

На правах рукописи

**Царьков Сергей Евгеньевич**

**НАНОФИЛЬТРАЦИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
КРАСИТЕЛЕЙ В СПИРТАХ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ  
ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук  
**Волков Алексей Владимирович**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Первов Алексей Германович**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный строительный университет " Национальный исследовательский университет

кандидат химических наук  
**Белов Николай Александрович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация: ЗАО Научно-технический центр «Владипор»

Защита диссертации состоится 22 февраля 2012г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в Институте нефтехимического синтеза им.А.В. Топчиева Российской академии наук по адресу:  
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр-т., 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХС РАН.

Автореферат разослан 20 января 2012г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Традиционным и наиболее широко распространенным способом разделения органических сред является дистилляция. Однако, высокие энергозатраты данного способа, связанные с фазовым переходом, а также ограниченность его применения для выделения термически нестабильных соединений делают актуальным поиск новых подходов к решению этой задачи. Наночистка органических сред (НФОС) является одним из перспективных альтернативных подходов, который получил активное развитие в последние 15-20 лет в связи с разработкой высокопроизводительных полимерных мембран, устойчивых в органических средах. Эта баромембранная технология позволяет отделять вещества с молекулярной массой 200 – 1000 г/моль от низкомолекулярных органических растворителей. Наиболее интенсивно исследуемыми направлениями использования НФОС являются гомогенный катализ и экстракционные процессы в нефтехимической, химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Кроме того, весьма важной частной задачей является очистка органических растворителей от остаточных концентраций красителей для их повторного использования, например, в лакокрасочной и текстильной промышленности.

Отсутствие фазовых переходов при наночистке обеспечивает низкую энергоемкость этой технологии по сравнению с традиционными дистилляционными методами разделения. В случае гомогенного катализа НФОС позволяет отделить дорогостоящий катализатор от реакционной смеси и вернуть его без регенерации и дезактивации в реактор без снижения рабочего давления в системе. Следует отметить, что НФОС иногда рассматривается как единственно возможный эффективный способ разделения термически нестабильных систем (например, выделение интермедиатов при замене органических растворителей в ходе многостадийного органического синтеза).

Наиболее эффективными на сегодняшний день промышленными мембранами для НФОС являются асимметричные мембраны на основе

низкопроницаемых стеклообразных полимеров (например, полиамиды или полиимиды). Нанопористая структура селективного слоя таких мембран формируется методом инверсии фаз с использованием систем «растворитель-осадитель».

Недавно в ИНХС РАН на примере поли(1-триметилсилил-1-пропин)а (ПТМСП) впервые было предложено новое перспективное направление в области НФОС - мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема. Суть развиваемого подхода заключается в том, что нанопористая структура таких полимеров самопроизвольно формируется при получении пленок из раствора полимера в одном растворителе. Варьирование величины и структуры свободного объема полимерного материала открывает возможности создания мембран с требуемыми разделительными характеристиками в условиях нанофильтрации органических сред. Важно подчеркнуть, что все полимеры в большей или меньшей степени набухают в среде органических растворителей, что может оказывать существенное влияние на транспортные и разделительные характеристики мембран. В этой связи, весьма важной задачей мембранного материаловедения в этой области является изучение влияния природы растворителя и растворенного вещества на нанофильтрационные свойства стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом.

Помимо создания новых мембранных материалов и мембран большое внимание уделяется модификации свойств уже существующих. Так, свойства полимерных мембран могут быть существенно изменены в результате плазмохимической обработки их поверхности. В связи с этим, исследование влияния данного метода модификации на транспортные и разделительные свойства мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в процессах НФОС также является актуальной задачей.

## **Цели работы**

- исследовать влияние природы органического растворителя (на примере 5 алифатических спиртов  $C_1$ - $C_5$ ) и свойств растворенного вещества (на примере 6 красителей с молекулярными массами 350 – 626 г/моль и различным зарядовым состоянием: нейтральный, катионный и анионный красители) на нанофильтрационные (транспортные и разделительные) свойства мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров: поли(1-триметилсилил-1-пропин)а (ПТМСП), поли(4-метил-2-пентин)а (ПМП) и полибензодиоксана (РІМ-1);

- исследовать влияние плазмохимической модификации поверхности ПТМСП-мембран на их транспортные и разделительные характеристики в процессе НФОС.

## **Научная новизна**

Изучены нанофильтрационные свойства (проницаемость и удерживание красителя) мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров с различной долей неотрелаксированного свободного объема (ПТМСП, ПМП и РІМ-1) при нанофильтрации гомологического ряда алифатических спиртов  $C_1$ - $C_5$  и разбавленных растворов красителей различной природы (нейтральные, катионные и анионные; молекулярные массы 350 – 626 г/моль) при трансмембранных давлениях до 30 атм. Для всех изученных полимеров удерживание красителей может быть как положительным (пермеат обеднен по красителю), так и отрицательным (пермеат обогащен по красителю). Полученные результаты впервые описаны с помощью модели растворения-диффузии, учитывающей сопряжение потоков компонентов раствора. Показано, что полный поток красителя практически полностью обусловлен конвективной составляющей.

На примере нанофильтрации водно-этанольных смесей и растворов анионного красителя Remazol Brilliant Blue R (молекулярная масса - 626 г/моль) через мембраны ПТМСП впервые установлено существование пороговой концентрации ( $45\pm 5\%$ ) спирта (смачивающего компонента) в растворе, выше

которой мембрана становится проницаемой для водно-этанольной смеси. Показано, что удерживание красителя составляет более 95%, причем в процессе нанофильтрации не происходит изменение состава водно-этанольной смеси.

Изучены нанофильтрационные свойства (проницаемость и удерживание) модифицированных в низкотемпературной плазме тлеющего разряда постоянного тока мембран ПТМСП при нанофильтрации спиртов  $C_1-C_5$  и разбавленных растворов красителей (нейтральный, катионный и анионные; молекулярные массы 350 – 626 г/моль). Методы Фурье-ИК-спектроскопии и РФЭС свидетельствуют об образовании кислородсодержащих групп в модифицированном слое, что сопровождается увеличением поверхностной энергии мембран с 22 до 62 мДж/м<sup>2</sup>. Показано, что плазмохимическая обработка приводит к снижению потока и увеличению удерживания красителей (например, анионного красителя Remazol Brilliant Blue R до 98%).

Впервые обнаружен эффект асимметрии транспорта растворителя для односторонне модифицированных в плазме мембран, причем, принципиальным является непосредственный контакт органической жидкости с модифицированным слоем мембраны в процессе нанофильтрации. Показано, что гидродинамический поток жидкости, подаваемой с модифицированной стороны мембраны, снижается до двух раз (при одновременном увеличении удерживания красителя) по сравнению с аналогичным потоком жидкости, подаваемой с обратной (немодифицированной) стороны мембраны. При этом последний поток оказывается равен потоку жидкости через исходную немодифицированную мембрану ПТМСП.

### **Практическая значимость**

Показана принципиальная возможность использования мембран на основе исследованного ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров (ПТМСП, ПМП и РИМ-1) для очистки и повторного использования спиртов и водно-этанольных растворов с высокой концентрацией спирта (более 70%) от остаточных концентраций красителей в лакокрасочной промышленности, а

также для выделения и концентрирования красителей в текстильной промышленности.

