

УДК 541.6:66.071.6

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

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

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

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

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

Полимерная матрица	Содержание MOF	P(CO ₂), Баррер	P(O ₂), Баррер	α (CO ₂ /CH ₄)	α (O ₂ /N ₂)	Ссылка
Полисульфон	Нет	5.3	—	10.6	—	[19]
	1% ZIF-8	6	—	4.1	—	
	3% ZIF-8	7.6	—	4.8	—	
	5% ZIF-8	8.1	—	5.1	—	
	Нет	—	—	—	—	[20]
	16% ZIF-8	—	—	—	—	
Полифениленэфир сульфон	Нет	6.8	—	—	—	[21]
	10% ZIF-8	9.8	—	—	—	
	20% ZIF-8	23	—	—	—	
	30% ZIF-8	26	—	—	—	
PIM-1	Нет	4390	580	14.2	3.2	[22]
	11% ZIF-8	4815	820	15.0	3.3	
	28% ZIF-8	4270	870	18.6	4.5	
	43% ZIF-8	6300	1680	14.7	4.8	
Ацетат целлюлозы	Нет	8.16	1.28	11.5	2.8	[23]
	4.1% ZIF-67	11.14	1.39	8.0	1.7	
Полиимиды						
Matrimid™ 5218	Нет	10.2	—	12.8	—	[24]
	15% ZIF-8	13.3	—	8.3	—	
	Нет	9.52	2.18	39.7	7.0	[25]
	20% ZIF-8	9	~2	45.0	~6.7	
	40% ZIF-8	24.55	5.88	27.6	5.6	
	Нет	8.07	2.62	35.1	7.3	[26]
	5% ZIF-8	10.05	3.15	38.7	6.7	
	10% ZIF-8	13.67	4.64	30.4	7.4	
	20% ZIF-8	16.63	5.63	36.2	6.4	
	30% ZIF-8	28.72	10.18	24.8	6.1	
6FDA-TeMPD	Нет	1468.3	207.1	22.6	3.6	[27]
	5% ZIF-8	1695	271.9	20.1	3.6	
	10% ZIF-8	1881.7	360.5	19.0	3.9	
	20% ZIF-8	2027.6	428.7	16.9	3.7	
Ultem™	Нет	14	—	28.0	—	[28]
	13% ZIF-8	26	—	37.1	—	

в ск-CO₂. Для этого были получены МСМ на основе ряда ранее исследованных полиимидов с введенными металлоорганическими каркасными соединениями ZIF-8 и ZIF-67, которые затем подвергались обработке в ск-CO₂ с целью максимального

увеличения потока газа через мембрану. Представлены результаты исследования влияния обработки полученных МСМ в ск-CO₂ на структуру и газотранспортные свойства мембран, а также изучена стабильность достигнутого эффекта.

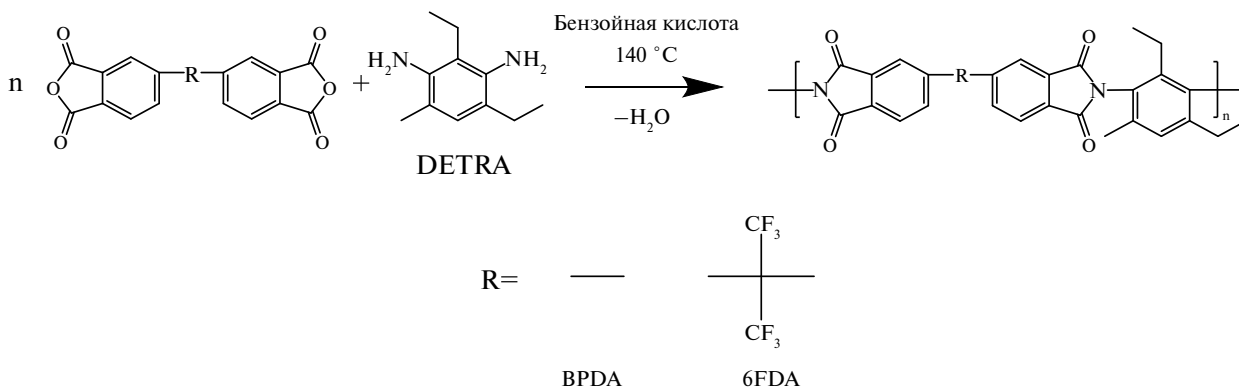


Рис. 1. Схема синтеза ПИ 6FDA-DETDA и ПИ BPDA-DETDA.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров

