

УДК 539.3, 544.723, 577.352.4

НОВАЯ ГИБРИДНАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ(м-ФЕНИЛЕН-изо-ФТАЛАМИДА) ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИИ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ МЕТАНОЛ/н-ГЕПТАН

© 2023 г. А. Ю. Пулялина^{а, *}, И. И. Файков^а, А. С. Сорокина^а, Н. С. Тянь^а,
И. С. Курындин^б, Г. А. Полоцкая^{а, б}

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, 198504 Россия

^бИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Объект настоящей работы — новая гибридная мембрана на основе поли(м-фенилен-изо-фталамида) (ПА), модифицированного комплексным наполнителем, состоящим из равных количеств гетеро-лучевых звездообразных макромолекул (ГЗМ) и ионной жидкости [BMIM⁺Tf₂N⁻] (ИЖ). Сравнительные исследования структуры проведены на образцах мембран из ПА и гибридных ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), содержащих 5 мас. % добавок; использованы методы АСМ, рентгенофазового анализа, измерения плотности и контактных углов смачивания. Транспортные свойства мембран исследованы при разделении смеси метанол/н-гептан методом первапорации. Актуальность этой задачи связана с процессом переработки нефти. При первапорации азеотропной смеси метанол/н-гептан, гибридная ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембрана продемонстрировала более высокую производительность и фактор разделения, относительно мембран сравнения. Механические испытания мембран выявили высокий уровень важных для эксплуатации свойств (прочность и относительное удлинение) гибридной мембраны.

Ключевые слова: гибридная полимерная мембрана, первапорация, метанол/н-гептан, азеотропная смесь

DOI: 10.31857/S2218117223040053, **EDN:** RTCFZQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Для успешной реализации мембранных технологий требуются высокоэффективные мембранные материалы, демонстрирующие высокий уровень проницаемости и селективности по отношению к целевым компонентам [1–3]. Мембраны из полимерных материалов более экономичны по сравнению с другими материалами благодаря комплексу их механических свойств, а также технологичности растворов полимеров, позволяющей формировать полые волокна и композитные мембраны [4–7]. Мембранный метод первапорации выделяется как один из наиболее оптимальных в сфере очистки жидких смесей [8–12]. В работах последних лет достигнуты значительные успехи в улучшении транспортных свойств полимерных систем для процессов первапорации [13], установлены взаимосвязи между новыми структурами, проницаемостью и селективностью мембран [14–18]. Постоянно синтезируются новые полимерные мембранные материалы, такие как

полигетероарилены [19–24], создаются гибридные или композитные мембраны [25, 26].

Известно, что введение различных модификаторов позволяет изменять структуру и, соответственно, транспортные свойства мембран. Например, комплексный наполнитель на основе гетеро-лучевых звездообразных макромолекул (ГЗМ) и ионной жидкости (ИЖ) [27, 28] был использован для модификации поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) [29]. Было установлено, что модифицированные мембраны обладают повышенным фактором разделения и улучшенной производительностью при дегидратации молочной кислоты методом первапорации, благодаря особой совместимости полимера-матрицы ПФО с лучами из полистирола звездообразных макромолекул [30].

В настоящей работе разработана новая гибридная мембрана на основе промышленного полимера поли(м-фенилен-изо-фталамида) (ПА), модифицированного-упомянутым комплексным

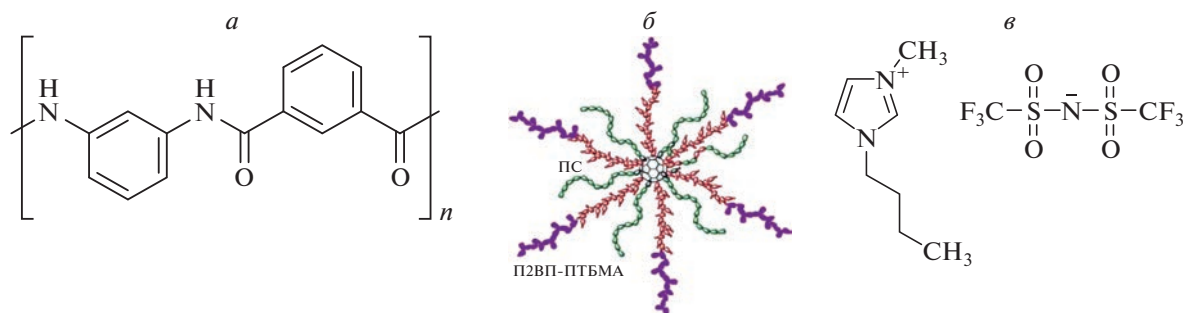


Рис. 1. Структуры (а) ПА, (б) ГЗМ и (в) ИЖ.

наполнителем, транспортные свойства мембраны исследованы при разделении смеси метанол/*n*-гептан методом первапорации. Актуальность этой задачи связана с переработкой нефти. Для выделения алифатических углеводородов C_6 – C_{10} , в образец нефти перед перегонкой добавляют определенное количество метанола, который образует азеотропную смесь с углеводородами нефти с температурой кипения до 63°C , т.е. существенно ниже их собственной. Например, для *n*-гептана $T_{\text{кип}} = 98^\circ\text{C}$, для азеотропа *n*-гептана с 46.1% метанола $T_{\text{кип}} = 59^\circ\text{C}$ [31]. Далее возникает проблема разделения компонентов азеотропной смеси, для решения которой необходимо применить метод первапорации, так как он является самым эффективным для разделения азеотропов, близкикопнящих веществ и термически нестабильных смесей.

