



МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



СОДЕРЖАНИЕ

Том 14, номер 1, 2024

Моделирование переноса ионов в трехслойной системе с ионообменной мембраной на основе уравнений Нернста–Планка и тока смещения <i>А. М. Узденова</i>	3
Межслойное сопротивление бислойной мембраны газопереносу <i>В. В. Угрозов</i>	13
Перспективы развития водородной энергетики. Полимерные мембраны для топливных элементов и электролизеров <i>И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев</i>	19
Синтез и газотранспортные свойства полинафтоиленбензимидазолов с кето- и сульфоновой мостиковыми группами <i>А. Ю. Алентьев, И. И. Пономарев, Ю. А. Волкова, Р. Ю. Никифоров, Д. А. Сырцова, Н. А. Белов</i>	33
Разделение водонефтяной эмульсии полиамидными мембранами, обработанными плазмой коронного разряда <i>В. О. Дряхлов, И. Г. Шайхиев, Д. Д. Фазуллин, И. Р. Низамеев, М. Ф. Галиханов, И. Ф. Мухамадиев</i>	46
Поли(уретан-имидазы) и поли(эфир-имидазы) как перспективные материалы для разработки газоразделительных и пермеационных мембран <i>А. Л. Диденко, А. С. Нестерова, Т. С. Анохина, И. Л. Борисов, В. В. Кудрявцев</i>	53
Памяти Владимира Алексеевича Шапошника	66

Contents

Vol. 14, No. 1, 2024

Modeling of Ion Transport in a Three-Layer System with an Ion-Exchange Membrane Based on the Nernst-Planck and Displacement Current Equations <i>A. M. Uzdenova</i>	3
Interlayer Resistance of Bilayer Membrane to Gas Permeation <i>V. V. Ugrozov</i>	13
Prospects for the Development of Hydrogen Energy. Polymer Membranes for Fuel Cells and Electrolysers <i>I. A. Stenina, A. B. Yaroslavtsev</i>	19
Synthesis and Gas Transport Properties of Polynaphthoylenebenzimidazoles with Keto- and Sulfonic Bridging Groups <i>A. Yu. Alentiev, I. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, R. Yu. Nikiforov, D. A. Syrtsova, N. A. Belov</i>	33
Separation of Water-Oil Emulsion by Polyamide Membranes Treated with Corona Plasma <i>V. O. Dryakhlov, I. G. Shaikhiev, D. D. Fazullin, I. R. Nizameev, M. F. Galikhanov, I. F. Mukhamadiev</i>	46
Poly(urethane-imides) as Perspective Materials for the Development of Gas Separation, Pervaporation and Filtration Membranes <i>A. L. Didenko, A. S. Nesterova, T. S. Anokhina, I. L. Borisov, V. V. Kudryavtsev</i>	53

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ В ТРЕХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ С ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЙ НЕРНСТА–ПЛАНКА И ТОКА СМЕЩЕНИЯ

© 2024 г. А. М. Узденова^{а, *}

^аКарачаево-Черкесский государственный университет имени У. Д. Алиева,
ул. Ленина, 29, Карачаевск, 369200 Россия

*e-mail: uzd_am@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Моделирование переноса ионов в трехслойной системе, содержащей ионообменную мембрану и два смежных с ней диффузионных слоя, позволяет описывать селективность мембраны путем определения плотности ее фиксированного заряда. Для теоретического анализа переноса ионов в таких системах широко используются уравнения Нернста–Планка и Пуассона. В статье показано, что в гальванодинамическом режиме функционирования мембранной системы, когда задается плотность протекающего тока, уравнение Пуассона в модели переноса ионов может быть заменено на уравнение для тока смещения. Построена новая модель в виде краевой задачи для системы уравнений Нернста–Планка и уравнения для тока смещения, на основе которой рассчитаны концентрации ионов, напряженность электрического поля, плотность пространственного заряда и хронопотенциограмма ионообменной мембраны и смежных с ней диффузионных слоев в режиме постоянного тока. Результаты расчета предлагаемой модели хорошо согласуются с результатами моделирования на основе ранее описанного подхода с использованием уравнений Нернста–Планка и Пуассона, а также с аналитической оценкой переходного времени. Показано, что в случае трехслойной геометрии задачи требуемая точность численного расчета с использованием предлагаемой модели достигается при меньшем количестве элементов вычислительной сетки и занимает меньше (в 26.7 раза для рассматриваемых параметров системы) процессорного времени по сравнению с моделью на основе уравнений Нернста–Планка и Пуассона.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, трехслойная мембранная система, перенос ионов, постоянный ток, уравнения Нернста–Планка–Пуассона, уравнение для тока смещения

DOI: 10.31857/S2218117224010012, **EDN:** OKZVCE

ВВЕДЕНИЕ

Электромембранные процессы являются технологической основой электролизных аппаратов, нано- и микрофлюидных устройств, которые применяются при очистке растворов, переработке сельскохозяйственной продукции, выполнении химических анализов и многих других сферах человеческой деятельности [1–5].

Математическое моделирование является важным инструментом исследования мембранных систем, дополняющим экспериментальные знания. Для математического описания явлений массопереноса в растворах электролитов в литературе описано несколько соотношений, подробные обзоры которых даны в работах [6–8]. Наиболее полное

описание явлений переноса в многокомпонентных растворах электролитов основано либо на так называемом подходе Стефана–Максвелла, либо на термодинамике необратимых процессов, связывающей потоки тепла, электричества, импульса и отдельных компонентов с соответствующими движущими силами в системе феноменологических уравнений [8–10].

Более упрощенный подход к описанию процесса массопереноса в растворах электролитов дает уравнение переноса Нернста–Планка, учитывающее диффузию, миграцию ионов и конвекцию раствора. Уравнение Нернста–Планка получено для разбавленных растворов и требует задания таких параметров, как коэффициент диффузии и подвижность ионов, которые считаются постоянными.

Подробный обзор других ограничений уравнений Нернста–Планка можно найти в [6].

Уравнения Нернста–Планка вместе с уравнением Пуассона (НПП) для электрического потенциала образуют систему связанных уравнений, которая широко используется при исследованиях электромембранных систем [6–12]. Эта система позволяет описать нарушение электронейтральности раствора и образование области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи поверхности мембраны, обусловленное ее селективностью [13, 14]. Уравнения НПП совместно с уравнениями Навье–Стокса (которые описывают гидродинамику раствора электролита) позволяют строить математические модели, посвященные изучению влияния ОПЗ и связанных с ним явлений на эффективность массопереноса [15–17].

Другим подходом к теоретическому описанию электрического поля в задачах переноса ионов в мембранных системах является определение напряженности электрического поля на основе уравнения для тока смещения, то есть модель строится на основе уравнений Нернста–Планка и уравнения для тока смещения (НПС). Впервые возможность замены уравнения Пуассона уравнением для тока смещения была отмечена Козном Г. и Кули Дж. [18]. В работе [18] был выполнен расчет задачи переноса ионов на основе уравнений Нернста–Планка и тока смещения в полностью механически проницаемой мембране, без описания других ее физических свойств. Брумлив Т.Р. и Бак Р.П. [19] на основе данного подхода выполнили расчет частотных характеристик импеданса пермиселективной мембраны при постоянном допределельном электродиффузионном токе. Уртегов М.Х. использовал уравнение для напряженности электрического поля при декомпозиции нестационарной одномерной системы уравнений НПП [20]. Позже декомпозиция системы уравнений НПП была выполнена в двумерном и трехмерном случаях для растворов бинарного [21] и тернарного электролита [22]. Декомпозиционная система уравнений удобна для вывода различных упрощенных моделей и применения асимптотических методов [22, 23].

В работе [24] на основе уравнений НПС выполнено математическое моделирование переноса ионов и численный расчет концентрационных профилей и напряженности электрического поля в обедненном диффузионном слое у поверхности ионообменной мембраны, а также в сечении камеры обессоливания, в гальванодинамическом режиме (когда задается плотность тока, протекающего через систему). Было показано, что данный подход позволяет описать формирование расширенной ОПЗ под действием сверхпределного постоянного тока, так же как и подход на основе уравнений НПП. Результаты подходов НПП и НПС

согласуются достаточно хорошо, но отличаются требуемым временем вычислений и точностью расчета. В работе [24] селективные свойства мембраны (которая исключена из геометрии задачи) моделируются с помощью граничных условий. Математические модели переноса ионов в обедненном диффузионном слое у поверхности мембраны имеют важное значение для исследования концентрационной поляризации, формирования расширенной ОПЗ [13]; модели переноса ионов в камере обессоливания важны для учета влияния обессоливания раствора под действием электрического поля на процесс массопереноса [25–28]. Особое значение также имеют многослойные математические модели, включающие в рассмотрение мембрану и смежные с ней диффузионные слои. В этом случае в математическую постановку вводится параметр плотности фиксированного заряда в мембране, позволяющий описывать селективный перенос ионов в мембране [29–32].

В данной статье разработана новая математическая модель переноса ионов в трехслойной системе в виде краевой задачи для системы уравнений НПС, позволяющая численно рассчитать концентрации ионов, напряженность электрического поля, пространственный заряд и хронопотенциограмму ионообменной мембраны и двух смежных с ней диффузионных слоев в гальванодинамическом режиме. В работе выполнено сопоставление результатов расчетов и сравнение точности подходов к моделированию переноса ионов в трехслойной мембранной системе на основе уравнений НПП и НПС.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим мембранную систему, включающую катионообменную мембрану (толщиной d) и два смежных диффузионных слоя, толщина которых (δ) для простоты принята одинаковой, рис. 1. Предположим, что рассматриваемая мембрана является гомогенной с равномерным распределением фиксированных заряженных групп с концентрацией χ . Пусть мембрана помещена в раствор бинарного электролита (с концентрацией c_0) и течение раствора ламинарное. Также предположим, что рассматриваемая система является частью достаточно короткой электродиализной ячейки, так что толщина диффузионного слоя мала по сравнению с межмембранным расстоянием и приближенно постоянна в тангенциальном направлении [6]. Тогда можно рассматривать процесс массопереноса в направлении, нормальном к поверхности мембраны, без учета конвективного переноса (поскольку течение ламинарное). Плотность, температура и диэлектрическая проницаемость раствора считаются постоянными; химические реакции не учитываются. В системе течет постоянный ток i .

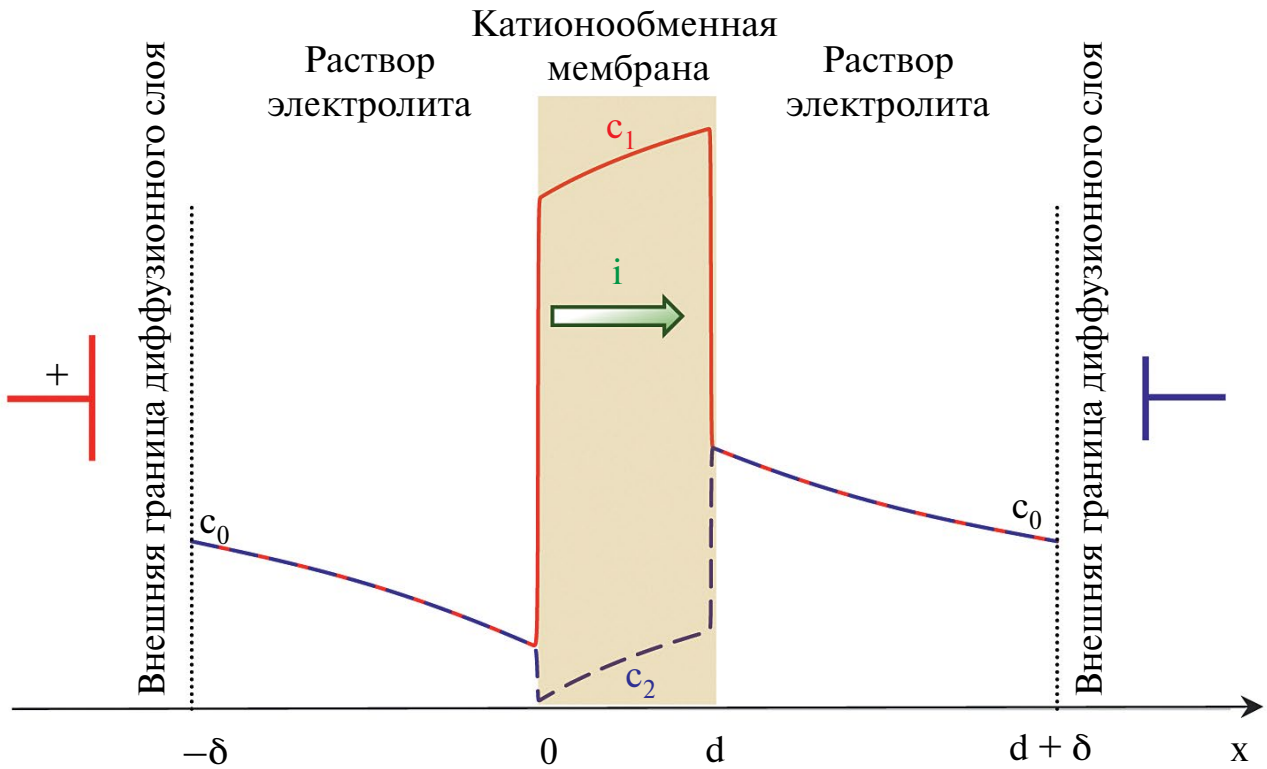


Рис. 1. Схема мембранной системы и профилей концентраций катионов (c_1 , сплошная линия) и анионов (c_2 , пунктирная линия) при протекании тока плотностью i .

