

На правах рукописи

ПАРАЩУК ВИКТОР ВИКТОРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2008

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Волков Владимир Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мчедлишвили Борис Викторович
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН

доктор физико-математических наук,
профессор
Филиппов Анатолий Николаевич
Московский государственный
университет пищевых производств

Ведущая организация: Закрытое акционерное общество
Научно-технический центр «Владипор»

Защита диссертации состоится 17 июня 2008 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Автореферат диссертации разослан _____ 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Регенерация органических растворителей и выделение целевых компонентов из органических сред является важной задачей. Традиционные технологии регенерации органических растворителей основаны на энергоемких дистилляционных процессах. Современным динамично развивающимся направлением в мембранной технологии является нанофильтрация органических сред (НФОС). Данный метод нацелен на экономически и экологически выгодное решение таких задач. Отсутствие фазовых переходов при НФОС обеспечивает низкую энергоемкость этой технологии, а также способствует существенному снижению выбросов паров органических растворителей в атмосферу. НФОС направлена, прежде всего, на решение разделительных задач в нефтехимической, химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Например, в органическом синтезе в качестве катализаторов широко используются дорогостоящие и токсичные комплексы переходных металлов. Отделение катализатора от конечных продуктов часто сопровождается его частичной или полной дезактивацией. Возможным способом увеличения срока жизни гомогенного катализатора является его эффективное отделение от продуктов реакции и возвращение в активной форме в реакционный цикл. Регенерация и рециркуляция органических растворителей-экстрагентов является многотоннажной задачей, например, при производстве красителей и лакокрасочных грунтов, при отмывке и обезжиривании различных узлов и агрегатов, при экстракции продуктов пищевого происхождения (растительных масел, белков, биологически активных и лекарственных препаратов и т.п.). В области производства лекарственных препаратов стоит серьезная задача отделения целевых термически неустойчивых компонентов с молекулярными массами 300-1000 г/моль от органических растворителей-экстрагентов.

Таким образом, создание перспективных мембран для процесса НФОС является актуальной задачей. Для успешной и эффективной реализации

процесса НФОС используемые мембраны должны обладать механической и химической стабильностью в органических средах, демонстрировать высокие значения удерживания целевых компонентов и транспорта органических растворителей. Существующие на сегодняшний день промышленные и лабораторные образцы полимерных нанофильтрационных мембран для органических сред можно разделить, в основном, на две группы: асимметричные мембраны на основе низкопроницаемых стеклообразных полимеров с нанопористым селективным слоем (например, полиамиды, полиимиды, полисульфоны); композитные мембраны на основе эластомеров с непористым селективным слоем (прежде всего, сшитые силиконовые каучуки). Анализ существующих мембран для НФОС свидетельствует о том, что потенциальные возможности использования этой технологии существенно ограничены узким спектром существующей сегодня на коммерческом рынке мембранной продукции. Для решения поставленных задач необходимо вовлечение в область НФОС новых термически и химически стабильных полимерных материалов. Так, интересным новым направлением является создание композитных мембран на основе полимерных стекол, в частности, термически и химически стабильного поли(дифенилоксидамидо-N-фенилфтальимид)а (ПДФАФИ), а также самого высокопроницаемого полимера с природной нанопористой структурой – поли(1-триметилсилил-1-пропин)а (ПТМСП).

Цель работы: Получить высокопроницаемые нанофильтрационные асимметричные мембраны на основе ПДФАФИ; разработать композитные мембраны на основе ПТМСП и изучить процесс нанофильтрационного разделения на примере выделения красителя Ремазола Бриллиантового Синего Р ($M=626,5$ г/моль, $\lambda_{\text{макс}}=582$ нм, заряжен отрицательно) из его растворов в алифатических спиртах, кетонах и углеводородах.

Научная новизна: Впервые получены лабораторные образцы асимметричных мембран на основе ПДФАФИ методом инверсии фаз применительно к разделительным задачам НФОС. Найдены оптимальные

условия формования асимметричных ПДФАФИ-мембран для НФОС. Селективный слой мембран с толщиной около 2 мкм имеет нанопористую структуру с мономодальным распределением транспортных пор по размерам, при этом максимум приходится на значения кельвиновского диаметра порядка 1,5 нм. Полученные ПДФАФИ-мембраны демонстрируют, как минимум, в полтора раза большую проницаемость алифатических спиртов (C₁-C₂) и ацетона по сравнению с аналогичными характеристиками зарубежных промышленных нанофильтрационных мембран (например, MRF-50 (Koch)) при 90%-м значении удерживания красителя.

Впервые оптимизированы условия формования лабораторных образцов высокопроизводительных мембран композитного типа на основе нанопористого стеклообразного полимера ПТМСП. Найдена оптимальная концентрация полимера в формовочном растворе и тип подложечного материала для формования нанофильтрационных композитных ПТМСП-мембран. Полученные мембраны демонстрируют также высокую проницаемость алифатических спиртов и ацетона с удерживанием красителя, превышающим 90%. Изучено влияние введения высокопроницаемого эластомера поли(диметилсилметилена) (ПДМСМ) (4,5% в смесь с ПТМСП) на нанофильтрационные характеристики мембран. Показано, что введение ПДМСМ в смесь с ПТМСП приводит к увеличению удерживания красителя с одновременным снижением проницаемости органических растворителей.

Практическая значимость: На примере сплошных пленок ПТМСП показана принципиальная возможность использования стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема для разделительных задач НФОС (патент РФ № 2297975 от 27.04.2007). Уникальная нанопористая структура ПТМСП, а также его высокие механические характеристики позволяют получать высокопроницаемые нанофильтрационные мембраны композиционного типа путем нанесения полимерного раствора на подложечный материал. Получение высокопроизводительных и селективных мембран на основе термически и

химически стабильного стеклообразного ПДФАФИ делает перспективным данный полимер для использования и решения прикладных задач НФОС. Созданные мембраны могут найти применение для отделения гомогенного катализатора от продуктов оксосинтеза.

Апробация работы: Основные результаты работы доложены на российских и международных научных конференциях: Научной сессии МИФИ-2008 (Москва, Россия, 2008); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008» (Москва, Россия, 2008); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007» (Москва, Россия, 2007); Научной сессии МИФИ-2007 (Москва, Россия, 2007); XXII International symposium on physicochemical methods of separations «Ars Separatoria 2007» (Шкларска Поремба, Польша, 2007); Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Туапсе, Россия, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, Россия, 2007); Membrane Science and Technology Conference of 'Visegrad countries' «Permea 2007» (Шиофок, Венгрия, 2007); V Юбилейной школе-конференции с международным участием «Высокоэффективные пищевые технологии, методы и средства для их реализации» (Москва, Россия, 2007); Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007» (Москва, Россия, 2007).