В данной работе ставилась цель выяснить взаимосвязь транспортных свойств, структуры и физико-механических свойств мембраны из ароматического полиамида ПА при введении комплексного модификатора (ГЗМ:ИЖ). Для достижения этой цели были проведены сравнительные исследования этих характеристик для мембран из ПА, а также ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ) композиций на основе ПА, содержащих 5 мас. % модификатора.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе был использован коммерческий поли(*m*-фенилен-*изо*-фталамид) “Фенилон” компании “Унипласт” (Владимир, Россия) (рис. 1а). Гетеролучевые звездообразные макромолекулы (ГЗМ) были синтезированы в Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург, Россия) и представляли собой двенадцатилучевые “звезды”, в которых к общему фуллерен(C_{60})-центру ветвления ковалентно присоединены шесть лучей неполярного полистирола (ПС) и шесть лучей полярного диблоксополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-*трет*-бутилметакрилата (П2ВП-ПТБМА) (рис. 1б). Ионная жидкость 1-бу-

тил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид [BMIM][Tf₂N] (ИЖ) была приобретена у компании Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Германия) (рис. 1в). В качестве растворителя для формирования мембран использовали *N,N*-диметилацетамид (ДМА) марки ХЧ компании “Вектон” (Санкт-Петербург, Россия).

Приготовление мембран

Для приготовления плотных непористых мембран использовали 8 мас. % ПА раствор в ДМА.

ПА мембраны получали по известной методике [32] поливом раствора полимера на стеклянную пластину, которую помещали на горизонтально выровненный столик в термостат для удаления растворителя при 40°C , после этого мембрану отделяли от подложки и сушили в вакуумном шкафу при 50°C в течение недели до постоянной массы. Толщина полученных мембран составляла ~ 30 мкм.

Комплексный модификатор получали смешиванием растворов ИЖ и ГЗМ в ДМА (4 мас. %) в соотношении 1 : 1 (мас. %). Этот раствор оставляли на 24 ч для полного взаимодействия между молекулами ИЖ и ГЗМ, а затем обрабатывали ультразвуком 40 мин. После этого полученный раствор (ГЗМ:ИЖ) добавляли к 8% раствору ПА, из расчета 5% (ГЗМ:ИЖ) и 95% ПА, перемешивали 40 мин на магнитной мешалке, затем обрабатывали ультразвуком для достижения полной гомогенизации.

Гибридные ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны получали по методике, описанной выше для ПА мембран.

Характеристика мембран

Рельеф поверхности мембран исследовали с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT NTegra Maximus (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия) со стандартными кремневыми кантилеверами (коэффициент жесткости 15 Н м^{-1}) в полуконтактном режиме.

Рентгенофазовый анализ образцов мембран проводили на дифрактометре D8 DISCOVER (США) с источником излучения $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 1.54 Å. Сканирование производилось с шагом 0.058 в диапазоне от 5° до 50°.

Плотность ρ мембран определяли флотационным методом [33] при 20°C с использованием четыреххлористого углерода и изопропанола. В мерный цилиндр, содержащий образец исследуемой полимерной пленки, добавляли указанные выше растворители до достижения равновесия между пленкой и смесью жидкостей. Пробу полученного раствора отбирали в пикнометр и взвешивали на аналитических весах Mettler Toledo ME204 (США) с точностью ± 0.1 мг.

Краевые углы смачивания водой поверхности мембран ПА, ПА/ГЗМ, ПА/(ГЗМ:ИЖ) были определены методом “лежащей капли” [34] при атмосферном давлении и температуре 20°C.

Сорбционный эксперимент

Сорбцию жидкостей исследовали иммерсионным методом [11] с погружением образцов в чистые жидкости (метанол и *n*-гептан) при атмосферном давлении и температуре 20°C. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из жидкости и взвешивали на аналитических весах с точностью ± 0.1 мг. Эксперимент продолжали до достижения состояния равновесия.

Степень равновесной сорбции S ($\text{г}_{\text{жидк}}/\text{100 г}_{\text{полимера}}$) определяли как количество максимально сорбированной полимером жидкости, отнесенной к массе мембраны после десорбции:

$$S = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100, \quad (1)$$

где M_s — масса мембраны после достижения сорбционного равновесия, г, M_d — масса мембраны после проведения десорбционных экспериментов, г.

Первапорация

Процесс первапорации проводили на лабораторной установке [29] с эффективной площадью мембраны 9.1 см^2 при температуре 40°C в вакуумном режиме при остаточном давлении 0.2 мбар. Использовали ячейку непроточного типа, изготовленную из нержавеющей стали и снабженную мешалкой. Состав исходной смеси и пермеата определяли с помощью хроматографа Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия) с детектором по теплопроводности и колонкой, заполненной сорбентом Porapak Q 80/100. В качестве газа-носителя использовали гелий с чистотой 99.99%.

Фактор разделения α рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{\text{метанол}/n\text{-гептан}} = \frac{Y_{\text{метанол}}/Y_{n\text{-гептан}}}{X_{\text{метанол}}/X_{n\text{-гептан}}}, \quad (2)$$

где x и y — концентрация компонентов в исходной смеси и в пермеате, соответственно.