Пусть x — это нормальная к поверхности мембраны координата; $x = -\delta$ соответствует внешней границе обедненного диффузионного слоя, $x = d + \delta$ — внешней границе обогащенного диффузионного слоя. Перенос ионов в данной системе описывается уравнениями Нернста–Планка [9]:

$$j_n = -\frac{F}{RT} z_n D_n c_n \frac{\partial \phi}{\partial x} - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x}, \quad n = 1, 2, \quad (1)$$

уравнениями материального баланса [9]:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}, \quad n = 1, 2, \quad (2)$$

и уравнением Пуассона [14]:

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \begin{cases} -F(z_1 c_1 + z_2 c_2 - \chi), & 0 \leq x \leq d \\ -F(z_1 c_1 + z_2 c_2), & -\delta \leq x < 0 \\ u & d < x \leq d + \delta \end{cases} \quad (3)$$

где j_n, c_n, D_n, z_n — это плотность потока, концентрация, коэффициент диффузии и зарядовое число n -го иона соответственно; ϕ — потенциал электрического поля; ϵ_0 — электрическая постоянная;

ϵ_r — диэлектрическая проницаемость раствора; F — постоянная Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. В системе уравнений (1)–(3) величины j_1, j_2, c_1, c_2, ϕ — это неизвестные функции координаты x и времени t .

Задача переноса, как правило, решается относительно концентраций ионов и электрического потенциала, с этой целью из уравнений (2) исключаются потоки ионов (с использованием уравнения (1)):

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{RT} z_n D_n c_n E - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x} \right), \quad n = 1, 2. \quad (4)$$

Уравнения для концентраций ионов (4) решаются совместно с уравнением для электрического потенциала (3). Граничные условия задаются на внешних границах диффузионных слоев при $x = -\delta$ и $x = d + \delta$, где предполагается выполнение условия электронейтральности раствора, то есть

$$c_n(-\delta, t) = c_0, \quad c_n(d + \delta, t) = c_0, \quad n = 1, 2. \quad (5)$$

Для потенциала на границе $x = -\delta$ зададим нулевой потенциал и на границе $x = d + \delta$ условие,

которое определяет плотность протекающего тока [33]:

$$\begin{aligned} \phi(0, t) &= 0, \\ \frac{\partial \phi}{\partial x}(d + \delta, t) &= -\frac{RT}{F^2} \left[\frac{i + Fz_1 D_1 \frac{\partial c_1(d + \delta, t)}{\partial x}}{z_1^2 D_1 c_1(d + \delta, t) +} \right. \\ &\quad \left. + Fz_2 D_2 \frac{\partial c_2(d + \delta, t)}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + z_2^2 D_2 c_2(d + \delta, t) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

В качестве начальных условий используются соотношения равновесия Доннана, которые предполагают, что концентрации ионов и электрический потенциал равномерно распределены вплоть до границ раствор/мембрана, где есть разрывы [14]:

$$c_1(x, 0) = \begin{cases} \chi/2 + \left((\chi/2)^2 + c_0^2 \right)^{1/2}, & 0 \leq x \leq d, \\ c_0, & -\delta \leq x < 0 \text{ и } d < x \leq d + \delta \end{cases}, \quad (7)$$

$$c_2(x, 0) = \begin{cases} -\chi/2 + \left((\chi/2)^2 + c_0^2 \right)^{1/2}, & 0 \leq x \leq d, \\ c_0, & -\delta \leq x < 0 \text{ и } d < x \leq d + \delta \end{cases}, \quad (8)$$

$$\phi(x, 0) = \begin{cases} \frac{RT}{F} \ln \left(-\chi/2c_0 + \left((\chi/2c_0)^2 + 1 \right)^{1/2} \right), & 0 \leq x \leq d, \\ 0, & -\delta \leq x < 0 \text{ и } d < x \leq d + \delta \end{cases}. \quad (9)$$

В начальный момент времени предполагается, что система находится в равновесии: в диффузионных слоях концентрации ионов обоих сортов равны исходной концентрации c_0 ; в мембране концентрации ионов удовлетворяют соотношениям равновесия Доннана [14]. Отличие начального значения электрического потенциала в мембране от его значения в диффузионных слоях обусловлено разностью концентраций ионов.

Плотность полного тока описывается уравнением:

$$i_{tot} = i_F + i_c, \quad (10)$$

где $i_F = F(z_1 j_1 + z_2 j_2)$ – это плотность тока Фарадея (или тока проводимости), а $i_c = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial t \partial x}$ – плотность тока заряжения (или тока смещения), связанного с формированием и изменением пространственного заряда.

Преобразование системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона для слоя электролита позволяет записать уравнение для напряженности электрического поля. В работе [21] уравнение для

напряженности электрического поля введено в рамках теории декомпозиции уравнений НПП. Выполним подобные преобразования и сформулируем краевую задачу модели на основе уравнений НПС для трехслойной системы (мембрана и два смежных диффузионных слоя). Умножим каждое уравнение (2) на z_n и сложим:

$$F \frac{\partial}{\partial t} (z_1 c_1 + z_2 c_2) = -F \frac{\partial}{\partial x} (z_1 j_1 + z_2 j_2). \quad (11)$$

С использованием уравнения Пуассона (3) и соотношения для тока проводимости уравнение (11) можно переписать в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} \left(-\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + F\chi \right) = -\frac{\partial}{\partial x} i_F, & 0 \leq x \leq d, \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(-\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} i_F, & -\delta \leq x < 0 \text{ и } d < x \leq d + \delta \end{cases}. \quad (12)$$

В случае, когда концентрация фиксированного заряда мембраны χ постоянна, $\partial \chi / \partial t = 0$ и во всех трех слоях рассматриваемой системы уравнения (12) имеют форму:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial t} + i_F \right) = 0. \quad (13)$$

Таким образом, в одномерном случае плотность полного тока i_{tot} не зависит от пространственной координаты x и равна задаваемой плотности тока i :

$$i_{tot} = i_c + i_F = i. \quad (14)$$

Поэтому из уравнения (14) можно вывести уравнение для напряженности электрического поля $E = -\partial \phi / \partial x$, которое позволяет моделировать гальванодинамический режим:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} = i - F(z_1 j_1 + z_2 j_2). \quad (15)$$

Подстановка плотностей потоков ионов из уравнений Нернста–Планка (1) в уравнения материального баланса (2) и уравнение для тока смещения (15) дает замкнутую систему уравнений для искомых концентраций ионов c_1 , c_2 и напряженности электрического поля E :

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{RT} z_n D_n c_n E - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x} \right), \quad n = 1, 2, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} &= i - \frac{F^2}{RT} (z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2) E + \\ &+ F \left(z_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + z_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

В данном случае задача переноса решается в терминах концентраций ионов и напряженности электрического поля. Уравнения (16) решаются с использованием граничных условий (5) и начальных условий (7), (8). Уравнение (17) включает производную по времени, для его решения необходимо определить только начальное условие. Предположим, что в начальный момент времени ток в системе равен нулю и напряженность электрического поля равна нулю:

$$E(x, 0) = 0. \quad (18)$$

Таким образом, величина фиксированного заряда мембраны χ (когда $\chi = \text{const}$) входит в математическую постановку модели переноса ионов в трехслойной системе на основе уравнений НПС только в начальных условиях.

В работе [24] для задачи переноса ионов в диффузионном слое выполнено сопоставление результатов численного моделирования на основе краевых задач для систем уравнений НПС и НПП при одинаковых параметрах системы и установлено, что оба подхода позволяют описать формирование расширенной ОПЗ при сверхпредельных токах; распределения концентраций и напряженности, рассчитанные на основе данных подходов, совпадают; время расчета на основе модели с использованием уравнений НПС больше, чем на основе модели с использованием уравнений НПП, но точность расчета выше в первом случае. В данной работе сопоставим результаты моделирования на основе краевых задач для систем уравнений НПС и НПП переноса ионов в трехслойной системе, включающей не только диффузионный слой, но и мембрану.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Большие градиенты концентраций ионов и напряженности в областях раздела фаз раствор/мембрана (рис. 1) обуславливают вычислительную сложность рассматриваемой проблемы. Сложность вычислений возрастает с уменьшением толщины этой области, порядком которой оценивается длиной Дебая $L_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r RT / (2c_0 F^2)}$ [34]. Поэтому для уменьшения вычислительной сложности и сокращения времени расчетов вычисления выполнялись для раствора электролита NaCl с концентрацией $c_0 = 0.1$ моль/м³, которая меньше примерно на два порядка, чем значения, используемые в реальных электродиализных системах. Толщины диффузионных слоев $\delta = 237$ мкм оценены по формуле $\delta = (H/1.47)(LD/H^2V_0)^{1/3}$ [35] для следующих значений параметров мембранной системы: межмембранное расстояние $H = 0.5 \cdot 10^{-3}$ м, длина канала $L = 2 \cdot 10^{-3}$ м, температура $T = 298$ К,

средняя скорость прокачивания раствора $V_0 = 3.8 \cdot 10^{-3}$ м/с, плотность раствора электролита $\rho_0 = 1002$ кг/м³; вязкость $\nu = 0.89 \cdot 10^{-6}$ м²/с, коэффициенты диффузии катионов $D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9}$ м²/с и анионов $D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9}$ м²/с, зарядовые числа ионов $z_1 = 1$, $z_2 = -1$. Толщина мембраны принята $d = 0.5\delta$.

Числа переноса ионов, определяющие селективность мембраны, зависят от концентрации раствора [36, 37]. Для выбранного значения концентрации электролита c_0 число переноса катионов в катионообменной мембране, близкое к реальным значениям ($T_{IC} = 0.972$), рассчитывается при концентрации фиксированных заряженных групп, равной $\chi/c_0 = 250$ (Приложение А). Поэтому, хотя концентрация фиксированных заряженных групп в ионообменных мембранах, как правило, имеет порядок 10^3 моль/м³ (например, обменная емкость гетерогенных мембран МК-40, МА-40 и МА-41 находится в диапазоне $1.8 \cdot 10^3 - 4.4 \cdot 10^3$ моль/м³ [38]), числа переноса моделируемой мембраны близки значениям, наблюдаемым в экспериментальных исследованиях для типичных значений концентрации электролита [36].

Плотность тока задавалась значением $i/i_{lim} = 2$, где i_{lim} — это предельная плотность тока, определяемая по формуле Левека

$$i_{lim} = FDc_0/H(T_{IC} - t_1) \left[1.47 \left(H^2 V_0 / LD \right)^{1/3} - 0.2 \right] \quad [35],$$

где $D = D_1 D_2 (z_1 - z_2) / (D_1 z_1 - D_2 z_2)$ — коэффициент диффузии электролита, $T_{IC} = 0.972$ и $t_1 = 0.395$ — это числа переноса катионов в катионообменной мембране и в растворе соответственно.