Публикации: По материалам диссертации получен патент, опубликованы две статьи и тезисы 14 докладов, представленных на российских и международных научных конференциях.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, дана общая характеристика работы, изложена ее новизна и практическое значение, сформулированы цели и задачи исследования.

Глава 1. Обзор литературы

В литературном обзоре описаны основные мембранные материалы и мембраны на их основе для НФОС. Рассмотрены стеклообразные полимеры и высокопроницаемые каучуки, а также другие мембранные материалы (неорганические и жидкокристаллические). Проведено сравнение нанофильтрационных характеристик наиболее распространенных зарубежных промышленных полимерных мембран и рассмотрены основные области применения НФОС (депарафинизация моторных масел в нефтехимической промышленности, выделение гомогенных катализаторов из реакционной смеси в химической промышленности и выделение и очистка органических растворителей-экстрагентов в пищевой промышленности).

Глава 2. Экспериментальная часть

Описаны объекты исследования и методики экспериментов.

Объекты исследования

ПДФАФИ¹ ($M_n=8,5 \cdot 10^4$) получали одностадийной реакцией низкотемпературной поликонденсации имидсодержащего дихлорангидрида тримеллитовой кислоты с диаминодифениловым эфиром в растворе N-метил-2-пирролидона (N-МП). Асимметричные мембраны на основе ПДФАФИ были изготовлены² методом мокрого формования в системе полимер/растворитель/осадитель. В качестве растворителя использовали N-МП, который неограниченно смешивается с водой и алифатическими спиртами (этанол и 2-пропанол), что позволяет использовать их в качестве осадителей в индивидуальном виде и в виде смесей различного состава.

¹ ПДФАФИ синтезирован в ИВС РАН

² Совместно с ИВС РАН

ПТМСП³ получали полимеризацией 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) в толуоле с использованием двух каталитических систем NbCl₅ и TaCl₅/Al(i-Bu)₃. Молекулярно-массовые характеристики использованных в работе образцов ПТМСП представлены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики образцов ПТМСП.

Образец	Катализатор	[η] _{толуол} , дл/г	M _w , г/моль
ПТМСП-1	NbCl ₅	0,9	2,5·10 ⁵
ПТМСП-2	TaCl ₅ /Al(i-Bu) ₃	7,0	1,6·10 ⁶
ПТМСП-3	TaCl ₅ /Al(i-Bu) ₃	6,0	1,4·10 ⁶

Сплошные пленки ПТМСП (образцы №1-2; см. табл. 1) получали методом полива 2 масс.% растворов ПТМСП в хлороформе на целлофановую пленку с последующим высушиванием при комнатной температуре в атмосфере хлороформа и далее в вакуумном шкафу. Мембраны хранили в метаноле или этаноле не менее суток до начала наночистотационных исследований.

Композитные мембраны на основе ПТМСП (образец №3; см. табл. 1) получали нанесением раствора полимера с концентрацией 0,3-1 масс.% в циклогексане на ультрачистотационную подложку из полиакрилонитрила (ПАН), армированную нетканым волокном с отсечением 5·10⁴ г/моль (производитель – «GKSS»).

ПДМСМ⁴ был получен термоинициированной цепной циклораскрывающей полимеризацией мономера 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана (ТМДСЦБ). В силу своей низкой температуры стеклования (-95°С) высокопроницаемый ПДМСМ обладает плохими пленкообразующими свойствами. В связи с этим, ПДМСМ использовался только в качестве добавки к ПТМСП, обладающего хорошими

³ Образцы предоставлены к.х.н. Хотимским В.С. (лаборатория синтеза селективно-проницаемых полимеров ИНХС РАН)

⁴ Образцы предоставлены к.х.н., с.н.с. Ушаковым Н.В. (лаборатория химии карбоциклических соединений ИНХС РАН)

механическими и пленкообразующими характеристиками. Для изготовления сплошных пленок использовали смесь 4,5 вес.% ПДМСМ ($M_w = 4,3 \cdot 10^5$ г/моль) в ПТМСР-1 или ПТМСР-2 (см. табл. 1).

Методы исследования

Сорбцию органических растворителей в пленках ПДФАФИ исследовали гравиметрическим методом (аналитические весы Shimadzu AW220, Япония). Образцы выдерживали в среде растворителя в течение двух суток для достижения постоянной массы. После этого каждую пленку извлекали из растворителя, при помощи фильтровальной бумаги тщательно удаляли избыток жидкости, образец взвешивали и измеряли его геометрические размеры.

Сорбцию красителя Ремазол Бриллиантовый Синий Р ($M_w=626,5$ г/моль, $\lambda_{\text{макс}}=582$ нм, заряжен отрицательно) исследовали спектрометрическим методом (спектрофотометр Spekol 11, Carl Zeiss Jena, Германия). Пленки ПДФАФИ помещали в 15 мМ раствор красителя в органических растворителях на 48 часов для достижения равновесия. После этого пленки извлекали из растворов и определяли парциальные значения сорбции красителя и органического растворителя по изменению состава раствора до и после эксперимента.

Изучение течения органических растворителей (метанол, этанол, ацетон и гексан) через асимметричные мембраны на основе ПДФАФИ, сплошные пленки и композитные мембраны на основе ПТМСР проводили на установке по изучению нанофильтрации, разработанной в ИНХС РАН. Активная площадь мембраны в ячейках составляла $1,45 \cdot 10^{-3}$ м². Нанофильтрационные эксперименты проводили при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и давлении до 30 атм (давление создавали гелием). Состав пермеата и разделяемой смеси анализировали спектрофотометрически. Общий поток пермеата определяли гравиметрическим методом.

Морфологию мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-35C (Jeol, Япония) при

ускоряющем напряжении 15 кВ. Сколы мембран получали разламыванием охлажденных в жидком азоте образцов. Поверхность образцов покрывали золотом на установке JFC-1100 (INE COAT, Япония). Толщина покрытия составляла 50-70 Å.