На примере ПТМСП продемонстрирована возможность применения метода плазмохимической модификации для улучшения разделительных свойств мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в процессе нанофильтрационного выделения красителей из разбавленных растворов спиртов (патент РФ № 2428243).

### **Вклад автора**

Экспериментальные данные по изучению нанофильтрации разбавленных растворов красителей в спиртах через мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, представленные в диссертации, получены лично автором. Им также проведено обобщение литературных данных, написаны статьи и представлены стендовые и устные доклады.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены на научных конференциях:

Всероссийских научных конференциях «Мембраны», (Москва, 2007, 2010), XV и XVII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, 2008, 2010); XXIII Международном симпозиуме по физико-химическим методам разделения «Ars Separatoria 2008» (Торунь, Польша, 2008); XXV Летней школе Европейского мембранного общества «XXV EMS Summer School Solvent Resistant Membranes 2008» (Лёвен, Бельгия, 2008); Научной конференции ИНХС РАН, посвящённой 75-летию Института (Москва, 2009); III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2009); Международной конференции «Permea» (Татранске Матлиаре, Словакия, 2010); Международном конгрессе по мембранам и мембранным процессам «ICOM 2011» (Амстердам, Королевство Нидерланды, 2011).

**Публикации** По теме диссертации получен 1 патент, опубликованы 2 статьи в квалификационных журналах, и тезисы 13 докладов, представленных на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы** Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 134 страницах, содержит 59 рисунков, 25 таблиц. Список цитируемой литературы включает 172 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** обоснована актуальность темы, изложена новизна и практическое значение работы, сформулированы цели и задачи данного исследования.

### **Глава 1. Литературный обзор.**

В литературном обзоре рассмотрены существующие мембранные материалы и мембраны для НФОС, а также методы модификации нанофильтрационных мембран (1 часть); проанализированы публикации, посвященные изучению влияния различных факторов на транспортные и разделительные свойства мембран в процессах нанофильтрационного разделения (2 часть).

### **Глава 2. Экспериментальная часть**

***Объекты исследования.*** Исследованные стеклообразные полимеры с высоким свободным объемом представлены в табл. 1, а их характеристики - в табл. 2. Полимер PIM-1 (polymer of intrinsic nanoporosity) получен по реакции конденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила и любезно предоставлен профессором P. Budd (Манчестерский университет, Великобритания).

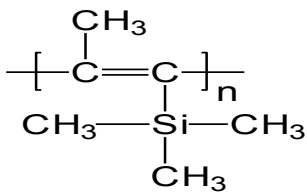
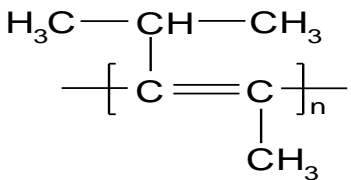
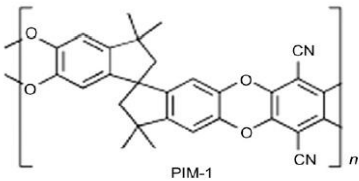
Гомогенные сплошные плоские мембраны (пленки) на основе ПТМСП, ПМП и PIM-1 получали методом полива растворов полимеров с содержанием полимера 0,5-1,0 % масс. в соответствующем растворителе (циклогексане или хлороформе) на целлофан с последующим высушиванием при комнатной температуре и далее в вакуумном шкафу до достижения постоянной массы.



Модификацию поверхности ПТМСП-мембран проводили в тлеющем разряде постоянного тока по следующей методике<sup>1</sup>: образцы помещали на аноде, в качестве рабочего газа использовали воздух, давление в системе составляло 15 Па, сила тока 50 мА, время обработки 30 с.

В качестве исследуемых растворителей были выбраны нормальные алифатические спирты (метанол, этанол, 1-пропанол, 1-бутанол, 1-пентанол) и водно-этанольные растворы с концентрацией спирта от 0 до 96 % масс, а в качестве растворенных веществ – четыре красителя различной природы (табл. 3).

Таблица 1. Исследованные стеклообразные полимеры

Полимер	Структура	$T_g$ , °C	Свободный объем, %
<p><b>ПТМСП*</b> Поли(1-триметилсилил-1-пропин)</p>		>300	34
<p><b>ПМП*</b> Поли(4-метил-2-пентен)</p>		>250	28
<p><b>PIM-1</b> Polymer of intrinsic microporosity</p>		>350	15

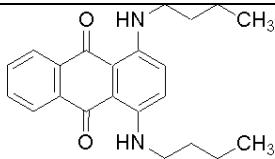
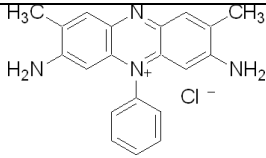
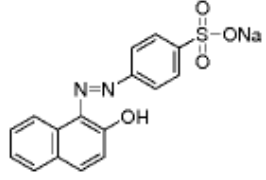
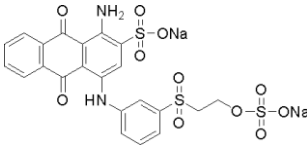
\* Полимеры синтезированы в лаборатории синтеза селективно-проницаемых полимеров ИНХС РАН (зав. лабораторией, к.х.н. В.С.Хотимский)

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики исследованных полимеров

Образец	$[\eta]_{\text{толуол}}$ , дл/г	$M_w$ , г/моль	$M_w/M_n$
ПТМСП	6,2	1600000	2,9
ПМП	3,2	1200000	2,1
PIM-1	4,8	137000	10,0

<sup>1</sup> Модификация образцов выполнена в ИСПМ РАН (Группа тонких пленок) к.х.н. А.Б. Гильман

Таблица 3. Используемые в работе красители и их характеристики

Краситель	Тип	ММ, г/моль	Структурная формула
Solvent Blue 35	нейтральный краситель	350	
Safranin O	катионный краситель	350	
Orange II	анионный краситель	350	
Remazol Brilliant Blue R	анионный краситель	626	

### ***Методы исследования***

Нанофильтрационные эксперименты проводили на установке, оборудованной двумя ячейками тупикового типа, при комнатной температуре по методике, разработанной в лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН. Активная площадь мембран в ячейках составляла  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Для минимизации эффекта концентрационной поляризации ячейки были снабжены подвешенной магнитной мешалкой, обеспечивающей эффективное перемешивание жидкой разделяемой смеси непосредственно вблизи поверхности мембраны (рис.1). Перед установкой в ячейку мембраны выдерживали в соответствующем растворителе в течение не менее суток. Объем исследуемого раствора в системе составлял 450-500 мл, рабочее давление (до 30 атм) создавали гелием от баллона. Эксперименты для каждого из растворов проводили в течение не менее 200 час. Высокие потоки пермеата определяли гравиметрически, а низкие - объемным методом с использованием калиброванного горизонтально расположенного капилляра и пузырька воздуха для визуализации движения

жидкости. Состав бинарной смеси вода-этанол в исходном растворе и пермеате определяли рефрактометрическим методом (рефрактометр ИРФ 454Б2М с погрешностью измерения 0,0005 ед.).