Удельную производительность J ($\text{г}/\text{м}^2 \text{ ч}$) определяли по количеству пенетранта m , прошедшего через единицу площади мембраны s за единицу времени t [13]:

$$J = \frac{m}{st}. \quad (3)$$

Для сравнения транспортных свойств мембран, имеющих различную толщину l , рассчитывали величину нормированной удельной производительности J_n ($\text{г}/\text{м}^2 \text{ ч}$), определяемую как удельная производительность мембраны толщиной 20 мкм:

$$J_n = \frac{Jl}{20}. \quad (4)$$

Индекс первапорационного разделения (ИПР), который является параметром, обобщающим транспортные свойства мембраны, рассчитывали согласно формуле:

$$\text{ИПР} = J_n(\alpha_{\text{метанол}/n\text{-гептан}} - 1). \quad (5)$$

Механические испытания мембран с целью определения их прочности (σ), предела текучести (σ_T), модуля упругости (E) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) проводили на разрывной машине 2166 Р-5 (Точприбор, Иваново, Россия) в условиях одноосного растяжения со скоростью движения траверсы 50 мм/мин [35]. Для каждого образца с размерами 5×50 мм испытания повторяли не менее 5 раз. Разброс значений механических характеристик не превышал 10% от их величины.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты исследования поверхности мембран методом АСМ показали, что введение 5 мас. % ГЗМ или комплекса ГЗМ:ИЖ значительно изменяет характер поверхности и приводит к увеличению шероховатости. Определенные параметры шероховатости $R_q = 42$ мкм для ПА/ГЗМ мембран и $R_q = 128$ мкм для ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембран существенно выше, чем $R_q = 20$ мкм для ПА образцов. На поверхности заметно образование доменных структур, вероятно, за счет ассоциации ГЗМ и проникновения их лучей из неполярного компонента в матричный полимер (рис. 2). С увеличением шероховатости гидрофильных мембран возрастает количество центров сорбции, что может оказывать влияние на их транспортные характеристики.

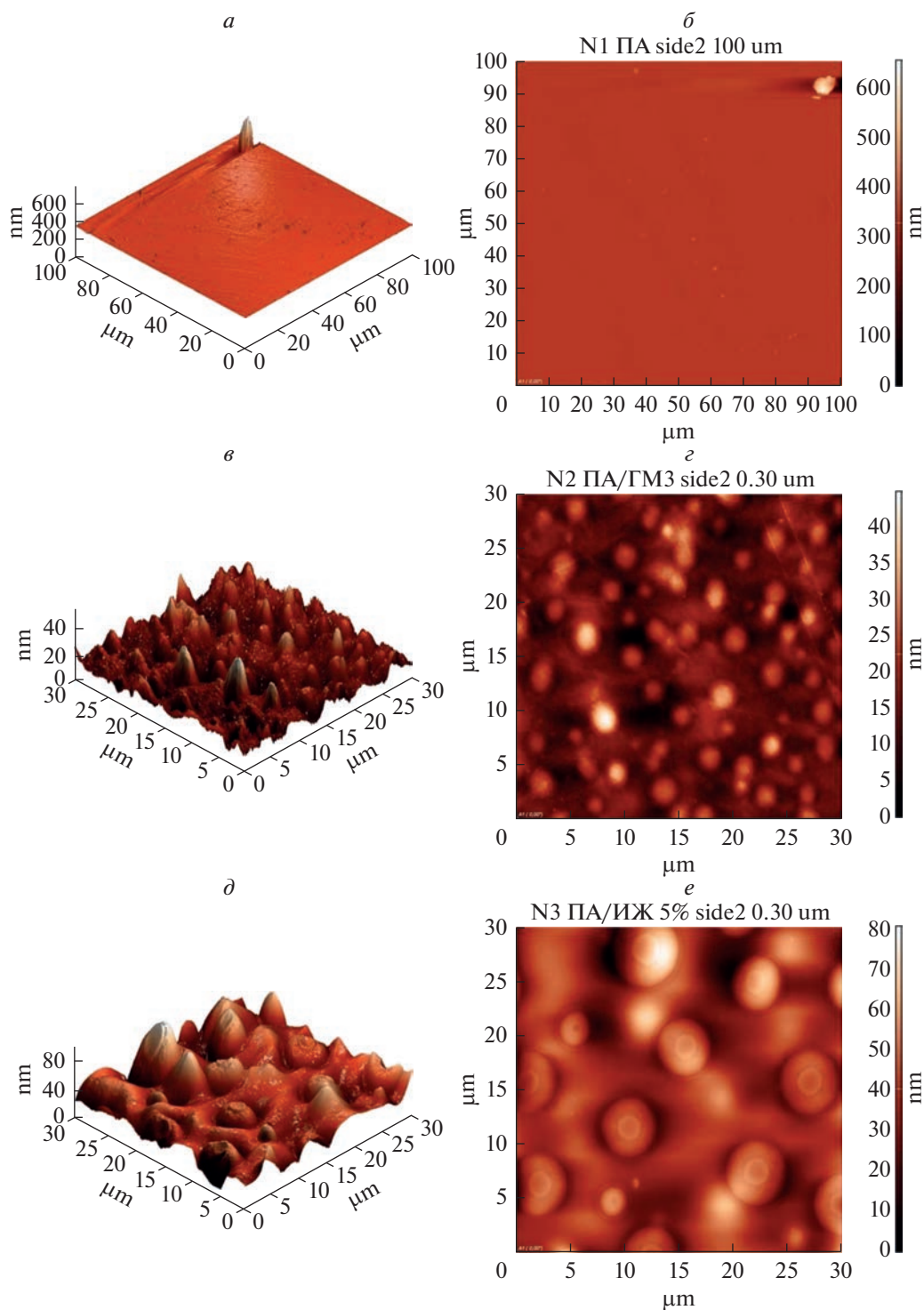


Рис. 2. АСМ изображения поверхности мембран ПА (а, б), ПА/ГЗМ (в, г), ПА/(ГЗМ:ИЖ) (д, е).

