

СОДЕРЖАНИЕ

Том 12, номер 3, 2022

Сравнительное исследование электроосмотической проницаемости ионообменных мембран объемным и гравиметрическим методами <i>Е. В. Назырова, Н. А. Кононенко, С. А. Шкирская, О. А. Демина</i>	165
Влияние параметров канала электродиализатора на увеличение переходного времени хронопотенциограмм <i>А. Д. Горобченко, Е. Д. Сколотнева, С. А. Мареев</i>	173
Влияние обработки сверхкритическим CO ₂ на механические и газотранспортные характеристики полиимидов на основе изомеров диэтилтолуилендиамина <i>А. Ю. Алентьев, С. В. Чирков, Р. Ю. Никифоров, Н. А. Белов, А. М. Орлова, А. А. Кузнецов, А. С. Кечекьян, П. А. Кечекьян, А. Ю. Николаев</i>	183
Высокопрочные керамические подложки на основе перлита и пеносиликатов для фильтрационных мембран <i>Н. П. Фадеева, М. В. Павлов, И. А. Харченко, М. М. Симунин, К. А. Шабанова, В. Ф. Павлов, И. И. Рыжков</i>	192
Композитная трековая мембрана, получаемая методом магнетронного напыления нанослоя титана <i>Арно Россоу, И. И. Виноградов, Г. В. Серпионов, Б. Л. Горберг, Л. Г. Молоканова, А. Н. Нечаев</i>	200
Подвижность катионов Li ⁺ , Na ⁺ , Cs ⁺ в сульфокатионообменных мембранах из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом по данным ЯМР релаксации <i>В. И. Волков, Н. А. Слесаренко, А. В. Черняк, В. А. Забродин, Д. В. Голубенко, В. А. Тверской, А. Б. Ярославцев</i>	214

Contents

Vol. 12, No. 3, 2022

Comparative Study of Electrosmotic Permeability of Ion-Exchange Membranes by Volumetric and Gravimetric Methods <i>E. V. Nazyrova, N. A. Kononenko, S. A. Shkirskeya, and O. A. Demina</i>	165
On the Nature of the Increase in the Chronopotentiometric Transition Time of in the Flow Channel of an Electrodialyzer in Comparison With Sand's Theory <i>A. D. Gorobchenko, E. D. Skolomeva, and S. A. Mareev</i>	173
The Effect of Supercritical CO ₂ Treatment on the Mechanical and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on Diethyl Toluene Diamine Isomers <i>A. Yu. Alentiev, S. V. Chirkov, R. Yu. Nikiforov, N. A. Belov, A. M. Orlova, A. A. Kuznetsov, A. S. Kechekeyan, P. A. Kechekeyan, and A. Yu. Nikolaev</i>	183
High Strength Ceramic Substrates Based on Perlite and Foam Silicates for Filtration Membranes <i>N. P. Fadeeva, M. V. Pavlov, I. A. Kharchenko, M. M. Simunin, K. A. Shabanova, V. F. Pavlov, and I. I. Ryzhkov</i>	192
Composite Track Membrane Produced by Roll Technology of Magnetron Sputtering of Titanium Nanolayer <i>Arnoux Rossouw, I. I. Vinogradov, G. V. Serpionov, B. L. Gorberg, L. G. Molokanova, and A. N. Nechaev</i>	200
Mobility of Li ⁺ , Na ⁺ , Cs ⁺ Cations in Sulfocation – Exchange Membranes Based on Polyethylene and Sulfonated Grafted Polystyrene Studied by NMR Relaxation <i>V. I. Volkov, N. A. Slesarenko, A. V. Chernyak, V. A. Zabrodin, D. V. Golubenko, V. A. Tverskoy, and A. B. Yaroslavl'tsev</i>	214

УДК 544.6.076.342544.726

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ОБЪЕМНЫМ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

© 2022 г. Е. В. Назырова^а, Н. А. Кононенко^а, С. А. Шкирская^{а, *}, О. А. Демина^а^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: shkirskaia@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 05.02.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Разработана методика определения чисел переноса воды в ионообменной мембране гравиметрическим методом. На основании сравнительного исследования этой характеристики объемным и гравиметрическими методами найдены условия проведения эксперимента (плотность тока, продолжительность опыта и диапазон концентраций раствора электролита), при которых числа переноса воды различаются не более чем на 5%. Изучена электроосмотическая проницаемость, влагосодержание и удельная электропроводность гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в широком интервале концентраций растворов хлорида и сульфата натрия. Оценено влияние природы коиона на равновесные и динамические гидратные характеристики гетерогенной мембраны. С использованием представления мембраны как двухфазной системы количественно охарактеризована структура гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион, рассчитаны числа гидратации сульфогруппы и противоиона натрия, а также число гидратации сульфат-иона в растворе.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, электроосмотическая проницаемость, число переноса воды, влагосодержание, электропроводность, число гидратации иона

DOI: 10.31857/S2218117222030063

ВВЕДЕНИЕ

Электроосмотическая проницаемость является наиболее важной транспортной характеристикой ионообменных мембран, от которой зависит эффективность электродиализного концентрирования растворов электролитов [1–9]. Поскольку, уже в первых работах по характеристике транспортных свойств мембран была отмечена важность учета электротранспорта воды вместе с ионами, многими исследователями были предприняты попытки теоретического описания электроосмотических свойств ионообменных мембран [10–14]. В последние годы практически нет работ, посвященных экспериментальному определению электроосмотической проницаемости индивидуальных ионообменных мембран, в связи с этим актуальной задачей является разработка надежных методов ее экспериментального определения. Наиболее распространенным методом оценки электроосмотической проницаемости мембран является объемный метод с использованием хлоридсеребряных электродов [6, 14–18]. Преимуществом этого метода является возможность повторения эксперимента неограниченное количество раз путем изменения по-

лярности поляризующих электродов. Однако ограничением объемного метода является возможность определения чисел переноса воды только в растворах хлоридов различных металлов и в соляной кислоте. В то же время расширение областей применения электромембранных технологий и использования их для переработки многокомпонентных растворов требует исследования электроосмотической проницаемости ионообменных мембран в растворах электролитов различной природы. Реализовать такую возможность позволяет гравиметрический метод оценки электроосмотической проницаемости ионообменных мембран [19–21]. Как и объемный метод, он основан на измерении количества перенесенной воды через мембрану при прохождении определенного количества электричества. Однако, его применение сопряжено с необходимостью и других электромембранных процессов постоянного учета протекающих на электродах химических реакций. Кроме того, если методика определения чисел переноса воды объемным методом достаточно подробно описана в различных статьях, то для гравиметрического метода такая информация в

Таблица 1. Физико-химические свойства гетерогенной мембраны МК-40 в 0.1 М растворе NaCl

l , см	Q , ммоль/г _{наб}	ρ , г/см ³	W , г _{H₂O} /г _{наб}	n_m , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
0.054	1.41	1.20	0.36	14.2

современной литературе отсутствует. В связи с этим целью данной работы является разработка методики определения электроосмотической проницаемости ионообменных мембран гравиметрическим методом. В задачу работы входило найти условия проведения эксперимента (его продолжительность, плотность тока и диапазон концентраций раствора электролита), позволяющие получить числа переноса воды, совпадающие с полученными объемным методом в растворах хлорида натрия, а также изучить электроосмотическую проницаемость, влагосодержание и удельную электропроводность гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в широком интервале концентраций раствора сульфата натрия и установить влияние природы коиона на равновесные и динамические гидратные характеристики мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась гетерогенная ионообменная мембрана МК-40. Химическое кондиционирование мембраны осуществлялось по стандартной методике [23]. Массовая доля воды в набухшей мембране (W , г_{H₂O}/г_{наб}) определялась гравиметрическим методом. Для этого образцы мембраны МК-40, приведенные в равновесие с растворами заданной концентрации, высушивались при температуре 105°C. С учетом обменной емкости мембраны (Q , ммоль/г_{наб}), измеренной по стандартной методике [23], рассчитывалась ее

удельная влагоемкость (n_m , моль H₂O/моль SO₃⁻). Толщина мембраны (l , см) измерялась микрометром МК-25 0.01. Плотность мембраны (ρ , г/см³) определялась ареометрическим методом [22]. Физико-химические характеристики мембраны МК-40 в 0.1 М растворе хлорида натрия, представлены в табл. 1.

Сравнительное исследование электроосмотической проницаемости мембраны МК-40 проводилось в широкой области концентраций растворов хлорида натрия двумя методами. В случае объемного метода использовалась двухкамерная ячейка с горизонтально расположенными измерительными капиллярами с ценой деления 0.0002 мл (рис. 1а). Объем каждой камеры 100 мл, рабочая площадь мембраны 1.78 см², плотность тока примерно 17 мА/см². Герметичность установки обеспечивалась тонкими резиновыми прокладками. Для устранения концентрационной поляризации растворы в ячейке перемешивались с помощью магнитных мешалок. В качестве поляризующих электродов применялись электроды, изготовленные из серебряной пластины, свернутой в спираль, покрытые слоем хлорида серебра [16, 19]. Для того, чтобы на электродах кроме основных процессов осаждения и растворения серебра не протекали побочные реакции с образованием газообразных продуктов, которые могут привести к искажению измеряемых объемов, через каждые 30 мин эксперимента проводилась переполусовка электродов. При появлении в камерах газообразных продуктов из-за частичной потери обратимости хлоридсеребряных электродов, проводилась их регенерация путем последовательного осаждения и растворения слоя хлорида серебра на поверхности электродов по стандартной методике [23]. Для расчета электроосмотической проницаемости использовались значения скорости объемного потока после установления стационарного

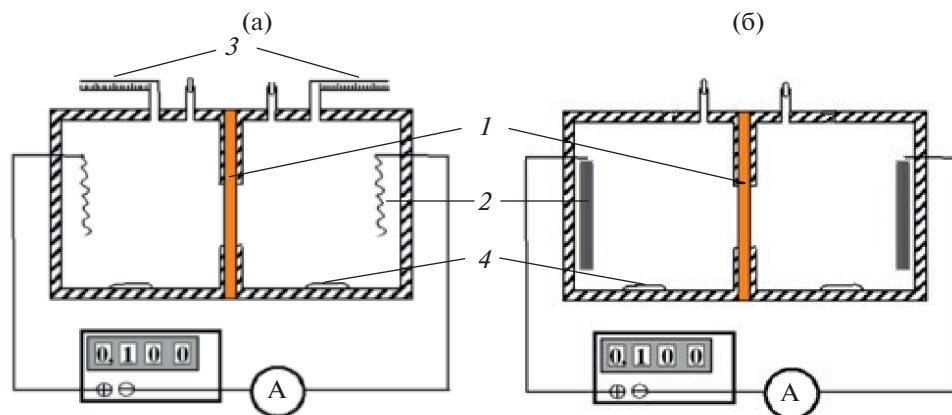


Рис. 1. Ячейки для измерения электроосмотической проницаемости мембран объемным (а) и гравиметрическим (б) методами: 1 – мембрана; 2 – поляризующие электроды; 3 – измерительные капилляры; 4 – магнитные мешалки.

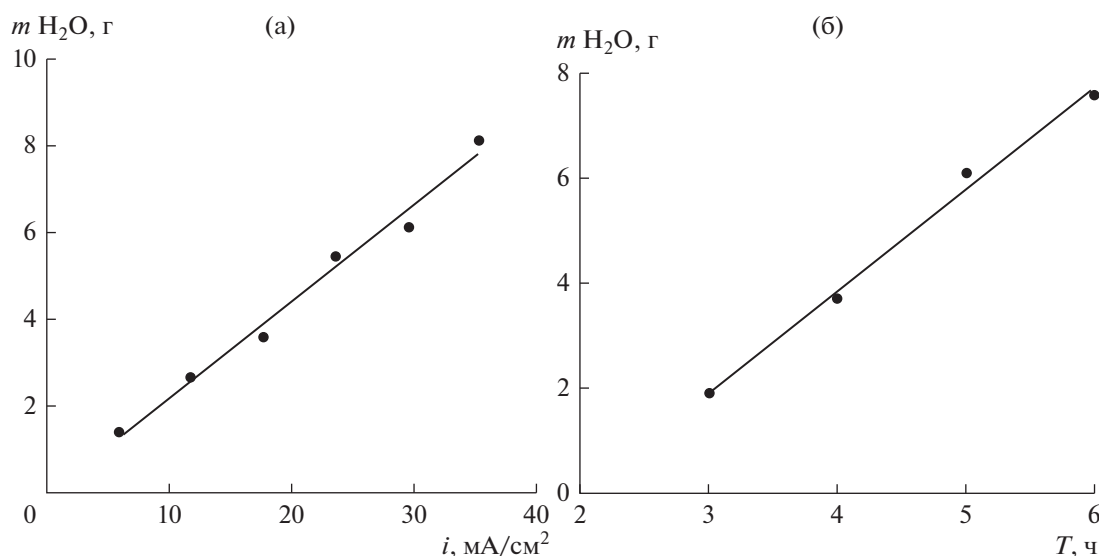


Рис. 2. Зависимость массы перенесенной воды через мембрану МК-40 в 0.5 М растворе NaCl от плотности тока (а) и времени электролиза (б).

состояния. Изменения объемов в камерах ячейки из-за протекающих электродных реакций не учитывались, поскольку они составляли менее 1% от объема перенесенной воды.

При измерении электроосмотической проницаемости мембраны гравиметрическим методом использовалась двухкамерная ячейка из органического стекла с платиновыми поляризующими электродами (рис. 16). Объем каждой камеры составлял 220 мл, рабочая площадь мембраны 8.5 cm^2 . Перемешивание растворов в камерах ячейки осуществлялось с помощью магнитных мешалок. Все измерения объемным и гравиметрическим методами проводили в изотермических условиях при температуре $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

Для количественной характеристики потока растворителя использовалось число переноса воды (t_w , моль $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$), представляющее количество моль воды (v), переносимое при прохождении 1 F электричества:

$$t_w = v \frac{F}{I\tau}. \quad (1)$$

В случае объемного метода величина v рассчитывалась как отношение объема перенесенной воды к ее мольному объему, а в случае гравиметрического метода — как отношение массы перенесенной воды к ее молярной массе. Масса перенесенной воды определялась взвешиванием после дегазации растворов путем перемешивания в течение 30 мин. При этом учитывались изменения массы раствора из-за протекающих электродных реакций.

Погрешность определения всех физико-химических и электротранспортных характеристик не

превышала 5%. Все измерения были выполнены на мембране МК-40 одной партии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе была разработана методика определения электроосмотической проницаемости мембран гравиметрическим методом. Для этого было необходимо подобрать условия проведения эксперимента, позволяющие получить числа переноса воды, совпадающие с данными объемного метода. Изучение влияния плотности тока и времени электролиза на перенос растворителя через мембрану было проведено в 0.5 М растворе хлорида натрия. Плотность тока изменялась в диапазоне от 5 до $35 \text{ mA}/\text{cm}^2$, время электролиза варьировалось от 3 до 6 ч. На рис. 2 представлена зависимость массы перенесенной воды ($m \text{ H}_2\text{O}$) от плотности тока (i , mA/cm^2) при продолжительности эксперимента 5 ч (рис. 2а) и от времени электролиза при плотности тока $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (рис. 2б). Полученные зависимости имеют линейный характер, однако при концентрации раствора NaCl менее 0.5 М линейность нарушается. Это делает необходимым ограничить область применения гравиметрического метода измерения электроосмотической проницаемости мембран диапазоном концентраций растворов электролитов от 0.5 до 3 М.

На основании полученных результатов были выбраны оптимальные условия для оценки чисел переноса воды гравиметрическим методом: проведение процесса электролиза в течение 5 ч при плотности тока $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Полученные в этих условиях числа переноса воды для мембраны МК-40 в растворах хлорида натрия представлены

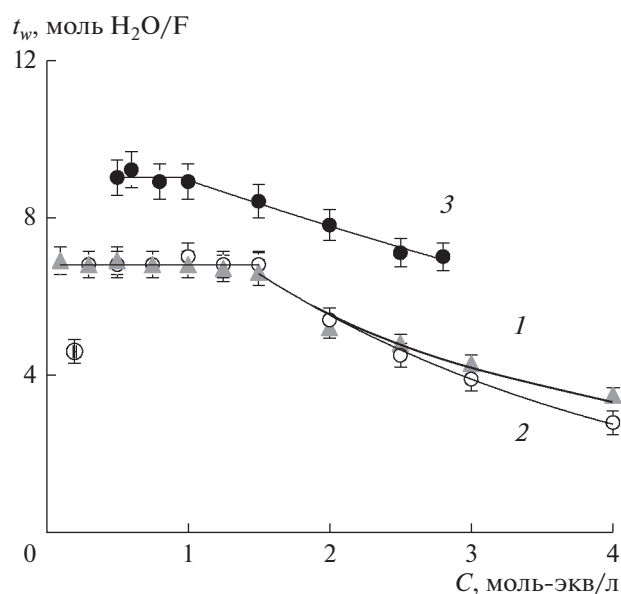


Рис. 3. Концентрационные зависимости чисел переноса воды в мембране МК-40 в растворах хлорида натрия (1, 2), полученные объемным (1) и гравиметрическим (2) методами и растворах сульфата натрия (3), полученные гравиметрическим методом.

на рис. 3. Для сравнения на этом же рисунке приведены концентрационные зависимости числа переноса воды для этой же мембраны, измеренные объемным методом. Как видно из рисунка, в интервале концентраций растворов NaCl от 0.5 до 3 М различия в числах переноса, найденных двумя методами, отличаются не более чем на 5%.

Разработанная методика определения электроосмотической проницаемости мембраны гравиметрическим методом позволяет измерять числа переноса воды в мембране не только в растворах хлоридов, но также в электролитах другой природы. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости чисел переноса воды в мембране МК-40 в растворах сульфата натрия, что позволяет выявить влияние природы коиона на электроосмотическую проницаемость мембраны. Как видно из рис. 3, числа переноса воды в мембране МК-40 существенно выше в растворах Na_2SO_4 , чем в растворах NaCl. Несмотря на то, что основное количество воды переносится через ионообменную мембрану в составе гидратных оболочек противоионов [15, 16, 24–26], в электрическом поле из-за с неидеальной селективности гетерогенной мембраны также имеет место обратный перенос воды вместе с коионами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворах сульфата натрия обратный поток воды меньше. В условиях одинакового количества переносимых моль эквивалентов NaCl и Na_2SO_4 это означает, что с сульфат-ионами воды переносится меньше, чем с хлорид-ионами. Таким образом, на электроосмотическую проницаемость мембран оказывает существенное влияние природа не только противоиона, но и коиона.

Количество воды, сопровождающее миграцию ионов под действием внешнего электрического поля, связано с содержанием воды в мембране и числом гидратации этих ионов [15, 27]. Поэтому исследование чисел переноса воды в мембране МК-40 было дополнено определением ее равно-

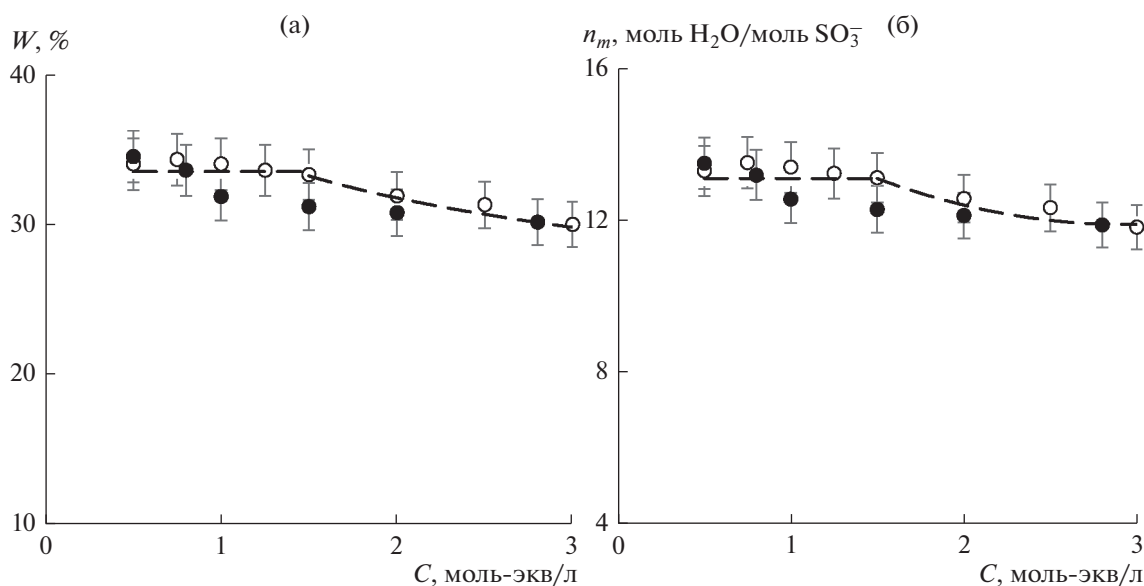


Рис. 4. Концентрационные зависимости влагосодержания (а) и удельной влагоемкости (б) мембраны МК-40 в растворах NaCl (белые маркеры) и Na_2SO_4 (черные маркеры).

весных гидратных характеристик в растворах различной природы и концентрации. На рис. 4а, 4б представлены концентрационные зависимости влагосодержания и удельной влагоемкости мембраны МК-40 в растворах сульфата и хлорида натрия. Как видно из рисунков, на равновесные гидратные характеристики природа коиона практически не влияет.

На основании сравнения равновесных и динамических гидратных характеристик мембраны МК-40 в растворах хлорида и сульфата натрия был рассчитан коэффициент Шпиглера (t_w/n_m), который характеризует долю воды, перенесенной в электрическом поле, от общего ее содержания. Из рис. 5 видно, что, как и числа переноса воды, доля переносимой воды выше в растворах Na_2SO_4 .

Распределение воды в структуре ионообменной мембраны вблизи фиксированной группы и противоиона всегда привлекало внимание исследователей [15, 28–34]. В данной работе также представляло интерес изучить влияние природы коиона на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион. Для этого был использован модельный подход для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран на основе представления мембраны как двухфазной системы [16], а также экспериментальные данные, полученные из разработанного нами гравиметрического метода определения чисел переноса воды. Разделение структурных элементов набухшей мембраны на две псевдофазы: фазу геля объемной долей f и межгелевого раствора объемной долей $(1-f)$ проводится по механизму проводимости и позволяет в первом приближении допустить, что общий поток воды через мембрану аддитивно складывается из потоков воды, переносимых через составляющие ее фазы. В случае простого бинарного электролита уравнение для расчета числа переноса воды имеет вид:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1-A)} \left[\frac{W - \frac{(1-f)\rho_w}{\rho_m}}{QM_w} \right] + (1-\gamma)(t_+ - Bt_-)h_+, \quad (2)$$

где $A = \frac{\bar{h}_-}{h_+}$ — параметр, равный отношению числа гидратации фиксированного иона $\bar{h}_-$ к противоиону h_+ в гелевой фазе сульфокатионитовой мембраны; $B = \frac{\bar{h}_-}{h_+}$ — параметр, равный отношению числа гидратации аниона h_- к числу гидратации катиона h_+ в растворе электролита, контактирующем с мембраной; t_+ , t_- — числа переноса ионов в растворе; γ и $(1-\gamma)$ — доли тока, протекающего через фазы геля и межгелевый раствор соответ-

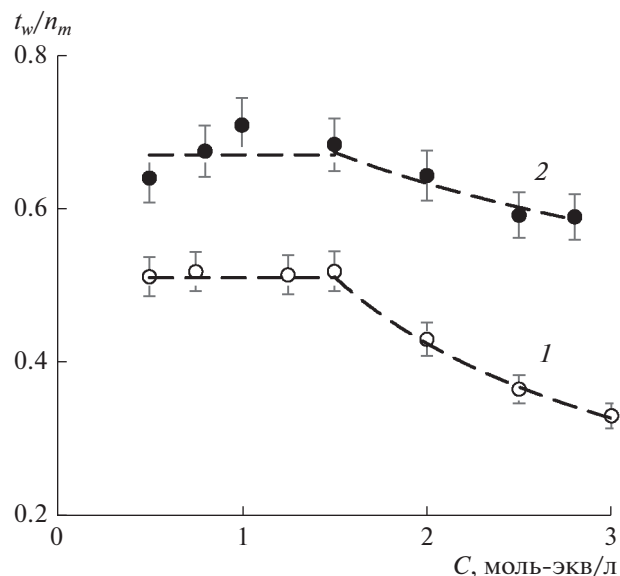


Рис. 5. Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания в мембране МК-40 в растворах хлорида (1) и сульфата (2) натрия.

ственно; ρ_m и ρ_w — плотность мембраны и воды соответственно.

В первое слагаемое уравнения (2), характеризующее перенос воды через фазу геля, входят физико-химические характеристики мембраны, которые можно объединить в параметр $\bar{n}$, имеющий смысл гидратной емкости гелевой фазы:

$$\bar{n} = \frac{W - \frac{(1-f)\rho_w}{\rho_m}}{QM_w}. \quad (3)$$

С учетом этого уравнение (2) примет вид:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1-A)} \bar{n} + (1-\gamma)(t_+ - Bt_-)h_+. \quad (4)$$

Величины параметра $\bar{n}$ были рассчитаны для мембраны МК-40 в широкой области концентраций растворов NaCl и Na_2SO_4 с использованием определенных экспериментально величин обменной емкости и плотности, представленных в табл. 1, а также концентрационных зависимостей общего влагосодержания и удельной влагоемкости (рис. 4а, 4б). Значения объемных долей проводящих фаз f и $(1-f)$, равные 0.82 и 0.18 соответственно, были взяты из литературы [35]. Рассчитанные значения параметра $\bar{n}$ для мембраны МК-40 в широкой области концентраций растворов NaCl и Na_2SO_4 представлены на рис. 6а. Как и следовало ожидать, природа коиона практически не вли-

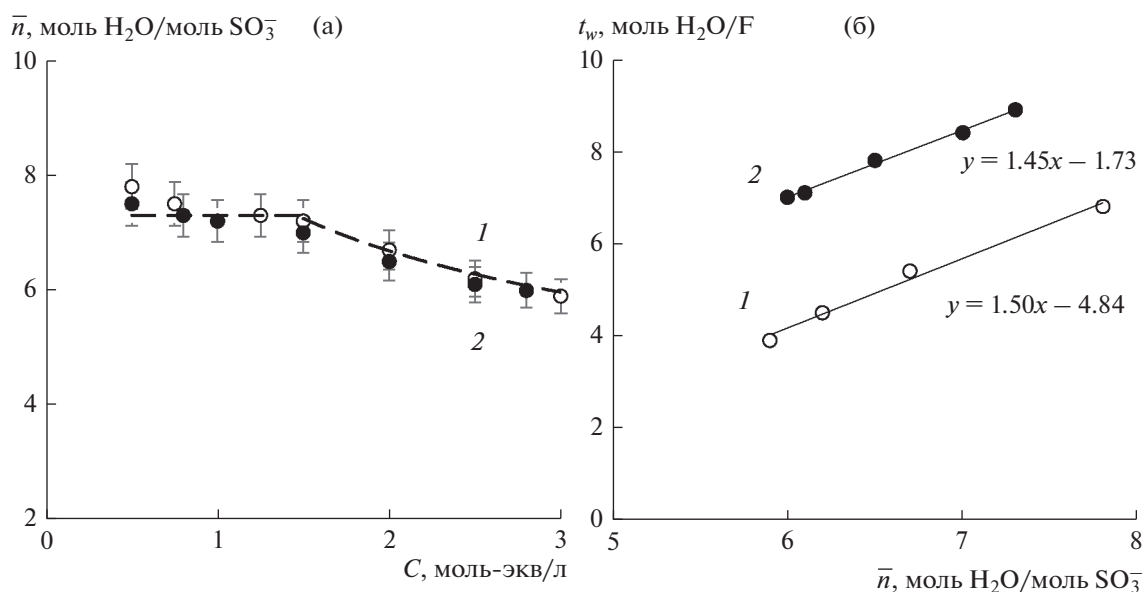


Рис. 6. Концентрационные зависимости гидратной емкости гелевой фазы мембраны МК-40 (а) и зависимость чисел переноса воды от гидратной емкости гелевой фазы (б) в растворах NaCl (1) и Na_2SO_4 (2).

яет на гидратную емкость гелевой фазы гетерогенной мембраны.

Наибольшую трудность вызывает определение долей тока, протекающего через фазу геля и межгелевый раствор (параметры γ и $(1 - \gamma)$ соответственно). Эти параметры, а также параметр A , могут быть найдены из уравнения (4) при условии, что числа гидратации проивоиона и коиона известны. Такие расчеты были выполнены авторами [15] для сульфокатионитовых мембран разных структурных типов в растворе NaCl. Число гидратации ионов Na^+ принималось равным 70 моль H_2O /моль, так как эта величина получена с помощью кинетических методов измерения чисел гидратации [36, 37]. Параметр B при расчете принимался равным 1, а числа переноса ионов были взяты из справочника [39]. Для мембраны МК-40 в растворе NaCl найденное значение параметра γ составило 0.75, а параметр $A = 1/2$. Исходя из физического смысла параметра A , характеризующего структуру гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион, объем воды, приходящейся на 1 моль фиксированных групп, в 2 раза меньше объема воды, связанной с 1 моль противоионов Na^+ .

Представляло интерес использовать данный подход для оценки числа гидратации сульфат-иона в растворе и его влияния на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион. Для катионообменной мембраны в случае несимметричного электролита уравнение (2) принимает вид:

$$t_w = \frac{\gamma}{z_+ \left(1 - \frac{z_{fix}}{z_+} A\right)} + (1 - \gamma) \left(t_+ \frac{h_+}{z_+} - t_- \frac{h_-}{|z_-|}\right), \quad (5)$$

где z_{fix} , z_+ и z_- — заряды фиксированного иона, противоиона и коиона соответственно.

При этом предполагалось, что при замене раствора NaCl на раствор Na_2SO_4 объемные доли проводящих фаз в мембране МК-40, а, следовательно, и доли тока, протекающего через фазу геля и межгелевый раствор существенно не меняются. Проведенный расчет показал, что и в растворе Na_2SO_4 параметр $A \approx 1/2$. Это свидетельствует о том, что природа коиона практически не влияет на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион.

Если предположить, что в растворе Na_2SO_4 число гидратации катиона остается таким же, как и в растворе NaCl, можно рассчитать величину параметра B и таким образом оценить число гидратации сульфат-иона в растворе. Полученное значение составило 100 моль H_2O /моль. В электрическом поле при пропускании 1 F переносится 1 моль эквивалентов и поэтому вместе с ним 50 моль H_2O .