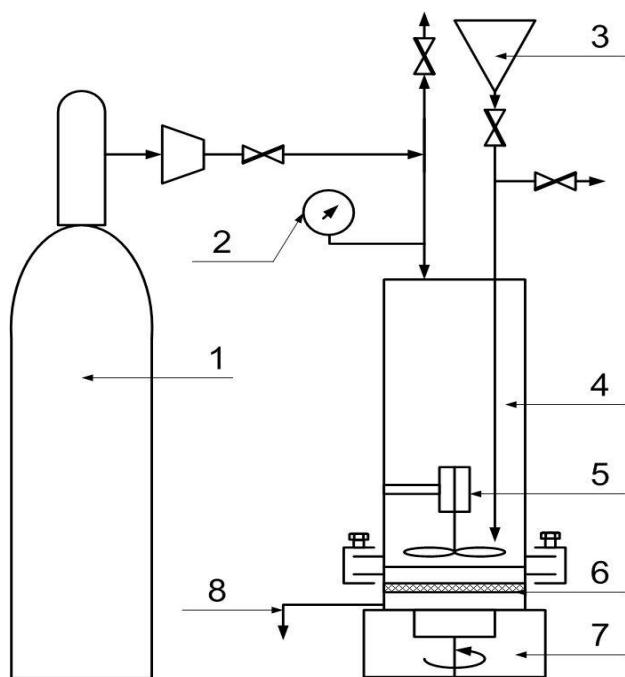


Рис.1 Схема установки:1-баллон с газом (гелий), 2-манометр, 3-система подачи жидкости в ячейку, 4-нанофильтрационная ячейка, 5-магнитный якорь, 6- мембрана, 7- магнитная мешалка, 8- пробоотборник.

гравиметрическим методом (аналитические весы Sartorius Analytic с погрешностью измерения 0,0005 г). Образец полимера выдерживали в среде растворителя в течение двух суток для достижения постоянной массы. После этого образец извлекали из растворителя, быстро удаляли избыток жидкости с поверхности пленки при помощи фильтровальной бумаги, переносили в бюкс с крышкой и взвешивали. Для определения набухания полимера измеряли геометрические размеры образца до и после его экспозиции в среде растворителя в течении двух суток.

Сорбцию красителей полимерами из их растворов в спиртах проводили следующим образом. Полимерные пленки помещали в раствор красителя ( $C_{\text{красителя}} = 10 \text{ мг/л}$ ) на двое суток для достижения равновесия. Затем образец извлекали из раствора и определяли гравиметрически суммарную сорбцию растворителя и красителя по описанной выше методике. Парциальные значения

Для определения коэффициента удерживания мембран использовали разбавленные растворы красителей в соответствующих органических растворителях (концентрация красителей составляла 10 и 80 мг/л). Концентрацию красителей в растворах до и после мембраны определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Spekol 11, Carl Zeiss Jena, Германия).

Сорбцию органических растворителей в сплошных мембранах (пленках) исследовали

сорбции красителя и органического растворителя находили по изменению состава раствора до и после экспозиции в нем образца полимера, при этом концентрацию красителя в растворе определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Spekol 11, Carl Zeiss Jena, Германия).

Химический состав поверхностного слоя мембраны характеризовали рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) (LAS-3000 фирмы "Riber", оснащенный полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом ОРХ-150 (ИСПМ РАН)) и ИК-Фурье спектроскопией (ИК-микроскоп Hyperion2000 (Bruker), присоединенный к вакуумному ИК-Фурье спектрометру IFS 66/Vs (ИНХС РАН, группа д.х.н. проф. Г.Н.Бондаренко)).

Измерение величины краевых углов смачивания и поверхностной энергии ПТМСП-мембран до и после обработки производили гониометрическим методом по двум жидкостям (глицерин и бидистиллят), а величина и знак поверхностного потенциала ( $\phi$ ), характеризующего возникновение зарядовых состояний в полимерной мембране, измеряли методом динамического конденсатора (ИСПМ РАН к.х.н. А.Б.Гильман).

### **Глава 3. Результаты и обсуждение**

#### ***1. Наночистота водно-этанольных растворов***

Все существующие полуэмпирические подходы описания НФОС базируются, прежде всего, на таких параметрах растворителя и растворенного вещества, как поверхностное натяжение, вязкость и мольный объем, а также учете степени набухания (SD) мембраны в растворе. Водные растворы этанола являются удобной системой изучения влияния поверхностного натяжения на транспортные и разделительные свойства гидрофобных мембран ПТМСП. Вода с этанолом смешиваются во всем диапазоне концентраций, что позволяет в широких пределах варьировать такие параметры среды, как поверхностное натяжение, вязкость, а также степень набухания полимера в жидкости (этанол и вода являются, соответственно, смачивающим и несмачивающим компонентами для ПТМСП). На рис.2 представлена зависимость потока через

ПТМСП-мембрану и поверхностного натяжения раствора от состава водно-спиртовой смеси.

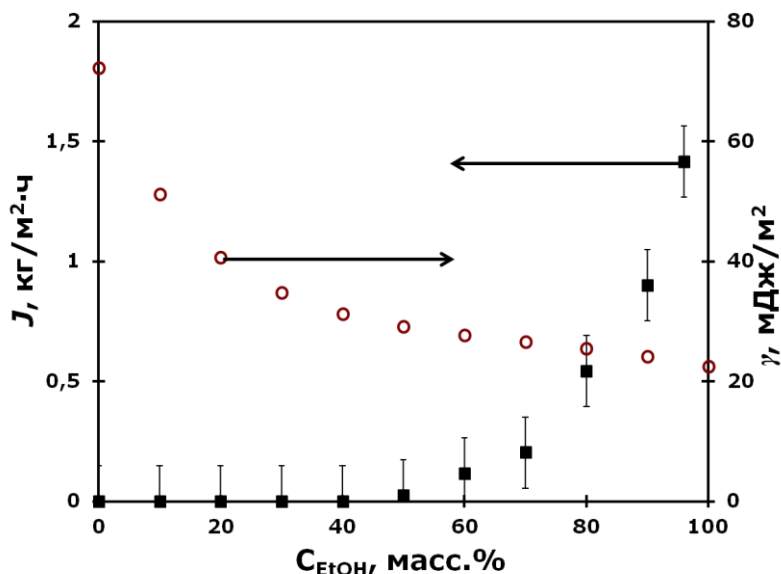


Рис.2 Концентрационные зависимости коэффициента поверхностного натяжения и потока водно-этанольной смеси: ПТМСП-мембрана (25 мкм), трансмембранное давление 20 атм.

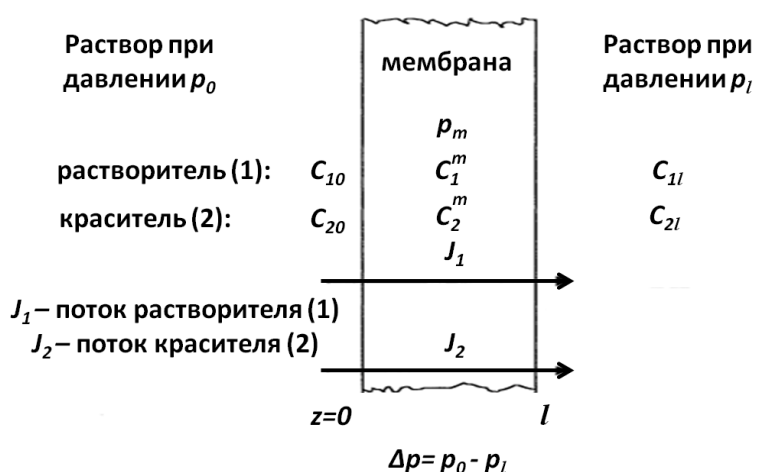
Видно, что существует пороговая концентрации спирта (смачивающего компонента) в растворе ( $45 \pm 5$  %), выше которой мембрана становится проницаемой для водно-спиртовой смеси, при этом наблюдается существенное увеличение потока через мембрану с увеличением концентрации спирта в смеси. Наилучшая

корреляция для этой зависимости ( $R^2 = 99$ ) наблюдается при учете как обратной вязкости жидкости ( $1/\mu$ ), так и степени набухания ( $SD$ ) мембраны в растворе: ( $SD/\mu$ ).

