах

Материал	Распределение частиц по размеру, мкм				
	d_{cp}	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{99}
Микросферы летучей золы	2.5	0.8	2.0	4.8	8.3
Микрокремнезем	1.9	0.4	1.4	4.2	8.0

образца представлена на рис. 9в. Как видно, после резкого падения потока на начальном этапе происходит его стабилизация с течением времени. Аналогичная зависимость для керамических мембран наблюдалась ранее в ряде работ [15, 45, 46] и связана с изменением свойств поверхности пор при контакте с водой. В частности, авторы работы [45] связывают это с образованием водородных связей между полярными поверхностными группами стеклофазы и молекулами воды в пристеночном слое. В результате данного процесса происходит увеличение вязкого трения, что приводит к наблюдаемому падению потока.

В работе были проведены эксперименты по микрофильтрации водных суспензий через синтезированные керамические подложки (мембраны). Использовались суспензии на основе фракций дисперсных микросфер и микрокремнезема (200 мг/л), характеристики которых представлены в табл. 3. Зависимости потока и коэффициента задержания

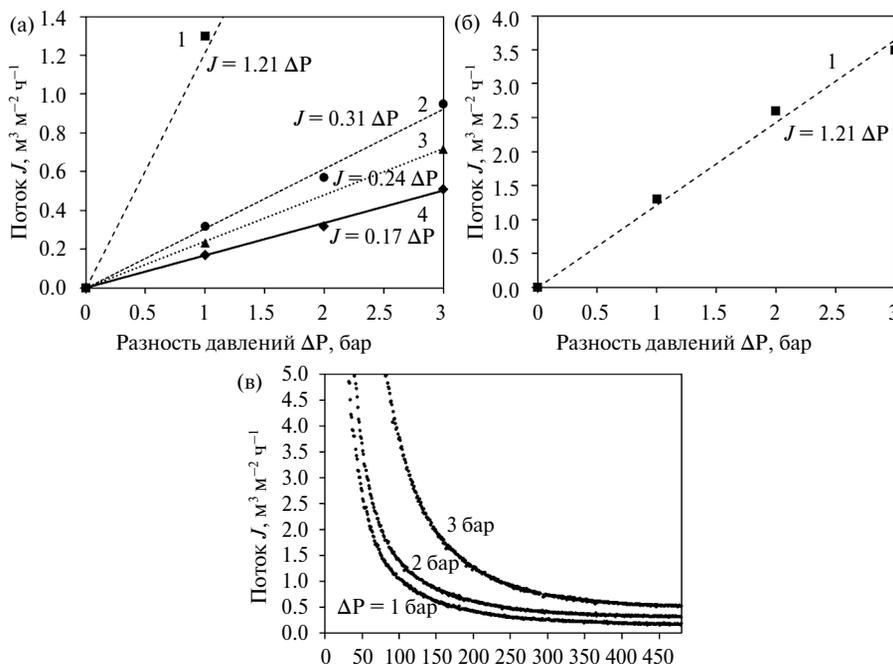


Рис. 9. Зависимость потока воды от разности давлений для образцов подложек, полученных при различных температурах спекания: 1 – 1000, 2 – 1050, 3 – 1100, 4 – 1150°С (а, б). Зависимость потока воды от времени для мембраны, полученной при 1150°С (в).

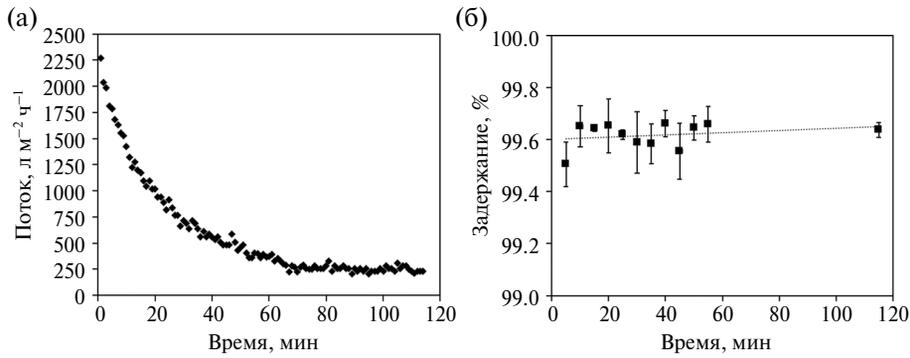


Рис. 10. Зависимость потока (а) и задержания (б) от времени при фильтрации водной суспензии дисперсных микросфер летучей золы через подложку, полученную при температуре спекания 1150°С.

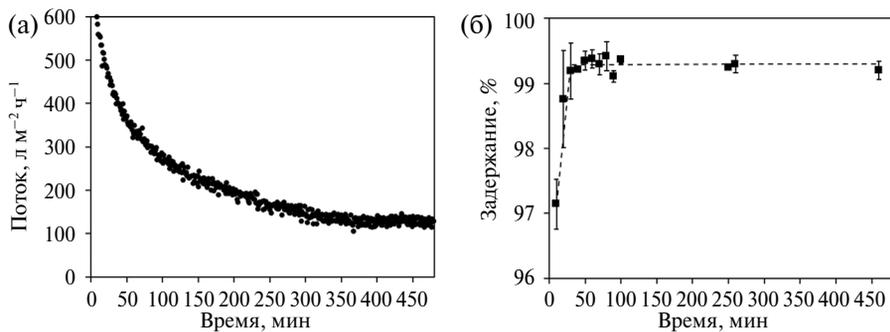


Рис. 11. Зависимость потока (а) и задержания (б) от времени при фильтрации водной суспензии микрокремнезема через подложку, полученную при температуре спекания 1150°С.

от времени для суспензии микросфер показаны на рис. 10. Коэффициент задержания составляет около 99.6% и практически не изменяется со временем (представлены средние значения задержания и стандартные отклонения по результатам 3 экспериментов). Наблюдается существенное уменьшение потока через мембрану с течением времени (примерно в 10 раз за 110 мин), при этом стационарное значение потока составляет около 229 л м⁻² ч⁻¹ при разности давлений 3 бар. При фильтрации водной суспензии микрокремнезема задержание вначале составляет 97.1 %, однако достаточно быстро возрастает до 99.3% (рис. 11). По-видимому, это связано с образованием слоя частиц на поверхности мембраны. Здесь также наблюдается снижение потока с течением времени, при этом его величина в установившемся состоянии составляет 128 л м⁻² ч⁻¹ при разности давлений 3 бар.

Заметим, что величины потока при фильтрации суспензий значительно меньше по сравнению с величиной потока для чистой воды (510 л м⁻² ч⁻¹) при той же разности давлений (рис. 9а).

В табл. 4 представлено сравнение подложек, полученных в данной работе (1), с материалами, полученными в работах других авторов, в разрезе следующих характеристик: средний размер пор, открытая пористость, жидкостная проницаемость, прочность

на сжатие/изгиб, температура спекания. Наиболее близкие по характеристикам мембраны были получены на основе цеолитов летучих зол (2), а также летучей золы с добавлением каолина (3). Добавление муллитовых волокон или частиц оксида алюминия с размерами в диапазоне 1–60 мкм к исходному порошковому материалу позволило получить мембраны с повышенной проницаемостью (4). Высокая проницаемость мембран из летучей золы с добавлением каолина или боксита по сравнению с данной работой обусловлена более крупным размером пор (5, 6). Следует заметить, что в рамках наиболее простой модели на основе формулы Пуазейля проницаемость пропорциональна квадрату среднего размера пор [1]. Образцы мембран из различных типов глины дают сравнимые значения проницаемости с учетом поправки на размер пор (7–10). Следует отметить мембраны на основе перлита (11) с высокой пористостью (52%) и достаточно большим значением проницаемости (1433 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹) для среднего размера пор 1.7 мкм. В то же время, мембраны из перлита со значительно большим размером пор (6.64 мкм) демонстрируют незначительное увеличение проницаемости (12).

Проведенный анализ показывает, полученные в данной работе подложки демонстрируют сравнимые характеристики по отношению к образцам подложек/мембран, описанным в литературе.

Таблица 4. Физико-технические характеристики керамических подложек, полученных в данной работе (1) и других работах (2–12)

№	Материал подложки	$d_{\text{ср}}$, мкм	Открытая пористость, %	Проницаемость, л м ⁻² ч ⁻¹ бар ⁻¹	Прочность на изгиб / на сжатие, МПа	Температура спекания, °С
1	Дисперсные микросферы летучих зол (данная работа)	0.34–1.60	24–40	170–1210	9.5–159*	1000–1150
2	Ценосферы летучих зол [47]	0.28–0.90	33–41	886–2031	8.6	1200
3	Летучая зола, каолин, доломит [48]	0.62	46.3	468	49.4	1000
4	Летучая зола, муллит [49, 50]	1–2	26.3	8298	25.1	1100
5	Летучая зола, каолин [51]	2.49	37.4	6019	16.9	900
6	Летучая зола, боксит [52]	3.4	29	5360	69.6	1300
7	Тунисская глина [53]	1.04	38	245	19	1000
8	Бентонитовая глина [20]	1.7	–	525	24	1000
9	Бентонитовая глина [54]	1.8	34	725	14.6	950
10	Глина / СаСО ₃ [55]	3.4	52	1300	–	1250
11	Перлит [18]	1.70	52.1	1433	21.7	950
12	Перлит [16, 17]	6.64	41.8	1797	1.2	1000

* Указана прочность на сжатие

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика получения керамических подложек на основе узкой фракции дисперсных микросфер летучих зол ($d_{\text{ср}} = 8–22$ мкм). С целью стабилизации химического состава микросфер проводился отжиг частиц несгоревшего углерода и кислотная обработка для удаления выщелачиваемых катионов (железа, магния, кальция). Для компактирования

порошкового материала использовано холодное статическое одноосное прессование с последующим высокотемпературным обжигом. Установлено, что повышение температуры спекания с 1000 до 1150 °С приводит к снижению открытой пористости с 40 % до 24 %, уменьшению среднего размера пор с 1.64 до 0.34 мкм, а также увеличению предела прочности на сжатие с 9.5 до 159 МПа. Полученные подложки характеризуются значениями жидкостной

проницаемости 1210, 310, 240, 170 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹ при температурах спекания 1000, 1050, 1100 и 1150°С соответственно. Эксперименты по фильтрации водных суспензий дисперсных микросфер ($d_{cp} = 2.5$ мкм) и микрокремнезема ($d_{cp} = 1.9$ мкм) через подложку с температурой спекания 1150°С показали задержание близкое к 100 % и проницаемость в установившемся режиме 76.3 и 42.7 л м⁻² ч⁻¹ бар⁻¹ соответственно.

Полученные подложки могут быть использованы в качестве основы при создании микро-, ультра- и нанофильтрационных мембран, в том числе с электропроводящими селективными слоями [56–58]. Применение техногенных зольных отходов в производстве мембранных материалов будет способствовать снижению эмиссии дисперсных микрочастиц в окружающую среду и создаст предпосылки для разработки технологий комплексной переработки отходов тепловой энергетики.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00269 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Аэродинамическое разделение летучих зол было выполнено в Институте химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strathmann H.* Introduction to membrane science and technology. Wiley-VCH, Weinheim. Germany. 2011.
2. *Baker R.W.* Membrane technology and applications. England: John Wiley & Sons, Chichester. 2004. 538 p.
3. *Warsinger D.M., Chakraborty S., et al.* A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. Progress in Polymer Science, 2018. V. 81, P. 209–237.
4. *Li K.* Ceramic membranes for separation and reaction. John Wiley & Sons, Chichester, England, 2007.
5. *Arumugham T., Kaleekkal N.J., Gopal S., Nambikkattu J., K.R., Aboulella A.M., Wickramasinghe S.R., Banat F.* Recent developments in porous ceramic membranes for wastewater treatment and desalination: a review. J. Environmental Management, 2021. V. 293, 112925.
6. *Gitis V., Rothenberg G.* Ceramic membranes: new opportunities and practical applications. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2016.
7. *Abdullayev A., Bekheet M.F., Hanaor D.A.H., Gurlo A.* Materials and applications for low-cost ceramic membranes. Membranes 2019, 9, 105.
8. *Almandoz M.C., Pagliero C.L., Ochoa N.A., Marchese J.* Composite ceramic membranes from natural alumino silicates for microfiltration applications. Ceramics International, 2015. V. 41. P. 5621–5633.
9. *Гармаш И.П., Крючков Ю.Н., Павликов В.Н.* Керамические мембраны для ультра- и нанофильтрации // Стекло и керамика, 1995. Т. 6. С. 19–22.
10. *Benfer S., Arki P., Tomandl G.* Ceramic membranes for filtration applications – preparation and characterization. Adv. Eng. Materials, 2004. V. 6 (7), P. 495–500.
11. *Каграманов Г.Г., Назаров В.В., Лукин Е.С., Першикова Е.М.* Микрофильтрационные мембраны с селективным слоем на основе диоксида циркония. Стекло и керамика. 2001. Т. 74, № 7. С.
12. *Иванец А.И., Агабеков В.Е.* Микрофильтрационные керамические мембраны на основе природного диоксида кремния. Мембраны и мембранные технологии, 2017. Т. 7, № 1. С. 3–13.
13. *Иванец А.И.* Получение микрофильтрационных керамических мембран. Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2021. Т. 57, № 1. С. 25–32.
14. *Ратько А.И., Иванец А.И., Сахар И.О., Д.Ю., Торопова В.В., Радкевич А.В.* Задерживающая способность керамических нанофильтрационных мембран по отношению к ионам трехвалентного железа // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012. Т. 48, № 5. С. 470–473.
15. *Ivanets A.I., Azarova T.A., Agabekov V.E. et al.* Preparation and properties of microfiltration membranes based on natural crystalline SiO₂. Ceramics International, 2014. V. 40. P. 12343–12351.
16. *Majouli A., Younssi S.A., Tahiri S., Albizane A., Loukili H., Belhaj M.* Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. Desalination, 2011. V. 277, P. 61–66.
17. *Majouli A., Tahiri S., Younssi S.A., Loukili H., Albizane A.* Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan Perlite for microfiltration process. Application to treatment of industrial wastewaters. Ceramics International, 2012. V. 38, P. 4295–4303.
18. *Saja S., Bouazizi A., Achiou B., Ouammou M., Albizane A., Bennazha J., Younssi A.* Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater. Journal of environmental chemical engineering. 2018. V. 6. №1. P. 451–458.
19. *Фадеева Н.П., Павлов М.В., Харченко И.А., Сумунин М.М., Шабанова К.А., Павлов В.Ф., Рыжков И.И.* Высокопрочные керамические подложки на основе перлита и пеносиликатов для фильтрационных мембран. Мембраны и мембранные технологии, 2022. Т. 12, № 3, с. 192–199.
20. *Chihi R., Blidi I., Trabelsi-Ayadi M., F.* Elaboration and characterization of a low-cost porous ceramic support from natural Tunisian bentonite clay. C. R. Chimie, 2019. V. 22, P. 188–197.
21. *Meghnani R., Kumar M., Pugazhenth G., Dhaks hinamoorthy V.* Synthesis of ceramic membrane using inexpensive precursors and evaluation of its biocompatibility for hemofiltration application. Separation and Purification Technology, 2021. V. 256, 117814.

22. Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 2015, V. 141, P. 105–121.
23. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010. V. 36 (3), 327–363.
24. Blissett R.S., Rowson N.A. A review of the multi-component utilization of coal fly ash. *Fuel*, 2012. V. 97, P. 1–23.
25. Moreno N., Querol X., Andrés J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 2005, Vol. 84 (11), P. 1351–1363.
26. Thangavel P., Park D., Lee Y.C. Recent insights into particulate matter (PM_{2.5}) – mediated toxicity in humans: An overview. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2022, V. 19, 7511.
27. Wang S., Zhang C., Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: A brief review. *Journal of Materials Science and Technology*, 2014. V. 30 (12), P. 1208–1212.
28. Choo T.F., Mohd Salleh M.A., Kok K.Y., Matori K.A., Abdul Rashid S. A Study on the utilization of coal fly ash derived grog in clay ceramics. *Materials*, 2020. V. 13, 5218.
29. Wei Z., Hou J., Zhu Z. High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports. *Journal of Alloys and Compounds* 2016. V. 683, P. 474–480.
30. Huang J., Chen H., Yang J., Zhou T., Zhang H. Effects of particle size on microstructure and mechanical strength of a fly ash based ceramic membrane. *Ceramics International*, 2023. V. 49. P. 15655–15664.
31. Fang J., Qin G., Wei W., Zhao X. Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash. *Separation and Purification Technology*, 2011. V. 80, P. 585–591.
32. Fang J., Qin G., Wei W., Zhao X., Jiang L. Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion. *Desalination*, 2013. V. 311, P. 113–126.
33. Zou D., Chen X., Drioli E., Qiu M., Fan Y. Facile mixing process to fabricate fly-ash-enhanced alumina-based membrane supports for industrial microfiltration applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V. 58. 8712–8723.
34. Kushnerova O.A., Akimochkina G.V., Fomenko E.V., Rabchevskii E.V., Anshits A.G. Single-stage aerodynamic separation of fly ash produced after pulverized combustion of coal from the Ekibastuz basin. *Solid Fuel Chemistry*, 2018. V. 52, P. 188–200.
35. Fomenko E.V., Anshits N.N., Kushnerova O.A., Akimochkina G.V., Kukhtetskiy S.V., Anshits A.G. Separation of nonmagnetic fine narrow fractions of PM₁₀ from coal fly ash and their characteristics and mineral precursors. *Energy Fuels*, 2019. V. 33 (4), P. 3584–3593.
36. ГОСТ 5382-2019 Цементы и материалы цементного производства. М., 2019.
37. Fomenko E., Anshits N., Solovyov L., Mikhaylova O.A., Anshits A.G. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of kuznetsk coal. *Energy Fuels* 2013, V. 27, P. 5440–5448.
38. DIN 51007-2019. Thermal analysis – Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) – General Principles.
39. ГОСТ Р 55661-2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. М., 2014.
40. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Knyazev Y.V., Semenov S.V., Bayukov O.A., Anshits A.G. Magnetic fractions of PM_{2.5}, PM_{2.5}–10, and PM₁₀ from coal fly ash as environmental pollutants. *ACS Omega*, 2021. V. 6 (30), P. 20076–20085.
41. Glass S.J., Ewsuk K.G. Ceramic Powder Compaction. *MRS Bulletin*, 1997. V. 22 (12), P. 24–28.
42. ГОСТ 7025-91. Кирпич и камни керамические и силикатные. М., 2006.
43. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М., 2014.
44. ГОСТ Р 57606-2017 Композиты керамические. Метод испытания на сжатие при нормальной температуре.
45. Zhou W., Zhang L., Wu P., Cai Y., Zhao X., Yao C. Study on permeability stability of sand-based microporous ceramic filter membrane. *Materials* 2019, V. 12, 2161.
46. Esham M.I.M., Ahmad A.L., Othman M.H.D. Fabrication, optimization, and performance of a TiO₂ coated bentonite membrane for produced water treatment: effect of grafting time. *Membranes*, 2021. V. 11, 739.
47. Zhou W., Zhang L., Wu P., Liu Y., Cai Y., Zhao X. An effective method for improving the permeation flux of a ceramic membrane: Single-matrix spherical ceramic membrane. *J. Hazardous Materials*, 2020. V. 400, 123183.
48. Malik N., Bulasara V.K., Basu S. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. *Ceramics International*, 2020. V. 46, P. 6889–6898.
49. Zou D., Qiu M., Chen X., Drioli E., Fan Y. One step co-sintering process for low-cost fly ash based ceramic microfiltration membrane in oil-in-water emulsion treatment. *Separation and Purification Technology*, 2019. V. 210, P. 511–520.
50. Zou D., Fan W., Xu J., Drioli E., Chen X., Qiu M., Fan Y. One-step engineering of low-cost kaolin/fly ash ceramic membranes for efficient separation

- of oil-water emulsions. *J. Membrane Science*, 2021. V. 621, 118954.
51. Agarwal A., Samanta A., Nandi B.K., Mandal A. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water. *J. Petroleum Science and Engineering*, 2020. V. 194, 107475.
 52. Fan W., Zou D., Xu J., Chen X., Qiu M., Fan Y. Enhanced performance of fly ash-based supports for low-cost ceramic membranes with the addition of bauxite. *Membranes*, 2021, V. 11, 711.
 53. Fakhfakh S., Baklouti S., Baklouti S., Bouaziz J. Elaboration and characterisation of low cost ceramic support membrane. *Advances in Applied Ceramics* 2010, V. 109 (1), P. 31–38.
 54. Bouazizi A., Breida M., Karim A., Achiou B., Ouamtou M., Calvao J.I., Aaddane A., Khiat K., Alami Younssi S. Development of a new TiO₂ ultrafiltration membrane on flat ceramic support made from natural bentonite and micronized phosphate and applied for dye removal. *Ceram. Int.*, 2017. V. 43 (1), P. 1479–1487.
 55. Bouzerara F., Harabi A., Ghouli B., Medjemet N., Boudaira B., Condom S. Elaboration and properties of zirconia microfiltration membranes. *Procedia Eng.*, 2012. V. 33, P. 278–284.
 56. Лебедев Д.В., Шиверский А.В., Симунин М.М., Солодовниченко В.С., Парфенов В.А., Быканова В.В., Хартов С.В., Рыжков И.И. Синтез мембран на основе нановолокон оксида алюминия и исследование их ионной селективности // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 86–98.
 57. Лебедев Д.В., Солодовниченко В.С., Симунин М.М., Рыжков И.И. Влияние электрического поля на транспорт ионов в нанопористых мембранах с проводящей поверхностью // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 3. С. 157–165.
 58. Ryzhkov I.I., Shchurkina M.A., Mikhlina E.V., Simunin M.M., Nemtsev I.V. Switchable ionic selectivity of membranes with electrically conductive surface: Theory and experiment // *Electrochimica Acta*, 2021. V. 375, 137970.

Ceramic Substrates for Filtration Membranes Based on the Dispersed Fly Ash Microspheres

E. V. Fomenko¹, G. V. Akimochkina¹, A. G. Anshits¹, N. P. Fadeeva^{1,2}, I. A. Kharchenko²,
E. V. Elsuf'ev^{2,3}, K. A. Shabanova⁴, A. A. Maksimova^{2,3}, I. I. Ryzhkov^{2,3}

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Akademgorodok 50, bld. 24, Krasnoyarsk, 660036 Russia

² Institute of Computational Modelling SB RAS,
Akademgorodok 50, bld. 44, Krasnoyarsk, 660036 Russia

³ Siberian Federal University,
Svobodny ave., 79, Krasnoyarsk, 660041 Russia

⁴ Kirensky Institute of Physics SB RAS,
Akademgorodok 50, bld. 38, Krasnoyarsk, 660036 Russia

e-mail: rii@icm.krasn.ru

A technique has been proposed for producing ceramic substrates for filtration membranes based on a narrow fraction of dispersed fly ash microspheres using cold uniaxial pressing followed by high-temperature sintering. It is shown that increasing the sintering temperature from 1000 to 1150°C leads to a decrease in open porosity from 40 to 24%, a decrease in the average pore size from 1.60 to 0.34 μm, and an increase in the compressive strength from 9.5 to 159 MPa. The obtained substrates are characterized by liquid permeability values of 1210, 310, 240, 170 l m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ for sintering temperatures of 1000, 1050, 1100, 1150°C, respectively. Experiments on filtration of aqueous suspensions of dispersed microspheres ($d_{av} = 2.5 \mu\text{m}$) and microsilica ($d_{av} = 1.9 \mu\text{m}$) through a substrate with a sintering temperature of 1150°C showed the rejection close to 100%. The proposed methodology for using ash waste in the production of membrane materials contributes to the development of technologies for the integrated processing of thermal energy waste.

Keywords: dispersed microspheres, fly ash, ceramic materials, filtration membranes

УДК 541.64:539.199

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

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

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

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

Поступила в редакцию 05.10.23 г.

После доработки 10.11.23 г.

Принята к публикации 07.12.23 г.

В работе получены пленочные мембраны сетчатой структуры путем термообработки пленок, приготовленных из раствора, бром-содержащего поли(1-триметилсилил-1-пропина) [ПТМСП] и полифункционального амина полиэтиленimina [ПЭИ] в роли сшивающего агента. Идентификация сшитых продуктов проводилась на основании ИК-спектров, данных элементного анализа и устойчивости продуктов реакции к растворителю (CCl_4), в котором растворяется бромированный ПТМСП. Согласно ИК-спектрам, реакция сшивания протекает по реакционно-способной связи C-Br в бромированном ПТМСП с участием аминогрупп ПЭИ при температуре выше $90^\circ C$. Сшивка бромированного ПТМСП придает ему устойчивость к органическому растворителю. Увеличение доли ПЭИ в смеси коррелирует с ростом доли вступивших в реакцию атомов брома. Для сшитых с ПЭИ пленок бромированного ПТМСП изучены транспортные параметры по индивидуальным газам и в смеси метан/н-бутан (98.4 мол. % метана и 1.6 мол. % н-бутана). В ряду ПТМСП – бромированный ПТМСП-Br – ПТМСП-Br/ПЭИ (до сшивки) – ПТМСП-Br/ПЭИ (после сшивки) проницаемость по индивидуальным газам снижается. Сшитый ПТМСП в смеси метан/н-бутан демонстрирует высокие коэффициенты проницаемости н-бутана ($P_{n-C_4H_{10}} = 12\ 000$ баррер) и селективность выделения н-бутана из смеси с метаном ($\alpha_{n-C_4H_{10}/CH_4} = 13$).

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

DOI: 10.31857/S2218117224020049, **EDN:** NWWSHV

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

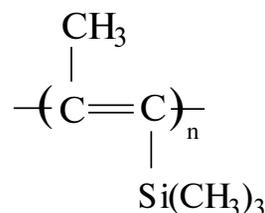


Рис. 1. Химическая структура ПТМСП.

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

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

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

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

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

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

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

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

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

Синтез бром-содержащего ПТМСП

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

Методика получения пленок

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

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

Получение пленок бромированного ПТМСП, сшитых ПЭИ

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

Определение гель-фракции

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

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

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

Характеристика полимеров

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

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

Определение параметров газопроницаемости

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

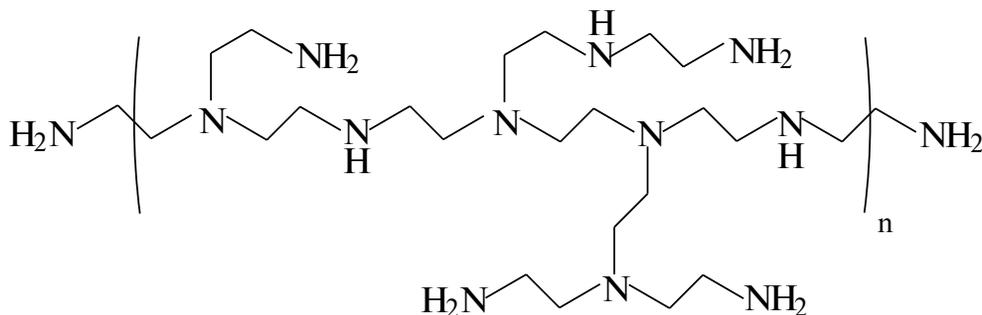


Рис. 2. Химическая структура ПЭИ.