Краевые задачи рассматриваемых математических моделей решались методом конечных элементов с использованием пакета Comsol Multiphysics. Все вычисления выполнены с использованием процессора Intel(R) Core(TM) i9-10900K CPU 3.70 GHz, оперативной памяти объемом 64 Гб, 64-разрядная операционная система. Поэтому для упрощения численного решения задачи использовалась неравномерная вычислительная сетка. С двух сторон границ раздела раствор/мембрана $x = 0$ и $x = d$ созданы области толщиной $100L_D$ с линейно возрастающим расстоянием между узлами вычислительной сетки (для рассматриваемых параметров длина Дебая $L_D = 3.06 \cdot 10^{-8}$ м). Основными управляющими параметрами расчетной сетки в указанных областях являются количество элементов и отношение длины первого элемента к последнему (расстояние между узлами линейно возрастает). В остальных частях рассматриваемой системы построена равномерная сетка, которая определяется количеством элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а, б приведены концентрационные профили в моменты времени $t = 0, 7.2, 100$ с, рассчитанные на основе подходов НПП (сплошные линии) и НПС (пунктирные линии). В начальный момент времени ($t = 0$) равномерное распределение концентраций катионов и анионов в диффузионных слоях и мембране (согласно начальным условиям (7)–(9)) определяет начальное сопротивление раствора электролита. На хронопотенциограмме (ХП) наблюдается начальный почти вертикальный участок (рис. 3, $t \approx 0$). Со временем процесс электродиффузии снижает концентрацию ионов у поверхности мембраны, что уменьшает электропроводность раствора и ограничивает скорость массопереноса. Поэтому на ХП наблюдается участок медленного увеличения скачка потенциала во времени (рис. 3, $0 < t < \tau$). При $t = \tau = 7.2$ с касательная к профилям концентрации (в электронной части диффузионного слоя) стремится к 0 при $x = 0$ (рис. 2в). Далее начинает формироваться расширенная ОПЗ, а на ХП отмечается быстрый рост скачка потенциала (рис. 3, $t > \tau$). Локальный максимум плотности пространственного заряда смещается в объем раствора. С течением времени, когда система переходит в стационарное состояние (с постоянным скачком потенциала), локальный максимум пространственного заряда располагается практически посередине диффузионного слоя (рис. 2г). Образование расширенной ОПЗ увеличивает напряженность электрического поля в этой области (рис. 2д). Отличие ХП, рассчитанных с использованием моделей на основе НПП и НПС (рис. 3), на всем рассматриваемом временном интервале (от 0 до 100 с, когда устанавливается стационарное состояние), не превышает 0.3%.

Следует отметить хорошее совпадение (отличие <5%) между временем $\tau = 7.2$ с и аналитической оценкой переходного времени Санда, определяемой уравнением (19) [39]:

$$\tau_S = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{c_0 F z_1}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (19)$$

Точность расчета задачи переноса ионов в режиме постоянного тока можно оценить по погрешности выполнения уравнения (14), так как плотность полного тока в одномерном случае в каждой точке рассматриваемой области должна быть равна заданной плотности тока [24]. Вычислительная сложность расчета полей с большими градиентами приводит к увеличению погрешности расчета плотности тока вблизи точек раздела фаз ($x = 0$ и $x = d$) и в окрестности локального максимума расширенной ОПЗ. Поэтому погрешность расчета определялась в основной части обедненного диффузионного слоя:

$$r_I(t) = \max_{x \in [-\delta, -100L_D]} \frac{|i_{tot}(x, t) - i|}{i} \quad (20)$$

и вблизи границ фазового раздела раствор/мембрана ($x = 0$ и $x = d$):

$$r_{II}(t) = \max_{x \in (-100L_D, 100L_D)} \frac{|i_{tot}(x, t) - i|}{i}, \quad (21)$$

$$r_{III}(t) = \max_{x \in (d-100L_D, d+100L_D)} \frac{|i_{tot}(x, t) - i|}{i}. \quad (22)$$

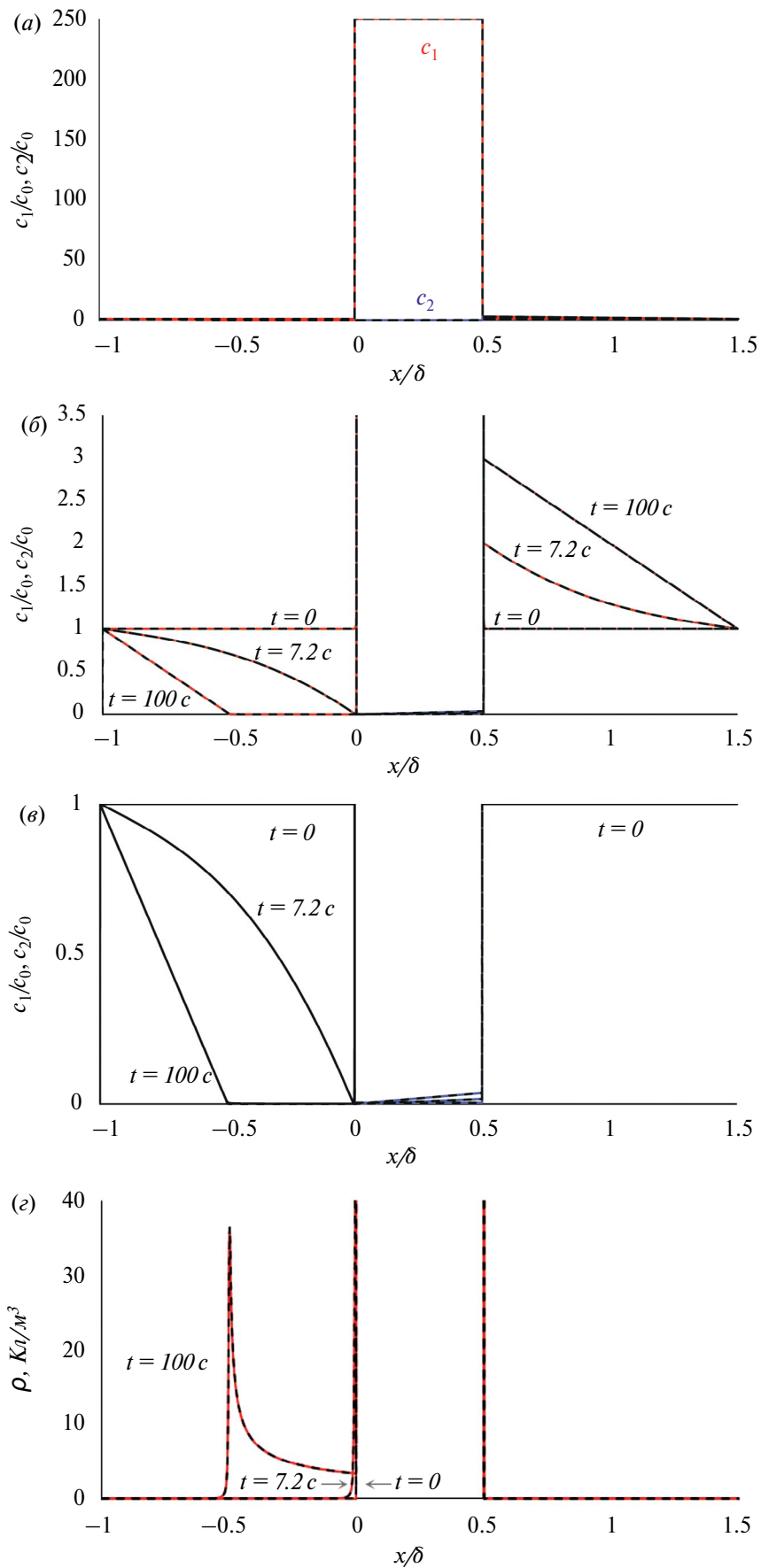
Для выбора оптимальной вычислительной сетки выполнена серия расчетов, в которых постепенно увеличивалось количество элементов сетки и рассчитывались значения максимальной погрешности на рассматриваемом временном отрезке (от 0 до 100 с) в каждой части системы, то есть $r_I = \max_{t \in [0, 100s]} r_I(t)$,

$r_{II} = \max_{t \in [0, 100s]} r_{II}(t)$, $r_{III} = \max_{t \in [0, 100s]} r_{III}(t)$. Процедура улучшения вычислительной сетки была остановлена при достижении погрешности менее 1%.

Результаты расчета задачи переноса ионов для указанных выше параметров на основе уравнений НПС с погрешностью менее 1% (а именно: $r_I \approx 0.3\%$, $r_{II} \approx 0.5\%$ и $r_{III} \approx 1\%$) были получены для следующих параметров вычислительной сетки: в основной части диффузионных слоев количество элементов установлено равным 1000; в пограничных слоях вблизи точек $x = 0$ и $x = d$ количество элементов – 7000 и отношение длины первого элемента к последнему установлено равным 1000. Таким образом, вычислительная сетка состояла из 31 тыс. элементов. Дополнительно были установлены относительная погрешность равной 10^{-6} , и максимальный шаг по времени – равным 0.05 с.

При указанных значениях параметров вычислительной сетки время расчета на основе уравнений НПС от 0 до 100 с составило ≈ 0.43 ч (≈ 26 мин), а требуемый объем памяти – 1.73 Гб.

В случае расчета задачи переноса ионов для тех же параметров системы на основе уравнений НПП погрешность менее 1% в основной части диффузионных слоев ($r_I \approx 0.9\%$) была достигнута при количестве элементов в данной части рассматриваемой системы, равном 6000. Для рассматриваемой концентрации $c_0 = 0.1$ моль/м³ и значения $\chi = 250c_0$ достигнуть погрешности расчета плотности тока в пограничных слоях вблизи точек $x = 0$ и $x = d$ на основе уравнений НПП увеличением количества элементов сетки не получилось, только при малых концентрациях раствора и фиксированных заряженных групп в мембране можно получить приемлемую ошибку вычислений. Поэтому остальные параметры вычислительной сетки были установлены аналогично модели на основе уравнений



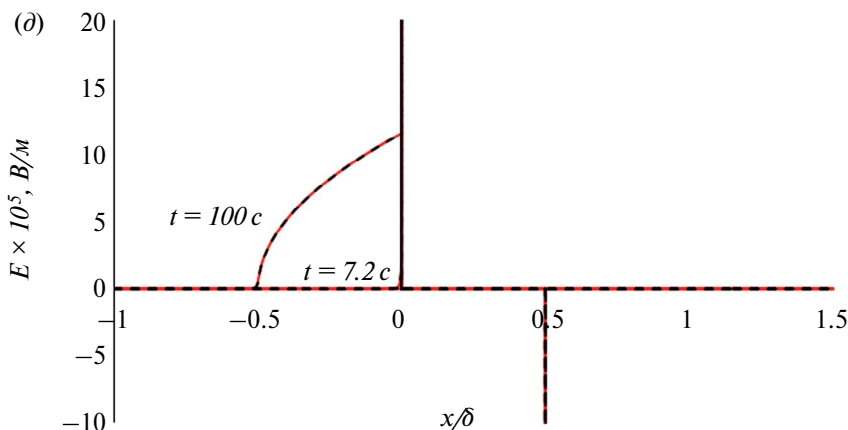


Рис. 2. (а) Нормированные концентрационные профили катионов c_1/c_0 и анионов c_2/c_0 ; (б) и (в) – увеличение фрагментов рис. (а); (г) плотность пространственного заряда $\rho = F(z_1 c_1 + z_2 c_2)$; (д) напряженность электрического поля. Результаты расчетов в моменты времени $t = 0, 7.2, 100$ с на основе подходов НПП (сплошные линии) и НПС (пунктирные линии).

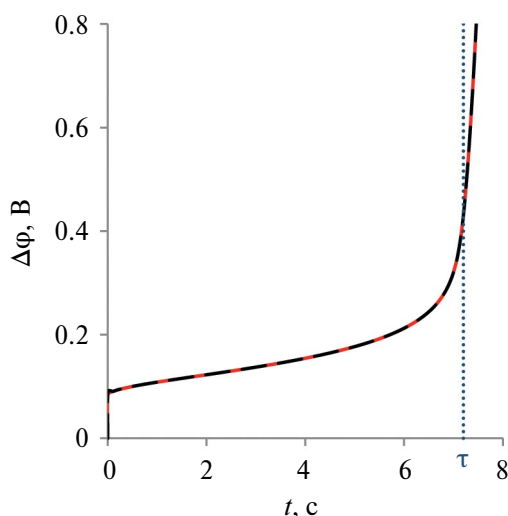


Рис. 3. Хронпотенциограммы, рассчитанные на основе подходов НПП (сплошная линия) и НПС (штриховая линия). Пунктирной линией отмечено переходное время $\tau = 7.2$ с.

НПС (36 тыс. элементов), время расчета в этом случае составило от 0 до 100 с ≈ 11.5 ч, требуемый объем памяти – 1.75 Гб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена новая математическая модель переноса ионов в трехслойной мембранной системе в виде краевой задачи для системы уравнений НПС. Данная модель позволяет описать распределение концентраций ионов и напряженности электрического поля в ионообменной мембране и смежных с ней диффузионных слоях с учетом фиксированного заряда мембраны. Предлагаемая модель на основе уравнений НПС позволяет описать формирование расширенной ОПЗ в области у поверхности

мембраны под действием сверхпредельного постоянного тока.