Для оценки распределения транспортных пор по размерам в селективном слое мембран из ПДФАФИ использовали нанопермпрометр TNF-WH3 (Seika Corporation, Japan)⁵. Мембраны предварительно помещали в сушильный шкаф для удаления воды и других веществ, способных сорбироваться или конденсироваться в порах мембраны. Активная площадь мембраны в ячейке составляла 5,72 см². Температура ячейки во время экспериментов поддерживалась на уровне 35,1±0,1°С. В качестве конденсирующегося компонента использован гексан, газа-носителя – гелий.

Глава 3. Результаты и обсуждение

1. Асимметричные ПДФАФИ-мембраны

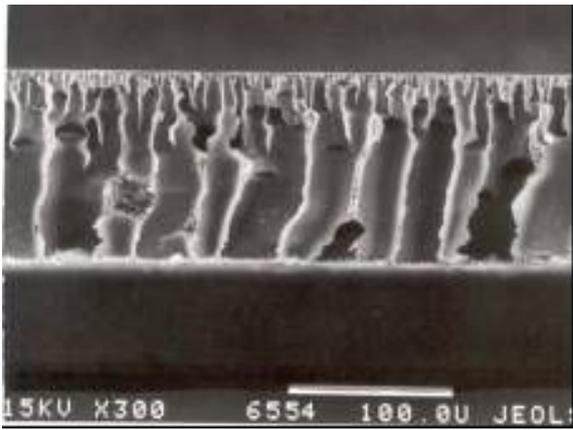
Получена серия образцов мембран методом мокрого формования раствора ПДФАФИ в N-МП с использованием различных осадительных ванн (табл. 2).

Таблица 2. Условия формования асимметричных ПДФАФИ-мембран.

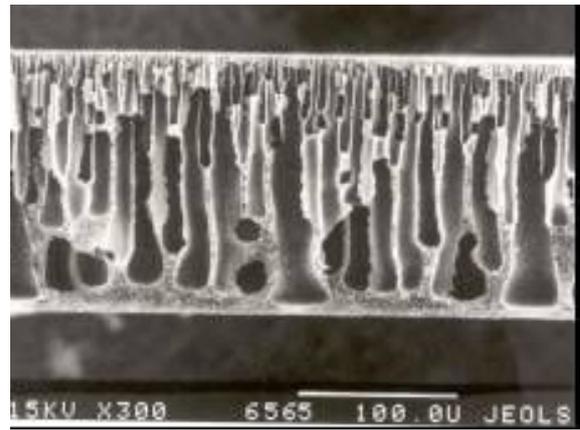
Образец	Формовочный раствор	Осадительная ванна
ПДФАФИ-1	10% ПДФАФИ в N-МП	Вода, изопропанол, этанол
ПДФАФИ-2	14% ПДФАФИ в N-МП	Вода, изопропанол, этанол
ПДФАФИ-3	14% ПДФАФИ в N-МП	Этанол
ПДФАФИ-4	14% ПДФАФИ в N-МП	75% этанола в воде
ПДФАФИ-5	14% ПДФАФИ в N-МП	85% этанола в воде

Полученные мембраны характеризуются ярко выраженной асимметричной структурой, причем увеличение концентрации ПДФАФИ в формовочном растворе с 10 до 14 % (табл. 2) приводит к уплотнению подложечного слоя и уменьшению размеров макропустот (см. рис. 1, а и б).

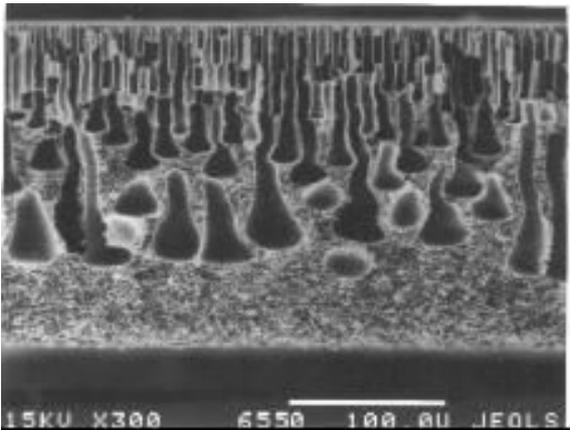
⁵ Работа выполнена совместно с АПКТ «АСПЕКТ»



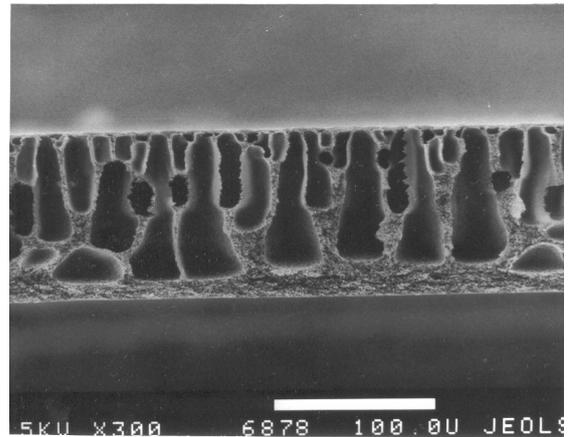
а



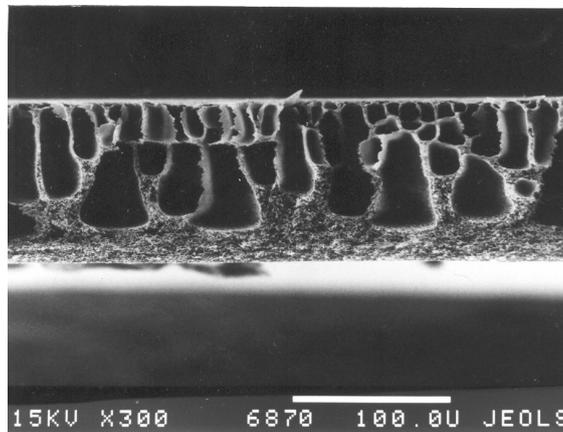
б



в



г



д

Рис. 1. Электронные микрофотографии сколов образцов ПДФАФИ-1 (а) и ПДФАФИ-2 (б), ПДФАФИ-3 (в), ПДФАФИ-4 (г), ПДФАФИ-5 (д).

