

УДК 541.64: 532.72

ВЛИЯНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНОГО МИНЕРАЛА НАТИСИТ НА ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДА P84

© 2024 г. А. Е. Мухин¹, Г. А. Полоцкая², Е. Б. Лодонова¹, И. С. Курындин²,
В. Н. Яковенчук^{3, 4}, Г. О. Калашникова³, А. Ю. Пулялина^{1, 3, *}

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, 198504, Россия

² Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург 199004, Россия

³ Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН, Апатиты, 184209, Россия

⁴ Геологический институт, Кольский научный центр РАН, Апатиты, 184209, Россия

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

Поступила в редакцию 08.11.24

После доработки 28.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Развитие мембранных процессов требует новых материалов для создания высокоэффективных мембран. В данной работе создан композит на основе сополиимида P84 с использованием добавок нового модификатора титаносиликатного минерала натисит. Для этого осуществлен синтез натисита и проведена его идентификации. Композит P84/натисит (5 мас.%), приготовленный в растворе ДМФ, использован для получения плоской пленочной мембраны. Изучены особенности физико-химических, механических и газотранспортных свойств мембраны P84/натисит в сравнении с P84 мембраной. Транспортные свойства оценивали по проницаемости He, O₂, N₂ и CO₂ через мембраны. Величина проницаемости газов через мембраны из композита ниже, по сравнению с чистым P84, а селективность разделения пар газов H₂/N₂, CO₂/N₂ и O₂/N₂ улучшается за счет включения модификатора натисит. Показано, что введение 5 мас.% добавок натисита не оказывает существенного изменения на физико-механические свойства мембраны P84/натисит (5%), которые отвечают требованиям технологичности.

Ключевые слова: сополиимид, натисит, мембраны, газоразделение

DOI: 10.31857/S2218117224060053, **EDN:** MBCWAJ

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии обеспечивают ряд преимуществ с точки зрения экологических требований, высокой энергоэффективности и низких капитальных затрат по сравнению с традиционными технологиями-аналогами, поэтому перспективы их использования расширяются [1, 2]. Мембранное газоразделение успешно развивается для решения задач химической и нефтехимической промышленности [3–6]. Развитие мембранных процессов требует поиска новых материалов для создания высокоэффективных мембран [7, 8]. Модификация известных полимеров позволяет изменять их первоначальные свойства и дополнять новыми. В качестве модификаторов успешно используют различные неорганические частицы, включая

углеродные наночастицы, металл-органические каркасы, оксид кремния [9–11].

В настоящее время внимание исследователей привлекают каркасные титаносиликаты – современные цеолитоподобные соединения с открытой и жесткой каркасной структурой. Титаносиликаты обладают ценными функциональными свойствами, обычно стабильны в агрессивных средах и благодаря адсорбционной способности эффективны для селективного удаления ряда радионуклидов из жидких радиоактивных отходов [12, 13] и газовых сред [14, 15]. Кроме устойчивости к радиации они демонстрируют высокую термическую и химическую стабильность.

В природных условиях образование титаносиликатных минералов обусловлено протеканием

гидротермальных и окислительно-восстановительных процессов Земли в течение очень длительного по геологическим меркам времени [16]. Количество таких минералов добываемых в промышленных масштабах, крайне ограничено. В настоящее время известно более 130 образцов минералов Кольского полуострова, содержащих в своем составе титан. И только для 35 из них в литературе встречается описание синтетических аналогов. Осуществлен синтез минерала натисит $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$ [17], в частности на основе TiCl_4 , являющегося продуктом переработки лопаритового концентрата АО «Апатит» [18]. Для минерала натисит характерна относительная простота и стабильность воспроизведения методики гидротермального синтеза его аналога на основе чистых реактивов. Натисит представляет интерес для области фотохимии и электрохимии, так как обладает проводимостью по ионам Na^+ и перспективен для получения функциональной высокотехнологичной керамики с ионной сверхпроводимостью [19].

Отдельный интерес натисит представляет и для области мембранных технологий ввиду возможности получения модификаций со стабильной кристаллической структурой при низкой температуре и высоких давлениях [20].

Кристаллическая структура натисита главным образом представляет собой укладку слоев, состоящих из вершинно-связанных пирамид TiO_5 и тетраэдров SiO_4 . Эти слои чередуются со слоями реберно-связанных искаженных октаэдров NaO_6 . Для натисита характерна тетрагональная сингония и $P4/nmm$ пространственная группа. Параметры элементарной ячейки: $a = 6.49$, $c = 5.10$, углы $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$, объем ячейки – $214.280(15) \text{ V}, \text{ \AA}^3$.