С практической точки зрения важно то, что состав водно-спиртовой смеси не меняется при прохождении через мембрану, а удерживание анионного промышленного красителя Remazol Brilliant Blue R ( $MM = 626$  г/моль,  $C_{\text{исх}} = 10$  мг/л) составляет более 95 %. Это позволяет говорить о перспективности использования данного метода для очистки водно-спиртовых смесей от остаточных концентраций красителей.

## 2. Схема и модель баромембранного разделения растворов

Схема баромембранного процесса разделения представлена на рис. 3. Двухкомпонентный раствор слева от мембраны находится под гидростатическим давлением  $p_0$ . Компоненты раствора сорбируются на поверхности мембраны, диффундируют через нее и десорбируются с обратной



стороны мембраны в раствор, находящийся под давлением  $p_l$  (атмосферное давление). Разность давлений  $\Delta p$  индуцирует градиент концентрации компонентов внутри мембраны. Предполагается, как обычно, что давление внутри

Рис. 3. Общая схема баромембранного процесса разделения

мембраны  $p_m$  равно давлению в исходном растворе.

Основная характеристика баромембранного разделения – удерживание растворенного вещества  $\mathcal{R}$ , определяется по уравнению:

$$\mathcal{R} = 1 - \frac{C_{2l}}{C_{20}}, \quad (1)$$

где  $C_{2l}$  и  $C_{20}$  – мольная концентрация отделяемого вещества в пермеате и в исходном (питающем) растворе, соответственно. Чем ближе величина  $\mathcal{R}$  к единице, тем эффективнее процесс разделения.

Для описания баромембранного разделения смесей через непористые мембраны часто используется модель растворения-диффузии. Однако эта модель в своем стандартном варианте [Wijmans J.G., *J. Membr. Sci.* 1995, **107**, 1] не позволяет интерпретировать ситуации “отрицательного” удерживания, а кроме того, не учитывает эффект сопряжения потоков компонентов раствора. В связи с этим для обработки экспериментальных результатов была использована более общая модель. Для разбавленных бинарных растворов она приводит к следующим выражениям для объемных потоков растворителя (“1”) и растворенного вещества (“2”) через мембрану толщиной  $l$ :

$$J_1 = \frac{D_1 K_1}{l} \left[ 1 - \exp -\Delta p V_1 / R_g T \right] \quad (2)$$

$$J_2 = \frac{D_2 K_2}{l} \varphi_{20} \left[ 1 - 1 - \mathcal{R} \exp -\Delta p V_2 / R_g T \right] + J_1 \varphi_2 \lambda \quad (3)$$

Здесь  $D_i$ - коэффициент диффузии,  $K_i$  - коэффициент распределения компонента между фазой мембраны и фазой исходного раствора,  $\Delta p$  - трансмембранное давление,  $V_i$  - мольный объем компонента,  $\varphi_{20}$  - объемная доля растворенного вещества (красителя) в исходном растворе,  $\varphi_2$  - равновесная объемная доля красителя в мембране,  $R_g$  - газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура. Отметим, что первое слагаемое в уравнении (3) представляет собой прямой диффузионный вклад, а второе слагаемое описывает эффект сопряжения потоков (параметр сопряжения  $\lambda$ ).

Конечное выражение для величины удерживания (1) имеет вид:

$$\mathbb{R} = 1 - \frac{1 + \beta \frac{1 - \exp(-x)}{1 - \exp(-x) + \exp(-rx)}}{\alpha}, \quad (4)$$

где  $x = \Delta p V_1 / R_g T$ ,  $r = V_2 / V_1$ .

Уравнение (3) дает зависимость удерживания от перепада давления  $\Delta p$  и содержит два параметра  $\alpha$  и  $\beta$ . Первый параметр

$$\alpha = D_1 K_1 / D_2 K_2 \quad (5)$$

имеет смысл селективности процесса разделения при отсутствии сопряжения потоков ( $\lambda = 0$  в уравнении (3)). Второй параметр учитывает эффект сопряжения и связан с параметром  $\lambda$  как  $\beta = \alpha K_2 \lambda$ . Отметим, что при  $\beta = 0$  уравнение (4) переходит в известное выражение модели растворения-диффузии [Paul D., *J. Membr. Sci.* 2004, **241**, 371]. В пределе высоких трансмембранных давлений ( $\Delta p \rightarrow \infty$ ) получается величина предельного удерживания

$$\mathbb{R}_\infty = 1 - \frac{1 + \beta}{\alpha} \quad \text{или} \quad \mathbb{R}_\infty = 1 - 1/\alpha_\infty, \quad (6)$$

где  $\alpha_\infty \equiv \alpha / (1 + \beta)$  - полная (или эффективная) селективность процесса при бесконечном перепаде давления. Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  находились из аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\mathbb{R}(\Delta p)$  методом наименьших квадратов.

Ниже представлены основные результаты наночелювчатых экспериментов.

### 3. Удерживание красителя ПТМСП-мембраной в различных растворителях

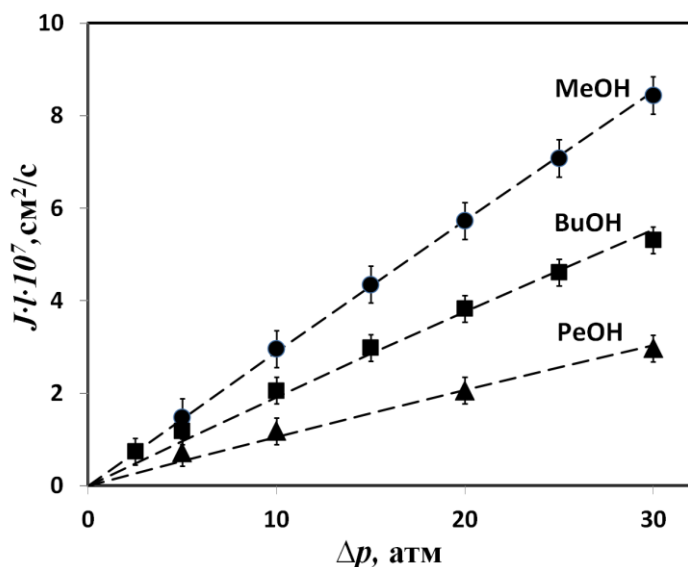


Рис. 4. Зависимость потоков спиртов через ПТМСП-мембрану от трансмембранного давления; точки – эксперимент, линии – уравнение (2).

удерживания красителя представлены на рис. 4 и 5. Потоки растворов (фактически – растворителей ввиду  $C_{20} \ll 1$ ) имеют близкую к линейной зависимость от давления, возрастая от пентанола к метанолу.