В литературе имеется много информации о числах гидратации различных ионов в водных растворах электролитов, значения которых сильно отличаются в зависимости от способа их определения [36–38]. В настоящее время интерес многих исследователей привлекает определение чисел гидратации ионов непосредственно в структуре ионообменной мембраны. В данной

работе оценка эффективных чисел гидратации противоиона $\overline{h}_+$ и фиксированного иона $\overline{h}_{\text{SO}_3^-}$ в мембране МК-40 проведена на основании сопоставления величины параметра A с гидратной емкостью гелевой фазы, которая отражает долю связанной воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион. Поскольку сумма чисел гидратации сульфогруппы и иона натрия не может быть больше гидратной емкости гелевой фазы в концентрированных растворах ($\overline{n} = 6$ моль H_2O /моль), то при $A = 1/2$ их отношение должно быть 2 : 4. Это согласуется с данными ЯМР и ИК-спектроскопии, согласно которым число гидратации сульфогруппы в ионо-

обменной мембране составляет $1-3 \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$ [39,

40]. Для иона Na^+ эта величина лежит в диапазоне 4–6 моль H_2O /моль [41–43]. Таким образом, полученные в данной работе числа гидратации фиксированного иона и противоиона Na^+ в мембране МК-40 хорошо согласуются с литературными данными. Это подтверждает правильность полученных значений чисел переноса воды гравиметрическим методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика определения электроосмотической проницаемости ионообменных мембран гравиметрическим методом, позволяющая определять числа переноса воды в электролитах любой природы. Найдены оптимальные условия эксперимента: проведение процесса электролиза в течение 5 ч при плотности тока 30 мА/см². Показано, что найденные в этих условиях числа переноса воды для мембраны МК-40 в интервале концентраций растворов NaCl от 0.5 до 3 М совпадают с числами переноса воды для этой же мембраны, полученными объемным методом.

Выполнено сравнительное исследование равновесных и динамических гидратных характеристик мембраны МК-40 в растворах хлорида и сульфата натрия. Установлено, что природа коиона оказывает влияние только на динамические гидратные характеристики мембраны МК-40: число переноса воды и коэффициент Шпиглера, характеризующий долю воды, перенесенную в электрическом поле, от равновесного ее содержания, и практически не влияет на равновесное влагосодержание и удельную влагоемкость.

С использованием представления мембраны как двухфазной системы количественно охарактеризована структура гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион и рассчитаны числа гидратации сульфогруппы и противоиона натрия в мембране, равные 2 и 4 моль H_2O /моль соответственно. Показано, что природа коиона не

влияет на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион и эффективные числа гидратации фиксированного иона и противоиона. Впервые из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости гетерогенной мембраны МК-40, полученных гравиметрическим методом, рассчитано динамическое число гидратации сульфат-ионов в растворе, равное 50 моль H_2O /моль-экв.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00925А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galama A.H., Saakes M., Bruning H., Rijnaarts H.H.M., Post J.W. // Desalination. 2013. V. 342. P. 61.
2. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes. Paris: Elsevier, 2004. 348 c.
3. Porada S., Egmond W.J., Post J.W., Saakes M., Hamelers H.V.M. // J. Membrane Science. 2018. V. 552. P. 22.
4. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 9. С. 1044. (англоязычная версия: Zabolotskii V.I., Protasov K.V., Sharafan M.V. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 9. P. 979.)
5. Заболоцкий В.И., Демин А.В., Демина О.А. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 3. С. 349. (англоязычная версия: Zabolotskii V.I., Demin A.V., Demina O.A. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. № 3. P. 327.)
6. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1209. (англоязычная версия: Protasov K.V., Shkirskaia S.A., Berezina N.P., Zabolotskii V.I. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 10. P. 1131.)
7. Melnikov S.S., Mugtamo O.A., Zabolotsky V.I. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 235. Article 116198.
8. Zlotorowicz A.R., Strand V., Burheim O.S., Wilhelmsen O., Kjelstrup S. // J. Membrane Science. 2017. V. 523. P. 402.
9. Kujawski W., Yaroshchuk A., Zholkovskiy E., Koter I., Koter S. // Int. J. Molecular Sciences. 2020. V. 21. P. 6325.
10. Филиппов А.Н. // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 6. С. 758. (англоязычная версия: Filippov A.N. // Colloid J. 2018. T. 80. № 6. C. 728.)
11. Фалина И.В., Демина О.А., Заболоцкий В.И. // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 6. С. 792. (англоязычная версия: Falina I.V., Demina O.A., Zabolotskii V.I. // Colloid J. 2017. T. 79. № 6. C. 829.)
12. Kumar P., Rubinstein S.M., Rubinstein I., Zaltzman B. // Physical Review Research. 2020. V. 2. № 3. Article 033365.
13. Yaroshchuk A., Bondarenko M.P. // Small. 2018. V. 14. № 18. Article 1703723.
14. Mackay D., Meares P. // Transactions of the Faraday Society. 1959. V. 55. P. 1221.

15. Berezina N.P., Gnusin N.P., Dyomina O.A., Timofeyev S.V. // J. Membrane Science. 1994. V. 86. P. 207.
16. Kiyono R., Asai Ya., Yamada Yu., Kishihara A., Tasaka M. // FIBER. 2000. V. 56. № 6. P. 298.
17. Barragan V.M., Ruiz-Bauza C., Villaluenga J.P.G., Seoane B. // J. Membrane Science. 2004. V. 236. P. 109.
18. Березина Н.П., Шкирская С.А., Сычева А.А.-Р., Криштопа М.В. // Коллоидный журн. 2008. Т. 70. № 4. С. 437. (англоязычная версия: Berezina N.P., Shkirskaya S.A., Sycheva A.A.-R., Krishtopa M.V. // Colloid J. 2008. V. 70. № 4. P. 397.)
19. Arnold B.R., Swift D.A. // Australian J. Chemistry. 1967. V. 20. P. 2575.
20. Oda Y., Yawataya T. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1956. V. 29. P. 673.
21. Yeager H.I., O'Dell B., Twardowski Z. // J. The Electrochemical Society. 1982. V. 129. № 1. P. 85.
22. Кононенко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Фалина И.В., Шкирская С.А. Мембранная электрохимия: учебное пособие. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. 290 с.
23. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. Введ. 16.02.72. М.: Изд-во стандартов, 1972. 8 с.
24. Фалина И.В., Демина О.А., Заболотский В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 101. (англоязычная версия: Falina I.V., Demina O.A., Zabolotsky V.I. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 2. P. 81.)
25. Lakshminarayanaiah N. // J. The Electrochemical Society. 1969. V. 116. P. 338.
26. Barragan V.M., Ruiz-Bauza C. // J. Colloid and Interface Science. 2001. V. 240. P. 182.
27. Purcell G., Oikonomou A., Gavach C., Hurwitz H.D. // J. Electroanalytical Chemistry. 1990. V. 287. P. 43.
28. Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V. // Russian J. Electrochemistry. 2004. V. 40. № 7. P. 767.
29. Karpenko-Jereb L.V., Kelterer A.M., Berezina N.P., Pimenov A.V. // J. Membrane Science. 2013. V. 444. P. 127.
30. Saito M., Naoko A., Kikuko H., Okada T. // J. Physical Chemistry B. 2004. V. 108. P. 16064.
31. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. // Chemical Reviews. 2004. V. 104. № 10. P. 4637.
32. Hofmann D.W.M., Kuleshova L., D'Aguzzo B., Di Noto V., Negro E., Conti F., Vittadello M. // J. Physical Chemistry B. 2009. V. 113. № 3. P. 632.
33. Karpenko-Jereb L., Rynkowska E., Kujawski W., Lunghammer S., Kujawa J., Marais S., Fatyeyeva K., Chappey C., Kelterer A. // Ionics. 2015. V. 22. № 3. P. 357.
34. Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Y., Lysova A.A., Novikova S.A., Stenina I.A., Volkov V.I. // Desalination and Water Treatment. 2011. V. 35. P. 202.
35. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 83. (англоязычная версия: Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V. // Petroleum Chemistry. 2014. V. 54. № 7. P. 515.)
36. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
37. Хорн Р. Морская химия. М.: МИР, 1972. 400 с.
38. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.
39. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972. 404 с.
40. Chernyak A.V., Vasiliev S.G., Avilova I.A., Volkov V.I. // Applied Magnetic Resonance. 2019. V. 50. P. 677.
41. Skaarup S., Jafeen M.J.M., Careem M.A. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 1245.
42. Fuoco A., Galier S., Roux-de Balman H., Luca G. // Computation. 2018. V. 6. P. 42.
43. Han L., Galier S., Roux-de Balman H. // Desalination. 2015. V. 373. P. 38.

Comparative Study of Electroosmotic Permeability of Ion-Exchange Membranes by Volumetric and Gravimetric Methods

E. V. Nazyrova¹, N. A. Kononenko¹, S. A. Shkirskaya¹*, and O. A. Demina¹

¹Kuban State University, 149, Stavropolskaya St., Krasnodar, Russia

*e-mail: shkirskaya@mail.ru

A gravimetric method has been developed for determining water transport numbers in an ion-exchange membrane. Based on a comparative study of this parameter by the volumetric and gravimetric methods, the experimental conditions (current density, duration of the experiment, and the range of concentrations of the electrolyte solution) were found, under which the water transport numbers differ by no more than 5%. The electroosmotic permeability, water content, and specific conductivity of a heterogeneous cation-exchange membrane MK-40 have been studied in a wide range of concentrations of sodium chloride and sodium sulfate solutions. The influence of the nature of the co-ion on the equilibrium and dynamic hydration characteristics of the heterogeneous membrane has been estimated. Using the model approach for the membrane as a two-phase system, the structure of the hydrated fixed ion-counter-ion complex has been quantitatively characterized, the hydration numbers of the sulfo-group and sodium counter-ion, as well as the hydration number of the sulfate ion in the solution have been calculated.

Keywords: ion-exchange membrane, electroosmotic permeability, water transport numbers, water content, conductivity, ion hydration numbers

УДК 544.6

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАНАЛА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА НА УВЕЛИЧЕНИЕ ПЕРЕХОДНОГО ВРЕМЕНИ ХРОНОПОТЕНЦИОГРАММ

© 2022 г. А. Д. Горобченко^а, Е. Д. Сколотнева^а, С. А. Мареев^{а, *}^аФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, д. 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: mareev-semyon@bk.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Более века теоретические представления, предложенные в работах Санда, используются учеными в области хронопотенциометрии электродных и мембранных систем. Развитие данных представлений позволяет точнее определять параметры исследуемых объектов и выявлять значимые факторы, казавшиеся несущественными. В данной статье с помощью нестационарной двумерной гальваностатической конвективно-диффузионной модели переноса ионов соли проводится теоретический анализ влияния размеров проточной камеры обессоливания электродиализатора на переходные времена, τ , хронопотенциограмм. Показано, что локальная плотность электрического тока распределена неравномерно по всей длине канала обессоливания, и у входа ее значение более чем на порядок выше среднего, а в остальной области на 1–13% (в зависимости от длины канала) ниже. Теория Санда в свою очередь предполагает равномерное распределение плотности тока. Установлено, что τ , полученные с помощью двумерной модели больше, чем рассчитанные по уравнению Санда, τ_s . С уменьшением длины канала обессоливания, L , разница между τ и τ_s увеличивается от 3% (при $L = 30$ мм) до 14% (при $L = 1$ мм). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для гомогенной мембраны Neosepta CMX, представленные нами ранее. Найденная зависимость позволит уменьшить погрешность измерения свойств проточных электродиализаторов по переходному времени хронопотенциограмм.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, электродиализ, математическое моделирование, хронопотенциограмма, сверхпредельный токовый режим

DOI: 10.31857/S2218117222030051

ВВЕДЕНИЕ

Хронопотенциометрия (ХП) считается одним из наиболее информативных нестационарных методов изучения электро-мембранных систем [1]. Суть метода заключается в оценке вклада различных явлений, параметров и изменений состояния отдельных слоев системы мембрана-раствор в регистрируемый скачок потенциала при протекании постоянной плотности тока. Так ХП позволяет определить числа переноса в ионообменной мембране (ИОМ) [2, 3]; количественно оценить кинетику фаулинга [4, 5] и/или образования минерального осадка на поверхности ИОМ [6]; определить параметры электрической неоднородности поверхности мембраны [7–9] и изучить ее влияние на развитие электроконвекции [10]. Данные ХП также применяются для получения стационарных вольтамперных кривых [11, 12].

При протекании электрического тока, значение которого равно или превышает предельное

значение, концентрация электролита на межфазной границе с течением времени стремится к нулю. В электродной системе концентрация исследуемого электролита на границе электрод-раствор снижается до нуля (при наличии фонового электролита), а время, за которое достигается такое состояние, называется переходным. В мембранных системах концентрация электролита на межфазной границе стремится к нулю, но никогда его не достигает, так как при достижении ею некоторого критически низкого значения (которое в теории иногда принимается равным нулю) в системе развиваются новые механизмы переноса (электроконвекция, эффект экзальтации) или появляются новые носители заряда (диссоциация воды или других слабых электролитов). Таким образом, в мембранных системах переходное время является важнейшей характеристикой, позволяющей определить момент перехода от электро-диффузионного к сверхпредельным механизмам переноса.

В 1901 г. Санд [13] вывел ставшее классическим уравнение для расчета переходного времени (τ_s) в электродных системах, сделав предположение о бесконечной толщине диффузионного слоя. Позже, в 1966 г., Block and Kitchener [14] адаптировали данное уравнение для применения в мембранных системах (1):

$$\tau_s = \left(\frac{\pi D}{4} \right) \left(\frac{c_{10} z_1 F}{T_1 - t_1} \right) \frac{1}{i^2}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии электролита, c_{10} — концентрация противоионов в объеме раствора, z_1 — заряд противоиона, F — постоянная Фарадея, t_1 — число переноса противоионов в растворе, T_1 — число переноса противоионов в мембране, i — плотность электрического тока.

Теория Санда и уравнение (1) не учитывают многие параметры системы, влияние которых обуславливает отклонение экспериментального значения переходного времени от теоретического: электрическая (чередование хорошо проводящих и плохо проводящих участков поверхности мембраны) [15–18], и геометрическая (шероховатость и волнистость) неоднородности поверхности мембран [19], конечная толщина диффузионного слоя [20, 21], состав раствора [11, 22–27], геометрические параметры канала обессоливания и скорость протока раствора [28].

При теоретическом исследовании переноса ионов в канале обессоливания, образованного монополярными ИОМ, при протекании постоянной плотности тока Узденова [28] отметила расхождение в значениях переходного времени, рассчитанного численно и по уравнению (1) даже при приложенной плотности тока в два раза превышающей предельное значение. В качестве основной причины было выдвинуто предположение о влиянии конечной толщины диффузионного слоя.

Действительно, в реальных системах естественная или вынужденная конвекция уменьшают толщину диффузионного слоя, в котором доминирующим механизмом переноса является диффузия. Van Soestbergen и соавторы [29] исследовали влияние конечной толщины диффузионного слоя на значение переходного времени в электродных системах и показали, что уравнение Санда удовлетворительно описывает поведение системы лишь при токах в 1.9 раз выше предельного. Авторы предложили новое уравнение, точно описывающее переходное время при сверхпредельных значениях приложенного тока ниже $1.9i_{\text{lim}}$:

$$\tau_{app} = -\frac{4\delta^2}{\pi^2 D} \ln \left[\frac{\pi^2}{8} \left(1 - \left| \frac{i_{\text{lim}}}{i} \right| \right) \right], \quad (2)$$

где δ — толщина диффузионного слоя, i_{lim} — предельная плотность электрического тока в системе.

Уравнение (2) впервые применено к мембранным системам в работе [30]. Показано, что в случае гомогенных мембран наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных. Green [31] получил выражение аналогичное уравнению (2) и использовал его для определения временной области применения тех или иных допущений при выводе аналитического решения для ХП.

В своей работе Узденова [28] также учитывает развитие электроконвекции и геометрические особенности канала электродиализатора (ЭД) (длину и межмембранное расстояние), которые могут оказывать влияние на значение переходного времени при плотности тока $2i_{\text{lim}}$. Тем не менее зависимость отклонения значения τ от τ_{Sand} от геометрических параметров системы в известных нам работах не обсуждается.

В данной работе с помощью двумерной конвективно-диффузионной модели исследуется влияние геометрических размеров проточной камеры ЭД на значение переходного времени и проводится сравнение результатов с теорией Санда.

ТЕОРИЯ

Математическая модель

Исследуемая система представляет собой парную камеру ЭД (рис. 1) с поочередно сменяющимися камерами обессоливания (КО) и концентрирования (КК), разделенными анионообменной (АОМ) и катионообменной (КОМ) мембранами (рис. 1). Рассматривается перенос ионов в половине КО шириной $h = 0.5H$, образованного КОМ слева (при $x = 0$) и слоем раствора справа (при $x = h$). На схеме вход в канал обессоливания расположен внизу (при $y = 0$), а выход из данного канала сверху (при $y = L$). На рис. 1 исследуемая область обведена красной рамкой.

Допущения и ограничения, принимаемые при формулировке задачи:

- мембрана считается гомогенной и идеально селективной;
- потоки воды через мембрану (конвекция, осмос, электроосмос), градиенты температуры, активности, давления и плотности раствора, диссоциация воды и электроконвекция не учитываются.

Система уравнений

Поток ионов в растворе включает миграционную, диффузионную и конвективную (вынужденную или индуцированную током) составляющие, и описывается “расширенным” уравнением Нернста–Планка (3) с учетом материального баланса (4). Конвективный перенос в исследуемой системе описывается системой уравнений Навье–

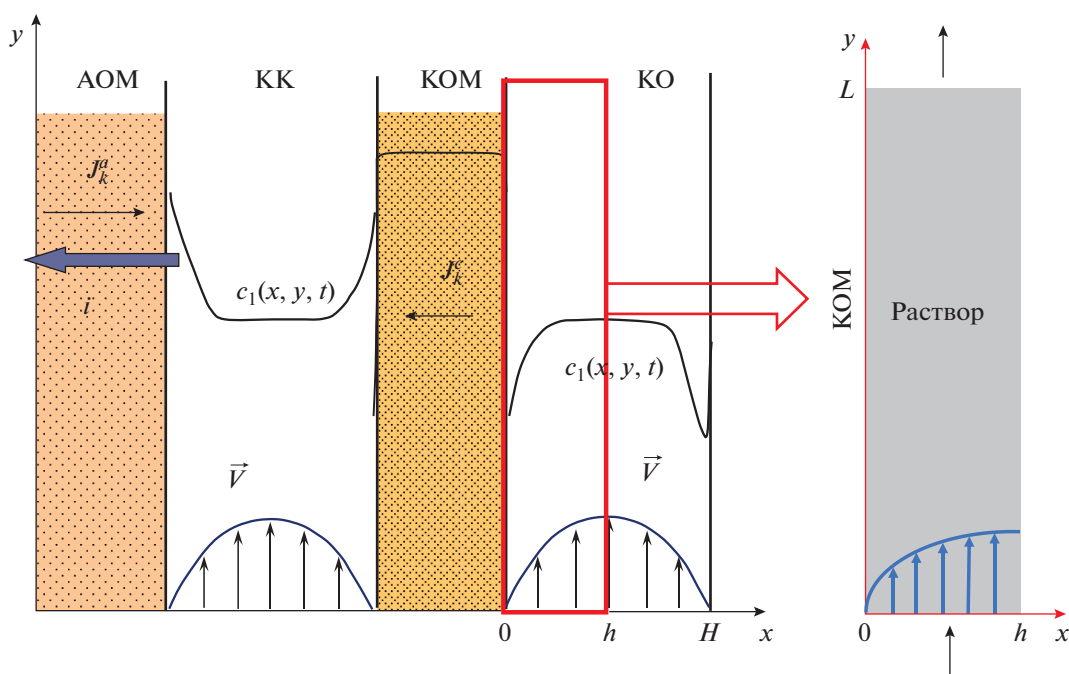


Рис. 1. Схематическое представление парной камеры ЭД. H , L — ширина и длина канала обессоливания, J_k^a и J_k^c — потоки соответственно анионов и катионов, $c_1(x, y, t)$ — концентрационный профиль.

Стокса (5)–(6), а распределение электрического потенциала и тока уравнениями Пуассона (7) и функцией электрического тока (8):

$$\vec{J}_k = -D_k \left(\frac{F}{RT} z_k c_k \nabla \phi + \nabla c_k \right) + c_k \vec{V}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_k, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V}, \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0, \quad (6)$$

$$\Delta \phi = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} \sum_k z_k c_k, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta \eta = & -\frac{F^2}{RT} \left(\left(\sum_k z_k^2 D_k \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} - \left(\sum_k z_k^2 D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \\ & + F \left(\left(\sum_k z_k \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) V_x - \left(\sum_k z_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \right) V_y + \right. \\ & \left. + \left(\sum_k z_k c_k \right) \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial x} \right) \right). \end{aligned} \quad (8)$$

здесь $\vec{J}_k$, c_k , D_k , z_k — плотность потока, молярная концентрация, коэффициент диффузии и зарядовое число k -го иона; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; t — вре-

мя; ϕ — потенциал; $\vec{V}$ — линейная скорость раствора; ρ_0 — плотность раствора; P — давление; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость среды; ν — кинематическая вязкость; η — электрическая функция тока.

P , $\vec{V}$, ϕ , η , $\vec{J}_k$ и c_k являются функциями t , x и y . Уравнения (3), (4) и (7) описывают распределение концентрации, потоков и потенциала, (5) и (6) — скорости течения жидкости, (8) — плотности тока в системе. Уравнения (3)–(7) являются классическими при описании переноса ионов в мембранной системе, а (8) вытекает из формулы электрического тока $\vec{i} = F \sum_k z_k \vec{J}_k$ и условия $\text{div} \vec{i} = 0$, что подробно описано в работах [15] и [28]. Стоит отметить, что функция тока связана с плотностью тока следующим образом: $\frac{\partial \eta}{\partial x} = -i_y$ и $\frac{\partial \eta}{\partial y} = i_x$.

При отсутствии влияния электрического тока на скорость течения раствора в канале ЭД и при условии прилипания жидкости на поверхности мембран, система уравнений (5)–(6) может быть упрощена и заменена уравнением Гагена–Пуазейля для плоского канала:

$$V_y(x, y, t) = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H} \right), \quad V_x = 0, \quad (9)$$

где H — ширина канала обессоливания; V_y и V_0 — соответственно тангенциальная составляющая и средняя линейная скорость течения жидкости.

Граничные условия

На входе в канал ($x \in [0, h]$, $y = 0$):

– концентрация принимается постоянной и равной концентрации исходного раствора, c_0 :

$$c_k(x, 0, t) = c_0, \quad k = 1, 2, \quad (10)$$

– сумма составляющих диффузионных и электромиграционных тангенциальных потоков катионов ($k = 1$) и анионов ($k = 2$) равна нулю:

$$-D_k \left(\frac{F}{RT} z_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) (x, 0, t) = 0, \quad k = 1, 2, \quad (11)$$

– условие для электрической функции тока [15]:

$$\eta(x, 0, t) = 0. \quad (12)$$

На выходе из канала ($x \in [0, h]$, $y = L$):

– сумма составляющих диффузионных и электромиграционных тангенциальных потоков катионов ($k = 1$) и анионов ($k = 2$) равна нулю:

$$-D_k \left(\frac{F}{RT} z_k c_k \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) (x, L, t) = 0, \quad k = 1, 2, \quad (13)$$

– условие для электрического потенциала задано с учетом нулевой плотности тока через эту границу:

$$\frac{\partial \phi(x, L, t)}{\partial y} = 0, \quad (14)$$

– условие для электрической функции тока [15]:

$$\eta(x, L, t) = i_{av} L, \quad (15)$$

где i_{av} – средняя плотность тока в системе.

На границе КОМ/раствор ($x = 0$, $y \in [0, L]$)

– концентрация противоионов c_1 принимается постоянной, значение которой в N раз выше начальной концентрации:

$$c_1(0, y, t) = N c_0, \quad (16)$$

– нормальная составляющая потока коионов c_2 к поверхности ИОМ принимается равной нулю;

$$-D_2 \left(\frac{F}{RT} z_2 c_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial c_2}{\partial x} \right) (0, y, t) = 0, \quad (17)$$

– значение электрического потенциала принимается постоянным:

$$\phi(0, y, t) = 0, \quad (18)$$

– тангенциальная составляющая электрического тока равна нулю:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(0, y, t) = 0. \quad (19)$$

В середине канала ($x = h$, $y \in [0, L]$):

– концентрация противоионов и коионов принимается постоянной и равной концентрации исходного раствора:

$$c_k(h, y, t) = c_0, \quad k = 1, 2, \quad (20)$$

– нормальная составляющая напряженности электрического поля к границе выражается из формулы электрического тока и определяется через электрическую функцию тока и концентрацию, а тангенциальная равна нулю (условие эквипотенциальности поверхности ИОМ):

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}(h, y, t) = -\frac{RT}{F} \frac{\left(\frac{\partial \eta}{\partial y} F^{-1} + z_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + z_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \right)}{\left(z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2 \right)}, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y}(h, y, t) = 0,$$

– нормальная составляющая плотности электрического тока к границе равна нулю:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(h, y, t) = 0. \quad (22)$$

Начальные условия

В качестве начальных значений концентрации, потенциала и функции тока (при $t = 0$) принято следующее:

$$c_k(x, y, 0) = c_0, \quad k = 1, 2, \quad (23)$$

$$\phi(x, y, 0) = -x \left(\frac{i_{av} RT}{c_0 F^2 (z_1^2 D_1 + z_2^2 D_2)} \right), \quad (24)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(x, y, 0) = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y}(x, y, 0) = i_{av}. \quad (25)$$

Параметры модели

Параметры исследуемой системы были выбраны таким образом, чтобы максимально соответствовать экспериментальным в проточных электродиализных ячейках [32–35]. Длина, L , и ширина, H , канала обессоливания варьировались, остальные параметры были зафиксированы (табл. 1). Средняя плотность тока $i_{av} = 2i_{lim}$, где i_{lim} – предельная плотность электрического тока, рассчитываемая по уравнению:

$$i_{lim} = \frac{F D c_0}{H(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{H^2 V_0}{L D_0} \right)^{1/3} - 0.2 \right], \quad (26)$$

$$\text{где } D_0 = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2}.$$

Данное выражение получено путем решения системы уравнений (3), (4) и (9) при условии локальной электронейтральности раствора электролита для случая установившегося ламинарно-

Таблица 1. Параметры модели, используемые при расчетах

Параметр	Значение	Описание
c_0	0.02 моль/л	Начальная и граничная молярная концентрация раствора
D_1	1.33×10^{-9} м ² /с	Коэффициент диффузии Na ⁺ в растворе
D_2	2.04×10^{-9} м ² /с	Коэффициент диффузии Cl ⁻ в растворе
ϵ	81	Относительная диэлектрическая проницаемость электролита
H	0.25L и 0.5L	Ширина канала обессоливания ЭД аппарата (варьируется при проведении расчетов)
i_{av}	$2i_{lim}$	Средняя плотность тока в системе
L	1–30 мм	Длина канала обессоливания ЭД аппарата (варьируется при проведении расчетов)
μ	1.006×10^{-3} Па·с	Коэффициент динамической вязкости раствора
N	1	Отношение концентрации на границе с КОМ к ее значению на входе в канал ЭД [41]
ρ	1002 кг/м ³	Плотность раствора
T	293 К	Температура
T_1	1	Эффективное число переноса противоионов в мембране
t_1	0.395	Число переноса ионов Na ⁺ в растворе
V_0	4 мм/с	Средняя скорость потока раствора в камере обессоливания
z_1	1	Зарядовое число Na ⁺
z_2	-1	Зарядовое число Cl ⁻

го течения между двумя параллельными плоскими однородными селективными стенками. Уравнение (26) справедливо для относительно “коротких” каналов ($L \leq 0.02h^2V_0/D$), получено Лебеком для теплообмена [36] и адаптировано Ньюманом для электродных [37] и Гнусиным и соавт. для электромембранных систем [38]. Двумерное численное решение конвективно-диффузионной задачи подробно обсуждается в недавних работах [39, 40].

Поставленная задача решена методом конечных элементов с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics 5.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены теоретические хронопотенциограммы (рис. 2а) при различных геометрических параметрах канала обессоливания ЭД. Концентрация вдоль поверхности мембраны убывает неодинаково во времени: у входа в канал медленней, у выхода — быстрее. Это обусловлено постоянным притоком раствора начальной концентрации со стороны входа в канал обессоливания. В данной ситуации определение переходного времени по значению концентрации у поверхности мембраны не представляется возможным. В результате значение τ определялось по максимуму производной скачка потенциала по времени (рис. 2б). Данный подход является общепринятым при обработке

экспериментальных и расчетных данных и позволяет достаточно точно идентифицировать переходное время. Существуют два возможных варианта определения максимума (i) истинное значение (обозначено крестиком на рис. 2б) и (ii) асимптотическое (пересечение касательных на рис. 2б), разброс между которыми учтен в виде доверительного интервала.

Так как в поставленной задаче не учитываются сопряженные с протеканием электрического тока эффекты концентрационной поляризации, такие как электроконвекция и диссоциация воды, то при приближении концентрации у поверхности мембраны к критически малому значению скачок потенциала в диффузионном слое стремительно растет и достигает высоких значений, не характерных для реальных систем (>4 В на рис. 2а). В связи с этим расчет проводился вплоть до 4 В, в предположении, что переходное время, τ , однозначно наступает при скачке потенциала ниже этого значения, а именно начинается развитие сопряженных эффектов [28].

Все расчеты проведены при плотности тока, в два раза превышающей предельное теоретическое значение, и согласно анализу, проведенному в [29, 30], для расчета переходного времени при $i_{av} > 1.9i_{lim}$ необходимо использовать уравнение Санда (1). Дальнейший анализ результатов будет проведен, опираясь на значение τ_s для заданной плотности тока.

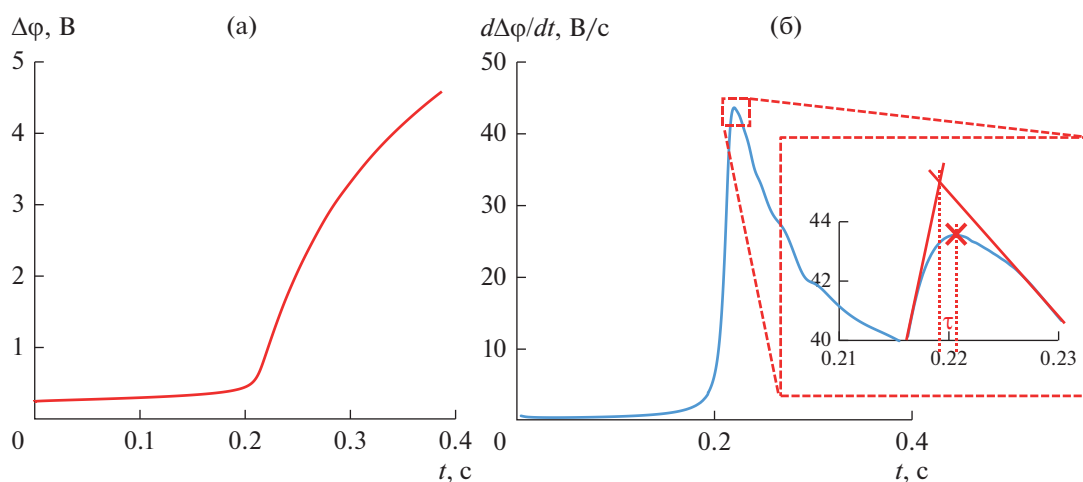


Рис. 2. Теоретическая хронопотенциограмма (а) и производная скачка потенциала по времени (б), рассчитанные при $L = 1$ мм и $H = 0.5$ мм. Остальные параметры представлены в табл. 1.