В настоящей работе натисит был выбран в качестве наполнителя матрицы сополиимида P84 для разработки нового композитного материала. На рис. 1 показана структура натисита и формула сополиимида. Сополиимид P84 {(сополиимид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбонowego диангирида и (80% толуолдиизоцианата +20%

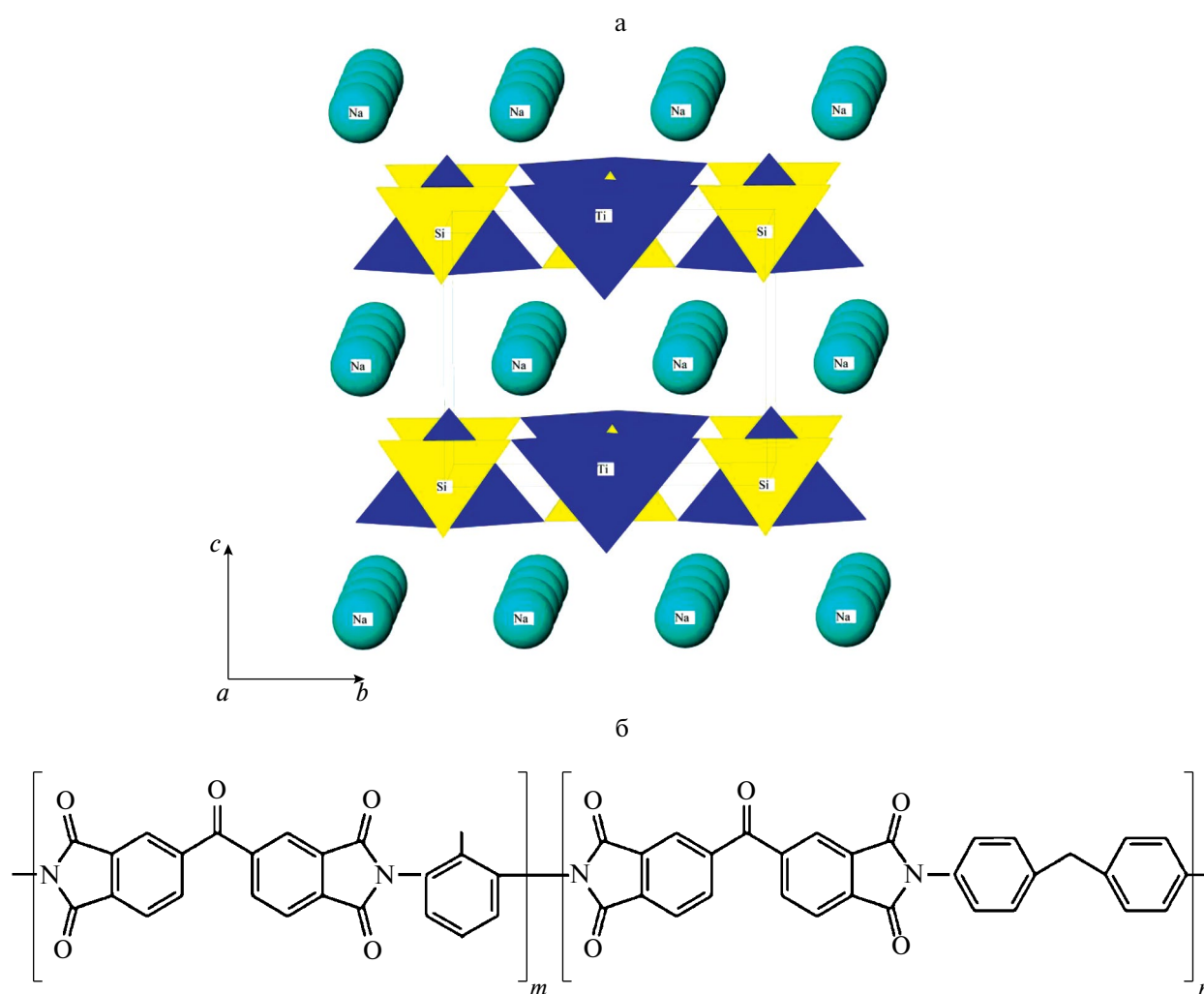


Рис. 1. Кристаллическая структура натисита, $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$ и химическая формула сополиимида P84.

метиленидифенилдиизоцианата)} является коммерчески доступным полимером, который сочетает хорошие механические свойства, химическую стойкость и низкую гидрофильность; он уже изучался в качестве мембранного материала для ультрафильтрации [21], нанофильтрации [22], первапарации [23] и разделения газов [24].

Целью нашей работы было создание композита на основе P84, модифицированного 5 мас.% синтетического натисита, формование мембраны и изучение влияния титаносиликатного минерала *натисит* на структуру, физико-химические и газотранспортные свойства сополиимида P84.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе был использован сополиимид P84 (HP Polymer GmbH, Австрия) с $MW = 153 \cdot 10^3$ г/мол и плотностью $1,323$ г/см³. *N,N*-Диметилформамид (ДМФА) (Вектон, Россия), использовался как растворитель для полимера. Источником титана для синтеза натисита служил раствор $TiCl_4$ – продукт переработки лопаритовой руды Кольского полуострова (Ловозёрский ГОК, Мурманская область, производитель и поставщик $TiCl_4$ – Соликамским магниевый завод (Россия). Остальные компоненты синтеза ($NaOH$ и $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) реактивной чистоты были произведены НеваРеактив, Россия.

Синтез натисита осуществляли при следующем соотношении компонентов реакционной смеси: $5.6 Na_2O/3.1 SiO_2/1TiO_2/134.96 H_2O$ [18]. Реакция проводилась в стальных автоклавах (ТОРТ-НТ100, Республика Корея) с PTFE вкладышами объемом 100 мл в течение 4 суток без перемешивания и при постоянной температуре $230^\circ C$ и атмосферном давлении. Синтезированный порошкообразный продукт подвергали вакуумной фильтрации с последующей промывкой трехкратным (по отношению к исходному объему реакционной смеси) объемом дистиллированной H_2O , затем сушили при температуре $75^\circ C$ в течение 5 часов.