Решение задачи описания переноса ионов, найденное с использованием предлагаемой модели на основе уравнений НПС, хорошо согласуется с результатами моделирования на основе ранее описанного подхода с использованием уравнений НПП, а также с аналитической оценкой переходного времени. Сопоставление вычислительной трудоемкости численного моделирования на основе уравнений НПП и НПС показало, что в случае трехслойной геометрии задачи требуемая точность расчета при использовании уравнений НПС достигается при меньшем количестве элементов вычислительной сетки и занимает меньше (в ≈ 26.7 раза для рассматриваемых параметров системы) процессорного времени по сравнению с расчетом на основе НПП.

Развитие предлагаемого подхода для случая двумерной геометрии и включение в рассмотрение гидродинамики позволит с большой точностью описать явления на межфазной границе раствор/мембрана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00534, <https://rscf.ru/project/23-29-00534/>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

На основе результатов моделирования переноса ионов в трехслойной системе можно оценить числа переноса в мембране. В предлагаемой модели (уравнения (16), (17) и условия (5), (7), (8), (18)) числа переноса катионов и анионов в мембране

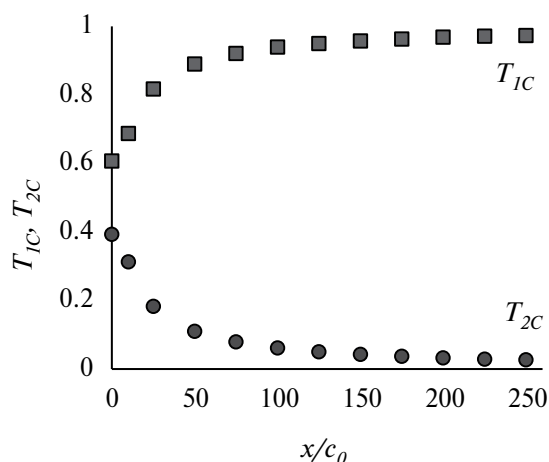


Рис. А1. Значения чисел переноса катионов T_{IC} (квадратные маркеры) и анионов T_{2C} (круглые маркеры) в катионообменной мембране при различных значениях концентрации фиксированных заряженных групп χ . Расчет при плотности тока $i/i_{lim} = 2$.

могут быть определены с помощью уравнений (A1) и (A2) соответственно:

$$T_{IC} = \frac{Fz_1 \left(-D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_1 D_1 c_1 E \right)}{i}, \quad (A1)$$

$$T_{2C} = \frac{Fz_2 \left(-D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_2 D_2 c_2 E \right)}{i}. \quad (A2)$$

На рис. А1 приведены результаты расчета чисел переноса катионов T_{IC} и анионов T_{2C} в катионообменной мембране для серии значений концентрации фиксированных заряженных групп $\chi/c_0 = 0, 25, \dots, 250$. При вычислениях чисел переноса по формулам (A1), (A2) использовались средние значения концентрации ионов и напряженности в мембране в стационарном состоянии. Из рис. А1 видно, что увеличение концентрации фиксированных заряженных групп в мембране понижает ее проницаемость для анионов и повышает для катионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Mariñas B.J., Mayes A.M. // Nat. Cell Biol. 2008. V. 452. P. 301.
2. Kim S.J., Song Y.-A., Han J. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 912.
3. Elimelech M., Phillip W.A. // Science. 2011. V. 333. P. 712.
4. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G. // Membranes. 2020. V. 10. P. 146.
5. Slouka Z., Senapati S., Chang H.C. // Annu. Rev. Anal. Chem. 2014. V. 7. P. 317.
6. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Усп. хим. 2003. V. 72:5. С. 438–470. (англоязычная версия: Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72:5. P. 393).
7. Strathmann H. Electrochemical and Thermodynamic Fundamentals. In Membrane Science and Technology. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2004. V. 9. Pp. 23–88.
8. Masliyah J., Bhattacharjee S. Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2006.
9. Newman J., Thomas-Alyea K.E. Electrochemical Systems, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Honoken, NJ, USA, 2004. 708 p.
10. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
11. Рыжков И.И., Минаков А.В. // Журн. СФУ. Сер. Матем. и физ. 2017. Т. 10. В. 2. С. 186.
12. Филиппов А.Н. // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 5. С. 650. (англоязычная версия: Filippov A.N. // Colloid Journal. 2014. V. 76. № 5. P. 600).
13. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 231.
14. Manzanares J.A., Murphy W.D., Mafe S., Reiss H. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8524.
15. Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122.
16. Mani A., Wang K.M. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2020. V. 52. P. 509.
17. Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Никоненко В.В. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1419. (англоязычная версия: Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. // Rus. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122).
18. Cohen H., Cooley J.W. // Biophys. J. 1965. V. 5. P. 145.
19. Brumleve T.R., Buck R.P. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 90. P. 1.
20. Уртенев М.А.Х. Краевые задачи для систем уравнений Нернста–Планка–Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ). Краснодар: Универсисервис, 1998. 126 с.
21. Лаврентьев А.В., Письменский А.В., Уртенев М.Х. Математическое моделирование переноса в электромембранных системах с учетом конвективных течений. Краснодар: КубГТУ, 2006. 147 с.
22. Коваленко А.В., Хромых А.А., Уртенев М.Х. // Доклады Академии наук. 2014. Т. 458. № 5. С. 526.
23. Лаврентьев А.В., Уртенев М.Х., Шапошникова Т.Л. // Глобальный научный потенциал. 2014. № 2 (35). С. 66.
24. Uzdenova A.M. // Membranes. 2023. V. 13. 421.

25. *Liu W., Zhou Y., Shi P.* // Phys. Rev. E. 2020. V. 101. P. 043105.
26. *Urtenov M., Chubyr N., Gudza V.* // Membranes. 2020. V. 10 (8). 10080189.
27. *Kovalenko A., Wessling M., Nikonenko V., Mareev S., Moroz I., Evdochenko E., Urtenov, M.K.* // J. Membrane Science. 2021. V. 636. 119583.
28. *Uzdenova A., Kovalenko A., Urtenov M.* // Membranes. 2022. V. 12. 1125.
29. *Demekhin E.A., Ganchenko G.S., Kalaydin E.N.* // Physics of Fluids. 2018. V. 30 (8): 082006.
30. *Schiffbauer J., Demekhin E., Ganchenko G.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 6526.
31. *Lemay N., Mikhaylin S., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // J. Membrane Science. 2020. V. 603. P. 117878.
32. *Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V.* // Membranes. 2021; 11(2):115.
33. *Uzdenova A., Kovalenko A., Urtenov M., Nikonenko V.* // Membranes. 2018. V. 8. 84.
34. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E 2000. V. 62. P. 2238.
35. *Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Uzdenova A.M., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.D., Mareev S.A., Pourcelly G.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 235. P. 233.
36. *Koter S.* // Separation and Purification Technology. 2001. V. 22–23. P. 643.
37. *Кононенко Н.А., Березина Н.П.* Методы исследования и характеристики синтетических полимерных мембран. Мембраны и мембранные технологии. М.: Научный мир, 2013. С. 401.
38. *Filippov A.N., Akberova E.M., Vasil'eva V.I.* // Polymers. 2023. V. 15. 3390.
39. *Krol J.J., Wessling M., Strathmann H.* // J. Membrane Science. 1999. V. 162. P. 155.

Modeling of Ion Transport in a Three-Layer System with an Ion-Exchange Membrane Based on the Nernst-Planck and Displacement Current Equations

A. M. Uzdenova^{1, *}

¹*Umar Aliev Karachai-Cherkess State University, Lenina 29, Karachaevsk, 369202 Russia*

**e-mail: uzd_am@mail.ru*

Modeling of ion transport in a three-layer system containing an ion-exchange membrane and two adjacent diffusion layers makes it possible to describe the permselectivity of the membrane by determining its fixed charge density. For theoretical analysis of ion transport in such systems, the Nernst–Planck and Poisson equations are widely used. The article shows that in the galvanodynamic mode of operation of the membrane system, when the density of the flowing current is specified, the Poisson equation in the ion transport model can be replaced by the equation for the displacement current. A new model was constructed in the form of a boundary value problem for the system of the Nernst–Planck and displacement current equations. Based on this model, ion concentrations, electric field strength, space charge density and chronopotentiogram of the ion-exchange membrane and adjacent diffusion layers in direct current mode were numerically calculated. The calculation results of the proposed model are in good agreement with the modeling results based on the previously described approach using the Nernst–Planck and Poisson equations, as well as with the analytical assessment of the transition time. It is shown that in the case of the three-layer geometry of the problem, the required accuracy of numerical calculation using the proposed model is achieved with a smaller number of computational mesh elements and takes less (about 26.7 times for the considered system parameters) processor time compared to the model based on the Nernst–Planck and Poisson equations.

Keywords: ion-exchange membrane, three-layer membrane system, ion transport, direct current, Nernst–Planck–Poisson equations, equation for the displacement current

УДК 66.081.6

МЕЖСЛОЙНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ БИСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЫ ГАЗОПЕРЕНОСУ

© 2024 г. В. В. Угрозов^{а, *}

^аФинансовый университет при Правительстве Российской Федерации,
Ленинградский пр. 49, Москва, 125993 Россия

*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Для описания газопереноса через бислойную мембрану с тонким селективным слоем на поверхности высокопроницаемого промежуточного слоя впервые предложено учитывать межслойное сопротивление, возникающее на границе двух мембранных слоев, и разработана модель газопереноса через бислойную мембрану. Получены аналитические выражения для проницаемости и селективности такой мембраны с учетом этого сопротивления. Показано, что межслойное сопротивление может заметно влиять на транспортные характеристики мембраны. Установлено, что даже в случае малого диффузионного сопротивления газопереносу промежуточного слоя, его сорбционные и кинетические параметры влияют на проницаемость и селективность мембраны в целом.

Ключевые слова: бислойная мембрана, межслойное сопротивление, газоперенос, диффузия, кинетика адсорбции, селективность

DOI: 10.31857/S2218117224010028, **EDN:** OKZCGC

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно разрабатываются композиционные мембраны, состоящие из двух и более разделительных (как правило, непористых) мембранных слоев, нанесенных на пористую подложку [1–8]. Простейшим вариантом разделительных слоев является бислойная мембрана, состоящая из верхнего тонкого селективного слоя на поверхности промежуточного слоя, сформированного из полимерного материала с высокой газопроницаемостью (рис. 1а). Наиболее часто в качестве промежуточного слоя используется высокопроницаемый каучук – сшитый полидиметилсилоксан. Промежуточный слой обеспечивает доставку проникших через селективный слой молекул газа к устьям пор на поверхности пористой подложки. Для повышения проницаемости селективного слоя в настоящее время активно разрабатываются композиционные мембраны с тонким селективным слоем.

В обзоре [9] подробно показано, что существенным фактором, влияющим на свойства композиционной мембраны, является межслойная структура ее полимерных слоев. Экспериментальные исследования и анализ газопереноса через

композиционные мембраны показали [10–11], что они не могут быть адекватно описаны в рамках известной модели “последовательных сопротивлений” [12], в которой поток газа через мембрану моделируется электрическим током, протекающим через два последовательно соединенных сопротивления r_1 и r_2 , моделирующих диффузионные сопротивления мембранных слоев мембраны (рис. 1б). Обнаруженные отклонения могут быть вызваны дополнительным сопротивлением, возникающим на границе двух мембранных слоев бислойной мембраны, величина которого может оказаться сравнимой и даже больше диффузионного сопротивления селективного слоя мембраны, которое заметно убывает с толщиной этого слоя.