На микрофотографиях видно, что средний диаметр макропор в подложечном слое уменьшается с 23 мкм (ПДФАФИ-1) до 11 мкм (ПДФАФИ-2), а также наблюдается уплотнение верхнего селективного слоя

мембраны: толщина селективного слоя ПДФАФИ-1 может быть оценена на уровне 3 мкм, а ПДФАФИ-2 – 4 мкм. Очевидно, что с уменьшением диаметра макропустот должна увеличиться стабильность мембраны к перепадам трансмембранного давления. Чередующиеся осадительные ванны (вода, изопропанол, этанол) при формировании образцов использованы для уменьшения размеров макропор вблизи селективного слоя вследствие замены сильного осадителя воды (параметр растворимости $\delta = 47,9$ (МПа)^{1/2}) более слабым изопропанолом ($\delta = 23,6$ (МПа)^{1/2}) с последующим мягким удалением осадителей этанолом.

В случае образца ПДФАФИ-3, следуя описанному в работе Янсена [*J. Membr. Sci.* 272 (2006), 188-197] подходу использования мягких осадителей для получения асимметричных мембран с губчатой структурой, была выбрана этанольная ($\delta = 26,0$ (МПа)^{1/2}) осадительная ванна (см. табл. 2). На рис. 1 (в) видно, что использование чистого этанола в качестве мягкого нерастворителя не приводит к существенным изменениям морфологии образца ПДФАФИ-3 в сравнении с образцом ПДФАФИ-2 (рис. 1, б). Толщина селективного слоя ПДФАФИ-3 может быть оценена на уровне 5 мкм.

При формировании образцов ПДФАФИ-4 и ПДФАФИ-5 использовали смешанные водно-этанольные осадительные ванны различного состава (см. табл. 2). Известно [*J. Membr. Sci.* 272 (2006), 188-197], что небольшие добавки воды в состав осадительных ванн могут быть использованы для разрыхления губчатой структуры подложечного слоя мембран, характерного при использовании слабых осадителей, с сохранением плотного селективного слоя. На микрофотографиях (рис. 1, г и д) видно, что для образцов ПДФАФИ-4 и ПДФАФИ-5 характерно наличие крупных пальцеобразных пор, пересекающих все поперечное сечение мембраны. Формирование образцов ПДФАФИ-4 и ПДФАФИ-5 при введении в состав смешанной водно-этанольной осадительной ванны небольшого количества жесткого осадителя приводит к удалению из области селективного слоя крупных

неоднородностей. Толщина селективного слоя ПДФАФИ-4 может быть оценена на уровне 3 мкм, а ПДФАФИ-5 – 5 мкм.

Проницаемость (Р) этанола через созданные лабораторные образцы ПДФАФИ-мембран и коэффициент удерживания красителя (R) «Ремазола» исследовали при перепаде трансмембранного давления 2 атм. Проницаемость этанола измеряли по достижении стационарных значений, после чего растворитель заменяли на этанольный раствор красителя для измерения коэффициента удерживания. Результаты тестирования ПДФАФИ мембран представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты тестирования ПДФАФИ-мембран при перепаде трансмембранного давления 2 атм.

Образец	Р (этанол), кг/м ² ·ч·атм	R (Ремазол), %
ПДФАФИ-1	1,2	60
ПДФАФИ-2	0,3	87
ПДФАФИ-3	0,4	89
ПДФАФИ-4	1,4	90
ПДФАФИ-5	5,5	48

Образец ПДФАФИ-4 демонстрирует высокую проницаемость этанола и удерживание красителя 90%. Необходимо отметить, что полученные результаты на образце ПДФАФИ-4 превосходят в полтора раза производительность зарубежных промышленных мембран, в частности, MPF-50. По результатам нанопермпрометрии верхний селективный слой ПДФАФИ-4, толщина которого около 2 мкм, имеет нанопористую структуру с мономодальным распределением транспортных пор по размерам, при этом максимум приходится на значения кельвиновского диаметра около 1,5 нм. Следует отметить, что определение диаметра пор нанометрового диапазона с использованием уравнения Кельвина может рассматриваться как весьма приближённая оценка этой величины, тем не менее, данные

нанопермпрометрии дают приблизительную оценку размеров транспортных пор в селективном слое ПДФАФИ-мембран.

Образец ПДФАФИ-4, обладающий высокими значениями проницаемости этанола и удерживания красителя «Ремазола», исследовали на производительность по другим органическим растворителям с одновременной регистрацией удерживания красителя (рис. 2). Оказалось, что проницаемость исследованных растворителей через ПДФАФИ-4 находится в прямой зависимости от их вязкости (μ). Например, при переходе от метанола ($\mu=0,54$) к этанолу ($\mu=1,08$) вязкость растворителя возрастает в 2 раза. Во столько же раз уменьшается проницаемость этанола по сравнению с метанолом через ПДФАФИ мембраны. В модели «течение через поры» [*J. Membr. Sci.* 107 (1995), 1-21] для конвективного потока через поры наблюдается обратная зависимость потока от вязкости растворителя:

$$J \sim \frac{1}{\mu} \quad (1)$$

Поэтому можно предположить, что для описания течения через мембраны ПДФАФИ возможно использование модели «течения через поры». Снижение селективности наночистотного разделения в ряду: метанол > этанол > ацетон (см. рис. 2) может быть объяснено снижением эффективного размера задерживаемой частицы в результате уменьшения эффекта сольватации красителя молекулами растворителя, потому что в этом же ряду снижается склонность растворителя к образованию водородных связей.

Наряду с высокой проницаемостью ацетона, ПДФАФИ-мембраны практически непроницаемы для неполярного гексана (проницаемость 0,02 кг/м²·ч·атм.). Величины вязкости ацетона и гексана совпадают (0,3 сП), и в этом случае решающее влияние на проницаемость, по-видимому, оказывает существенная разница в полярности ($\epsilon_{\text{ацетон}} = 20,9$; $\epsilon_{\text{гексан}} = 1,9$).