Для идентификации синтезированного натисита применяли рентгенофазовый анализ на порошковом дифрактометре. Параметры съемки образцов: рентгеновский генератор 40 kV, 15 mA, шаг сканирования – 0.02° , диапазон сканирования 5° – 70° ; скорость съемки – 1° /мин.

Композит сополиимида P84 с натиситом был получен путем смешения порошков P84 (95 мас.%) и натисита (5 мас.%) в агатовой ступке в течение 1 часа. После этого полученную порошкообразную смесь растворяли в ДМФА таким образом, чтобы получить концентрацию твердой фазы 15 мас.%. Для полной гомогенизации раствора композита

проводилось интенсивное перемешивание на механической мешалке в течение 2 суток при температуре $25^\circ C$.

Рентгенофазовый анализ

Данные порошковой рентгеновской дифракции, получены с помощью порошкового дифрактометра Rigaku “Miniflex II” в диапазоне 2θ от 5° до 70° с шагом сканирования 0.02° для 2θ . Рентгеновская трубка дифрактометра – Cu, с нормальным фокусом, напряжением 40 кВ и 15 мА.

Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия порошка натисита проведена на электронно-зондовом микроскопе Leo-1450 с энергодисперсионной электроннозондовой приставкой Oxford Instruments Ultim Max 100 analyzer.

Приготовление мембран

Мембраны из сополиимида P84 и композита P84/натисит в виде тонких непористых пленок толщиной ~ 50 мкм были получены путем отлива полимерного раствора (15 мас. %) в ДМФА на силиконизированную стеклянную подложку и испарения растворителя в сушильном шкафу при $60^\circ C$ в течение ~ 1 дня. Впоследствии мембраны отделяли от подложки и сушили в вакуумном шкафу при $50^\circ C$ в течение 7 дней для достижения постоянного веса.

Характеризация мембран

Плотность композита P84/натисит (ρ_c) была рассчитана на основе данных по плотности исходных веществ при условии, что соблюдается аддитивность объемов в соответствии с уравнением [25, 26]:

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}}, \quad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности P84 и натисита; w_1 и w_2 – массовые доли этих компонентов.

Доля свободного объема пленки сополиимида P84 (*FFV*) была рассчитана по методу Бонди [27]:

$$FFV = (V_0 - 1.3V_w)/V_0, \quad (2)$$

где $V_0 = 1/\rho$ – удельный объем полимера; V_w – ван-дер-ваальсовый объем мономерного звена P84, рассчитанный по методу групповых вкладов Аскадского.

Доля свободного объема композита Р84/натисит (FFV_C) рассчитана по следующему уравнению [28]:

$$FFV_C = 1 - \rho_c \cdot \frac{W_1}{\rho_1} \cdot (1 - FFV) - \rho_c \cdot \frac{W_2}{\rho_2}, \quad (3)$$

где w_1 и w_2 – массовые доли Р84 и натисита, ρ_c – плотность композита.

Газотранспортные свойства

Газопроницаемость мембран была измерена по отношению к индивидуальным газам высокой степени чистоты (He , O_2 , N_2 и CO_2) барометрическим методом на лабораторной вакуумной установке, включающей статическую ячейку с эффективной площадью 5.25 см^2 при 30°C [29]. Образец мембраны помещался в ячейку с последующей герметизацией системы под действием вакуумирования. Исследуемый газ подавали в часть ячейки над мембраной при постоянном давлении p (150 кПа). Проницаемость газа через полимерную мембрану определяли по увеличению давления Δp в калиброванном объеме V_p части ячейки под мембраной за интервал времени Δt при установившемся режиме проницаемости. Коэффициент проницаемости (P) оценивался по следующему уравнению:

$$P = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{V_p \cdot l}{S \cdot p} \cdot \frac{1}{RT}, \quad (4)$$

где l – толщина мембраны, S – площадь мембраны, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная. Коэффициент проницаемости P рассчитывался в Баррерах (1 Баррер = 10^{-10} см^3 (STP) $\text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})$).

Каждый эксперимент повторяли 3 раза для контроля воспроизводимости данных.

Идеальная селективность ($\alpha_{i/j}$) для газа i по отношению к газу j рассчитывалась по следующему уравнению:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j}. \quad (5)$$

Механические испытания

Исследование деформационного поведения полученных мембран и определение их механических характеристик проводили с помощью Разрывной машины 2166 Р5 (Точприбор, Россия). Образцы с размерами $40 \times 5 \text{ мм}$ закрепляли в зажимах тисочного типа. Их одноосное растяжение осуществляли со скоростью 40 мм/мин и записывали кривые напряжение-деформация. По эти кривым рассчитывали разрывную прочность, модуль упругости (модуль Юнга) и относительно удлинение при разрыве. Испытание для каждого образца повторяли по несколько раз. Разброс значений найденных механических характеристик не превышал 5% от их величины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осуществлен синтез натисита, источником титана для которого служил раствор TiCl_4 , полученный при переработке лопаритовой руды Кольского полуострова (Ловозёрский ГОК, Мурманская область). Идентификация порошкообразного продукта осуществлена методом рентгенофазового анализа (рис. 2).