Как известно, при теплопереносе через бислойный материал, состоящий из двух различных сред, на их границе возникает так называемое тепловое сопротивление [13–15] (впервые обнаруженное И.П. Капицей). В силу сходства процессов тепло- и массопереноса возможно допустить, что, подобно тепловому сопротивлению, при массопереносе через две различные среды на их границе также возникает сопротивление массопереносу. Отметим, что эффект теплового сопротивления в

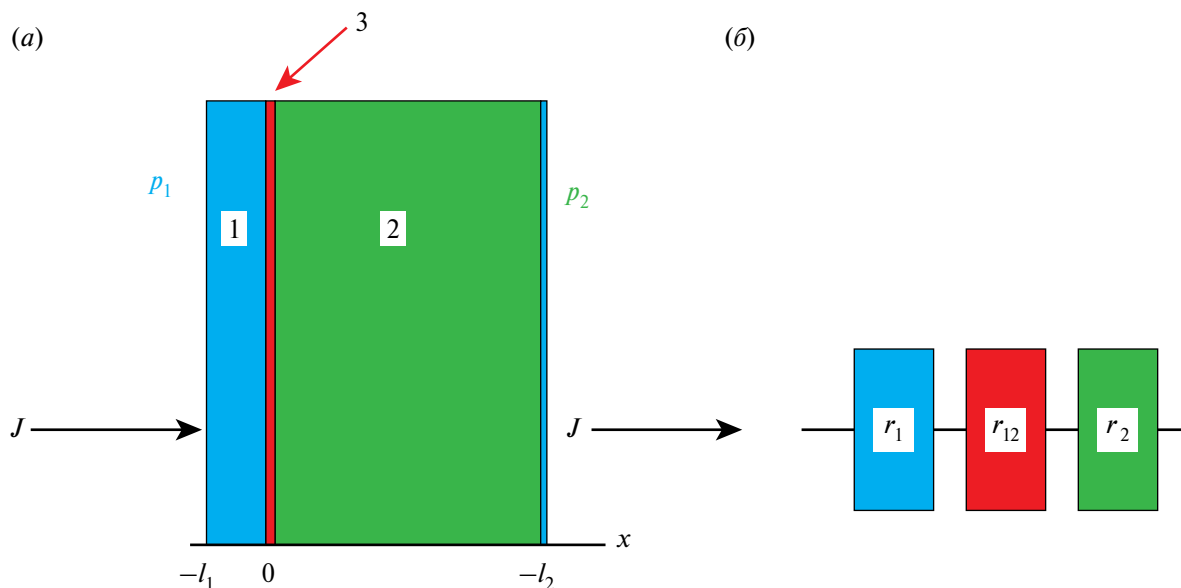


Рис. 1. *a* – схематическое изображение бислойной мембраны. 1 – селективный слой, 2 – промежуточный слой, 3 – граница между мембранными слоями. *b* – модель «последовательных сопротивлений» с учетом межслоевого сопротивления.

различных композиционных материалах продолжают интенсивно исследовать теоретически и экспериментально [16–17], в то время как межслойное сопротивление и его влияние на массоперенос через композиционную мембрану до настоящего времени не изучались.

В данной работе будем предполагать, что при газопереносе через бислойную мембрану на границе между селективным и промежуточным слоями возникает сопротивление, которое в дальнейшем мы будем называть межслойным сопротивлением и обозначать – r_{12} (рис. 1б). Заметим, что в рамках вышеуказанной модели «последовательных сопротивлений» данное сопротивление не учитывалось (т.е. $r_{12} = 0$).

Целью данной работы является разработка модели газопереноса через бислойную мембрану с учетом межслоевого сопротивления и оценка его влияния на проницаемость и селективность бислойной мембраны.

МОДЕЛЬ ГАЗОПЕРЕНОСА

В дальнейшем будем исследовать газоперенос через плоскую бислойную мембрану, состоящую из селективного непористого полимерного слоя – $i = 1$, контактирующего с газом при давлении – p_1 и промежуточного слоя из другого непористого полимера – $i = 2$, поверхность которого контактирует с газом при давлении – p_2 , причем $p_1 \gg p_2$ (рис. 1а).

Для простоты рассмотрения будем предполагать, что на межфазных границах мембраны (газ/

внешняя поверхность мембраны) перенос протекает значительно быстрее, чем диффузия в слоях мембраны и на границе контакта этих слоев. Тогда на межфазных границах устанавливается термодинамическое равновесие, и из равенства химических потенциалов на них следует:

$$\varphi_{0g}(p, T) + k_B T \ln(p_i) = \varphi_{0i}(p, T) + k_B T \ln(c_i(x_i)), \quad (1)$$

где $i = 1, 2$ индекс мембранных слоев, $\varphi_{0g}(p, T)$, $\varphi_{0i}(p, T)$ – стандартные химические потенциалы газа и мембранных слоев при нормальных условиях, p, T, c – давление, абсолютная температура, концентрация газа в мембране соответственно, $x_1 = -l_1$, $x_2 = l_2$, k_B – постоянная Больцмана.

Отсюда из (1) получим, что на внешних границах выполняются следующие соотношения:

$$c_1(-l_1) = K_{1g} p_1, \quad c_2(l_2) = K_{2g} p_2, \quad (2)$$

где $K_{1g} = \frac{e^{\varphi_{0g}/k_B T}}{e^{\varphi_{01}/k_B T}}$, $K_{2g} = \frac{e^{\varphi_{0g}/k_B T}}{e^{\varphi_{02}/k_B T}}$ – коэффициенты растворимости (Генри) в мембранных слоях, $K_g = e^{\varphi_{0g}/k_B T}$.

Будем полагать, что граница между мембранными слоями бислойной мембраны представляет гладкую поверхность бесконечно малой толщины, а скорость газопереноса через нее определяется конечными скоростями адсорбции и десорбции (рис. 2).

Тогда массоперенос газа через данную границу описывается уравнениями вида:

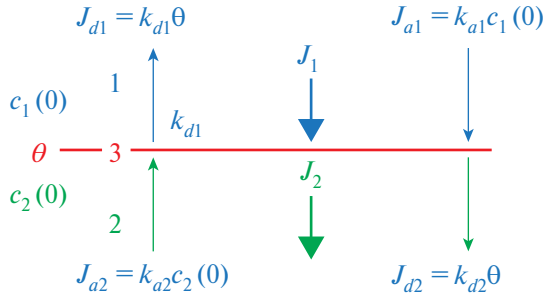


Рис. 2. Механизм возникновения межслоевого сопротивления на границе двух мембранных слоев. 1 – селективный слой, 2 – промежуточный слой, 3 – граница между мембранными слоями.

$$J_{a1} - J_{d1} = k_{a1}c_1(0) - k_{d1}\theta = J_1, \quad (3)$$

$$-J_{a2} + J_{d2} = -k_{a2}c_2(0) + k_{d2}\theta = J_2, \quad (4)$$

$$J_1 = D_1 \frac{c_1(-l_1) - c_1(0)}{l_1}, \quad (5)$$

$$J_2 = D_2 \frac{c_2(0) - c_2(l_2)}{l_2}, \quad (6)$$

где k_{ai}, k_{di} – коэффициенты адсорбции и десорбции i -го слоя на границе мембранных слоев, θ – концентрация газа на границе между слоями, $c_1(0)$ и $c_2(0)$ – концентрация газа вблизи границы между слоями в 1-м и 2-м мембранных слоях соответственно, J_i – диффузионный поток через i -й мембранный слой, l_i – толщина i -го слоя, D_i – коэффициент диффузии газа в i -м слое, $l = l_1 + l_2$ – толщина бислойной мембраны, $c_1(-l_1)$ и $c_2(l_2)$ – концентрации газа на внешних границах 1-го и 2-го слоя, $J_{ai} = k_{ai}c_i(0)$ и $J_{di} = k_{di}\theta$ – адсорбционные и десорбционные потоки соответственно.

Поделив уравнения (3)–(4) соответственно на k_{d1} и k_{d2} , получим:

$$K_1c_1(0) - \theta = \frac{J_1}{k_{d1}}, \quad (7)$$

$$-K_2c_2(0) + \theta = \frac{J_2}{k_{d2}}, \quad (8)$$

где $K_i = \frac{k_{ai}}{k_{di}}$.

Сложив уравнения (7)–(8), с учетом непрерывности диффузионных потоков ($J_1 = J_2 = J$) получим:

$$K_1c_1(0) - K_2c_2(0) = J \left(\frac{1}{k_{d1}} + \frac{1}{k_{d2}} \right), \quad (9)$$

где J – диффузионный поток через бислойную мембрану.

Заметим, что при одинаковом давлении на внешних границах мембраны (т.е. $p_1 = p_2 = p$)

поток через мембрану равен нулю – $J = 0$ и на границе мембранных слоев устанавливается термодинамическое равновесие, т.е. равенство химических потенциалов:

$$\varphi_{01}(p, T) + k_B T \ln(c_1(0)) = \varphi_{02}(p, T) + k_B T \ln(c_2(0)) \quad (10)$$

Из соотношения (10) с учетом (1) следует, что на границе двух слоев возникает скачок концентрации:

$$c_1(0)e^{\varphi_{01}/k_B T} = c_2(0)e^{\varphi_{02}/k_B T}. \quad (11)$$

Соответственно, из (9) следует, что на границе мембранных слоев в условии равновесия выполняется следующее соотношение:

$$K_1c_1(0) = K_2c_2(0). \quad (12)$$

Из сравнения (11) и (12) следует, что $K_1 = e^{\varphi_{01}/k_B T}$,

$$K_2 = e^{\varphi_{02}/k_B T} \text{ и } K_{1g} = \frac{K_g}{K_1}, \quad K_{2g} = \frac{K_g}{K_2}.$$

Соотношения (5)–(6) с учетом (12) запишем в виде:

$$\frac{K_g}{K_1} p_1 - c_1(0) = \frac{J_1 l_1}{D_1}, \quad (13)$$

$$c_2(0) - \frac{K_g}{K_2} p_2 = \frac{J_2 l_2}{D_2}. \quad (14)$$

Умножив уравнение (13) на K_1 , а (14) на K_2 , и их сложив, получим с учетом непрерывности потока ($J_1 = J_2 = J$).

$$J \left(\frac{l_1 K_1}{D_1} + \frac{K_2 l_2}{D_2} \right) = K_g (p_1 - p_2) - (K_1 c_1(0) - K_2 c_2(0)). \quad (15)$$

С учетом (9) перепишем (15) в виде

$$J \left(\frac{l_1 K_1}{D_1} + \frac{K_2 l_2}{D_2} + \left(\frac{1}{k_{d1}} + \frac{1}{k_{d2}} \right) \right) = K_g (p_1 - p_2) \quad (16)$$

С учетом найденных ранее соотношений:

$$K_{1g} = \frac{K_g}{K_1}, \quad K_{2g} = \frac{K_g}{K_2}, \text{ поделив обе части (16) на } K_1, \text{ получим:}$$

$$J \left(\frac{l_1}{D_1 K_{g1}} + \frac{l_2}{D_2 K_{g2}} + \left(\frac{1}{k_{a1} K_{g1}} + \frac{1}{k_{a2} K_{g2}} \right) \right) = (p_1 - p_2), \quad (17)$$

где $P_i = D_i K_{gi}$ – коэффициент проницаемости i -го слоя, $k_{gai} = k_{ai} K_{gi}$ – эффективные коэффициенты кинетики адсорбции в i -м слое.

Учтем, что

$$J = \frac{P(p_1 - p_2)}{l}, \quad (18)$$

где P – коэффициент проницаемости бислойной мембраны.

Из (18) с учетом (17) находим:

$$\frac{P}{l} = \left(\frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} + \frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Перепишем (19) в следующем виде

$$R = \frac{l}{P} = \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} + \frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}} = r_1 + r_2 + r_{12}, \quad (20)$$

где R – коэффициент сопротивления газопереносу через бислойную мембрану, $r_i = \frac{l_i}{P_i}$ – диффузионное сопротивление в i -м слое, $r_{12} = \frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}}$ – межслойное сопротивление газопереносу через бислойную мембрану.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из (20) следует, что на границе между двумя мембранными слоями может возникать межслойное сопротивление газопереносу, обусловленное конечной скоростью кинетики адсорбции на границе мембранных слоев.

Заметим, что в случае, когда межслойное сопротивление незначительно по сравнению с диффузионными сопротивлениями мембранных слоев (т.е. $r_1 + r_2 > r_{12}$), из (20) следует известное выражение для проницаемости бислойной мембраны:

$$\frac{P}{l} \approx \left(\frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} \right)^{-1}. \quad (21)$$

Следует отметить, что поскольку коэффициент проницаемости промежуточного слоя заметно превосходит коэффициент проницаемости селективного слоя ($P_2 \gg P_1$), то, несмотря на малость толщины селективного слоя, часто диффузионное сопротивление промежуточного слоя заметно меньше активного слоя (т.е. $\frac{l_2}{P_2} \ll \frac{l_1}{P_1}$). В этом случае соотношение (20) принимает вид

$$R = \frac{l}{P} \approx \frac{l_1}{P_1} + \frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}} = r_1 + r_{12}. \quad (22)$$

Из (22) следует, что сопротивление бислойной мембраны линейно зависит от толщины селективного слоя. В этом случае из экспериментальных данных по проницаемости бислойной мембраны с различными толщинами селективного слоя возможно оценить межслойное сопротивление (рис. 3). Следует также отметить, что на сопротивление мембраны влияют кинетические и термодинамические параметры подложки, так как

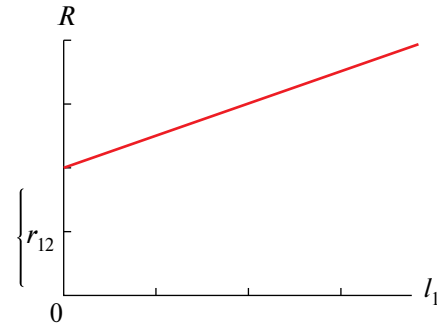


Рис. 3. Зависимость сопротивления бислойной мембраны от толщины селективного слоя в случае, когда диффузионное сопротивление промежуточного слоя существенно меньше сопротивления селективного слоя ($\frac{l_2}{P_2} \ll \frac{l_1}{P_1}$).