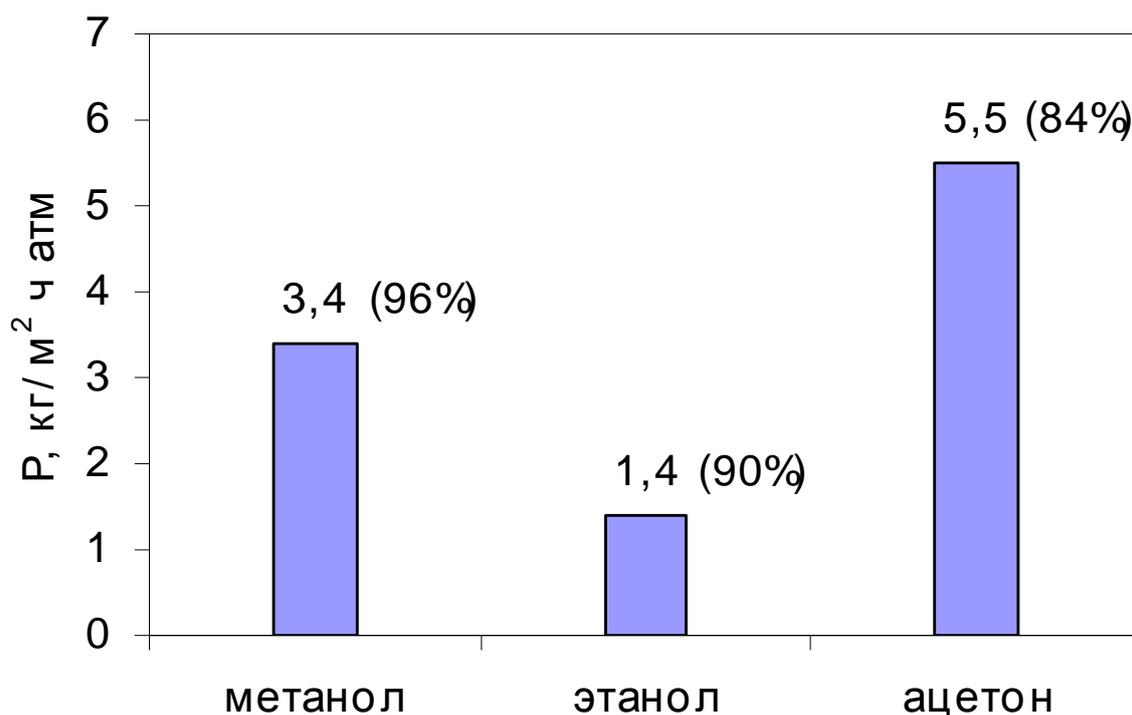


Рис. 2. Проницаемость различных органических растворителей через ПДФАФИ-4 при перепаде трансмембранного давления 2 атм (в скобках указаны параметры удерживания красителя).

2. Композитные ПТМСП-мембраны

Для получения композитных нанофильтрационных ПТМСП-мембран в качестве подложек использовали ультрафильтрационные мембраны на основе полиакрилонитрила (ПАН), полисульфона (ПС) и регенерированной целлюлозы (РЦ). Для выбора подложки на них наносили слой 1 масс.%-го раствора ПТМСП. Композитная мембрана на ультрафильтрационной подложке ПАН показала высокую устойчивость в среде использованных органических растворителей: нанесенный слой ПТМСП оставался плотно скрепленным с ультрафильтрационной подложкой при многосуточном хранении в среде растворителей, а также в режиме циклического набухания и сушки композитных мембран. В случае ПС-подложки также была получена устойчивая мембрана, однако при нанесении раствора ПТМСП на данную подложку наблюдалось деформирование образца в результате набухания

подложечного материала в циклогексане. Сцепление селективного слоя из ПТМСП с подложкой на основе РЦ оказалось ниже, чем в случае ПАН. В последующих экспериментах в качестве подложечного материала использовалась ультрафильтрационная мембрана на основе ПАН.

Была определена оптимальная концентрация раствора ПТМСП для создания селективного слоя однократным нанесением (см. рис. 3). Видно, что с уменьшением концентрации ПТМСП в формовочном растворе проницаемость этанола через композитные мембраны существенно возрастает. При этом параметр удерживания красителя практически не изменяется и составляет $93 \pm 1\%$. В случае уменьшения концентрации ПТМСП в растворе до 0,3 масс.% проницаемость этанола возрастает до $4,6 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$, а удерживание красителя падает до 80%.

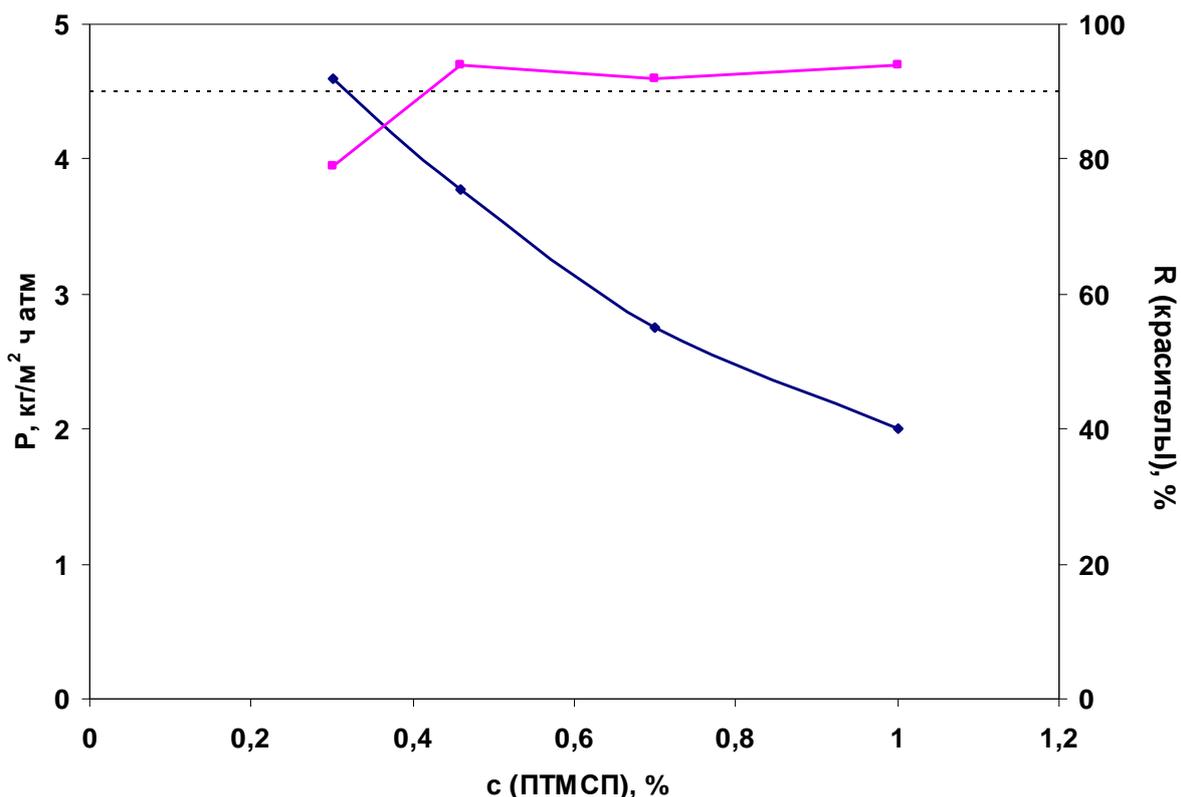


Рис. 3. Проницаемость (P) этанола и удерживание (R) красителя в зависимости от концентрации (с) ПТМСП в формовочном растворе (перепад трансмембранного давления 5 атм). Пунктирной линией обозначено 90%-ное значение удерживания красителя.