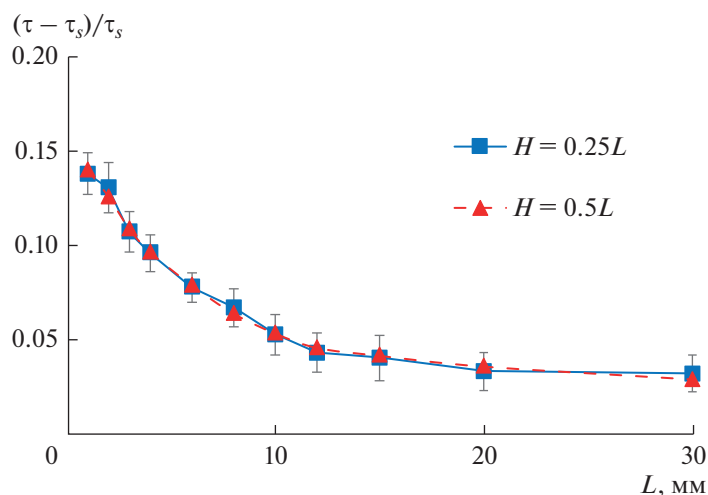


Рис. 3. Зависимость разницы между τ и τ_s от длины канала. Ширина канала указана на графике, остальные параметры представлены в табл. 1. Погрешность определения τ по максимуму производной скачка потенциала указана в форме доверительных интервалов. Расчет с помощью модели.

В данной работе мы рассматриваем короткие каналы с относительно большим межмембранным расстоянием, H , что характерно для экспериментальных ЭД ячеек. Видно, что изменение H в два раза не оказывает влияния на результаты расчета в пределах погрешности определения τ по производной скачка потенциала (рис. 3).

Установлено, что, с уменьшением длины канала увеличивается отклонение переходного времени ХП, найденного путем численного моделирования, τ , от τ_s . Разница достигает 15% при длине канала $L = 1$ мм. Минимальное же отличие составляет 3% при $L = 30$ мм. Как было сказано выше, наличие доверительных интервалов на рис. 3 обусловлено методикой определения переходного времени. Тем не менее точность измерения τ

является достаточной для дальнейшего анализа результатов расчета.

Наблюдаемое отклонение τ от τ_s при всех значениях L обусловлено тем, что при $t > 0$ локальная плотность электрического тока в моделируемой системе, i_{loc} , отличается от заданного среднего значения i_{av} (рис. 4): в начале канала (при $y = 0$) $i_{loc} > i_{av}$, а в конце канала (при $y = L$) $i_{loc} < i_{av}$. Это приводит к отличию от теории Санда уменьшению концентрации у поверхности мембраны. Высокое значение i_{loc} у входа в канал обессоливания не позволяет снизить концентрацию раствора у поверхности ИОМ при $y = 0$, так как ее значение поддерживается постоянным за счет конвективного потока извне. В основной же области канала (при $y > 0.2L$) $i_{loc} < i_{av}$. Данная зависимость наблю-

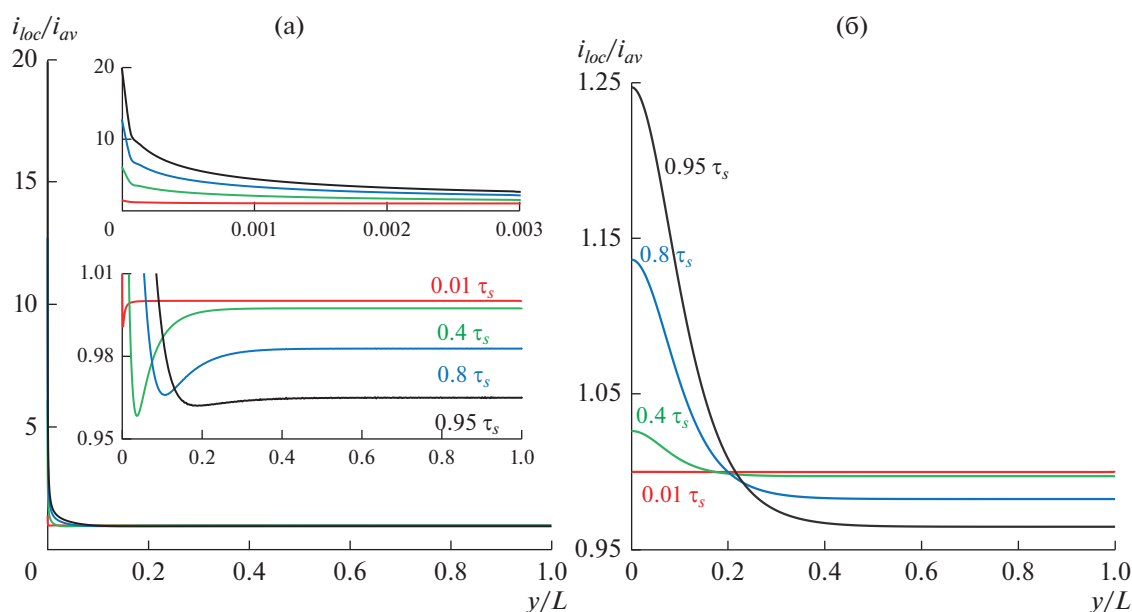


Рис. 4. Распределение плотности тока по длине канала ($L = 2$ мм) в зависимости от времени: (а) — на границе КОМ-раствор (при $x = 0$); (б) — в середине канала обессоливания (при $x = h$). i_{loc} — рассчитанная локальная плотность тока в исследуемой системе. На рис. 4а приведены графики распределения i_{loc} в различных масштабах.

дается как у поверхности мембраны (при $x = 0$), так и в середине канала (при $x = h$). В результате концентрация раствора у поверхности мембраны снижается медленней, чем в теории Санда, предполагающей равномерное распределение плотности тока в исследуемой системе.

Высокое значение i_{loc} при $y = 0$ обусловлено смещением линий электрического тока в сторону участков с наименьшим сопротивлением, то есть с наибольшей концентрацией раствора электролита (рис. 5). С течением времени концентрация у поверхности мембраны убывает, и искривление линий тока становится все более выраженным и в случае $L = 2$ мм i_{loc} принимает значение $\approx 0.96i_{av}$ при $t = 0.95\tau_s$ и $\approx 0.87i_{av}$ при $t = \tau$. Согласно уравнению Санда (1) уменьшение плотности тока, усредненное по времени, на 7% приведет к увеличению τ на 13%. В случае более длинных каналов ($L = 20$ и 30 мм) среднее по времени уменьшение i_{loc} составляет 1–2%, что приводит к увеличению τ на 2–4%.

Рассмотрим локальный минимум на графике распределения плотности тока у поверхности мембраны (рис. 4), который появляется практически сразу после включения электрического тока и начала формирования концентрационного профиля. Его наличие обусловлено перераспределением линий тока вблизи входа в канал обессоливания, так как ток предпочтительней течет через область с наименьшим сопротивлением. Из рис. 4а видно, что при $y = 0$ значение i_{loc} в несколько раз выше i_{av} , что приводит к сильному ис-

кривлению линий тока и уменьшению i_{loc} в области, граничащей со входом в канал обессоливания. С течением времени степень обессоливания раствора увеличивается, минимум становится более ярко выраженным, но затем плотность тока перераспределяется таким образом, что минимум сглаживается за счет уменьшения i_{loc} в конце канала. Стоит отметить, что в стационарном состоянии при любой плотности тока данный локальный минимум не наблюдается.

При неизменной концентрации исходного раствора увеличение геометрических параметров системы, а именно длины канала, ведет к снижению вклада области около входа в канал в общую электропроводность системы. Отличие локальной плотности тока от i_{av} становится меньше (рис. 6). Как следствие с увеличением L уменьшается разница между τ и τ_s (рис. 3).

В нашей предыдущей работе [30] показано, что переходные времена гомогенной КОМ Neosepta CMX (Astom, Япония) равны или немного превышают (на 3%) теоретические значения, рассчитанные по уравнениям (1) и (2). Длина и ширина канала обессоливания составляли $L = 20$ мм и $H = 5$ мм. Был сделан вывод о возможном влиянии электроконвекции. Согласно результатам текущей работы такое отклонение в первую очередь обусловлено неравномерным распределением плотности тока по поверхности мембраны из-за влияния вынужденной конвекции в области около входа в канал и хорошо согласуется с результатами расчета по конвективно-диффузионной модели.

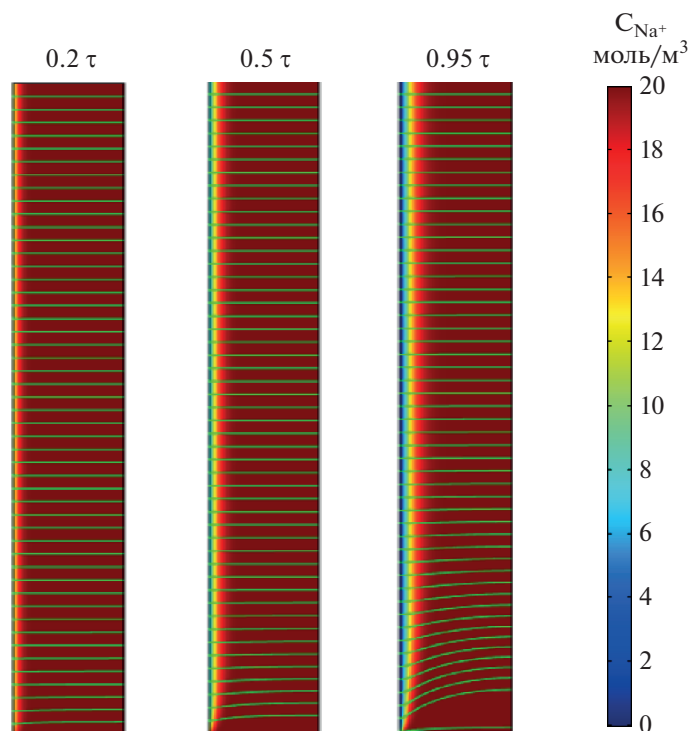


Рис. 5. Изменение концентрационного профиля противоионов с течением времени в системе с длиной канала 2 мм (линии распределения электрического тока выделены зеленым цветом).

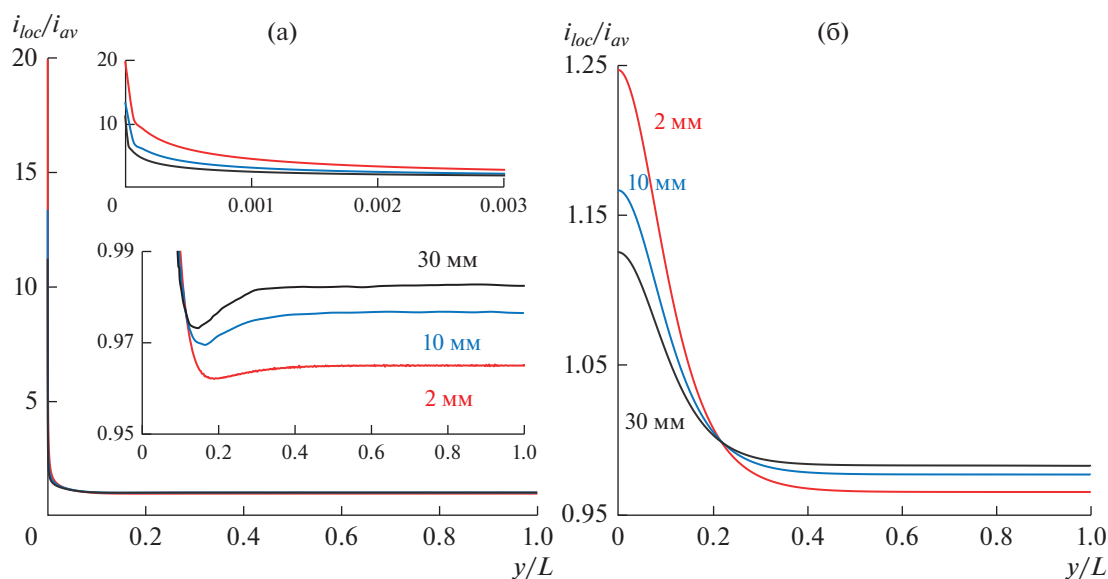


Рис. 6. Распределение плотности тока по длине канала в зависимости от его размеров в момент времени $0.95\tau_s$: а — на границе КОМ-раствор; б — в середине канала обессоливания. На рис. 6а приведены графики распределения i_{loc} в различных масштабах.

В настоящее время в научном сообществе наблюдается большой интерес к явлению электроконвекции, так как ее развитие позволяет увеличивать массоперенос в электродиализном аппарате.

Имеющийся массив экспериментальных данных показывает, что электроконвективное перемешивание раствора влияет на значение переходного времени, но конкретные зависимости в литературе

не встречаются. В связи с чем, теоретическое исследование в данной области является актуальной задачей, требующей скорейшего решения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена нестационарная двумерная гальваностатическая конвективно-диффузионная модель переноса ионов соли в проточной камере обессоливания ЭД. Показано, что у поверхности ИОМ локальная плотность электрического тока распределена неравномерно по всей длине канала, и у входа ее значение более чем на порядок выше среднего, а в остальной области на 1–13% (в зависимости от длины канала) ниже, что не согласуется с предположениями, выдвинутыми в теории Санда, а именно о равномерном распределении плотности тока во всей системе. Также на графиках зависимости i_{loc} от u наблюдаются локальные минимумы, обусловленные перераспределением линий тока во времени, то есть нестационарностью процесса. Установлено, что τ , полученные с помощью двумерной модели, больше, чем τ_s , и с уменьшением длины канала обессоливания разница между τ и τ_s увеличивается от 3% (при $L = 30$ мм) до 14% (при $L = 1$ мм). Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными для гомогенной мембраны Neosepta CMX, представленные нами ранее. Применение разработанной модели позволит снизить погрешность определения чисел переноса ИОМ по переходному времени ХП.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке FZEN-2020-0022 Государственное задание Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Pérez-Herranz V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 293. P. 102439.
2. Freijanes Y., Barragán V.M., Muñoz S. // J. Memb. Sci. 2016. V. 510. P. 79.
3. Barros K.S., Scarazzato T., Espinosa D.C.R. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 193. № June 2017. P. 184.
4. Barros K.S., Tenório J.A.S., Espinosa D.C.R. Evaluation of the Occurrence of Fouling and Scaling on the Membrane HDX 200 for the Treatment of the Effluent of Brass Electrodeposition with EDTA as Complexing Agent. 2018. P. 395.
5. Pismenskaya N., Bdiri M., Sarapulova V., Kozmai A., Fouilloux J., Baklouti L., Larchet C., Renard E., Dammak L. // Membranes. 2021. V. 11. № 11.
6. Andreeva M.A., Loza N.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. № 7. P. 145.
7. Gil V., Porozhnyy M., Rybalkina O., Butylskii D., Pismenskaya N. // Membranes. 2020. V. 10. № 6. P. 1.
8. Mareev S.A., Nichka V.S., Butylskii D.Y., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Nikonenko V.V. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 24. P. 13113.
9. Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T., Slouka Z. // J. Memb. Sci. 2018. V. 559. P. 127.
10. Roghmans F., Evdochenko E., Stockmeier F., Schneider S., Smailji A., Tiwari R., Mikosch A., Karatay E., Kühne A., Walther A., Mani A., Wessling M. // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. № 1. P. 1801309.
11. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Ortega E.M., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 879. P. 114782.
12. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Pérez-Herranz V. // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 341. № 2. P. 380.
13. Sand H.J.S. // Philos. Mag. Ser. 6. 1901. V. 1. № 1. P. 45.
14. Block M., Kitchener J.A. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. № 9. P. 947.
15. Mareev S.A., Nebavskiy A. V., Nichka V.S., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. // J. Memb. Sci. 2019. V. 575. P. 179.
16. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Korzhova E., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V. // Int. J. Mol. Sci. 2020.
17. Green Y., Yossifon G. // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. № 6. P. 063001.
18. Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T.T., Slouka Z., Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T.T., Slouka Z., Beneš J. // J. Memb. Sci. 2018. V. 559. № January. P. 127.
19. Pismenskaya N.D., Mareev S.A., Pokhidnya E.V., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V.V. // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 12. P. 1203.
20. Sistat P., Pourcelly G. // J. Memb. Sci. 1997. V. 123. P. 121.
21. Uzdenova A., Kovalenko A., Urtenov M., Nikonenko V. // Membranes. 2018. V. 8. № 3. P. 1.
22. Marder L., Ortega Navarro E.M., Pérez-Herranz V., Bernardes A.M., Ferreira J.Z. // J. Memb. Sci. 2006. V. 284. № 1–2. P. 267.
23. Scarazzato T., Panossian Z., García-Gabaldón M., Ortega E.M.M., Tenório J.A.S.A.S., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R.C.R. // J. Memb. Sci. 2017. V. 535. № April. P. 268.
24. Gally C., García-Gabaldón M., Ortega E.M., Bernardes A.M., Pérez-Herranz V. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. P. 116421.
25. Titorova V.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D. // J. Memb. Sci. 2021. V. 624. № December 2020. P. 119036.
26. Martí-Calatayud M.C.C., Buzzi D.C.C., García-Gabaldón M., Bernardes A.M.M., Tenório J.A.S.A.S., Pérez-Herranz V. // J. Memb. Sci. 2014. V. 466. P. 45.
27. Pismenskaya N., Rybalkina O., Moroz I., Mareev S., Nikonenko V. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13518.
28. Uzdenova A. // Membranes. 2019. V. 9. № 3.

29. van Soestbergen M., Biesheuvel P.M., Bazant M.Z. // Phys. Rev. E – Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 2010. V. 81. № 2. P. 1.
30. Butylskii D.Y., Skolotneva E.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2020. V. 353.
31. Green Y. // Phys. Rev. E. 2020. V. 101. № 4. P. 43113.
32. Kwak R., Guan G., Peng W.K., Han J. // Desalination. 2013. V. 308. P. 138.
33. Kim J., Kim S., Kwak R. // Desalination. 2021. V. 499. № November 2020. P. 114801.
34. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. // J. Memb. Sci. 2018. V. 566. № August. P. 317.
35. Moya A.A.A., Belashova E., Sistat P. // J. Memb. Sci. 2015. V. 474. P. 215.
36. Lévêque A. // Ann. des Mines. 1928. V. 13. P. 201.
37. Newman J. Electrochemical systems. N.Y.: Prentice Englewood Cliffs: N.Y., USA, 1973. 432 p.
38. Gnusin, N.P., Zabolotsky, V.I., Nikonenko, V.V., Urtenov M.K. // Sov. Electrochem. 1986. V. 22. P. 273.
39. Moya A.A. // Desalination. 2016. V. 392. № April. P. 25.
40. Mareev S.A., Butylskii D.Y., Kovalenko A.V., Petukhova A.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2016. V. 195. P. 85.
41. Urtenov M.K.K., Uzdenova A.M.M., Kovalenko A.V.V., Nikonenko V.V.V., Pismenskaya N.D.D., Vasil'eva V.I.I., Sistat P., Pourcelly G. // J. Memb. Sci. 2013. V. 447. P. 190.

On the Nature of the Increase in the Chronopotentiometric Transition Time of in the Flow Channel of an Electrodialyzer in Comparison With Sand's Theory

A. D. Gorobchenko¹, E. D. Skolotneva¹, and S. A. Mareev^{1, *}

¹Kuban State University, st. Stavropolskaya, 149, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: mareev-semyon@bk.ru

A non-stationary two-dimensional galvanostatic convective-diffusion model of the transport of salt ions in a flow desalination cell of electrodialyzer is presented. It has been shown that near the IEM surface the local current density is distributed unevenly along the entire length of the channel: at the entrance its value is more than in order of magnitude higher than the average one, in the rest of the region it is 1–13% (depending on the channel length) lower, which is inconsistent with the assumptions made in the Sand's theory, namely, the uniform distribution of current density in the entire system. Also on the graphs of the dependences i_{loc} on y the local minima caused by redistribution of streamlines in time, that is, by the nonstationary of the process, are observed. It has been found that τ obtained using the two-dimensional model is higher than τ_s , and with a decrease in the length of desalting channel the difference between τ and τ_s increases from 3% (at $L = 30$ mm) to 14% (at $L = 1$ mm). The calculation results are in a good agreement with the experimental data for homogeneous membrane Neosepta CMX, which we have presented earlier. The applying of the developed model allows to reduce the error of determining the transport numbers IEM according to the transition time of ChPs.

Keywords: ion-exchange membrane, electrodialysis, mathematical modelling, chronopotentiometry, over-limiting current mode

УДК 541.6:66.071.6

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO₂ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА

© 2022 г. А. Ю. Алентьев^а, *, С. В. Чирков^б, Р. Ю. Никифоров^а, Н. А. Белов^а, А. М. Орлова^б, А. А. Кузнецов^б, А. С. Кечежян^б, П. А. Кечежян^б, А. Ю. Николаев^с

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

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Профсоюзная ул., д. 70, Москва, 117393 Россия

^сФедеральное государственное бюджетное учреждение Науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 28, проспект Москва, Москва, 119334 Россия

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

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Для пленок аморфных полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуиленадиамина и диангидридов 6FDA, BPDA и BPADA показано, что обработка сверхкритическим CO₂ (ск-CO₂) приводит к значительному росту свободного объема и газопроницаемости и некоторому снижению селективности. При этом рост коэффициентов проницаемости обеспечивается ростом как коэффициентов диффузии, так и растворимости. Для ПИ на основе диангидридов 6FDA и BPADA обработка ск-CO₂ приводит к некоторому увеличению селективности диффузии, что интерпретируется как упорядочение упаковки цепей в полимерной матрице, а для ПИ на основе диангидрида BPDA селективность диффузии снижается. Механические испытания пленок ПИ демонстрируют рост модуля упругости при обработке ск-CO₂, что указывает на упорядочение упаковки цепей. Однако для ПИ на основе диангидридов 6FDA и BPADA увеличение свободного объема при обработке ск-CO₂ приводит к увеличению хрупкости пленок. Для ПИ на основе диангидрида BPADA столь резких изменений механических характеристик не наблюдается. В целом, анализ механических характеристик позволяет дополнить анализ газоразделительных данных и подтвердить связь упорядочения упаковки цепей с газоразделительными характеристиками полимеров. Сравнение данных по обработке ск-CO₂ и однородного двухосного деформирования показывают, что набухание пленок полимеров в ск-CO₂ эквивалентно трехосному однородному растяжению.

Ключевые слова: полиимиды, сверхкритический CO₂, проницаемость, селективность, диффузия, механические свойства

DOI: 10.31857/S2218117222030026

ВВЕДЕНИЕ

Мембранное разделение смесей постоянных газов, таких как H₂, He, N₂, O₂, CO₂, CH₄, осуществляется, в основном, на непористых полимерных мембранах с тонким сплошным селективным слоем стеклообразных аморфных полимеров [1]. Такие мембраны, как правило, формируют из растворов полимеров, поэтому газоразделительные характеристики мембран или пленок чувствительны к наличию остаточного растворителя [2–7] и способу его удаления, например, термообработкой [7–11] или обработкой нерастворителями [4–7]. Обработка пленок нерастворителями (спиртами)

также приводит к резкому изменению свободного объема и газоразделительных параметров, особенно, для высокопроницаемых полимеров [7, 12–19]. В то же время, газоразделительные характеристики полимерных мембран или пленок из стеклообразных полимеров, как неравновесных объектов, в значительной степени зависят как от времени эксплуатации, так и от режима эксплуатации [20]. Деформации, возникающие как при формировании, так и при эксплуатации мембран также могут существенно менять их газоразделительные свойства. Так, например, при однородной двухосной деформации полиэфиримидов

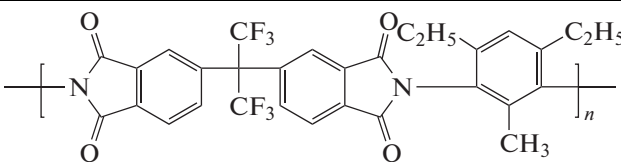
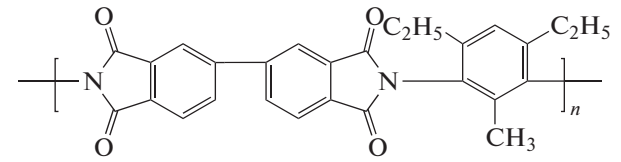
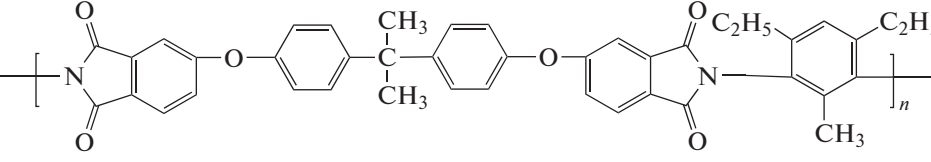
(ПЭИ) [7, 9, 10] наблюдается снижение коэффициентов проницаемости и диффузии, но рост коэффициентов растворимости и уменьшение плотности пленок с одновременным ростом селективности диффузии. В работе [7], базируясь на этой особенности ПЭИ, рассчитывали параметры упорядоченности упаковки цепей ПЭИ Ultem в однородно деформированных пленках. Наиболее упорядоченными, по данным работы [7], оказались пленки ПЭИ Ultem при малых степенях деформации 4–5%. Для полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуиленадиамина [21] показано, что упорядочение упаковки цепей при однородном двухосном деформировании зависит от структуры диангидридного фрагмента: для ПИ на основе диангидрида BPADA наблюдается наибольшее упорядочение упаковки цепей, для ПИ на основе фторсодержащего диангидрида 6FDA это упорядочение менее явно, а для ПИ на основе жесткого диангидрида BPDA упорядочение упаковки цепей несущественно, или вовсе отсутствует. В целом, различные методы изменения степени неравновесности, или упорядоченности упаковки цепей в полимерных пленках можно рассматривать и как способы регулирования их газоразделительных характеристик.

Одним из способов направленного изменения структуры полимерных пленок является набухание в сверхкритическом CO_2 (ск- CO_2) с последующей декомпрессией [7, 22]. При повышенных давлениях CO_2 для всех стеклообразных полимеров наблюдается CO_2 -индуцированная пластификация, увеличивающая подвижность цепей, и приводящая в большинстве случаев к расстекловыванию полимера [20, 22, 23]. При декомпрессии CO_2 полимер переходит в новое стационарное состояние с повышенным свободным объемом и газопроницаемостью, сохраняемое и после полной десорбции CO_2 [22, 23]. Рост проницаемости полимерных мембран при CO_2 -индуцированной пластификации приводит к снижению их селективности, поэтому для процессов разделения CO_2 -содержащих смесей при высоких давлениях в качестве мембранных материалов рекомендуют использовать сшитые термостойкие полимеры, такие как полиимиды [24, 25]. Тем не менее, и сшитые полиимиды в более жестких условиях при набухании в ск- CO_2 и последующей медленной декомпрессии претерпевают схожие изменения транспортных характеристик [26] — увеличение свободного объема и газопроницаемости и снижение селективности. Для линейных полиимидов [27] такая обработка ск- CO_2 может приводить к противоположному эффекту — снижению проницаемости. Авторы работы [27] связывают такой эффект со структурными перестройками матрицы и образованием более плотной и равновесной упаковки цепей. Это подтверждается и ро-

стом идеальной селективности разделения газов. Тем не менее, сорбционные исследования после полной декомпрессии, наоборот, парадоксально показывают увеличение свободного объема и растворимости CO_2 . Более подробные исследования плотности, свободного объема и газоразделительных свойств для стеклообразных полимеров, подвергнутых набуханию в ск- CO_2 и последующей декомпрессии, были проведены в последние годы [7, 22, 28, 31–37]. В зависимости от скорости декомпрессии для Матримиды, ацетата целлюлозы и высокопроницаемого 6FDA полиимиды [28] может наблюдаться как увеличение свободного объема и газопроницаемости при снижении селективности, так и снижение газопроницаемости и рост селективности. Падение свободного объема и проницаемости и рост селективности отмечается в работе [29] для высокопроницаемого полибензодиоксана PIM-1 как при быстрой, так и при средней скорости декомпрессии. Однако, в работе [19] для PIM-1, напротив, отмечается рост проницаемости и селективности. В работах [30–32] для полигексафторпропилена (ПГФП) наблюдается рост свободного объема и проницаемости и падение селективности. При этом по данным низкотемпературной десорбции газов и аннигиляции позитронов рост среднего размера элементов свободного объема сопровождается изменением распределения элементов свободного объема [31]. При обработке ск- CO_2 различных ПЭИ наблюдается совершенно иная картина [7, 22, 32–34]. Для всех ПЭИ отмечается рост свободного объема и проницаемости, но увеличение селективности, для некоторых пар газов в несколько раз. При этом рост свободного объема сопровождается снижением коэффициентов диффузии и ростом селективности диффузии. По данным работ [7, 35] для ПЭИ Ultem это свидетельствует об увеличении упорядоченности упаковки цепей при обработке ск- CO_2 .

Учитывая, что при набухании в ск- CO_2 пленок стеклообразных полимеров возникают значительные механические напряжения, можно предположить, что закономерности увеличения селективности как при деформационном ориентировании, так и декомпрессии CO_2 из набухшей в сверхкритическом CO_2 пленки стеклообразного полимера, носят общий характер: релаксация механических напряжений приводит к ориентационному упорядочению упаковки цепей в пленке стеклообразного полимера, что, в свою очередь сказывается на увеличении селективности газоразделения. По методике, представленной в работе [7], количественные показатели упорядоченности упаковки ПЭИ Ultem при обработке ск- CO_2 близки к показателям упорядоченности при однородной двуосной деформации при малых степенях деформации 4–5%. Исходя из этого

Таблица 1. Структура элементарного звена и температура стеклования исследованных полиимидов (ПИ) на основе диэтилтолуилендиамин

ПИ	Диангидридный фрагмент	Структура элементарного звена	T _g , °C
ПИ-1	6FDA		365
ПИ-2	BPDA		>450
ПИ-3	BPADA		280

факта, в целом, можно предполагать, что обработка ск-CO₂ эквивалентна однородной трехосной деформации.

В работе [21] были исследованы газоразделительные и механические свойства недавно исследованных новых полиимидов (ПИ) на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамин. Целью настоящей работы было исследование влияния обработки ск-CO₂ на газоразделительные характеристики и упорядоченность упаковки цепей тех же ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимиды (ПИ) на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамин (табл. 1) были синтезированы в расплаве бензойной кислоты по методике [36] и предоставлены ИСПМ РАН. По данным РСА все образцы исследованных ПИ были аморфны. В качестве растворителя использовался хлороформ ХЧ.

Формирование пленок

Все пленки ПИ толщиной ~40 мкм формировали из 5%-ного раствора в хлороформе на целлофановой подложке и высушивали при комнатной температуре в течение 2–3 сут с последующим доведением в вакууме до постоянной массы (“as cast”). Пленки ПИ as cast подвергались обработке ск-CO₂ — набуханию в течение 4 ч при 130°C и 450 бар и последующей декомпрессии двумя способами: быстрая декомпрессия 450 бар/мин (fast)

и медленная декомпрессия ~1 бар/мин (slow). Аналогичные режимы декомпрессии использовались в предыдущих работах для ПЭИ Ultem [7, 22, 32, 34, 35].

Плотность полимерных пленок (ρ) определялась при комнатной температуре $24 \pm 2^\circ\text{C}$ методом гидростатического взвешивания в изопропанол. Ошибка определения плотности составляла 0.001–0.002 г/см³. Долю свободного объема FFV определяли по методу Бонди: $\text{FFV} = 1 - 1.3V_w/V_{sp}$, где V_w — ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, $V_{sp} = M/\rho$ — удельный занятый объем полимера; M — молекулярная масса мономерного звена полимера. Ошибка определения доли свободного объема из данных по плотности достигала 0.1–0.2%.