Определены некоторые параметры синтезированного натисита: молекулярная масса 202 г/мол ; плотность 3.15 г/см^3 .

Анализ морфологии порошка натисит с идентификацией формы частиц проводили при помощи сканирующего электронно-зондового микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной

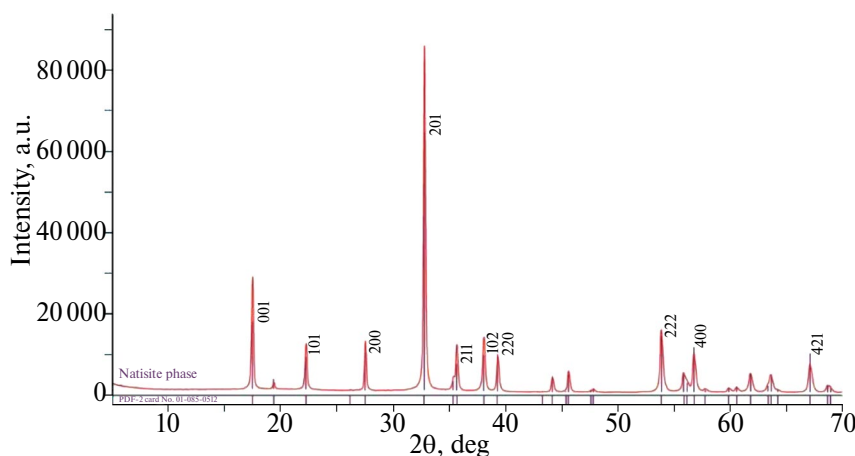


Рис. 2. Рентгенограммы порошков синтезированного натисита.

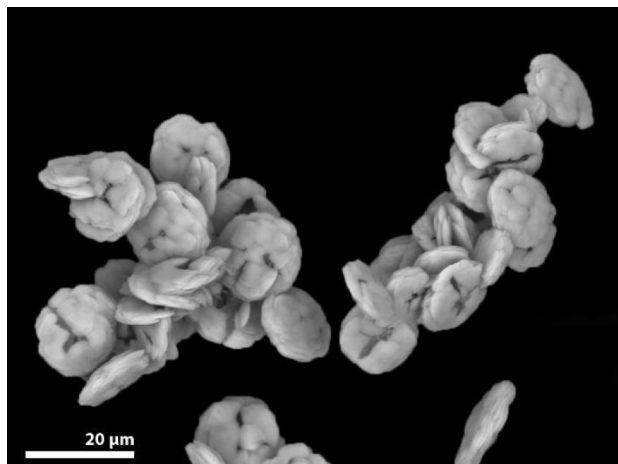


Рис. 3. Снимок электронно-зондовой микроскопии для синтетического натасита.

электроннозондовой приставкой Oxford Instruments Ultim Max 100 analyzer (рис. 3)

Для сравнения и подтверждения высокого качества синтетического натасита, полученного на основе $TiCl_4$, дополнительно была проведена ИК-спектроскопия синтетической фазы и ее сопоставление с ИК спектром [30] природного прототипа синтетики (рис. 4).

По результатам анализа можно отметить, что ИК спектр синтетического аналога натасита полностью идентичен спектру минерала [30], поскольку инфракрасный спектр натасита содержит серию хорошо разрешенных максимумов поглощения области валентных и деформационных колебаний молекул H_2O и OH -групп (3406, 1866, 1736, 1644 cm^{-1}), максимумы области колебаний $Ti-O$ связей в октаэдрах и $Si-O$ связей в тетраэдрах

(884 cm^{-1}), и валентных колебаний $Si-O-Si$ связей (625 cm^{-1}) [30]. Данные дополнительно подтверждают хорошее качество получаемого на основе $TiCl_4$ натасита.

Для исследований были получены композиты P84/натасит с различным содержанием натасита. Однако при содержании более 5 мас.% наблюдалось существенное снижение эластичности мембран и ухудшение газоразделения. В связи с этим для дальнейшего исследования были выбраны композиты, содержащие 5% добавок.

Композит P84/натасит, содержащий 5 мас. % натасита, был приготовлен в растворе ДМФА и использован для получения мембран толщиной ~50 μm . Изучены особенности физико-химических, механических и газотранспортных свойств пленочной мембраны P84/натасит в сравнении с P84 мембраной.

В табл. 1 приведены данные по плотности и характеристикам свободного объема мембран, приготовленных из P84 и его композита P84/натасит. Как видно из табл. 1, плотность мембраны увеличивается после включения в P84 матрицу 5 мас.% натасита ($\rho = 3.15$ г/см³). Характеристики удельного занятого объема полимера ($1/\rho$) и доли свободного объема (FFV) для мембран из композита P84/натасит уменьшаются по сравнению с исходным P84.