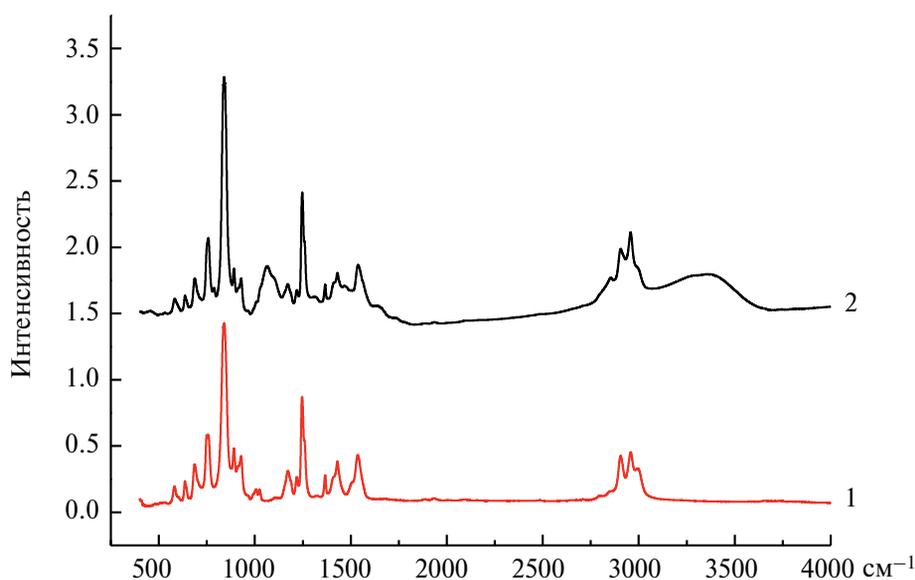


Рис. 3. ИК-спектры пленок ПТМСР-Вг (1) и ПТМСР-Вг/ПЭИ (10 масс. %) при 20°С (2).

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

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

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

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

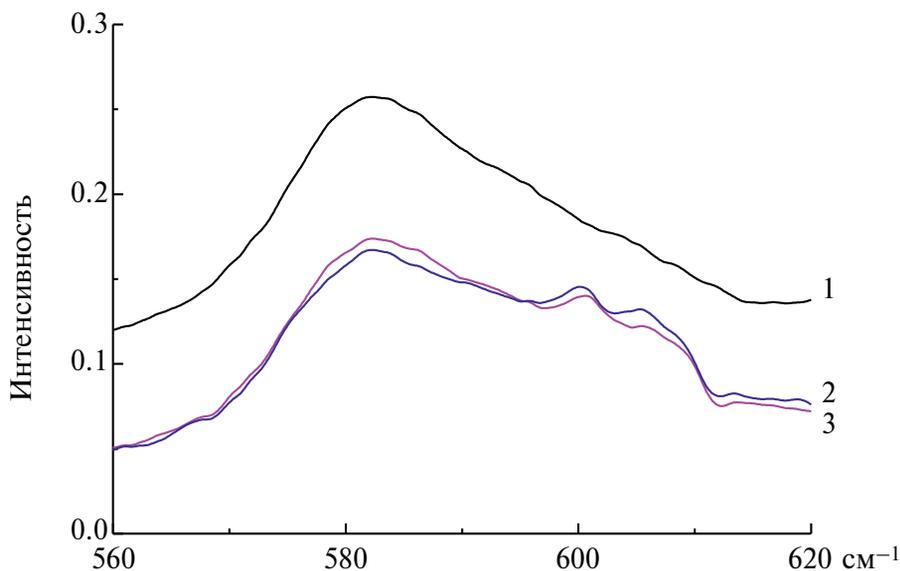


Рис. 4. Изменение интенсивности полос в области поглощения связей С-Вг пленки ПТМСР-Вг/ПЭИ (10 мас. %), выдержанной при температуре 20°C (1), при 90°C в течение 40 мин (2) и 100 мин (3).

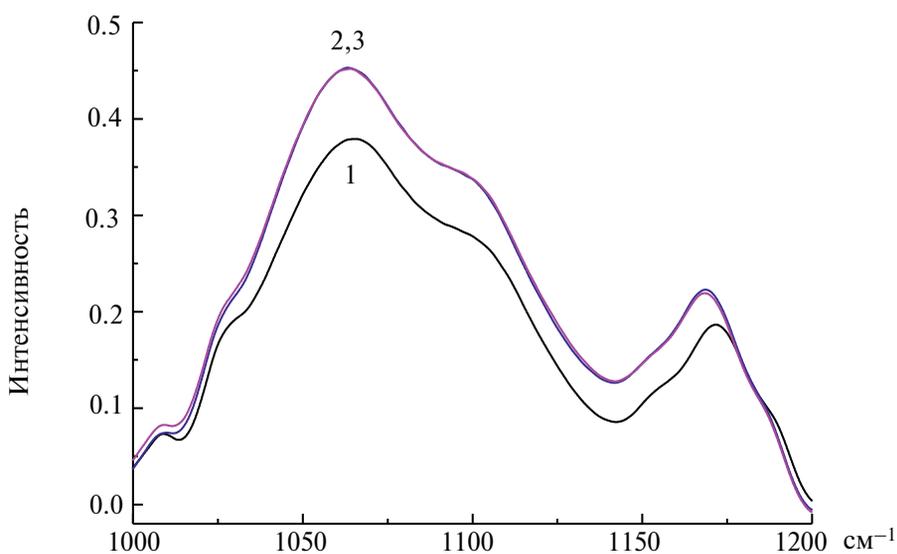


Рис. 5. Изменение интенсивности полос в области поглощения связей N-С пленки ПТМСР-Вг/ПЭИ (10 мас. %), выдержанной при температуре 20°C (1), при 90°C в течение 40 мин (2) и 100 мин (3).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹ Содержание брома в ПТМСП 22.8 мас. %.

² Условия сшивания: 120 мин при 90°C.

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Galizia M., Chi W.S., Smith Z.P., Merkel T.C., Baker R.W., Freeman B.D. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 7809.
- Ong Y.K., Shi G.M., Le N.L., Tang Y.P., Zuo J., Nunes S. P., Chung T. S. // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 57. P. 1.
- Car A., Stropnik C., Yave W., Peinemann K.V. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 18. P. 2815.
- Pinnau I., Toy L.G. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 116. P. 199.
- Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampolski Yu.P. // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 60. P. 13.
- Yakovlev A.V., Shalygin M.G., Matson S.M., Khotimskiy V.S., Teplyakov V.V. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 434. P. 99.
- Trusov A., Legkov S., van den Broeke L.J.P., Goetheer E., Khotimsky V., Volkov A. // *J. Memb. Sci.* 2011. V. 383. P. 241.
- Consolati G., Genco I., Pegoraro M., Zanderighi L. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1996. V. 34. P. 357.
- Langsam M., Robeson L. M. // *Polym. Eng. Sci.* 1989. V. 29. P. 44.
- Hachisuka H., Kito H., Tsujita Y., Takizawa A., Kinoshita T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. V. 35. P. 1333.
- Tanaka A., Nitta K., Maekawa R., Masuda T., Higashimura T. // *Polym. J.* 1992. V. 24. P. 1173.
- Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1995. V. 33. P. 289.
- Wind J. D., Staudt-Bickel C., Paul D. R., Koros W. J. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1882.
- Hillock A. M. W., Koros W. J. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 583.
- Kraftschik B., Koros W. J. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 6908.
- Eguchi H., Kim D. J., Koros W. J. // *Polymer*. 2015. V. 58. P. 121.
- Masuda T., Isobe E., Higashimura T. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 841.
- Baker R. W. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- Kim S., Lee Y.M. // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 43. P. 1.
- Song Q., Shuai C., Pritchard R.H., Ghalei B., Al-Muhtaseb S.A., Terentjev E.M., Cheetham A.K., Sivaniah E. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 4813.
- Calle M., Jo H.J., Doherty C.M., Hill A.J., Lee Y.M. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 2603.
- Krol J.J., Boerrigter M., Koops G.H. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 184. P. 275.
- Ismail A.F., Lorna W. // *Separ. Purif. Technol.* 2002. V. 27. P.173.
- Chung T.S., Ren J., Wang R., Li D.F., Liu Y., Pramoda K.P., Cao C., Loh W.W. // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 214. P. 5769.
- Dudley C.N., Shoebel B., Sturgill G.K., Beckham H.W., Rezac M.E. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 191. P. 1.
- Khan M.M., Bengston G., Shishatskiy S., Gacal B.N., Rahman Md.M., Neumann S., Filiz V., Abetz V. // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. P. 4157.
- McCaig M.S., Paul D.R. // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 7209.
- Jia J., Baker G.L. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1998. V. 36. P. 959.
- Kelman S.D., Matteucci S., Bielawski C.W., Freeman B.D. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 6881.
- Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D. // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 721.

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

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

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

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

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

In this work cross-linked polymer membranes were obtained by heat treatment of films prepared from a solution containing a mixture of brominated poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP] and polyfunctional amine polyethylenimine [PEI] as a cross-linking agent. The cross-linked products were identified on the basis of IR spectra, elemental analysis data, and the stability of the reaction products to the solvent (CCl₄) in which the original brominated PTMSP is soluble. According to the IR spectra, the crosslinking reaction occurs via the reactive C-Br bond in bromine-containing PTMSP with the participation of PEI amino groups at temperatures above 90°C. Cross-linking of bromine-containing PTMSP makes it resistant to organic solvents. An increase of PEI-content in the mixture correlates with an increase in the proportion of bromine atoms that have reacted. The cross-linked polymer transport parameters were studied for individual gases and in a methane/*n*-butane mixture (98.4 mol.% methane and 1.6 mol.% *n*-butane). In the series PTMSP – brominated PTMSP-Br – PTMSP-Br/PEI (before cross-linking) – PTMSP-Br/PEI (after cross-linking) the permeability to individual gases decreases. Cross-linked PTMSP in a methane/*n*-butane mixture demonstrates high permeability coefficients of *n*-butane ($P_{n-C_4H_{10}} = 12000$ Barrer) and selectivity for the release of *n*-butane from a mixture with methane ($\alpha_{n-C_4H_{10}/CH_4} = 13$).

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

УДК 541.6:66.071.6

ОБРАБОТКА МЕМБРАН СО СМЕШАННЫМИ МАТРИЦАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

© 2024 г. Д. А. Сырцова^а, А. Ю. Алентьев^{а, *}, А. Ю. Николаев^б, Д. А. Клетнов^б,
Д. А. Чистякова^с, Р. Ю. Никифоров^а, В. Е. Рыжих^а, Н. А. Белов^а,
R. Sabouri^д, M. Demirci^д, C. Yildirim^д,
S. B. Tantekin-Ersolmaz^д

^аФедеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 29, Москва, 119991 Россия

^бФедеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991 Россия

^сФедеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Профсоюзная улица, Москва, 717393 Россия

^дIstanbul Technical University, Turkey, 34469 Maslak – İstanbul, İTÜ Ayazağa Campus

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

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

В работе получены мембраны со смешанными матрицами (MCM) на основе полиимидов, синтезированных из смеси изомеров диэтилтолуиленадиамина (DETDA) идиангидридов BPDA и 6FDA, посредством введения металлоорганических каркасных соединений ZIF-8 и ZIF-67 в концентрации до 20 мас. % в растворе хлороформа. Синтез исходных полиимидов проводили методом одностадийной высоко температурной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты. Исследуемые MCM подвергались обработке в ск-CO₂ с последующей декомпрессией. Изучены газотранспортные и газоселективные свойства исходных и модифицированных мембран. Получены экспериментальные значения эффективных коэффициентов проницаемости и диффузии газов для He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, а также рассчитаны эффективные коэффициенты растворимости данных газов. Найдено, что обработка в ск-CO₂ исследуемых MCM позволяет значительно повысить уровень газопроницаемости мембран при селективности газов на уровне исходных значений при этом достигнутый эффект изменения проницаемости мембран зависит от газа, природы матрицы и концентрации вводимых частиц. Установлено, что эффект обработки сохраняется со временем при некотором снижении проницаемости газов, которая при этом остается на уровне, значительно превышающем исходные показатели.

Продемонстрированный эффект улучшения газотранспортных свойств при обработке MCM на основе полиимидных матриц 6FDA-DETDA и BPDA-DETDA в ск-CO₂ может быть использован для дальнейшего применения предложенного метода модификации с целью повышения газопереноса через MCM на основе других полимеров, в том числе и высокопроницаемых.

Ключевые слова: мембраны со смешанными матрицами, металлоорганические соединения, сверхкритический CO₂, газопроницаемость, селективность, диффузия

DOI: 10.31857/S2218117224020054, **EDN:** NWUYZJ

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день уже существует ряд полимеров, применяемых для изготовления газоразделительных мембран (плоских и полуволонных) [1]. Выбор этих материалов обусловлен

их коммерческой доступностью, хорошим пленкообразующими свойствами, позволяющими использовать их для изготовления газоразделительных мембран и мембранных модулей и необходимыми показателями соотношения

проницаемость/селективность для решения практических задач газоразделения. При этом продолжается поиск новых материалов с улучшенными характеристиками, позволяющими как расширить спектр возможных задач мембранного газоразделения, так и повысить экономическую эффективность существующих процессов. Можно выделить два основных направления работ в этом направлении: синтез новых полимеров и модификация полимеров и полимерных систем. Возможности улучшения свойств уже существующих и хорошо изученных полимеров и полимерных мембран вызывают особый интерес. Модификация селективных слоев мембран может проводиться как по поверхности, так и по объему полимерной матрицы. К поверхностным методам относятся галогенирование [2–4], плазмообработка [5–7], радиационная прививка [8]. и др. Как правило, эти методы в случае обработки газоразделительных мембран приводят к снижению проницаемости газов через мембрану, но позволяют значительно повысить ее селективность, в частности, по таким парам газов, как He/CH_4 , CO_2/CH_4 , O_2/N_2 и др. К объемным методам модификации можно отнести отжиг полимера при повышенных температурах, позволяющий перевести структуру полимера в максимально равновесное состояние, термическую перегруппировку, изменяющую химическую структуру полимера [9–11], различные методы сшивки, позволяющие стабилизировать структуру полимера и улучшить механические свойства селективного слоя [12], а также введение различных как органических, так и неорганических частиц для решения задачи повышения стабильности полимера [13–16]. Еще одним из активно развиваемых в последние годы подходов к модификации уже существующих полимеров является введение в полимерную матрицу микропористых частиц различной природы, в том числе, цеолитов и металлоорганических каркасных соединений (MOF) для улучшения газотранспортных характеристик [17, 18]. Так, показано, что, например, для ряда полиимидов, PIM-1, полифениленэфирсульфона (табл. 1) введение микропористых частиц действительно позволяет повысить уровень газопроницаемости при сохранении или незначительной потере селективности. Такие структуры даже выделены в отдельный класс мембран – мембраны со смешанными матрицами (МСМ), и изучению особенностей их структуры и газотранспортных и газоразделительных свойств посвящено большое количество работ [19–31]. Наибольших успехов в разработке различных МСМ удалось добиться путем введения в структуру полимера цеолитоподобных MOF, в частности, имидазолятов цинка (ZIF-8) и кобальта (ZIF-67). Примеры таких композиций и их газотранспортные свойства представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, введение MOF, как правило, приводит к увеличению проницаемости газов, при этом на селективность существенное влияние оказывают условия обработки, в частности, вводимая концентрация частиц, приводящая как к повышению, так и к снижению этого показателя.

Еще одним методом объемной модификации, позволяющим направленно влиять на структуру и газотранспортные свойства существующих полимеров, является обработка полимеров в сверхкритическом CO_2 (ск- CO_2) [1, 32, 33]. Установлено, что, как правило, при повышенных давлениях CO_2 для значительного числа стеклообразных полимеров наблюдается CO_2 -индуцированная пластификация [32, 34], приводящая при декомпрессии CO_2 к переходу в новое стационарное состояние с повышенным свободным объемом и проницаемостью газов и, соответственно, к снижению селективности. Важно отметить, что это состояние сохраняется и после полной десорбции CO_2 . Однако при набухании полимера в ск- CO_2 и последующей декомпрессии может происходить и противоположный эффект – снижение проницаемости и увеличение селективности [32, 33], наблюдаемый, например, для некоторых линейных полиимидов [32], для которых этот эффект связывают с образованием более плотной и равновесной упаковки цепей после декомпрессии. На примере таких структур, как Матримид, ацетат целлюлозы, высокопроницаемый 6FDA полиимид [35] и полибензодиоксан PIM-1 [33], показано, что при модификации методом обработки ск- CO_2 важное значение имеет изменение скорости декомпрессии, которое может приводить как к увеличению свободного объема и газопроницаемости при снижении селективности, так и к обратному эффекту. В то же время для линейных полигексафторпропилена (ПГФП) [36–38] и ряда полиимидов на основе изомеров диэтилтолуилендиамина [39] обработка ск- CO_2 даже при разных скоростях декомпрессии всегда увеличивает свободный объем и газопроницаемость и снижает селективность по парам газов. Интересно, что при определенных условиях обработки ск- CO_2 также возможно повышение как проницаемости и свободного объема, так и селективности, например для линейных полиэфиримидов [38, 40, 41] и для полибензодиоксана PIM-1 [42]. Таким образом, изучение возможности изменения газотранспортных и селективных характеристик в ту или иную сторону для новых объектов требует проведения ряда экспериментальных исследований. К таким объектам можно отнести и МСМ, для которых в литературе не представлено каких-либо данных о результатах модификации данным методом. Таким образом, задачей настоящей работы стало исследование перспектив улучшения газотранспортных характеристик МСМ с помощью обработки мембран

Таблица 1. Газопроницаемость различных МСМ, содержащих имидазоляты цинка и кобальта: ZIF-8 и ZIF-67

Полимерная матрица	Содержание MOF	$P(\text{CO}_2)$, Баррер	$P(\text{O}_2)$, Баррер	$\alpha (\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha (\text{O}_2/\text{N}_2)$	Ссылка
Полисульфон	Нет	5.3	—	10.6	—	[19]
	1% ZIF-8	6	—	4.1	—	
	3% ZIF-8	7.6	—	4.8	—	
	5% ZIF-8	8.1	—	5.1	—	
	Нет	—	—	—	—	[20]
16% ZIF-8	—	—	—	—		
Полифениленэфир сульфон	Нет	6.8	—	—	—	[21]
	10% ZIF-8	9.8	—	—	—	
	20% ZIF-8	23	—	—	—	
	30% ZIF-8	26	—	—	—	
PIM-1	Нет	4390	580	14.2	3.2	[22]
	11% ZIF-8	4815	820	15.0	3.3	
	28% ZIF-8	4270	870	18.6	4.5	
	43% ZIF-8	6300	1680	14.7	4.8	
Ацетат целлюлозы	Нет	8.16	1.28	11.5	2.8	[23]
	4.1% ZIF-67	11.14	1.39	8.0	1.7	
Полиимиды						
Matrimid™ 5218	Нет	10.2	—	12.8	—	[24]
	15% ZIF-8	13.3	—	8.3	—	
	Нет	9.52	2.18	39.7	7.0	[25]
	20% ZIF-8	9	~2	45.0	~6.7	
	40% ZIF-8	24.55	5.88	27.6	5.6	
	Нет	8.07	2.62	35.1	7.3	
	5% ZIF-8	10.05	3.15	38.7	6.7	[26]
	10% ZIF-8	13.67	4.64	30.4	7.4	
	20% ZIF-8	16.63	5.63	36.2	6.4	
	30% ZIF-8	28.72	10.18	24.8	6.1	
6FDA-TeMPD	Нет	1468.3	207.1	22.6	3.6	[27]
	5% ZIF-8	1695	271.9	20.1	3.6	
	10% ZIF-8	1881.7	360.5	19.0	3.9	
	20% ZIF-8	2027.6	428.7	16.9	3.7	
Ultem™	Нет	14	—	28.0	—	[28]
	13% ZIF-8	26	—	37.1	—	

в ск- CO_2 . Для этого были получены МСМ на основе ряда ранее исследованных полиимидов с введенными металлоорганическими каркасными соединениями ZIF-8 и ZIF-67, которые затем подвергались обработке в ск- CO_2 с целью максимального

увеличения потока газа через мембрану. Представлены результаты исследования влияния обработки полученных МСМ в ск- CO_2 на структуру и газотранспортные свойства мембран, а также изучена стабильность достигнутого эффекта.

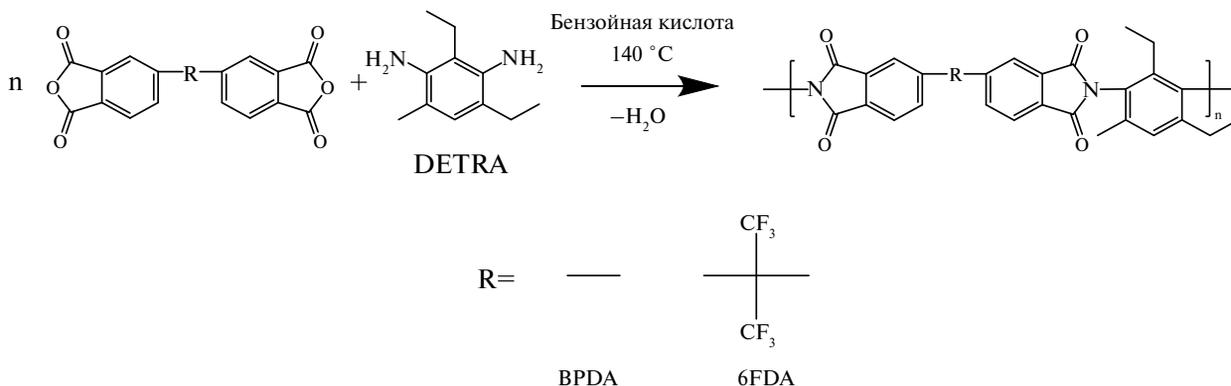


Рис. 1. Схема синтеза ПИ 6FDA-DETDA и ПИ BPDA-DETDA.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров

Полиимиды (ПИ) на основе смеси изомеров диэтилтолуиленадиамина (DETDA) и диангидридов BPDA и 6FDA синтезировали методом одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [43]. Схема реакции и структуры диаминов приведены на рис. 1.

Синтез металлоорганических каркасных соединений

Частицы ZIF-8 были приготовлены на основе метода, описанного Pan et al. [44] с небольшой модификацией. Использовали молярное соотношение 2-метилимидазола и цинка 100 : 1. 0.75 г (2.52 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%; AcrosOrganics, Бельгия) и 5 мл деионизованной воды смешивали в течение 1 ч при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки. 20 г (243.6 ммоль) H-mim (99%; SigmaAldrich, США) и 45 мл деионизованной воды смешивали в другом сосуде в течение 2 ч с использованием магнитной мешалки при комнатной температуре. В течение этого времени обработка ультразвуком проводилась дважды в общей сложности в течение 30 мин, чтобы H-mim лучше растворился в воде. Затем раствор соли добавляли к раствору H-mim по каплям в течение 5 мин, чтобы реакция прошла полностью. Раствор перемешивали в течение 2 ч с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре, а затем центрифугировали при 20 000 об/мин в течение 15 мин. Твердый продукт промывали 2 раза метанолом (EMSURE®; Merck, Германия) и снова центрифугировали при 20 000 об/мин в течение 15 мин каждый раз. Полученный продукт сушили при 50 °C в течение 2 ч для выпаривания метанола. Затем температуру повышали до 110 °C и продукт активировали в вакууме в течение 2 дней.

Частицы ZIF-67 были приготовлены согласно методике, описанной Xia et al. [45]. Смесь

1.436 г (ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%; SigmaAldrich, США) и 100 мл метанола перемешивали на магнитной мешалке при 25 °C. 3.244 г (40 ммоль) H-mim и 100 мл метанола смешивали в другом сосуде на магнитной мешалке при 25 °C. Затем раствор соли вливали в раствор H-mim по каплям при интенсивном перемешивании. Смесь перемешивали в течение 12 мин, а затем выдерживали в течение 20 ч. Твердый продукт отделяли центрифугированием и трижды промывали метанолом. Затем продукт подвергали вакуумной сушке при температуре 150 °C в течение 8 ч.

Приготовление полимерных пленок

Композитные мембраны со смешанными матрицами были получены растворным методом. В качестве растворителя использовали хлороформ (EMSURE®; Merck, Германия). Требуемое количество полимера растворяли в хлороформе для получения 5–8%-ного раствора полимера. Одновременно соответствующее количество металлоорганических каркасных соединений (10 или 20 мас. % по отношению к полимеру) тщательно диспергировали в растворителе с помощью ультразвуковой обработки с погружным излучателем (амплитуда 25%) в течение 10 мин с использованием режима включения/выключения 50/10 с. Затем раствор полимера добавляли к диспергированному раствору MOF в 5-10 приемов при перемешивании. Полученную смесь выливали в чашку Петри и выдерживали при комнатной температуре для испарения растворителя в течение 1 суток. Для предотвращения дефектообразования испарение хлороформа проводили в атмосфере насыщенных паров. Для снятия мембраны с чашки Петри использовали метанол. Затем мембрану постепенно нагревали до 80 °C в сушильном шкафу и сушили при 80 °C в вакууме в течение 1 суток. Конечная толщина мембраны составляла 50–70 мкм. Для сравнения сплошные полимерные мембраны были

подготовлены с использованием той же процедуры, но без стадии добавления MOF.

Методика обработки ск- CO_2

Пленки МСМ подвергали обработке ск- CO_2 – набуханию в течение 4 ч при 130°C и 450 бар и последующей декомпрессии (медленная декомпрессия ~1 бар/мин). Обработку пленок полиимидов без добавления MOF проводили способом, аналогичным тому, что описан ранее [39].

Методика измерения параметров газопроницаемости

Эффективные коэффициенты проницаемости P [см^3 (н.у.) $\text{см}/\text{см}^2$ с см рт. ст.] и диффузии D [$\text{см}^2/\text{с}$] для He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 (чистота 99.99%) определяли на барометрической установке с датчиком давления MKS Baratron при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Давление над мембраной варьировали в интервале 1–3 бар, давление под мембраной не превышало 16 мбар. В ходе эксперимента мембрану герметично закрепляли в мембранной ячейке. С помощью турбомолекулярного и форвакуумного мембранного насосов подмембранное и надмембранное пространство откачивали до давления 10^{-2} мбар. Затем с помощью датчиков давления проводили определение фонового сигнала изменения давления за время t в калиброванном объеме, который регистрировали с помощью АЦП. После этого в надмембранное пространство ячейки подавали исследуемый газ и определяли $\Delta p/\Delta t$ для исследуемого газа. Измерение стационарного потока через полимерную пленку осуществляли при временах $(4-6) \cdot \theta$, где θ – время запаздывания. Значение эффективного коэффициента проницаемости при н.у. рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{Vl}{St\Delta p} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V_k T_0 / (T_0 + T)}{p_{\text{атм}}} \frac{l}{S(p_f - p_p)}, \quad (4)$$

где l – толщина исследуемой пленки; $\Delta p/\Delta t$ – тангенс угла наклона интегральной кривой; S – рабочая площадь мембраны; V_k – калиброванный объем; p_f и p_p – давление над и под мембраной соответственно; T – температура ячейки. Для расчета эффективного коэффициента диффузии использовали метод Дейнеса–Баррера:

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

Эффективные коэффициенты растворимости газов S [$\text{см}^3/\text{см}_n^3$ см рт. ст.] рассчитывали как P/D .