Для оценки влияния комплексного модификатора на кристалличность мембран был проведен рентгенофазовый анализ. На рис. 3 представлены рентгенограммы ПА, ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембран. Для всех мембран наблюдаются широкие пики с наибольшей интенсивностью при

$2\theta = 22.5$, что указывает на аморфную структуру мембран без какой-либо кристаллической фазы [36]. Поскольку на рентгенограммах мембран из чистого ПА и его композитов с ГЗМ и (ГЗМ:ИЖ) наблюдается лишь небольшое изменение, можно сделать вывод, что модификация

не оказывает значительного влияния на структуру полимера.

В табл. 1 представлены некоторые физические свойства и сорбционные характеристики исследуемых образцов мембран. Плотность полимерных пленок уменьшается при включении ГЗМ и ГЗМ:ИЖ, что свидетельствует о разрыхлении структуры мембраны за счет введения модификаторов, которые образуют в растворе надмолекулярные структуры из ассоциированных “звезд”, лучи которых проникают в матричный полимер [30]. Эти сложные надмолекулярные структуры, образованные в растворе, далее в процессе высыхания (испарения растворителя) формируют мембраны с менее плотной упаковкой.

Краевые углы смачивания водой поверхности мембран ПА, ПА/ГЗМ, ПА/(ГЗМ:ИЖ) были определены с целью оценки их гидрофильности. Следует отметить, что на смачиваемость влияют два фактора – изменение шероховатости поверхности и введение модификаторов. Увеличение шероховатости поверхности приводит к возрастанию смачиваемости, но этого из полученных данных не наблюдается. Из табл. 1 видно, что краевые углы увеличиваются при введении ГЗМ и комплексного модификатора (ГЗМ:ИЖ). Это указывает на уменьшение гидрофильности поверхности модифицированной мембраны. Таким образом, в нашем случае физико-химические свойства модификаторов сыграли более существенную роль по сравнению с изменением шероховатости поверхности.

Транспортные свойства ПА, ПА/ГЗМ и ПА(ГЗМ:ИЖ) мембран были исследованы при разделении смеси метанола и *n*-гептана. Разделение смеси метанол/*n*-гептан является очень сложной задачей из-за образования азеотропа метанол/*n*-гептан состава 46.1 : 53.9 (мас. %) с $T_{\text{кип}} = 59^{\circ}\text{C}$ [31]. В табл. 2 представлены физические характеристики метанола и *n*-гептана. Метанол имеет более низкую температуру кипения и размер молекулы, чем *n*-гептан; молярный объем метанола в три раза меньше. Напротив, параметр растворимости Гильдебранда (δ) *n*-гептана намного ниже, чем у метанола.

Данные о параметрах растворимости (δ) различных жидкостей могут быть использованы для прогнозирования их растворимости в полимере.

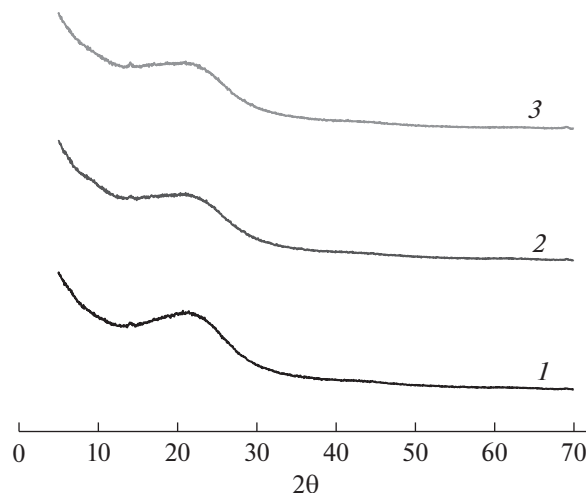


Рис. 3. Рентгенограммы мембран (1) ПА, (2) ПА/ГЗМ и (3) ПА/(ГЗМ:ИЖ).

Значение δ для ПА составляет $27.7 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, для лучей ГЗМ: δ равен для полистирола – 18.6, для поли-2-винилпиридина – 18.1, для поли(*трет*-бутилметакрилата) – $16.4 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$. Значение δ для ИЖ равно $35.1 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$. Согласно теории растворимости [37, 38], чем меньше разница в δ полимера и пенетранта $|\Delta\delta|$, тем выше растворимость этого пенетранта в полимере. Следовательно, растворимость метанола в ПА должна быть выше его растворимости в *n*-гептане. В случае ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны, разница $|\Delta\delta|$ для метанола будет еще меньше, благодаря присутствию ИЖ. Этот теоретический подход согласуется с полученными результатами сорбционных исследований.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения степени равновесной сорбции, которые свидетельствуют о том, что сорбция метанола мембранами на основе ПА существенно превосходит сорбцию *n*-гептана. Причем добавки модификатора, особенно (ГЗМ:ИЖ), увеличивают степень равновесной сорбции как метанола, так и *n*-гептана.