Таблица 1. Физические свойства исследуемых мембран

Мембрана	Плотность, г/см ³	$1/\rho$, см ³ /г	FFV
P84 [31]	1.323	0.756	0.0820
P84/натасит	1.363	0.733	0.0799

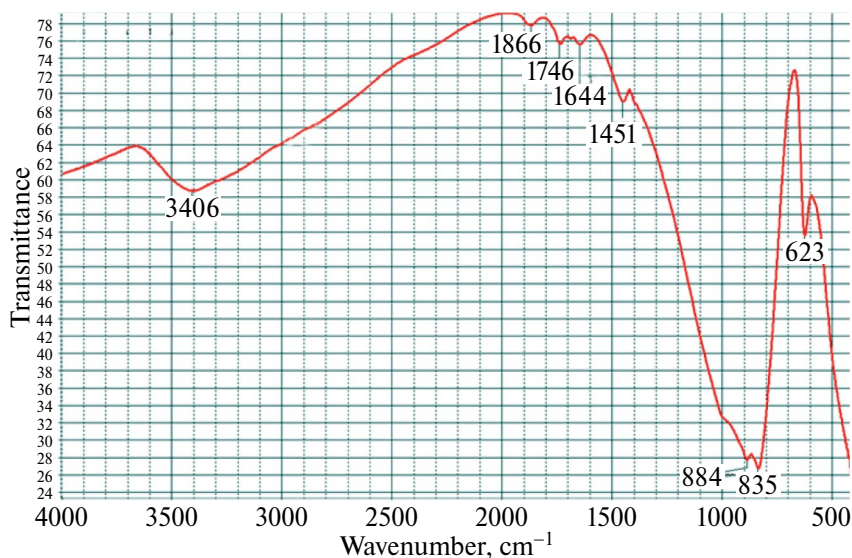


Рис. 4. ИК спектр натасита, синтезированного на основе $TiCl_4$.

Транспортные свойства

На рис. 5 представлены данные по проницаемости He, O₂, N₂ и CO₂ через мембраны P84 и P84/натисит. Уровень газопроницаемости определяется размером молекул газа и, следовательно, проницаемость газов уменьшается с увеличением эффективного кинетического диаметра молекул газа [32] в следующем порядке: He (0.178 нм) > O₂ (0.289 нм) > CO₂ (0.302 нм) > N₂ (0.304 нм). Установлено, что проницаемость всех исследованных

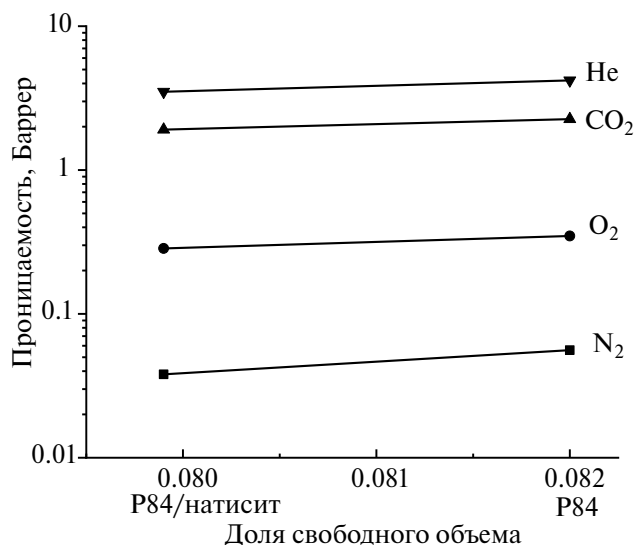


Рис. 5. Зависимость коэффициента проницаемости от доли свободного объема (FFV) для мембран P84 и P84/натисит.

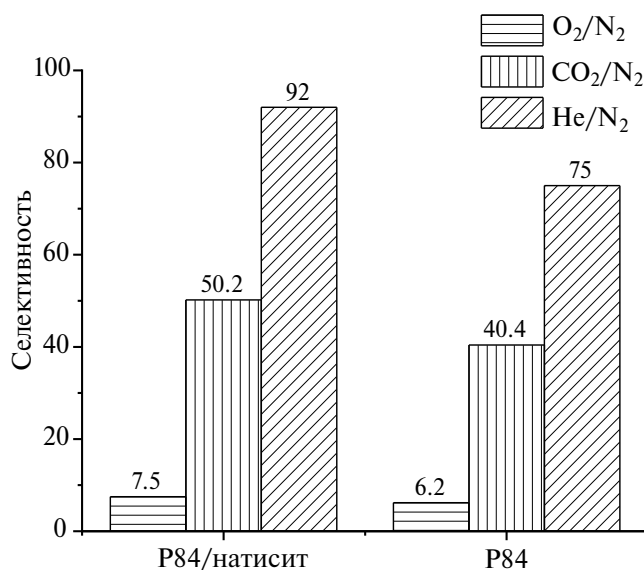


Рис. 6. Селективность разделения пар газов H₂/N₂, CO₂/N₂ и O₂/N₂ при использовании мембран P84 и P84/натисит.

газов через мембрану P84/натисит ниже, чем через P84 мембрану. Причина поясняется осью абсцисс рис. 5, где представлены данные по доле свободного объема мембран (табл. 1). Включение модификатора натисит уменьшает свободный объем мембраны, и величина проницаемости газов через мембраны из композита P84/натисит оказывается ниже, по сравнению с чистым P84. Аналогичный эффект уменьшения свободного объема и снижения проницаемости газов H₂, CO₂ и CH₄ наблюдали при модификации сополиимида P84 наноалмазами в работе [31].