межслойное сопротивление зависит от ее характеристик (k_{a2} и K_{g2}). Так, с ростом коэффициента растворимости газа в промежуточном слое K_{g2} сопротивление мембраны уменьшается.

В случае, когда межслойное сопротивление заметно больше диффузионных сопротивлений слоев мембраны (т.е. $r_1 + r_2 < r_{12}$), проницаемость бислойной мембраны описывается следующим выражением:

$$\frac{P}{l} \approx \left(\frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}} \right)^{-1}. \quad (23)$$

В этом случае сопротивление мембраны не зависит от толщины селективного слоя, а ее величина определяется величинами коэффициентов кинетики адсорбции (т.е. k_{ai}) газа и растворимости газа в мембранных слоях (т.е. K_{gi}), и чем они больше, тем меньше межслойное сопротивление.

Рассмотрим влияние межслойного сопротивления на селективность газоразделения. С учетом (19) идеальный коэффициент разделения двух газов – A и B – $\hat{\alpha}_{AB}$ описывается следующим выражением:

$$\hat{\alpha}_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{\frac{l_1}{P_{1B}} + \frac{l_2}{P_{2B}} + \frac{1}{k_{e1B}} + \frac{1}{k_{e2B}}}{\frac{l_1}{P_{1A}} + \frac{l_2}{P_{2A}} + \frac{1}{k_{e1A}} + \frac{1}{k_{e2A}}}, \quad (24)$$

где P_{1A} , P_{1B} и P_A , P_B – проницаемости газов A и B в селективном слое и в бислойной мембране.

В случае, когда диффузионные сопротивления промежуточного слоя для газов A и B малы по сравнению с соответствующими диффузионными сопротивлениями селективного слоя и межслойными сопротивлениями для обоих газов (т.е. $\frac{l_2}{P_{2j}} \ll \frac{l_1}{P_{1j}} + \frac{1}{k_{e1j}} + \frac{1}{k_{e2j}}$, $j = A, B$) получим:

$$\hat{\alpha}_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \approx \alpha_{AB} \frac{(1 + x_B)}{(1 + x_A)}, \quad (25)$$

где $x_A = \frac{r_{12A}}{r_{1A}}$, $x_B = \frac{r_{12B}}{r_{1B}}$, $\alpha_{AB} = \frac{P_{1A}}{P_{1B}}$ – идеальный коэффициент селективности двух газов без учета межслоевого сопротивления, r_{12A} , r_{12B} и r_{1A} , r_{1B} – межслойные и диффузионные сопротивления в селективном слое газов А и В соответственно.

Из (25) следует, что межслойное сопротивление может заметно влиять на селективность процесса разделения, причем она тем больше, чем больше межслойное сопротивление газа В и меньше соответствующее сопротивление газа А (рис. 4).

С учетом (20) запишем (25) в следующем виде

$$\hat{\alpha}_{AB} \approx \frac{D_{1A} K_{g1A} \left(1 + \frac{D_{1B}}{l_1} \left(\frac{1}{k_{a1B}} + \frac{1}{k_{a2B}} \frac{K_{g1B}}{K_{g2B}} \right) \right)}{D_{1B} K_{g1B} \left(1 + \frac{D_{1A}}{l_1} \left(\frac{1}{k_{a1A}} + \frac{1}{k_{a2A}} \frac{K_{g1A}}{K_{g2A}} \right) \right)}. \quad (26)$$

Из (26) следует, что на селективность газоразделения влияют характеристики промежуточного слоя. Так, селективность газоразделения тем больше, чем меньше коэффициент растворимости газа В и больше коэффициент растворимости газа А в промежуточном слое мембраны. Кроме того, селективность газоразделения зависит от толщины селективного слоя.

В случае, если межслойные сопротивления двух газов заметно превосходят их диффузионные сопротивления ($x_A \gg 1$ и $x_B \gg 1$), то

$$\hat{\alpha}_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \approx \frac{r_{12B}}{r_{12A}}. \quad (27)$$

Как видно из (27), селективность газоразделения не зависит от толщины селективного слоя, и оно тем больше, чем больше межслойное сопротивление газа В и меньше соответствующее сопротивление газа А.

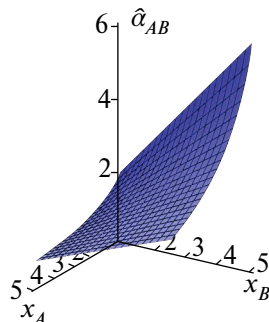


Рис. 4. Зависимость идеального коэффициента селективности бислойной мембраны от межслойных сопротивлений газов А и В.

В случае многослойной мембраны аналогичным образом можно показать, что ее общее сопротивление имеет вид

$$R = \frac{l}{p} = R_D + R_C = \sum_{j=1}^n r_j + \sum_{j=1}^{n-1} r_{j,j+1}, \quad (28)$$

где R – общее сопротивление массопереносу через многослойную мембрану, $R_D = r_1 + r_2 + \dots + r_n$ – диффузионное сопротивление многослойной мембраны, n – число мембранных слоев, $r_j = \frac{l_j}{P_j}$ – диффузионное сопротивление j -го слоя, l_j и P_j – толщина и проницаемость j -го слоя, $R_C = r_{12} + r_{23} + \dots + r_{(n-1)n}$, R_C – межслойное сопротивление многослойной мембраны, $r_{j-1j} = \frac{1}{k_{eaj-1}} + \frac{1}{k_{eaj}}$ – межслойное сопротивление между мембранными слоями $j-1$ и j .

Отметим, что полученное выражение (28) представляет обобщение известного уравнения газопереноса через композиционную мембрану [12], в котором в качестве дополнительного сопротивления току выступает межслойное сопротивление, аналогичное контактному сопротивлению, возникающему на границе двух различных сред при протекании электрического тока [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для корректного описания массопереноса через бислойную мембрану с малой толщиной селективного слоя следует учитывать влияние межслоевого сопротивления на газоперенос через мембрану. Получено аналитическое выражение проницаемости бислойной мембраны с учетом данного сопротивления, которое является обобщением известного уравнения модели “последовательных сопротивлений”. Показано, что межслойное сопротивление может заметно влиять на проницаемость и селективность газопереноса через бислойную мембрану. Установлено, что даже в случае малого диффузионного сопротивления газопереносу промежуточного слоя мембраны, его сорбционные и кинетические параметры влияют на проницаемость и селективность мембраны.

Полученные результаты работы могут быть применены для описания массопереноса через композиционные мембраны, используемые не только в газоразделении, но и других мембранных процессах.

Автор благодарит профессора Волкова В.В. за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апелъ 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. С. 59.
2. Xie K., Fu Q., Qiao G.G., Webley P.A. // J. Membr. Sci. 2019. V. 572. P. 38.
3. Liang C.Z., Liu J.T., Lai J.-Y., Chung T.-S. // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 93.
4. Verry M.B., Anderson M., He N., Kweon H., Ji C., Xue S., Rao E., Lee C., Lin C.-W., Chen D., Jun D., Sant G., Kaner R.B. // Nano Lett. 2019. V. 19. P. 5036.
5. Liang C.Z., Chung T.-S., Lai J.-Y. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 97. P. 101–141.
6. Selyanchyn R., Ariyoshi M., Fujikawa S. // Membranes. 2018. V. 8. P. 121.
7. Ma C., Wang M., Wang Z., Gao M., Wang J. // Journal of CO₂ Utilization. 2020. V.42. 101296.
8. Ming Y., Foster A.B., Alshurafa M., Luque-Alled J.M., Gorgojo P., Kentish S.E., Scholes C. A., Budd P. M. // J. Membr. Sci. 2019. V. 679. N5. P.121697.
9. Zhao J., Hea G., Liua G., Pana F., Wua H., Jinc W., Jianga Z. // Progress in Polymer Sci. 2018. V. 80. P. 125.
10. Borisov I., Bakhtin D., Luque-Alled J.M., Rybakova A., Makarova V., Foster A.B., Harrison W.J., Volkov V., Plevaya V., Gorgojo P., Prestat E., Budd P.M., Volkov A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 6417.
11. Jiang L.Y., Song Z.W. // J. Polym Res. 2011. V. 18. P. 2505.
12. Henis J.M.S., Tripodi M.K. // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. P. 233.
13. Dettori R., Melis C., Cartoixa X., Rurali R., Colombo L. // Advances in Physics: X. 2016. V. 1. N2. P. 246.
14. Chen J., Xu X., Zhou J., Li B. // Rev. Mod. Phys. 2022. V. 94. 025002
15. Weng C., Li J., Lai J., Liu J., Wang H. // Polymers. 2020. V.12. № 10. P. 2409.
16. Ma D., Yuheng Xing Y., Zhang L. // J. Phys. Cond. Matter. 2022. V. 35. № 5. 053001.
17. Li X., Park W., Wang Y., Chen Y., Ruan X. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125, 045302.
18. Persson B.N.J. // Tribology Letters. 2022. V. 70. № 3. P. 88.

Interlayer Resistance of Bilayer Membrane to Gas Permeation

V. V. Ugrozov^{1,*}¹Financial University under the Government of the Russian Federation, Leningradsky pr., 49., Moscow, 125993 Russia

*e-mail: vugr@rambler.ru

To describe gas transfer through a bilayer membrane with a thin selective layer on the surface of a highly permeable gutter layer, it was first proposed to take into account the interlayer resistance arising at the boundary of this membrane layers and a model of gas transfer through a bilayer membrane was developed. An analytical expressions for permeability and selectivity of such a membrane taking into account this resistance is obtained. It is shown that the interlayer resistance can noticeably affect the transport characteristics of the membrane. It is found that even in the case of small diffusion resistance to gas permeation of the gutter layer, its sorption and kinetic parameters influence the permeability and selectivity of the membrane as a whole.

Keywords: bilayer membrane, gutter layer, gas transfer, diffusion, adsorption kinetics, selectivity

УДК 544.6.076 + 544.076.34

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

© 2024 г. И. А. Стенина^а, А. Б. Ярославцев^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, 119991 Москва

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 14.09.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

В связи с повышенным вниманием к водородной энергетике и принятием многими странами программы ее развития, актуальным становится вопрос о перспективах этого направления. Изначально в программе развития водородной энергетики, принятой в России, основной акцент делался на получение водорода из природного газа. Однако в связи с изменившейся международной обстановкой и провозглашенным курсом на использование “зеленого” водорода, получение которого не связано с выбросом оксидов углерода, становится очевидным, что следует уделять особое внимание разработке топливных элементов (ТЭ) и электролизеров. В данном обзоре сопоставлены основные достоинства и недостатки ТЭ различных типов. На сегодняшний день наиболее развитой является индустрия низкотемпературных ТЭ на протонпроводящих мембранах, которые в англоязычной литературе обычно называют ТЭ на протонообменных мембранах (proton exchange membrane fuel cell). В то же время перспективными являются и ТЭ на анионообменных мембранах с проводимостью по OH^- ионам. Их несомненным преимуществом является возможность использования существенно более дешевых неперфторированных мембран и бесплатиновых катализаторов. Значительное внимание в обзоре уделено и ТЭ, позволяющим работать при повышенных температурах.

Во второй части обзора подробно рассмотрены мембраны, используемые в данных устройствах в настоящее время, и перспективные материалы, которые могут заменить их в ближайшем будущем.

Ключевые слова: водородная энергетика, топливные элементы, ионообменные мембраны, протонная проводимость, твердые электролиты

DOI: 10.31857/S2218117224010039, **EDN:** OKTNJZ

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие отмечено резким ростом интереса мирового сообщества к водородной энергетике. В эти годы рядом стран приняты программы ее развития, предусматривающие серьезные ассигнования в эту развивающуюся индустрию [1–6]. В первую очередь этот интерес основан на повышении внимания к проблемам экологии, которое инициировано в первую очередь теорией глобального потепления. Многие исследователи пишут, что изменение климата определяется выбросами парниковых газов в результате активной хозяйственной деятельности человечества [7–9]. Для преодоления этой проблемы научным сообществом ведется обширная работа по декарбонизации

экономики [10–15]. Основное количество антропогенных выбросов диоксида углерода связано с производством энергии, включая ее генерацию транспортными средствами, что определяет глобальные тенденции к энергосбережению и развитию возобновляемой энергетики [16]. Однако предлагаемые работы по декарбонизации сами по себе требуют огромных энергозатрат [17, 18] и очевидно, что в настоящее время их эффективность существенно уступает углеродному циклу, основанному на фотосинтезе растений.