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

Синтез металлоорганических каркасных соединений

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

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

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

Приготовление полимерных пленок

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

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

Методика обработки ск- CO_2

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

Методика измерения параметров газопроницаемости

Эффективные коэффициенты проницаемости P [см³ (н.у.) см/см² с см рт. ст.] и диффузии D [см²/с] для He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ (чистота 99.99%) определяли на барометрической установке с датчиком давления MKS Baratron при температуре 22 ± 2°C. Давление над мембраной варьировали в интервале 1–3 бар, давление под мембраной не превышало 16 мбар. В ходе эксперимента мембрану герметично закрепляли в мембранной ячейке. С помощью турбомолекулярного и форвакуумного мембранного насосов подмембранное и надмембранное пространство откачивали до давления 10^{–2} мбар. Затем с помощью датчиков давления проводили определение фоновых сигналов изменения давления за время t в калиброванном объеме, который регистрировали с помощью АЦП. После этого в надмембранное пространство ячейки подавали исследуемый газ и определяли $\Delta p/\Delta t$ для исследуемого газа. Измерение стационарного потока через полимерную пленку осуществляли при временах (4–6) · θ , где θ – время запаздывания. Значение эффективного коэффициента проницаемости при н.у. рассчитывали по формуле:

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

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

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

Эффективные коэффициенты растворимости газов S [см³/см³ см рт. ст.] рассчитывали как P/D .

Селективность проницаемости газов определяли как

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

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

Определение газопроницаемости мембран для смеси CO₂/CH₄ состава 37/63 об. % проводили при $t = 22$ –23°C с возможностью определения их концентрации в потоке ретентата и пермеата дифференциальным методом на газоразделительной установке с хроматографическим детектированием [54]. В качестве газа-носителя использовали He.

Коэффициент проницаемости компонента А в смеси находили по формуле:

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

где P_A – коэффициент газопроницаемости [см³ (н.у.) см/см² с см рт. ст.]; l – толщина селективного слоя [см]; Δp – разность давлений пермеата и ретентата [см рт. ст.]; T – температура ячейки [K]; S – рабочая площадь поверхности мембраны [см²]; P_{atm} – атмосферное давление [см рт. ст.]; ω_A – мольная доля компонента А в пермеате; $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ – объемная скорость пермеата [см³/с].

Фактор разделения f рассчитывали следующим образом:

$$f = \frac{Y_{H_2}/Y_{C_x}}{X_{H_2}/X_{C_x}}, \quad (8)$$

где Y_{H_2}/Y_{C_x} – отношение концентраций газов C_x в пермеате, X_{H_2}/X_{C_x} – отношение их концентраций в ретентате.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

Таблица 4. Влияние обработки MCM ск-CO₂ на селективность

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

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

показало, что повышение концентрации частиц ZIF-8 с 10 до 20 мас. % в матрице BPDA-DETDA ожидаемо приводит к более заметному повышению проницаемости газов (за исключением гелия и водорода). При этом селективность MCM как с 10%, так и с 20% ZIF-8 (табл. 4) в основном сохраняется на уровне исходной матрицы [39]. Для пар газов, содержащих водород и гелий, наблюдается некоторое увеличение селективности (для исходных пленок $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4) = 13$ и 11 для BPDA и 6FDA полиимидов соответственно, тогда как для MCM $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4) = 18$ –21 и 14) за счет упомянутого выше роста коэффициентов проницаемости водорода и гелия. Интересно, что коэффициенты диффузии газов при введении 10% ZIF-8 в матрицу BPDA-DETDA практически не изменяются, а при введении 20% даже незначительно снижаются (табл. 2 и 3). Уменьшение коэффициентов диффузии наблюдается и при введении 10% ZIF-8 в более проницаемую матрицу 6FDA-DETDA (табл. 2 и 3). Этот факт может объясняться удлинением диффузионного пути в MCM, как и в случае введения “непроницаемых” наполнителей [46], что косвенно подтверждает частичную блокировку транспорта газов