Механические испытания образцов полимерных пленок проводили при комнатной температуре для полосок шириной 3 мм со скоростью растяжения 2 мм/мин и расстоянием между зажимами 15 мм на установке Shimadzu Autograph AG-10kN.

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов H₂, He, N₂, O₂, CO₂, CH₄ для полученных свободных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной установке MKS Barotron с воздушным термостатом при 35°C. Эксперименты проводили при комнатной температуре, или температуре 35°C, и давлении над мембраной в интервале 0.7–0.9 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст., поэтому в

Таблица 2. Плотность и свободный объем пленок ПИ, исходных (“as cast” [21]) и обработанных ск-СО₂ в различных режимах “fast” и “slow”

Полимер	Режим обработки	ρ , г/см ³	FFV, %
ПИ-1	As cast	1.303	18.9
	Fast	1.287	19.9
	Slow	1.231	23.4
ПИ-2	As cast	1.221	15.6
	Fast	1.186	18.0
	Slow	1.176	18.7
ПИ-3	As cast	1.224	12.7
	Fast	1.177	16.1
	Slow	1.160	17.3

условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По кривой натекания газа через пленку ПЭИ в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса) и коэффициенты диффузии D (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ (с): $D = l^2/6\theta$, где l – толщина пленки). Значения для коэффициентов диффузии Н₂ и Не не определялись из-за малых времен запаздывания (менее 1 с). Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле $S = P/D$. Из полученных данных были найдены идеальные селективности разделения ($\alpha = P_i/P_j$) и селективности диффузии ($\alpha^D = D_i/D_j$) для разных пар газов i и j . Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D – 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения S составляла 15%, α – 10%, α^D – 20%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность и свободный объем ПИ при различных режимах обработки ск-СО₂

Плотность и свободный объем пленок ПИ при различных режимах обработки ск-СО₂ в табл. 2.

При обработке ск-СО₂ плотность пленок резко снижается, и, соответственно, растет свободный объем, как и для большинства исследованных стеклообразных полимеров – различных ПЭИ [22, 32–34], ПГФП [22, 30–32]. При этом быстрая декомпрессия приводит к меньшему увеличению свободного объема, чем медленная. Для ПИ-1 относительное увеличение свободного объема при обработке ск-СО₂ происходит до 24%, для ПИ-2 – до 20%, и для ПИ-3 – до 36%.

Газотранспортные свойства ПИ при обработке ск-СО₂

В табл. 3 приведены коэффициенты проницаемости и селективности пленок ПИ, исходных (“as cast” [21]) и обработанных ск-СО₂ в различных режимах “fast” и “slow”.

Обработка ск-СО₂ для всех ПИ значительно увеличивает проницаемость газов, причем, для всех ПИ медленная декомпрессия приводит к большему увеличению P , чем быстрая. Так, например, для ПИ-1 P при быстрой декомпрессии увеличивается от гелия к метану от 130 до 240%, при медленной декомпрессии – от 200 до 550% соответственно.

Для ПИ-2 P при быстрой декомпрессии увеличивается в ряду гелий–метан несколько меньше от 80 до 140%, при медленной декомпрессии – от 100 до 250% соответственно. И, наконец, для ПИ-3 P при быстрой декомпрессии увеличивается в то же ряду от 120 до 270%, при медленной декомпрессии – от 130 до 320% соответственно. Относительное увеличение P при этом зависит от диаметра газа: чем больше диаметр газа, тем больше увеличение проницаемости, что приводит к снижению селективности. Это сказывается на диаграмме Робсона (рис. 1) движением точек, соответствующих обработанным ск-СО₂ пленкам ПИ, в направлении практически параллельно верхней границе.

Снижение селективности с ростом проницаемости и свободного объема соответствует компенсационному характеру изменений проницаемости и селективности, и при обработке ск-СО₂ ранее наблюдалось для ПГФП [22, 30–32] и Матримиды [28]. Тем не менее, такое поведение изученных в настоящей работе ПИ существенно отличается от исследованных ранее ПЭИ [22, 32–34] и РИМ-1 [19], для которых при обработке ск-СО₂ наблюдался рост проницаемости и селективности, и для которых предполагалось упорядочение упаковки цепей в результате обработки ск-СО₂ [7, 19, 22].

Согласно работам [7, 22] более полную информацию об изменении упорядоченности упаковки цепей в пленках ПИ, обработанных ск-СО₂, можно извлечь из анализа коэффициентов диффузии, растворимости и селективности диффузии. Эти данные для изученных образцов пленок ПИ представлены в табл. 4.

Увеличение проницаемости всех ПИ при обработке ск-СО₂ (табл. 3) происходит как за счет увеличения коэффициентов диффузии, так и за счет увеличения коэффициентов растворимости (табл. 4). Однако для разных ПИ относительные увеличения D и S при разных скоростях декомпрессии значительно отличаются. Так для ПИ-1 при быстрой декомпрессии чем больше диаметр газа, тем меньше относительное увеличение ко-

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости и селективности пленок ПИ, исходных (“as cast”) и обработанных ск-CO₂ в различных режимах “fast” и “slow”

Полимер	ПИ-1			ПИ-2			ПИ-3		
образец	режим обработки пленок								
	as cast	fast	slow	as cast	fast	slow	as cast	fast	slow
Газ	P , Баррер								
He	182	411	546	69	124	141	21.6	48	50.7
H ₂	252	658	951	111	222	260	27.1	71.6	76.1
O ₂	66	190	322	22	49	63	3.84	12.1	13.3
N ₂	20	66	117	5.7	14	18.6	0.782	2.84	3.15
CO ₂	404	1070	1850	150	322	413	21.2	70	76.7
CH ₄	22	74.4	144	8.3	20	29	1.06	3.96	4.43
Пары газов	Селективность: $\alpha = P_i/P_j$								
O ₂ /N ₂	3.3	2.9	2.8	3.9	3.5	3.4	4.9	4.3	4.2
CO ₂ /CH ₄	18	14	13	18	16	14	20	18	17
CO ₂ /N ₂	20	16	16	26	23	22	27	25	24
H ₂ /N ₂	13	10	8.1	19	16	14	35	25	24
H ₂ /CH ₄	11	8.8	6.6	13	11	9.0	26	18	17
He/N ₂	9.1	6.3	4.7	12	8.9	7.6	28	17	16
He/CH ₄	8.3	5.5	3.8	8.3	6.2	4.9	20	12	11

эффициента диффузии: в ряду кислород — метан от 90 до 32%. Это приводит и к некоторому росту селективности диффузии (табл. 4), что косвенно свидетельствует о росте упорядоченности упаковки цепей [7, 22], как и в случае однородного деформирования пленок ПИ-1 [21]. Однако при медленной декомпрессии такой зависимости не наблюдается — увеличение D происходит от 200 до 220%, соответственно, и селективность диффузии не меняется. Увеличение S в ряду кислород — CO₂ также весьма значительно: при обеих скоростях декомпрессии от 50 до 80%, что косвенно свидетельствует о росте размера элементов свободного объема при обработке ск-CO₂, аналогичном ранее показанному для ПГФП [31] методом аннигиляции позитронов. Однако для метана увеличение S существенно более резко: 160% при быстрой декомпрессии и 120% при медленной. Это указывает на изменение распределения элементов свободного объема по размерам. Для ПИ-2 рост D мало связан с размером диффузанта: при быстрой декомпрессии на 60–70%, а при медленной — на 110–160%. Соответственно, и селективность диффузии снижается (табл. 5). Рост S для ПИ-2 не связан ни с размером газа, ни со скоростью декомпрессии — на 30–45%. Это также свидетельствует о росте размера элементов свобод-

ного объема, хотя и несколько меньшем, чем для ПИ-1. Для ПИ-3 рост D минимален в ряду исследованных ПИ: от 12 до 30% практически незави-

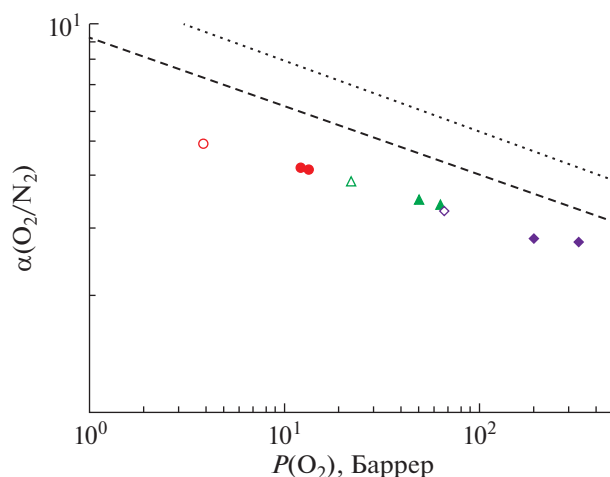
**Рис. 1.** Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов кислород-азот. Пунктирными линиями показаны верхние границы 1991 г. [36] и 2008 г. [37]. Ромбы — пленки ПИ-1, треугольники — пленки ПИ-2, круги — пленки ПИ-3. Незакрашенные — исходные пленки “as cast” [21], закрашенные — обработанные ск-CO₂.

Таблица 4. Коэффициенты диффузии, растворимости и селективности диффузии пленок ПИ, исходных (“as cast” [21]) и обработанных ск-СО₂ в различных режимах “fast” и “slow”

Полимер	ПИ-1			ПИ-2			ПИ-3		
Образец	режим обработки пленок								
	as cast	fast	slow	as cast	fast	slow	as cast	fast	slow
Газ	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$								
O ₂	46	87	140	14	23	30	8.5	9.9	9.5
N ₂	18	34	58	4.6	7.4	10	2.6	3.0	2.9
CO ₂	16	28	50	4.7	7.9	11	2.3	3.0	3.0
CH ₄	5.6	7.4	17	1.5	2.6	3.9	0.80	0.97	0.95
Газ	$S \times 10^3, \text{см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^3 \text{ см рт. ст.})$								
O ₂	14	22	23	16	21	21	4.5	12	14
N ₂	11	19	20	13	19	18	3.0	9.6	11
CO ₂	250	380	370	320	410	390	92	230	260
CH ₄	39	100	87	55	77	74	13	41	47
Пары газов	Селективность диффузии: $\alpha^D = D_i/D_j$								
O ₂ /N ₂	2.6	2.5	2.4	3.0	3.1	2.9	3.2	3.3	3.3
CO ₂ /CH ₄	2.9	3.8	3.0	3.1	3.0	2.7	2.9	3.1	3.1
CO ₂ /N ₂	0.89	0.82	0.87	1.0	1.1	1.0	0.88	1.0	1.0

симо от размера диффузанта и скорости декомпрессии. Тем не менее, селективность диффузии хоть и незначительно, но растет (табл. 4), что также косвенно свидетельствует о росте упорядоченности упаковки цепей [7, 22]. Тем не менее, малые изменения селективности диффузии не позволяют сделать однозначного вывода о росте упорядоченности упаковки цепей для ПИ-3 при обработке ск-СО₂, в отличие от однородного деформирования пленок ПИ-3 [21]. Увеличение S для ПИ-3 максимально в ряду исследованных ПИ: при быстрой декомпрессии от 150 до 220%, а при медленной декомпрессии еще больше от 180 до 270%. Соответственно, относительные увеличения размера элементов свободного объема для ПИ-3 должны быть максимальны в ряду исследованных ПИ.

Физико-механические свойства ПИ при обработке ск-СО₂

Типичные кривые механических испытаний исходных и обработанных ск-СО₂ в различных режимах пленок ПИ представлены на рис. 2. Усредненные данные механических испытаний — в табл. 5.

Результаты испытаний механических свойств исходных образцов пленок ПИ-1 демонстрируют пластическую деформацию с незначительным 19% удлинением без пределов текучести (рис. 2а). Однако при обработке ск-СО₂ полимерные пленки не достигают пластической деформации и рвутся практически хрупко (рис. 2а). Удлинение на разрыв при быстрой и медленной декомпрессии уменьшается на 50% относительно исходных образцов (табл. 5), однако напряжение при разрыве практически не меняется. Модуль упругости по отношению к исходному образцу растет на 70% при быстрой декомпрессии, а при медленной декомпрессии на 50%. В целом, это свидетельствует об упорядочении упаковки цепей в обработанных ск-СО₂ пленках, как и в случае однородного деформирования [21]. Однако резкое увеличение свободного объема (табл. 2) приводит к увеличению хрупкости пленок, возможно, за счет накопления микродефектов, не сказывающихся на целостности пленок по газоразделительным данным (табл. 3, 4).

Результаты испытаний механических свойств исходных образцов пленок ПИ-2 as cast демонстрируют пластическую деформацию с существенно большим, чем у ПИ-1, 130% удлинением (рис. 2б, табл. 5), без верхнего и нижнего предела те-

кучести. Обработка пленок ПИ-2 ск-CO₂ не приводит к изменению характера разрыва (рис. 2б), однако разрывное удлинение падает на 35–36% (табл. 5). Разрывное напряжение тоже незначительно падает на 11%. Однако наблюдается и рост модуля упругости по отношению к исходному образцу: на 36% при быстрой декомпрессии, а при медленной декомпрессии на 24% (табл. 5), что, в целом, также может свидетельствовать о некотором упорядочении упаковки цепей. Однако уменьшение селективности диффузии (табл. 4) противоречит этому предположению. Интересно, что изменения механических характеристик пленок ПИ-2 при обработке ск-CO₂ практически аналогичны изменениям при однородном деформировании [21], несмотря на значительное увеличение свободного объема (табл. 2).

Для ПИ-3, в целом, также не наблюдается изменения характера разрыва пленок: при быстрой декомпрессии также наблюдается верхний и нижний пределы текучести (рис. 2в), однако при медленной декомпрессии после верхнего предела текучести не наблюдается плато пластической деформации (рис. 2в). Тем не менее, при быстрой декомпрессии наблюдается резкий рост удлинения при разрыве (на 270%, табл. 5), как и в случае однородного деформирования [21]. При медленной декомпрессии разрывное удлинение снижается на 60% (табл. 5). Возможно, резкое увеличение свободного объема (табл. 2), как и для ПИ-1, приводит к увеличению хрупкости пленок ПИ-3 при медленной декомпрессии за счет накопления микродефектов, также не сказывающихся на целостности пленок по газоразделительным данным (табл. 3, 4). С другой стороны, как и в случае однородного деформирования [21], наблюдается рост разрывного напряжения (табл. 5) и модуля упругости (при медленной декомпрессии на 30%, табл. 5). В целом, механические испытания пленок ПИ-3 указывают на явное увеличение упорядоченности упаковки цепей в пленках при быстрой декомпрессии и возможное увеличение упорядоченности упаковки цепей в пленках при медленной декомпрессии. Учитывая, что в пленках ПИ-3 при обработке ск-CO₂ наблюдается и наибольший относительный рост коэффициентов растворимости газов, а, следовательно, и размеров элементов свободного объема, можно предполагать, что упорядочение упаковки цепей конкурирует с увеличением хрупкости пленок в результате накопления микродефектов.

В целом, предположение о том, что набухание пленок полимеров в ск-CO₂ эквивалентно трехосному однородному растяжению соответствует полученным результатам. Данные, полученные для пленок тех же ПИ для двухосного однородного растяжения [21], показали, что для ПИ на основе гибкого диангидрида ВРАДА (ПИ-3) наблю-

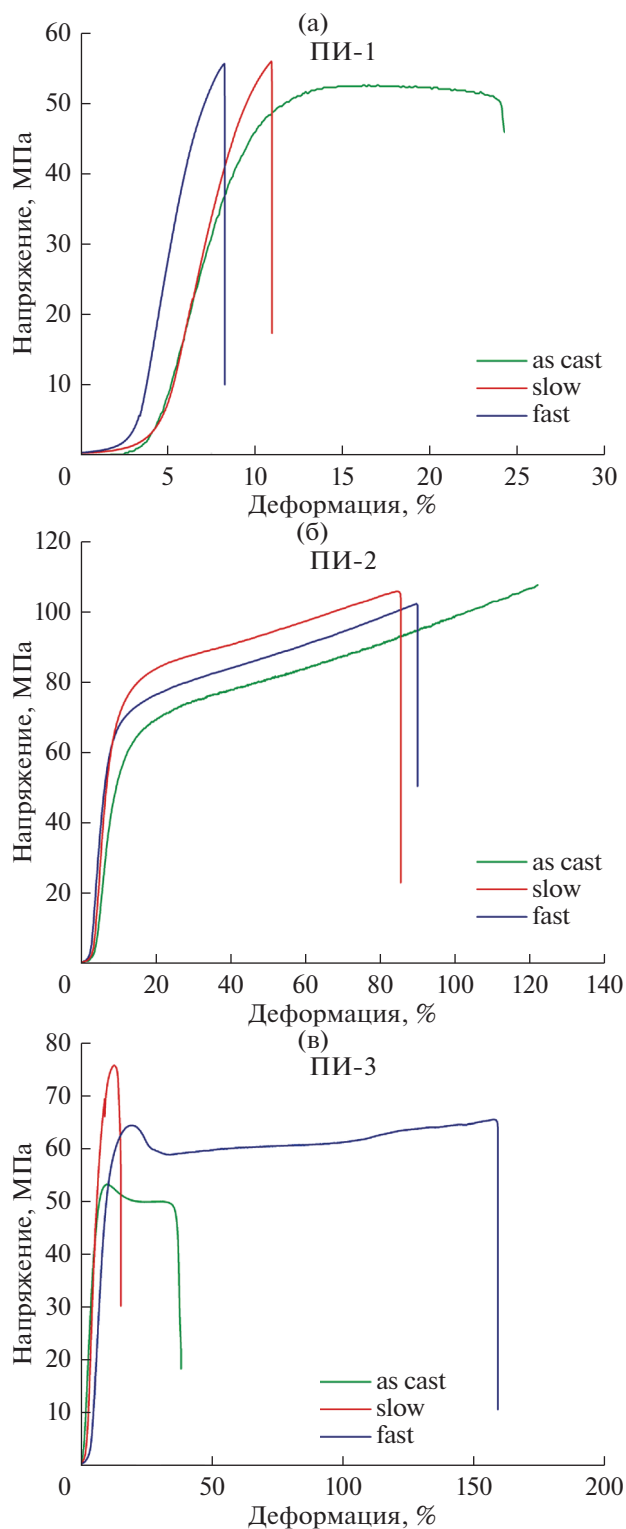


Рис. 2. Типичные кривые механических испытаний исходных ("as cast" [21]) и обработанных ск-CO₂ в различных режимах "fast" и "slow" пленок ПИ-1 (а), ПИ-2 (б) и ПИ-3 (в).

Таблица 5. Усредненные механические характеристики пленок ПИ, исходных (“as cast” [21]) и обработанных ск-СО₂ в различных режимах “fast” и “slow”

Полимер	Деформация	Разр. удл., %	Разр. напр. МПа	Е, ГПа
ПИ-1	As cast	18.6 ± 2.73	52.2 ± 2.44	0.780 ± 0.076
	Fast	8.86 ± 1.77	56.8 ± 7.91	1.356 ± 0.076
	Slow	8.53 ± 1.96	51.1 ± 8.17	1.201 ± 0.092
ПИ-2	As cast	134 ± 8.57	114 ± 4.22	1.101 ± 0.036
	Fast	86.6 ± 14.7	101.4 ± 5.2	1.497 ± 0.359
	Slow	86.3 ± 13.2	101 ± 4.2	1.354 ± 0.063
ПИ-3	As cast	37.9 ± 8.60	49.5 ± 0.69	1.03 ± 0.11
	Fast	139.5 ± 82.8	67.6 ± 1.97	0.957 ± 0.069
	Slow	15.4 ± 1.7	74.2 ± 2.3	1.350 ± 0.035

дается наибольшее упорядочение упаковки цепей, для ПИ-1 на основе фторсодержащего диангидрида 6FDA это упорядочение менее явно, а для ПИ-2 на основе жесткого диангидрида BPDA упорядочение упаковки цепей несущественно, или вовсе отсутствует. Схожие данные получены и для обработки тех же ПИ в ск-СО₂: для ПИ-1 и ПИ-3 наблюдаются признаки упорядочения упаковки, а для ПИ-2 такие признаки отсутствуют. Таким образом, совместный анализ газотранспортных и механических характеристик позволяет выявить связь упорядочения упаковки цепей с газоразделительными характеристиками полимеров и оценить возможности влияния на них двухосного или трехосного растяжения с целью регулирования их мембранных характеристик.

Работа поддержана РНФ, проект № 19-19-00614.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mateucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pinnau I. Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, Wiley, Chichester, 2006. P. 1–45.
- Fu Y.-J., Hu C.-C., Qui H., Lee K.-R., Lai J.-Y. // Separation and Purification Technology. 2008. V. 62. P. 175–182.
- Joly C., Cerf D. Le, Chappey C., Langevin D., Muller G. // Separation and Purification Technology. 1999. V. 16. P. 47–54.
- Kostina J., Bondarenko G., Gringolts M., Rodionov A., Rusakova O., Alentiev A., Bogdanova Y., Gerasimov V. // Polymer International. 2013. V. 62. № 11. P. 1566–1574.
- Yampolskii Yu., Alentiev A., Bondarenko G., Kostina Yu., Heuchel M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 12031–12037.
- Jansen J.C., Macchione M., Drioli E. // J. Membrane Science. 2007. V. 287. P. 132–137.
- Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membrane Science 2018. V. 547. P. 99–109.
- Strusovskaya N., Ageev E., Kagan D. // Moscow University Chemistry Bulletin. 1981. V. 22. P. 541–544. (Russian)
- Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 427–438.
- Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А., Антонов С.В., Алентьев А.Ю. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 12. С. 54–59.
- Belov N., Nikiforov R., Zharov A., Konovalova I., Shklyaruk B., Yampolskii Yu. // J. Membr. Sci. 2017. V. 540. P. 129–135.
- Hill A.J., Pas S.J., Bastow T.J., Burgar M.I., Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D. // J. Membr. Sci. 2004. V. 243. P. 37–44.
- Budd P.M., McKeown N.B., Ghanem B.S., Msayib K.J., Fritsch D., Starannikova L., Belov N., Sanfirova O., Yampolskii Yu., Shantarovich V. // J. Membr. Sci. 2008. V. 325. P. 851–860.
- McKeown N.B. // ISRN Mater. Sci. 2012. P. 513986.
- Swaïdan R., Ghanem B., Litwiller E., Pinnau I. // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 6553–6561.
- Swaïdan R., Ghanem B., Pinnau I. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 947–951.
- Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // Chemical Reviews. 2018. V. 118. № 12. P. 5871.
- Comesana–Gandara B., Chen J., Bezzu C.G., Carta M., Rose I., Ferrari M.-C., Esposito E., Fuoco A., Jansen J.C., McKeown N.B. // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 2733–2740.
<https://doi.org/10.1039/C9EE01384A>
- 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. 123371.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123271>
- Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D. // Polymer. 2013. V. 54. P. 4729–4761.
- Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никуфоров Р.Ю., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 2–14.
- Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Кононев Ю.Н., Лажко А.Э., Лукин В.В., Любимов С.Е.,

- Мартыанов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаяева Я.А., Роннова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Тurova O.B., Филатова Е.В., Филиппов, А.А. Чибиряев А.М., Шалыгин А.С. Сверхкритические флюиды в химии // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337–1427. (перевод: Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononovich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S. Supercritical fluids in chemistry // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 12. P. 1337. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>) <https://doi.org/10.1070/RCR4932?locatt=label:RUS-SIAN>
23. Xiao Y., Low B.T., Hosseini S.S., Chung T.S., Paul D.R. // *Progr. Poly. Sci.* 2009. V. 34. P. 561.
 24. Kim J.H., Koros W.J., Paul D.R. // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 282. P. 32.
 25. Koros W.J., Kratochvil A., Shu S., Hussein S. In *Membrane Industry in Membrane Operations. Innovative Separations Transformations.* (Eds. E. Drioli, L. Giorno). Wiley. 2009. P. 139.
 26. Kratochvil A.M., Koros W.J. // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 4679–4687.
 27. Kratochvil A.M., Damle-Mogri S., Koros W.J. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. P. 5670–5675.
 28. Scholes C.A., Kanehashi S. // *J. Membrane Science.* 2018. V. 566. P. 239–248.
 29. Scholes C.A., Kanehashi S. // *Membranes.* 2019. V. 9. P. 41.
 30. Belov N.A., Alentiev A.Yu., Ronova I.A., Sinitsyna O.V., Nikolaev A.Yu., Zharov A.A. // *J. Appl. Pol. Sci.* 2016. V. 133. № 14. P. 43105. <https://doi.org/10.1002/app.4310>
 31. 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 Chemistry.* 2016. V. 50. P. 287–291.
 32. Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Yu., Nikolaev A.Yu., Chirkov S.V. // *Structural Chemistry.* 2018. V. 29. Issue 2. P. 457–466.
 33. Ronova I.A., Alentiev A., Bruma M. // *J. Characterization and Development of Novel Materials.* 2015. V. 7. № 3. P. 497–552.
 34. Ronova I.A., Alentiev A.Yu., Chisca S., Sava I., Bruma M., Nikolaev A.Yu., Belov N.A., Buzin M.I. // *Structural Chemistry.* 2014. V. 25. № 1. P. 301–310.
 35. Kostina J.V., Legkov S.A., Kolbeshin A.S., Nikiforov R.Yu., Bezgin D.A., Nikolaev A.Yu., Alentiev A.Yu. // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1578.
 36. Robeson L.M. // *J. Membrane Science.* 1991. V. 62. P. 165.
 37. Robeson L.M. // *J. Membrane Science.* 2008. V. 320. P. 390–400.

The Effect of Supercritical CO₂ Treatment on the Mechanical and Gas Transport Characteristics of Polyimides Based on Diethyl Toluene Diamine Isomers

A. Yu. Alentiev^{1, *}, S. V. Chirkov², R. Yu. Nikiforov¹, N. A. Belov¹, A. M. Orlova², A. A. Kuznetsov², A. S. Kechekyan², P. A. Kechekyan², and A. Yu. Nikolaev³

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Leninskiy prosp., 29, Moscow, 119991 Russia

²Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, RAS, Profsoyuznaya st., 70, Moscow, 117393 Russia

³Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Vavilova st., 28, Moscow, 119334 Russia

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

It was shown that supercritical CO₂ (sc-CO₂) treatment leads to a significant increase in free volume and gas permeability and a certain decrease in selectivity for films of amorphous polyimides based on a mixture of diethyl toluene diamine isomers and 6FDA, BPDA and BPADA dianhydrides. At the same time, higher permeability coefficients are attributed to the growth of both diffusion coefficients and solubility. The sc-CO₂ treatment leads to a certain increase in the selectivity of diffusion for PIs based on 6FDA and BPADA dianhydrides, which is interpreted as ordering of the chains packing in the polymer matrix, and the selectivity of diffusion decreases for PI based on BPDA dianhydride. Mechanical tests of PI films demonstrate an increase in the modulus of elasticity after the sc-CO₂ treatment, which indicates the ordering of the chains packing. However, an increase in the free volume due to the sc-CO₂ treatment leads to an increase in the brittleness of the films for PIs based on 6FDA and BPADA dianhydrides. Such drastic changes in mechanical characteristics are not observed for PI based on BPDA dianhydride. In general, the analysis of mechanical characteristics allows to supplement the analysis of gas separation data and confirm the connection between ordering of the chains packing and the gas separation characteristics of polymers. Comparison of data on the treatment of sc-CO₂ and uniform biaxial deformation shows that the swelling of polymer films in sc-CO₂ is equivalent to three-axial uniform stretching complicated by significant defect formation.

Keywords: polyimides, supercritical CO₂, permeability, selectivity, diffusion, mechanical properties

УДК 665.662

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА И ПЕНОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

© 2022 г. Н. П. Фадеева^{а, б}, М. В. Павлов^с, И. А. Харченко^{а, г}, М. М. Симуни^{а, е},
К. А. Шабанова^д, В. Ф. Павлов^с, И. И. Рыжков^{а, е, *}

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

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

^сСпециализированное конструкторско-технологическое бюро “Наука” ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок 50, стр. 45, Красноярск, 660036 Россия

^дФедеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”,
Академгородок 50, Красноярск, 660036 Россия

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

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

*e-mail: rii@icm.krasn.ru

Поступила в редакцию 28.12.2021 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Получены образцы двухслойных керамик на основе полидисперсного порошка минерала перлита и пеносиликатов, обладающие высокой прочностью на сжатие до 50 МПа, термической устойчивостью до 1150°C и проницаемостью по воде 272 м³/ч м² бар. Материал несущей подложки является рентгеноаморфным по данным рентгенофазового анализа. Средний размер пор несущей подложки составляет 40 мкм, а средний размер пор модифицирующего слоя — 17 мкм по данным метода пузырька и электронной микроскопии. Полученные материалы являются перспективными для использования в качестве подложек при создании микро-, ультра- и нанофильтрационных мембран.

Ключевые слова: перлит, пеносиликат, керамические мембраны, подложки, проницаемость по воде

DOI: 10.31857/S221811722203004X

ВВЕДЕНИЕ

Пористые керамические материалы находят широкое применение в мембранных технологиях разделения смесей и получения чистых веществ, а также каталитических процессах очистки [1]. Одним из наиболее важных приложений керамических мембран является водоподготовка и очистка сточных вод [2, 3]. По сравнению с полимерными, керамические материалы имеют большую механическую прочность, химическую и биологическую устойчивость, стабильность в широком диапазоне температур и более продолжительный срок службы [4]. Кроме этого, они зачастую характеризуются более узким распределением пор по размеру и большей пористостью.

В баромембранных процессах (микро-, ультра- и нанофильтрация) используются многослойные керамические мембраны, в которых размер пор и толщина слоя уменьшаются при переходе от слоя к слою [5, 6]. В качестве основы (подложки) применяют крупнопористую керамику, на поверхности которой послойно формируют мак-

ро- и мезопористые покрытия. Для фильтрационных приложений основными характеристиками подложки являются пористость, механическая прочность и жидкостная проницаемость. Разработка керамических материалов с оптимальным сочетанием указанных свойств является одной из актуальных задач мембранной науки [7].