Селективность проницаемости газов определяли как

$$\alpha = P_i/P_j, \quad (6)$$

где P_i , P_j – коэффициенты проницаемости i -го и j -го газов соответственно. Селективности диффузии и растворимости газов определяли аналогичным образом. Средняя относительная погрешность определения коэффициентов проницаемости составляла 5–7%, коэффициентов диффузии – 15%, коэффициентов растворимости – до 25%.

Определение газопроницаемости мембран для смеси CO_2/CH_4 состава 37/63 об. % проводили при $t = 22-23^\circ\text{C}$ с возможностью определения их концентрации в потоке ретентата и пермеата дифференциальным методом на газоразделительной установке с хроматографическим детектированием [54]. В качестве газа-носителя использовали He .

Коэффициент проницаемости компонента А в смеси находили по формуле:

$$P_A = \frac{l}{\Delta p} \cdot \frac{273\text{K}}{T \cdot S} \cdot \frac{p_{\text{атм}}}{76} \cdot \left(\omega_A \cdot \frac{\Delta V}{\Delta t} \right), \quad (7)$$

где P_A – коэффициент газопроницаемости [см^3 (н.у.) $\text{см}/\text{см}^2$ с см рт. ст.]; l – толщина селективного слоя [см]; Δp – разность давлений пермеата и ретентата [см рт. ст.]; T – температура ячейки [K]; S – рабочая площадь поверхности мембраны [см^2]; $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление [см рт. ст.]; ω_A – мольная доля компонента А в пермеате; $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ – объемная скорость пермеата [$\text{см}^3/\text{с}$].

Фактор разделения f рассчитывали следующим образом:

$$f = \frac{Y_{\text{H}_2}/Y_{\text{C}_x}}{X_{\text{H}_2}/X_{\text{C}_x}}, \quad (8)$$

где $Y_{\text{H}_2}/Y_{\text{C}_x}$ – отношение концентраций газов C_x в пермеате, $X_{\text{H}_2}/X_{\text{C}_x}$ – отношение их концентраций в ретентате.

Относительная погрешность определения коэффициентов проницаемости компонентов смеси составляла не более 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы параметры газопереноса для исходных образцов МСМ различного состава на основе полимеров BPDA-DETDA и 6FDA-DETDA с различным уровнем газопроницаемости (табл. 2), а также влияние обработки этих образцов методом ск- CO_2 на транспортные параметры газов через полученные МСМ (табл. 3–4).

Как видно из сравнения данных, представленных в табл. 2 и 3, введение ZIF-8 в структуру

Таблица 2. Параметры газопроницаемости для исходных полимерных матриц[39]

Образец	BPDA-DETDA		6FDA-DETDA	
	P, Баррер	D · 10 ⁸ см ² /с	P, Баррер	D · 10 ⁸ см ² /с
He	69	–	182	–
H ₂	111	–	252	–
O ₂	22	14	66	46
N ₂	5.7	4.6	20	18
CO ₂	150	4.7	404	16
CH ₄	8.3	1.5	22	5.6

Таблица 3. Влияние обработки ск-CO₂ МСМ на их газотранспортные параметры

Газ	P, Баррер		D · 10 ⁸ , см ² /с		S, см ³ /см ³ атм	
	исх.	ск-CO ₂	исх.	ск-CO ₂	исх.	ск-CO ₂
BPDA-DETDA-ZIF-8 (10%)						
He	97	143	–	–	–	–
H ₂	153	263	–	–	–	–
O ₂	27	54	16	24	1.3	1.7
N ₂	6.5	15	4.6	7.4	1.1	1.5
CO ₂	157	306	5.6	7.9	21	29
CH ₄	8.4	19	1.5	2.5	4.1	5.8
BPDA-DETDA-ZIF-8(20%)						
He	96	146	–	–	–	–
H ₂	154	251	–	–	–	–
O ₂	31	49	13	16	1.8	2.4
N ₂	7.2	12	3.5	4.3	1.6	2.1
CO ₂	180	292	4.5	6.2	30	36
CH ₄	8.6	16	1	1.4	6.4	8.3
BPDA-DETDA-ZIF-67(20%)						
He	116	211	–	–	–	–
H ₂	189	394	–	–	–	–
O ₂	35	84	16	32	1.7	2
N ₂	7.7	21	4.5	9.1	1.3	1.8
CO ₂	178	408	5.1	10	27	30
CH ₄	9	26	1.3	2.9	5.2	6.8
6FDA-DETDA-ZIF-8 (10%)						
He	174	586	–	–	–	–
H ₂	228	981	–	–	–	–
O ₂	49	287	32	107	1.2	2
N ₂	14	95	11	41	0.93	1.8
CO ₂	309	1475	14	38	17	30
CH ₄	16	76	3.9	10	3.2	5.7

Таблица 4. Влияние обработки МСМ ск-CO₂ на селективность

	α_p		α_D	
	исх.	ск-CO ₂	исх.	ск-CO ₂
BPDA-DETDA-ZIF-8 (10%)				
CO ₂ /CH ₄	19	16	3.7	3.2
H ₂ /CH ₄	18	14	—	—
O ₂ /N ₂	4.2	3.6	3.5	3.2
He/CH ₄	12	7.5	—	—
BPDA-DETDA-ZIF-8 (20%)				
CO ₂ /CH ₄	21	18	4.5	4.4
H ₂ /CH ₄	18	16	—	—
O ₂ /N ₂	4.3	4.1	3.7	3.7
He/CH ₄	11	9	—	—
BPDA-DETDA-ZIF-67 (20%)				
CO ₂ /CH ₄	20	16	3.9	3.4
H ₂ /CH ₄	21	15	—	—
O ₂ /N ₂	4.5	4.0	3.6	3.5
He/CH ₄	13	8.1	—	—
6FDA-DETDA-ZIF-8 (10%)				
CO ₂ /CH ₄	19	19	3.6	3.8
H ₂ /CH ₄	14	13	—	—
O ₂ /N ₂	3.5	3.0	2.9	2.6
He/CH ₄	11	7.7	—	—

BPDA-DETDA в концентрациях порядка 10–20 мас. % повышает проницаемость гелия и водорода примерно в 1.5 раза. Для остальных газов влияние введения ZIF-8 на показатели проницаемости оказывается менее существенным. В принципе, это может объясняться наличием в свежих образцах МСМ остаточного растворителя, частично блокирующего транспорт газов с большими кинетическими размерами молекул через микропористые частицы. В случае введения ZIF-8 в более проницаемую матрицу 6FDA-DETDA поток всех исследуемых газов через мембрану остается практически на исходном уровне. Отметим, что в общем случае матриц со средней и высокой проницаемостью, например 6FDA-TeMPD [27] и PIM-1 [22], введение ZIF-8 в тех же концентрациях оказывается менее значимым для проницаемости газов относительно низкопроницаемых полимеров (табл. 1). Это может определяться преобладающим вкладом более проницаемых полимеров в общий газовый поток через систему в отличие от систем с низкой проницаемостью базовой матрицы. Сравнение экспериментальных данных для полученных в работе исходных образцов с различным содержанием частиц

показало, что повышение концентрации частиц ZIF-8 с 10 до 20 мас. % в матрице BPDA-DETDA ожидаемо приводит к более заметному повышению проницаемости газов (за исключением гелия и водорода). При этом селективность МСМ как с 10%, так и с 20% ZIF-8 (табл. 4) в основном сохраняется на уровне исходной матрицы [39]. Для пар газов, содержащих водород и гелий, наблюдается некоторое увеличение селективности (для исходных пленок $\alpha(H_2/CH_4) = 13$ и 11 для BPDA и 6FDA полиимидов соответственно, тогда как для МСМ $\alpha(H_2/CH_4) = 18–21$ и 14) за счет упомянутого выше роста коэффициентов проницаемости водорода и гелия. Интересно, что коэффициенты диффузии газов при введении 10% ZIF-8 в матрицу BPDA-DETDA практически не изменяются, а при введении 20% даже незначительно снижаются (табл. 2 и 3). Уменьшение коэффициентов диффузии наблюдается и при введении 10% ZIF-8 в более проницаемую матрицу 6FDA-DETDA (табл. 2 и 3). Этот факт может объясняться удлинением диффузионного пути в МСМ, как и в случае введения “непроницаемых” наполнителей [46], что косвенно подтверждает частичную блокировку транспорта газов

в микропористых частицах наполнителя в случае свежеприготовленных образцов. Интересно, что как селективность диффузии (табл. 4, [39]) при введении металлоорганических частиц в исходные матрицы, так и эффективные коэффициенты растворимости (табл. 3, [39]) в пределах ошибки не изменяются, что также, по-видимому, свидетельствует о том, что влияние микропористости наполнителя в рамках представленных концентраций на транспорт газов в композиционных мембранах несущественно.

Также установлено, что замена частиц ZIF-8 на ZIF-67, несмотря на наличие в составе в первом случае атомов Zn, а во втором атомов Co, практически не сказывается на параметрах переноса исследуемых газов, что может объясняться близкими размерами вводимых частиц, причем как диаметра “окна”, так и размера полости [47–49]. Тем не менее для гелия и водорода в случае введения ZIF-67 наблюдается возрастание значений P почти в 2 раза по сравнению с исходной матрицей, а для остальных газов, как и в случае ZIF-8, это возрастание тем меньше, чем выше кинетический диаметр пенетранта. При этом селективность (табл. 4), также как и в случае ZIF-8, сохраняется на уровне исходной матрицы [39], за исключением пар газов, содержащих водород и гелий, для которых она увеличивается. Анализ экспериментальных данных для всех исследуемых образцов МСМ до обработки показывает, что максимальная газопроницаемость среди исследуемых МСМ наблюдается в результате замены матрицы BPDA-DETDA на более проницаемую 6FDA-DETDA (табл. 3). При этом селективность для образцов 6FDA-DETDA-ZIF-8, опять же за исключением пар газов, содержащих водород и гелий, оказывается на уровне остальных исследуемых структур (табл. 4).

Последующая модификация исследованных МСМ методом ск- CO_2 приводит к повышению уровня проницаемости всех исследуемых газов (табл. 3) за счет процесса набухания – декомпрессии, в результате чего полимер переходит в новое стационарное состояние с повышенным свободным объемом, сохраняемым и после полной десорбции CO_2 , что соответствует ранее полученным данным для модификации исходных полимерных матриц [39]. Еще одним возможным фактором, оказывающим влияние на газопроницаемость в случае МСМ оказывается возможность удаления остаточного растворителя из системы, позволяющая «активировать» микропористую фазу МСМ. Результаты влияния модификации на относительную проницаемость исследуемых газов в зависимости от состава образцов представлены на рис. 2.

Установлено, что относительное увеличение коэффициентов проницаемости при обработке ск- CO_2 зависит от газа, концентрации наполнителя и природы матрицы. Так, для образцов

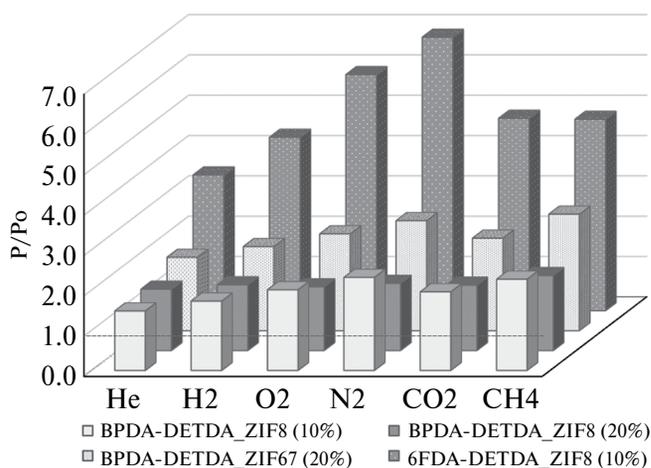


Рис. 2. Влияние обработки ск- CO_2 на газопроницаемость МСМ различного состава.

BPDA-DETDA-ZIF-8 (причем вне зависимости от концентраций ZIF-8) обработка ск- CO_2 приводит к увеличению $P(\text{He})$ примерно в 1.5 раза. Замена ZIF-8 на ZIF-67 в той же матрице приводит к росту $P(\text{He})$ после обработки практически в 2 раза. При увеличении концентрации ZIF-8 в матрице BPDA-DETDA с 10 до 20% рост проницаемости относительно показателей для исходных МСМ происходит в меньшей степени (табл. 3, рис. 2). Это может быть обусловлено ограничением возможности изменения свободного объема полимера при повышении концентрации частиц ZIF-8 в ходе обработки в ск- CO_2 . Также найдено, что, в отличие от исходных МСМ, когда мембраны, содержащие как ZIF-8, так и ZIF-67, демонстрируют близкие газотранспортные показатели, после обработки в ск- CO_2 наблюдается увеличение проницаемости при замене ZIF-8 на ZIF-67 при той же концентрации частиц (20%). Так, для водорода в этом случае наблюдается рост более чем в 2 раза, для кислорода, азота и углекислого газа – примерно в 2.5 раза и для метана – в 3 раза. И наконец, наибольшее увеличение газопроницаемости при обработке ск- CO_2 наблюдается для наиболее проницаемой матрицы 6FDA-DETDA (в 3.5–7 раз в зависимости от газа), как и в случае модификации исходных полимеров [39]. Такие отличия при увеличении газопроницаемости приводят к некоторому снижению селективности пар газов, содержащих водород и гелий относительно значений, полученных для исходных МСМ (табл. 4). Однако снижение селективности O_2/N_2 при обработке ск- CO_2 во всех случаях несущественно, а для CO_2/CH_4 снижение селективности аналогично таковому для обработанного ск- CO_2 исходного полимера (~30%) в случае МСМ BPDA-DETDA-ZIF-67 и не превышает 15% для всех образцов BPDA-DETDA-ZIF-8. Самые интересные результаты были получены для МСМ на основе 6FDA-DETDA, для которых селективность

CO_2/CH_4 при увеличении свободного объема матрицы после обработки ск-CO_2 , несмотря на значительное увеличение проницаемости, сохраняется, в отличие от селективности самого исходного полимера 6FDA-DETDA после модификации [39]. Таким образом, сохранение селективности после обработки ск-CO_2 у МСМ, содержащих, по крайней мере, частицы ZIF-8, косвенно подтверждает “активацию” введенных частиц в результате проведенной модификации.

Анализ вкладов кинетической и термодинамической составляющих в общий перенос газов через МСМ показал, что увеличение газопроницаемости в результате обработки ск-CO_2 , как и в случае самих полимерных матриц [39], связано с увеличением как коэффициентов диффузии, так и коэффициентов растворимости (табл. 3). При этом селективность диффузии для всех МСМ остается постоянной в пределах ошибки эксперимента (табл. 4). Было найдено, что в случае МСМ на основе BPDA-DETDA наибольшее увеличение

коэффициентов диффузии (более чем в 2 раза) и наименьшее увеличение коэффициентов растворимости (менее чем в 1.5 раза) наблюдается для МСМ, содержащих 20% ZIF-67. В то же время для обработанных ск-CO_2 МСМ на основе BPDA-DETDA с ZIF-8 увеличение коэффициентов растворимости практически не зависит от содержания частиц, а относительное увеличение коэффициентов диффузии снижается с повышением концентрации наполнителя (табл. 3). Для МСМ на основе 6FDA-DETDA при обработке ск-CO_2 наблюдается наибольшее повышение коэффициентов диффузии (в 2.5–3.5 раза) и коэффициентов растворимости (в 1.5–2 раза). Отметим, что значительное увеличение коэффициентов растворимости газов при увеличении коэффициентов диффузии и сохранении селективности диффузии после обработки ск-CO_2 у МСМ также косвенно подтверждает “активацию” введенных частиц в результате проведенной модификации.

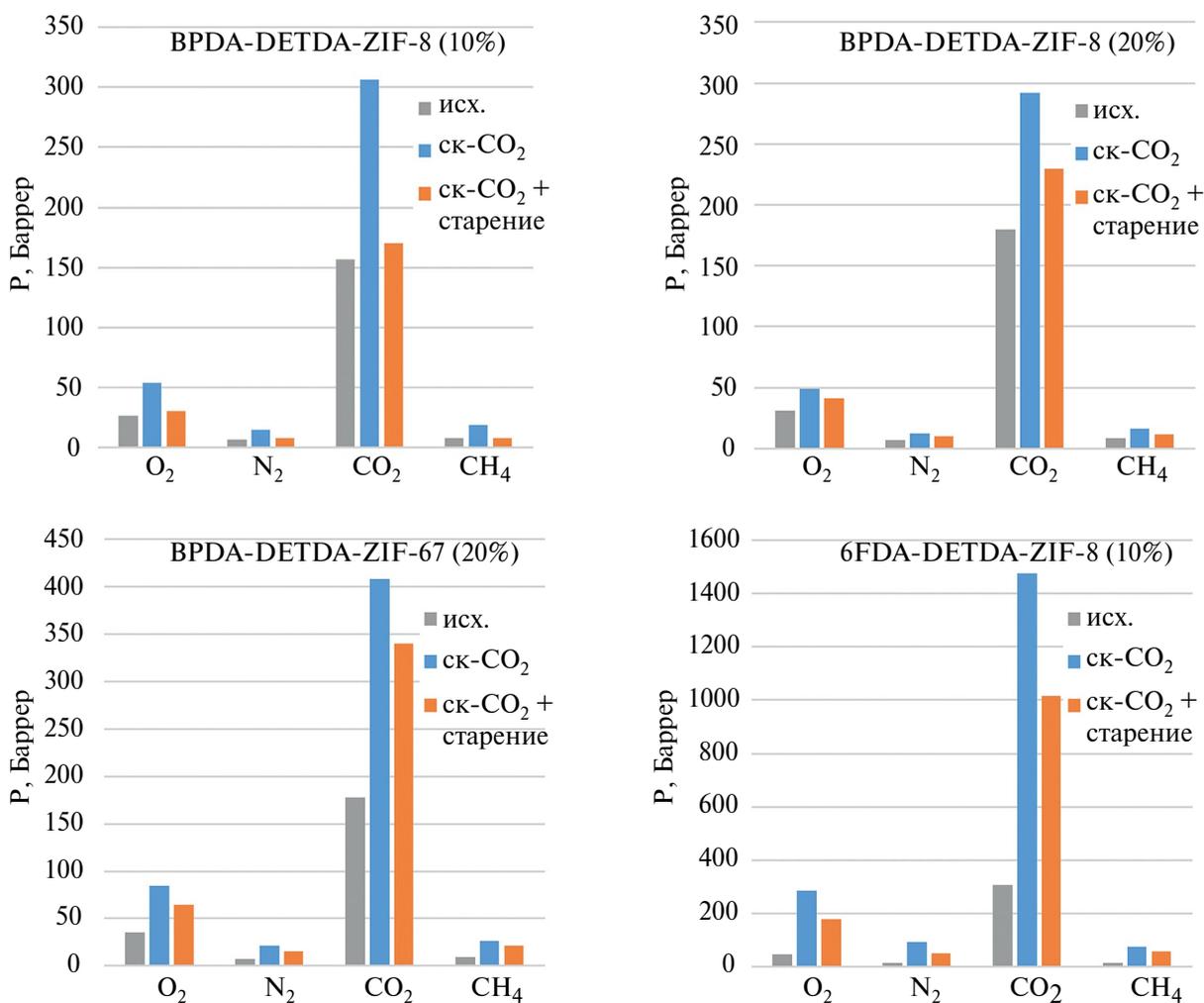


Рис. 3. Влияние хранения модифицированных МСМ на воздухе в течение 1 месяца на их газопроницаемость.

Таблица 5. Селективность МСМ до и после обработки (хранение на воздухе 1 месяц)

Образец	α					
	CO_2/CH_4		CO_2/N_2		O_2/N_2	
BPDA-DETDA-ZIF-8 (10%)	18.7	20.1	24.2	21.2	4.2	3.9
BPDA-DETDA-ZIF-8 (20%)	20.9	20.2	25.0	23.7	4.3	4.2
BPDA-DETDA-ZIF-67 (20%)	19.8	16.0	23.1	21.5	4.5	4.1
6FDA-DETDA-ZIF-8 (10%)	19.3	17.6	22.1	19.3	3.5	3.4

Таблица 6. Проницаемость компонентов смеси CO_2/CH_4 через модифицированные МСМ (время хранения образцов на воздухе 1 месяц, $\Delta p = 1.3$ атм)

Образец	P, Баррер		α	P, Баррер		f
	CO_2	CH_4		CO_2	CH_4	
BPDA-DETDA-ZIF-8 (10%)	170	8.4	20	202	10.8	19
BPDA-DETDA-ZIF-8 (20%)	230	11.4	20	261	16.1	16
BPDA-DETDA-ZIF-67 (20%)	340	21.2	16	342	24.0	14
6FDA-DETDA-ZIF-8 (10%)	1017	57.7	18	908	50.3	18

Старение мембран, обработанных методом ск- CO_2

Одной из основных проблем применения различных методов модификации для улучшения свойств газоразделительных мембран является стабильность достигнутого эффекта [50, 51]. Особого внимания в таких случаях требуют системы, находящиеся после обработки в новом условно равновесном состоянии, как, например, после обработки в ск- CO_2 . К сожалению, для ск- CO_2 в литературе практически не встречаются публикации, посвященные таким исследованиям. В данной работе изучен фактор стабильности достигнутого эффекта обработки в течении 1 месяца для всех исследуемых образцов. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Проведенные исследования показали, что со временем наблюдается снижение коэффициентов проницаемости газов относительно максимальных достигнутых значений сразу после обработки, но уровень проницаемости остается выше значений до модификации, причем степень стабильности образцов зависит от исходного состава МСМ. Так, сравнение образцов BPDA-DETDA-ZIF-8 (10%), BPDA-DETDA-ZIF-8 (20%) и BPDA-DETDA-ZIF-67 (20%) позволило установить, что, несмотря на то, что введение повышенного количества частиц ZIF-8 в некоторой степени снижает воздействие ск- CO_2 на структуру МСМ за счет ограничения подвижности полимерных цепей, по-видимому, именно этот фактор способствует сохранению эффекта обработки со временем. Также для исследуемых мембран на основе BPDA-DETDA показано, что именно концентрация частиц в

МСМ, а не их размер или химическое строение оказывает определяющее влияние на стабильность показателей. Наиболее неожиданный эффект был получен для образцов 6FDA-DETDA-ZIF-8 (10%), на примере которых было установлено, что выбранный способ модификации в случае матрицы с повышенной проницаемостью не только обеспечивает максимальный рост потока газа через мембрану относительно исходных значений, но и позволяет сохранить максимальный уровень проницаемости со временем.

Суммарный эффект модификации и последующего старения приводит к тому, что селективность газов остается практически на уровне исходных мембран (табл. 5), при этом показатели селективности даже для наиболее проницаемых систем BPDA-DETDA-ZIF-67 (20%) и 6FDA-DETDA-ZIF-8 (10%) изменяются незначительно, не оказывая существенного влияния на разделительные свойства образцов.

В ряде случаев при разделении смеси газов на мембране, особенно содержащей микропористые частицы, возможны отличия фактора разделения от идеальной селективности для пар газов [52–56]. В связи с этим в работе исследована проницаемость смеси CO_2/CH_4 через все модифицированные образцы после месяца хранения их на воздухе и проведено сравнение показателей, полученных для индивидуальных газов и компонентов исследуемых смесей. Полученные результаты представлены в табл. 6. Найдено, что и эффективная проницаемость газов через МСМ, и селективность индивидуальных компонентов оказываются либо незначительно ниже, либо совпадают с данными

для компонентов смеси в пределах экспериментальных погрешностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены новые композиционные мембраны на основе полиимидов BPDA-DETDA и 6FDA-DETDA с введенными металлоорганическими каркасными соединениями ZIF-8 и ZIF-67. Экспериментальное исследование газотранспортных свойств таких МСМ показало, что введение металлоорганических частиц незначительно увеличивает проницаемость газов по сравнению с исходными полимерными матрицами, причем возрастание потока отмечено преимущественно для гелия и водорода. Последующая обработка исследуемых МСМ в ск-СО₂ продемонстрировала, что такой метод объемной модификации позволяет значительно повысить уровень проницаемости всех исследуемых газов через мембраны, при этом отмечено, что достигнутый эффект зависит от газа, концентрации вводимых частиц и природы матрицы. Наилучший результат был достигнут для образцов 6FDA-DETDA-ZIF-8 на основе 6FDA-DETDA, для которых увеличение эффективных коэффициентов проницаемости составило от 3.5 до 7 раз относительно исходных значений в зависимости от газа. При этом возрастание проницаемости было обусловлено как увеличением коэффициентов диффузии, так и коэффициентов растворимости газов. При этом отмечено, что общий уровень селективности изменяется незначительно, а селективность по паре СО₂/СН₄ практически остается на уровне исходных образцов, в отличие от показателей ранее обработанного базового полимера, для которого после обработки в ск-СО₂ селективность заметно снижалась. Такой эффект сохранения селективности при росте проницаемости газов может быть связан с “активацией” введенных селективных частиц в результате удаления остаточного растворителя из полимерной матрицы. Также в работе впервые исследована стабильность газотранспортных характеристик полимерных мембран после обработки в ск-СО₂. Установлено, что хранение модифицированных образцов на воздухе приводит к снижению проницаемости относительно свежесделанных мембран, однако полученные значения остаются на уровне, превышающем начальные показатели. Отметим, что в случае матрицы BPDA-DETDA образцы с повышенным содержанием частиц показывают большую стабильность газотранспортных свойств, что может свидетельствовать о стабилизирующей функции введения повышенной концентрации ZIF, обеспечивая дополнительное преимущество МСМ перед традиционными полимерными матрицами в качестве объектов при таком методе модификации. Однако для сохранения эффекта обработки значение имеет

и выбор полимера. Так, для мембраны 6FDA-DETDA-ZIF-8 коэффициент проницаемости СО₂ для состаренных модифицированных образцов превышает значение для исходной МСМ в 3 раза при сохранении уровня селективности по паре СО₂/СН₄. Таким образом, полученные результаты показывают, что при выборе полимера для разработки новых МСМ преимущество оказывается за полимерами с повышенной газопроницаемостью. При этом обработка таких мембран в ск-СО₂ позволит дополнительно повысить поток газа при сохранении уровня селективности исходного полимера. Продемонстрированный эффект улучшения газотранспортных свойств при обработке МСМ на основе полиимидных матриц 6FDA-DETDA и BPDA-DETDA в ск-СО₂ может быть использован для дальнейшего применения предложенного метода модификации с целью повышения газопереноса через МСМ на основе других полимеров, в том числе и высокопроницаемых.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 21-58-46011) и Научного и технологического исследовательского совета Турции (TUBITAK) (проект № 220N057).