Рис. 6 демонстрирует селективность разделения пар газов H₂/N₂, CO₂/N₂ и O₂/N₂ с использованием мембран P84 и P84/натисит. Разделительная способность улучшается за счет включения в композит 5 мас.% модификатора натисит, что может быть связано с изменением внутренней структуры мембраны.

Для сравнительной оценки разделительной способности исследуемых мембран на основе P84 и его композита, их транспортные свойства были нанесены на диаграмму Робсона, которая включает данные по проницаемости O₂ и селективности разделения пары газов O₂/N₂ для большого количества опубликованных полимерных мембран с линиями верхних границ Робсона для 1991 г. [33] и 2008 г. [34]. Как следует из рис. 6, позиция P84 улучшается за счет перехода в область более высокой селективности разделения пары O₂/N₂ после включения 5 мас.% натисита в матрицу P84. Этот факт показывает перспективность титаносиликата натисит в качестве модификатора мембраны из P84.

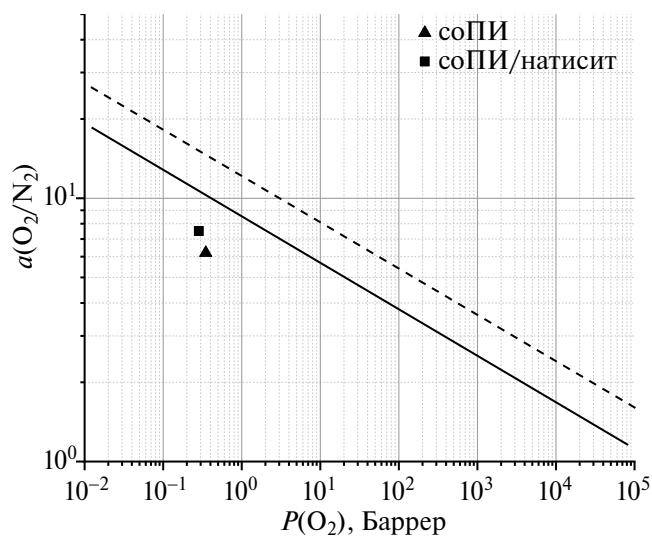


Рис. 7. Диаграмма “проницаемость-селективность” для пары газов O₂/N₂. На диаграмме представлены линии верхних границ Робсона для (—)1991 [33] и (---) 2008 [34].

Деформационное поведение мембран

Деформационное поведение мембран из Р84 и из композитов на его основе в первую очередь объясняется тем, что температура стеклования Р84 существенно выше комнатной температуры, при которой проводятся испытания. Как видно на рис. 8, кривые напряжения для всех образцов имеют типичный вид, характерный для хрупкого разрушения материала. В начале растяжения наблюдается упругая деформация пленок и кривая практически прямолинейна. Образцы не показывают пластических деформаций и разрушаются при небольших степенях растяжения.

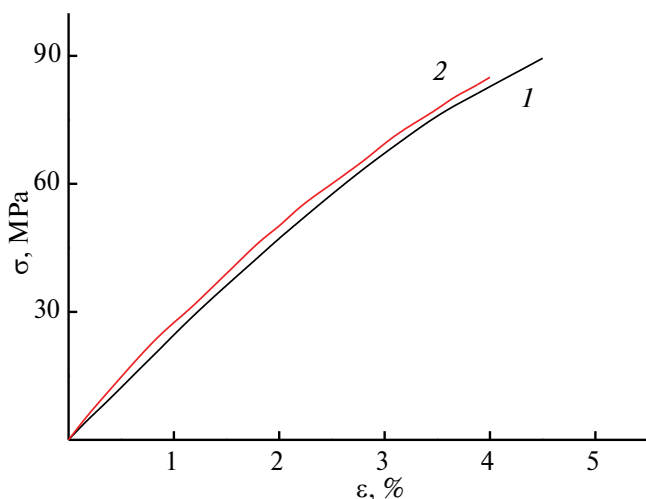


Рис. 8. Кривые напряжение-деформация, полученные при растяжении мембран (1) Р84 и (2) Р84/натисит.

Введение минерального наполнителя в полимерную матрицу приводит к росту модуля упругости и некоторому снижению прочности и относительного удлинения при разрыве (табл. 2). То есть взаимодействие между полимером и наполнителем слабее, чем между макромолекулами и титаносиликаты не являются активными наполнителями для Р84 сополиимида. При этом после введение небольшого количества добавок можно говорить только о тенденции в изменениях механических характеристик, поскольку они находятся в пределах разброса.