Ранее в работах [8, 9] были предложены керамические мембраны-подложки на основе порошка марокканского перлита с органическими добавками и водой, обладающие высокой термостойкостью до 1000°C и пористостью до 40%. Нанесение микрофильтрационного слоя методом шликерного литья из более дисперсного порошка перлита позволило добиться высокого сцепления с подложкой. Показано, что полученные мембраны обеспечивали задержание коллоидных красителей, используемых в кожевенной и текстильной промышленности, а также частиц в водных суспензиях, получаемых в процессе резки кремниевых панелей. В работах [10–12] были получены высокопористые проницаемые керамические материалы трубчатой формы с макропори-

Таблица 1. Распределение масс частиц порошка перлита в граммах по размерам

Размеры ячеек сит, мм	Содержание, мас. %.
+0.315	5.0
–0.315 + 0.2	17.5
–0.2 + 0.16	19.9
–0.16 + 0.1	26.2
–0.1 + 0.071	10.7
–0.071 + 0.044	9.0
–0.044 + 0	11.7

стым поверхностным слоем. В качестве исходного материала использовался порошок кристаллического диоксида кремния и применялось алюмосиликатное связующее. Показано, что полученные материалы характеризуются высокой проницаемостью и механической прочностью, гидролитической и кислотной устойчивостью, а также могут эффективно использоваться для удаления ионов трехвалентного железа [13]. Модификация полученных мембран путем нанесения мезопористых селективных слоев с помощью золь-гель метода была осуществлена в работе [14]. Авторы работы [15] разработали методику получения микро- и ультрафильтрационных мембран с использованием суспензий на основе водных и спиртово-водных растворов карбоксиметилцеллюлозы, осаждаемых на алюмосиликатную подложку. Возможность получения нанопористых мембран путем нанесения нанопорошков оксидов титана, алюминия и магния на керамические подложки с макропорами была продемонстрирована в [16]. Методика создания каталитических слоев из оксидов церия и циркония на поверхности трубчатых микрофильтрационных мембранах разработана в [17]. Следует также отметить работу [18], где были получены асимметричные керамические мембраны с промежуточным и активным слоями на основе нановолокон оксида титана и бемита. Использование нановолокнистых материалов приводит к существенному увеличению проницаемости по сравнению с традиционными методиками на основе сферических наночастиц. Симметричные керамические мембраны на основе нановолокон оксида алюминия с проводящим углеродным покрытием были предложены в [19]. Продemonстрирована возможность изменения ионной селективности мембран путем варьирования электрического потенциала, приложенного к проводящей поверхности [20, 21]. Однако, применение подобных технологий в фильтрационных процессах требует размещения проводящего селективного слоя на прочной макропористой подложке.

Целью данной работы является разработка новых типов высокопрочных керамических материалов на основе перлита и пеносиликатов для применения в качестве подложек при создании микро-, ультра- и нанопористых мембран. Выбор исходных материалов обусловлен их высокой термостойкостью, механической прочностью и химической инертностью к слабым кислотам и слабым щелочам. Важным аспектом является коммерческая доступность и распространенность перлита, а также экологичность пеносиликата — материала, полученного в результате переработки техногенного сырья [22, 23]. Проведена характеристика полученных образцов керамик, исследованы их прочностные свойства и проницаемость по воде.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала для формирования макропористой подложки использовался перлит следующего химического состава, мас. %: SiO_2 — 76.0, Al_2O_3 — 11.7, Na_2O — 2.41, Cl — 0.64, K_2O — 6.38, CaO — 1.13, TiO_2 — 0.19, Fe_2O_3 — 1.33. Образцы массой 2 г, диаметром 26 мм и высотой 3 мм были сформованы из полидисперсного порошка перлита фракций 0.315–0.044 мм, прошедших через сита, указанные в табл. 1 при усилии прессования 10 кН на установке ИР-5047-50-03 (ОАО “Точприбор”, г. Иваново). В качестве связующего материала использовалась вода в количестве 5 мас. %. Гранулометрическое распределение частиц порошка определяли методом ситового анализа ГОСТ 9758-86 [24].

Обжиг образцов подложек проводили в электропечи типа ВТП 06 М1 00 (ЗАО “ИЭЦ ВНИИ-ЭТО”, г. Истра) при температуре 1100°C с выдержкой 20 мин при заданной температуре в атмосфере печи. Модифицирующий слой пеносиликата наносили накатыванием порошка на подложку с последующей термообработкой при 900°C. Порошок пеносиликата состоял из частиц правильной сферической формы размером 10–20 мкм.

Рентгенофазовый анализ исходного порошка перлита и образцов пористой керамики, полученных после термообработки, проводили на установке ДРОН-3 (АО “ИЦ Буревестник”, г. Санкт-Петербург) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения в диапазоне углов 2θ 10°–70°. Термоаналитические измерения проводились на оборудовании STA-449C компании NETZSCH (Германия) с использованием дифференциально сканирующей калориметрии (DSC) с одновременным измерением изменения массы образца и теплового потока, а также регистрацией масс-спектров выделяемых газов (CO_2 , H_2O).

Структуру поверхности, морфологию, а также линейные размеры элементов микрорельефа ско-

лов пористых образцов керамики оценивали при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM4000 Plus (Япония) в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Механическую прочность на сжатие определяли с помощью установки ИР-5047-50-03 на образцах цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 20 мм по величине давления, при котором происходит их разрушение. Химический состав перлита установили методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Bruker S2 RANGER (Германия).

Открытую пористость материала измеряли по увеличению массы образца при пропитке водой. Размер пор определяли методом пузырька в воде (ГОСТ Р 50516-93) [25]. Максимальный и средний размеры пор рассчитывались по формуле:

$$D = 4\gamma \cos \theta / p,$$

где D — размер пор (м), γ — поверхностное натяжение жидкости (для воды 72 мН/м), θ — краевой угол смачивания материала (как правило, для воды принимается равным нулю, так как вода практически идеально смачивает силикатную керамику), p — давление (Па). Измерение проводили следующим образом: закрепленный в держателе образец пропитывали водой и помещали в емкость с водой на глубину 7–10 см. Затем во внутреннюю полость образца подавали воздух и плавно повышали его давление. Фиксировали давление, при котором на поверхности образца открывается не менее трех пор (в слое жидкости образуется соответствующее количество цепочек пузырьков газа). Это давление соответствует раскрытию пор максимального размера. Дальнейшее увеличение давления газа в полости образца приводит к интенсивному выходу пузырьков газа по всей поверхности образца, что соответствует раскрытию пор среднего размера.

Проницаемость мембран измеряли с помощью установки, прокачивающей дистиллированную воду через мембрану. Давление создавалось компрессором, регулировалось с помощью регулятора давления AW20-F01C-A В (SMC, Япония) и контролировалось с помощью прецизионного датчика давления ISE40A (SMC, Япония). Объем воды, прошедшей через мембрану, определяли по весам GX-800 (AND, Япония) (производилась автоматическая запись массы один раз в минуту). Объемный поток (скорость) воды ($\text{м}^3/\text{с м}^2$) рассчитывали по формуле

$$J = V/S,$$

где V — объем воды, прошедшей через мембрану за одну секунду ($\text{м}^3/\text{с}$), S — площадь мембраны (м^2). Для аппроксимации экспериментальной зависимости объемного потока J от приложенной

разности давлений Δp (Па) использовался закон Дарси

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} J \quad (1)$$

или его обобщение на случай нелинейной фильтрации (закон Форхгеймера) [26]

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} J + \frac{\beta \rho}{\sqrt{k}} J^2. \quad (2)$$

Здесь L — толщина мембраны, μ — динамическая вязкость воды, k — коэффициент проницаемости, β — константа пористой среды. Закон (2) описывает отклонения от закона Дарси, связанные с проявлением инерционных сил при высоких скоростях фильтрации. Эти отклонения возникают, когда число Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{J D}{\mu/\rho}$$

превышает некоторое критическое значение [26].

В области применимости закона Дарси проницаемость мембран ($\text{м}^3/\text{ч м}^2$ бар) рассчитывалась по формуле

$$K = \frac{k}{\mu L}. \quad (3)$$

С учетом (3) закон Дарси (1) можно переписать в виде $J = K \Delta P$. В расчетах ниже использовались следующие значения параметров: $L = 3$ мм для подложек из перлита и $L = 3.2$ мм для модифицированных подложек, $\mu = 0.89 \times 10^{-3}$ Па с.

Физические свойства полученных мембран (механическая прочность, пористость, размер пор, проницаемость по воде) исследовались на основе серии из 5 образцов подложек и 5 образцов двухслойных мембран, изготовленных в одинаковых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что на пористость керамических материалов существенно влияет температура термообработки [1, 3]. Для определения оптимальной температуры спекания макропористой подложки из перлита был проведен синхронный термический анализ. На кривой ДСК (рис. 1) наблюдаются несколько тепловых эффектов. В области от 300 до 400°C присутствует слабый экзотермический эффект, обусловленный горением углерода с поверхности образца с выделением углекислого газа (кривая m/z 44). Общая потеря массы в этой области температур, равная 3.1%, состоит из потери углекислого газа и сорбционной воды (кривая m/z 18). Выделение углекислого газа в широкой области температур 700–1150°C вероятно обусловлено выгоранием углерода с внутренней

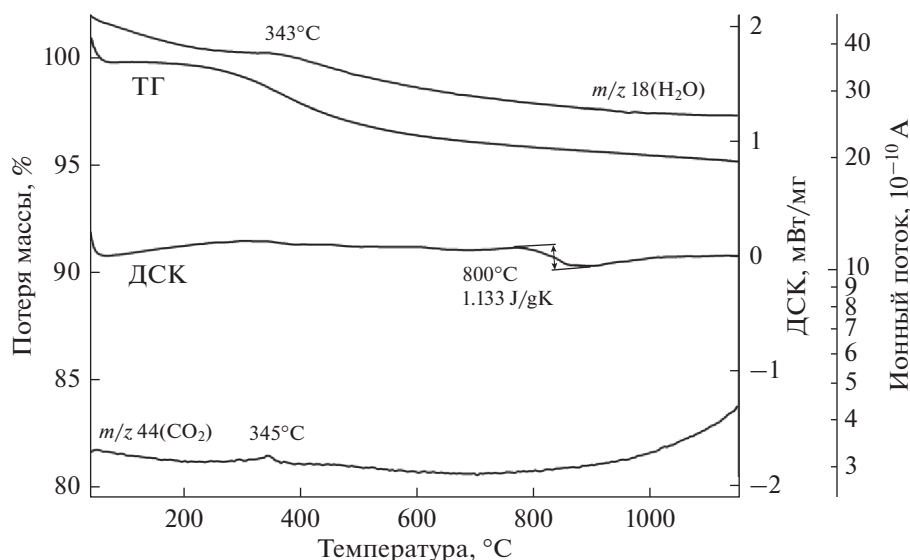


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК для образцов перлита, совмещенные с масс-спектром выделяющихся при нагревании продуктов (H_2O , CO_2).

поверхности образца, что, в свою очередь, связано с недостаточной окислительной способностью окружающей среды. Такое поведение сопровождается растянутостью и пологой формой экзотермического эффекта на кривой ДСК. Как следует из рис. 1, область температур 750–850°C соответствует переходу образца в пиропластическое состояние с изменением его теплоемкости. Из данных термоанализа следует, что в области температур 1000–1150°C не наблюдается изменения массы образца, при этом экзо- и эндотермические эффекты также отсутствуют. Это послужило основанием для выбора температуры обжига образцов в указанном диапазоне (1100°C). Из литературных данных [8, 9, 27–29] известно, что при спекании

подложек из перлита при температуре более 1000°C происходит резкая, практически полная, потеря пористости образцов. Это может быть связано, во-первых, с использованием различных связующих и добавок, а, во-вторых, обусловлено более мелкодисперсным фракционным составом исходной шихты. В данной работе применение более высокой температуры отжига связано с использованием более крупных фракций исходного порошка перлита в диапазоне 0.315–0.044 мм.

Выбор температуры обжига пеносиликатного слоя обусловлен температурой размягчения пеносиликата в области 750–910°C [30]. В результате спекания при 900°C происходит размягчение пеносиликата, что способствует его хорошей адгезии к подложке. При этом сохраняется сферическая морфология частиц, что позволяет сформировать пористый проницаемый слой (рис. 3б и 3г).

По данным РФА, дифрактограммы образцов перлита до и после отжига при 812°C и 1100°C (рис. 2, кривые 1, 2 и 3 соответственно), не имеют четко выраженных пиков. Таким образом, эти образцы являются рентгеноаморфными.

Анализ РЭМ изображений мембран (рис. 3а и 3в) показывает, что зазоры между каркасообразующими частицами подложки расположены относительно равномерно по поверхности образца. Это указывает на однородный характер получаемой пористой структуры. Максимальный размер пор составляет порядка 50 мкм. Кроме того, из представленного снимка видно, что после термообработки наблюдаются многочисленные контакты между частицами. Спекание частиц в жидкофазном состоянии за счет сил поверхностного натяжения без изменения объемного содержания областей

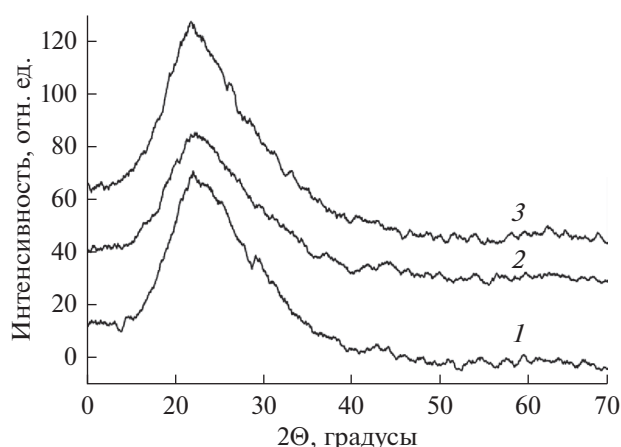


Рис. 2. Дифрактограммы образцов перлита до термообработки (кривая 1) и после термообработки при 812°C (кривая 2), 1100°C (кривая 3).

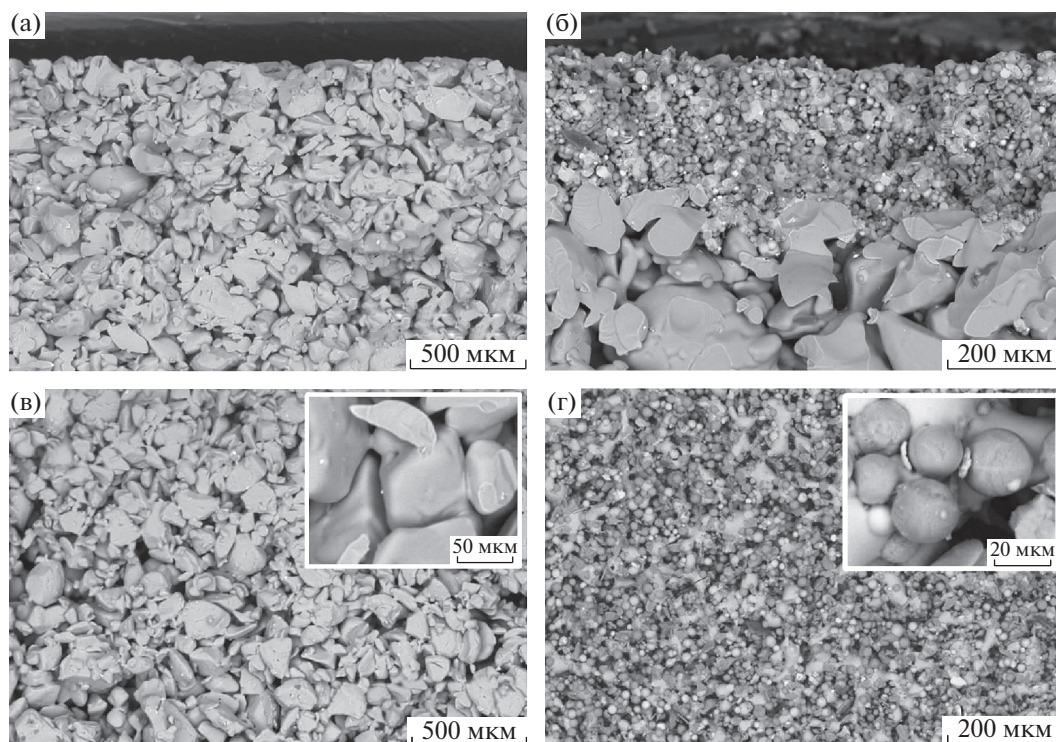


Рис. 3. РЭМ изображения поперечного среза (а) и поверхности (в) подложки из перлита, и поперечного среза (б) и поверхности (г) подложки из перлита, модифицированной слоем пеносиликата.

твердой фазы свидетельствует о компенсации усадочных явлений при спекании вспениванием образца за счет выделения углекислого газа. Спекание без изменения химического состава частиц, как следует из результатов работы, способствует увеличению прочности пористой керамики.

После нанесения на несущие подложки модифицирующего слоя пеносиликата с размером частиц 10–20 мкм достигается равномерное покрытие толщиной около 200 мкм (рис. 3б, 3г), сглаживающее рельеф несущей подложки. В процессе термообработки происходит спекание частиц пеносиликата с образованием пористого слоя.

Данные по измерению размеров пор методом пузырька представлены в табл. 2. Диаметр крупных пор для подложек из пеносиликата составляет 50.1 ± 3.1 мкм, а диаметр средних пор – 39.6 ± 3.3 мкм. После модификации подложек пеносиликатом эти значения заметно снижаются и составляют 19.6 ± 0.6 мкм для крупных пор и 16.8 ± 0.7 мкм для средних пор, что согласуется с данными электронной микроскопии.

Предел прочности мембран на сжатие составляет 50 ± 0.6 МПа для подложек из перлита, в то время как образцы из пеносиликата такого же размера имеют предел прочности до 420 ± 5 МПа в зависимости от усилия прессования. Поскольку прочность изделия, как правило, лимитируется пределом прочности на сжатие наиболее хрупко-

го слоя, то предполагается, что предел прочности подложек из перлита, модифицированных слоем пеносиликата имеет похожее значение прочности на сжатие и составляет также 50 ± 0.6 МПа. Открытая пористость незначительно уменьшается в результате модификации подложек и составляет 30 ± 1 и $29 \pm 1\%$ до и после модификации соответственно.

На рис. 4 приведены зависимости объемного потока воды через полученные керамические мембраны от разности давлений в диапазоне 0.01–2 бар. В области малых давлений (до 0.8 бар) результаты для подложек из перлита хорошо описываются законом Дарси (1) (кривая 1, коэффициент проницаемости $k = 3.6 \times 10^{-12}$ м², проницаемость по воде $K = 485$ м³/ч м² бар), однако с увеличением давления наблюдается отклонение от линейного закона. Зависимость объемного потока от разности давлений во всем рассмотренном диапазоне давлений хорошо описывается законом Форхгеймера (2) с параметрами $k = 5.1 \times 10^{-12}$ м² и $\beta = 2$ (кривая 2). Значение числа Рейнольдса, соответствующее объемному потоку воды $J = 366$ м³/ч м² при разности давлений $\Delta P = 0.8$ бар и среднему размеру пор подложки $D = 39.6$ мкм составляет $Re = 4.03$. Это значение находится в диапазоне критических значений числа

Таблица 2. Физико-технические характеристики керамических подложек, полученных в данной работе (1, 2) и других работах (3–9)

№	Материал подложки	$D_{\text{макс}}, \text{мкм}$	$D_{\text{ср}}, \text{мкм}$	Проницаемость, $\text{м}^3/\text{ч м}^2 \text{бар}$	Прочность на сжатие, МПа	Открытая пористость, %	Размер фракции, мкм	Термостойкость, °С
1	Перлит	50.1 ± 3.1	39.6 ± 3.3	485	50 ± 0.6	30 ± 1	44–315	1150
2	Перлит + слой пеносиликата	19.6 ± 0.6	16.8 ± 0.7	272	50 ± 0.6	29 ± 1	44–315, 10–20	1150
3	Кварцевый песок [31]	20.6	25.3	89	5.05	26–28	200–400	850
4	Кварцевый песок + промежуточный слой [31]	23.1	12.6	83	2.65	26–28	200–400, 40–70	850
5	Кварцевый песок и 30% доломита [32]	—	18	53.6	16.2	45	0.3–60	1400
6	Перлит [27]	—	13	0.01	28.9	24.53	<180	1025
7	Перлит [8, 9]	—	6.64	1.797	1.2	41.8	200	1000
8	Перлит [28]	—	1.70	1.433	21.68	52.11	<45	950
9	Перлит + бентонит [29]	—	13×10^{-3}	0.03	21	52	—	—

Рейнольдса $Re = 3\text{--}10$, определяющих верхнюю границу применимости закона Дарси [26].

Для подложек, модифицированных слоем пеносиликата, зависимость объемного потока от разности давлений хорошо описывается законом Дарси (кривая 3, коэффициент проницаемости $k = 2.1 \times 10^{-12} \text{ м}^2$, проницаемость по воде $K = 272 \text{ м}^3/\text{ч м}^2 \text{бар}$). Таким образом, модификация подложек из перлита слоем пеносиликата

приводит к уменьшению жидкостной проницаемости (см. табл. 1). Число Рейнольдса, соответствующее объемному потоку воды при разности давлений $\Delta P = 2 \text{ бар}$ и среднему размеру пор модифицированной подложки $D = 16.8 \text{ мкм}$, составляет $Re = 2.36$ и лежит ниже верхней границы применимости закона Дарси.

Для сравнения в табл. 2 приведены характеристики керамических материалов, полученных в

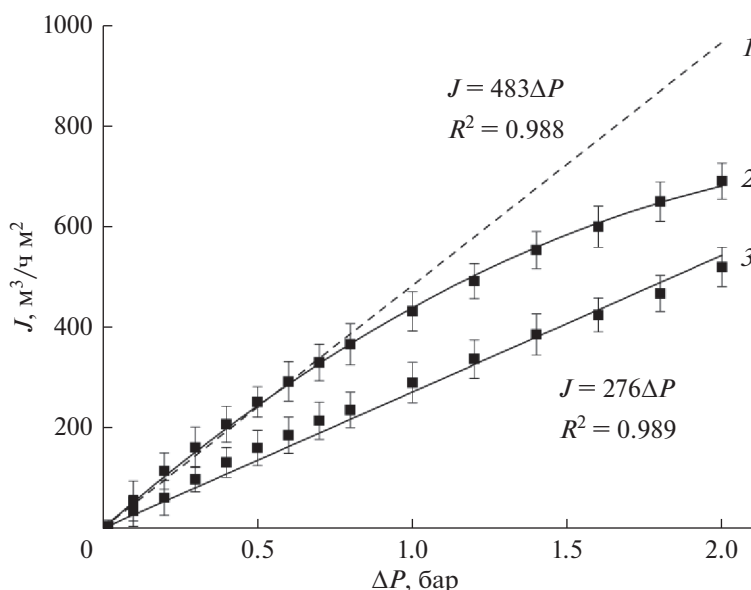


Рис. 4. Зависимость объемного потока воды от разности давлений для подложки из перлита (кривые 1 и 2) и подложки из перлита, модифицированной слоем пеносиликата (кривая 3).

работах других авторов. В работе [31] предложены подложки из кварцевого песка с модифицирующим слоем из частиц SiO_2 . Фракционный состав применяемых материалов близок к использованному в данной работе. Полученные мембраны обладают схожей пористостью и размером пор модифицирующего слоя, но имеют более низкие значения прочности, термостойкости и жидкостной проницаемости. В случае формирования подложек из кварцевого песка и доломита [32] использовалось сырье более дисперсного фракционного состава. Авторам удалось добиться высокой пористости 45% и термостойкости 1400°C. Однако, значения прочности и жидкостной проницаемости были невысокими относительно данной работы. В работе [27] были изготовлены образцы подложек из перлита, имеющего сходный фракционный состав (<180 мкм) и размер пор около 13 мкм, однако существенно меньшее значение водопроницаемости (0.01 м³/ч м² бар) по сравнению с данной работой. Авторами работы [7] были получены образцы на основе перлита, обладающие высокой пористостью 41.8% и размером пор 6.64 мкм. Они характеризуются относительно низкими значениями прочности и жидкостной проницаемости. Вероятно, эти особенности связаны с применением органических добавок, которые увеличивают пористость, но сильно снижают прочность и проницаемость из-за формирования достаточно узких пор в результате термообработки. В работах [28, 29] получены подложки из перлита с высокой пористостью 52%, достаточно хорошей механической прочностью и низкой водопроницаемостью, которая обусловлена средним размером пор 1.7 мкм. Для синтеза мембран использовалась фракция порошка перлита с размером частиц менее 45 мкм. Далее проводилось нанесение ультрафильтрационного слоя с размером пор порядка 13 нм из бентонитовой глины с последующим использованием полученных мембран для очистки водных растворов от красителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены и отработаны методики получения новых типов высокопрочных и термостойких керамических материалов на основе перлита и пеносиликатов. Установлено, что максимальное значение прочности и пористости имеют подложки, полученные из перлита гранулометрического состава в диапазоне 44–315 мкм с содержанием водного связующего в количестве 5 мас. % и сформованные при усилии прессования 10 кН. Величина пористости после термообработки составляет 30%, а предела прочности на сжатие — 50 МПа. Модификация подложек слоем пеносиликата с размером частиц 10–20 мкм с целью уменьшения размера пор и сглаживания рельефа подложек не приводит к снижению пористости и прочности об-

разцов. Показано, что нанесение модифицирующего слоя вызывает снижение водопроницаемости подложек с 485 до 272 м³/ч м² бар, что объясняется уменьшением размеров сквозных пор почти в два раза. Зависимость объемного потока от разности давлений в диапазоне до 2 бар для модифицированных подложек хорошо описываются законом Дарси, в то время как для подложек из перлита наблюдаются отклонения от этого закона при давлениях, превышающих 0.8 бар.

По сравнению с аналогичными материалами, представленными в литературе, разработанные керамики характеризуются более высокой проницаемостью по воде, прочностью на сжатие и термической устойчивостью. Полученные материалы могут быть использованы в качестве основы при создании микро-, ультра- и нанофильтрационных мембран.

Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Работа частично поддержана грантом РФФИ 18-29-19078. Авторы выражают благодарность к. ф. м. н. Л.С. Тарасовой за выполнение термоанализа образцов, полученных в данной работе, и д. х. н. А.И. Иванцу за обсуждение результатов и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li K. Ceramic membranes for separation and reaction. John Wiley & Sons. Chichester. England. 2007. 316 p.
2. Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Гоффман В.Г. и др. // Стекло и керамика. 2011. № 6. С. 20–23.
3. Arumugham T., Kaleekkal N.J., Gopal S. et al. // J. Environmental Management. 2021. V. 293. 112925.
4. Gitis V., Rothenberg G. Ceramic membranes: new opportunities and practical applications. Wiley-VCH. Weinheim. Germany. 2016. 396 p.
5. Almandoz M.C., Pagliero C.L., Ochoa N.A. et al. // Ceram Int. 2015. V. 41. P. 5621–5633.
6. Гармаш И.П., Крючков Ю.Н., Павликов В.Н. // Стекло и керамика. 1995. Т. 6. С. 19–22.
7. Zhang X., Bai C., Qiao Y. et al. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2021. V. 150. 106629.
8. Majouli A., Alami Younssi S., Tahiri S. et al. // Desalination. 2011. V. 277. P. 61–66.
9. Majouli A., Tahiri S., Alami Younssi S. et al. // Ceramics International. 2012. V. 38. P. 4295–4303.
10. Ратько А.И., Иванец А.И., Азарова Т.А. и др. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 217–222.
11. Ратько А.И., Иванец А.И., Степанова Е.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 2. С. 222–227.
12. Иванец А.И., Агабеков В.Е. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 1. С. 3–13.

13. Ратько А.И., Иванец А.И., Сахар И.О. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 470–473.
14. Ратько А.И., Иванец А.И., Кузнецова Т.Ф. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 195–198.
15. Салихов Т.П., Кан В.В., Уразаева Э.М. и др. // Стекло и керамика. 2014. № 8. С. 22–27.
16. Аверина Ю.М., Курбатов А.Ю., Сахаров Д.А. и др. // Стекло и керамика. 2020. № 3. С. 22–27.
17. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Ситник А.С. и др. // Стекло и керамика. 2015. № 7. С. 11–15.
18. Ke X.B., Zhu H.Y., Gao X.P. et al. // Advanced Materials. 2007. V. 19. P. 785–790.
19. Лебедев Д.В., Шиверский А.В., Симунин М.М. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 86–98.
20. Лебедев Д.В., Солодовниченко В.С., Симунин М.М. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 3. С. 157–165.
21. Ryzhkov I.I., Shchurkina M.A., Mikhlin E.V. et al. // Electrochimica Acta. 2021. V. 375. 137970.
22. Павлов В.Ф., Шабанов В.Ф. // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 12. С. 14–18.
23. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A. et al. // Environmental Technology & Innovation. 2021. V. 23. 101567.
24. ГОСТ 9758-86. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний. М.: Стандартинформ. 2006.
25. ГОСТ Р 50516-93. Мембраны полимерные. Метод определения точки пузырька плоских мембран. М.: Издательство стандартов. 1993.
26. Басниев К.С., Дмитриев Н.М., Розенберг Г.Д. Подземная гидромеханика. М., 2005.
27. Al-Harbi O.A., Özgür C., Khan M.M. // J. Ceramic Processing Research. 2016. V. 17. № 4. P. 275–280.
28. Saja S., Bouazizi A., Achou B. et al. // J. Environmental Chemical Engineering. 2018. V. 6. № 1. P. 451–458.
29. Saja S., Bouazizi A., Achou B. et al. // J. European Ceramic Society. 2020. V. 40. № 6. P. 2453–2462.
30. Павлов В.Ф., Шефер А.А., Шабанов В.Ф. // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 610–615.
31. Ivanets A.I., Azarova T.A., Agabekov V.E. et al. // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 16571–16578.
32. Kadiri C., Harabi A., Bouzerara F. et al. // J. Aust. Ceram Soc. 2020. V. 56. P. 379–387.

High Strength Ceramic Substrates Based on Perlite and Foam Silicates for Filtration Membranes

N. P. Fadeeva^{1, 2}, M. V. Pavlov³, I. A. Kharchenko^{1, 6}, M. M. Simunin^{4, 5},
K. A. Shabanova⁶, V. F. Pavlov³, and I. I. Ryzhkov^{1, 5, *}

¹Institute of Computational Modeling SB RAS, 50/44 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

²Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

³Specialized Design and Technological Bureau "Nauka" FRC KSC SB RAS, 50/45 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

⁴Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center SB RAS, 50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

⁵Siberian Federal University, Svobodny st., 79, Krasnoyarsk, 660041 Russia

⁶Kirensky Institute of Physics SB RAS, 50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: rii@icm.krasn.ru

Samples of two-layer ceramics based on polydisperse powder of the pearlite mineral and foam silicates possessing high compressive strength up to 50 MPa, thermal stability up to 1150°C, and water permeability of 272 m³/hm² are obtained. According to the X-ray diffraction analysis, the supporting substrate material is X-ray amorphous. The average pore size of the supporting substrate is 40 μm, while the average pore size of the modifying layer is 17 μm according to the bubble method and electron microscopy. The obtained materials are promising for use as substrates of micro-, ultra- and nanofiltration membranes.

Keywords: perlite, foam silicate, ceramic membranes, substrates, water permeability

УДК 691.175.5/8

КОМПОЗИТНАЯ ТРЕКОВАЯ МЕМБРАНА, ПОЛУЧАЕМАЯ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НАНОСЛОЯ ТИТАНА

© 2022 г. Арно Россоу^{a, c}, И. И. Виноградов^{a, b, *}, Г. В. Серпионов^a,
Б. Л. Горберг^d, Л. Г. Молоканова^a, А. Н. Нечаев^{a, b}

^aЛаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

^cСтелленбосский университет, Стелленбош, 7602 Южная Африка

^dИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: Ily7345@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Исследована возможность получения композиционной трековой мембраны (ТМ). Поверхность ТМ модифицирована методом планарного магнетронного напыления титана. Изучены особенности структуры и морфологии тонких пленок титана толщиной 80 нм с использованием комбинации методов, таких как атомно-силовая микроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что нанослой титана имеет сложный состав, включающий титан, оксид титана, нитрид титана и карбид титана. “Скреб-тест” показал высокую адгезию Ti к ТМ, которая связана с образованием межфазного слоя карбида титана. Установлено, что магнетронное напыление Ti не ухудшает эксплуатационные параметры ТМ и уменьшает краевой угол смачивания воды до величины порядка $33^\circ \pm 2^\circ$. Исследование выживаемости и скорости роста фибробластов китайского хомячка (линия V79) на ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti показало незначительное снижение выживаемости фибробластов на металлизированных мембранах. Титановое напыление подавляет автофлуоресценцию поверхности ТМ, что позволяет использовать ПЭТФ ТМ с Ti в качестве подложки для микроскопического изучения флуоресцирующих биологических объектов как *in vivo*, так и *in vitro*. Полученная ПЭТФ ТМ с Ti может быть использована в качестве основы кожных протезов и мембранно-сорбционных материалов нового поколения. Проведенные исследования показывают, что магнетронное распыление является перспективным подходом к изготовлению металлполимерного мембранного материала.