При проведении первапорационных экспериментов, особое внимание было уделено разделению смеси метанол/*n*-гептан в двух наиболее

Таблица 1. Физико-химические свойства мембран

Мембрана	Плотность, г/см ³	Краевой угол, °	Степень сорбции, Г _{жидк} /100 Г _{полимер}	
		вода	метанол	<i>n</i> -гептан
ПА	1.326	80.4	14.3	1.1
ПА/ГЗМ	1.313	81.0	15.0	2.5
ПА/(ГЗМ:ИЖ)	1.288	84.7	16.7	2.8

Таблица 2. Физические свойства жидкостей

Жидкость	Мол. масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Мол. объем, см ³ /моль	$T_{\text{кип}}$, °C	Параметр растворимости, δ (Дж/см ³) ^{1/2}
Метанол	32.0	0.792	40.4	64.7	29.7
<i>n</i> -Гептан	100.2	0.684	147.5	98.4	14.9

практически значимых точках: при малых концентрациях метанола (7 мас. %) и в точке азеотропа (46 мас. % метанола). На рис. 4 представлена концентрационная зависимость по метанолу состава пара от состава жидкой смеси, где отражены результаты первапорации, а также кривая равновесия жидкость–пар для смеси метанол–*n*-гептан [39]. Представленный вид данных позволяет провести сравнительную оценку эффективности разделения методом первапорации и классическим методом разделения (дистилляцией). При первапорации образуется пермеат, сильно обогащенный метанолом. Кривые первапорационного разделения смеси метанол/*n*-гептан с использованием исследуемых мембран расположены значительно выше, чем кривая равновесия жидкость–пар для той же смеси, что однозначно свидетельствует о преимуществах первапорационного разделения с использованием разработанных мембран.

Как видно из представленной зависимости, содержание метанола в пермеате превышает 98.5 мас. % как в случае гибридных мембран, так и для мембран из чистого ПА. Преимущественный транспорт метанола через мембраны обусловлен более высокой сорбционной активно-

стью мембран к метанолу по сравнению с *n*-гептаном. Кроме того, значительную роль играет и высокая диффузионная способность более малых по размеру молекул метанола по сравнению с молекулами *n*-гептана.

На рис. 5 представлена зависимость фактора разделения от концентрации метанола в исходной смеси метанол/*n*-гептан. Значения фактора разделения велики, особенно при разделении смеси, содержащей 7% метанола; весьма эффективно происходит и разделение азеотропной смеси. В обоих случаях более высокий фактор разделения достигается для гибридной ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны. Такой результат обусловлен более высокой сорбционной способностью исследуемых мембран по отношению к метанолу, чем к *n*-гептану, причем включение модификатора в гибридную мембрану повышает степень сорбции (табл. 1).

Удельная производительность мембран при первапорации в зависимости от концентрации метанола в исходной смеси метанол/*n*-гептан приведена на рис. 6. Как видно, уровень производительности всех трех мембран увеличивается с увеличением содержания метанола в исходной смеси. В обоих случаях производительность гибридной мембраны ПА/(ГЗМ:ИЖ) оказывается выше. Увеличение диффузионной способности жидкостей в гибридной мембране ПА/(ГЗМ:ИЖ) связано с ее пониженной плотностью, возможной

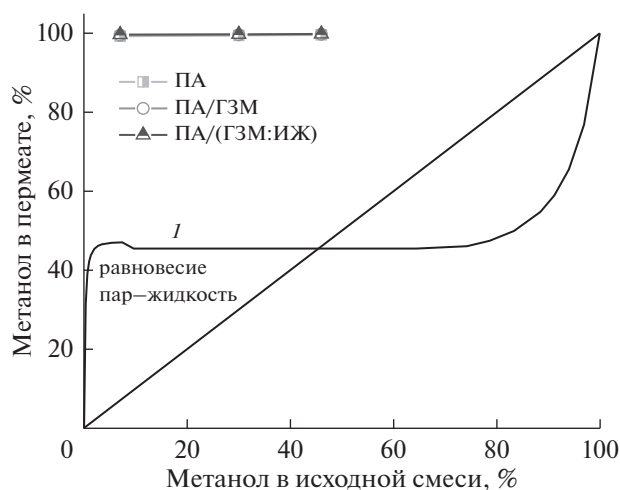


Рис. 4. Зависимость концентрации метанола в пермеате от концентрации метанола в исходной смеси, 40°C. (I) Кривая равновесия пар–жидкий раствор для смеси метанол–*n*-гептан [39].

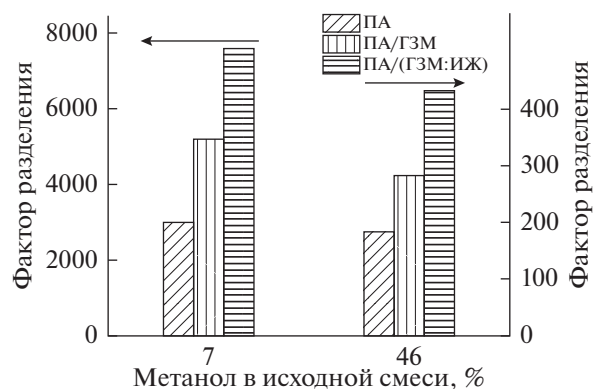


Рис. 5. Зависимость фактора разделения $\alpha_{\text{метанол}/n\text{-гептан}}$ от концентрации метанола в исходной смеси при первапорации с использованием мембран ПА, ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), 40°C.

сегрегацией фаз матрицы и наполнителя и эффектами, возникающими на границе раздела фаз.

Транспортные свойства гибридной мембраны ПА/(ГЗМ:ИЖ) при разделении азеотропной смеси метанол/*n*-гептан можно сравнить с имеющимися литературными данными для других полимеров, которые крайне ограничены [40]. В табл. 3 приведены основные транспортные характеристики: фактор разделения и удельная производительность, а также индекс первапорационного разделения для двух мембран толщиной 20 мкм, используемых для разделения азеотропных смесей метанол/углеводород. Представленная для сравнения мембрана из металлополимерного комплекса меди (I) с полиэфирамидами [40] имеет существенно более низкую селективность и проницаемость, что свидетельствует о перспективности ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембраны для разделения азеотропной смеси метанол/*n*-гептан.