Работа по обработке мембран в сверхкритическом диоксиде углерода выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alentiev A. Y., Ryzhikh V. E., Syrtsova D. A., Be-lov N. A. // *Uspekhi Khimii* 2023. V. 92. № 6. P. RCR5083.
2. Tressaud A., Durand E., Labrugère C., Kharitonov A. P., Kharitonova L. N. // *Journal of Fluorine Chemistry* 2007. V. 128. № 4. P. 378–391.
3. Peyroux J., Dubois M., Tomasella E., Batisse N., Kharitonov A. P., Flahaut D., Romana L., Thomas P. // *Surface and Coatings Technology* 2016. V. 292. P. 144–154.
4. Ma X., Li K., Zhu Z., Dong H., Lv J., Wang Y., Pinnau I., Li J., Chen B., Han Y. // *J. Mater. Chem. A* 2021. V. 9. № 34. P. 18313–18322.
5. Fourche G. // *Polym. Eng. Sci.* 1995. V. 35. № 12. P. 968–975.
6. Fatyeyeva K., Dahi A., Chappey C., Langevin D., Valleton J.-M., Poncin-Epaillard F., Marais S. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 59. P. 31036–31046.
7. Al-Jumaili A., Alancherry S., Grant D., Kumar A., Bazaka K., Jacob M. V. // *Plasma Treatment of Polymeric Membranes. In Non-Thermal Plasma*

- Technology for Polymeric Materials; Elsevier, 2019. P. 211–240.
8. *Borisov S.* // Journal of Membrane Science 1997. V. 125. № 2. P. 319–329.
 9. *Kim S., Lee Y. M.* // Progress in Polymer Science 2015. V. 43. P. 1–32.
 10. *Lee W. H., Seong J. G., Hu X., Lee Y. M.* // Journal of Polymer Science 2020. V. 58. № 18. P. 2450–2466.
 11. *Hu X., Lee W. H., Bae J. Y., Kim J. S., Jung J. T., Wang H. H., Park H. J., Lee Y. M.* // Journal of Membrane Science 2020. V. 612. P. 118437.
 12. *Dong S., Wang Z., Sheng M., Qiao Z., Wang J.* // Journal of Membrane Science 2020. V. 610. P. 118221.
 13. *Yave W., Peinemann K.-V., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Chirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf N.* // Macromolecules 2007. V. 40. № 25. P. 8991–8998.
 14. *Shishatskiy S., Makrushin V., Levin I., Merten P., Matson S., Khotimskiy V.* // Polymers 2022. V. 14. № 3. P. 462.
 15. *Olivieri L., Meneguzzo S., Ligi S., Saccani A., Giorgini L., Orsini A., Pettinau A., De Angelis M. G.* // Journal of Membrane Science 2018. V. 555. P. 258–267.
 16. *Golubev G., Bakhtin D., Makaev S., Borisov I., Volkov A.* // Polymers 2021. V. 13. № 12. P. 1922.
 17. *Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M.* // Science 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444.
 18. *Galizia M., Chi W.S., Smith Z.P., Merkel T.C., Baker R.W., Freeman B. D.* // Macromolecules 2017. V. 50. № 20. P. 7809–7843.
 19. *Gawali A., Gawali S., Jampa S. S., Sinha M. K., Pandya J., Shinde S., Khuntia S.* // AQUA — Water Infrastructure, Ecosystems and Society 2023. P. jws2023102.
 20. *Sorribas S., Zornoza B., Téllez C., Coronas J.* // Procedia Engineering 2012. V. 44. P. 136–139.
 21. *Díaz K., Garrido L., López-González M., Del Castillo L.F., Riande E.* // Macromolecules 2010. V. 43. № 1. P. 316–325.
 22. *Bushell A. F., Atfield M. P., Mason C. R., Budd P.M., Yampolskii Y., Starannikova L., Rebrov A., Bazzarelli F., Bernardo P., Carolus Jansen J., Lanč M., Friess K., Shantarovich V., Gustov V., Isaeva V.* // Journal of Membrane Science 2013. V. 427. P. 48–62.
 23. *Alkandari S.H., Lightfoot J., Castro-Dominguez B.* // RSC Adv. 2023. V. 13. № 21. P. 14198–14209.
 24. *Moral G., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I.* // International Journal of Hydrogen Energy 2023. P. S0360319923015355.
 25. *Ordoñez Ma. J.C., Balkus K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H.* // Journal of Membrane Science 2010. V. 361. № 1–2. P. 28–37.
 26. *Song Q., Nataraj S.K., Roussanova M.V., Tan J.C., Hughes D.J., Li W., Bourgoin P., Alam M.A., Cheetham A.K., Al-Muhtaseb S.A., Sivaniah E.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 8. P. 8359.
 27. *Nafisi V., Hägg M.-B.* // Separation and Purification Technology 2014. V. 128. P. 31–38.
 28. *Dai Y., Johnson J. R., Karvan O., Sholl D.S., Koros W.J.* // Journal of Membrane Science 2012. V. 401–402. P. 76–82.
 29. *Budd P., McKeown N., Ghanem B., Msayib K., Fritsch D., Starannikova L., Belov N., Sanfirova O., Yampolskii Y., Shantarovich V.* // Journal of Membrane Science 2008. V. 325. №2 P. 851–860.
 30. *Ahmad M.Z., Izak P., Fila V.* // Journal of Environmental Chemical Engineering 2022. V. 10. № 6. P. 108611.
 31. *Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I. F. J.* // Separation and Purification Technology 2011. V. 81. № 1. P. 31–40.
 32. *Kratochvil A.M., Damle-Mogri S., Koros W.J.* // Macromolecules 2009. V. 42. № 15. P. 5670–5675.
 33. *Scholes C., Kanehashi S.* // Membranes 2019. V. 9. № 3. P. 41.
 34. *Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D.* // Polymer 2013. V. 54. № 18. P. 4729–4761.
 35. *Scholes C.A., Kanehashi S.* // Journal of Membrane Science 2018. V. 566. P. 239–248.
 36. *Belov N.A., Alentiev A. Yu., Ronova I.A., Sinitsyna O.V., Nikolaev A. Yu., Zharov A.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 14. P. 43105.
 37. *Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Belov N.A., Ronova I.A., Nikolaev A.Yu., Gustov V.W., Kevdina I.B., Filimonov M.K.* // High Energy Chem 2016. V. 50. № 4. P. 287–291.
 38. *Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A. Yu., Nikolaev A. Yu., Chirkov S.V.* // Struct Chem 2018. V. 29. № 2. P. 457–466.
 39. *Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никуфоров П. Ю., Белов Н. А., Орлова А. М., Кузнецов А. А., Кечекьян А. С., Кечекьян П.А.* // Мембраны и Мембранные технологии. V. 12. № 3. P. .
 40. *Ronova I. A., Alentiev A. Y., Chisca S., Sava I., Bruma M., Nikolaev A. Y., Belov N. A., Buzin M. I.* // Struct Chem 2014. P. ??
 41. *Alentiev A. Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P.* // Journal of Membrane Science 2018. V. 547. P. 99–109.
 42. *Starannikova L.E., Alentiev A.Yu., Nikiforov R.Yu., Ponomarev I.I., Blagodatskikh I.V., Nikolaev A. Yu., Shantarovich V.P., Yampolskii Yu.P.* // Polymer 2021. V. 212. P. 123271.
 43. *Kuznetsov A.A., Tsegelskaya A.Y., Orlova A.M., Belov N.A., Chirkov S.V., Nikiforov R.Y., Alentiev A.Y.* // Membranes and Membrane Technologies 2019. V. 1. № 5. P. 316–322.

44. Pan Y., Liu Y., Zeng G., Zhao L., Lai Z. // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 7. P. 2071.
45. Xia W., Zhu J., Guo W., An L., Xia D., Zou R. // J. Mater. Chem. A 2014. V. 2. № 30. P. 11606–11613.
46. Dlamini D. S., Li J., Mamba B. B. // Applied Clay Science 2019. V. 168. P. 21–30.
47. Archana K., Pillai N. G., Rhee K. Y., Asif A. // Composites Part B: Engineering 2019. V. 158. P. 384–389.
48. Mor J., Utpalla P., Bahadur J., Sen D., Sharma S.K. // Microporous and Mesoporous Materials 2023. V. 348. P. 112389.
49. Phan A., Doonan C.J., Uribe-Romo F.J., Knobler C.B., O’Keeffe M., Yaghi O. M. // Acc. Chem. Res. 2010. V. 43. № 1. P. 58–67.
50. Makrushin V., Kossov A., Poleyeva V., Levin I., Bezgin D., Syrtsova D., Matson S. // Polymers 2023. V. 15. № 9. P. 2172.
51. Syrtsova D., Piskarev M., Zinoviev A., Kuznetsov A., Skryleva E., Gilman A., Teplyakov V. // J of Applied Polymer Sci 2022. V. 139. № 41. P. e52821.
52. Wang Z., Luo Y., Zheng F., Zhang N., Yin C., Li J., He C., Peng X., Huang Z., Fang P. // Surface & Interface Analysis 2018. V. 50. № 8. P. 819–826.
53. Sridhar S., Veerapur R.S., Patil M.B., Gudasi K.B., Aminabhavi T.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 3. P. 1585–1594.
54. Donohue M.D., Minhas B.S., Lee S.Y. // Journal of Membrane Science 1989. V. 42. № 3. P. 197–214.
55. Yeom C.K., Lee S.H., Lee J.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. № 1. P. 179–189.
56. Falbo F., Tasselli F., Brunetti A., Drioli E., Barbieri G. // Braz. J. Chem. Eng. 2014. V. 31. № 4. P. 1023–1034.

Supercritical CO₂ Treatment of Mixed Matrix Membranes Based on Polyimides For Improvement of their Gas Transport Properties

D. A. Syrtsova¹, A. Yu. Alentiev¹, A. Yu. Nikolaev², D. A. Kletnov², D. A. Chistyakova³, R. Yu. Nikiforov¹, V. E. Ryzhikh¹, N. A. Belov¹, R. Sabouri⁴, M. Demirci⁴, C. Yildirim⁴, S. B. Tantekin-Ersolmaz⁴

¹A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect, 29, Moscow, 119991 Russia

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Vavilova str., 28, Moscow, 119991 Russia

³N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya str., 70, Moscow, 117393 Russia

⁴Istanbul Technical University, Turkey, 34469 Maslak – İstanbul, ITU Ayazağa Campus
e-mail: alentiev@ips.ac.ru

Mixed matrix membranes (MMMs) were prepared by introduction of metal-organic frameworks ZIF-8 and ZIF-67 in concentration up to 20% w/w in chloroform solution intopolyimides synthesized of diethyltoluenediamine (DETDA) isomers mixture and biphenyl-tetracarboxylic acid dianhydride (BPDA) or hexafluoroisopropylidenediphthalic anhydride (6FDA). The initial polyimides were synthesized by single-stage high-temperature catalytic polycondensation in benzoic acid melt. The studied MMMs weretreated by supercritical CO₂ with subsequent decompression. The gas transport and gas selective properties of the initial and exposed to sc-CO₂ membranes have been studied. Experimental values of the effective gas permeability and diffusion coefficients of He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ were obtained, and the effective solubility coefficients of these gases were calculated. It was found that the sc-CO₂ treatment of the studied MMMs can significantly increase the level of gas permeability of the membranes, while the effect achieved depends on the gas, the nature of the matrix and the concentration of the introduced particles with the selectivity of gases at the level of the initial ones. It has been established that the treatment effect persists over time with a slight decrease in the permeability of gases, which at the same time remains at a level significantly higher than the initial permeability.

The demonstrated effect of improving gas transport properties when treating MMMs based on polyimide matrices 6FDA-DETDA and BPDA-DETDA in sc-CO₂ can be used for further application of the proposed modification method in order to increase gas transport through MMMs based on other polymers, including highly permeable ones.

Keywords: mixed matrix membranes, metal-organic frameworks, supercritical CO₂, gas permeability, selectivity, diffusion

УДК 66.081.63

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОНЦЕВЫХ ГРУПП НА СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА

© 2024 г. Д. Н. Матвеев^{а, *}, А. Ю. Раева^а, А. А. Жанситов^а, К. Т. Шахмурзова^а, Ж. И. Курданова^а, Т. С. Анохина^б, С. Ю. Хаширова^а, В. В. Волков^а, И. Л. Борисов^а

^аКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик, 360004 Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Впервые для задачи получения высокопроизводительных ультрафильтрационных плоских мембран были синтезированы и исследованы полифениленсульфоны (ПФСФ) с хлорными и гидроксильными концевыми группами. Синтез ПФСФ проводили в диметилацетамиде при различном соотношении мономеров 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона. Методами ЯМР, ГПХ и ДСК исследованы два образца с преимущественным содержанием гидроксильных (ПФСФ-ОН) и хлорных (ПФСФ-Cl) концевых групп. Были также определены числа осаждения растворов полимеров в N-метил-2-пирролидоне (НМП), механические свойства и гидрофильность полимерных материалов. Оба образца ПФСФ имеют значения прочности на разрыв на уровне 16 МПа. Методом осаждения в воде растворов ПФСФ в НМП с добавками ПЭГ-400 получены плоские пористые асимметричные мембраны с мезопористым (диаметр пор порядка 7 нм) тонким внешним слоем и пальцевидными макропорами в подложечном слое. Увеличение доли гидроксильных концевых групп повышает гидрофильность полимера. Это, в свою очередь, позволило получить плоские мембраны на основе ПФСФ-ОН с проницаемостью по воде 66.1 л/м²·ч·бар, что в 1.5 раза выше проницаемости мембраны ПФСФ-Cl. При этом обе мембраны демонстрируют коэффициент задерживания BlueDextran ($M_w = 70\ 000$ г моль⁻¹) на уровне 99.9%.

Ключевые слова: полифениленсульфон, синтез, химическая структура, асимметричные мембраны, ультрафильтрация

DOI: 10.31857/S2218117224020067, **EDN:** NWUOEG

ВВЕДЕНИЕ

Полифениленсульфон (ПФСФ) является перспективным полимерным материалом для создания фильтрационных мембран с уникальными свойствами ввиду своей высокой термостойкости, длительной термической стабильности, высокой механической прочности, повышенной устойчивости к гидролизу по сравнению с другими сульфоновыми полимерами [1–3]. Кроме того, по сравнению с полисульфоном (ПСФ) и полиэфирсульфоном (ПЭСФ), ПФСФ более устойчив в ароматических углеводородах, простых эфирах, кетонах, ароматических аминах, кислотах, щелочных и

неионных поверхностно-активных веществах [4]. Температура стеклования ПФСФ (220°C) близка к температуре стеклования ПЭСФ (225°C) и выше, чем у ПСФ (190°C). По заявлению фирмы BASF, производителя ПФСФ, этот полимер не меняет свои характеристики даже после 2000 циклов стерилизации перегретым (134°C) паром [5]. При этом ПСФ и ПЭСФ могут выдерживать не более 100 циклов такой обработки [5]. Благодаря своей уникальной стойкости к стерилизации перегретым паром ПФСФ перспективен, например, для использования в медицинской промышленности.

Мембраны на основе ПФСФ исследуются в процессах ультрафильтрации (УФ) [1, 6–14],

первапорации [15–18], газоразделения [19–20] и нанофильтрации органических растворителей [2–3, 21–22]. УФ мембраны из ПФСФ используются для очистки поверхностных вод [10–12], разделения воды и масла [6], удаления тяжелых металлов [12] и разделения белков [14]. Однако применение мембран из ПФСФ для разделения водных сред ограничено, прежде всего, гидрофобностью самого материала (краевой угол смачивания воды составляет 92.2° [15]). Как следствие, мембраны на основе ПФСФ обладают низкой проницаемостью и склонны к засорению в процессе фильтрации.

Существующие на сегодняшний день исследования в области применения ПФСФ в качестве мембранного материала основаны на адаптации его промышленных марок с близкими молекулярными массами (Radel® R-5000, Solvay, $M_w = 50\,000$ г моль⁻¹ [1–3, 6, 12–14, 16–18, 21–23]; Ultrason P3010, BASF, $M_w = 48\,000$ г моль⁻¹ [8–9, 15, 24–25]; PPSU, Sigma-Aldrich, $M_w = 53\,000–59\,000$ г моль⁻¹ [7, 10–11, 20]) за счет его химической модификации и создания гибридных материалов на его основе [26]. Для повышения производительности мембран из коммерческого ПФСФ, как правило, используют сульфирование [24], смешивание с более гидрофильным мембранообразующим полимером [10–12], введение наночастиц в формовочный раствор [6, 9, 14, 23], введение в формовочный раствор гидрофильных полимерных или олигомерных добавок [11–13]. Используемые варианты модификации промышленного ПФСФ позволяют достичь тех или иных полезных разделительных свойств, однако при этом наблюдается ухудшение механических характеристик. Так, например, наблюдается снижение прочности при сульфировании ПФСФ [24], что может ограничивать его использование для мембранного применения.

В рамках данной работы впервые исследована возможность повышения гидрофильности мембран из ПФСФ за счет регулирования в процессе высокотемпературной поликонденсации химической структуры концевых групп, повышающих гидрофильность полимера. Ранее нами были изучены синтезированные образцы ПСФ с различными концевыми группами (хлорными и гидроксильными) для задач газоразделения [27–28]. Было показано, что у синтезированных образцов ПСФ не наблюдались существенные различия в значении механической прочности в зависимости от условий синтеза [27]. Можно ожидать, что и в случае ПФСФ, химически модифицированного на стадии синтеза, удастся получить мембраны с повышенной гидрофильностью и производительностью при разделении водных сред без ущерба для их механических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза ПФСФ были использованы 4,4'-дигидроксибензил (ДГДФ), 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) (Alfa Aesar, Великобритания); карбонат калия (Реахим, Россия) и N,N-диметилацетамид (ДМАА, Acros Organics, Бельгия). ДМАА был очищен перегонкой над гидридом кальция и хранился над молекулярными ситами 4-Å. Остальные реагенты использовались без дополнительной очистки.

Для приготовления формовочных растворов использовали N-метил-2-пироллидон (НМП, Acros Organics, Бельгия) в качестве растворителя и полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400 г/моль (ПЭГ-400, Sigma-Aldrich, Бельгия) в качестве порообразующей добавки.

Синтез ПФСФ

Получение образцов ПФСФ осуществлялось методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения в ДМАА при различном соотношении мономеров ДГДФ и ДХДФС. Схема синтеза приведена на рис. 1. Синтез проводился в присутствии щелочного агента карбоната калия, обеспечивающего перевод гидроксильных групп ДГДФ в активные фенолятные группы, с постоянным отгоном воды из зоны реакции. Поликонденсацию выполняли в стеклянной реакторной системе, снабженной верхнеприводной мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина – Старка и обратным холодильником. С целью получения образцов ПФСФ с различным соотношением концевых групп синтеза осуществляли при эквимольном и 1 : 1.035 соотношении ДГДФ : ДХДФС. Синтезы осуществлялись в среде ДМАА при температуре кипения растворителя (165°C). После синтеза реакционную смесь фильтровали от образовавшихся солей, и осаждали распылением в дистиллированную воду. Полимер многократно промывали горячей дистиллированной водой и сушили в вакуумной печи при 160°C в течение 12 ч.

Исследование синтезированных образцов ПФСФ

Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

ГПХ синтезированных образцов ПФСФ проводили на системе Waters с дифференциальным рефрактометром (Chromatopack Microgel-5, элюент – хлороформ, скорость потока 1 мл/мин). Молекулярные массы M_w , M_n и полидисперсность M_w/M_n рассчитывали по стандартной методике относительно монодисперсных полистирольных стандартов.

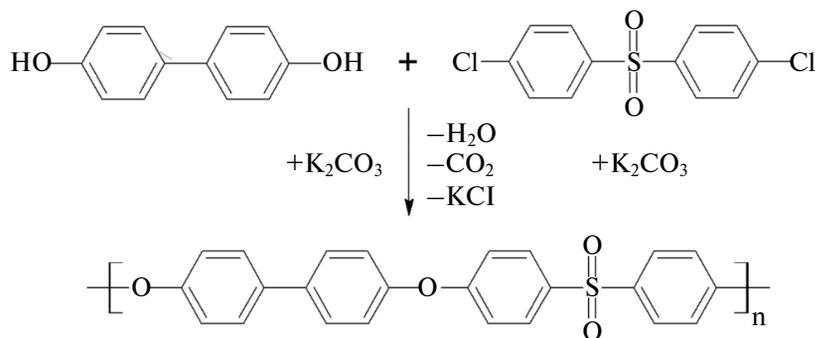


Рис. 1. Схема синтеза ПФСФ.

Ядерно-магнитный резонанс

Спектры ^1H ЯМР высокого разрешения получали для растворов в CDCl_3 по стандартной методике на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD 400.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Анализ проводился на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer в атмосфере азота в диапазоне от 25 до 250°C. Скорость сканирования при нагревании составляла 10°C/мин. За результат анализа принимали значения температуры стеклования, полученные при втором нагревании образца.

Определение чисел осаждения

Числа осаждения (ЧО, г/дл) для растворов синтезированных образцов ПФСФ в НМП определяли методом титрования как количество (г) дистиллированной воды, необходимое для фазового разделения 100 мл раствора полимера с концентрацией 2 мас. %. Измерения проводились при $T = 25^\circ\text{C}$. ЧО фиксировали, когда помутнение полимерного раствора не исчезало в течение 24 ч.

Получение пленок из ПФСФ

Для получения сплошных пленок были приготовлены растворы ПФСФ в НМП с концентрацией полимера 20 мас. %. Пленки получали путем отливки полимерного раствора на стеклянную подложку с последующим выдерживанием в конвекционном термощкафу в течение 14 дней при 50°C, а затем в течение 24 ч при температуре, превышающей температуру стеклования полимера (250°C). Толщина полученных пленок составляла 30 ± 2 мкм.

Измерение контактных углов смачивания пленок из ПФСФ

Измерение контактных углов смачивания проводилось по методике “лежащей капли” с использованием гониометра (PRC OpenScience Ltd.,

Красногорск, Россия). Сбор данных и последующая цифровая обработка изображений капель для расчета углов смачивания по уравнению Янга – Лапласа осуществляли с помощью программы DropShape v.1.0. Температура, при которой проводились измерения, составляла 25°C.

Исследование механических свойств пленок из ПФСФ

Механические свойства полимерных пленок, а именно прочность (МПа) и относительное удлинение при разрыве (%), определяли на разрывной машине ТТ-1100 (ChemInstruments, США) при скорости движения траверсы 3.8 см/мин. Образцы представляли собой пленки с длиной 70 мм и шириной 5–10 мм. Значения модуля определяли как наклон начального (линейного) участка диаграммы напряжение–деформация.

Получение плоских асимметричных мембран из ПФСФ

Для получения асимметричных мембран из синтезированных образцов ПФСФ были приготовлены формовочные растворы в НМП с добавлением порообразователя ПЭГ-400. Концентрация ПФСФ для всех растворов составляла 21 мас. %, а ПЭГ-400 – 25 мас. %. Формовочные растворы перемешивали при комнатной температуре до их полной гомогенизации (не менее 16 ч), после чего фильтровали под давлением азота 1.8–2.0 бар через сетку из нержавеющей стали с ячейкой 4–5 мкм. Затем растворы термостатировали до $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и определяли значение их динамической вязкости на вискозиметре Брукфильда Brookfield DV2T-RV.

Мембраны получали нанесением формовочных растворов тонким слоем на стекло при помощи ракля с толщиной зазора 200 мкм, после чего осаждали в дистиллированной воде. Полученные мембраны затем отмывали в дистиллированной воде не менее 17 ч.

Изучение транспортных свойств мембран из ПФСФ

Исследование транспортных свойств мембран проводили в ячейках с перемешиванием при рабочем давлении 0.1 МПа и 23°C. Удельную производительность мембран (J , л/м² ч) рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{V}{S \cdot t}, \quad (1)$$

где V – объем фильтрата, л; S – площадь мембраны, м²; t – продолжительность фильтрации, ч. Разделительные свойства мембран оценивали с помощью коэффициента задерживания R (%):

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_0}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где c_0 и c_p – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и пермеате, соответственно. В качестве модельного раствора использовали водный раствор Blue Dextran (Sigma-Aldrich, США) с молекулярной массой 70 кг/моль и концентрацией красителя 100 мг/л. Концентрацию Blue Dextran в пермеате определяли с помощью спектрофотометра УФ-1100 (Ecoview, Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd., Китай). Для каждой мембраны проводилось минимум по 3 измерения.

Для определения эффективности мембранного разделения измерения проводили по меньшей мере для трех различных образцов одной мембраны (каждый образец измеряли по три раза) и рассчитывали средний поток и селективность. Относительная погрешность для удельной производительности мембран J составляла не более 5%.

Порометрия

Пористость и размер транспортных пор мембран определяли методом вытеснения жидкость – жидкость с помощью прибора POROLIQ 1000 ML (POROMETER, Бельгия). В качестве смачивающей и несмачивающей жидкостей использованы, соответственно, насыщенный водой раствор изобутанола и насыщенный изобутанолом раствор воды. Данным методом оценивали диаметр наибольшей поры $d_{\text{макс}}$, средний размер пор по потоку $d_{\text{ср}}$, а также поверхностную пористость ϵ , определяемую как отношение площади пор к общей площади поверхности мембраны.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Геометрические параметры и структура мембран из ПФСФ были исследованы методом СЭМ. СЭМ проводилась на установке Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM (США). Сколы

мембран получали в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя Cressington 108 auto Sputter Coater (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0.01 мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства синтезированных образцов ПФСФ

Синтезированные полимеры были охарактеризованы с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии. Каждый образец был растворен в CDCl₃. Пики при значениях химического сдвига δ 7,89H-a (4H, d), δ 7,58H-d (4H, d), δ 7,12H-c (4H, d) и δ 7,07H-b (4H, d) (рис. 2a–c) были отнесены к протонам водорода в ароматических кольцах основной полимерной цепи. Сигналы k1 δ 6,93 (2H, d), k2 δ 7,44 (2H, d) и k3 δ 7,54 (2H, d) (рис. 2a) были отнесены к протонам концевых ароматических колец, соединенных с гидроксильными концевыми группами, а сигналы протонов k4 δ 7,47 (2H, d) и k5 δ 7,87 (2H, d) (рис. 2б) – к протонам ароматических колец, соединенных с хлорными концевыми группами.

На основе спектрального анализа было рассчитано соотношение получаемых в процессе синтеза концевых –ОН и –Сl групп (табл. 1). Данное соотношение было определено путем сравнения интегральных площадей полученных сигналов k1 и k4, которые относятся к протонам концевых ароматических колец, соединенных с гидроксильными и хлорными концевыми группами, соответственно. Из табл. 1 следует, что в случае 3.5% избытка ДХ-ДФС в получаемом полимере значительно (в 3.6 раза) превалирует доля –Сl концевых групп. Данный полимер обозначили как ПФСФ-Сl. При эквимольном соотношении мономеров незначительно преобладает доля концевых –ОН групп (в 1.3 раза). Поэтому данный полимер получил обозначение ПФСФ-ОН. Также путем сравнения нормированных (на один протон) интегральных площадей сигналов внутренней и концевой групп была рассчитана длина цепи полимера. Расчетное количество звеньев в полимерной цепи приведено в табл. 1.