Таблица 2. Механические характеристики мембран

Образец	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
Р84	90 ± 5	2000 ± 100	4.5 ± 0.9
Р84/натисит	85 ± 4	2200 ± 100	4.0 ± 0.8

Следует отметить, что исследуемые мембраны имеют механические характеристики, достаточные для их удобного дальнейшего применения. Мембраны на основе сополиимидов с титаносиликатами по физико-механическим свойствам отвечают требованиям технологичности и могут успешно применяться в процессах газоразделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе создан композит на основе сополиимида Р84 с включением добавок нового модификатора титаносиликатного минерала натисит. Для этого осуществлен синтез натисита, (источником титана для которого служил раствор $TiCl_4$, полученный при переработке лопаритовой руды Кольского полуострова) проведена его идентификации методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии и сканирующей электронно-зондовой микроскопии. Композит Р84/натисит, содержащий 5 мас.% натисита, приготовленный в растворе ДМФ был использован для получения плоской пленочной мембраны. Изучены особенности физико-химических, механических и газотранспортных свойств мембраны Р84/натисит в сравнении с Р84 мембраной. Включение 5 мас.% синтетического натисита, приводит к увеличению плотности и уменьшению доли свободного объема в композите. При исследовании транспортных свойств установлено, что проницаемость газов He , O_2 , N_2 и CO_2 через мембраны из композита Р84/натисит ниже, по сравнению с чистым Р84. При этом селективность разделения пар газов H_2/N_2 , CO_2/N_2 и O_2/N_2 улучшается в композите за счет включения 5 мас.% натисита. Исследование деформационных характеристик показало, что введение небольшого количества добавок не оказывает существенного изменения в механических свойствах Р84 мембраны. Физико-механические свойства исследованной мембраны Р84/натисит(5%) отвечают требованиям технологичности и могут успешно применяться в процессах газоразделения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00374). Работа Полоцкой Г.А. и Курындина И.С. проведена в рамках выполнения государственного задания по теме № 124013000728-0.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”, РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования”, РЦ “Криогенный отдел”, РЦ “Методы

анализа состава веществ”, Междисциплинарный РЦ по направлению “Нанотехнологии”, РЦ “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники”, РЦ “Магнитно-резонансные методы исследования”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker R.W.* // Membrane Technology and Applications, third ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
2. *Nunes S.P., Culfaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., Visser T., Koops G.H., Jin W. Ulbricht M.* Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes // Membr.Sci. 2020. 598. 117761.
3. *Соколов С.Е., Грушевенко Е.А., Волков В.В., Борисов И.Л., Маркова С.Ю., Шалыгин М.Г., Волков А.В.* Композиционная мембрана из полидецилметилсилоксана для разделения смесей углеводородов при пониженных температурах // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 6. С. 430–437.
4. *Сырцова Д.А., Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Безгин Д.А., Никифоров Р.Ю., Левин И.С., Белов Н.А.* Метод жидкофазного фторирования полимеров как способ увеличения селективности разделения O_2/N_2 // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 1. С. 42–55.
5. *Жмакин В.В., Маркова С.Ю., Тепляков В.В., Шалыгин М.Г.* Перспектива полимерных мембран для рекуперации ксенона из сбросных медицинских газовых смесей // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 128–136.
6. *Алентьев А.Ю., Никифоров Р.Ю., Левин И.С., Царев Д.А., Рыжих В.Е., Сырцова Д.А., Белов Н.А.* Газотранспортные свойства сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 494–504.
7. *Ismail A.F., Chandra Khulbe K. Matsuura T.* Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic. (1st Ed.). 2015. Springer International Publishing: Imprint: Springer, Cham, 2015
8. *Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Сырцова Д.А., Белов Н.А.* Полимерные материалы для решения актуальных задач мембранного газоразделения // Успехи химии. 2023. Т. 92(6) RCR 5083.]
9. *Polotskaya G.A., Penkova A. V., Toikka A. M., Pientka Z., Brozova L., Bleha M.* // Transport of small molecules through polyphenylene oxide membranes modified by fullerene. Sep. Sci. Techn.. 2007. V. 42 (2). P. 333–347.
10. *Polotskaya G.A., Avagimova N.V., Toikka A.M., Tsvetkov N.V., Lezov A.A., Strelina I.A., Gofman I.V., Pientka Z.* Optical, Mechanical, and Transport Studies of Nanodiamonds // Poly(Phenylene Oxide) Composites. Polymer Composites. 2017.
11. *Khan R., Liu W.-M., Haq I.U., Zhen H.-G., Mao H., Zhao Z.-P.* Fabrication of highly selective PEBA mixed matrix membranes by incorporating metal-organic framework MIL-53 (Al) // J. Membr. Sci. 2023. P. 686.
12. *Liang J., Li J., Li X., Liu K., Wu L., Shan G.* The sorption behavior of CHA-type zeolite for removing radioactive strontium from aqueous solutions // Separ. Purif. Technol. 230 (2020) 115874.
13. *Dyer A., Las T., Zubair M.* The use of natural zeolites for radioactive waste treatment: studies on leaching from zeolite/cement composites // J. Radioanal. Nucl. Chem. 243 (2000). P. 839–841.
14. *Guo X., Zhang P., Navrotsky A.* The thermodynamics of gas absorption and guest induced flexibility in zeolite Y. // Microporous Mesoporous Mater. 294 (2020) 109893.
15. *Qiang Z., Shen X., Guo M., Cheng F., Zhang M.* A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO_2 at room temperature // Microporous Mesoporous Mater. 287 (2019). P. 77–84.
16. *Moorea Eli K., Ostrovekkhova A., Hummer D., Morrison S., Peralta Y., Spielman S.J.* The influence of oxygen and electronegativity on iron mineral chemistry throughout Earth’s history // Precambrian Research. 2023. V. 386.
17. *Pekov V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Ksenofontov D.A., Pushcharovsky D.Yu.* Natisite, Na_2TiSiO_5 , an Indicator Mineral of Hyperagpaitic Hydrothermal Assemblages in the Lovozero and Khibiny Alkaline Plutons, Kola Peninsula: Occurrence, Crystal Chemistry, and Genetic Features // Geology of Ore Deposits. 2023. V. 62. P. 452–469.
18. *Kalashnikova G.O., Zhitova E.S., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A., Yakovenchuk V.N. et al.* The new method for obtaining titanosilicate AM-4 and its decationated form: Crystal chemistry, properties and advanced areas of application. Microporous and Mesoporous Materials. 2021. 313.
19. *Pushcharovsky D., Ivanov-Schitz A.* Structural Principles of Ion-Conducting Mineral-like Crystals with Tetrahedral, Octahedral, and Mixed Frameworks // Minerals. 2024. V. 14 (8). 770.
20. *Waskowska A., Gerward L., Olsen J.S., Sieradzki A., Morgenroth W.* Na_2TiGeO_5 : Crystal structure stability at low temperature and high pressure // J. of Physics and Chemistry of Solids. 2008. V. 69. P. 815–821.