При механических испытаниях мембран в процессе их одноосного растяжения были получены кривые напряжение-деформация, которые имели вид типичный для полимеров. На начальном участке все исследованные образцы демонстрировали упругую деформацию, а затем при степенях растяжения ~4% наблюдался четко выраженный предел текучести. Дальнейшее растяжение мембран сопровождается пластической деформацией. Чтобы проанализировать влияние добавок на деформационное поведение мембран, были рассчитаны их механические характеристики. Результаты представлены на рис. 7. Следует отметить, что предел текучести (σ_T) исследованных образцов превышал их разрывную прочность (σ).

Как видно из представленных на рис. 7 данных, при введении в матрицу ПА 5%-ных добавок ГЗМ и (ГЗМ:ИЖ) наблюдается тенденция к увеличению прочности (σ), предела текучести (σ_T) и модуля упругости (E) по сравнению с исходной ПА мембраной. При этом, хотя разрывное удлинение (ϵ) остается на достаточно высоком уровне, происходит его небольшое снижение. Гибридная мембрана ПА/(ГЗМ:ИЖ) занимает по деформационному поведению промежуточное положение между ПА/ГЗМ и исходной ПА мембраной.

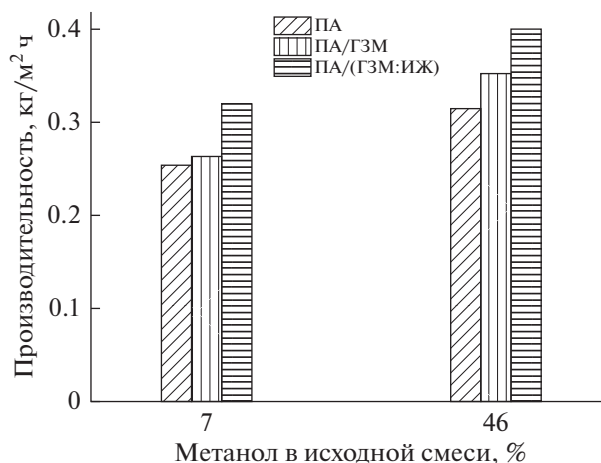


Рис. 6. Зависимость производительности от концентрации метанола в исходной смеси метанол/*n*-гептан при первапарации с использованием мембран ПА, ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), 40°C.

По полученным данным механических испытаний мембран ПА и композиционных систем на их основе можно сделать вывод, что они характеризуются хорошими механическими свойствами (прочностью и относительным удлинением при разрыве), что может обеспечить их технологичность при производстве мембранных картриджей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и исследована гибридная мембрана, на основе промышленного полимера поли(м-фениленизофталамида) с добавками комплексного модификатора, состоящего из равных количеств гетеролучевых звездообразных макромолекул и ионной жидкости. Гетеролучевой звездообразный полимер состоял из центра ветвления фуллерена C_{60} с шестью лучами полистирола и шестью лучами диблоксополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-*трет*-бутилметакрилата.

Проведены сравнительные исследования структуры и свойств образцов мембран из чистого ПА и гибридных мембран ПА/ГЗМ и ПА/(ГЗМ:ИЖ), содержащих 5% добавок. Плотность полимерных

Таблица 3. Сравнительный анализ результатов первапорационного разделения азеотропной смеси метанол/*n*-гептан = 46.1 : 53.9 (%)

Мембрана	Фактор разделения	Удельная производительность, кг/м² ч	ИПР, кг/м² ч	Литература
ПА/(ГЗМ:ИЖ)	434	0.400	173.6	Данная работа
Полиэфирамид-Cu(I)	28	0.047	1.27	[36]