Удерживание в зависимости от типа растворителя демонстрирует как обычные положительные значения, когда пермеат обеднен растворенным

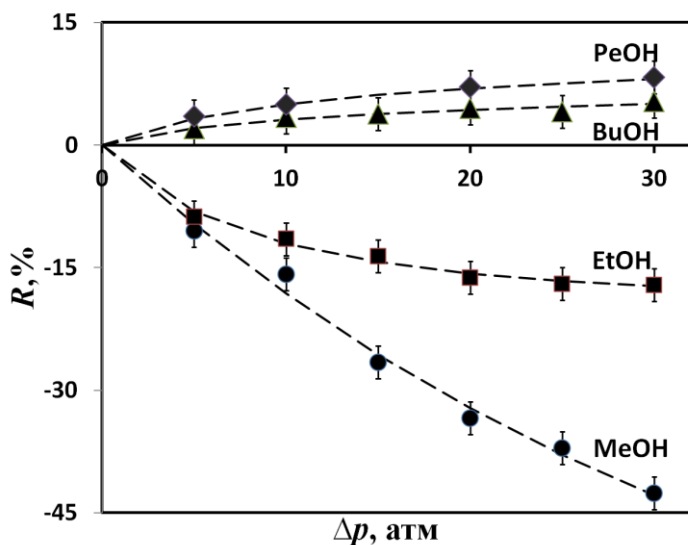


Рис. 5. Зависимость удерживания красителя Solvent Blue 35 из спиртовых растворов ПТМСП-мембраной от трансмембранного давления; точки – эксперимент, линии – уравнение (4).

Выполнены эксперименты по разделению растворов красителей через полимерную мембрану при варьировании природы растворителя. Влияние природы растворителя продемонстрировано на примере красителя Solvent Blue 35 и мембран на основе ПТМСП. Результаты для потоков раствора и

пермеат обеднен растворенным веществом, так и отрицательные значения, когда имеет место обогащение пермеата по фильтруемому компоненту.

Из аппроксимации потоков по уравнению (2) находилось произведение  $D_1 K_1$  для растворителя, а из аппроксимации удерживания по

уравнению (4) получали параметр селективности  $\alpha$  (5),



после чего вычисляли произведение  $D_2K_2$  для красителя. Поскольку коэффициенты распределения были получены нами ранее в ходе равновесных измерений, то можно рассчитать значения коэффициентов диффузии компонентов. Полученные параметры представлены в табл. 4.

Таблица 4. Экспериментальные ( $K_1$ ,  $K_2$ ) и рассчитанные параметры для системы ПТМСП/Solvent Blue 35/Спирты

Спирт	$K_1$	$K_2$	$D_1 \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	$D_2 \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$\mathbb{R}_\infty, \%$	$\alpha_\infty$
MeOH	0,28	22,8	6,3	6,3	-54,4	0,65
EtOH	0,36	11,8	1,9	1,2	-14,4	0,87
BuOH	0,54	1,4	1,0	11,5	11,3	1,13
PeOH	0,54	1,1	0,5	9,3	15,7	1,19

Видно, что удерживание Solvent Blue 35 в метаноле и этаноле имеет отрицательное значение. Основную роль здесь, по-видимому, играют два фактора. Во-первых, степень объемного набухания полимера в растворителе. Экспериментально измеренные величины объемного набухания ПТМСП равны 38, 55, 109, 115 и 115% для метанола, этанола, 1-пропанола, 1-бутанола и 1-пентанола, соответственно. Видно, что изменение степени набухания соответствует росту значений коэффициента распределения  $K_1$  в ряду спиртов  $C_1$ - $C_5$ . Наименьшее значение  $K_1$  у метанола, наибольшее – у бутанола и пентанола. Чем меньше  $K_1$ , тем меньше значение селективности (5). Второй фактор связан с красителем. Чем сильнее взаимодействие красителя с набухшим полимером, тем выше коэффициент распределения красителя  $K_2$  и тем меньше селективность разделения.

Наибольшее значение  $K_2$  наблюдается для раствора красителя в метаноле, далее - в этаноле (табл. 4). Кроме этих двух термодинамических факторов следует рассматривать и геометрический фактор, а именно отношение мольных объемов  $r = V_2/V_1$ . Из выражения (4) следует, что чем больше  $r$ , тем меньше удерживание. Совокупность этих факторов и приводит к отрицательному удерживанию  $\mathbb{R}$  для метанола и этанола.

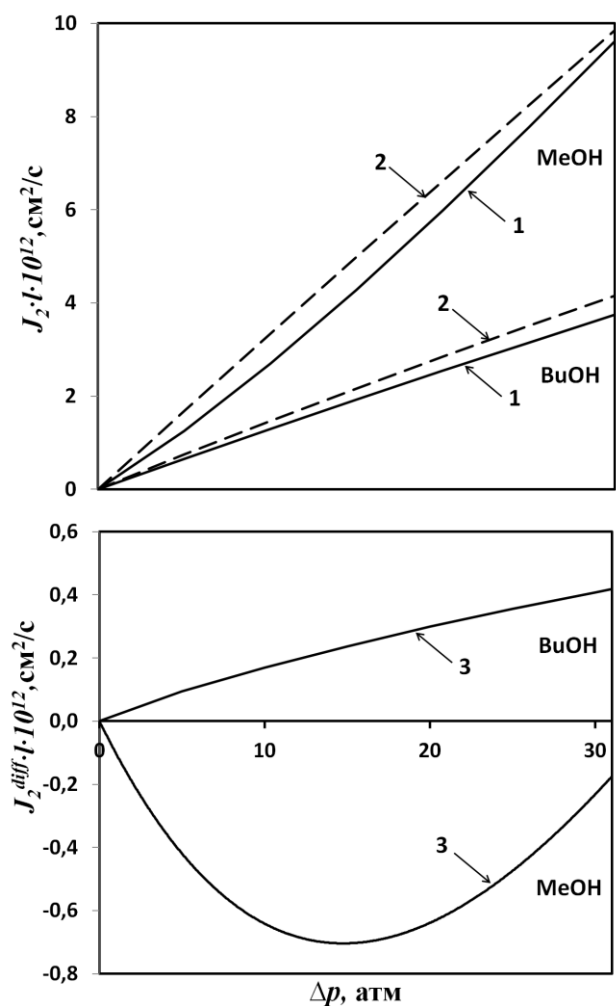


Рис. 6. Полный поток (1), конвективный вклад (2) и диффузионный вклад (3) в поток красителя Solvent Blue 35 из растворов метанола и бутанола через ПТМСР-мембрану.

метанол (рис. 6). Это вполне согласуется с обнаруженным эффектом обогащения пермеата по красителю ( $\mathcal{R} < 0$ ). Напротив, в случае бутанола как растворителя (когда  $\mathcal{R} > 0$ ) диффузионный вклад хотя и мал, но положителен во всем диапазоне давлений.