Изучение молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров методом ГПХ показало, что синтез ПФСФ с блокированием концевых групп приводит к получению полимеров с унимодальным молекулярно-массовым распределением. Как видно из таблицы 1 синтезированные ПФСФ имеют схожие значения молекулярных масс ($M_w = 42\ 000$ и $47\ 000$ г моль⁻¹), что также практически совпадает с молекулярными массами коммерческих полимеров ($M_w = 48\ 000$ – $59\ 000$ г моль⁻¹). Это подтверждается как методом ГПХ, так и оценками,

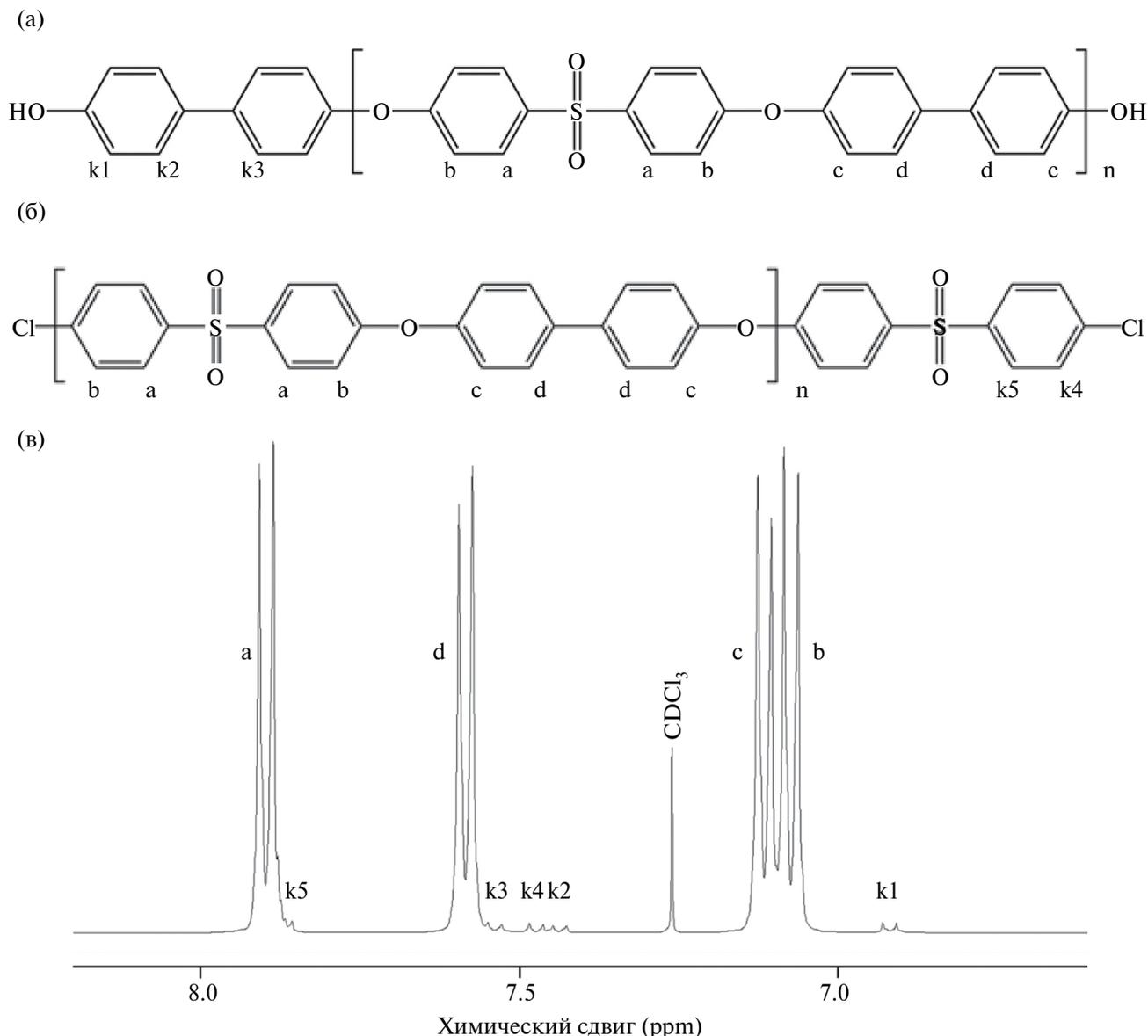


Рис. 2. Спектр ЯМР синтезированных образцов ПФСФ: а) структура ПФСФ с –ОН концевыми группами; б) структура ПФСФ с –Cl концевыми группами; в) общий вид спектра ПФСФ.

сделанными по результатам ЯМР. Причем два метода демонстрируют хорошую сходимость (см. табл. 1).

Методом ДСК была определена температура стеклования $T_{ст}$ синтезированных полимеров. Полученные данные представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что полимеры, имея близкие значения молекулярных масс M_w , обладают схожими температурами стеклования вне зависимости от условий синтеза ПФСФ.

В табл. 2 представлены также величины чисел осаждения. Было обнаружено, что величина ЧО при схожих M_w практически не зависит от химической структуры концевых групп синтезированных

ПФСФ (табл. 2). Для фазового разделения полимерного раствора из синтезированных полимеров требуется одинаковое количество воды (11.3–11.4 г/дл в случае 2 мас. % раствора ПФСФ в НМП). Полученные результаты по определению ЧО для ПФСФ несколько отличаются от ПСФ, синтезированных с разными концевыми группами [27], где меньшие значения ЧО наблюдались для полимеров с концевыми –Cl группами.

В табл. 2 представлены результаты измерения контактного угла смачивания по воде пленок ПФСФ. Можно заметить, что преобладание –ОН концевых групп в синтезированном полимере приводит к большей гидрофильности получаемых пленок. Так, в случае образца ПФСФ-ОН

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов ПФСФ, определенные методом ГПХ и оцененные с помощью спектров ЯМР

Полимер	(–ОН) : (–Сl)	M_w , г моль ⁻¹	M_n , г моль ⁻¹	M_w/M_n	Расчетное количество звеньев	$M_{ЯМР}$, г моль ⁻¹
ПФСФ-ОН	1.3 : 1	42 000	21 000	2.0	40	18 000
ПФСФ-Сl	1 : 3.6	47 000	19 000	2.5	33	15 000

Таблица 2. Свойства синтезированных ПФСФ

Полимер	$T_{ст}$, °С	ЧО, г/дл	$\theta_{воды}$, °	Прочность, МПа	Отн. удл., %
ПФСФ-ОН	216	11.4	52	16.0	4.3
ПФСФ-Сl	220	11.3	68	16.6	3.6

(соотношение (–ОН) : (–Сl) – 1.3:1) угол смачивания по воде составляет 52°. По мере увеличения доли –Сl концевых групп в полимере увеличивается гидрофобность получаемых пленок: для образца ПФСФ-Сl (соотношение (–ОН):(–Сl) – 1:3.6) угол смачивания по воде составляет 68°. Следует подчеркнуть, что пленки из синтезированных в данной работе образцов ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl действительно обладают большей гидрофильностью по сравнению с коммерческими образцами ПФСФ, для которых краевой угол смачивания по воде составляет 92.2° [15].

Механические свойства пленок из синтезированных образцов ПФСФ представлены в табл. 2. Видно, что образцы имеют довольно близкие значения прочности (16.0 и 16.6 МПа) и относительного удлинения при разрыве (3.6 и 4.3%). Таким образом, можно сделать вывод, что химическая структура концевых групп ПФСФ практически не оказывает влияния на механические свойства полимера. В то же время следует отметить, что механические свойства пленок синтезированных гидрофильных образцов ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl уступают аналогичным значениям для гидрофобных пленок чистого ПФСФ – прочность 79.7 МПа и относительное удлинение 132% [15]. Важно, что сплошные мембраны (пленки) в работе [15] были также получены на стеклянной подложке из 20 мас. % ПФСФ (коммерческий образец фирмы BASF) в НМП. Молекулярно-массовые характеристики (M_w) образцов полимеров ПФСФ-ОН, ПФСФ-Сl и ПФСФ близки и составляют 42 000, 47 000 и 48 000 г моль⁻¹, соответственно. В этой связи, различие в механических характеристиках, по-видимому, связано с более мягким режимом отжига пленок ПФСФ: отлитые сплошные мембраны помещали в вакуумную печь при температуре 170°C на 1 ч, после чего температуру постепенно повышали до 230°C при скорости нагревания 15°C/20 мин и затем выдерживали в течение

15 ч для полного удаления остатков растворителей [15]. В данной работе образцы пленок ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl отжигали при более высокой температуре 250°C в течение 24 ч.

3.2. Свойства пористых мембран из ПФСФ

Из формовочных растворов ПФСФ/НМП/ПЭГ-400 (21/54/25 мас. %) были полученные плоские мембраны. Значения динамической вязкости $\eta_{дин}$ растворов из синтезированных образцов ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl составили 7 400 и 8600 мПа с, соответственно. Отличие величин динамической вязкости $\eta_{дин}$ можно объяснить небольшим различием молекулярной массы синтезированных ПФСФ ($M_w = 42 000$ и $47 000$ г моль⁻¹, соответственно). То есть, можно сделать вывод, что химическая структура концевых групп ПФСФ не влияет на вязкостные свойства получаемых формовочных растворов.

На рис. 3а, б приведены СЭМ микрофотографии поперечного сечения и поверхностимембран из синтезированных образцов ПФСФ. Как видно из рис. 3а, полученные мембраны из ПФСФ имеют выраженную асимметричную структуру. В мембранах присутствует верхний более плотный тонкий слой, за которым следует подложка, состоящая из пальцеобразных макропор. Следует отметить, что морфология поверхности верхнего слоя для мембран, полученных из ПФСФ-ОН и ПФСФ-Сl, не имеет существенных отличий (рис. 3б). По полученным СЭМ изображениям поперечного сечения (рис. 3а) были определены толщины плоских мембран из ПФСФ. Было установлено, что средняя толщина мембран, изготовленных при помощи ракля с величиной зазора 200 мкм, составляет 90 мкм. Согласно данным СЭМ, можно сделать вывод что наличие концевых гидроксильных или хлорных групп в структуре синтезированных образцов ПФСФ не влияет на геометрические

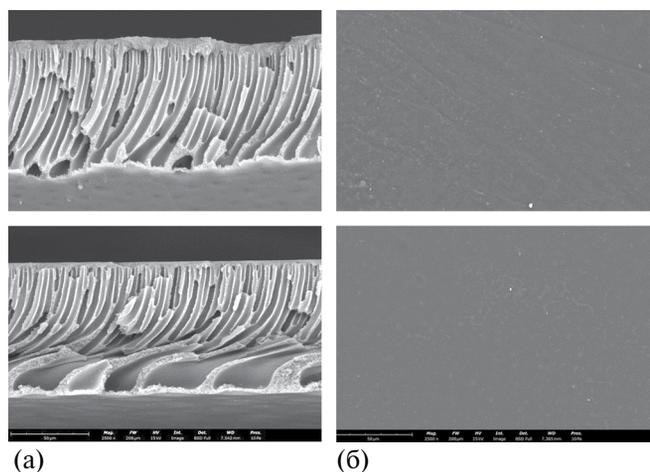


Рис. 3. СЭМ микрофотографии плоских мембран из синтезированных образцов ПФСФ: поперечное сечение (а) и поверхность (б) мембран.

параметры и морфологию получаемых плоских мембран.

В табл. 3 представлены данные по транспортным свойствам плоских мембран из ПФСФ, которые были получены из растворов с ПФСФ с разным соотношением концевых групп. Из табл. 3 можно заметить, что проницаемость по воде при давлении 0.1 МПа мембраны из образца ПФСФ-ОН ($J = 66 \text{ л/м}^2 \text{ ч бар}$) в 1.5 раза выше по сравнению с плоской мембраной из образца ПФСФ-С1 ($J = 44 \text{ л/м}^2 \text{ ч бар}$), в котором значительно превалирует доля хлорных концевых групп. Данное обстоятельство связано с большей гидрофильностью мембраны из ПФСФ-ОН (см. табл. 2). При этом обе мембраны демонстрируют высокие разделительные характеристики. Так, коэффициент задерживания по калибранту Blue Dextran ($M_w = 70\,000 \text{ г моль}^{-1}$) для обеих мембран составляет 99.9%. Необходимо добавить, что транспортные свойства плоских мембран из синтезированных в данной работе ПФСФ превосходят транспортные свойства плоских мембран из коммерческих ПФСФ (производителей Solvay [12], BASF [9], Sigma-Aldrich [11]), которые обладают в 4–6 раз более низким потоком по воде ($< 10 \text{ л/м}^2 \text{ ч}$ при 0.1 МПа).

В табл. 3 представлены данные порометрии мембран. Видно, что значения размеров пор для обеих мембран близки: $d_{\text{макс}}$ составляет 22,8–23,4 нм, а $d_{\text{ср}} - 7.2-7.4 \text{ нм}$. При этом значение поверхностной

пористости мембраны из ПФСФ-С1 (3.5%) в 1.5 раза превосходит аналогичные значения для мембраны из ПФСФ-ОН (2.3%). Несмотря на большее значение поверхностной пористости мембраны из ПФСФ-С1 (при одинаковом среднем размере пор), ее транспортные характеристики существенно ниже. Это, в свою очередь, подтверждает значительную роль гидрофильности полимера при создании высокопроизводительных УФ-мембран. Таким образом, плоские мембраны из ПФСФ с преимущественно гидроксильными концевыми группами обладают более высокими транспортными характеристиками по сравнению с мембранами из ПФСФ с хлорными концевыми группами, что обусловлено исключительно большей гидрофильностью мембранного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы ПФСФ с различным содержанием концевых групп (хлорных и гидроксильных) с близкими значениями молекулярных масс ($M_w = 42\,000-47\,000 \text{ г моль}^{-1}$). Синтез проводили методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения в ДМАА при различном соотношении мономеров ДГДФ и ДХДФС. Методом ЯМР подтверждено закономерное возрастание доли хлорных концевых групп с увеличением избытка ДХДФС (образец ПФСФ-С1). Однако при эквимольном соотношении мономеров доля ПФСФ с гидроксильными концевыми группами превалировала в 1.3 раза (образец ПФСФ-ОН). По данным ДСК оба полимера имеют близкие температуры стеклования (216–220°C). Обнаружено, что числа осаждения при близких значениях M_w практически не зависят от природы двух исследованных типов концевых групп. Это, по-видимому, связано с близкими значениях M_w для обоих образцов. Природа концевых групп не оказывает также влияния на механические свойства полимера. При этом оба полимера имеют высокие значения прочности (16.0 и 16.6 МПа). Методом лежащей капли показано, что ПФСФ-ОН является более гидрофильным материалом и имеет угол смачивания по воде 52° по сравнению с 68° для ПФСФ-С1.

Осаждением в воде формовочных растворов ПФСФ/НМП/ПЭГ-400 (21/54/25 мас. %) получены пористые плоские мембраны. Согласно СЭМ-микрофотографиям поперечного сечения и поверхности мембран, можно заключить, что

Таблица 3. Транспортные свойства плоских мембран из синтезированных ПФСФ

Полимер	$\eta_{\text{лин}}$ раствора, мПа с	J , л/м ² ч бар	$R_{\text{Blue Dextran}}$, %	$d_{\text{макс}}$, нм	$d_{\text{ср}}$, нм	ϵ , %
ПФСФ-ОН	7400	66	99.9	22.8	7.4	2.3
ПФСФ-С1	8600	43	99.9	23.4	7.2	3.5

природа концевых групп ПФСФ не влияет на геометрические параметры и морфологию получаемых плоских мембран. При этом обе мембраны имеют тонкий внешний мезопористый (диаметр порядка 7 нм) слой и пальцевидные макропоры в подложке. Ввиду более высокой гидрофильности мембраны из ПФСФ-ОН демонстрируют более высокие значения проницаемости по сравнению с мембранами из ПФСФ-Cl; проницаемость по воде составляет 66.1 и 44.3 л/м² ч бар, соответственно. Важно подчеркнуть, что полученные плоские асимметричные УФ мембраны из синтезированных образцов ПФСФ имеют коэффициент задерживания по калибранту Blue Dextran 99.9%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00711, <https://rscf.ru/project/22-19-00711/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Praneet, K., James T., Sridha, S. // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 248. P. 297–306.
2. Darvishmanesh S., Jansen J.C., Tasselli F., Tocci E., Luis P., Degreve J., Drioli E.I., Van der Bruggen B. // Journal of Membrane Science. 2011. V. 379. № 1–2. P. 60–68.
3. Darvishmanesh S., Tasselli F., Jansen J. C., Tocci E., Bazzarelli F., Bernardo P., Luis P., Degreve J., Drioli E., Van der Bruggen B. // Journal of membrane science. 2011. V. 384. № 1–2. P. 89–96.
4. Dizman C., Tasdelen M. A., Yagci Y. // Polymer International. 2013. V. 62. № 7. P. 991–1007.
5. Ultrason® E, S, P (PESU, PSU, PPSU). URL: <https://www.basf.com/cn/documents/en/chinaplas/UltrasonESPproductbrochureEN.pdf> (Дата обращения: 27.10.2023).
6. Nayak M. C., Isloor A. M., Moslehyani A., Ismail A.F. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical engineers. 2017. V. 77. P. 293–301.
7. Kiani S., Mousavi S. M., Shahtahmassebi N., Saljoughi E. // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. №. 35. P. 16250–16259.
8. Feng Y., Han G., Zhang L., Chen S. B., Chung T. S., Weber M., Staudt C., Maletzko C. // Polymer. 2016. V. 99. P. 72–82.
9. Xiao S., Yu S., Yan L., Liu Y., Tan X. // Chinese Journal of Chemical Engineering. V. 25. № 4. P. 408–414.
10. Hwang L. L., Chen J. C., Wey M. Y. // Desalination. 2013. V. 313. P. 166–175.
11. Gronwald O., Frost I., Ulbricht M., KouchakiShalm-ani A., Panglich S., Grünig L., Handge U., Abetz V., Heijnen M., Weber M. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 250. P. 117107–117127.
12. Moideen K, I., Isloor A.M., Ismail A.F., Obaid A., Fun H.K. // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. № 42. P. 19810–19819.
13. Yin Q., Zhang Q., Cui Z., Li W., Xing W. // Polymer. 2017. V. 124. P. 128–138.
14. Arockiasamy D.L., Alhoshan M., Alam J., Muthumareeswaran M.R., Figoli A., Kumar S.A. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 174. P. 529–543.
15. Tang Y., Widjojo N., Shi G. M., Chung T. S., Weber M., Maletzko C. // Journal of membrane science. 2012. V. 415. P. 686–695.
16. Jullok N., Van Hooghten R., Luis P., Volodin A., Van Haesendonck C., Vermant J., Van der Bruggen B. // Journal of Cleaner Production. 2016. V. 112. P. 4879–4889.
17. Jullok N., Darvishmanesh S., Luis P., Van der Bruggen B. // Chemical engineering journal. 2011. V. 175. P. 306–315.
18. Jullok N., Deforche T., Luis P., Van der Bruggen B. // Chemical engineering science. 2012. V. 78. P. 14–20.
19. Fritzsche A.K., Murphy M.K., Cruse C.A., Malon R.F., Kesting R.E. // Gas Separation & Purification. 1989. V. 3. № 3. P. 106–116.
20. Weng T. H., Tseng H. H., Wey M. Y. // International journal of hydrogen energy. 2008. V. 33. № 15. P. 4178–4182.
21. Sani N. A. A., Lau W. J., Ismail A. F. // RSC Advances. 2015. V. 5. № 17. P. 13000–13010.
22. Sani N. A. A., Lau W. J., Ismail A. F. // Journal of Polymer Engineering. 2014. V. 34. № 6. P. 489–500.
23. Alsahy Q. F., Ali J. M., Abbas A. A., Rashed A., Bruggen B. V. D., Balta S. // Desalination and Water Treatment. 2013. V. 51. № 31–33. P. 6070–6081.
24. Luo L., Han G., Chung T. S., Weber M., Staudt C., Maletzko C. // Journal of Membrane Science. 2015. V. 476. P. 162–170.
25. Plisko T., Karslyan Y., Bilyukevich A. // Materials. 2021. V. 14. № 19. P. 5740.
26. Anokhina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I. // Membranes. 2022. V. 12. №. 11 P. 1113.
27. Борисов И.Л., Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю., Волков В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 3. С. 248–256.
28. Matveev D., Raeva A., Borisov I., Vasilevsky V., Matveeva Y., Zhansitov A., Khashirova S., Volkov V. // Membranes. 2023. V. 13. № 4. P. 412.

Influence of the Chemical Structure of Terminal Groups on the Properties of Ultrafiltration Membranes from Polyphenylene Sulphone

D. N. Matveev^{1,2} *, A. Yu. Raeva^{1,2}, A. A. Zhansitov², T. S. Anokhina¹,
K. T. Shakhmurzova², Zh. I. Kurdanova², S. Yu. Khashirova^{1,2}, V. V. Volkov^{1,2}, I. L. Borisov^{1,2}

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninsky prospect, 29, Moscow, 119991 Russia*

²*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Chernyshevsky str., 173, Nalchik, 360004 Russia*

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

For the first time, for the problem of high-performance ultrafiltration flat-sheet membranes casting, polyphenylene sulfones (PPSF) with chlorine and hydroxyl terminal groups were synthesized and studied. The synthesis of PPSF was carried out in dimethylacetamide at different ratios of 4,4'-dihydroxydiphenyl and 4,4-dichlorodiphenylsulfone monomers. Two samples with a predominant content of hydroxyl and chlorine terminal groups, PPSF-OH and PPSF-Cl, were studied using NMR, GPC and DSC methods. The coagulation values of polymer solutions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), the mechanical properties and hydrophilicity of the materials were also determined. Both PPSF samples have high strength modulus (16.0–16.6 MPa). Using the method of deposition in water of PPSF solutions in NMP with PEG-400 additives, flat-sheet porous asymmetric membranes with a mesoporous (diameter of about 7 nm) thin outer layer and finger-like macropores in the substrate were obtained. An increase in the proportion of –OH terminal groups increases the hydrophilicity of the polymer. This, in turn, made it possible to obtain flat-sheet membranes based on PPSF-OH with a water permeability of 66.1 l/m² h bar, which is 1.5 times higher than the water permeability of the PPSF-Cl membrane. At the same time, both membranes demonstrate the Blue Dextran ($M_w = 70,000 \text{ g mol}^{-1}$) rejection of 99.9%.

Keywords: polyphenylene sulfone, synthesis, chemical structure, asymmetric membranes, ultrafiltration

УДК 544.6.018.4

ИСПЫТАНИЕ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН “ПОЛИМЕРНАЯ ПЛЕНКА – СУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИСТИРОЛ” В МЕТАНОЛЬНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ ПРИ 60°C. КРОССОВЕР МЕТАНОЛА

© 2024 г. Д. А. Крицкая^{а, *}, К. С. Новикова^б, Е. А. Сангинов^б, А. Н. Пономарев^а

^аФилиал Федерального исследовательского центра химической физики имени Н.Н. Семенова РАН,
пр. Академика Семенова, Черноголовка, 1, Московская обл., 142432 Россия

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук,

пр. Академика Семенова, Черноголовка, 1, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: dianakrit@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Измерены коэффициенты диффузионной проницаемости метанола через синтезированные композитные мембраны “полимерная пленка – сульфированный полистирол” и мембрану Нафион-115. Для нескольких композитных мембран с существенно различающимися транспортными свойствами рассчитаны величины диффузионного потока метанола ($q_{дифф}$) через эти мембраны в условиях прямого метанольного топливного элемента (МТЭ) при 60°C и 1–2 М концентрации питающего раствора. С использованием метода циклической вольт-амперометрии (ЦВА) проведены прямые измерения “кроссового тока” и кроссовера метанола ($q_{ЦВА}$) в МТЭ на основе этих мембран. Установлено, что значения $q_{ЦВА}$ в среднем на 15% ниже соответствующих значений $q_{дифф}$, рассчитанных для каждой мембраны на основании ее индивидуальных параметров (площадь, толщина, коэффициент проницаемости метанола). Наблюдаемое соотношение $q_{ЦВА} < q_{дифф}$ предложено объяснить неконтролируемым в эксперименте и, вероятно, неполным окислением метанола на катоде. На основании полученных данных можно заключить, что без контроля степени окисления метанола на катоде МТЭ экспериментальные значения кроссовера $q_{ЦВА}$ могут заметно отличаться от расчетного $q_{дифф}$ и реального значений кроссовера метанола в МТЭ. Проведено сравнительное исследование вольтамперных характеристик МТЭ на основе синтезированных композитных мембран с существенно различающимися транспортными свойствами и мембраны Нафион-115. Установлено, что при 60°C и 1 М концентрации питающего раствора величина кроссовера метанола практически не влияет на вольтамперные характеристики МТЭ.

Ключевые слова: полимерная мембрана, сульфированный полистирол, композит, диффузия метанола, кроссовер, топливный элемент

DOI: 10.31857/S2218117224020072, EDN: NWTBWB

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные топливные элементы с использованием водорода и метанола в качестве топлива и кислорода (воздуха) как окислителя являются не просто перспективными, но уже реально используемыми источниками электрической энергии [1, 2]. Прямые воздушно-метанольные топливные элементы (МТЭ) имеют определенные преимущества в сравнении с воздушно-водородными (ВВТЭ) благодаря большей удельной плотности

энергии и простоте хранения и транспортировки топлива. В настоящее время имеются серьезные обстоятельства, ограничивающие широкое практическое применение таких источников энергии. Одно из таких обстоятельств – существенная величина кроссовера – проникновения топлива из анодной области ТЭ через ионообменную мембрану к катоду. Кроссовер не только снижает эффективность устройства и использования топлива, но также, в силу высокой токсичности метанола,

существенно усложняет меры безопасности и ограничивает область использования [3–6].

Наиболее широко используемой мембраной в настоящее время является мембрана типа Нафион [7, 8]. Нафион обладает достаточно высокой химической и термической стабильностью, хорошей ионной проводимостью, но, как материал, он дорог и характеризуется большой величиной кроссовера. Эти обстоятельства стимулируют поиск новых более дешевых полимерных ионопроводящих мембран с хорошими физико-химическими и механическими характеристиками, меньшими величинами кроссовера топлива [9–11]. Одним из наиболее развиваемых подходов получения таких мембран является синтез композитов, прекурсоров мембран “полимерная матрица-полистирол”, с последующим сульфированием внедренного полистирола (ПС) [11, 12]. В качестве исходных матриц используются промышленные полимерные пленки фторированных и углеводородных полимеров: поливинилиденфторид (ПВДФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилен (ПЭ), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), полипропилен (ПП) и др., обладающие достаточной химической и термической стойкостью, хорошими механическими свойствами. В этом направлении широкое развитие получили методы синтеза подобных композитных мембран путем радиационной подпучковой или постполимеризации стирола в различные матрицы [11–16].

В последние годы активно исследовались возможности синтеза ионообменных мембран на основе таких композитов путем термической полимеризации стирола, сорбируемого из жидкой или паровой фазы в полимерную пленку, с последующим сульфированием внедренного полистирола [17]. Было установлено, что сформированные таким образом мембраны обладают хорошими характеристиками: обменной емкостью до 2.8 ммоль/г, протонной проводимостью водонасыщенных мембран при комнатной температуре до 150 мСм/см, сорбционной емкостью воды 14–30 моль воды/моль сульфогрупп. Сравнительные испытания синтезированных мембран в ВВТЭ и МТЭ показали, что максимальная мощность ТЭ на основе синтезированных мембран не уступает ТЭ на основе мембраны Нафион, а в некоторых случаях и превышает на 20–40% [18, 19].

При работе ВВТЭ и МТЭ в анодную часть ТЭ подается “топливо” – газообразный увлажненный водород или водный раствор метанола. Топливо активно расходуется в реакции с катализатором на аноде ТЭ, но некоторая его часть под действием градиента концентраций проходит через мембрану и таким образом непроизводительно теряется. Такой поток топлива называют кроссовером. Как показали многие исследования, кроссовер метанола в МТЭ – это не только потеря топлива, но и

ухудшение работы ТЭ из-за отравления катодного катализатора. Естественно, что величина кроссовера метанола – одна из необходимых характеристик работы МТЭ.