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

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

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

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

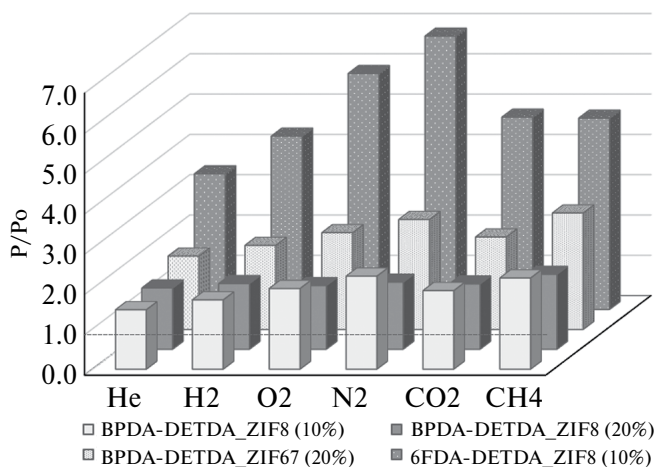


Рис. 2. Влияние обработки ск- CO_2 на газопроницаемость МСМ различного состава.

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

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

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

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

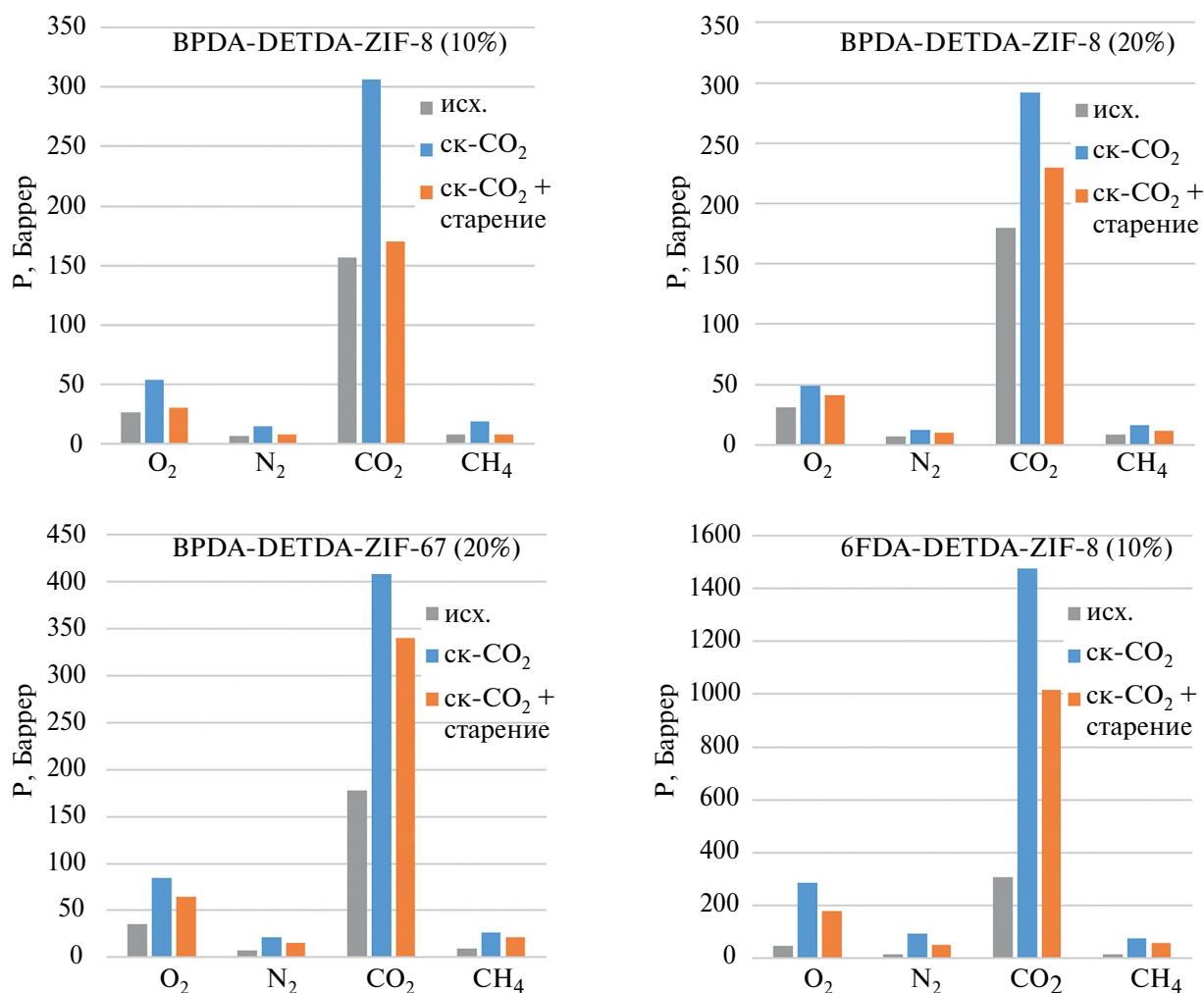


Рис. 3. Влияние хранения модифицированных MCM на воздухе в течение 1 месяца на их газопроницаемость.

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

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

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

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

Старение мембран, обработанных методом ск- CO_2

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

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

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

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

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

для компонентов смеси в пределах экспериментальных погрешностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены новые композиционные мембраны на основе полиимидов BPDA-DETDA и 6FDA-DETDA с введенными металлоорганическими каркасными соединениями ZIF-8 и ZIF-67. Экспериментальное исследование газотранспортных свойств таких МСМ показало, что введение металлоорганических частиц незначительно увеличивает проницаемость газов по сравнению с исходными полимерными матрицами, причем возрастание потока отмечено преимущественно для гелия и водорода. Последующая обработка исследуемых МСМ в ск- CO_2 продемонстрировала, что такой метод объемной модификации позволяет значительно повысить уровень проницаемости всех исследуемых газов через мембраны, при этом отмечено, что достигнутый эффект зависит от газа, концентрации вводимых частиц и природы матрицы. Наилучший результат был достигнут для образцов 6FDA-DETDA-ZIF-8 на основе 6FDA-DETDA, для которых увеличение эффективных коэффициентов проницаемости составило от 3.5 до 7 раз относительно исходных значений в зависимости от газа. При этом возрастание