Ключевые слова: композитная мембрана, трековая мембрана, магнетронное напыление, нанослой, титан, рулонная технология

DOI: 10.31857/S2218117222030038

1. ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны (ТМ) как пористая система с высокой однородностью размеров и форм пор имеют широкие перспективы для использования в различных мембранных процессах, связанных с биотехнологией, экологией, медициной и аналитической химией [1, 2]. Модификация является одним из наиболее эффективных подходов к решению проблемы улучшения эксплуатационных свойств мембран, а также — к созданию функциональных полимерных пористых систем с заданными структурными и физико-химическими свойствами.

Большое количество работ [3] посвящено разработке методов модификации поверхности ТМ.

Методы могут быть разделены на две группы: методы, заключающиеся в нанесении на поверхность мембраны низко- или высокомолекулярного соединения, формирующего слой с заданными свойствами, и методы, принцип действия которых состоит в изменении физико-химических свойств тонкого приповерхностного слоя полимера мембраны [4–12].

К методам первой группы относятся радиационно-химическая прививка и полимеризация, модификация путем физической или химической адсорбции, фотохимической или химической прививки различных высокомолекулярных соединений [7, 8, 13–19]. К достоинствам методов данной группы можно отнести широкое разнообразие вариантов обработки и огромный спектр

веществ, которые могут быть использованы для модификации. Поэтому указанные методы, как правило, могут быть использованы для получения ТМ с комплексом специфических свойств для прикладных задач.

Вторая группа, в основном, состоит из методов обработки мембран в плазме или в парах сильных окислителей [4, 7, 20–26]. Эти методы используются для очистки поверхности трековых мембран или увеличения степени ее гидрофильности. Большинство методов модификации этой группы можно отнести к газофазным. Основным достоинством данных методов является их универсальность: они могут быть использованы для обработки поверхности мембран из различных классов полимеров и практически с любыми диаметрами пор.

Высокий современный уровень технологических решений для ионно-плазменных методов обработки позволил создать новые подходы к модификации поверхности различных полимерных материалов [8]. В работе [7] описана модификация ТМ из ПЭТФ и полипропилена (ПП) в плазме и низкотемпературной плазме высокочастотного генератора.

Эффективным подходом к модификации поверхности непористых полимерных мембран и полимерных пленок является нанесение тонкого покрытия из металла или керамического композита на поверхность полимера. Среди различных технологий нанесения покрытий, магнетронное распыление [22, 23] позволяет изменять как структуру, так и состав самой поверхности материала, что может влиять на различные характеристики поверхности, такие как адгезия, смачиваемость и биосовместимость, без изменения объемных свойств [24–27]. Магнетронное распыление дает возможность осаждать тонкие пленки металлов, керамики и полимеров с различной скоростью осаждения, сохраняя или изменяя соотношение элементов целевых материалов, а также контролируя свойства пленок путем изменения мощности, давления и состава газа в вакуумной камере. Преимуществом магнетронного распыления является то, что этот процесс позволяет осуществлять точный контроль толщины и очень равномерное распределение металла по поверхности ТМ. Это позволяет получать пленки высокой чистоты с хорошей адгезией к подложке и возможностью построения непрерывных технологических линий в зависимости от прочностных характеристик используемых материалов [28]. Однако в настоящее время магнетронное распыление в основном используется для изготовления электронных устройств. Магнетронное распыление не использовалось для крупномасштабной модификации поверхности пористых полимерных мембран. В первую очередь это связано с инженерно-технологическими проблемами, как в

производстве, так и во внедрении высоковакуумного оборудования для промышленной металлизации пористых полимерных мембран. Последние достижения в технологии плазменной обработки текстильных материалов под низким давлением сделали напыление покрытия поверх пористых полимерных мембран более реалистичным [29].

Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) совместно с компанией ООО “Ивтехномаш” изучили влияние параметров процесса (тока разряда, состава и давления плазмообразующего газа) и материала носителя на скорость напыления металла, состав и свойства покрытий. Поверхностные нанопокрyтия алюминия, титана, меди, серебра и нержавеющей стали на полимерных пленках были получены с помощью лабораторных установок планарного магнетронного напыления [11].

В работе представлены результаты применения индустриальных установок магнетронного напыления, используемых для металлизации текстильных материалов. Для этого исследования в качестве целевого, напыляемого на ТМ материала был выбран титан (Ti). С одной стороны, Ti является инертным металлом с хорошей электропроводностью, исключительным химическим сопротивлением, термостабильностью, высокой твердостью, высокой температурой плавления и меньшим количеством кристаллографических дефектов, буферных или адгезивных слоев [30, 31]. Мы прогнозируем, что композитные ТМ с металлизированными слоями могут быть использованы в электроформовании нановолокон на поверхности и создания мембранно-сорбционных материалов нового поколения. Таким образом, мотивация данного исследования заключается в том, чтобы предложить подходы и технологические решения модификации ТМ путем разработки крупномасштабного процесса магнетронного распыления для будущих применений в качестве эффективного метода функционализации поверхности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась ПЭТФ ТМ изготовленная из ПЭТФ пленки торговой марки Hostaphan RNK производства фирмы “Mitsubishi polyester film” (Германия). Номинальная толщина пленки составляла 23 мкм, шириной 320 мм, длина 100 м, плотность материала 1.38 г/см³, флюенс $(2.7 \pm 0.3) \times 10^8$, диаметр пор 0.3 мкм. Поры диаметром 0.3 мкм были охарактеризованы в ЛЯР им. Г.Н. Флерова по точке пузырька. Было установлено, что пористость ПЭТФ ТМ составляет 10–15%. Вся процедура производства ТМ ранее была описана в обзоре [32].

Напыление слоя титана на ПЭТФ ТМ осуществлялось на протяжном магнетронном распылителе УМН-180 с планарным катодом (ООО “Ивтехномаш”). Промышленная установка УМН-180 оснащена двумя блоками магнетронного распылителя длиной 2088 мм, которые позволяют наносить покрытия одинаковой толщины с точностью $\pm 10\%$ на ткани шириной до 180 см. Протяжка материала через зону плазменной обработки и нанесения покрытий производилось со скоростью 20 м/мин. Предварительно поверхность ПЭТФ ТМ подвергалась плазмохимической обработке. Плазмохимическая обработка поверхности увеличивает адгезию нанослоев металла к полимеру в 2–3 раза [33].

После предварительной плазмохимической обработки на поверхность ТМ распыляли тонкую пленку Ti. Предварительный анализ методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показал, что Ti, нанесенный на поверхность ТМ, имеет мелкозернистую структуру со средним размером зерен 20–30 нм. Поэтому было решено распылить 80 нм ($\pm 10\%$) Ti, чтобы обеспечить полное покрытие поверхности ТМ.

Важно отметить, что основным недостатком ТМ является низкая пористость по сравнению с другими коммерческими полимерными мембранами (полученными с помощью фазовой инверсии). Однако в этом случае низкая пористость является преимуществом при работе с протяжным магнетронным распылителем. Мембраны, полученные с помощью фазовой инверсии, не обладают достаточной механической прочностью как ТМ, что приводит к разрыву в момент протяжки через магнетронную камеру. Кроме того, высокая температура плавления ПЭТФ (260°) позволяет распылять титан без разрушения ПЭТФ ТМ.

Исследование структуры и свойств ПЭТФ ТМ с Ti проводилось представленными ниже методами. Растровая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия использовалась для морфологического анализа поверхности. В работе использовался РЭМ высокого разрешения SU-8020 (Hitachi, Япония) в режиме вторичных электронов. Методом АСМ, на микроскопе Ntegra (NT-MDT, Россия), работающего в режиме скольжения со стандартным кантилевером NSG10, была определена толщина, шероховатость и зернистость слоя титана на ПЭТФ ТМ. Морфологию, состав и кристалличность структуры тонких пленок Ti изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения JEOL JEM-2100.

Для определения концентрации химических элементов в слое титана на ПЭТФ ТМ использовался метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФС). Рентгенофлуоресцентные спектры были

получены на приборе K-alpha (Thermo Fisher) с монохроматизированным источником рентгеновского излучения (Al Ka, 1486.68 эВ). Профилирование глубины проводилось с помощью пучка моноатомных ионов Ag^+ мощностью 2 кэВ, растянутого на площади $1 \times 1 \text{ мм}^2$. Параметры спектрального сбора и процедура деконволюции была описана в другой работе [34].

Для оценки механических свойств (адгезия, устойчивость к царапанию) слоя Ti на поверхности ПЭТФ ТМ был выполнен скретч-тест на коммерческой установке OPX (CSM Instruments) с использованием микро- (MST) и нано- (NST) модулей. Для определения предела прочности на растяжение использовалась разрывная машина серии AGS-X (Shimadzu). Исследуемые образцы имели сечение $10 \times 0.023 \text{ мм}$. Рабочий отрезок составлял 40 мм.

Определение гидрофобности/гидрофильности ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti проводилось методом краевого угла смачивания на приборе Krüss DSA100 (Krüss GmbH, Германия). Капля формировалась из деионизированной воды объемом 3 мкл (18.2 Мом см, Milli-Q Advantage A10, Millipore, США). Водопроницаемость образцов изучалась на стенде из фильтрационных ячеек Millipore в тупиковом режиме при давлении воды от 0.2 до 0.5 бар с шагом в 0.1 бар. Определение размера пор проводилось с использованием комбинации методов РЭМ, водопроницаемости и точки пузырька. Измерение диаметра пор методом точки пузырька проводилось с помощью прибора POROLUX 1000.

Из образцов исходной ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti были собраны мембранные кассетные модули производства ЗАО “Владисарт” в соответствии с патентом RU 2687921 и RU 2687906. Опытную работу проводили с использованием испытательного стенда тангенциальной фильтрации на базе фильтродержателя АСФ-007 в комплекте с кулачковым насосом (производительность до $7 \text{ м}^3/\text{ч}$, напор до 7 бар) и наливной емкостью на 60 л.

Для исследования выживаемости и скорости роста фибробластов китайского хомячка (линия V79) использовали адгезивные подложки на основе ионо-трековой мембраны из полиэтилентерефталата, а также полиэтилентерефталатной мембраны, модифицированной титаном. Стерилизованные трековые мембраны (160 град, 2.5 ч) помещали на дно неадгезивной чашки Петри диаметром 60 мм (Eppendorf), после чего припаивали мембрану по краям таким образом, чтобы мембрана полностью покрывала дно чашки.

Для оценки выживаемости фибробластов китайского хомячка в подготовленные чашки Петри добавляли культуральную среду (Игла (ПанЭко) с добавлением 20% фетальной телячьей сыворотки (Sigma Aldrich), 0.3 мг/мл L-глутамина (ПанЭко),

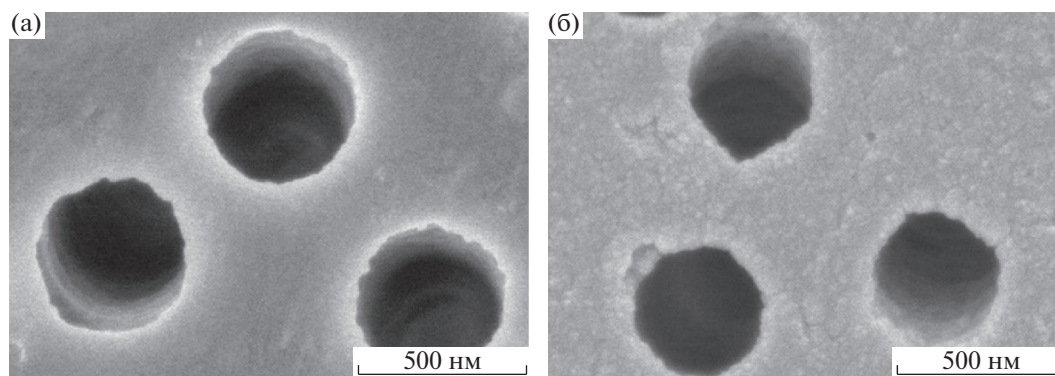


Рис. 1. Микрофотографии с РЕМ: а – ПЭТФ ТМ; б – ПЭТФ ТМ с Ti.

100 ед./мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина (ПанЭко)), а также разведенную суспензию фибробластов из расчета 200 клеток на одну чашку. Инкубировали в течение 10 дней. За это время одиночные клетки образуют колонии, которые можно фиксировать и окрашивать с помощью трипанового синего. После этих процедур производился подсчет колоний, и оценка количества выросших колоний на двух типах трековых мембран в расчете на количество внесенных фибробластов (то есть процент выживших от 200 нанесенных, в качестве контроля использовали адгезивный флакон (Corning)).

Для расчета скорости роста фибробластов китайского хомяка на полиэфирных трековых мембранах в подготовленные чашки Петри покрытые ПЭТФ ТМ или ПЭТФ ТМ с Ti с культуральной средой (DMEM (Sigma Aldrich) с добавлением 10% фетальной телячьей сыворотки (Sigma Aldrich), 0.3 мг/мл L-глутамина (ПанЭко), 100 ед./мл пенициллина, 100 мкг/мл стрептомицина) добавляли суспензию фибробластов (300000). Фибробласты выращивали в термостате при температуре 37°C и 5% концентрации CO₂ в течение 24, 48 и 72 ч. Затем клетки смывали с чашек и их количество измеряли при помощи цитометра (Biorad). Процент выживших в монослое фибробластов измеряли с помощью цитометра (Biorad) с добавлением трипанового синего. Все исследования проводили в нескольких повторностях для каждой экспериментальной точки.

Регистрацию флуоресценции (длина волны возбуждающего света $\lambda = 475$ нм) проводили при помощи флуоресцентного микроскопа Zeiss Axioskop и цифровой камеры (Olympus CCD). В качестве флуоресцирующего объекта использовали клетки дрожжей *S. cerevisiae* из дрожжевой GFP коллекции (Yeast GFP Clone Collection (Invitrogen, Carlsbad, CA, USA), продуцирующие флуоресцентный белок Ssa1-GFP. Подготовку образца осуществляли следующим образом: на предметное стекло помещали ПЭТФ ТМ, либо ПЭТФ

ТМ, модифицированную титаном; наносили суспензию дрожжевых клеток, накрывали покровным стеклом.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Морфология и элементный анализ поверхности ПЭТФ ТМ с Ti

Для понимания того, как тонкий слой Ti, полученный магнетронным распылением на протяжной установке УМН-180 с планарным катодом, изменяет морфологию поверхности ПЭТФ ТМ, методом РЭМ были получены микрофотографии поверхности образцов (рис. 1). Поле распыления Ti топология поверхности оставалась такая же, как у ПЭТФ ТМ (рис. 1а, 1б). Однако несмотря на то, что поры сохраняли свою круглую форму, было замечено уменьшение диаметра пор с 0.45 до 0.42 мкм. Во избежание несогласованности данных по размерам пор следует отметить, что данные, указанные в экспериментальной части получены по точке пузырька. Из-за особенностей методики получения ПЭТФ ТМ поры имеют форму песочных часов.

Для более глубокого морфологического анализа поверхности методом АСМ была измерена толщина, шероховатость и зернистость слоя Ti. Скорость осаждения Ti первоначально оценивалась методом “ступеньки” на кремниевых пластинах. Кремниевые пластины были выбраны из-за прочности, в сравнении с ПЭТФ пленкой, и незначительной разницей в скорости осаждения Ti. Установлено, что толщина напыленного слоя Ti равна 80 нм (рис. 2а). Скорость распыления составила 4–5 Å/с. Для определения морфологии поверхности методом АСМ, чтобы избежать влияния пор и ложных профилей, были выбраны небольшие области между порами ПЭТФ ТМ с Ti. Среднюю шероховатость для ПЭТФ ТМ можно найти в другой работе [34].

Слой Ti на поверхности ПЭТФ ТМ имеет разницу по высоте около 10–20 нм. Это может быть

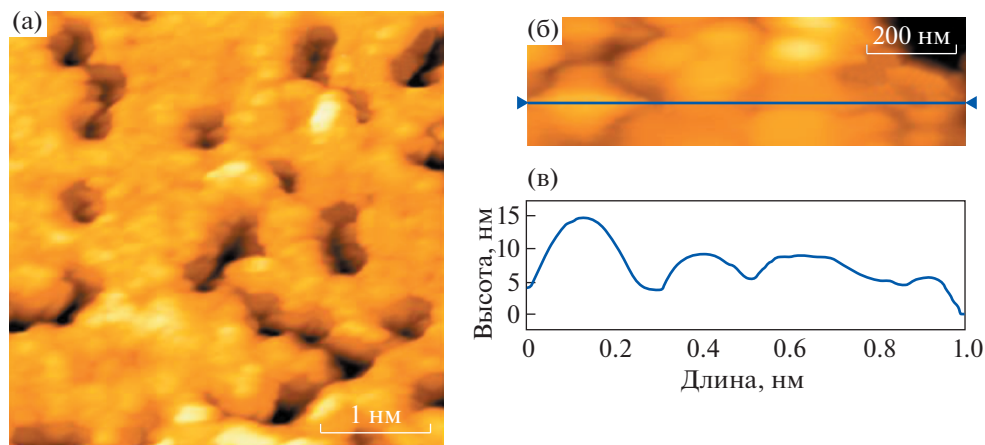


Рис. 2. АСМ-изображения ПЭТФ ТМ с Ti: а, б — поверхность; в — профиль высот, вдоль синих линий на изображении б.

связано с тем, что ПЭТФ ТМ с Ti сохраняет шероховатость поверхности ПЭТФ ТМ [35]. На рис. 2б поверхность ПЭТФ ТМ с Ti имеет нанокристаллиты с достаточной однородной размерностью и пространственным распределением [36, 37]. Такая морфология поверхности развивается за счет физико-химического травления ПЭТФ пленки после ионного облучения.

Морфология и кристалличность структуры нанопленки Ti на поверхности ПЭТФ ТМ также была охарактеризована с помощью метода ПЭМ. Для этого нанослой Ti был отделен от поверхности ПЭТФ ТМ путем растворения мембраны в горячем растворе гидроксида натрия (NaOH). Дифракционная картина нанослоя Ti дала основание утверждать, что микродифракция характерна для микрокристаллического Ti. Слой Ti является непрерывным по всему образцу, т.е. покрывает всю поверхность ПЭТФ ТМ и частично стенки пор. На рис. 3а представлен типичный вид нанослоя Ti сверху с низким увеличением. На данном изображении видно, что “отверстия” в слое соответствуют размерам пор в растворенной ПЭТФ ТМ. На рис. 3б, в нижней части изображения можно наблюдать остатки нерастворенной ПЭТФ ТМ. Среди отделенных пленок Ti, которые частично покрывали внутренние стенки ПЭТФ ТМ, можно выделить трубки длиной до 1 мкм с диаметром ~0.3 мкм.

Микроструктура нанослоя Ti представлена на рис. 4. Слой является однородным и состоит из мелких кристаллитов с характерным размером зерен ~5 нм. Дифракционная картина, полученная из данной области, представлена на рис. 4в. Структура характерна для поликристаллических материалов, состоящих из мелких кристаллитов со случайной ориентацией. Из анализа кристаллической решетки можно заключить, что структура нанослоя Ti состоит исключительно из фазы fcc (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с длиной

волны ≈ 0.417 нм. Фактическим составом нанослоя Ti является не Ti (металлический), а оксид титана $\sim \text{TiO}_x$ с 50–54 атомным процентом кислорода (O).

В подтверждении вышеописанного высказывания об оксидном составе нанослоя Ti, методом РФС изучен химический состав поверхности и элементное глубинное профилирование ПЭТФ ТМ с Ti. На рис. 5а представлены спектры Ti 2р собранные с поверхности ПЭТФ ТМ с Ti.

Спектр поверхности ПЭТФ ТМ с Ti является достаточно сложным, включая пики оксидов Ti и металлического Ti. Благодаря деконволюции спектра со спин-орбитальным расщеплением, равным 5.7 эВ для оксидов и 6.03 эВ для Ti(0) [38], удалось обнаружить четыре пары пиков. Они были отнесены к TiO_2 (энергия связи $\text{Ti}2p_{3/2} = 458.6$ эВ), Ti_2O_3 (энергия связи $\text{Ti}2p_{3/2} = 457.2$ эВ), TiO (энергия связи $\text{Ti}2p_{3/2} = 455.4$ эВ) и металлическому Ti (энергия связи $\text{Ti}2p_{3/2} = 453.8$ эВ). Атомное отношение Ti, связанного в TiO_2 к Ti_2O_3 , к TiO к Ti(0) составляло 4.64 : 0.63 : 0.42 : 1 (69.3, 9.4, 6.3, и 14.9%). Объемный состав нанопленки Ti на поверхности ПЭТФ ТМ был исследован методом глубинного профилирования РФС с использованием пучка Ag^+ с энергией 2 кэВ. Таким образом, были рассмотрены изменения концентрации элементов в профиле глубины с извлечением спектров некоторых стабильных веществ (рис. 5б). Для ПЭТФ ТМ с Ti содержание атомов Ti было относительно постоянным (~35 ат. %) по всему нанослою Ti, в то же время содержание атомов кислорода и азота постепенно уменьшалось. Дополнительные циклы травления, проведенные после достижения поверхности ПЭТФ ТМ, показали, что концентрация Ti сохранялась (7–8 ат. %) и уменьшалась только после 300 циклов (~3000 с). Данные результаты согласуются с исследованиями на ПЭМ, показывающие наличие относитель-

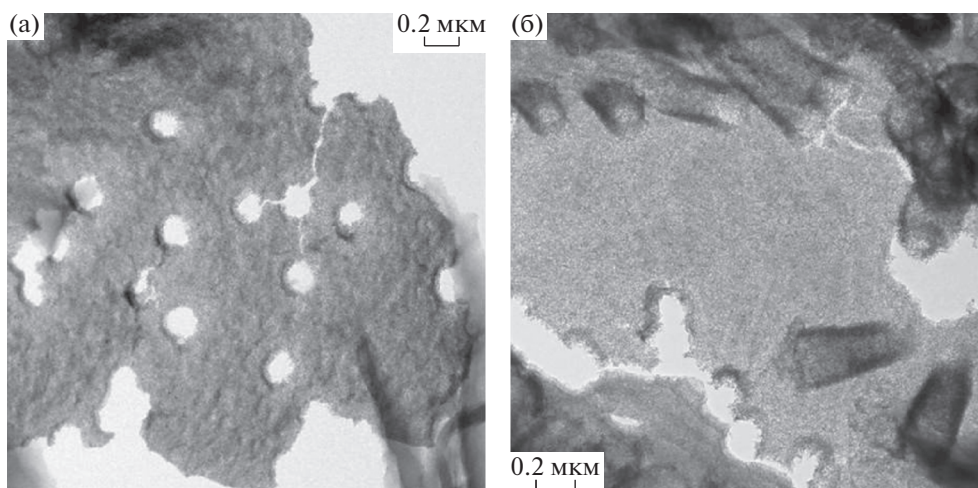


Рис. 3. Микрофотографии с ПЭМ: а – нанослой Ti, отделенный от ПЭТФ ТМ; б – “трубок” Ti из пор ПЭТФ ТМ.

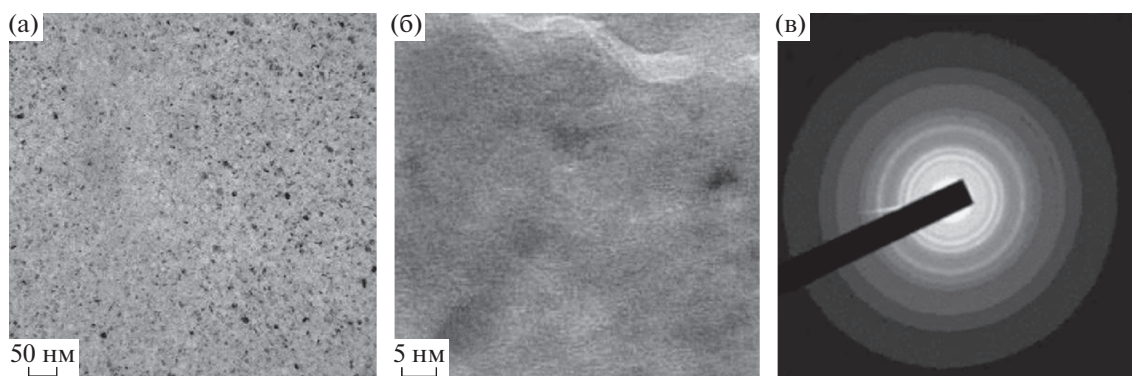


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ: а – нанослой Ti, отделенного от ПЭТФ ТМ, в низком разрешении; б – нанослой Ti, отделенного от ПЭТФ ТМ, в высоком разрешении; в – дифракционная картина нанослой Ti, отделенного от ПЭТФ ТМ.

но длинных титановых нанотрубок (~ 0.8 мкм), выраженных в порах.

Деконволюция спектров C1s и N1s позволила извлечь концентрационный профиль глубины TiN и TiC (рис. 5в). Пик C1s TiC (282 эВ) и пик N1s TiN (397 эВ) были асимметричными [39]. Максимальное содержание TiC находится на границе нанослой Ti и ПЭТФ ТМ. Содержание TiC изменяется пропорционально общей атомной концентрации углерода в образце. На рис. 6 графически представлено поперечное сечение ПЭТФ ТМ с Ti.

Профильный состав нанослой Ti, полученный при магнетронном распылении на ПЭТФ ТМ, неоднороден, поскольку на его формирование может влиять множество факторов. В данном случае дегазация ПЭТФ ТМ приводит к изменению значительной части нанослой титана, а именно появлению оксида, карбида и нитрида титана. Согласно морфологическому анализу поверхности можно заключить, что нанослой Ti на

поверхности ПЭТФ ТМ является монолитным, повторяющим структуру ПЭТФ ТМ. Структура нанослой Ti состоит из кристаллитов с характерным размером зерен ~ 5 нм.

3.2. Эксплуатационные характеристики ПЭТФ ТМ с Ti

Для оценки механических свойств (адгезия, устойчивость к царапанию) слоя Ti на поверхности ПЭТФ ТМ был выполнен скретч-тест. На основании полученных данных о профиле царапин были определены изменения измеряемых нагрузок, соответствующих различным стадиям разрушения покрытия. Разрушение покрытия на исследуемых образцах происходило в среднем при нагрузке 3.8–8.6 мН (коэффициент трения μ_c был равен 0.28 и 0.57 соответственно). Небольшие критические нагрузки, скорее всего, связаны с низкой твердостью ПЭТФ ТМ. Наибольшая прочность нанослой Ti наблюдалась в “узкой по-

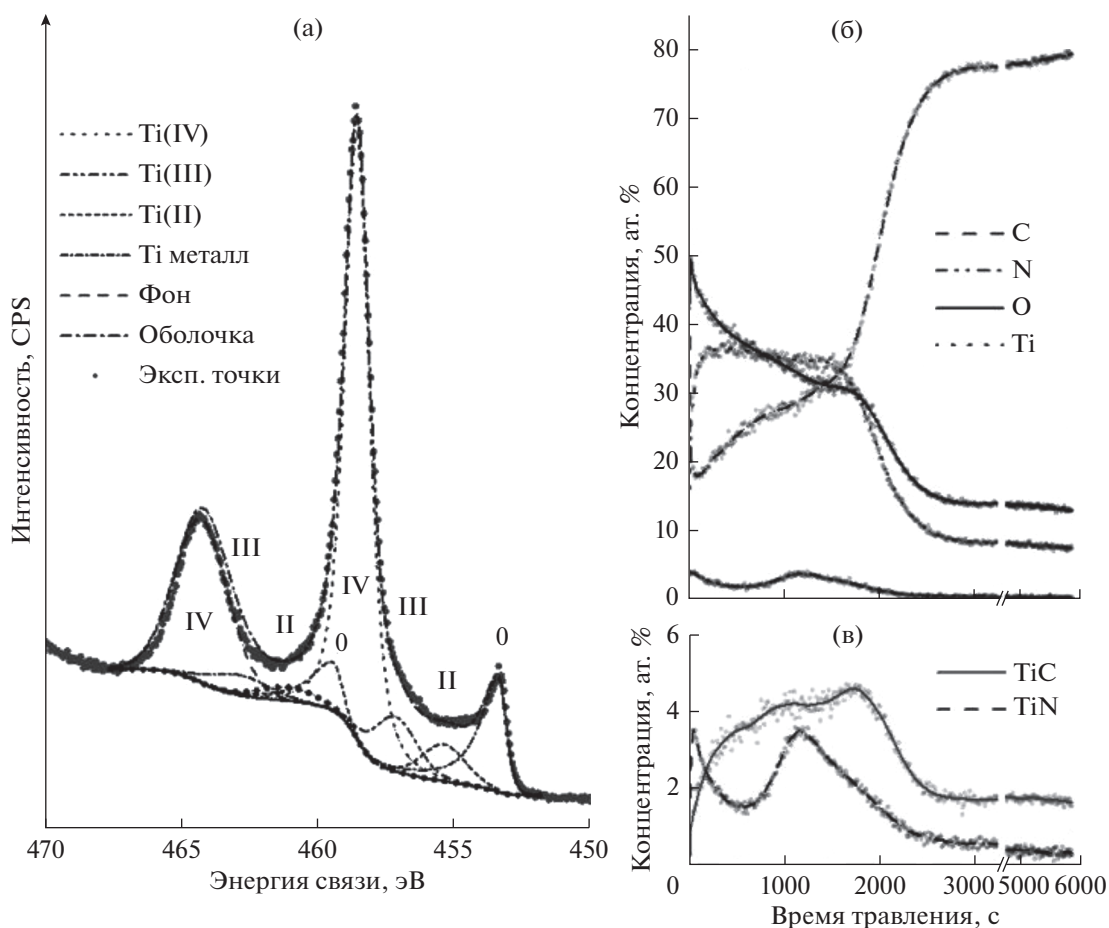


Рис. 5. РФА спектры, собранные с поверхности ПЭТФ ТМ с Ti: а – спектры Ti 2p; б, в – спектры глубинной концентрации атомов.