Исследование морфологии полученных мембран показало, что толщина селективного слоя ПТМСП уменьшается с уменьшением концентрации ПТМСП в растворе (см. рис. 4, а-г).

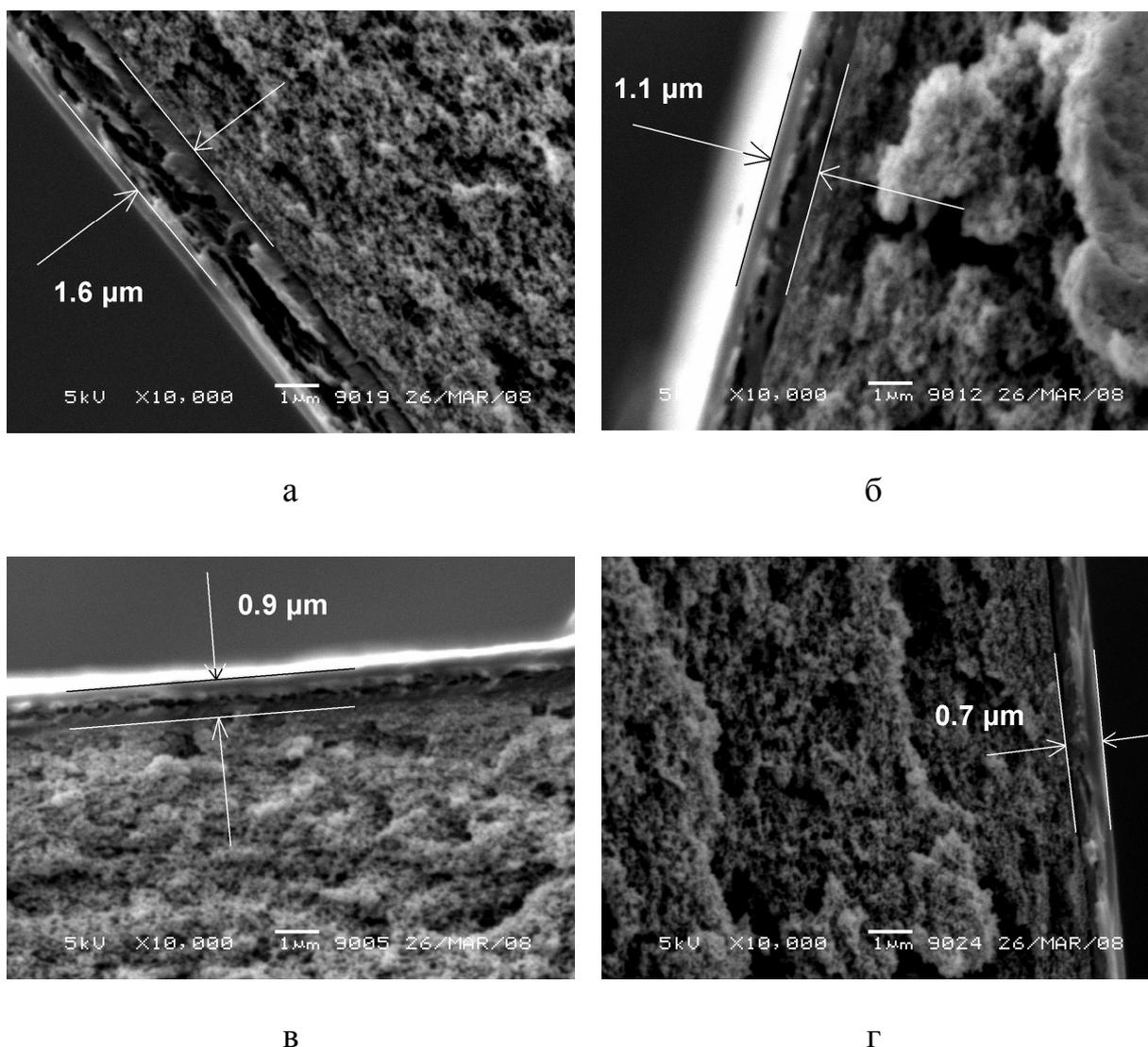


Рис. 4. Электронные микрофотографии низкотемпературных сколов образцов мембран ПТМСП: концентрация полимера в циклогексане 1,00 (а), 0,70 (б), 0,46 (в), 0,30 (г) масс.%.

Образец композитной мембраны, полученной с использованием 0,46 масс.% раствора ПТМСП, исследовали на проницаемость различных органических растворителей с одновременной регистрацией удерживания красителя. Композитные мембраны продемонстрировали высокую проницаемость: $P_{\text{метанол}}=6,1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ при удерживании красителя 90%,

$P_{\text{этанол}}=3,8$ кг/м²·ч·атм при удерживании красителя 94%, $P_{\text{ацетон}}=13,6$ кг/м²·ч·атм при удерживании красителя 85%.

ПТМСП является гидрофобным стеклообразным полимером с большой долей неотрелаксированного свободного объема (до 25%). Характер течения растворителей через ПТМСП можно представить как промежуточный вариант между моделью «растворение-диффузия» и «течение через поры» [*J. Membr. Sci.* 107 (1995), 1-21]. Теоретические расчеты в работе [*J. Membr. Sci.* 281 (2006), 351–357] показали, что к ПТМСП неприменима в чистом варианте модель течения «растворение-диффузия». На это указывает значение коэффициента диффузии этанола ($D_i=1,27 \cdot 10^{-8}$ м²/с), рассчитанное в рамках данной модели, величина которого оказалась на порядок выше коэффициента самодиффузии этанола ($1,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с) [*J. Chem. Phys.*, 93, (1990) 3437-3444].

$$J_i = \frac{D_i K_i \Delta p}{d_{sw} R_g T} \quad (2)$$

Поскольку течение через ПТМСП носит промежуточный характер, то возможен вклад каждого подхода. В модели «течение через поры» наблюдается обратная зависимость потока от вязкости растворителя (см. формулу 1). Течение изучаемых органических растворителей, обладающих выраженными полярными свойствами (что может рассматриваться как неблагоприятный фактор для растворения-диффузии в гидрофобном ПТМСП), по-видимому, можно описать через вязкость растворителей. Так, увеличение проницаемости мембраны в ряду этанол-метанол-ацетон хорошо согласуется со снижением вязкости растворителей в этом же ряду (1,08; 0,54 и 0,30 сП для этанола, метанола и ацетона, соответственно). Также показано, что удерживание красителя «Ремазола» падает с увеличением проницаемости органического растворителя. По всей вероятности, это, скорее всего, связано с эффектом концентрационной поляризации, который может проявляться в тупиковом режиме при высоких проницаемостях мембран. Решением данной проблемы может являться переход к использованию ячеек проточного типа.