Наиболее простым способом определения величины кроссовера метанола в МТЭ является расчет диффузионного потока метанола через протонную проводящую мембрану. Для этого должны быть известны индивидуальные характеристики мембраны – коэффициент проницаемости метанола, толщина и площадь мембраны, которая находится в непосредственном контакте с раствором метанола. Оценки показывают, что ошибка такого расчета не менее 10%.

Для прямого экспериментального определения значений кроссовера MeOH используется метод измерения “кроссоверного” тока, формируемого в результате электролитического окисления метанола на катоде (в отсутствие кислорода в катодной области МТЭ) при инверсии электродных потенциалов [8, 20–23]. Для измерения кроссоверного тока в реальных условиях МТЭ используют хроноамперометрию после скачка потенциала [20], вольтамперометрию с линейной разверткой [21] и циклическую вольтамперометрию (ЦВА) [22]. Авторы работы [21] выделяют и детально описывают метод вольтамперометрии с линейной разверткой. Используя этот метод, было установлено, что при 70°C в МТЭ на основе мембраны Нафион-115 кроссовер метанола составляет около 40% от потока метанола, расходуемого на создание рабочего тока ТЭ.

Точность определения кроссовера метанола методами вольт-амперометрии зависит от степени окисления “кроссоверного” метанола на катоде, достигаемой в реальных условиях работы МТЭ. Уверенное определение степени окисления метанола на катоде – дополнительная экспериментальная задача, и в большинстве работ степень окисления просто принимают равной 100%. В работе [20] было показано, что при определении кроссовера метанола методами вольтамперометрии необходимо также учитывать влияние электроосмотического переноса молекул метанола, перемещаемых в условиях метода с протонами от катода к аноду. Математическое моделирование процессов диффузии молекул метанола в мембране Нафион и сопоставление полученных решений с результатами вольт-амперометрии позволили авторам [20] определить коэффициенты k_{osm} , учитывающих вклад электроосмотического переноса в зависимости от концентрации питающего раствора MeOH. Как установлено, даже при низких концентрациях питающего раствора этим вкладом нельзя пренебрегать.

Целью предлагаемой работы являются: 1) измерение коэффициентов диффузионной проницаемости метанола через синтезированные мембраны с использованием двухкамерной ячейки и определение

расчетных значений кроссовера метанола; 2) изготовление в идентичных условиях мембранно-электродных блоков (МЭБ) для МТЭ на основе нескольких синтезированных композитных протон-проводящих мембран и мембраны Нафион-115, измерение величины кроссовера метанола методом ЦВА и сравнение его с расчетным значением для каждого МТЭ; 3) сравнительные исследования вольтамперных характеристик соответствующих МТЭ при 60°C на основе синтезированных мембран и Нафиона-115.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимерных композитных мембран

Для синтеза композитных мембран использовали разработанный нами ранее метод формирования эффективных протон-проводящих мембран на основе отечественных промышленных пленок путем термической полимеризации стирола, сорбированного в пленку-матрицу из раствора мономера или его насыщенных паров с последующим сульфированием введенного ПС [17]. В качестве полимерной матрицы для композитных мембран использовали пористые пленки ПТФЭ (пор-ПТФЭ) производства ООО “Формопласт”, Санкт-Петербург, и пленки СВМПЭ. Сульфирование ПС, введенного в пленки-матрицы, осуществляли описанным ранее способом [24, 25].

Определение коэффициента диффузионной проницаемости метанола

Коэффициент диффузионной проницаемости метанола через синтезируемые мембраны (P_{MeOH}) определяли при 22°C, используя лабораторную двухкамерную установку. Исследуемая мембрана плотно зажималась между окнами камер 1 и 2. В камеру 1 заливали водно-метанольный раствор концентрации $C_1 = 2$ моль/л, в камеру 2 – деионизированную воду. Далее в течение 2 ч через 10–20 мин из камеры 2 отбирали пробы для определения концентрации метанола $C_2(t)$. Концентрацию $C_2(t)$ определяли, используя характеристическую линию ИК-поглощения метанола с максимумом при 1015 см^{-1} (валентные колебания связи C-O).

Коэффициент диффузионной проницаемости метанола рассчитывали по соотношению (1):

$$P_{MeOH} = Q / \{ (C_1 - C_2) (S_{membr} / d_{membr}) \}, \quad (1)$$

где Q – средний за интервал времени t поток метанола через мембрану в камеру 2, S_{membr} и d_{membr} – площадь и толщина водонасыщенной мембраны при 22°C соответственно.

Значения P_{MeOH} при 60°C рассчитывали, используя значения P_{MeOH} , измеренные при 22°C, и полагая, что температурная зависимость проницаемости

метанола для композитных мембран мало отличается от аналогичной зависимости для Нафиона-115, для которого энергия активации диффузии метанола составляет 4800 кал/моль [20]. Значение P_{MeOH} , рассчитанное нами для мембраны Нафион-115 при 60°C, практически совпадает с аналогичным значением, полученным в работе [20] в близких экспериментальных условиях. Следует также отметить, что изменение энергии активации диффузии метанола в пределах ± 200 кал/моль меняет расчетное значение P_{MeOH} при 60°C в пределах $\leq 4\%$.

Изготовление мембранно-электродных блоков

Анодные и катодные электроды МЭБ изготовлены путем напыления каталитических чернил на основе катализатора HiSPECPtRu/C (50 мас. % Pt, 25 мас. % Ru) и суспензии Нафион (Nafion DE-1021, DuPont) с соотношением Нафион/сажа = 0.7 (мас.) на газодиффузионную бумагу Freudenberg H23C4 и H23C8 (Freudenberg FCCT SE&Co KG) с помощью установки Prism BT (Ultrasonic Systems, Inc., USA) при температуре 100°C. Загрузка металла составила 1.2 мг/см^2 , активная площадь электродов – 1 см^2 . Сборку МЭБ производили методом прессования подготовленных электродов с мембраной в течение 3 мин при давлении 80 кг/см^2 и температуре 120°C (для мембран Нафион и СВМПЭ-сПС) и комнатной (пор-ПТФЭ-сПС).

Испытания мембран в прямом метанольном топливном элементе

Сравнительные испытания синтезированных мембран и мембран Нафион в составе МТЭ проводили при 60°C в ячейке Electrochem с активной областью 1 см^2 на станции GREENLIGHT innovation. Перед испытанием проводили активацию МЭБ в потенциостатическом режиме при напряжении 0.4 В в течение 1 ч при подаче на анод потока водорода; на катод подавали поток воздух со скоростью 0.4 л/мин и относительной влажностью 100% при температуре ячейки. Затем вместо водорода подавали 1 М раствор метанола (5 мл/мин) и производили нагрев ячейки до 60°C. После нагрева МТЭ выдерживали под нагрузкой $E = 0.2 \text{ В}$ при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Вольтамперные характеристики МТЭ регистрировали в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата PS-45X (ООО “Electrochemical Instruments”, Россия), время измерения каждого шага составляло 3 мин.

Измерение кроссовера метанола в МТЭ

Кроссовер метанола через мембраны определяли в МЭБ прямого спиртового ТЭ в ячейке Electrochem с активной областью 1 см^2 методом ЦВА с помощью потенциостата PS-45X (ООО “Electrochemical

1 Instruments”, Россия) при 60°C. Рабочий электрод продували аргоном с относительной влажностью 100%, через второй электрод пропускали 1 или 2 М раствор метанола. Перед измерением остатки кислорода удаляли потоком аргона при напряжении 0.2 В и регистрировали вольтамперограммы в диапазоне напряжений 0.1–1.2 В со скоростью развертки 0.020 В/с.

Во время измерения диффундирующие через мембрану молекулы метанола окисляются на рабочем электроде, создавая $J_{ЦВА}$ в цепи. Наблюдаемый максимальный ток на восходящей ветви циклограммы $J_{ЦВА-м}$ принимается равным кроссовому току. Полагали, что при соответствующем потенциале внешнего источника на рабочем электроде происходит 100% окисление кроссового метанола.

При определении кроссовера метанола принималось, что каждая молекула метанола, окисленная на рабочем электроде (катод МТЭ), создает 6 протонов (уравнение 2):



Каждый протон, перемещаясь от рабочего электрода к противоэлектроду (анод МТЭ), переносит с собой в среднем 2.5 молекулы воды или метанола [20], формируя таким образом электроосмотический поток метанола от катода к аноду МТЭ. Авторы работы [20] определили коэффициент электроосмотического переноса метанола (ξ) в условиях измерения как число молекул метанола, перенесенных с протонами к аноду после окисления одной молекулы метанола на рабочем электроде. При расчете ξ полагали, что нет предпочтения между сольватацией протона молекулами метанола или воды за пределами статистической доступности молекул метанола и воды, определяемой концентрацией метанола. Свободная энергия переноса протона из воды к разбавленному водному раствору метанола $\leq \pm 1$ кДж/моль [20, 26]. Как показано в работе [20], при 1 и 2 М концентрации питающего раствора значения ξ составили 0.27 и 0.56, а коэффициент k_{osm} , учитывающий влияние электроосмотического сопротивления на измеряемый поток метанола равен соответственно 1.136 и 1.27. Принимая это во внимание, реальный поток метанола $q_{ЦВА}$, пересекающий мембрану в методе ЦВА при 1 и 2 М концентрации питающего раствора, определяли по соотношению (3):

$$q_{ЦВА} = k_{osm} \left(J_{ЦВА-м} / NF \right), \quad (3)$$

где F – постоянная Фарадея, Кл/моль; N – число электронов, образующихся при полном окислении одной молекулы метанола, прошедшего через мембрану ($N = 6$); k_{osm} – электроосмотический

коэффициент; $J_{ЦВА-м}$ – максимальное значение плотности тока, А/см².

Поскольку в наших экспериментах степень окисления кроссового метанола не определена точно, следует полагать, что $q_{ЦВА} \leq q_{cross}$, где q_{cross} – реальное значение кроссовера метанола в МТЭ.

Определение расчетного значения диффузионного потока метанола, пересекающего мембрану МТЭ при 60°C

При расчете диффузионного потока метанола через мембрану ($q_{дифф}$) полагали, что на анодной поверхности мембраны концентрация метанола равна концентрации питающего раствора, на катодной стороне концентрация метанола равна 0. Полагали также, что площадь прямого контакта мембраны с питающим раствором равна площади мембраны $S_{мембр}$. Толщину мембраны в МТЭ при 60°C принимали равной толщине влажной мембраны при комнатной температуре.

Значения $q_{дифф}$ в условиях МТЭ при 60°C рассчитывали по соотношению (4):

$$q_{дифф} = P_{MeOH} \Delta C_{мембр} / d_{мембр} \quad (4)$$

где $\Delta C_{мембр}$ – разность концентрации метанола между анодной и катодной поверхностями мембраны в МТЭ, P_{MeOH} – коэффициент диффузионной проницаемости метанола через исследуемые мембраны при 60°C.

Принимая во внимание тот факт, что в реальных условиях МТЭ при 60°C толщина мембраны $\geq d_{мембр}$, а площадь контакта мембраны с питающим раствором $\leq S_{мембр}$ (раствор и мембрана разделены пористой бумагой), следует ожидать, что справедливо соотношение $q_{дифф} \geq q_{cross}$, где q_{cross} – реальное значение кроссовера метанола.

Как видно, используемые способы определения расчетного $q_{дифф}$ и измеряемого $q_{ЦВА}$ значений кроссовера позволяют определить их соотношение с реальным значением кроссовера метанола и между собой как:

$$q_{ЦВА} \leq q_{cross} \leq q_{дифф} \text{ и } q_{ЦВА} \leq q_{дифф}. \quad (5)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения настоящих исследований были отобраны мембраны с существенно отличающимися коэффициентами проницаемости метанола: мембрана Нафион-115 и 2 композитные мембраны (мембрана пористый ПТФЭ – сульфированный ПС (пор-ПТФЭ-СПС) и мембрана СВМПЭ – сульфированный ПС (СВМПЭ-СПС)),

синтезированные разработанными ранее методами термической полимеризации стирола, сорбированного в пленки-матрицы, с последующим сульфированием внедренного ПС, с обменной емкостью до 2.8 ммоль/г, содержащие до 50 вес. % ПС [17, 24, 25]. В таблице приведены индивидуальные транспортные характеристики исследуемых мембран и рассчитанные по соотношению (4) значения диффузионного потока метанола $q_{дифф}$ в МТЭ при 60°C и 1 и 2М концентрациях питающего раствора. Как следует из данных таблицы, обменная емкость, толщина, коэффициент проницаемости метанола и расчетные значения $q_{дифф}$ для исследуемых мембран меняются в широких пределах.

Измерения тока кроссовера метанола при 60°C в МТЭ

На рис. 1 представлена ЦВА МТЭ на основе синтезированной композитной мембраны СВМПЭ-сПС при 60°C. Наблюдаемый максимальный

ток на восходящей ветви циклограммы $J_{ЦВА-м}$ принимается равным току кроссовера метанола. На рис. 2 значения кроссоверного тока $J_{ЦВА-м}$ для МТЭ на основе исследуемых мембран сопоставлены со скоростью прокачки 1 и 2 М водного раствора метанола в анодной части МЭБ. Как видно, для всех исследуемых мембран увеличение скорости прокачки почти в 2 раза практически не влияет на измеряемые значения $J_{ЦВА-м}$, т.е. ток не ограничен диффузией метанола к электроду.

На рис. 3 значения тока $J_{ЦВА-м}$ сопоставлены с концентрацией раствора метанола в анодной части МЭБ. Как видно, для каждой из мембран значение $J_{ЦВА-м}$ растет практически пропорционально увеличению концентрации метанола. Из данных рис. 2 и 3 следует также, что кроссоверные токи в МТЭ при 60°C на основе мембран СВМПЭ-сПС и Нафион-115 практически одинаковы несмотря на то, что диффузионная проницаемость метанола в мембране СВМПЭ-сПС в 2 раза ниже (Табл.). В то же время при в 5 раз большей проницаемости

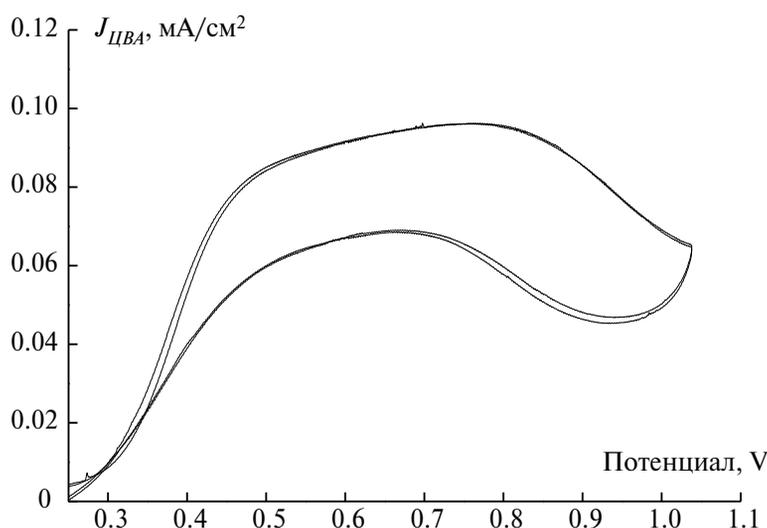


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма МТЭ на основе композитной мембраны СВМПЭ-сПС при 60°C. Концентрация питающего раствора метанола 1М.

Таблица. Физико-химические характеристики исследуемых мембран

Мембрана	ОЕ, 10 ⁻³ ммоль/г	$d_{мембр}$, МКМ	P_{MeOH} , 10 ⁻⁷ см ² /с, 60°C	Протонная проводимость, См/см		$q_{дифф}$, 10 ⁻⁷ моль/см ² с, 60°C	
				22°C	60°C	Концентрация CH ₃ OH	
						1М	2М
Нафион-115	0.9	150	35	0.05	0.09	2.3	4.6
пор-ПТФЭ-сПС (35% ПС)	1.7	170	72.4	0.10	0.12	4.3	8.6
СВМПЭ-сПС (43% ПС)	2.2	70	15.7	0.03	0.06	2.2	4.4

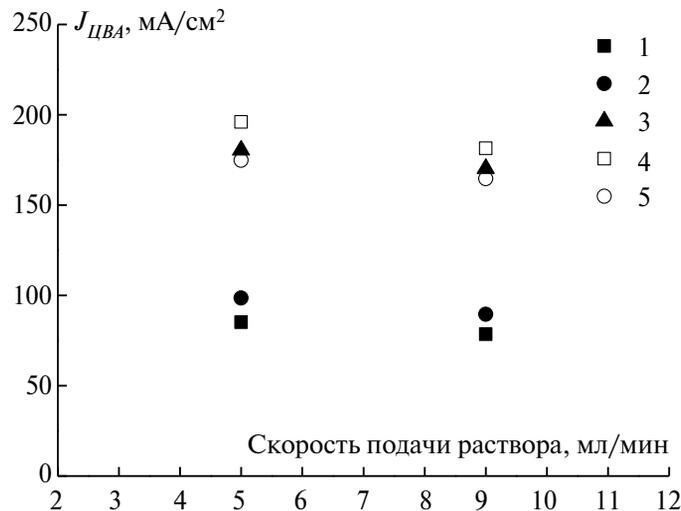


Рис. 2. Влияние скорости подачи раствора метанола в анодной части МТЭ на ток J_{CVA} при 60°C. 1 – Нафион-115, 1 М; 2 – СВМПЭ-сПС, 1 М; 3 – пор-ПТФЭ-сПС, 1 М; 4 – Нафион-115, 2 М; 5 – СВМПЭ-сПС, 2 М.

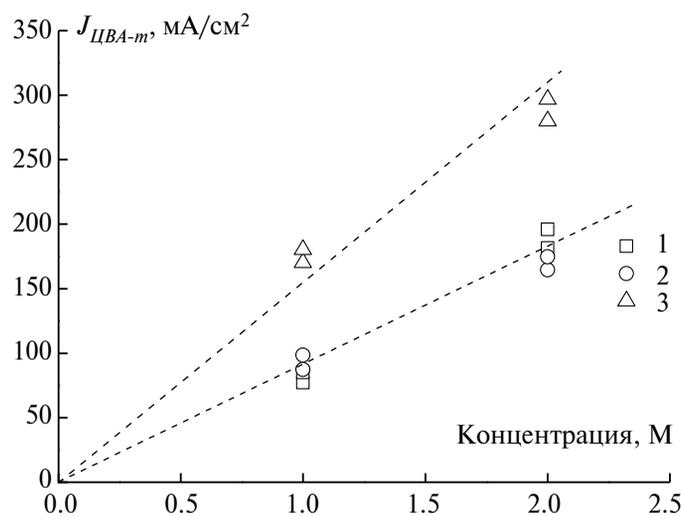


Рис. 3. Зависимость кроссового тока J_{CVA-m} от концентрации MeOH в анодной части МТЭ при 60°C и скоростях прокачки раствора 5 и 9 мл/мин. 1 – Нафион-115; 2 – СВМПЭ-сПС; 3 – пор-ПТФЭ-сПС.

метанола в мембране пор-ПТФЭ-сПС по сравнению с мембраной СВМПЭ-сПС (см. табл) кроссовый ток в МТЭ на основе этой мембраны заметно увеличивается. Как и следовало ожидать, кроссовер метанола (и кроссовый ток) в МТЭ определяется не только коэффициентом диффузионной проницаемости метанола, но и всем комплексом индивидуальных транспортных характеристик мембраны.

На рис. 4 значения q_{CVA} , полученные по соотношению (3) из кроссового тока J_{CVA-m} , сопоставлены с соответствующими им расчетными значениями $q_{дифф}$, учитывающими весь комплекс индивидуальных свойств каждой исследуемой мембраны. Как видно, измеренные и расчетные значения формируют линейную зависимость $q_{дифф}$

q_{CVA} , общую для мембраны Нафион и композитных мембран СВМПЭ-сПС и пор-ПТФЭ-сПС. Наблюдение общей линейной зависимости $q_{CVA} \sim q_{дифф}$ для различных по транспортным свойствам исследуемых мембран свидетельствует о том, что, как мы полагали при расчете значений R_{MeOH} , энергия активации диффузии метанола в них мало отличается от аналогичного значения для мембраны Нафион. Из данных рис. 4 следует также, что для всех исследованных мембран q_{CVA} в среднем на 15% ниже расчетных значений $q_{дифф}$. Причиной наблюдаемой разницы между q_{CVA} и $q_{дифф}$ может быть неконтролируемая и, возможно, пониженная степень окисления метанола на аноде в методе ЦВА.

Проведенное сравнение значений q_{CVA} и $q_{дифф}$ для нескольких разных мембран показывает, что

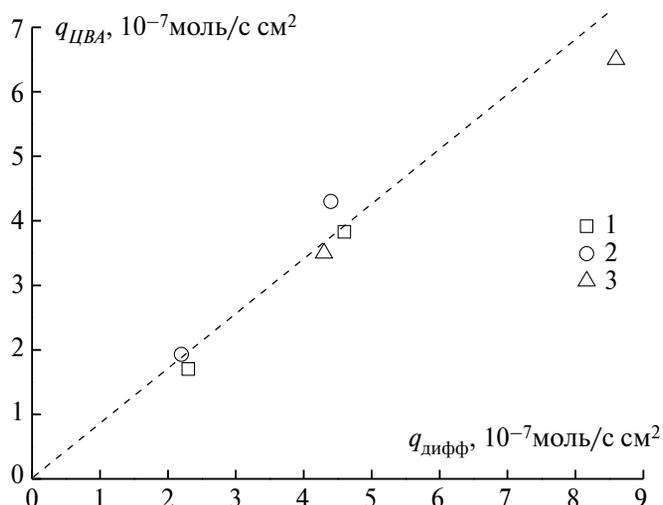


Рис. 4. Сопоставление значений кроссовера метанола q_{CVA} , измеренных методом ЦВА, с расчетными значениями q_{diff} при 60°C. Скорость прокачки раствора метанола 5 мл/мин; концентрация раствора метанола 1 и 2 М. 1 – Нафион-115; 2 – СВМПЭ-сПС; 3 – пор-ПТФЭ-сПС.

оба способа измерения дают близкие значения кроссовера и эти значения соотносятся согласно выражению (5), учитывающему условия эксперимента. Измерение кроссовера метанола методом ЦВА кажется более простым и доступным, однако без контроля степени окисления метанола на катоде МТЭ значения q_{CVA} могут заметно отличаться от реальных.

Кроссовер метанола в работающем МТЭ при 60°C

В работающем МТЭ (в области катода продувается увлажненный воздух) одновременно с диффузионным потоком метанола перемещаются протоны, создавая электроосмотический поток метанола ($q_{осм-ТЭ}$) и увеличивая кроссовер метанола в работающем МТЭ (в отличие от метода ЦВА). Каждый протон переносит с собой в среднем 2.5 молекулы воды или метанола. С учетом мольной концентрации метанола (χ) в растворе, сорбированном в мембрану, каждый протон должен переносить от анода к катоду соответственно 2.5χ молекул метанола. Таким образом, дополнительный электроосмотический поток метанола в работающем МТЭ можно оценить по соотношению (6):

$$q_{осм-ТЭ} = (2.5\chi) (J_{ТЭ}/F), \tag{6}$$

где $J_{ТЭ}$ – плотность тока МТЭ, А/см² и F – постоянная Фарадея, Кл/моль.

При 1–2 М концентрации питающего раствора и $J_{ТЭ} \approx 0.1–0.2$ А/см² электроосмотический поток $q_{осм-ТЭ}$, пересекающий мембрану одновременно с диффузионным потоком, составит $(0.5–1.8) \times 10^{-7}$ моль/с см², что, как следует из данных рис. 4, составляет не более 10% диффузионного потока q_{diff} . Увеличение плотности рабочего тока

или концентрации метанола в мембране приведет к соответствующему увеличению электроосмотического потока метанола в работающем МТЭ.

Вольтамперные характеристики МТЭ на основе исследуемых мембран

Приведенные выше результаты свидетельствуют о достаточно высокой идентичности процесса изготовления МЭБ и условий работы МТЭ на основе исследуемых мембран. Таким образом, различие вольтамперных характеристик МТЭ могло бы быть вызвано различием их проводимости и, возможно, разным значением кроссовера метанола.

На рис. 5 приведены вольтамперные и мощностные характеристики МТЭ на основе исследуемых композитных мембран и мембраны Нафион-115 при 60°C. Представленные данные свидетельствуют об отсутствии корреляции между значениями W_m , максимальной мощности МТЭ, и соответствующими значениями кроссовера метанола. Так МТЭ на основе мембран Нафион-115 и СВМПЭ-сПС характеризуются практически равными величинами кроссовера метанола, однако значения W_m отличаются на 30%. Значения W_m для МТЭ на основе мембран Нафион-115 и пор-ПТФЭ-сПС отличаются незначительно, в то время как величина кроссовера метанола в МТЭ на основе мембраны пор-ПТФЭ-сПС в 2 раза выше. Т.е. кроссовер оказывает основное влияние только вблизи равновесного потенциала (активационные потери, падение напряжения при плотности тока <25 мА/см²), а наблюдаемую разницу W_m , учитывая, что электроды приготовлены в одних и тех же условиях (т.е. электродные процессы должны идти с одинаковой эффективностью), можно отнести на счет внутреннего сопротивления МТЭ:

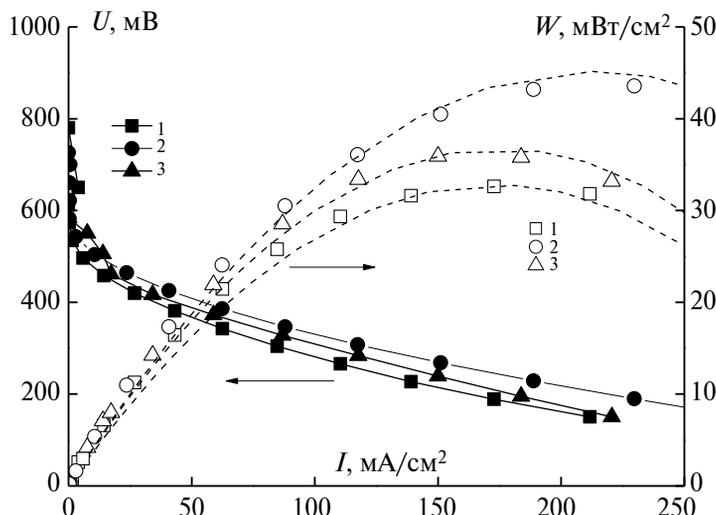


Рис. 5. Вольтамперные и мощностные характеристики МТЭ на основе синтезированных композитных мембран и мембраны Нафион-115 при 60°C и концентрации питающего раствора метанола 1 М. 1 – Нафион-115; 2 – СВМ-ПЭ-сПС; 3 – пор-ПТФЭ-сПС.