#### 4. Удерживание различных красителей при нанофильтрации этанольных растворов через ПТМСР-мембрану

Для выяснения влияния молекулярной массы и природы растворенного вещества на параметры нанофильтрации были выполнены эксперименты по разделению растворов различных красителей в этаноле через мембрану ПТМСР. Полученные результаты для четырех красителей представлены на рис. 7. Следует отметить, что три красителя (Solvent Blue 35, Safranin O и

Поток красителя через мембрану включает два вклада (уравнение (3)): первый вклад – диффузионный (фиковский), а второй – может быть обозначен как конвективный (перенос красителя за счет движения раствора как целого):  $J_2 = J_2^{diff} + J_2^{conv}$ . Анализ соотношения этих двух вкладов показал, что поток растворенного вещества  $J_2$  почти полностью обусловлен конвективной составляющей (вклад диффузионного потока примерно на порядок меньше конвективного). Обращает на себя внимание, что диффузионный поток красителя характеризуется отрицательными значениями и проходит через минимум, когда в качестве растворителя используется

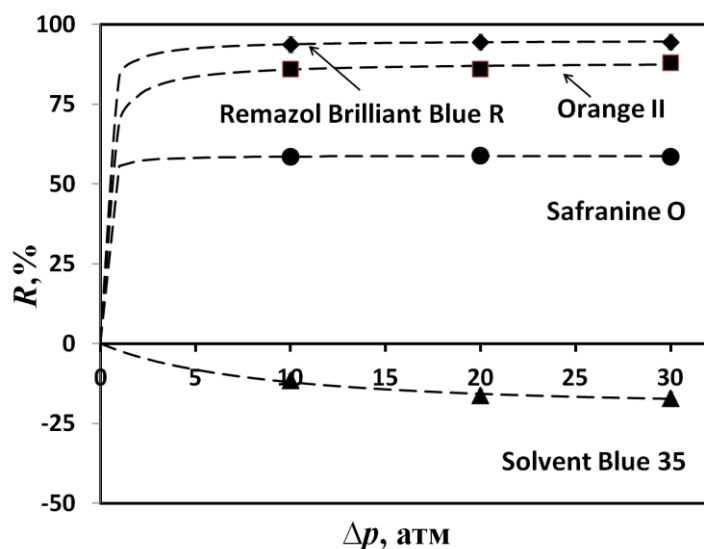


Рис. 7. Удерживание различных красителей из раствора этанола ПТМСП-мембраной; точки-эксперимент, линии-модель (уравнение); точки – эксперимент, линии – уравнение (4).

характеристикой для прогнозирования удерживания. Анализ имеющейся литературы подтверждает данное наблюдение.

По описанной выше методике были получены значения коэффициентов диффузии красителей при наночистрации их растворов в этаноле (табл. 5.).

Таблица 5. Экспериментальные ( $K_2$ ) и рассчитанные параметры для системы ПТМСП/красители/этанол

Краситель	$V_2$ , см <sup>3</sup> /моль	$\delta$ , МПа <sup>0,5</sup>	$K_2$	$D_2 \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$R_\infty$ , %	$\alpha_\infty$
Solvent Blue 35	277,0	23,7	11,3	1,3	-14,4	0,87
Safranin O	241,6	25,6	4,1	0,02	58,9	2,43
Orange II	179,8	29,2	0,5	0,9	88,1	8,40
Remazol Brilliant Blue R	272,4	29,4	<0,1	20,2	95	20,10

Мольные объемы ( $V$ ) и параметры растворимости ( $\delta$ ) рассчитаны методом групповых вкладов.

В зависимости от природы красителя величина  $K_2$  существенно меняется от 11,3 для Solvent Blue 35 до менее 0,1 для Remazol Brilliant Blue R. Из табл.6 видно, что параметры растворимости возрастают в этом ряду. Поскольку для ПТМСП (по разным данным)  $\delta = 15,8 - 18,2$  МПа<sup>0,5</sup>, то в этом же ряду возрастает и разница между параметрами растворимости красителя и ПТМСП и, соответственно, снижается сродство красителя к мембране. Отрицательное

Orange II) имеют практически одинаковую молярную массу в районе 350 г/моль, тем не менее, значения их удерживания резко отличаются:  $R \approx -17\%$  для Solvent Blue 35, 59% для Safranin O и 88% для Orange II (при  $\Delta p = 30$  атм). По-

видимому, молекулярная масса растворенного вещества не может служить достаточной

удерживание (и, соответственно  $\alpha_\infty < 1$ ) наблюдается для Solvent Blue 35. Это коррелирует с максимальным значением коэффициента проницаемости ( $K_2 D_2$ ) Solvent Blue 35 среди других красителей. Максимальные показатели селективности и удерживания демонстрирует Remazol Brilliant Blue R – самый полярный краситель (табл. 6) с наибольшей молекулярной массой (табл. 3).

### 5. Влияние природы полимера на наночистратационные характеристики мембран

Влияние природы полимера на наночистратационные свойства мембран было исследовано на примере трех полимеров – ПТМСП, ПМП и РИМ-1. Все три полимера являются неполярными полимерами (параметры растворимости в диапазоне 15-19 МПа<sup>0,5</sup>) и обладают высокой долей свободного объема, которая снижается более, чем в 2 раза при переходе от ПТМСП к РИМ-1 (см. табл. 1).

Как видно из рис. 8, наибольшую проницаемость по алифатическим

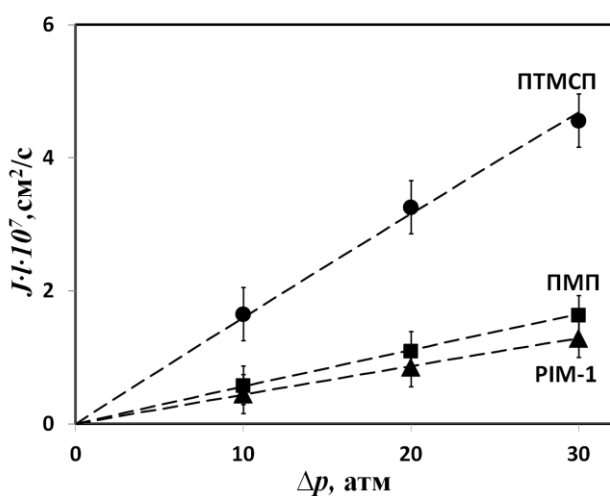


Рис. 8. Поток этанола через мембраны на основе исследованных стеклообразных полимеров; точки – эксперимент, линии – уравнение (2).

спиртам имеет ПТМСП (в качестве примера представлены данные по этанолу). Результаты по наночистратации

разбавленных растворов различных красителей, показывают, что для всех трех полимеров красители располагаются в следующий ряд по возрастанию

величины удерживания Solvent Blue 35 < Safranin O < Orange II < Remazol Brilliant Blue R. Это логично с точки

зрения возрастания в этом ряду разницы параметра растворимости красителя (табл. 6) и полимера (15-19 МПа<sup>0,5</sup>). Разница параметров растворимости широко используется в качестве критерия сродства растворенного вещества и материала мембраны. Чем меньше разница, тем выше сродство.