3. Влияние добавки ПДМСМ на наночистратические свойства ПТМСП

Получены и изучены наночистратические свойства сплошных мембран на основе ПТМСП-1, содержащем 4,5% высокоэластического ПДМСМ. Из рис. 5 и табл. 4 видно, что введение небольших количеств высокоэластического ПДМСМ в ПТМСП приводит к незначительному снижению проницаемости спиртов при одновременном увеличении удерживания модельного красителя.

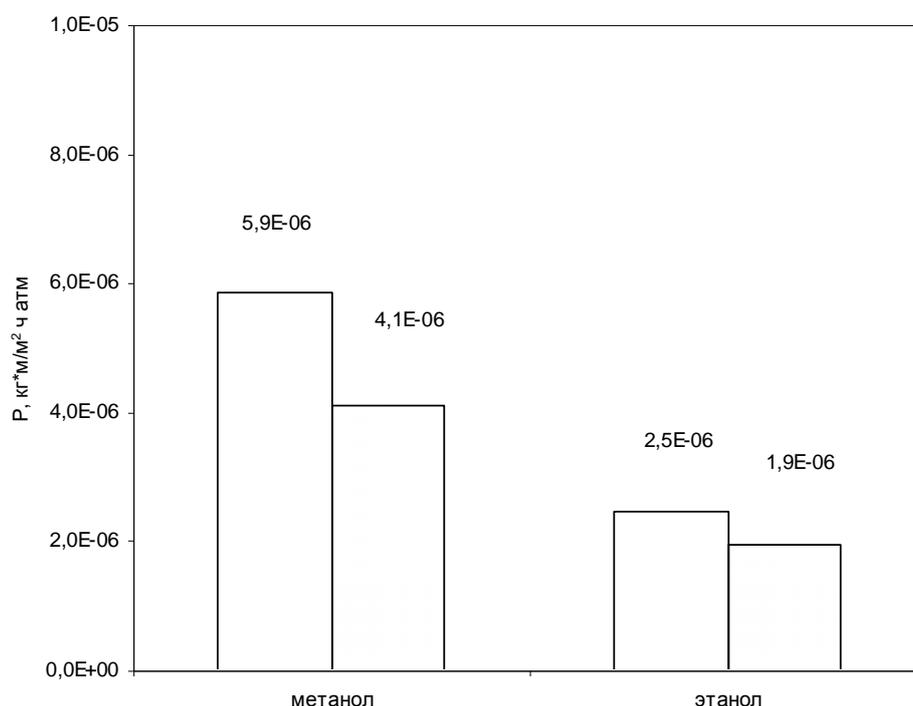


Рис. 5. Сравнение проницаемости (P) алифатических спиртов через сплошные пленки из ПТМСП-1 (левый столбец) и его смеси с ПДМСМ (правый столбец). Проницаемость нормирована на толщину сухой полимерной пленки.

Таблица 4. Сравнение удерживания красителя «Ремазол» для пленок на основе смеси полимеров в сравнении с исходными пленками ПТМСП-1.

Сплошная пленка на основе	R, %	
	Ремазол/MeOH	Ремазол/EtOH
ПТМСП-1	91	96
ПТМСП-1/ПДМСМ	94	96

Полученные результаты, по-видимому, можно описать, исходя из уменьшения доли свободного объема ПТМСП при введении ПДМСМ. Из литературы известно, что структура ПТМСП представляет собой области высокой и низкой плотности [Журнал Физической Химии. 71 (1997), №9, 1556-1559]. В [патент РФ №22263691 от 10.11.2005] описана модель структуры пленок ПТМСП с небольшими добавками ПДМСМ применительно к задачам первапорационного разделения водно-органических смесей. Сопоставление первапорационных и сорбционных данных позволило авторам предположить, что при смешении ПТМСП с ПДМСМ из-за несовместимости полимеров происходит вытеснение цепей ПДМСМ в область неравновесного свободного объема ПТМСП и заполнение нанопустот ПТМСП макромолекулами ПДМСМ, что схематически показано на рис. 6.

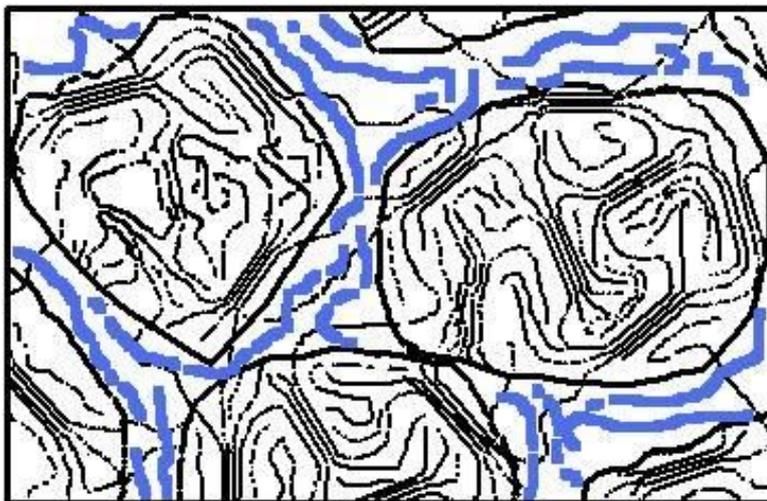


Рис. 6. Модель заполнения свободного объема ПТМСП макромолекулами ПДМСМ. Другим цветом показаны цепи ПДМСМ.