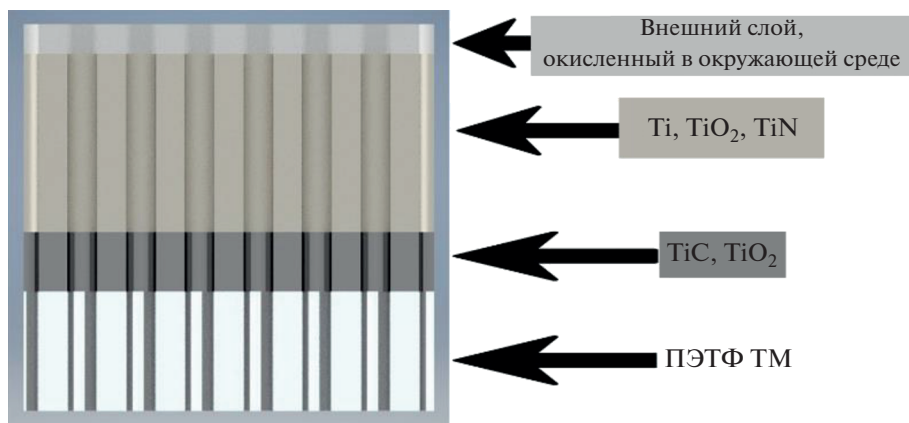


Рис. 6. Иллюстрация состава осажденной тонкой пленки Ti в соответствии с анализом данных РФС.

лосе” при средней критической нагрузке в 8.6 мН. Наименьшая прочность нанослоя Ti наблюдалась в “широкой полосе”. Покрытие разрушалось практически сразу при средней нагрузке в 3.8–3.9 мН.

Нанесение нанослоя Ti на ПЭТФ ТМ образует последовательную комбинацию двух мембран.

Таким образом, мы получаем композиционную мембрану [40]. В этом случае прочностные характеристики мембраны могут изменяться. Согласно полученным кривым напряжения-деформации, форма кривых и значения максимальной нагрузки ПЭТФ ТМ ($\sigma = 30.58 \pm 2.54$ МПа) и ПЭТФ ТМ с Ti ($\sigma = 28.67 \pm 2.78$ МПа) существенно не отли-

Таблица 1. Диаметр пор, измеренный различными методами

Метод определения диаметра пор	Диаметр пор образцов, мкм	
	ПЭТФ ТМ	ПЭТФ ТМ с Ti
Водопроницаемость	0.35	0.34
Точка пузырька	0.30	0.32
РЭМ	0.45	0.42

* Допустимая погрешность $\pm 10\%$.

чаются. Поэтому процесс магнетронного распыления существенно не ухудшает прочностные свойства ПЭТФ ТМ на растяжение. Несмотря на то, что некоторое травление поверхности ПЭТФ ТМ происходит во время нанесения первых слоев Ti, потеря максимального напряжения/деформации, скорее всего, связана с хаотичным распределением пор в исследуемых образцах. Кроме того, нанослой Ti на поверхности ПЭТФ ТМ хорошо держится, это можно увидеть во время растяжения образцов. Нанотрубки Ti, осажденные на стенках пор, изменяют форму от кругов до эллипсов, аналогично тому, что наблюдается для пор без напыления Ti [41].

Из-за особенностей методики получения ПЭТФ ТМ поры имеют форму песочных часов. Для ТМ метод точки пузырька является стандартом для определения размера пор. Значения размера пор, записанные в техническом паспорте мембраны, получены по методу точки пузырька. По данным морфологического анализа поверхности образцов было выявлено, что средний диаметр пор составляет $400 \text{ нм} \pm 10\%$. Однако этот метод не дает полного представления о геометрии пор по всей их длине. Поэтому диаметр пор был исследован методами водопроницаемости и точки пузырька [42]. Результаты эксперимента обобщены в табл. 1.

В ходе эксперимента по измерению диаметра пор исследуемых образцов было обнаружено, что распыление Ti на поверхность ПЭТФ ТМ травит существующие поры. Это может быть результатом либо предварительной плазменной очистки поверхности, либо самого распыления материала [7, 43]. При контакте с обработанной поверхностью химически активная холодная плазма вызывает множество физических и химических процессов. Основными реагентами этих процессов являются высокоактивные короткоживущие химические соединения, образующиеся в больших количествах. Следует также отметить, что, когда электрический разряд находится в непосредственном контакте с поверхностью, она также облучается ультрафиолетовым излучением и подвергается воздействию энергичных ионов и электронов [44]. В момент магнетронного распыления не использова-

лись дополнительные охлаждающие элементы, что приводит к повышению температуры процесса распыления и поверхности ТМ. Согласно нашим предположениям, это кристаллизует верхние слои ТМ и вытравливает поры. Травление продолжается до тех пор, пока не образуется первичный слой напыляемого материала. После этого происходит постепенное наслоение распыляемого материала, в ходе которого диаметр пор уменьшается, а длина капилляров увеличивается.

Исследование проницаемости показало, что образцы ПЭТФ ТМ с Ti имели самую высокую производительность по воде. Это напрямую связано с ионно-плазменной предобработкой ТМ, которая может приводить к дополнительному растравливанию пор [45]. При фильтрации воды через данный образец, жидкость хорошо смачивает поверхность пор, что приводит к увеличению проницаемости, сохраняя при этом форму пор “песочных часов”, как описано В. Березкиным и др. [46].

Для того чтобы охарактеризовать смачиваемость поверхности ПЭТФ ТМ с Ti был применен метод краевого угла смачивания. Этим методом измеряется угол между касательной к водной пленке и испытываемой поверхностью. Из полученных результатов было выявлено, что нанослой Ti на поверхности ПЭТФ ТМ уменьшает краевой угол смачивания. Этот эффект уменьшает загрязнение поверхности органическими веществами.

Экспериментальные данные показывают, что ПЭТФ ТМ имеет краевой угол смачивания, равный $72^\circ \pm 2^\circ$. Это указывает на гидрофобно-гидрофильный характер поверхности [47]. После распыления нанослоя Ti на поверхность ПЭТФ ТМ, краевой угол смачивания, стал равным $33^\circ \pm 2^\circ$, характер поверхности становится ближе к гидрофильной поверхности.

3.3. Определение эффективности микрофльтрационного фильтр-элемента на основе ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti для очистки раствора гибридомы

Исследования по разделению суспензионной культуральной среды гибридомы были выполнены с целью определить эффективность микрофльтрационного фильтр-элемента на основе ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti для очистки раствора от клеток и дебриса. Рабочая температура культуральной жидкости составляла 30°C . Концентрация среды для культивирования клеток составляла 1 г/л , а общее содержание белка около 5 г/л . Наличие частиц в суспензии — клетки гибридомы и дебрис. Для испытаний модулей: ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti использовали культуральную среду, содержащую специфичные иммуноглобулины анти-В. Пилотные испытания микрофльтрационного фильтр-элемента из ПЭТФ ТМ произ-

водили с использованием 60 л культуральной среды гибридомы. Молекулярная масса целевого продукта: 150 кДа (IgG), 900 кДа (IgM). Использовали культуральную среду гибридомы содержащую моноклональные антитела (иммуноглобулины класса IgM) для определения групп крови (А и В). Объем культуральной среды, содержащий анти-В составлял 85 л. Культуральной среды с анти-А объем составил 160 л. Молекулярная масса балластных белков ≤ 50 кДа.

При тестировании ПЭТФ ТМ с Ti получили следующие показатели: начальная скорость фильтрации при давлении в 1 бар составила $3571 \text{ мл/мин} \times 1 \text{ м}^2$; при этом через 8 мин производительность по фильтрату составила $714 \text{ мл/мин} \times 1 \text{ м}^2$. В связи с резким падением производительности, было принято решение остановить процесс и не проводить исследования по анализу специфичности и контроля титра суспензии. При тестировании ПЭТФ ТМ получили следующие показатели: начальная скорость фильтрации при давлении в 1 бар составила $4571 \text{ мл/мин} \times 1 \text{ м}^2$; через 26 мин производительность по фильтрату составила $2857 \text{ мл/мин} \times 1 \text{ м}^2$ (рис. 7).

Согласно полученным данным в ходе выполнения опытной работы было установлено, что наиболее эффективным фильтр-элементом для очистки культуральной среды гибридомы содержащей иммуноглобулин являются мембранные кассетные модули изготовленные из ПЭТФ ТМ. Фильтр-элемент из ПЭТФ ТМ с Ti не эффективен из-за повышенной адсорбции биологически-активных веществ и клеток на поверхности металлизированной мембраны несмотря на более высокую степень гидрофильности поверхности как сообщалось ранее в пункте 3.2.

3.4. Биосовместимость ПЭТФ ТМ с титановым напылением

Так как мы прогнозируем, что ПЭТФ ТМ с Ti могут быть использованы в электроформовании нановолокон на поверхности и создания мембранно-сорбционных материалов нового поколения, была исследована биосовместимость полученных мембран. Предполагается, что данный вид мембран в комбинации с нановолокнами высокополимерных веществ (коллаген, гиалурановая кислота, хитозан и т.д.) может быть использован в виде кожных протезов и мембранно-сорбционных материалов нового поколения [48–50]. Таким образом, было решено исследовать влияние ПЭТФ ТМ с титановым напылением на пролиферацию живых клеток (фибробластов китайского хомячка).

С помощью использования световой и сканирующей электронной микроскопии было продемонстрировано, что фибробласты китайского хо-

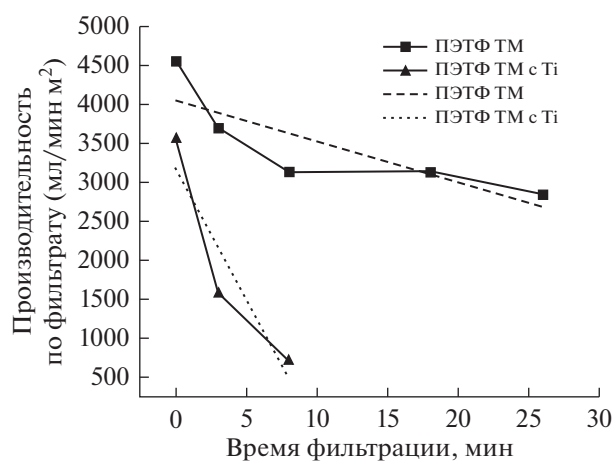


Рис. 7. Производительность по фильтрату при использовании микрофильтрационного фильтр-элемента на основе ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti для очистки раствора от клеток и дебриса.

мячка могут прикрепляться к ионно-трековым адгезивным матрицам, распластываться и пролиферировать (рис. 8).

В ходе исследования влияния модификации титаном ПЭТФ мембраны на выживаемость одиночных колоний фибробластов китайского хомячка получены следующие результаты (табл. 2).

Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, о том, что модификация трековых мембран с помощью напыления титана не способствует увеличению выживаемости одиночных колоний фибробластов, а наоборот снижает количество выросших колоний. Однако, снижение выживаемости одиночных колоний фибробластов по сравнению с немодифицированной ПЭТФ мембраной незначительное.

В ходе исследования влияния модификации титаном ПЭТФ мембраны на скорость роста фибробластов китайского хомячка получены следующие результаты (рис. 9).

В соответствии с данными, представленными на гистограмме, модификация ПЭТФ мембраны титаном не увеличивает скорость роста фибробластов китайского хомячка. Выживаемость фибробластов в монослое после 72 ч культивации на ПЭТФ мембране и ПЭТФ мембране, модифицированной титаном, составляет 92 и 89% соответственно.

Полученные результаты показывают, что полиэтилентерефталатные трековые мембраны, модифицированные титаном, можно использовать в целях прикладной медицины (тканевая инженерия). Процент выживших фибробластов, культивируемых на ПЭТФ мембранах и ПЭТФ мембранах, модифицированных титаном, практически одинаков. Данный результат продемонстрирован в двух независимых экспериментах: для одиноч-

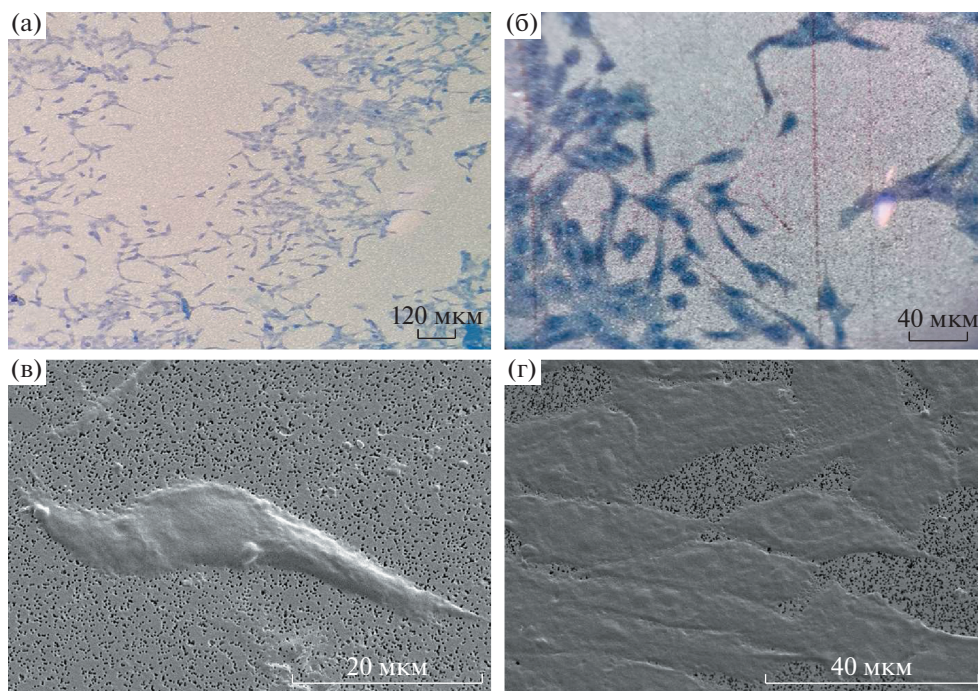


Рис. 8. Адгезия фибробластов китайского хомячка на ионно-трековых мембранах из полиэтилентерефталата (а, в) и полиэтилентерефталата, модифицированного Ti (б, г) (а, б — световая микроскопия, в, г — электронная микроскопия).

ных колоний фибробластов и для фибробластов, образующих монослой. Стоит отметить, что выживаемость фибробластов, культивируемых на двух типах трековых мембран в монослой выше, чем в составе одиночных колоний. При создании искусственных кожных протезов на основе трековых мембран, модифицированных титаном, стоит учитывать скорость образования фибробластами монослоя: примерно в полтора раза ниже, чем на трековых адгезивных матрицах из

ПЭТФ. Таким образом, кожные протезы на основе трековых мембран обеспечивают высокие показатели выживаемости фибробластов при выращивании монослоя, способствуют газообмену формирующейся ткани с окружающей средой и отделению экссудата, а также, благодаря своей микропористой регулярной структуре, защищают поврежденные ткани от попадания патогенных микроорганизмов. Кроме того, эластичность ионно-трековых адгезивных матриц на основе полиэтилентерефталатных мембран позволяет легко переносить монослой клеток на раневую поверхность.

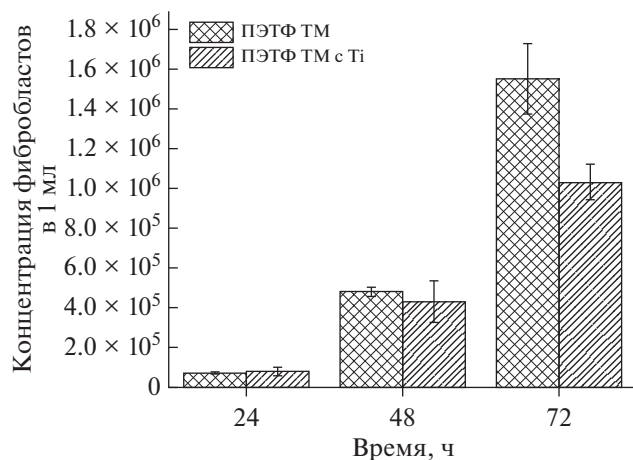


Рис. 9. Зависимость скорости роста фибробластов китайского хомячка от времени культивирования на полиэфирных мембранах.

3.5. Регистрация флуоресценции зеленого флуоресцентного белка *in vivo*, на подложках из ПЭТФ мембраны, модифицированной титаном

Фундаментальные и прикладные исследования культивации клеток *in vivo* на ионно-трековых матрицах зачастую требуют привлечения микроскопических методов, в частности метода флуоресцентной микроскопии. Однако, анализ флуоресцирующих объектов на подложках из ПЭТФ затрудняется в связи с наличием автофлуоресценции полиэтилентерефталата. Чтобы оценить влияние модификации титаном ПЭТФ подложки на качество изображений, а также на снижение автофлуоресценции по сравнению с немодифицированной ПЭТФ мембраной использовали клетки дрожжей *S. cerevisiae*, продуцирую-

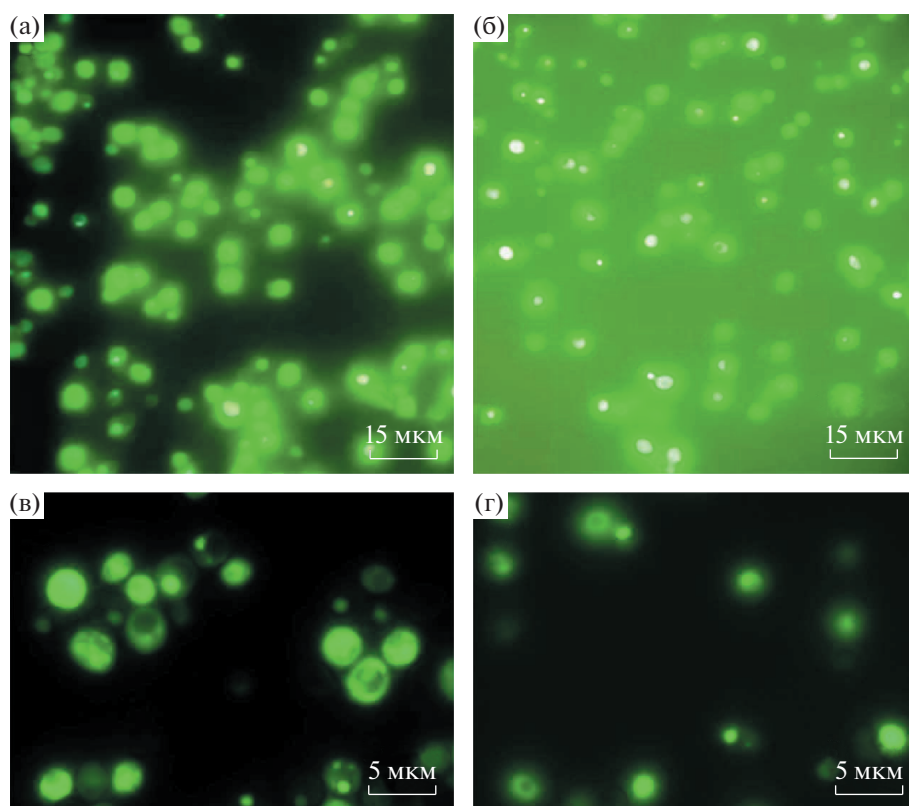


Рис. 10. Регистрация флуоресценции дрожжевых клеток *S. cerevisiae*, продуцирующих флуоресцентный белок Ssa1-GFP, на (а, в) ПЭТФ трековой мембране модифицированной Ti и на (б, г) немодифицированной ПЭТФ трековой мембране ((а, б) – Камера 1 – 48MP AI QUAD CAMERA, (в, г) – Камера 2 – Olympus CCD).

Таблица 2. Выживаемость одиночных колоний фибробластов, культивируемых на ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti мембранах

	ПЭТФ ТМ	ПЭТФ ТМ с Ti
Общее количество колоний, %	72 ± 5	68 ± 1

шие зеленый флуоресцирующий белок GFP. Было продемонстрировано, что титановое напыление на поверхности трековой мембраны из ПЭТФ блокирует автофлуоресценцию полиэтилентерефталатной подложки. Таким образом, в результате данного эффекта могут быть получены более четкие изображения (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможность применения промышленной установки магнетронного напыления УМН-180, разработанной ООО “Ивтехномаш”, используется для металлизации тканей, позволяет получать композитные мембраны на основе ПЭТФ ТМ и нанослоя титана рулонными технологиями. Согласно РЭМ и АСМ получаемый нанослой Ti

на поверхности ПЭТФ ТМ полностью повторяет структуру подложки. При напылении 80 нм слоя титана, на поверхность ПЭТФ ТМ, происходило сужение диаметра пор с 0.45 до 0.42 мкм с сохранением круглой формы. Нанослой Ti является однородным и состоит из мелких кристаллитов с характерным размером зерен ~5 нм. Структурный анализ поверхности показал, что в напыленном нанослое Ti содержится азот в низкой процентной концентрации. Азот был обнаружен в форме TiN, что, скорее всего, связано с дегазацией ПЭТФ ТМ в момент магнетронного распыления. Наличие TiC связано с появлением побочных продуктов первых осаждаемых слоев Ti на поверхность ПЭТФ ТМ. Полученный нанослой Ti имеет хорошую адгезию к поверхности ПЭТФ ТМ. Кроме того, испытание на растяжение показало, что нанесение нанослоя Ti на поверхность ПЭТФ ТМ не приводит к изменению прочностных характеристик. Нанесение нанослоя Ti на поверхность ПЭТФ ТМ значительно уменьшает краевой угол смачивания. Наиболее эффективным фильтр-элементом для очистки культуральной среды гибридомы содержащей иммуноглобулин являются мембранные кассетные модули изготовленные из ПЭТФ ТМ. Фильтр-элемент из

ПЭТФ ТМ с Ti не эффективен из-за повышенной адсорбции биологически-активных веществ и клеток на поверхности металлизированной мембраны несмотря на более высокую степень гидрофильности поверхности. Модификация ПЭТФ мембраны титаном не увеличивает скорость роста фибробластов китайского хомячка. Выживаемость фибробластов в монослое после 72 ч культивации на ПЭТФ мембране и ПЭТФ мембране, модифицированной титаном, составляет 92% и 89% соответственно. Полученная ПЭТФ ТМ с Ti может быть использована в качестве основы кожных протезов и мембранно-сорбционных материалов нового поколения. Кроме того, трековая мембрана, модифицированная Ti может быть использована в качестве подложки для микроскопического изучения флуоресцирующих биологических объектов как *in vivo*, так и *in vitro*, поскольку титановое напыление значительно снижает уровень автофлуоресценции полиэтилентерефталата.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы статьи выражают особую благодарность д. х. н. П.Ю. Апелю за значимые замечания и советы при планировании и проведении исследования и О.Л. Ореловичу за микрофотографии поверхности образцов, полученные методом РЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Apel P.Y.* // Radiat. Meas. 2001. V. 34. № 1–6. P. 559–566.
2. *Apel P.Y.* // Encyclopedia of Membrane Science and Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. V. 192. P. 1–25.
3. *Ulbricht M.* // Polymer (Guildf). 2006. V. 47. № 7. P. 2217–2262.
4. *Сергеев А.В., Хатайбе Е.В., Березкин В.В., Нечаев А.Н., Чихачева И.П., Зубов В.П., Мchedlishvili Б.В.* // Коллоидный журн. 2003. Т. 65. № 1. С. 93–97. (английская версия: *Sergeev A.V., Khataibe E.V., Berezkin V.V., Nechaev A.N., Mchedlishvili B.V., Chikhacheva I.P., Zubov V.P.* // Colloid J. 2003. V. 65. № 1. P. 84–88.)
5. *Пронин В.А., Горнов В.Г., Липин А.В., Лобода П.А., Мchedlishvili Б.В., Нечаев А.Н., Сергеев А.В.* // Журн. технической физики. 2001. Т. 71. № 11. С. 96–100.
6. *Yoshida M., Asano M., Omichi H., Spohr R., Katakai R.* // Radiat. Meas. 1997. V. 28. № 1–6. P. 799–810.
7. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V., Orelovich O.L.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2000. V. 171. № 4. P. 448–454.
8. *Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., van der Mullen J.* // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2002. V. 57. № 4. P. 609–658.
9. *Rossouw A.* // Department of Electrical and Electronic Engineering University of Stellenbosch. 2013. № March.
10. *Rossouw A., Artoshina O.V., Nechaev A.N., Apel P.Yu., Petrik L., Perold W.J., Pineda-Vargas C.A.* // Exotic Nuclei. 2015. № 14. P. 591–596.
11. *Artoshina O.V., Semina V.K., Kochnev Y.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Milovich F.O., Iskhakova L.D., Ermakov R.P., Rossouw A., Gorberg B.L.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 9. P. 945–954. (русская версия: *Артошина О.В., Милович Ф.О., Россоу А., Горберг Б.Л., Исхакова Л.Д., Ермаков Р.П., Семина В.К., Кочнев Ю.К., Нечаев А.Н., Апел П.Ю.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 1010–1020.)
12. *Artoshina O.V., Semina V.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Rossouw A.* // Pet. Chem. 2015. Т. 55. № 10. С. 759–768. (русская версия: *Артошина О.В., Россоу А., Семина В.К., Нечаев А.Н., Апел П.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 243–253.)
13. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1998. V. 142. № 1–2. P. 43–49.
14. *Tao Meng, Rui Xie, Yong-Chao Chen, Chang-Jing Cheng, Peng-Fei Li, Xiao-Jie Ju, Liang-Yin Chu* // J. Memb. Sci. 2010. V. 349. № 1–2. P. 258–267.
15. *Hiroki A., Asano M., Yamaki T., Yoshida M.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 406. № 1–3. P. 188–191.
16. *Toufik M., Mas A., Shkinev V., Nechaev A., Elharfi A., Schue F.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 2. P. 203–209.
17. *Машенцева А.А., Хасен Т.Г., Краснов В.А., Жумажанова А.Т., Касымжанов М.Т.* // Вестник НЯЦ РК. 2020. Т. 1. С. 5–11.
18. *Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M.V.* // Radiat. Phys. Chem. Elsevier Ltd. 2018. V. 151. P. 141–148.
19. *Bosykh E.O., Sohoreva V.V., Pichugin V.F.* // Pet. Chem. 2014. V. 54. № 8. P. 267–271.
20. *Fink D., Rojas-Chapana J., Petrov A., Tributsch H., Friedrich D., Kuppers U., Wilhelm M., Apel P.Yu., Zrinehd A.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. № 10. P. 1458–1470.
21. *Алисиенок О.А., Шидловская В.Е., Мельникова Е.Б., Козловский А.Л., Здоровец М.В., Кутузов М.Д., Шумская Е.Е., Канюков Е.Ю.* // Актуальные проблемы физики твердого тела сборник докладов VIII Международной научной конференции. 2018. Т. 3. С. 206–208.
22. *Shen Y.G., Mai Y.W., Zhang Q.C., McKenzie D.R., McFall W.D., McBride W.E.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 1. P. 177–187.
23. *Prasanna Kumari T., Manivel Raja M., Atul Kumar, Srinath S., Kamat S.V.* // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier. 2014. V. 365. P. 93–99.
24. *Maksimov A.I.* // Khimicheskie Volokna. 2004. V. 36. № 5. P. 22–25.
25. *Khlebnikov N., Polyakov E., Borisov S., Barashev N., Biramov E., Maltceva A., Vereshchagin E., Khartov S., Voronin A.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. № 1. P. 01AG02.
26. *Park S.C., Yoon S.S., Nam J.D.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 10. P. 3028–3035.

27. Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Elinson V.M., Mitu B., Dinescu G. // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 7. P. 680–692.
28. Seshan K. // Handbook of Thin Film Deposition: Techniques, Processes, and Technologies: Third Edition. 2012. 1–392 p.
29. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В., Стегнин В.А. Узел катода магнетронного распылителя: пат. RU2 555 264. РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ. 2006. № 19. С. 1–7.
30. Tsuchiya T., Hirata M., Chiba N. // Thin Solid Films. 2005. V. 484. № 1–2. P. 245–250.
31. Chawla V., Jayaganthan R., Chawla A.K., Chandra R. // J. Mater. Process. Technol. 2009. V. 209. № 7. P. 3444–3451.
32. Apel P.Y., Dmitriev S.N. // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 2. № 1.
33. Gorberg B.L., Ivanov A., Mamontov O., Stegnin V.A., Titov V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 1. P. 157–163.
34. Артошина О.В., Россоу А., Семина В.К., Нечаев А.Н., Апель П. Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 243–253. (английская версия: Artoshina O.V., Semina V.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Rossouw A. // Pet. Chem. 2015. V. 55. № 10. P. 759–768.)
35. Solovieva A., Timofeeva V., Erina N., Vstovsky G., Krivandin A., Shatalova O.V., Apel P., Mchedlishvili B., Timashev S. // Colloid J. 2005. V. 67. № 2. P. 217–226.
36. Dinelli F. // Polymer (Guildf). 2000. V. 41. № 11. P. 4285–4289.
37. Ellen Wohlfart, Fernández-Blázquez J.P., Arzt E., Campo A. // Plasma Process. Polym. 2011. V. 8. № 9. P. 876–884.
38. Biesinger M., Lau L., Gerson A., Smart R. // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. 2010. V. 257. № 3. P. 887–898.
39. Lewin E., Persson P., Lattemann M., Stüber M., Gorgoi M., Sandell A., Ziebert C., Schäfers F., Braun W., Halbritter J., Ulrich S., Eberhardt W., Hultman L., Siegbahn H., Svensson S., Jansson U. // Surf. Coatings Technol. 2008. V. 202. № 15. P. 3563–3570.
40. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 231–287 с.
41. Janssen R. Deformation and Failure in Semi-Crystalline Polymer Systems. Strain, 2002. P. 50.
42. Sartowska B., Starosta W., Apel P., Orelovitch O., Blonskay I. // Acta Phys. Pol. A. 2013. V. 123. № 5. P. 819–821.
43. Kravets L., Dmitriev S., Sleptsov V., Elinson V.M. // Desalination. 2002. V. 144. № 1–3. P. 27–34.
44. Molokanova L.G., Kochnev Yu.K., Nechaev A., Chukova S.N., Apel P. // High Energy Chem. 2017. V. 51. № 3. P. 182–188.
45. Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Lazea A., Sätulu V. // Plasma Processes and Polymers. 2009. V. 6. P. S796–S802.
46. Beriozkin V.V., Zagorsky D., Nechaev A., Tsiganova T.V., Mitrofanova N., Apel P., Mchedlishvili B. // Radiat. Meas. 2001. V. 34. № 1–6. P. 593–595.
47. Акименко С.Н., Мамонова Т.И., Орелович О.Л., Маева Я., Иошида М., Апель П.Ю. // Крит. технол. Мембраны. 2002. Т. 12. С. 187.
48. Pereao O., Uche C., Vinogradov I. I., Nechaev A.N., Opeolu B., Petrik L. // Mater. Today Chem. Elsevier Ltd, 2021. V. 20. P. 100416.
49. Виноградов И.И., Еремин П.С., Поддубиков А.В., Гильмутдинова И.Р., Нечаев А.Н. // Биотехнология. 2021. Т. 37. № 5. С. 55–60.
50. Виноградова И.И., Петрик Л., Серпионов Г.В., Нечаев А.Н. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 1–13. (английская версия Vinogradova I.I., Petrik L., Serpionov G.V., Nechaeva A.N. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 6. P. 400–410.)