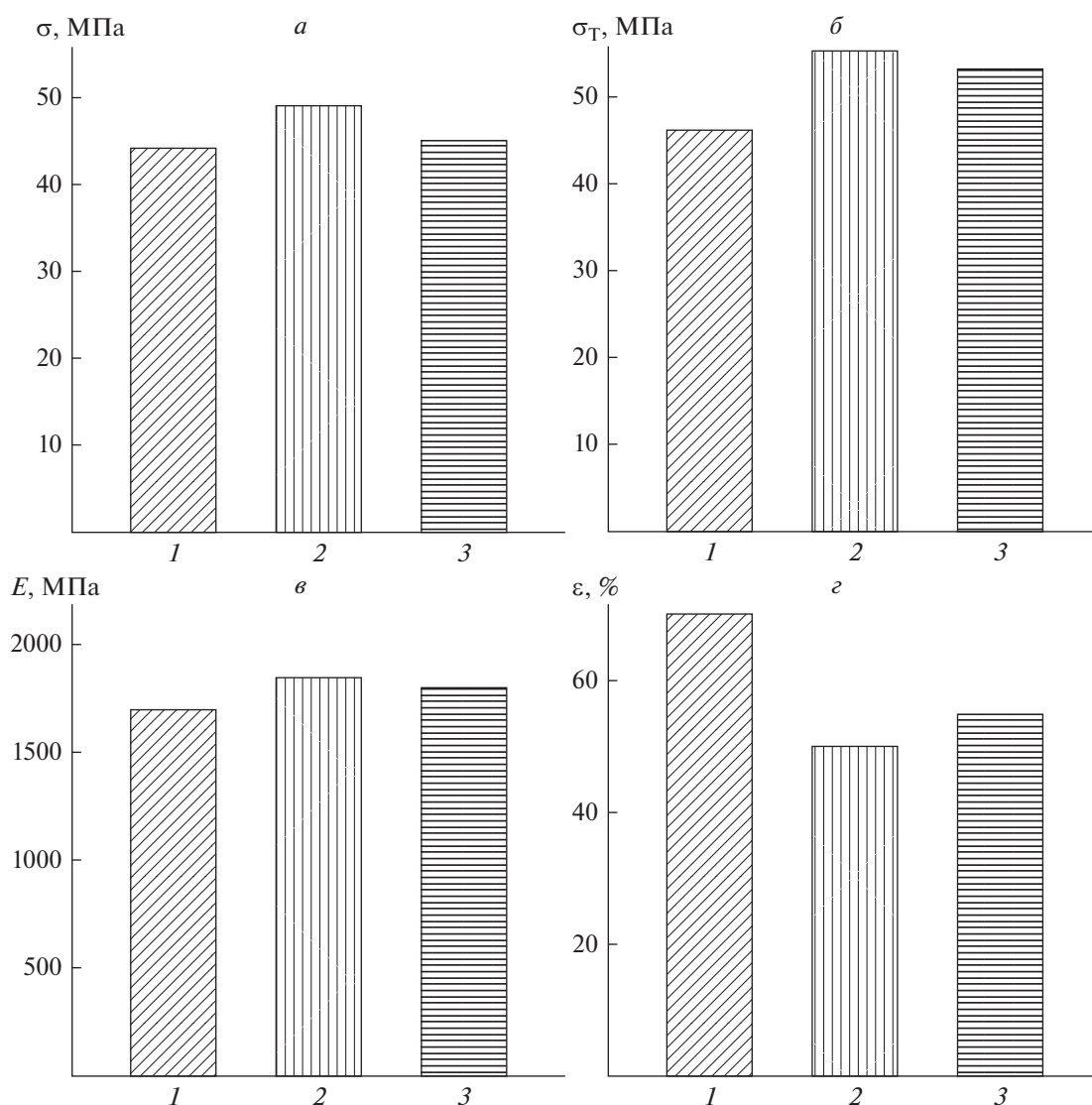


Рис. 7. Прочность (а), предел текучести (б), модуль упругости (в) и относительное удлинение при разрыве (г) для мембран (1) ПА, (2) ПА/ГЗМ и (3) ПА/(ГЗМ:ИЖ).

пленок уменьшается при добавлении 5% ГЗМ или ГЗМ:ИЖ. Данные АСМ свидетельствуют о значительном изменении характера поверхности и увеличении ее шероховатости. Измерения краевых углов смачивания водой поверхности мембран указывают на гидрофобизацию мембраны.

Транспортные свойства исследованы в процессе первaporation смеси метанола и *n*-гептана, в том числе смеси азеотропного состава. Актуальность этой задачи связана с процессами переработки нефти. Установлено, что новая ПА/(ГЗМ:ИЖ) мембрана обладает более высокой производительностью и фактором разделения по сравнению с немодифицированной ПА мембраной, чему способствует комплексный модификатор, который создает в мембране зоны специфического набухания

и дополнительные транспортные каналы для предпочтительной проницаемости метанола.

При механических испытаниях мембран был установлен высокий уровень механических свойств (прочность и относительное удлинение при разрыве), что обеспечит их технологичность при дальнейшем использовании в производственном процессе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Разработка полимерных мембран и изучение их физических параметров и транспортных свойств были выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-79-10116).

Авторы выражают благодарность РЦ СПбГУ «Нанотехнологии», «Рентгенодифракционные методы