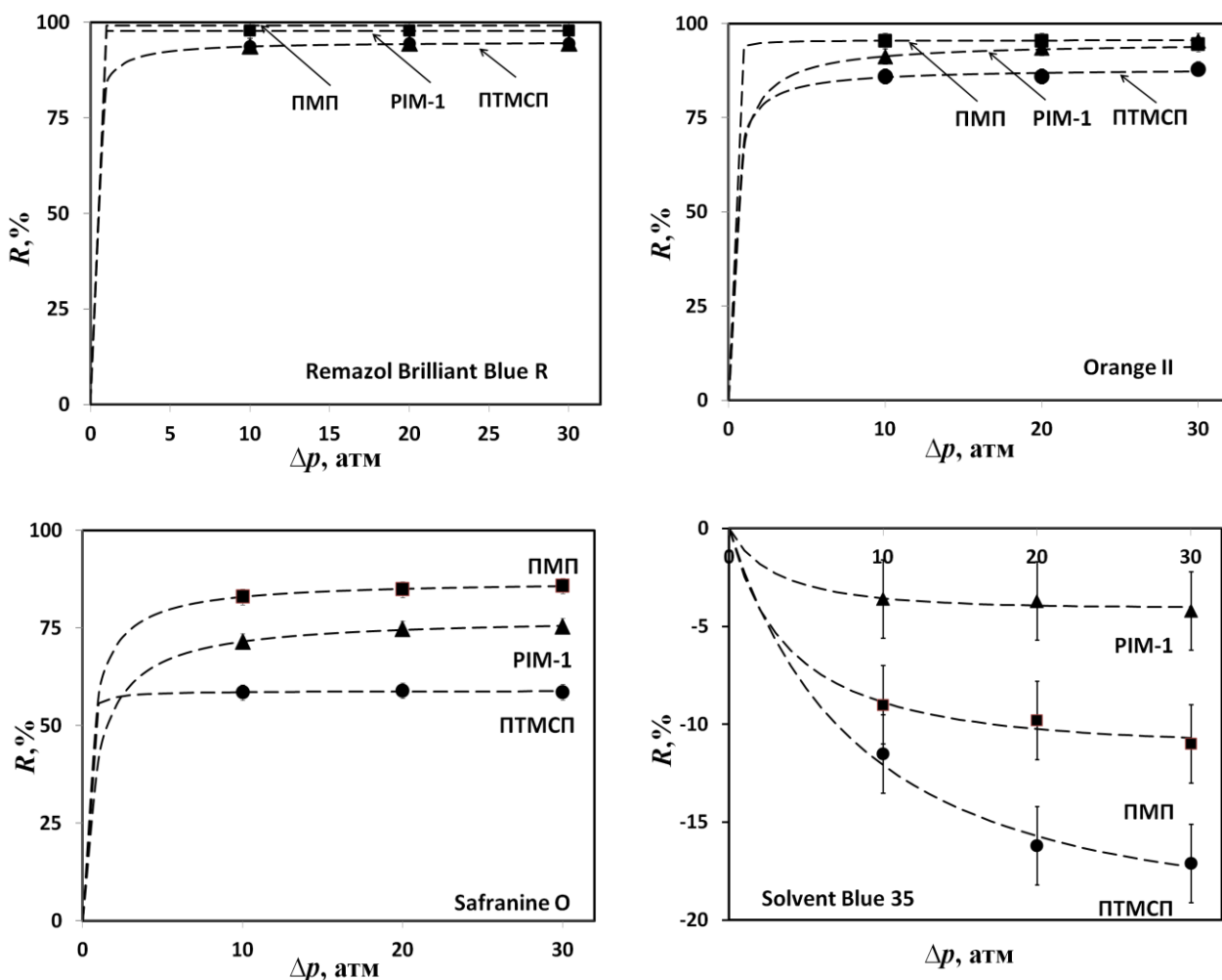


Рис. 9. Удерживание различных красителей мембранами на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров в зависимости от трансмембранного давления; точки-эксперимент, линии-модель (уравнение); точки – эксперимент, линии – уравнение (4).

Среди исследованных полимерных мембран максимальное положительное удерживание показывает ПМП, далее идет PIM-1 и затем ПТМСП. Как и в случае ПТМСП, все полимеры демонстрируют отрицательное удерживание, причем наибольшее значение  $R$  показывает PIM-1 (рис. 9).

Рассчитанные коэффициенты диффузии красителей через полимерные мембраны, а также параметры эффективности разделения (предельные величины удерживания и селективности) представлены в табл. 6. Отметим, что наибольшее сродство (значение  $K_2$ ) одновременно с наименьшими коэффициентами диффузии (значения  $D_2$ ) для всех красителей наблюдаются для мембраны PIM-1. Снижение коэффициентов диффузии красителей в ряду

ПТМСП, ПМП и РИМ-1 объясняется, в первую очередь, снижением доли свободного объема полимера (табл.1).

Таблица 6. Экспериментальные ( $K_2$ ) и рассчитанные параметры для системы полимеры/красители/этанол

Краситель/полимерная мембрана		$K_1$	$K_2$	$D_1 \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с	$D_2 \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$R_\infty$ , %	$\alpha_\infty$
Solvent Blue 35	ПТМСП	0,36	11,3	1,9	1,3	-14,4	0,87
	ПМП	0,22	11,7	1,1	0,2	-8,7	0,92
	РИМ-1	0,39	1106,7	0,5	0,001	-1,9	0,98
Safranin O	ПТМСП	0,36	4,1	1,9	0,02	58,9	2,43
	ПМП	0,22	0,5	1,1	0,57	87,1	7,75
	РИМ-1	0,39	47	0,5	0,008	77,8	4,51
Orange II	ПТМСП	0,36	0,5	1,9	0,88	88,1	8,40
	ПМП	0,22	<0,2	1,1	0,87	95,6	22,73
	РИМ-1	0,39	3,3	0,5	0,08	95,0	20,00
Remazol Brilliant Blue R	ПТМСП	0,36	<0,1	1,9	20,2	95,0	20,00
	ПМП	0,22	<0,1	1,1	$1,8 \cdot 10^{-8}$	97,9	47,62
	РИМ-1	0,39	5,1	0,5	$4,1 \cdot 10^{-11}$	97,8	45,46




#### ***4. Модификация поверхности ПТМСП в низкотемпературной плазме***

В рамках работы была изучена модификация сплошных пленок ПТМСП в разряде постоянного тока на аноде и определены наночистратационные характеристики полученных мембран.

Следует отметить, что модификация приводит к гидрофиллизации поверхности изначально гидрофобного полимера ПТМСП: краевой угол смачивания по воде и глицерину уменьшается с 88 до 20° и с 80 до 14° , соответственно, а величина поверхностной энергии  $\gamma$  возрастает в 3 раза – с 22 до 62-69 мДж/м<sup>2</sup>. Данные РФЭС свидетельствуют об изменении химического состава модифицированного слоя мембраны в результате образования Si-O и C-O связей. Анализ ИК-спектров МНПВО также свидетельствует об аналогичных изменениях.

Исследование проницаемости и удерживания односторонне модифицированных ПТМСП-мембран при нанофильтрации как чистого растворителя, так и разделяемого раствора красителя показало наличие асимметрии транспорта чистого растворителя (табл. 7) и красителя Solvent Blue 35. Как видно из табл. 7, поток метанола, этанола и пропанола приблизительно в 2 раза ниже при подаче растворителя на модифицированную сторону мембраны по сравнению с потоком того же растворителя при подаче его на немодифицированную сторону ПТМСП-мембраны. При этом важно отметить, что поток с немодифицированной стороны мембраны оказывается практически равным потоку через исходную мембрану. Анализ сорбции и набухания мембран показал, что сорбция этанола и набухание односторонне модифицированной ПТМСП-мембраны снижаются по сравнению с исходной мембраной: 1,8 моль/моль и 50% для модифицированной и 2,4 моль/моль и 55% для исходной.

Таблица 7. Эффект асимметрии транспорта спиртов через модифицированные в плазме ПТМСП-мембраны: поток при трансмембранное давление 20 атм

Спирт	$J \cdot 10^5$ , кг м/м <sup>2</sup> ч		
	Исходная 	Обработанная 	Перевернутая 
MeOH	11,5	6,5	11,1
EtOH	6,6	3,6	6,6
PrOH	5,6	2,9	5,4

Таким образом, можно заключить, что модификация поверхности ПТМСП приводит, в первую очередь, к изменению сродства растворителя к поверхности мембраны, когда принципиально важным является контакт разделяемой смеси с поверхностью мембраны. При этом, удерживание красителя Solvent Blue 35 выше при подаче раствора со стороны модифицированного слоя мембраны.