По-видимому, заполнение высокоэластическим полимером ПДМСМ областей низкой плотности в структуре ПТМСП способствует блокированию наиболее крупных нанопустот в ПТМСП, в результате чего снижается проницаемость алифатических спиртов при увеличении удерживания модельного красителя.

Выводы:

1. Впервые разработан метод получения лабораторных образцов устойчивых в органических растворителях мембран из ПДФАФИ методом инверсии фаз. Найдены оптимальные условия формирования асимметричных ПДФАФИ-мембран для нанофильтрации органических сред. Показано, что селективный слой мембран имеет нанопористую структуру с мономодальным распределением транспортных пор по размерам. Полученные мембраны демонстрируют, как минимум, в 1,8 раза выше производительность по этанолу по сравнению с зарубежными промышленными аналогами при коэффициенте удерживания модельного красителя не ниже 90%.
2. Получены лабораторные образцы композитных мембран с селективным слоем из нанопористого стеклообразного высокопроницаемого полимера ПТМСП. Найдена оптимальная концентрация полимера в формовочном растворе и тип подложечного материала. Показано, что оптимальная толщина ПТМСП для ультрафильтров на основе ПАН составляет 0,9 мкм. При этом, производительность нанофильтрационных мембран ПТМСП превышает, практически, в 5 раз аналогичные характеристики зарубежных промышленных аналогов при коэффициенте удерживания модельного красителя не ниже 90%.
3. Показано, что добавление 4,5% высокоэластического полимера ПДМСМ к стеклообразному ПТМСП приводит к увеличению удерживания модельного красителя по сравнению с исходной пленкой ПТМСП при незначительном снижении проницаемости алифатических спиртов.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Волков А.В., Хотимский В.С., Паращук В.В., Стаматиалис Д., Весслинг М., Волков В.В., Платэ Н.А. Способ нанофильтрационного разделения жидких органических смесей. / Патент РФ №2297975 от 27.04.2007.
2. Волков А.В., Паращук В.В., Кузнецов Ю.П., Кононова С.В., Дмитриев Д.В., Трусов Л.И., Волков В.В. Мембраны на основе

- поли(дифенилоксидамидо-N-фенилфтальимид)а для нанофильтрации органических сред. // *Серия. Крит. Технол. Мембраны.* **3** (2006), №31, 14-24.
3. Парашук В.В., Волков А.В. Полимерные материалы и мембраны для нанофильтрации органических сред. // *Серия. Крит. Технол. Мембраны.* **1** (2008), №37, 25-35.
 4. Царьков С.Е., Юшкин А.А., Парашук В.В., Волков А.В. Нанофильтрация смесей вода-этанол-краситель через полимерные мембраны из поли(1-триметилсилил-1-пропин)а. / *Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008».*
 5. Тимощук А.С., Парашук В.В., Волков А.В., Хотимский В.С., Ушаков Н.В. Создание нанофильтрационных мембран на основе поли(1-триметилсилил-1-пропин) и полидиметилсилметилена. / *Научная сессия МИФИ-2008.* 4 (2008), 19-20.
 6. Юшкин А.А., Царьков С.Е., Парашук В.В., Волков А.В. Нанофильтрация водно-этанольных смесей через мембраны на основе гидрофобного нанопористого полимера. / *Научная сессия МИФИ-2008.* 4 (2008), 21-22.
 7. Царьков С.Е., Парашук В.В., Волков А.В. Продавливание смачивающих-несмачивающих жидкостей через нанопористые полимерные материалы. / *Научная сессия МИФИ-2007.* 9 (2007), 35-36.
 8. Парашук В.В., Кузнецов Ю.П., Кононова С.В., Дмитриев Д.В., Волков А.В. Новые полимерные мембраны для нанофильтрации органических сред. / *Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007».*
 9. Parashchuk V.V., Volkov A.V., Kuznetsov Yu.P., Kononova S.V., Dmitriev D.V., Trusov L.I., Volkov V.V. Novel asymmetric membranes based on polyamideimide for organic solvent nanofiltration. / *XXII International symposium on physicochemical methods of separations «Ars Separatoria 2007».* 2007, 153.

10. Волков А.В., Паращук В.В., Stamatialis D.F., Хотимский В.С., Wessling M. Поли(1-триметилсилил-1-пропин): нанофильтрация органических сред. / Материалы российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». 2007, 67-68.
11. Волков А.В., Паращук В.В., Царьков С.Е., Кузнецов Ю.П., Кононова С.В., Хотимский В.С., Волков В.В. Создание перспективных мембран для процесса нанофильтрации органических сред. / Тезисы докладов XVIII менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 5 (2007), 398.
12. Volkov A.V., Tsarkov S.E., Parashchuk V.V., Khotimsky V.S., Grekhov A.M., Stamatialis D.F. and Wessling M. Filtration of wetting/non-wetting liquids through nanoporous membrane material. / Membrane Science and Technology Conference of 'Visegrad countries' «Permea 2007». 2007, 103.
13. Parashchuk V.V., Volkov A.V., Kuznetsov Yu.P., Kononova S.V., Dmitriev D.V., Trusov L.I., Volkov V.V. Membranes based on poly(diphenyloxideamido-N-phenylphthalimide) for organic solvent nanofiltration. / Membrane Science and Technology Conference of 'Visegrad countries' «Permea 2007». 2007, 117.
14. Паращук В.В., Волков А.В. Разработка нанофильтрационных мембран, устойчивых в органических растворителях-экстрагентах. / Тезисы докладов V юбилейной школы-конференции с международным участием «Высокоэффективные пищевые технологии, методы и средства для их реализации». 2007, 422-425.
15. Тимошук А.С., Паращук В.В., Волков А.В., Хотимский В.С., Ушаков Н.В. Нанофильтрационные мембраны на основе нанокompозитов поли(1-триметилсилил-1-пропин) и полидиметилсилметилена. / Тезисы докладов всероссийской научной конференции «Мембраны-2007». 2007, 154.
16. Паращук В.В., Кононова С.В., Кузнецов Ю.П., Дмитриев Д.В., Трусов Л.И., Волков В.В. Асимметричные нанофильтрационные мембраны из

полиамидоимида для разделения органических сред. / Тезисы докладов всероссийской научной конференции «Мембраны-2007». 2007, 143.

17. Волков А.В., Паращук В.В., Stamatialis D.F., Хотимский В.С., Wessling M., Волков В.В. Поли(1-триметилсилил-1-пропин): нанофильтрация органических сред. / Тезисы докладов всероссийской научной конференции «Мембраны-2007». 2007, 221.