контактного сопротивления и проводимости исследуемых мембран. Несмотря на отличающуюся объемную проводимость образцов, удельные сопротивления образцов в топливной ячейке при 60°C, пересчитанные из объемной проводимости и толщины мембран (Табл.), сравнимы и составляют 0.14 ± 0.02 Ом см², а общий вклад этих сопротивлений при 200 мА/см² в W_m составляет <15%. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое на рис. 5 различие величин W_m связано с различием контактного сопротивления, омическими потерями на границе мембрана-электрод. Меньшие омические потери для мембран на основе сульфированного полистирола можно объяснить, например, высокой концентрацией сульфогрупп/протонов и, соответственно, улучшенным переносом протона (одна из стадии анодного и катодного процессов) между мембраной и электродом / каталитическим слоем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием двухкамерной ячейки измерены коэффициенты диффузионной проницаемости метанола через синтезированные композитные мембраны “полимерная пленка – сульфированный полистирол” и мембрану Нафион-115 при 22°C и рассчитаны величины диффузионного потока метанола $q_{дифф}$ через эти мембраны в условиях МТЭ при 60°C. Методом ЦВА измерены величины кроссовера метанола $q_{ЦВА}$ при 60°C в МТЭ на основе нескольких композитных мембран с существенно различающимися транспортными свойствами и мембраны Нафион-115. Установлено, что величина $q_{ЦВА}$ растет пропорционально концентрации питающего раствора MeOH и практически не

меняется при увеличении в 2 раза скорости прокачки раствора метанола в анодной части МТЭ.

Для всех исследованных мембран (включая и Нафион-115) величины кроссовера метанола, измеренные методом ЦВА, на 15% ниже значений диффузионного потока метанола в МТЭ $q_{дифф}$, рассчитанных на основании индивидуальных параметров каждой мембраны (площадь, толщина, диффузионная проницаемость метанола). Наблюдаемая разница отнесена как на счет неконтролируемой и, как предполагается, пониженной степени окисления метанола на катоде МТЭ в методе ЦВА.

Сравнение расчетного и экспериментального способов определения кроссовера метанола в МТЭ на основе нескольких мембран, с существенно различающимися транспортными характеристиками, показывает, что без контроля степени окисления метанола на катоде экспериментальные значения кроссовера $q_{ЦВА}$ могут заметно отличаться от расчетного $q_{дифф}$ и реального $q_{кросс}$ значений кроссовера метанола в МТЭ.

Установлено, что в МТЭ, работающем при 60°C и 1–2 М концентрации питающего раствора, дополнительный электроосмотический поток метанола через мембрану составляет менее 10% диффузионного потока.

Из вольтамперных характеристик МТЭ на основе исследуемых мембран следует, что при 60°C и 1 М концентрации питающего раствора кроссовер метанола практически не влияет на вольтамперные характеристики МТЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственными заданиями Филиала ФИЦ ХФ РАН (Per. № 122040500069-7) и ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Per. № АААА-А19-119061890019-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kraytsberg A., Ein-Eli Y.* // *Energ. Fuel.* 2014. V. 28. P. 7303. Wang Y., Diaz D.F.R., Chen K.S., Wang Z., Adroher X.C. // *Materials Today.* 2020. V. 32. P. 178.
2. *Филлипов С.П., Ярославцев А.Б.* // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. № 6. С. 627 (англоязычная версия: *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 6. P. 627).
3. *Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U.* // *Fuel Cells.* 2001. V. 1. № 1. P. 5.
4. *Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V.* // *Fuel Cells.* 2001. V. 1, № 2. P. 133.
5. *Alias M.S., Kamarudin S.K., Zainoodin A.M., Masdar M.S.* // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2020. V. 45. № 38. P. 19620.
6. *Zhou J., Cao J., Zhang Y., Liu J., Chen J., Li M., Wang W., Liu X.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021. V. 138. AN. 110660.
7. *Mauritz K.A., Moore R.B.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4535.
8. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987.
9. *Deluca N.W., Elabd Y.A.* // *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 2006. V. 44. P. 2201. Shin D.W., Guiver M.D., Lee Y.M. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 4759.
10. *Byun G.H., Kim J.A., Kim N.Y., Cho Y.S., Park C.R.* // *Materials Today Energy.* 2020. V. 17. AN. 100483.
11. *Nasef M.M., Gürsel S.A., Karabell, D., Güven O.* // *Progress in Polymer Sci.* 2016. V. 63. P. 1.
12. *Nasef M.M.* // *J. Appl. Membr. Sci. Techn.* 2022. V. 26. № 1. P. 51.
13. *Nasef M.M., Zubir N.A., Ismail A.F., Khayet M., Dahlan K.Z.M., Saidi H., Rohani R., Ngah T.I.S., Sulaiman N.A.* // *J. Membrane Sci.* 2006. V. 268. P. 96.
14. *Gürsel S.A., Gubler L., Gupta B., Scherer G.G.* // *Adv. Polym. Sci.* 2008. V. 215. P. 157.
15. *Yamaki T., Sawada S., Asano M., Maekawa Y., Yoshida M., Gubler L., Alkan-Gürsel S., Scherer G.G.* // *ECS Transactions.* 2009. V. 25. P. 1439.
16. *Голубенко Д.В., Юрова П.А., Десятов А.В., Стенина И.А., Косарев С.А., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 6. С. 452 (англоязычная версия: *Golubenko D.V., Yurova P.A., Desyatov A.V., Stenina I.A., Kosarev S.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Membr. Membr. Technol.* 2022. V. 4. № 6. P. 398).
17. *Пономарев А.Н., Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Бокун В.Ч., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия.* 2017. Т. 53. № 6. С. 666. (англоязычная версия: *Ponomarev A.N., Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Bokun V.C., Sanginov E.A., Dobrovolskii Yu.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. № 6. P. 589).
18. *Abdrashitov E.F., Bokun V.C., Kritskaya D.A., Sanginov E.A., Ponomarev A.N., Dobrovolsky Yu.A.* // *Solid State Ionics.* 2013. V. 251. P. 9.
19. *Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Bokun V.C., Ponomarev A.N., Novikova K.S., Sanginov E.A., Dobrovolsky Yu.A.* // *Solid State Ionics.* 2016. V. 286. P. 135.
20. *Ren X., Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 466.
21. *Almheiri S., Liu H.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. P. 10969.
22. *Génévé T., Turpin C., Régnier J., Rallières O., Verdu O., Rakotondrainibe A., Lombard K.* // *Fuel Cells.* 2017. V. 17. № 2. P. 210.
23. *Braz B.A., Oliveira V.B., Pinto A.M.F.R.* // *Energy.* 2020. V. 208. P. 112394.
24. *Ponomarev A.N., Kritskaya D.A., Abdrashitov E.F., Bokun V.C., Sanginov E.A., Novikova K.S., Dremova N.N., Dobrovolsky Yu.A.* // *J. Appl. Pol. Sci.* 2020. V. 137. P. 49563.
25. *Новикова К.С., Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия.* 2021. Т. 57. № 11. С. 645. (англоязычная версия: *Novikova K.S., Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Sanginov E.A., Dobrovolskii Yu.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. № 11. P. 1047).
26. *Wells C.F.* // *Thermochim. Acta.* 1992. V. 200. P. 443.

Testing of Proton Exchange Composite Membranes “Polymer Film-Sulfonated Polystyrene” in a Direct Methanol Fuel Cell at 60°C. Methanol Crossover

D. A. Kritskaya^{1, *}, K. S. Novikova², E. A. Sanginov², A. N. Ponomarev¹

¹Branch of Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

*e-mail: dianakrit@gmail.com

The coefficients of diffusion permeability of methanol through the synthesized composite membranes “polymer film-sulfonated polystyrene” and Nafion-115 membrane were measured. For several composite membranes with significantly different transport properties the diffusion flux of methanol (q_{diff}) through these membranes was calculated under the conditions of a direct methanol fuel cell (DMFC) at 60°C and 1–2 M concentration of the feed solution. Direct measurements of the crossover current and methanol crossover (q_{CVA}) in DMFC based on these membranes were carried out by using the cyclic voltammetry method (CVA). It has been established that the q_{CVA} values are on average 15% lower than the corresponding q_{diff} values calculated for each membrane based on its individual parameters (area, thickness, methanol permeability coefficient). The observed ratio $q_{CVA} < q_{diff}$ is proposed to be explained by the experimentally uncontrolled and, probably, incomplete oxidation of methanol at the cathode. Based on the obtained data, it can be concluded that without monitoring the degree of methanol oxidation at the DMFC cathode, the experimental values of the crossover q_{CVA} can markedly differ from the calculated q_{diff} and the real values of the methanol crossover in the DMFC. A comparative study of performance of DMFCs based on synthesized composite membranes with significantly different transport properties and Nafion-115 membranes was carried out. It has been established that at 60°C and 1 M concentration of the feed solution, the methanol crossover value has practically no effect on the performance of the cells.

Keywords: polymer membrane, sulfonated polystyrene, composite, methanol diffusion, crossover, fuel cell

УДК 66.081.6; 544.6.076.242

ТРАНСПОРТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ ИОНООБМЕННИКА

© 2024 г. В. И. Васильева^а, Е. Е. Мещерякова^б, О. И. Чернышова^б,
М. А. Бровкина^б, И. В. Фалина^{б, *}, Э. М. Акберова^а, С. В. Добрыдень^а

^аФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет”, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

^бФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”, Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: falina@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023 г.

После доработки 28.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

В работе изучены структурные и транспортные (электропроводность и диффузионная проницаемость) катионо- и анионообменных мембран с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы. Экспериментальные катионообменные мембраны МК-40 и анионообменные мембраны МА-41 с варьируемым размером частиц ионообменной смолы от <20 мкм до <71 мкм были изготовлены на ООО “ИП “Щекиноазот” (Россия). Сравнительный анализ структурных характеристик мембран методом РЭМ выявил анизотропию свойств поверхности и среза. Внутренняя фаза мембраны характеризуется большими величинами доли и размеров ионообменника, макропористости. Проведено сравнение концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости экспериментальных мембран. Анализ значений модельных транспортно-структурных параметров показал, что при уменьшении размера частиц ионообменника наблюдается возрастание проводимости гелевой фазы от 0.39 до 0.47 См/м и от 0.15 до 0.26 См/м для катионо- и анионообменных мембран, а также перераспределение путей переноса тока в мембране. Выявлено увеличение вклада переноса по каналу внутреннего равновесного раствора, при этом числа переноса противоионов изменяются незначительно. Информация об изменении структуры транспортных каналов в мембранах с разным размером частиц ионообменника, полученная на основе анализа модельных параметров, согласуется с данными независимых исследований морфологии их поверхности и среза методом РЭМ.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, размер частиц ионообменника, электропроводность, диффузионная проницаемость, транспортно-структурные параметры

DOI: 10.31857/S2218117224020088, **EDN:** NWSXER

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время гетерогенные ионообменные мембраны находят широкое применение в электромембранных процессах концентрирования и обессоливания. Поэтому получение гетерогенных ионообменных мембран с улучшенными свойствами является востребованным на сегодняшний день. Эффективными способами модифицирования являются профилирование поверхности и уменьшение толщины, а также варьирование содержания ионообменных смол в составе ионообменных мембран. Модифицированием мембран путем изменения объемного соотношения ионообменник / инертное связующее [1, 2] можно достичь

компромисса между электрохимическими и механическими свойствами для получения мембраны с улучшенными характеристиками. Интерес к таким материалам обусловлен возможностью управлять возникновением и развитием электроконвекции для усиления массопереноса в сверхпредельных токовых режимах [3, 4, 5] вследствие изменения геометрической и электрической неоднородности поверхности мембраны.

Широко исследовано влияние соотношения ионообменной смолы и полимерного связующего в мембранах, полученных поливом из раствора полимеров [6–9] на их электротранспортные характеристики. В настоящее время все большее внимание уделяется не только содержанию, но и дисперсности

частиц ионообменника в составе гетерогенных ионообменных мембран. Производимые в настоящее время ионообменные мембраны содержат частицы с широким размерным распределением. В то же время в работе [10] исследованы гетерогенные катионообменные мембраны, в которых в качестве ионообменников были использованы заряженные полистирольные микросферы. Микросферы имели значительно меньший размер частиц (около 10 мкм) и более узкое распределение по размерам, чем у известных коммерческих порошков смол (около 30 мкм). Это позволило снизить содержания ионообменника в мембране при сохранении ее высокой электропроводности. Сравнение вольтамперных кривых гетерогенных мембран Ralex (Mega a.s., Чехия) и МК-40 и МА-41 (ООО “ИП “Шекиноазот”, Россия), которые отличались дисперсностью частиц ионообменника, показало, что доля активной поверхности у мембран Ralex с меньшим размером частиц в 2 раза выше [11]. Такие свойства поверхности приводят к уменьшению длины плато и увеличению величины предельного тока по сравнению с мембранами МК-40 и МА-41.

Одновременное влияние как размера частиц, так и содержания ионообменной смолы на свойства экспериментальных катионо- и анионообменных гетерогенных мембран изучено в [12, 13]. В работах были исследованы мембраны на основе поливинилхлорида в качестве связующего и порошка ионообменной смолы в качестве полиэлектролита, полученные методом литья из раствора. Авторами показано, что удельная электропроводность и обменная емкость мембран растут с увеличением содержания смолы в них, однако механическая прочность образцов ухудшилась. Кроме этого, при одинаковой нагрузке катионообменника и толщине мембран по мере уменьшения размера частиц смолы наблюдалось увеличение удельной электропроводности и обменной емкости.

Особо актуальным является варьирование дисперсности частиц ионообменной смолы в промышленных гетерогенных мембранах, традиционно получаемых в заводских условиях вальцеванием с последующим прессованием, и изучение их транспортных свойств. Целью данной работы является изучение влияния дисперсности ионообменной смолы в составе гетерогенных катионо- и анионообменных мембран на их физико-химические свойства и транспортно-структурные параметры. В задачи работы входило измерение физико-химических характеристик исследуемых гетерогенных мембран и изучение структурных свойств их поверхности и среза; получение концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости; расчет и анализ транспортно-структурных параметров микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей для исследуемых мембран с различной дисперсностью ионообменника.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали экспериментальные катионо- МК-40 и анионообменные МА-41 мембраны (ООО “ИП “Шекиноазот”, Россия) с варьируемой дисперсностью частиц ионообменной смолы от 56–71 до <20 мкм. Гетерогенные мембраны МК-40 и МА-41 являются композитами ионообменника с полиэтиленом и армирующими волокнами из капрона. Массовая доля сильнокислотного катионообменника КУ-2-8 (ООО ПО “ТОКЕМ”, г. Кемерово) в составе мембраны МК-40 составляет 65%. Мембрана МА-41 содержит 60 мас. % сильноосновной анионообменной смолы АВ-17-8 (ООО ПО “ТОКЕМ”, г. Кемерово). Массовая доля ионообменной смолы характеризует отношение массы навески сухой ионообменной смолы к массе смеси полиэтилена и смолы, из которой изготовлена мембрана. Соответствующие соотношения ионообменная смола/полиэтилен используются ООО “ИП Шекиноазот” в технологическом процессе производства коммерческих мембран МК-40 и МА-41. Фиксированными группами катионообменника КУ-2 являются сульфогруппы. Анионообменник АВ-17 содержит один вид ионогенных групп – четвертичные аммониевые основания. В качестве инертного связующего в мембранах используется линейный полиэтилен марки L461N19 (ООО “Хемикс”, г. Кириши), а армирующей тканью служит капроновая сетка “Эксцельсиор” арт. 56314 (ЗАО “Рахмановский шелковый комбинат”, г. Павловский Посад). В процессе производства мембран исходные ионообменные смолы сушили и измельчали в струйно-эжекторной мельнице типа ЗСВ-600. Определение размеров частиц производили по величине остатка сухой ионообменной смолы на ситах с соответствующей шириной отверстий в мкм с помощью ситового анализатора, состоящего из вибропривода и установленного на нем поддона и комплекта из пяти сит (с диаметром ячеек 71, 56, 40, 32 и 20 мкм). Вальцеванием смеси полиэтилена и ионообменной смолы получали заготовку мембраны, которая в дальнейшем армировалась тканью и прессовалась.

Перед исследованием мембраны подвергали солевой подготовке [14] с последующим переводом в H^+ или OH^- форму путем обработки HCl или $NaOH$. Далее образцы отмывали дистиллированной водой с контролем сопротивления воды над мембраной.

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН

Обменную емкость (Q , ммоль/г) рассчитывали для образцов катионо- и анионообменных мембран в H^+ и OH^- -форме на основе результатов определения

методом кислотно-основного титрования убывли концентрации щелочи или кислоты из раствора после контакта с мембраной. Влагосодержание (W , %) определяли методом воздушно-тепловой сушки образцов мембран в Na^+ и Cl^- -форме при температуре 100°C до постоянного веса. Рассчитывали величину влагосодержания как отношение потери массы образца в процессе сушки к его массе в набухшем состоянии. Удельное влагосодержание (n_m , моль H_2O /моль фикс. групп) рассчитывали на основе данных об обменной емкости и влагосодержании мембран. Плотность мембран определяли методом гидростатического взвешивания. Значения физико-химических параметров мембран представлены в табл. 2.

Удельную электропроводность ионообменных мембран в растворах хлорида натрия находили из данных об их сопротивлении, измеренном на переменном токе. Измерение сопротивления производили при помощи ртутно-контактной ячейки [15]. За сопротивление мембран принимали высокочастотную отсечку на ось активных сопротивлений на спектре импеданса. Сопротивление измеряли с помощью потенциостата-гальваностата PGSTAT P-45X. Удельную электропроводность мембраны κ_m (См/м) рассчитывали по формуле:

$$\kappa = \frac{l}{RS_m}, \quad (1)$$

где l – толщина мембраны, м; R – измеряемое сопротивление, Ом; S_m – рабочая площадь мембраны, м^2 .

Для измерения диффузионной проницаемости мембран в свободно стоящем состоянии использовали двухкамерную ячейку. Одну из камер, которая снабжена платинированными платиновыми электродами для регистрации сопротивления раствора, заполняли дистиллированной водой, а вторую – раствором хлорида натрия заданной концентрации. Растворы по обе стороны мембраны перемешивают мешалкой со скоростью 120 об/мин для устранения влияния диффузионных слоев на границах мембрана/раствор. Регистрация сопротивления

Таблица 1. Структурные характеристики поверхности исходно-набухших образцов мембран МК-40 и МА-41 с разным размером частиц ионообменной смолы

Мембрана	Размеры частиц, мкм	S , %	P , %	\bar{r} , мкм
МК-40	<20	20.9 ± 1.4	4.7 ± 0.8	1.8 ± 0.3
	56–71	17.7 ± 1.7	4.4 ± 1.7	2.2 ± 0.2
МА-41	<20	16 ± 3	3.8 ± 0.5	1.7 ± 0.3
	56–71	13 ± 7	2.4 ± 0.7	2.0 ± 0.2

раствора в камере с дистиллированной водой производилась с использованием измерителя иммитанса Е 7-21 (ОАО “МНИПИ”, Минск, Беларусь). Диффузионный поток электролита через мембрану в стационарном состоянии (j , моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$) и интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P , $\text{м}^2/\text{с}$) рассчитывали по формулам:

$$j = \frac{V dC}{S_m dt}, \quad (2)$$

$$P = \frac{j l}{C_0}, \quad (3)$$

где V – объем электролита, м^3 ; $\frac{dC}{dt}$ – изменение концентрации в камере с водой во времени, $\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$; C_0 – концентрация электролита, моль/ м^3 .

Измерение транспортных характеристик проводили не менее чем по 3 раза при температуре 25°C . Величина относительной систематической погрешности определения диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембраны не превышала 5%. Перед исследованием образцы приводили в равновесие с растворами хлорида натрия заданной концентрации. Измерение толщины образцов проводилось в 10 точках образца цифровым микрометром Inforce 06-11-45 с точностью не ниже 0.003 мм.

РАСЧЕТ ТРАНСПОРТНО-СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Подходы микрогетерогенной [16] и расширенной трехпроводной [17] моделей позволяют рассчитать транспортно-структурные параметры мембран на основе концентрационных зависимостей их транспортных характеристик. Данные подходы базируются на представлении ионообменной мембраны как микронеоднородного материала и теории обобщенной проводимости структурно неоднородных сред. Согласно микрогетерогенной модели, все элементы ионообменной мембраны группируются в две псевдофазы с разным типом проводимости: гелевую фазу и фазу межгелевого раствора (рис. 1), которые характеризуются объемными долями (f_1 и f_2 , соответственно) и взаимным расположением фаз – параметр α [18]. Фазы геля и межгелевого раствора обладают электропроводящими (удельная электропроводность геля κ_{iso} и раствора κ_{sol}) и диффузионными характеристиками (комплексный параметр Гнусина G и коэффициент диффузии D электролита для геля и раствора соответственно). Указанные параметры можно рассчитать на основе концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости.

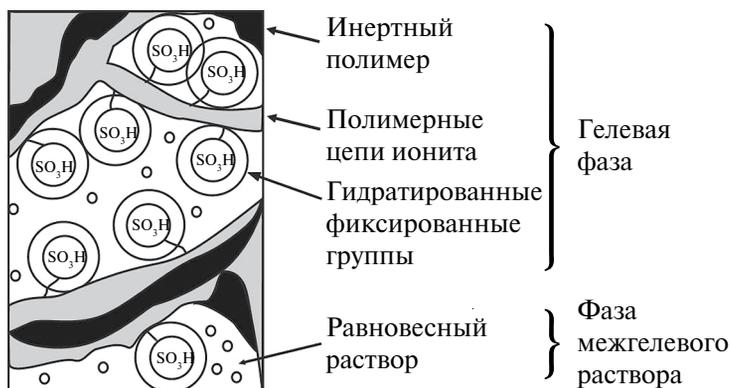


Рис. 1. Микрогетерогенная структура гетерогенной сульфокатионообменной мембраны.

Согласно расширенной трехпроводной модели [17], ток через ионообменный материал протекает по трем параллельным каналам: последовательно через ионообменник и раствор, только через ионообменник и только через раствор (a , b , c – геометрические параметры, характеризующие доли тока, проходящего через смешанный канал с последовательным чередованием фаз ионообменника и раствора, только через ионообменник и только через раствор ($a + b + c = 1$); d , e – доли раствора и ионообменника в смешанном канале ($d + e = 1$)). Расширенная трехпроводная модель позволяет находить структурные (f_1 и α) и геометрические (a , b , c , d , e) параметры на основе только концентрационной зависимости электропроводности ионообменного материала. В предположении, что ток в каналах a и b переносится лишь противоионами, а в канале c – противоионами и коионами, можно получить уравнение для расчета числа переноса противоиона в мембране (\bar{t}_+), если известна доля тока, протекающего по каналу раствора (параметр c):

$$\bar{t}_+ = 1 - t_- \frac{C}{K_m}, \quad (4)$$

где t_- – число переноса коионов в растворе; K_m – относительная электропроводность мембраны ($K_m = \kappa/\kappa_{sol}$). Данное допущение справедливо для разбавленных и умеренно концентрированных растворов, где можно пренебречь доннановской сорбцией электролита.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И СРЕЗА МЕМБРАН МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Электронно-микроскопическая съемка поверхности и среза экспериментальных образцов мембран производилась в их изначально набухом состоянии в низковакуумном режиме с использованием обратно-рассеянных (отраженных) электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ на микроскопе

JSM-6510 (Япония). Основным фактором, влияющим на количество отраженных электронов (сигнал обратно-рассеянных электронов), является элементный состав области детектирования [19]. Области анализируемой поверхности, содержащие тяжелые атомы с более высоким порядковым номером, дают светлые участки на изображении вследствие отражения большего количества электронов на меньшей глубине в образце и с меньшими потерями энергии. Таким образом, фазе ионообменника, ионогенные группы которого содержат атомы серы, кислорода, азота, отвечают области светло-серого цвета; фазе полиэтилена, в составе которого находятся атомы углерода, соответствует темно-серый цвет. В режиме обратно-рассеянных электронов глубокие поры и дефекты структуры визуализируются черным цветом из-за поглощения в них электронов падающего пучка и значительных потерь энергии при их движении к поверхности. Предложенный подход по интерпретации и обработке РЭМ-изображений поверхности и среза ионообменных мембран неоднократно применялся для количественной оценки их структуры [1, 11, 20].

Количественная оценка доли ионообменного материала и порового состава на поверхности и в срезе мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [20], в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий мембран. Это позволило проводить автоматизированный анализ морфологии поверхности и среза. Были определены следующие параметры структуры: доля поверхности, занятой ионообменником (S , %), макропористость (P , %) и радиус ионообменника (R , мкм) или макропоры (r , мкм). Долю ионообменного материала определяли как долю площади поверхности, занятой ионообменником $S = (\sum S_i / S) \times 100\%$, где $\sum S_i$ – суммарная площадь ионообменных участков поверхности, S – площадь сканируемого участка. Макропористость поверхности и среза мембран определяли аналогичным образом. Под размером частицы ионообменной

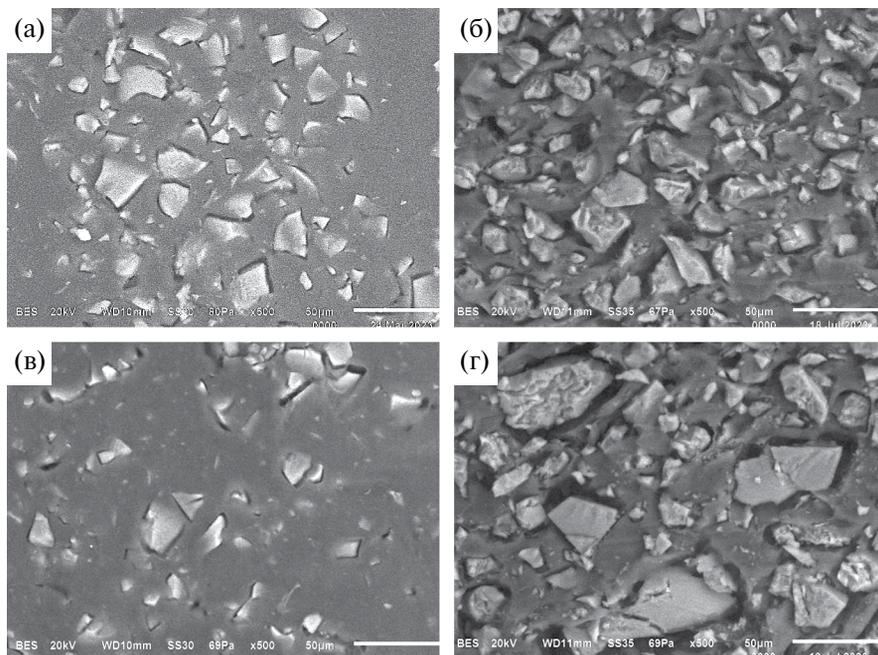


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности (а, в) и среза (б, г) исходно-набухших образцов катионообменной мембраны МК-40 с размером частиц ионообменника <20 мкм (а, б) и 56–71 мкм (в, г) при увеличении 500.