## **Выводы**

1. Исследованы наночелюльтрационные свойства мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров с различной долей неотрелаксированного свободного объема в среде гомологического ряда алифатических спиртов  $C_1-C_5$  и разбавленных растворов красителей различной природы. Для всех изученных полимеров (ПТМСП, ПМП и РИМ-1) удерживание красителей может быть как положительным (пермеат обеднен по красителю), так и отрицательным (пермеат обогащен по красителю). Полученные результаты впервые описаны с помощью модели растворения-диффузии, учитывающей сопряжение потоков компонентов раствора. Показано, что полный поток растворенного вещества практически полностью обусловлен конвективной составляющей.
2. Изучено течение водно-этанольных растворов через мембраны ПТМСП в зависимости от содержания этанола (смачивающий компонент) в исходной смеси при трансмембранном давлении 20 атм. Впервые установлено, что до пороговой концентрации спирта в растворе ( $45\pm 5\%$ ) транспорт через мембрану отсутствует. Дальнейшее увеличение концентрации спирта в смеси приводит к появлению и дальнейшему возрастанию потока. При этом состав водно-спиртовой смеси при прохождении через мембрану не изменяется, а удерживание красителя Remazol Brilliant Blue R составляет 95 %.
3. Изучены наночелюльтрационные свойства модифицированных в низкотемпературной плазме тлеющего разряда постоянного тока мембран ПТМСП при наночелюльтрации спиртов  $C_1-C_5$  и разбавленных растворов красителей. Методы Фурье-ИК-спектроскопии и РФЭС свидетельствуют об образовании кислородсодержащих групп в модифицированном слое, что сопровождается увеличением поверхностной энергии мембран с 22 до 62 мДж/м<sup>2</sup>. Показано, что плазмохимическая обработка приводит к снижению потока и увеличению удерживания красителей.
4. Впервые обнаружен эффект асимметрии транспорта органического растворителя для модифицированных в плазме мембран, причем



принципиальным является непосредственный контакт разделяемой жидкости с модифицированным слоем. Показано, что поток вещества со стороны модифицированного слоя мембраны снижается до двух раз по сравнению с потоком со стороны немодифицированной стороны мембраны.

### ***Список опубликованных работ***

1. Царьков С.Е., Волков А.В., Хотимский В.С., Гильман А.Б., Костина Ю.В., «Способ нанофильтрационного разделения жидких органических смесей» патент РФ №2428243. 2011. Бюл. № 25.
2. Царьков С.Е., Юшкин А.А., Хотимский В.С., Волков А.В. Нанофильтрация бинарных и тройных систем на основе водно-этанольных смесей через гидрофобные ПТМСП-мембраны. // Серия. Крит. Технол. Мембраны. -2010. - Т. 45, №1. - С. 22-26.
3. Грехов А.М., Юшкин А.А., Царьков С.Е., Филиппов А.Н., Волков А.В. Современные модели процессов нанофильтрации органических растворителей. // Серия. Крит. Технол. Мембраны. -2010. - Т. 47, №3. С. 18-40.
4. Царьков С.Е., Юшкин А.А., Волков А.В., Паращук В.В. Течение водно-этанольных смесей через мембраны из поли(1-триметилсилил-1-пропин)а. / Всероссийская научная конференция «Мембраны-2007»: тезисы докладов. (Москва, 1-4 октября 2007). - Москва, 2007. - С. 108.
5. Царьков С.Е., Юшкин А.А., Паращук В.В., Волков А.В. Нанофильтрация смесей вода-этанол-краситель через полимерные мембраны из поли(1-триметилсилил-1-пропин)а. / XV международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2008»: материалы конференции. (Москва, 8-11 апреля 2008). - Москва, 2008. - С. 215.
6. Tsarkov S.E., Yushkin A.A., Khotimsky V.S., Volkov A.V. Nanofiltration of water-ethanol solutions through PTMSP-membranes. / The XXIII International Symposium on Physico-Chemical Methods of Separation «Ars Separatoria 2008»: proceedings of the conference. (Torun, Poland, 6-9 July 2008). - Torun, 2008 - P. 331.
7. Tsarkov S.E., Yushkin A.A., Khotimsky V.S., Volkov A.V., Stamatialis D., Wessling M. Nanofiltration of water-ethanol mixtures through PTMSP-membranes. / «XXV EMS Summer School Solvent Resistant Membranes 2008»: abstract book. (Leuven, Belgium, 7-11 September 2008). - Leuven, 2008.
8. Юшкин А.А., Царьков С.Е., Волков А.В., Хотимский В.С., Budd P.M. Транспорт водно-этанольных смесей через нанопористые стеллообразные полимеры при повышенных давлениях. / «Научная конференция ИНХС РАН, посвящённая 75-летию Института»: сборник тезисов. (Москва, 6-8 апреля 2009). - Москва, 2009. - С. 167.
9. Царьков С.Е., Чернега Н.Л., Бондаренко Г.Н., Волков А.В., Костина Ю.В. Модификация полимерных нанофильтрационных мембран низкотемпературной плазмой. / III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии»: сборник тезисов. (Звенигород, 27-30 октября 2009). - Москва, 2009. - Т.1. - С. 239-240.
10. Юшкин А.А., Царьков С.Е., Волков А.В., Хотимский В.С., Budd P.M. Нанофильтрация водно-этанольных смесей через стеклообразные полимеры с высокой долей свободного объема. / III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии»: сборник тезисов. (Звенигород, 27-30 октября 2009). - Москва, 2009. - Т.2. - С. 82-83.
11. Царьков С.Е. Нанофильтрационные свойства ПТМСП-мембран, модифицированных в низкотемпературной плазме. / XVII международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2010»: материалы конференции. (Москва, 12-15 апреля 2010). - Москва, 2010.
12. Tsarkov S.E., Gilman A.B., Khotimsky V.S., Kostina Ju.V., Volkov A.V. Nanofiltration properties of PTMSP membranes treated by DC discharge. / Membrane Science and Technology

Conference of 'Visegrad countries' «Permea 2010»: proceedings of the conference. (Tatranské Matliare, Slovakia, 4-8 September 2010). - Bratislava, 2010. -P. 153.

13. Царьков С.Е., Гильман А.Б., Костина Ю.В., Волков А.В. Исследование транспортных свойств модифицированных в низкотемпературной плазме ПТМСП-мембран в процессе нанофильтрационного разделения органических сред. / XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010»: тезисы докладов. (Москва, 4-8 октября 2010). - Москва, 2010. - Т.2. - С. 243.

14. Волков А.В., Царьков С.Е., Хотимский В.С. Высокопроницаемые стеклообразные полимеры для нанофильтрация органических сред. / XI Всероссийская научная конференция «Мембраны-2010»: тезисы докладов. (Москва, 4-8 октября 2010). - Москва, 2010. - Т.1. - С. 81-82.

15. Yushkin A.A., Grekhov A.M., Tsarkov S.E., Volkov A.V. Modeling of solvent transport through nanoporous membranes, International Congress on Membranes and Membrane Processes «ICOM 2011»: proceedings of the conference. (Amsterdam, The Netherlands, 23-29 July 2011). - Amsterdam, 2011.