Интенсивное развитие водородной энергетики является одним из наглядных проявлений перехода к возобновляемой энергетике. Однако водород не существует на Земле в чистом виде. Изначально в

плане мероприятий по развитию водородной энергетики в РФ основное внимание уделялось как раз производству водорода. Предполагалось, что Россия может стать одним из основных и наиболее стабильных его поставщиков на мировой рынок [19]. Это во многом определялось интересами ПАО “Газпром”, поскольку наиболее дешевым и доступным методом получения водорода является паровая конверсия природного газа [20–22]. Однако стоит заметить, что данный процесс связан со значительным уровнем выбросов оксидов углерода и в этом плане более негативные последствия дает лишь газификация угля, которая в основном использовалась Китаем. Однако, согласно провозглашенному курсу, страны Евросоюза намерены потреблять так называемый “зеленый” водород, полученный без выбросов CO_2 , и правительство Китая в настоящее время также провозгласило курс на декарбонизацию [23].

С точки зрения минимизации углеродных выбросов есть два наиболее перспективных способа получения водорода, включающих переработку биомассы и электролиз [24–27]. Электролиз воды с использованием возобновляемых источников энергии является полностью экологически чистым методом получения водорода. Однако в настоящее время водород, полученный электролизом, в 2–4 раза дороже полученного из природного газа [28]. Тем не менее именно на водород, полученный электролизом с использованием энергии возобновляемых источников (солнечные батареи, ветрогенераторы и др.), делают акцент страны Евросоюза. Так, в “дорожной карте” Евросоюза предполагается в 2020–2024 гг. запустить электролизеры на 6 ГВт, предназначенные для производства водорода с привлечением возобновляемых источников энергии. К 2030 г. мощность электролизных установок будет увеличена до 40 ГВт. Наконец, к 2050 г. четверть возобновляемой электроэнергии будет использоваться для производства чистого водорода [1].

Возвращаясь к перспективам водородной энергетики в России, стоит отметить, что при реализации курса на продажу водорода нужно делать основную ставку на способы получения водорода, не дающие углеродного следа, для чего следует обратить основное внимание на разработку электролизеров. Еще более перспективным подходом может стать полноценное развитие водородной энергетики в России, что представляется наиболее вероятным сценарием. Для его реализации критическим фактором является разработка высокоэффективных устройств, предназначенных для выработки электроэнергии из водорода, — топливных элементов (ТЭ).

С учетом конкуренции с прочно вошедшими в нашу жизнь литий-ионными аккумуляторами уместно поднять вопрос о том, в каких областях будет

наиболее целесообразным применение водородной энергетики. ТЭ потенциально имеют огромный диапазон возможных приложений — от стационарных источников энергии до энергоснабжения мобильных устройств и большегрузного транспорта. Большое внимание уделяется использованию топливных элементов в автомобильном транспорте. Так, например, согласно принятой в Китае концепции, к 2025 г. количество автомобилей на водороде должно было превысить 100 000. Однако в 2016–2020 гг. среднегодовой объем производства и продаж автомобилей на топливных элементах в Китае составлял около 1500 единиц, а затем из-за пандемии коронавируса и вовсе сократился [29, 30].

Согласно проведенным исследованиям, более экономически целесообразным является использование ТЭ в грузовых автомобилях и автобусах [1, 31]. Уделяется существенное внимание использованию ТЭ в пассажирских самолетах во время их нахождения в пределах аэропорта (руление, взлет и посадка). В странах Евросоюза в 2025–2030 гг. предполагается сделать акцент на производство водорода для водородных сетей и теплоснабжения жилых и коммерческих зданий. Можно полагать, что во многом это будет сводиться к аккумулярованию энергии в виде водорода, производимого, например, солнечными батареями. Очевидно, что для погашения суточных колебаний производства электроэнергии с использованием возобновляемых источников более предпочтительно использовать литий-ионные аккумуляторы, характеризующиеся крайне высоким КПД. Однако для погашения сезонных колебаний использование водородного цикла более предпочтительно из-за высокого саморазряда литий-ионных аккумуляторов [4]. Для России, две трети территории которой не имеют центрального электроснабжения, этот подход становится еще более привлекательным.

В связи с этим в данном кратком обзоре будут рассмотрены основные преимущества и недостатки различных типов ТЭ, электролизеров и используемых в них мембранных материалов.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ТЭ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

В литературе встречаются разные классификации топливных элементов. Изначально их разделяли по температуре работы на низкотемпературные (до 130°C), высокотемпературные (выше 600°C) и среднетемпературные. Более распространенной является классификация, основанная на типе используемой мембраны (электролита). С этой точки зрения обычно выделяли твердополимерные, щелочные, фосфорнокислотные, расплавленные карбонатные и твердооксидные топливные элементы. Однако в мировой литературе первые из них в последнее время не очень удачно стали называть ТЭ на

Таблица 1. Некоторые характеристики топливных элементов на основе разных типов мембран

Мембрана	Протонпро- водящая	Анион- проводящая	Полибенз- имидазол	Кислородпро- водящая керамика	Протонпрово- дящая керамика
Параметры топливных элементов					
Топливо	H ₂ /метанол	H ₂	H ₂ /метанол	H ₂ / синтез-газ	H ₂
Окислитель	кислород/ воздух	кислород	кислород/ воздух	кислород/ воздух	кислород/ воздух
Температура, °C	20–100	20–100	140–200	700–900	500–700
Недостатки	Высокая стоимость, необходимость увлажнения газов, требование низкой концентрации CO	Необходимость увлажнения газов, требование низкой концентрации CO ₂	Вымывание H ₃ PO ₄ , высокие требования по коррозионной стойкости материалов	Длительность выхода на ра- бочий режим, требования к помещению, высокие габа- риты	Длительность выхода на ра- бочий режим, требования к помещению, высокие габа- риты
Носитель электричества/ среда	H ⁺ /H ₂ O	OH ⁻ /H ₂ O	H ⁺ /H ₃ PO ₄	O ²⁻ /керамика	H ⁺ /керамика
Катодная реакция	O ₂ + 4H ⁺ + + 4e ⁻ = 2H ₂ O	O ₂ + 2H ₂ O + + 4e ⁻ = 4OH ⁻	O ₂ + 4H ⁺ + + 4e ⁻ = 2H ₂ O	O ₂ + 2e ⁻ = O ₂ ²⁻	O ₂ + 4H ⁺ + + 4e ⁻ = 2H ₂ O
Анодная реакция	H ₂ = 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ + 2OH ⁻ = 2H ₂ O + 2e ⁻	H ₂ = 2H ⁺ + 2e ⁻	2H ₂ + O ₂ ²⁻ = = 2H ₂ O + 2e ⁻	H ₂ = 2H ⁺ + 2e ⁻

протонообменных мембранах. Щелочные ТЭ, по сути, трансформировались в ТЭ на анионо-обменных мембранах, но это понятие не очень подходит для установок, в которых используют пористые мембраны, пропитанные раствором щелочи. Фосфорнокислотные ТЭ в настоящее время практически полностью сводятся к установкам на основе полибензимидазола, допированного фосфорной кислотой (которые часто называют высокотемпературными полимерными). Наконец, от твердооксидных ТЭ отделились еще два типа устройств на основе среднетемпературных мембран на безводных кислых фосфатах и/или сульфатах и набирающие популярность высокотемпературные на основе оксидов с протонной (или смешанной протонной и кислородной проводимостью). Одновременно с этим существуют и другие классификации по типу используемого топлива, по принципу теплоотвода, фрагмента ТЭ, на котором основывается конструкция твердооксидных ТЭ и др. В связи с этим мы разделили ТЭ по типу используемой мембраны (см. табл. 1).

Устройство как типичного ТЭ, так и электролизера весьма сходно и представлено на рис. 1 на примере низкотемпературных ТЭ на основе протонпроводящих мембран. Основой ТЭ является

протонпроводящая мембрана, через которую осуществляется направленный перенос протонов. Через пористый газодиффузионный слой топливо (водород или спирты) подается на катализатор, на котором водород диссоциативно сорбируется (реакция 1). Далее протоны мигрируют к катодному катализатору, на котором протекает процесс электровосстановления кислорода с образованием воды (реакция 2) [32].

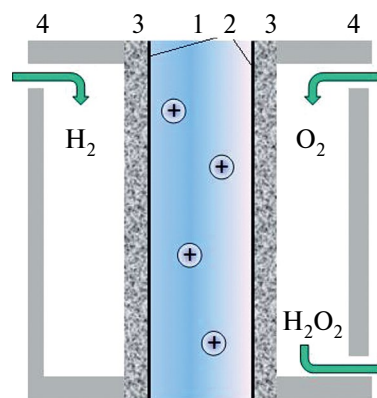
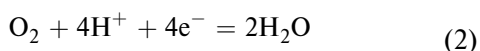


Рис. 1. Схема водород-кислородного ТЭ на основе протонпроводящих мембран. Протонпроводящая мембрана (1), катализатор (2), газодиффузионный слой (3), биполярные пластины (4).

В случае электролизера описанные выше процессы протекают в обратном направлении, в результате чего из воды генерируется водород и кислород [33]. Однако их образование изначально протекает через формирование радикалов, в результате чего работа электролизера обычно сопряжена с высоким перенапряжением [34]. Использование катализаторов понижает его значение, но в любом случае это существенно снижает КПД электролиза [35].



Топливные элементы представляются почти идеальным источником питания, поскольку они отличаются низким уровнем шума, высокой надежностью, их КПД в режиме с малой нагрузкой может достигать 70–80%, а при использовании в качестве топлива водорода единственным продуктом их работы является вода. Наиболее распространенными являются водородно-воздушные ТЭ на основе полимерных протонпроводящих мембран, которые на сегодняшний день занимают порядка 90% рынка продаж. Невысокая рабочая температура (порядка 80°C) позволяет проводить быстрые запуск и отключение, а для ряда приложений обойтись без использования систем охлаждения. В силу этого они лучше всего подходят для питания различных видов транспорта (автомобилей, автобусов, грузовиков).

Первые продажи легковых “водородных” автомобилей компании Honda прошли в 2008 г. А еще через 10 лет компания Gumpert Aiways Automobile GmbH презентовала автомобиль, питающийся от батареи аккумуляторов и ТЭ, водород для которого получается паровой конверсией метанола. Его преимуществами являются компактность хранения топлива и быстрая (за 3 мин) заправка, в результате чего дальность пробега такого автомобиля на одной заправке может достигать 1200 км. Стоит отметить, что суммарные значения КПД таких систем могут достигать 50%. Уже сейчас есть достаточно успешные проекты городских автобусов на водородном топливе, поскольку в крупных населенных пунктах общественный транспорт производит существенную долю выбросов. Такие автобусы могут проходить 7000 ч без ремонта и проезжать на одной заправке порядка 250–300 км при расходе водорода порядка 1,2 кг/10 км [36].

Стоит отметить, что метанол может и напрямую использоваться в ТЭ на основе протонпроводящих мембран (Direct-Methanol Fuel Cell) [37, 38] с той же рабочей температурой. Достоинством таких ТЭ при использовании в транспортных средствах является более быстрый процесс заправки и компактность хранения топлива. Однако, поскольку

продукты переработки метанола содержат фрагменты СО, преимущественно сорбирующиеся на платиновых катализаторах, эффективность окисления топлива на катализаторе оказывается невысокой, что определяет низкую мощность таких систем [39].

В начале XXI в. преимуществом ТЭ на основе анионообменных мембран в основном считалась новизна данного подхода [40], хотя стоит отметить, что первые топливные элементы, работавшие на космических кораблях СССР, фактически были во многом их прототипами. Большим достоинством таких ТЭ является более низкая коррозионная активность среды, в которой концентрация ионов водорода очень низка. Это позволяет рассчитывать на то, что в них могут быть использованы неперфорированные мембраны и катализаторы на основе никеля, кобальта и ряда других металлов [41–43]. Исключение дорогостоящих компонентов позволяет рассчитывать на понижение стоимости как самих ТЭ, так и вырабатываемой с их использованием электроэнергии. В связи с этим в последние годы возрос интерес к этому направлению, что привело к существенному улучшению пиковой мощности таких ТЭ, которая по данным некоторых работ достигает 1–2 Вт/см² [44–49]. Основными проблемами ТЭ на анионообменных мембранах являются низкая скорость окисления водорода и резкое падение проводимости мембран за счет сорбции углекислого газа, поэтому для их питания можно использовать лишь глубоко очищенные от СО₂ газы, обычно кислород и водород [50] (табл. 1). Стоит отметить, что использование новых конструктивных решений и катализаторов, по некоторым данным, позволяет преодолеть проблемы, связанные с поглощением углекислого газа и нарушением водного баланса [51–53].