Composite Track Membrane Produced by Roll Technology of Magnetron Sputtering of Titanium Nanolayer

Arnoux Rossouw^{1, 3}, I. I. Vinogradov^{1, 2, *}, G. V. Serpionov¹, B. L. Gorberg⁴,
L. G. Molokanova¹, and A. N. Nechaev^{1, 2}

¹Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

²State University “Dubna”, Dubna, 141980 Russia

³Stellenbosch University, Stellenbosch, 7602 South Africa

⁴Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: Ily7345@gmail.com

The possibility of obtaining a composite track membrane (TM) is investigated. The TM surface was modified by the method of planar magnetron deposition of titanium. The parameters of the magnetron installation operation, such as the deposition rate, the working pressure in the chamber, and the magnetron current, have been optimized. The features of the structure and morphology of the 80 nm thick titanium layer have been studied using a combination of methods such as atomic force microscopy, scanning, and transmission electron microscopy. X-ray photoelectron spectroscopy revealed that the titanium nanosheet has a complex composition, including titanium, titanium oxide, titanium nitride, and titanium carbide. The Scratch test showed high adhesion of Ti to TM, which is associated with the formation of an interfacial layer of titanium carbide. It is established that magnetron deposition of Ti does not worsen the operational parameters of TM and reduces the marginal angle of water wetting to a value of about $33^\circ \pm 2^\circ$. Study of survival and growth rate of

fibroblasts of Chinese hamster (V79 line) on PET TM and PET TM with Ti, a slight decrease in the survival rate of fibroblasts on metalized membranes was shown. Titanium sputtering suppresses autofluorescence of the TM surface, which makes it possible to use PET TM with Ti as a substrate for microscopic examination of fluorescent biological objects both *in vivo* and *in vitro*. The resulting PET TM with Ti can be used as the basis of skin prostheses and membrane-sorption materials of a new generation. The conducted studies show that magnetron sputtering is a promising approach to the manufacture of metal-polymer membrane material.

Keywords: composite membrane, track membrane, magnetron sputtering, nanolayer, titanium, roll technology

ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ Li^+ , Na^+ , Cs^+ В СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА С СУЛЬФИРОВАННЫМ ПРИВИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ ПО ДАННЫМ ЯМР РЕЛАКСАЦИИ

© 2022 г. В. И. Волков^{a, b, *}, Н. А. Слесаренко^a, А. В. Черняк^{a, b}, В. А. Забродин^a,
Д. В. Голубенко^c, В. А. Тверской^d, А. Б. Ярославцев^c

^aИПХФ РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^bНаучный центр РАН в Черноголовке, Черноголовка, 142432 Россия

^cИОНХ РАН, Москва, 119991 Россия

^dРТУ – МИРЭА, Москва, 119454 Россия

*e-mail: vitwolf@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Методом ЯМР релаксации исследована подвижность катионов щелочных металлов: Li^+ , Na^+ , Cs^+ , в сульфокатионитовых мембранах МСК из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом. Получены кривые восстановления продольной и спада поперечной намагниченностей ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs . Показано, что основным механизмом ядерной релаксации является взаимодействие квадрупольных моментов данных ядер с градиентом электрического поля, создаваемого молекулами воды гидратации катионов и сульфогруппами. Изучены температурные зависимости времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой релаксации (T_2), из которых определены времена корреляции и энергии активации трансляционной подвижности катионов. Показано, что подвижность катионов в матрице мембран возрастает в последовательности $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$. Проведено сопоставление коэффициентов диффузии, рассчитанных из данных ЯМР релаксации, с коэффициентами диффузии, измеренными методами ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и импедансной спектроскопии, которые характеризуют ионную подвижность с различной степенью локальности. На основании полученных данных обсуждается модель неоднородного ионного переноса в мембранах. Показано, что проводимость мембран лимитируется ионным переносом в наиболее узких порах с минимальной концентрацией функциональных групп.

Ключевые слова: мембрана сульфокатионитовая, катионы лития, натрия, цезия, времена ЯМР релаксации, времена корреляции, коэффициент диффузии, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S2218117222030075

ВВЕДЕНИЕ

Исследование локального окружения и подвижности катионов в ионообменных мембранах, а также в гелевых и твердых полимерных электролитах для химических источников тока, методами ЯМР спектроскопии тока проводилось в ряде работ [1–8]. Регистрировались спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs . Анализ концентрационных зависимостей химических сдвигов и формы линии ЯМР указанных ядер дает возможность получить непосредственную информацию о механизмах взаимодействия ионов щелочных металлов с ионогенными группами и о подвижности катионов.

Методы ЯМР релаксации позволяют непосредственно исследовать локальную молекулярную и ионную подвижность. К числу основных проблем при количественной оценке параметров движений катионов следует отнести отсутствие теоретических работ, на основании которых можно было бы изучать область диффузионных движений, характеризующихся временами корреляции больше ω^{-1} (где ω — частота ЯМР, которая обычно имеет величину около 10^9 Гц). К настоящему времени известны работы, выполненные с помощью ЯМР-релаксации $^7\text{Li}^+$, $^{23}\text{Na}^+$ по изучению подвижности противоионов Li^+ и Na^+ в сульфокатионитах типа КУ-2, мембранах на их основе, перфторированных сульфокатионитовых мембра-

нах [4, 5, 7–14]. Особый интерес вызывает исследование подвижности катионов в солях полистирол-сульфокислот [15–18], которые можно рассматривать как модель гомогенных сульфокатионитовых мембран.

Если ЯМР-релаксация позволяет описать локальную подвижность иона и его ближайшего окружения, то ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) дает возможность охарактеризовать коэффициенты диффузии ионов при их перемещении на расстояния порядка сотен нанометров [19, 20]. Перенос ионов в образце в целом позволяет описать импедансная спектроскопия [21–24]. В связи с этим для понимания процессов переноса в мембранных материалах представляет интерес сопоставление коэффициентов диффузии, рассчитанных из данных ЯМР релаксации, и измеренных методами ЯМР ИГМП и импедансной спектроскопии, характеризующих ионную подвижность с различной степенью локальности.

Целью данной работы являлось исследование процессов гидратации и подвижности катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ в ионообменных мембранах МСК из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом с привлечением перечисленных методов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовались сульфокатионообменные мембраны МСК из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом. Эти мембраны получали пост-радиационной прививочной полимеризацией стирола на предварительно пероксидированной облучением на воздухе на источнике γ -излучения ^{60}Co пленке полиэтилена низкой плотности с последующим сульфированием привитого полистирола 96% серной кислотой. Концентрация сульфогрупп, статическая обменная емкость (СОЕ), составляла 2.5 мг-экв/г. Детальный способ получения мембран МСК изложен в наших предыдущих работах [4, 5].

Эксперименты по ЯМР спектроскопии и исследованию процессов самодиффузии выполнялись на импульсных спектрометрах ЯМР с Фурье-преобразованием Bruker Avance III-500 и Avance III-400 WB, оснащенных датчиком импульсного градиента магнитного поля. Максимальная величина амплитуды импульса градиента составляла 30 Тл/м. Регистрировали спектры ЯМР на ядрах ^7Li , ^{23}Na и ^{133}Cs на частотах 400.22, 155.51, 105.84 и 52 МГц соответственно.

Времена спин-решеточной ядерной релаксации T_1 и спин-спиновой ядерной релаксации T_2 измеряли, используя импульсную последовательность $180^\circ - \tau - 90^\circ$ и последовательности Хана

$(90^\circ - \tau - 180^\circ)$ и Карра–Парселла–Мейбума Гила $(90^\circ - \tau - n180^\circ)$ соответственно.

В процессе ЯМР измерений образцы мембран находились в контакте с водой.

Кинетические кривые восстановления продольной намагниченности $M_z(t)$ и кинетические кривые спада поперечной намагниченности $M_x(t)$ аппроксимировались уравнениями (1), (2) и (3), соответственно:

$$M_z = M_0[1 - 2\exp(-t/T_1)], \quad (1)$$

$$\frac{(M_0 - M_z)}{2M_0} = \exp(-t/T_1), \quad (2)$$

$$M_x(t) = M_0 \exp(-t/T_2). \quad (3)$$

Ошибка измерения коэффициентов диффузии и времен ЯМР релаксации составляла не более 10%.

Примеры эволюции намагниченностей представлены на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены кинетические кривые восстановления продольной намагниченности, на рис. 3 кинетические кривые спада поперечной намагниченности ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs в мембранах МСК в диапазоне температур от -40 до $+70^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 2, кинетические кривые восстановления продольной намагниченности вполне удовлетворительно аппроксимируются уравнением (2), в то время как кинетика спада поперечной намагниченности (рис. 3) в ряде случаев имеет неэкспоненциальный характер и не подчиняется уравнению (3).

В работах [14, 15] обсуждается магнитная релаксация ядер со спином, равным $3/2$ (^7Li и ^{23}Na), которые, как известно, обладают квадрупольным моментом. Для таких ядер подобные зависимости описываются уравнениями (4) и (5):

$$\frac{(M_z - M_0)}{M(\cos \Theta - 1)} = \frac{1}{5} \exp(-2J_1 t) + \frac{4}{5} \exp(-2J_2 t), \quad (4)$$

$$\frac{(M_x)}{M_0} \sin \Theta = \frac{3}{5} \exp[-(J_0 + J_1)t] + \frac{2}{5} \exp[-(J_1 + J_2)t], \quad (5)$$

где ω – частота ЯМР, Θ – угол поворота равновесной намагниченности M_0 за время действия радиочастотного импульса, $J(\lambda\omega)$ – спектральные плотности на частотах $\lambda\omega$ ($\lambda = 0, 1, 2$)

$$J_\lambda = 0.1\pi^2 \chi^2 J(\lambda\omega), \quad (6)$$

где $\chi = eQeq/h$, где Q – квадрупольный момент ядра, eq – среднеквадратичное значение градиента электрического поля на ядре, e – элементарный заряд, h – постоянная Планка.

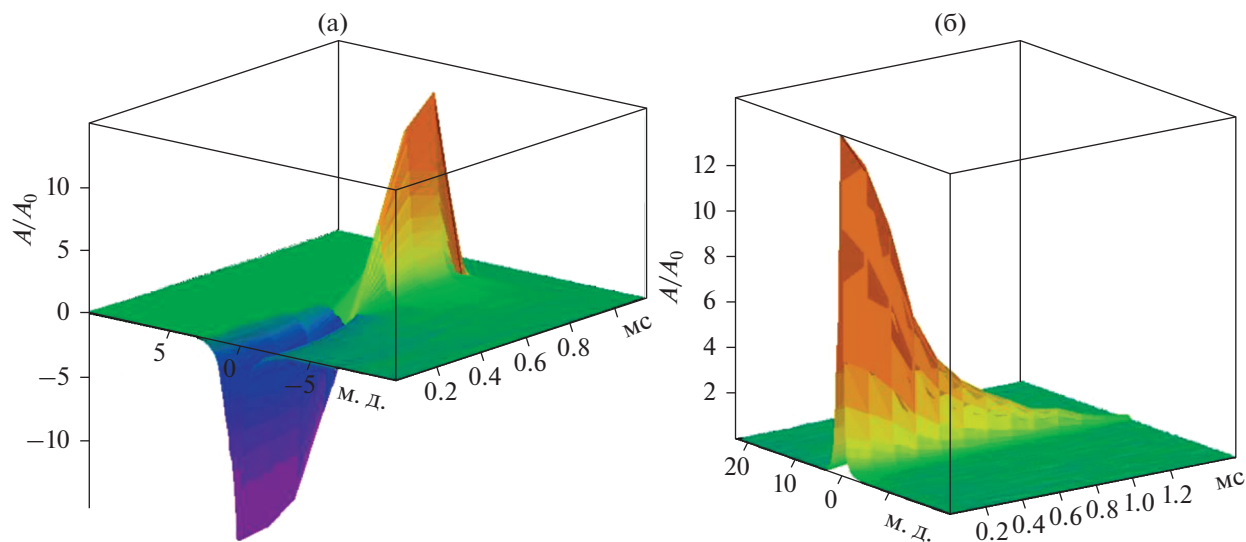


Рис. 1. Трехмерные изображения эволюции продольной (а) и поперечной (б) намагниченностей ядер ${}^7\text{Li}$ в Li^+ -форме мембраны МСК при варьировании интервалов между импульсами τ .

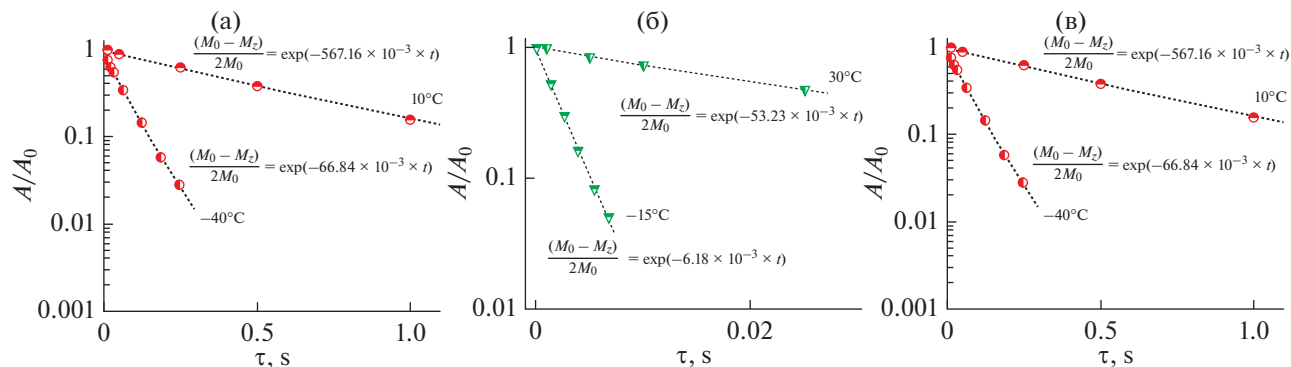


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления продольной намагниченности ядер ${}^7\text{Li}$ (а), ${}^{23}\text{Na}$ (б), ${}^{133}\text{Cs}$ (в) в мембранах МСК в Li^+ -, Na^+ - и Cs^+ -форме, соответственно, при различных температурах.

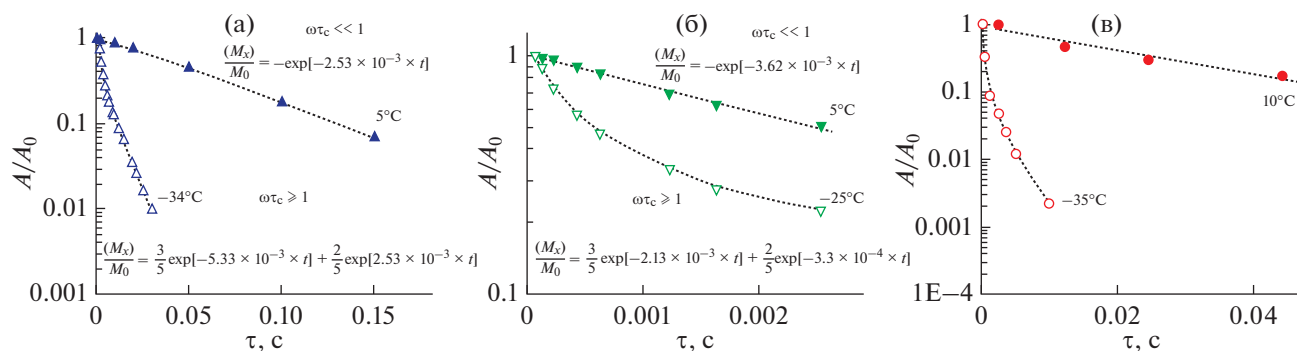


Рис. 3. Кинетические кривые спада поперечной намагниченности ядер ${}^7\text{Li}$ (а), ${}^{23}\text{Na}$ (б), ${}^{133}\text{Cs}$ (в) в мембранах МСК в Li^+ -, Na^+ - и Cs^+ -форме, соответственно, при различных температурах, полученные методом Хана.

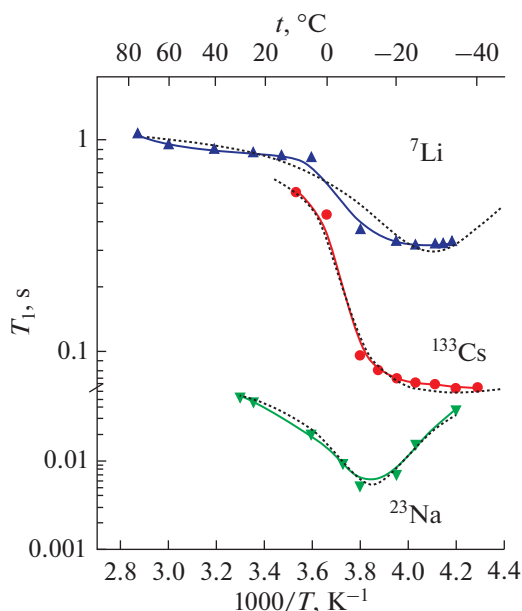


Рис. 4. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs . Пунктирные кривые — лоренцевы функции.

$$J(\lambda\omega) = \frac{2\tau}{[1 + (\lambda\omega\tau)^2]}, \quad (7)$$

где $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, τ — время корреляции, E_a — энергия активации.

Уравнения (4), (5) вырождаются в экспоненциальные зависимости при коротких временах корреляции в условиях быстрого сужения $(\omega\tau)^2 \ll 1$. Как следует из анализа этих уравнений, при высоких температурах выполняются условия быстрого сужения и кинетические кривые намагниченности носят экспоненциальный характер. С понижением температуры $1 \leq (\omega\tau)^2$ и кинетические кривые описываются двумя экспонентами. При этом в результате малого веса быстрой экспоненты в уравнении (4) как правило, экспериментально невозможно выделить два компонента в кинетических кривых восстановления продольной намагниченности (рис. 2). На кинетических кривых

Таблица 1. Времена корреляции τ , при температурах, соответствующих минимуму T_1 и энергии активации E_a трансляционных движений катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+

Ядро	τ , с	E_a , кДж/моль
$^7\text{Li}^+$	5×10^{-10} (260 K)	16.6
$^{23}\text{Na}^+$	7.5×10^{-10} (250 K)	36.7
$^{133}\text{Cs}^+$	1.5×10^{-9} (240 K)	30

спада поперечной намагниченности при низких температурах, при которых выполняется условие $1 \leq (\omega\tau)^2$, для ядер ^7Li и ^{23}Na наблюдается двухэкспоненциальный спад с весами 3/5 и 2/5 в соответствии с уравнением (5). Для ядер ^{133}Cs , имеющих спин 7/2, спад поперечной намагниченности при низких температурах имеет более сложную форму.

Обсудим некоторые аспекты температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации ядер $^7\text{Li}^+$, $^{23}\text{Na}^+$, $^{133}\text{Cs}^+$ в мембранах МСК.

На рис. 4 представлены температурные зависимости времен релаксации T_1 этих ядер, построенные в Аррениусовых координатах.

Видно, что на температурных зависимостях T_1 наблюдается минимум для времен спин-решеточной релаксации ядер ^7Li и ^{23}Na при температурах 250 и 260 K, соответственно. Для ядра ^{133}Cs зависимость T_1 смещена в область более низких температур. Поскольку минимум на этой зависимости не проявляется четко, верхнюю границу температуры минимума T_1 можно оценить как 240 K. Исходя из уравнения (4), с учетом того, что в экспериментах по восстановлению продольной намагниченности наблюдается только компонент с весом 4/5, получим, что скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ пропорциональна

$J(\lambda\omega) = \frac{2\tau}{[1 + (\lambda\omega\tau)^2]}$ при $\lambda = 2$. Таким образом, минимум T_1 будет соответствовать условию $(\omega\tau) = 2$.

В табл. 1 приведены времена корреляции и энергии активации движений катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ , оцененных из данных по ЯМР релаксации. Квадрупольная ЯМР релаксация вызвана флуктуацией градиента электрического поля на ядре, создаваемом молекулами воды и сульфогруппами. Очевидно, что наибольшие изменения электрических полей будут происходить в моменты прихода или ухода катиона из окружения сульфогруппы. Таким образом, времена корреляции, найденные из температурной зависимости скоростей спин-решеточной релаксации, можно отождествить с временами скачков катионов между окружением соседних сульфогрупп.

Исходя из соотношения Эйнштейна (8), были рассчитаны коэффициенты самодиффузии катионов

$$D = l^2/6\tau, \quad (8)$$

где l — среднее расстояние между сульфогруппами, оцененное нами из величины обменной емкости как 0.6 нм. В табл. 2 приведено сопоставление коэффициентов диффузии катионов щелочных металлов в исследуемых мембранах, рассчитанных из данных ЯМР релаксации (D_p), ЯМР ИГМП ($D_{\text{игмп}}$) и импедансной спектроскопии ($D_{\text{и}}$), характеризующих ионную подвижность

Таблица 2. Значения коэффициентов самодиффузии при 293 К рассчитанных из соотношения Эйнштейна по данным ЯМР релаксации (D_p), ЯМР ИГМП ($D_{\text{игмп}}$) и рассчитанных из соотношения Нернста-Эйнштейна из данных по ионной проводимости ($D_{\text{и}}$)

Ядро	$D_p, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{\text{игмп}}, \text{м}^2/\text{с}$ [4]	$D_{\text{и}}, \text{м}^2/\text{с}$ [4]
$^7\text{Li}^+$	3.8×10^{-10}	5×10^{-10}	2.5×10^{-11}
$^{23}\text{Na}^+$	5.5×10^{-10}	5×10^{-10}	3×10^{-11}
$^{133}\text{Cs}^+$	1.5×10^{-9}	9×10^{-10}	8×10^{-11}

с различной степенью локальности, описанную нами в работе [4, 5]. ЯМР релаксация характеризует локальную подвижность гидратированных ионов. При этом основной вклад в ЯМР релаксацию дают катионы, находящиеся в порах с большей концентрацией сульфогрупп [25–27]. ЯМР ИГМП описывает перемещение ионов на существенно большие расстояния. Согласно модели Гирке [28], речь должна идти о расстояниях, включающих в себя сотни пор. Тем не менее, коэффициенты диффузии, полученные с привлечением этого метода, хорошо согласуются с данными ЯМР-релаксации.

В то же время данные импедансной спектроскопии, описывающие ионный перенос через мембрану, дают величины коэффициентов диффузии, которые оказываются меньше величин,

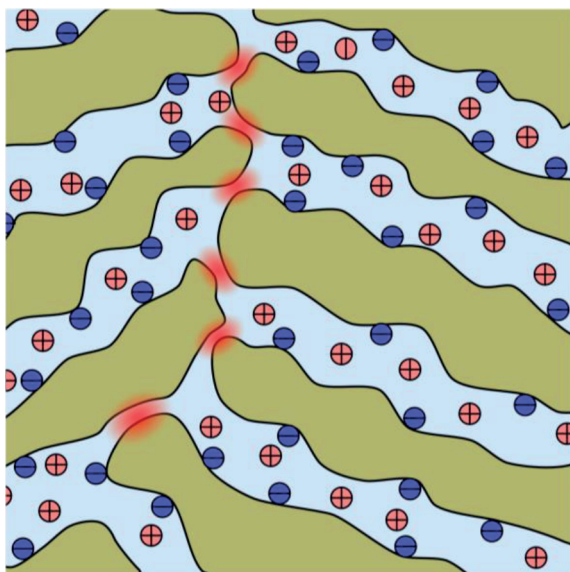


Рис. 5. Схема строения системы пор и каналов в мембранах МСК; красным цветом отмечены наиболее узкие каналы, лимитирующие ионную проводимость.

рассчитанных из обеих методик ЯМР, более, чем на порядок. Фактически это означает, что в системе пор и каналов существуют отдельные участки, лимитирующие ионный перенос в мембране.

Такое представление о строении каналов проводимости согласуется с данными малоуглового рентгеновского рассеивания для мембран из сульфированных полиэфиркетонов [29], согласно которым в этих полимерах, в отличие от мембран Nafion, разделение на поры и каналы менее выражено вследствие гораздо меньшей гибкости цепи.

Как было показано ранее, распределение молекул воды в мембранах МСК является неравномерным: часть молекул воды расположена в ионогенной фазе, а остальные локализованы в участках с обедненным содержанием сульфогрупп и катионов [4, 5]. Набухание и увеличение размера пор определяется концентрацией на данном участке полимера функциональных групп и находящихся вблизи них (в пределах дебаевского слоя) подвижных противоионов в водном растворе [30]. Таким образом, логично полагать, что концентрация функциональных групп в порах мембраны должна быть выше, чем в каналах и, особенно, в пределах наиболее узких каналов, определяющих ионную проводимость мембран. Чем ниже плотность функциональных групп на стенках пор и каналов, тем ниже на данном участке концентрация противоионов, которая и определяет скорость ионного транспорта. Таким образом, оба фактора – низкая концентрация носителей и стерические ограничения в совокупности приводят к уменьшению скорости переноса в наиболее узких каналах, которые лимитируют проводимость мембраны в целом (рис. 5).

При этом коэффициенты диффузии, найденные с помощью всех методов и, соответственно, ионная проводимость возрастают от лития к цезию. Следует обратить внимание на то, что возрастание трансляционной подвижности катионов в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$ наблюдается также и в водных растворах хлоридов. Это объясняется тем фактом, что числа гидратации катионов в мембранах МСК при относительной влажности $\text{RH} = 100\%$ и в эквимольных водных растворах солей практически совпадают [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены процессы ЯМР релаксации ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs . Получены температурные зависимости времен продольной и поперечной релаксации в мембранах из полиэтилена с сульфированным привитым полистиролом, рассчитаны энергии активации и времена корреляции движений катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ . Коэффициенты диффузии, оцененные из времен корреляции близки к зна-

чениям коэффициентов диффузии, измеренным методом ЯМР ИГМП. Показано, что лимитирующей стадией ионного транспорта является ионный перенос в наиболее узких каналах с меньшей концентрацией сульфогрупп. Очевидно, это обстоятельство объясняет причину того, что коэффициенты диффузии, рассчитанные по данным ионной проводимости существенно ниже, чем коэффициенты диффузии, измеренные методами ЯМР.

ЯМР измерения выполнены на оборудовании Аналитических центров коллективного пользования Института проблем химической физики РАН и Научного центра РАН в Черноголовке при поддержке Государственной программы № АААА-А19-119071190044-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Münchinger A., Kreuer K.D. // J. Membrane Science. 2019. V. 592. P. 117372.
2. Hayamizu K., Chiba Y., Haishi T. // RSC Advances 2021. V. 11. P. 20252.
3. Hong J.G., Zhang B., Glabman S., Uzal N., Dou X., Zhang H., Wei X., Chen Y. // J. Membrane Science. 2015. V. 486. P. 71.
4. Volkov V.I., Chernyak A.V., Golubenko D.V., Tverskoy V.A., Lochin G.A., Odjigaeva E.S., Yaroslavl'tsev A.B. // Membranes. 2020. V. 10. P. 272.
5. Волков В.И., Черняк А.В., Голубенко Д.В., Шевлякова Н.В., Тверской В.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 63.
6. Komoroski R.A., Mauritz K.A. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 24. P. 7487.
7. Volkov V.I., Vasilyak S.L., Park I.-WW., Kim H.J., Ju H., Volkov E.V., and Choh S.H. // Appl. Magn. Reson. 2003. V. 25. P. 43.
8. Volkov V.I., Volkov E.V., Vasilyak S.L., Hong Y.S., Lee C.H. Fluid Transport in Nanoporous Materials, Springer, Netherland. 2006.
9. Goldsmith M., Hor D., Damadian R. // J. Chemical Physics. 1976. V. 65. № 5. P. 1708.
10. Levij M., De Bleijser J., Leyte J.C. // Chemical Physics Letter. 1981. V. 83. № 1. P.183.
11. Van Rijn C.J.M., Maat A.J., De Bleijser J., Leyte J.C. // Chemical Physics Letter. 1987. V. 135. № 1, 2. P. 57.
12. Van Rijn C.J.M., Maat A.J., De Bleijser J., Leyte J.C. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 13. P. 5284.
13. Tromp R.H., Van der Maarel J.R.C., De Bleijser J., Leyte J.C. // Biophysical Chemistry. 1991. V. 41. P. 81.
14. Нестеров И.А., Волков В.И., Пухов К.К., Тумаев С.Ф. // Химическая физика. 1990. Т. 91. С. 155.
15. Halle B., Bratko D., Pucell L. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. C. 1985 V. 89. P. 1254.
16. Halle B., Wennerstror H., Piculell L. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2482.
17. Tromp R.H., Van der Maarel J.R.C., De Bleijser J., Leyte J.C. // Biophysical Chemistry. 1991. V. 41. P. 81.
18. Böhme U., Hänel B., Scheler U. // Progr Colloid Polym Sci. 2011. V. 138. P. 45.
19. Vannesjo S.J., Haeberlin M., Kasper L., Pavan M., Wilm B.J., Barmet C., Pruessmann K.P. // Magnetic Resonance in Medicine. 2013. V. 69. P. 583.
20. Kärger J., Avramovska M., Freude D., Haase J., Hwang S. Valiullin R. Adsorption. 2021. V. 27. P. 453.
21. Sinclair D.C., West A.R. // J. Applied Physics. 1989. V. 66. P. 3850.
22. Von Hauff E. // J. Phys. Chem. 2019. V.123. № 18. P. 11329.
23. Yaroslavl'tsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // Pure and Applied Chemistry. 2020. V.92. № 7. P. 1147.
24. Wang S., Zhang J., Gharbi O., Vivier V., Gao M., Orazem M.E. // Nat. Rev. Methods Primers. 2021. V. 1. P. 42.
25. Giffin G.A., Haugen G.M., Hamrock S.J., Di Noto V. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 822.
26. Fernandez Bordín S.P., Andrada H.E., Carreras A.C., Castellano G.E., Oliveira R.G., Galván Josa V.M. // Polymer (Guildf). 2018. V.155 P. 58.
27. Yin C., Li J., Zhou Y., Zhang H., Fang P., He C. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 9710.
28. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. P. 1687.
29. Kreuer K.D. // J. Memb. Sci. 2001. V. 185. P. 29.
30. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavl'tsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 5517.

Mobility of Li^+ , Na^+ , Cs^+ Cations in Sulfocation – Exchange Membranes Based on Polyethylene and Sulfonated Grafted Polystyrene Studied by NMR Relaxation

V. I. Volkov^{1, 2, *}, N. A. Slesarenko¹, A. V. Chernyak^{1, 2}, V. A. Zabrodin¹,
D. V. Golubenko³, V. A. Tverskoy⁴, and A. B. Yaroslavl'tsev³

¹Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

²Scientific Center in Chernogolovka RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

³Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia

⁴MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119454 Russia

*e-mail: vitwolf@mail.ru

Mobility of alkaline metal cations Li^+ , Na^+ , Cs^+ in membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene has been investigated by NMR relaxation technique. The kinetic curves of longitude recovery and

transverse decay magnetizations of ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs nuclei were recorded. It was indicated that spin relaxation is due to interaction of nuclear quadrupole moment with electric field gradient generated by cation hydrated water molecules and sulfonate groups. The correlation times and activation energies of translational cation mobility were calculated from spin-lattice (T_1) and spin-spin (T_2) relaxation temperature dependences. Cation mobility increases in the next sequence $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$. Diffusion coefficients calculated from NMR relaxation were compared with macroscopic diffusion coefficients measured by pulsed field gradient NMR and impedance spectroscopy techniques. On the basis of this comparison a model of heterogeneous membrane ionic transfer is discussed. It was shown that membrane conductivity is restricted by ionic transfer in narrow pores with low functional group concentration.

Keywords: sulfonic cation exchange membrane, lithium, sodium and cesium cations, NMR relaxation times, correlation times, diffusion coefficient, ionic conductivity