21. Pulyalina A., Grekov K., Tataurova V., Senchukova A., Novikov A., Faykov I., Polotskaya G. Effect of Ionic liquid on formation of copolyimide ultrafiltration membranes with improved rejection of La^{3+} // Scientific Reports. 2022. V. 12.
22. White L.S. Transport properties of a polyimide solvent resistant nanofiltration membrane // J. Membr. 2002. 191.
23. Liu R., Qiao X., Chung T.S. The development of high performance P84 co-polyimide hollow fibers for pervaporation dehydration of isopropanol. Chem. Eng. Sci. 2005. 60, 6674.
24. Barsema J.N., Kapantaidakis G.C., van der Vegt N.F.A., Koops G.H, Wessling M. Preparation and characterization of highly selective dense and hollow fiber asymmetric membranes based on BTDA-TDI/MDI co-polyimide // J. Membr. 2003. 195.
25. Hill A.J., Hannink R.H.J. Nanostructure Control of Materials, CRC Press, Boca Raton. 2006.
26. White J.L., James L., Kim K.J., Thermoplastic and Rubber Compounds: Technology and Physical Chemistry // Carl Hanser Publishers. 2008.
27. Boyer R.F. Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses // J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem. 1969. 7. 2466–2466.
28. Zhang H., Wang S., Weber S.G. Morphology and free volume of nanocomposite Teflon AF 2400 films and their relationship to transport behavior // J. Memb. Sci. 2013.V. 443 P. 115–123.
29. Faykov I., Polotskaya G., Kuryndin I., Zoolshoev Z., Saprykina N., Tian N., Sorokina A., Pulyalina A. The effect of complex modifier consisting of star macromolecules and ionic liquid on structure and gas separation of polyamide membrane // Membranes. 2023. 13, P. 516.
30. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: Extended library // Springer Geochemistry/Mineralogy, Springer Science+Business Media Dordrecht. 2014. P. 1726.
31. Pulyalina A., Polotskaya G., Rostovtseva V., Pientka Z., Toikka A. Improved hydrogen separation using hybrid membrane composed of nanodiamonds and P84 copolyimide // Polymers. 2018. 10 (8), P. 828.
32. Alentiev A.Yu., Ryzhikh V.E., Syrsova D.A., Belov N.A. Polymer materials for solving actual problems of membrane gas separation // Russ. Chem. Rev. 2023. 92 (6), RCR5083.
33. Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V.62. P. 165.
34. Robeson L.M. The upper bound revisited // J. Membr. 2008. 320. P. 390–400.

Effect of Titanium Silicate Mineral Natisite on Gas Transport Properties of Copolyimide P84

A. E. Mukhin¹, G. A. Polotskaya², E. B. Ladanova¹, I. S. Kuryndin², V. N. Yakovenchuk^{3,4},
G. O. Kalashnikova³, A. Y. Pulyalina^{1,3,*}

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg, 198504, Russia

²Branch of the Federal State Budgetary Institution B.P.Konstantinov St. Petersburg Institute of Nuclear Physics of the Kurchatov Institute National Research Center – Institute of High Molecular Compounds, St. Petersburg 199004, Russia

³Center for Nanomaterial Science, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, 184209, Russia

⁴Geological Institute, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, 184209, Russia

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

The development of membrane processes requires new materials for the production of highly efficient membranes. In this work, a composite based on P84 copolyimide with the additives of a new modifier of the titanosilicate mineral natisite was created. For this purpose, natisite was synthesized and identified. The P84/natisite composite (5 wt.%) prepared in a DMF solution was used to obtain a dense membrane. The features of the physicochemical, mechanical and gas transport properties of the P84/natisite membrane were studied in comparison with the P84 membrane. Transport properties were estimated by the permeability of He, O₂, N₂ and CO₂ through the membranes. The value of gas permeability through the membranes made of the composite is lower compared to pure P84, and the selectivity of the separation of gas pairs H₂/N₂, CO₂/N₂ and O₂/N₂ is improved due to the inclusion of the natisite modifier. It has been shown that the introduction of 5 wt.% natisite additives does not have a significant effect on the physical and mechanical properties of the P84/natisite (5%) membrane, which meet the industrial requirements.

Keywords: copolyimide, naticite, membranes, gas separation