проницаемости было обусловлено как увеличением коэффициентов диффузии, так и коэффициентов растворимости газов. При этом отмечено, что общий уровень селективности изменяется незначительно, а селективность по паре CO_2/CH_4 практически остается на уровне исходных образцов, в отличие от показателей ранее обработанного базового полимера, для которого после обработки в ск- CO_2 селективность заметно снижалась. Такой эффект сохранения селективности при росте проницаемости газов может быть связан с “активацией” введенных селективных частиц в результате удаления остаточного растворителя из полимерной матрицы. Также в работе впервые исследована стабильность газотранспортных характеристик полимерных мембран после обработки в ск- CO_2 . Установлено, что хранение модифицированных образцов на воздухе приводит к снижению проницаемости относительно свежесобраных мембран, однако полученные значения остаются на уровне, превышающем начальные показатели. Отметим, что в случае матрицы BPDA-DETDA образцы с повышенным содержанием частиц показывают большую стабильность газотранспортных свойств, что может свидетельствовать о стабилизирующей функции введения повышенной концентрации ZIF, обеспечивая дополнительное преимущество МСМ перед традиционными полимерными матрицами в качестве объектов при таком методе модификации. Однако для сохранения эффекта обработки значение имеет

и выбор полимера. Так, для мембраны 6FDA-DETDA-ZIF-8 коэффициент проницаемости CO_2 для состаренных модифицированных образцов превышает значение для исходной МСМ в 3 раза при сохранении уровня селективности по паре CO_2/CH_4 . Таким образом, полученные результаты показывают, что при выборе полимера для разработки новых МСМ преимущество оказывается за полимерами с повышенной газопроницаемостью. При этом обработка таких мембран в ск- CO_2 позволит дополнительно повысить поток газа при сохранении уровня селективности исходного полимера. Продемонстрированный эффект улучшения газотранспортных свойств при обработке МСМ на основе полиимидных матриц 6FDA-DETDA и BPDA-DETDA в ск- CO_2 может быть использован для дальнейшего применения предложенного метода модификации с целью повышения газопереноса через МСМ на основе других полимеров, в том числе и высокопроницаемых.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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