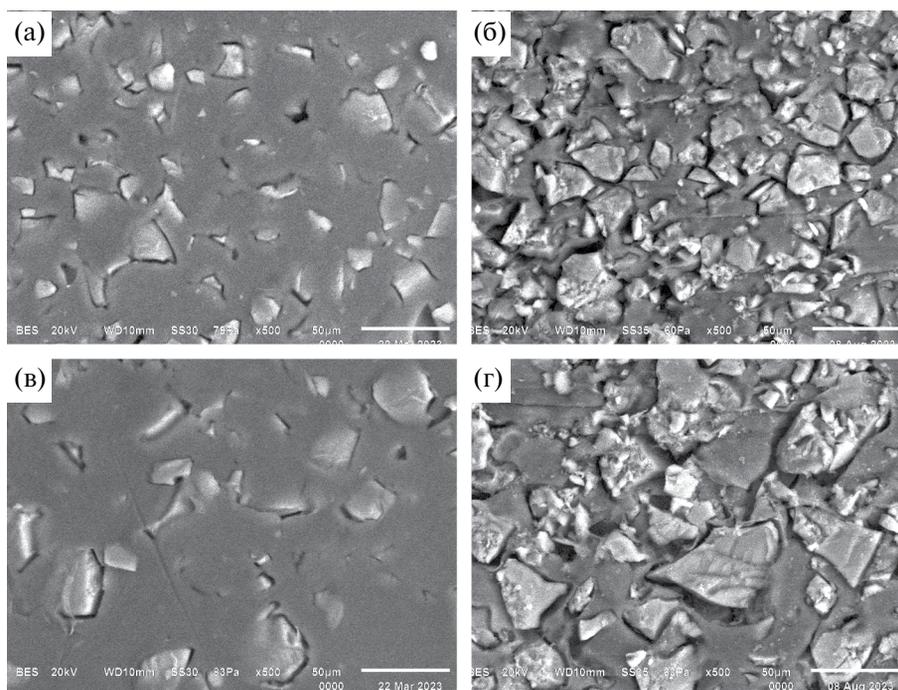


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности (а, в) и среза (б, г) исходно-набухших образцов анионообменной мембраны МА-41 с размером частиц ионообменника <20 мкм (а, б) и 56–71 мкм (в, г) при увеличении 500.

смолы или макропоры понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы по площади эквивалентного реальной площади участков ионообменника или макропоры. Для оценки структурных характеристик анализировались 4–5 микрофотографий, полученных для различных участков поверхности исследуемых мембран.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН

Электронные микрофотографии поверхности и поперечного сечения исходно-набухших образцов гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 с разным

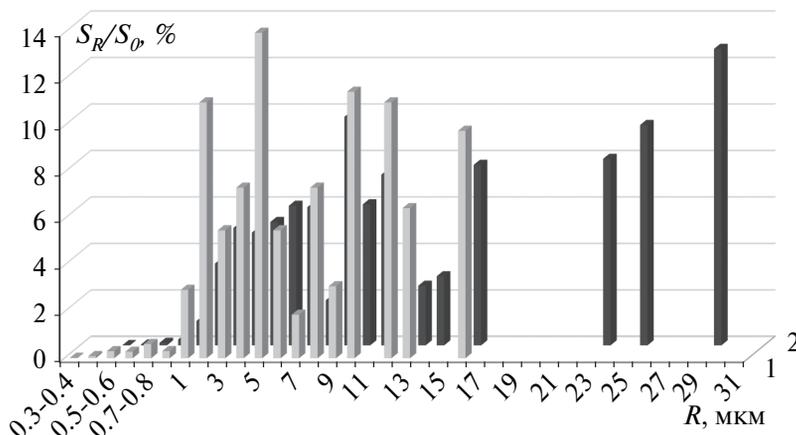


Рис. 4. Доля частиц ионообменной смолы с разным радиусом S_R от общей площади проводящей фазы S_0 на поверхности (1) и в срезе (2) катионообменной мембраны МК-40 с размером частиц ионообменника 56–71 мкм.

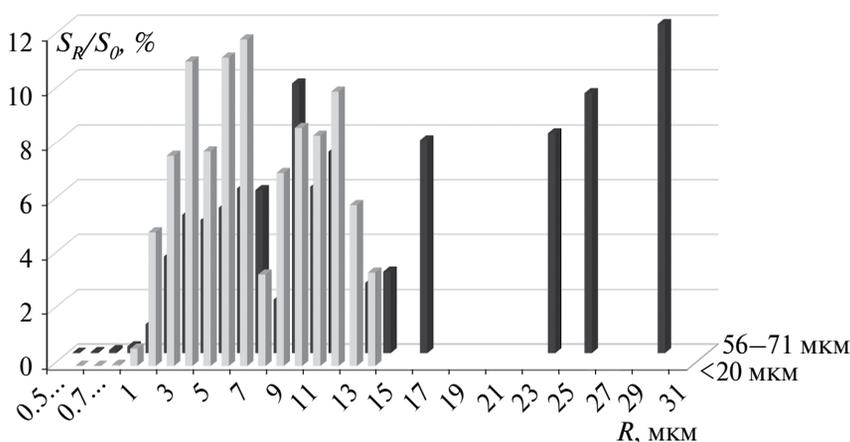


Рис. 5. Доля частиц ионообменной смолы с разным радиусом S_R от общей площади проводящей фазы S_0 в срезе образцов мембран МК-40 с разным размером частиц ионообменника.

размером частиц ионообменника представлены на рис. 2 и 3. Визуализация поверхности разных мембран показала, что размеры частиц ионообменной смолы находятся практически в одном диапазоне.

Сравнение РЭМ-изображений поверхности и поперечного сечения исходно-набухших образцов мембран выявило разницу в содержании и размерах частиц ионообменной смолы как для катионообменных, так и анионообменных мембран. Установлено увеличение доли проводящей фазы на срезе по сравнению с поверхностью катионообменной мембраны в 2 раза. Этот факт связан с выдавливанием пластичного полиэтилена из объема на поверхность в процессе изготовления мембран, приводящим к капсулированию частиц смолы. На рис. 4 показаны гистограммы распределения доли частиц ионообменной смолы разного радиуса от общей площади проводящей фазы на поверхности и в срезе мембраны с размером частиц 56–71 мкм. Установлено, что частицы с радиусом от 16 до 31 мкм отсутствуют на поверхности, но их доля

составляет 40% от общей площади фазы ионообменника в поперечном сечении мембраны.

Сравнение гистограмм распределения доли частиц ионообменной смолы разного радиуса от общей площади проводящей фазы в поперечном сечении исходно-набухших мембран с минимальным и максимальным размером ионообменников (рис. 5) выявило довольно значительную разницу структурных характеристик среза образцов.

Наличие мелких частиц в образцах мембраны с размером частиц 56–71 мкм связано, по-видимому, со слипанием их в более крупные агломераты на этапе измельчения и прохождением через сита в таком виде. При нагревании смеси полиэтилена и смолы в процессе вальцевания заготовки и дальнейшем прессовании мембраны агломераты “распадаются”, что отражается в появлении на микрофотографиях поверхности и среза мембран частиц ионообменника мелкого размера.

Таблица 2. Основные физико-химические характеристики мембран МК-40 и МА-41 с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы

№	Размер частиц ионообменной смолы, мкм	Массовая доля ионообменной смолы, %	Q , ммоль/г _{наб.}	ρ , г/см ³	W , %	n_m , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
Катионообменные мембраны МК-40						
1	56–71	65	1.35	1.160	35	14.3
2	40–56		1.38	1.167	33	13.3
3	32–40		1.37	1.156	34	13.9
4	20–32		1.36	1.159	34	14.0
5	<20		1.36	1.171	37	15.1
Анионообменные мембраны МА-41						
6	56–71	60	0.58	1.038	24	23.1
7	40–56		0.55	1.036	27	27.0
8	32–40		0.58	1.029	29	27.3
9	20–32		0.61	1.033	31	28.3
10	<20		0.63	1.036	39	34.5

С уменьшением размера частиц ионообменной смолы установлен рост выхода их на поверхность мембран и увеличение количества макропор (табл. 1). Доля ионообменника на поверхности мембран МК-40 и МА-41 возрастает на 15 и 19%, макропористость – на 6 и 37% соответственно при уменьшении размера частиц ионообменника. При этом значение радиуса пор уменьшается на 22% для мембраны МК-40 и 18% для мембраны МА-41.

Для среза катионообменной мембраны с максимальным размером частиц ионообменной смолы выявлено увеличение макропористости в 4 раза и размера пор в 1.5 раза по сравнению с поверхностью.

Основные физико-химические характеристики мембран МК-40 и МА-41 с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы представлены в табл. 2. В исследованных образцах содержания ионита близко к таковому для промышленных мембран с полидисперсным распределением частиц ионообменника. Обменная емкость мембран (Q) практически не изменяется по мере уменьшения размера частиц ионообменника, что соответствует его одинаковому содержанию в образцах. Величина обменной емкости катионообменных мембран больше, чем анионообменных в 2.3 раза, что обусловлено более высокой обменной емкостью катионообменника КУ-2-8, входящего в состав мембран, по сравнению с анионообменником АВ-17-8. Влагосодержание (W) катионообменных мембран имеет близкие значения в интервале размеров частиц 20–71 мкм и возрастает, когда размер частиц составляет менее 20 мкм. Для анионообменных мембран по мере уменьшения размера частиц ионообменника

величина W увеличивается значительно. Аналогичная закономерность наблюдается для удельного влагосодержания (n_m), которое формально описывает число молекул воды, приходящееся на одну функциональную группу.

Полученные зависимости согласуются с изменениями величин поверхностной пористости мембран с учетом дефектов структуры, определенными на основе РЭМ-изображений. Как видно из табл. 1, содержание ионообменной смолы на поверхности катионообменной мембраны выше по сравнению с анионообменной, что коррелирует с ее большей массовой долей, введенной на стадии изготовления и согласуется с результатами [21].

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕМБРАН

Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследованных мембран в растворах хлорида натрия представлены на рис. 6. Установлено, что электропроводность образцов катионообменных мембран (рис. 6а) в целом выше, чем анионообменных (рис. 6б). Электропроводность мембран растет по мере уменьшения размера частиц смолы, что обусловлено возрастанием влагосодержания образцов. Однако значимо различаются удельные электропроводности катионообменных мембран МК-40 с размером частиц ионообменной смолы 56–71 мкм и <20 мкм. Кривые для образцов мембран с размером частиц в диапазонах 40–56, 32–40 и 20–32 мкм совпадают в пределах

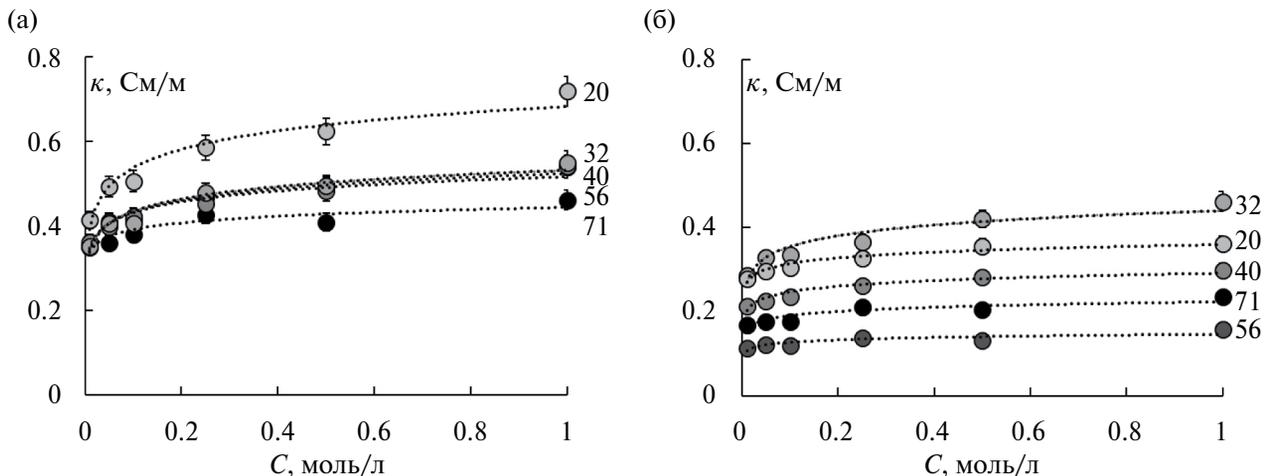


Рис. 6. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МК-40 (а) и МА-41 (б) в растворах хлорида натрия. Числа у кривых соответствуют наибольшему размеру частиц в фракции.

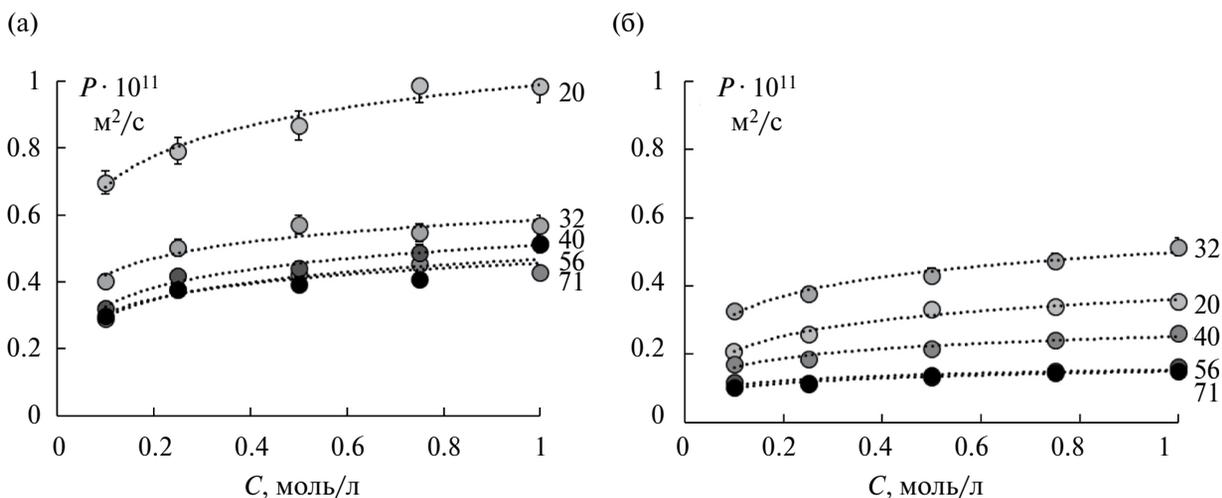


Рис. 7. Концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран МК-40 (а) и МА-41 (б) в растворах хлорида натрия. Числа у кривых соответствуют наибольшему размеру частиц в фракции.

погрешности определения. Найдено, что дисперсность частиц ионообменной смолы больше оказывает влияние на проводимость образцов анионообменных мембран. Причиной различного поведения катионо- и анионообменных мембран может быть различное содержание в них фиксированных групп (Q), что приводит к более существенному влиянию фазы внутреннего раствора на проводимость образцов.

ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОБРАЗЦОВ МЕМБРАН

На рис. 7 представлены концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран в растворах хлорида натрия. Анализ полученных зависимостей

показывает, что для диффузионной проницаемости мембран наблюдаются аналогичные их удельной электропроводности закономерности. Диффузионная проницаемость катионообменных мембран выше, чем у образцов анионообменных вследствие большего влагосодержания и пористости (табл. 1 и 2). С уменьшением размера частиц ионообменной смолы влагосодержание и диффузионная проницаемость мембран растут. Данный эффект более выражен для образцов анионообменных мембран. Исключением из данной зависимости является величина диффузионной проницаемости анионообменной мембраны МА-41 с размером частиц ионообменника 20–32 мкм. Кроме этого, изменение размеров частиц смолы от 71 до 40 мкм не приводит к значительному изменению диффузионной

Таблица 3. Транспортно-структурные параметры гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 с разной дисперсностью частиц ионообменной смолы, рассчитанные по микрогетерогенной модели

№	Размер частиц, мкм	κ_{iso} , См/м	$G \cdot 10^{16}$, м ⁵ моль ⁻¹ с ⁻¹	f_1	α
Катионообменные мембраны МК-40					
1	56–71	0.39	2.69	0.94	0.44
2	40–56	0.38	1.94	0.90	0.37
3	32–40	0.39	1.57	0.91	0.38
4	20–32	0.39	1.18	0.89	0.38
5	<20	0.47	1.69	0.87	0.38
Анионообменные мембраны МА-41					
6	56–71	0.15	0.19	0.90	0.30
7	40–56	0.10	0.13	0.91	0.33
8	32–40	0.20	0.45	0.89	0.32
9	20–32	0.29	1.16	0.87	0.32
10	<20	0.26	1.85	0.90	0.34

Таблица 4. Транспортно-структурные параметры мембран МК-40 и МА-41 с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы, рассчитанные по расширенной трехпроводной модели

№	Размер частиц, мкм	a	b	c	d	e
Катионообменные мембраны МК-40						
1	56–71	0.055	0.94	0.0088	0.38	0.62
2	40–56	0.19	0.80	0.011	0.50	0.50
3	32–40	0.14	0.85	0.0084	0.48	0.52
4	20–32	0.19	0.80	0.011	0.50	0.50
5	<20	0.21	0.77	0.014	0.50	0.50
Анионообменные мембраны МА-41						
6	56–71	0.13	0.86	0.0065	0.49	0.51
7	40–56	0.16	0.84	0.0038	0.53	0.47
8	32–40	0.12	0.87	0.0071	0.48	0.52
9	20–32	0.16	0.83	0.013	0.48	0.52
10	<20	0.19	0.80	0.0073	0.52	0.48

проницаемости как для катионо-, так и анионообменных мембран. Измеренные величины проницаемости для этих образцов совпадают в пределах погрешности определения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОЦЕНКИ ТРАНСПОРТНО-СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МЕМБРАН

Транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели, рассчитанные на основании экспериментальных зависимостей удельной

электропроводности (рис. 6) и диффузионной проницаемости (рис. 7) приведены в табл. 3. Установлено, что изменение размеров частиц катионообменника в мембранах МК-40 приводит к изменению величин модельных параметров. Объемная доля гелевой фазы (параметр f_1) снижается с уменьшением размера частиц катионообменника на 8%. При этом величина параметра f_2 , характеризующего объемную долю фазы межгелевого раствора, возрастает более, чем в 2 раза. Значения параметра

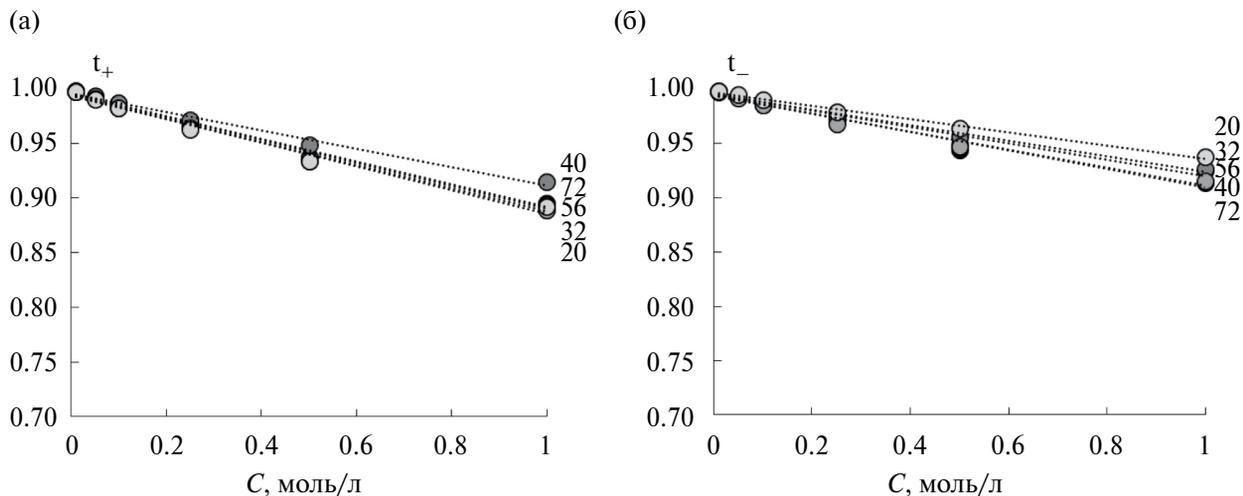


Рис. 8. Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в катионо- (а) и анионообменных (б) мембранах с различным размером частиц ионообменной смолы.

α , характеризующего расположение фаз геля и внутреннего раствора, изменяется на 15%.

Анализ величин проводимости гелевой фазы мембраны (κ_{iso}) показал, что с уменьшением размера частиц ионообменника в образцах анионообменных мембран МА-41 наблюдается увеличение проводимости фазы геля. Вероятной причиной является увеличением гидратной емкости гелевой фазы по мере уменьшения частиц ионообменника, несмотря на возрастание доли межгелевого раствора. Это приводит к увеличению подвижности противоионов в геле, на которую также может влиять возрастание доступности ионообменных групп для транспорта. По этой же причине увеличивается и параметр G , характеризующий транспорт коионов в гелевой фазе. Для катионообменных мембран указанные эффекты проявляются только в случае образца с размером частиц менее 20 мкм.

Результаты расчета транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели по концентрационным зависимостям удельной электропроводности представлены в табл. 4. В целом для обеих серий мембран наблюдаются общие закономерности в изменении путей протекания тока при варьировании размера частиц ионообменника. При уменьшении размера частиц ионообменника установлено уменьшение вклада переноса по каналу геля (параметр b) и возрастание переноса тока по смешанному каналу (параметр a) и каналу раствора (параметр c).

Результаты независимых исследований методом РЭМ поверхности и среза мембран согласуются с изменением модельных параметров и подтверждают корреляцию между проводящими свойствами и структурными изменениями в мембранах МК-40 и МА-41 при варьировании размера частиц ионообменника в них.

Полученные значения параметра c были использованы для расчета чисел переноса противоионов через мембраны по формуле (4). Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в исследованных мембранах представлены на рис. 8. Показано, что, несмотря на структурную реорганизацию, образцы всех мембран сохраняют высокие значения селективности в растворах хлорида натрия с концентрацией до 1 М.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены структурные, физико-химические и транспортные характеристики экспериментальных гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-41 с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы. Исследования структурных характеристик показали, что мембраны имеют ярко выраженную анизотропную морфологию поверхности и среза, которая обусловлена эффектом капсулирования на поверхности частиц ионообменной смолы полиэтиленом в процессе производства. Для катионообменной мембраны с максимальным размером частиц ионообменника крупные частицы смолы радиусом более 16 мкм обнаружены только на срезе и составляют более 40% от общей площади фазы ионообменника. Внутренняя фаза мембраны также характеризуется большей макропористостью и размером пор. На поверхности по сравнению с внутренней фазой установлено уменьшение макропористости в 4 раза и средневзвешенного размера пор в 1.5 раза. При уменьшении размеров частиц катионообменной смолы до <20 мкм обнаружено возрастание поверхностной макропористости на 6–10%.

Обменная емкость образцов экспериментальных мембран практически не изменяется по мере изменения размера частиц ионообменника. При

этом установлено, что обменная емкость катионообменных мембран превышает соответствующие величины анионообменных более чем в 2 раза. Влагосодержание анионообменных мембран увеличивается по мере уменьшения размера частиц ионообменника и возрастания макропористости. Влагосодержание катионообменных мембран значительно больше лишь для образца с размером частиц смолы менее 20 мкм.

Анализ концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран в растворах хлорида натрия показал, что уменьшение размера частиц смолы в составе катионообменных мембран МК-40 в диапазоне от 71 до 20 мкм не вызывает значимого изменения транспортных характеристик. Дальнейшее снижение размера частиц до <20 мкм приводит к росту величин удельной электропроводности на 30% и диффузионной проницаемости более чем в два раза. Для анионообменных мембран МА-41 наблюдается более значительный рост транспортных характеристик. Величины удельной электропроводности и диффузионной проницаемости при уменьшении размера частиц анионообменника от 71 до 20 мкм увеличиваются в 2 и 3.5 раза в 1 М растворе хлорида натрия, соответственно.

На основании концентрационных зависимостей транспортных характеристик экспериментальных мембран рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей. Анализ значений модельных параметров показал, что при уменьшении размера частиц ионообменной смолы наблюдается возрастание проводимости гелевой фазы мембраны, а также происходит перераспределение путей переноса тока в мембране. Установлено, что реорганизация путей переноса тока приводит к увеличению вклада переноса по каналу внутреннего равновесного раствора, что согласуется с возрастанием их влагосодержания и макропористости. Следует также отметить, что установленные изменения транспортно-структурных параметров катионообменных и анионообменных мембран не приводят к существенному изменению селективности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akberova E.M., Vasil'eva V.I. // *Electrochemistry Communications*. 2020. V. 111. №. 106659.
2. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. V. 257. P. 127–134.
3. Balster J., Yildirim M.H., Stamatialis D.F., Ibanez R., Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 2152–2165.
4. Davidson S.M., Wessling M., Mani A. // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 22505.
5. Choi J.H., Kim S.H., Moon S.H. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. V. 241. P. 120–126.
6. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R. // *Journal of Membrane Science*. 2010. V. 351. P. 178–188.
7. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Heidari A.R., Moghadassi A.R. // *Desalination*. 2011. V. 279. P. 306–314.
8. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Heidari A.R., Khodabakhshi A.R. // *Desalination*. 2012. V. 285. P. 253–262.
9. Mofrad A.E., Moheb A., Masigol M., Sadeghi M., Radmanesh F. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. V. 532. P. 546–556.
10. Wang B., Wang M., Wang K., Jia Yu. // *Desalination*. 2016. V. 384. P. 43–51.
11. Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 3. С. 257–261.
12. Vyas P.V., Shah B.G., Trivedi G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R. // *Reactive & Functional Polymers*. 2000. V. 44. P. 101–110.
13. Vyas P.V., Shah B.G., Trivedi G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R. // *Journal of Membrane Science*. 2001. V. 187. P. 39–46.
14. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 209. P. 509–518.
15. Karpenko, L.V., Demina, O.A., Dvorkina, G.A., Parshikov, S.B., Larchet, C., Auclair B., Berezina N.P. // *Russ. J. Electrochem.* 2001. V. 37. P. 287–293.
16. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 79. P. 181–198.
17. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. № 2. С. 83–94.
18. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Advances in Colloid and Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3–28.
19. Руд С., Дж. Б. // *Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии*. М.: Техносфера, 2008. 232 с.

20. Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В., Черных Е.И., Сирота Е.А., Агапов Б.Л. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 27–34.
21. Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T., Slouka Z. // Journal of Membrane Science. 2018. V. 559. P. 127–137.

Transport and Structural Characteristics of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes with Varied Dispersity of the Ion Exchanger

V. I. Vasil'eva¹, E. E. Meshcheryakova², O. I. Chernyshova²,
M. A. Brovkina², I. V. Falina², *, E. M. Akberova¹, S. V. Dobryden¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394018 Russia

²Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: falina@chem.kubsu.ru

The structural and transport (conductivity and diffusion permeability) properties of cation- and anion-exchange membranes with different dispersity of ion-exchange resin particles have been studied. Experimental cation-exchange MK-40 and anion-exchange MA-41 membranes with varying particle sizes of ion exchange resin from <20 μm to <71 μm are manufactured at LLC IE Shchekinoazot (Russia). A comparative analysis of the structural characteristics of membranes using SEM reveals the anisotropy in the properties of the surface and section. The internal phase of the membrane is characterized by large values of the fraction and size of the ion exchanger and macroporosity. A comparison of the concentration dependences of the specific conductivity and diffusion permeability of experimental membranes is performed. Analysis of the values of model transport and structural parameters shows that with a decrease in the size of ion exchanger particles, an increase in the conductivity of the gel phase is observed from 0.39 to 0.47 S/m and from 0.15 to 0.26 S/m for cation- and anion-exchange membranes, as well as a redistribution of current transfer paths in the membrane. An increase in the contribution of transfer through the channel of the internal equilibrium solution is revealed, while the transfer numbers of counterions changes slightly. Information about changes in the structure of transport channels in membranes with different sizes of ion exchanger particles, obtained based on the analysis of model parameters, is consistent with the data of independent studies of the morphology of their surface and section using the SEM method.

Keywords: ion-exchange membrane, particle size of ion exchanger, structure, conductivity, diffusion permeability, transport-structural parameters