исследования”, “Наноконструирование фотоактивных материалов”, “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications, 3rd ed., Wiley, Chichester, 2012.
2. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 59.
3. *Pulyalina A., Goikhman M., Podeshvo I., Faykov I., Polotskaya G.* // Separation Science and Technology. 2022. V. 57. № 7. P. 1139.
4. *Бильдюкевич А.В., Глевицкая Т.А., Невар Т.Н.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 223.
5. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 276.
6. *Голубев Г.С., Борисов И.Л., Волков В.В., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 54.
7. *Пулялина А.Ю., Тянь Н.С., Файков И.И., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 375.
8. *Ong Y.K., Shi G.M., Le N.L., Tang Y.P., Zuo J., Nunes S.P., Chung T.S.* // Progress in Polymer Science. 2016. V. 57. P. 1.
9. *Genduso G., Amelio A., Luis P., Van der Bruggen B., Vreysen S.* // AIChE J. 2014. V. 60. № 7. P. 2584.
10. *Пулялина А.Ю., Файков И.И., Нестерова В.П., Подешво И.В., Полоцкая Г.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 5. С. 348.
11. *Полоцкая Г.А., Курындин И.С., Сапрыкина Н.Н., Бронников С.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 6. С. 420.
12. *Голубев Г.С., Балынин А.В., Борисов И.Л., Волков А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 276.
13. *Пулялина А.Ю., Путинцева М.Н., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А., Тойкка А.М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 122.
14. *Cao X., Qiu L., Feng X.* // J. Membrane Science. 2022. V. 642. 120006.
15. *Plisko T., Burts K., Zolotarev A., Bildyukevich A., Dmitrenko M., Kuzminova A., Ermakov S., Penkova A.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 967.
16. *Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Сырцова Д.А., Маркова С.Ю., Рябова О.Р., Тепляков В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 3. С. 214.
17. *Chang Y.S., Kumari P., Munro C.J., Szekely G., Vega L.F., Nunes S., Dumée L.F.* // J. Membrane Science. 2023. V. 666. 121125.
18. *Бурть Е.С., Плиско Т.В., Прозорович В.Г., Мельникова Г.Б., Иванец А.И., Бильдюкевич А.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 116.
19. *Polotskaya G., Pulyalina A., Goikhman M., Podeshvo I., Rostovtseva V., Shugurov S., Gofman I., Saprykina N., Gulii N., Loretsyan N., Toikka A.* // Scientific Reports. 2018. V. 8. 17849.
20. *Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Орлова А.М., Белов Н.А., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 5. С. 369.
21. *Pulyalina A.Yu., Polotskaya G.A., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Gulii N.S., Shugurov S.M., Tataurov M.V., Toikka A.M.* // Polymer International. 2017. V. 66. № 12. P. 1873.
22. *Polotskaya G., Goikhman M., Podeshvo I., Loretsyan N., Saprykina N., Gofman I., Tian N., Dubovenko R., Pulyalina A.* // J. Applied Polymer Science. 2022. V. 139. № 7. 51646.
23. *Lee J.-Y., Huang T.-Y., Ang M.B.M.Y., Huang S.-H., Tsai H.-A., Jeng R.-J.* // J. Membrane Science. 2022. V. 657. 120702.
24. *Polotskaya G., Tian N., Faykov I., Goikhman M., Podeshvo I., Loretsyan N., Gofman I., Zolotovskiy K., Pulyalina A.* // Membranes. 2023. V. 13. № 2. 160.
25. *Wang T., Huang X.-X., Huang L.-L., Wu L.-G., Zhu D.-F., Wang G.-Q., Jiang X.-J.* // J. Membrane Science. 2022. V. 665. 121138.
26. *Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Sokolova M.P., Chen B., Plisko T.V., Markelov D.A., Ermakov S.S.* // J. of Materials Science. 2016. V. 51. P. 7652.
27. *Polotskaya G.A., Krasnopeeveva E.L., Kalyuzhnaya L.M., Saprykina N.N., Vinogradova L.V.* // Separation and Purification Technology. 2015. V. 143. P. 192.
28. *Лебедев В.Т., Төрök Гү., Виноградова Л.В.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2011. Т. 53. № 1. С. 15.
29. *Ростовцева В.А., Пулялина А.Ю., Дубовенко Р.Р., Сапрыкина Н.Н., Виноградова Л.В., Полоцкая Г.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 304.
30. *Rostovtseva V., Pulyalina A., Dubovenko R., Faykov I., Subbotina K., Saprykina N., Novikov A., Vinogradova L., Polotskaya G.* // Polymers. 2021. V. 13. № 11. 1811.
31. *Haynes W.M.* Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed., Taylor & Francis Group, LLC, London, 2017.
32. *Мелешко Т.К., Пулялина А.Ю., Тянь Н.С., Полоцкая Г.А., Иванов И.В., Кукаркина Н.В., Тойкка А.М., Якиманский А.В.* // Высокомолекулярные соединения (сер. Б). 2017. Т. 59. № 2. С. 143.
33. *Avagimova N., Polotskaya G., Toikka A., Pulyalina A., Moravkova Z., Trchova M., Pientka Z.* // J. Applied Polymer Science. 2018. V. 135. P. 46320.
34. *Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Шугуров С.М., Зубакина Е.А., Тойкка А.М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 99.
35. *Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Викоšek V.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. С. 1975.
36. *Полоцкая Г.А., Лебедев В.Т., Пулялина А.Ю., Виноградова Л.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 3. С. 249.

37. Belmares M., Blanco M., Goddard W.A., Ross R.B., Caldwell G., Chou S.H., Pham J., Olofson P.M., Thomas C. // J. Computational Chemistry. 2004. V. 25. P. 1814.
38. Barton A.F.M. CRC Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton. 1991.
39. Vapor-Liquid Equilibrium and Distillation Calculator. Available online: <http://www.vle-calc.com> (accessed on 11 March 2020).
40. Pulyalina A., Faykov I., Nesterova V., Goikhman M., Podeshvo I., Loretsyan N., Novikov A., Gofman I., Toikka A., Polotskaya G. // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 645.

New Hybrid Membrane Based on Poly(*m*-Phenylene-*iso*-Phthalamide) for Pervaporation of Methanol/*n*-Heptane Azeotropic Mixture

A. Yu. Pulyalina^{1, *}, I. I. Faykov¹, A. S. Sorokina¹, N. S. Tian¹, I. S. Kuryndin², and G. A. Polotskaya^{1, 2}

¹*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 198504 Russia*

²*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199004 Russia*

*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

The object of this work is a new hybrid membrane based on poly(*m*-phenylene-*iso*-phthalamide) (PA) modified with a complex filler consisting of equal amounts of heteroarms star macromolecules (HSM) and [BMIM⁺Tf₂N⁻] ionic liquid (IL). Comparative studies of the structure were carried out on samples of membranes made of pristine PA and hybrid PA/HSM and PA/(HSM:IL) containing 5 wt % additives; methods of AFM, X-ray phase analysis, measurement of density and contact angles were used. The transport properties of membranes were studied in separation of a methanol/*n*-heptane mixture by the pervaporation method. The actuality of this problem is associated with the process of oil refining. In pervaporation of an azeotropic methanol/*n*-heptane mixture, the hybrid PA/(HSM:IL) membrane demonstrated higher performance and separation factor relative to reference membranes. Mechanical tests of the membranes revealed a high level of properties important for operation (strength and relative elongation) of the hybrid membrane.

Keywords: hybrid polymer membrane, pervaporation, methanol/*n*-heptane, azeotropic mixture