Большинство мембран, используемых в описанных ТЭ, при температурах выше 90°C теряют воду, а вместе с ней и резко понижается их ионная проводимость. Это не позволяет использовать их при более высоких температурах. Однако при низких температурах платиновые катализаторы предпочтительно сорбируют молекулы СО, что приводит к резкому понижению мощности ТЭ и делает невозможным использование сравнительно дешевого водорода, получаемого с использованием конверсии угля, газа или даже биомассы без глубокой очистки [54]. В связи с этим весьма актуальными считаются исследования, направленные на повышение температуры работы топливных элементов, позволяющие повысить их толерантность к примесям СО. Это становится возможным лишь при использовании новых типов мембран, примером которых являются полибензимидазолы [55, 56]. ТЭ на основе полибензимидазолов, допированных фосфорной кислотой, могут работать не только при наличии в водороде примесей СО, но

и при использовании в качестве топлива метанола, а также при низкой влажности [56, 57]. В то же время недостатком ТЭ на основе полибензимидазолов является вымывание фосфорной кислоты парами воды, формирующейся в процессе работы, что определяет повышенную коррозию материалов, используемых в их конструкции (табл. 1).

В этой же области температур работают существенно менее распространенные ТЭ на основе кислых сульфатов или фосфатов щелочных металлов $M_nH_m(XO_4)_p$ [58]. Для облегчения их запуска при более низких температурах или получения материалов с улучшенными механическими свойствами можно использовать их композиты с наноразмерными оксидами или полимерными материалами [59, 60].

Еще более кардинальным решением является переход к высокотемпературным топливным элементам на основе кислородпроводящей керамики, достаточно высокая проводимость которой может достигаться лишь при температурах $\geq 700^\circ\text{C}$ [61]. Несомненными преимуществами таких ТЭ является использование гораздо более дешевых катализаторов и электролитов. Кроме того, часто пишут, что для их питания можно использовать даже углеводородное топливо. Однако реально эффективность работы ТЭ при этом оказывается очень низкой, и обычно для повышения производительности углеводороды предварительно конвертируют в синтез-газ [62]. Кроме того, их запуск требует постепенного нагревания в течение нескольких часов для достижения высоких рабочих температур. Это ограничивает область применения твердооксидных ТЭ постоянно действующими стационарными устройствами. В связи с этим предпринимаются попытки понизить температуру работы твердооксидных ТЭ и повысить их эффективность [63]. Так, например, описано использование тонкопленочных материалов, позволяющих уменьшить омические потери и температуру работы твердооксидных топливных элементов [64, 65].

Вместе с тем рассматриваются и другие возможности снижения температуры работы ТЭ с керамической мембраной, среди которых можно выделить использование протонпроводящих оксидов. Более низкая температура их функционирования обусловлена меньшей энергией активации ионного транспорта за счет меньшего заряда протона. Такие ТЭ еще не получили широкого распространения, однако ведется интенсивный поиск материалов для их конструирования [66–69].

Среди электролизеров воды можно выделить три основные разновидности, различающиеся типом используемого электролита [70, 71]. Наиболее распространенной технологией является щелочной электролиз, в котором могут использоваться катализаторы на основе неблагородных металлов

и более дешевые перфторированные мембраны [72]. Однако щелочные электролизеры, как правило, содержат коррозионно-активный жидкий электролит и характеризуются достаточно низкой плотностью тока [73]. Кроме того, скорость электровосстановления водорода в щелочных средах обычно на 2–3 порядка меньше, чем в кислых средах [74].

С этой точки зрения существенные преимущества имеют электролизеры на протонпроводящих мембранах, которые характеризуются компактностью, более высокой производительностью и безопасностью [28, 75]. Устройство такого электролизера подобно схеме низкотемпературного ТЭ, приведенной на рис. 1. Точно так же, как и для ТЭ, недостатком таких электролизеров является высокая стоимость, поскольку в них используются те же перфторированные мембраны и катализаторы с высоким содержанием благородных металлов (Pt, Ir, Ru) [35]. Кроме того, следует помнить и о высокой стоимости электроэнергии, из-за чего водород, полученный электролизом, как отмечалось выше, обычно значительно дороже, чем водород, полученный из природного газа [26, 76].

В этой связи стоит отметить зарождающееся в настоящее время направление, основанное на использовании микробных электролизеров. В этом случае значительные энергопотери, связанные с электролитическим выделением кислорода, можно понизить за счет окисления на аноде органических веществ, например глюкозы или других органических веществ, присутствующих в биомассе или пищевых отходах [77, 78]. Электрохимически активные бактерии в них окисляют органические вещества с образованием на аноде углекислого газа. За счет этого образование водорода происходит при сравнительно низкой разности потенциалов, которая может достигать 0,2 В [79]. В то же время использование микроорганизмов принуждает использовать растворы с нейтральными значениями pH и низкой концентрацией солей. Это определяет низкую электропроводность и снижает эффективность производства водорода, поэтому рассчитывать на практическое применение таких электролизеров сложно [79].

Перспективным может считаться и высокотемпературный электролиз с использованием твердооксидных электролизеров [80, 81]. Однако он характеризуется высокими энергозатратами из-за высоких рабочих температур и давлений [82]. Повысить его эффективность можно за счет использования пара при повышенных температурах [83, 84]. Особенно эффективным он может стать при наличии дешевых источников тепла и электроэнергии, как, например, при его осуществлении на атомных электростанциях.

ИОНПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТЭ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

В данном разделе мы рассмотрим полимерные мембраны, используемые для создания ТЭ и электролизеров, поскольку именно они в настоящее время доминируют на рынке и именно ими в первую очередь определяется эффективность работы этих устройств. Ионный перенос в такого рода мембранах протекает по системе пор и каналов, формирующихся в результате сорбции воды кластерами из ионообменных групп, локализованных в полимерной матрице, образованной перфторированными или углеводородными цепочками [85, 86]. Схема строения этой системы на примере катионообменных мембран в водородной форме приведена на рис. 2. Размер пор, заполненных водным раствором, содержащим протоны, формирующиеся при диссоциации $-\text{SO}_3\text{H}$ групп, составляет 4–5 нм [87, 88]. Одновременно с ними образуются фиксированные ионы $-\text{SO}_3^-$, которые локализуются на стенках пор и совместно с притягивающимися к ним за счет электростатического взаимодействия катионами формируют двойной электрический (Дебаевский) слой с характерной толщиной порядка 1 нм. Именно по нему преимущественно происходит перенос протонов. В центре пор находится так называемый электронейтральный раствор, который в случае мембран в ТЭ представляет собой практически чистую воду [88, 89].

Отметим, что приведенная модель строения мембран, несомненно, является несколько идеализированной. Сложно предполагать, что все поры и каналы имеют один и тот же фиксированный размер и форму. С этой точки зрения можно упомянуть альтернативную модель структуры пор и каналов, предложенную российскими авторами и более известное ее развитие, предложенное Креуером [90, 91]. В работе [92] предложено использовать сходную модель с учетом неравномерности системы каналов, что меняет скорость процессов переноса. Однако далее мы будем использовать исходную модель Гирке, наиболее

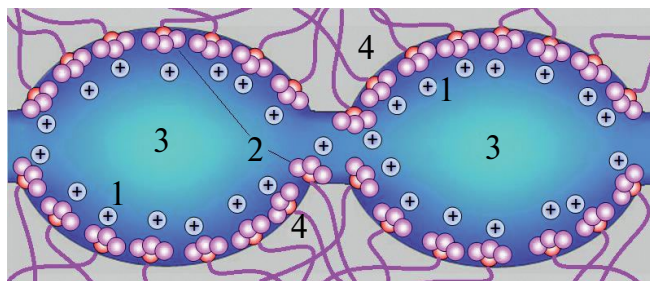


Рис. 2. Схема строения пор и каналов в ионообменных мембранах. Подвижные катионы (противоионы) (1), фиксированные ионы (2), электронейтральный раствор (3), полимерная матрица (4).

часто используемую мембранным сообществом, поскольку ее модификация не вносит значимых изменений в суть излагаемого материала.

Неполярные молекулы водорода и кислорода, попадающие в мембрану, преимущественно переносятся через этот раствор, в связи с чем доля его объема определяет селективность процессов переноса в мембранах [93]. Основным негативным процессом для низкотемпературных топливных элементов является кроссовер — неселективный сквозной перенос питающих их реагентов (кислород, водород или метанол) в виде нейтральных молекул, не приводящий к генерации энергии [94, 95]. В результате этого эффективность работы топливных элементов и электролизеров определяется соотношением ионной проводимости и селективности.

В свою очередь, проводимость мембран лимитируется размером пор, соединяющих каналы. Поэтому повысить проводимость можно за счет увеличения их размера, повышая степень гидратации мембран. Однако объем пор при этом растет в первую очередь за счет повышения объема электронейтрального раствора. Отсюда следует своеобразное противоборство между проводимостью и селективностью. Повышая проводимость, мы понижаем селективность, и, наоборот, повышение селективности приводит к падению проводимости [96, 97].

Полимерные мембраны, применяющиеся в ТЭ и электролизерах, должны отличаться высокой протонной (или OH^-) проводимостью, низкими газопроницаемостью (высокой селективностью) и электронной проводимостью, высокой химической и термической стабильностью. На сегодняшний день в большинстве электрохимических приложений доминируют более дешевые гетерогенные мембраны. Однако, несмотря на это, они не выдержали конкуренции в топливных элементах и электролизерах в связи с двумя главными недостатками. Из-за специфики способов их производства эти мембраны содержат дополнительную систему пор — между частицами составляющих их материалов (гранулами ионита и пластификатора (связующего)). Размер этих пор обычно порядка 1 микрометра, а их стенки не несут заряда или он сравнительно низок. Все это делает перенос через них неизбирательным, а сами мембраны характеризуются низкой селективностью [98, 99]. Второй, не менее важной причиной оказывается низкая стабильность за счет наличия большого количества $\text{C}-\text{H}$ связей. Кроме того, гетерогенные мембраны обычно имеют большую толщину, что неизбежно приводит к высоким омическим потерям. Предпринимаются попытки производства более тонких гетерогенных мембран (так называемой мембранной фольги, в составе которой обычно отсутствует армирующая сетка [99]). Однако это приводит к

потере селективности и механической прочности мембран.

Наилучшими свойствами для применения в ТЭ и электролизерах обладают перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Nafion. Их основная полимерная цепь содержит боковые ответвления $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_3\text{H}$ [100]. Наличие перфторированной полимерной цепи обуславливает не только высокую химическую стабильность [101], но и повышенную кислотность функциональных групп. Сегментальная подвижность боковых цепей и их сравнительно большой размер затрудняет кристаллизацию полимера [102], облегчает формирование кластеров из сульфогрупп и оптимальной структуры пор и каналов [54, 101].

Несмотря на то что наличие длинных боковых цепей кажется вполне обоснованным и предпочтительным, в последние годы большое внимание уделяется перфторированным мембранам с короткой боковой цепью ($-\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_3\text{H}$). В литературе есть сведения об их повышенной термостабильности [103, 104]. Однако, на наш взгляд, более важным фактором является повышение ионообменной емкости. Очевидно, что наблюдающееся при этом увеличение концентрации носителей должно привести к росту протонной проводимости [105]. Вместе с тем повышается и влагосодержание мембран, а дополнительная вода повышает объем пор и каналов и служит пластификатором. Все это приводит и к повышению подвижности протонов. В результате в ряду перфторированных мембран с ростом ионообменной емкости от 0.66 до 1.35 мг-экв/г протонная проводимость растет на 2–3 порядка в зависимости от влажности [106]. Кроме того, проводимость мембран с высокой ионообменной емкостью существенно меньше зависит от влажности. Однако, как отмечено выше, с ростом влагосодержания понижается селективность мембран [106]. Менее высокие темпы роста газопроницаемости при увеличении ионообменной емкости обусловлены тем, что перенос молекул газа протекает не только по системе пор и каналов, но и через перфторированную матрицу [107]. Поэтому определенное преимущество от перехода к мембранам с короткими боковыми цепями определенно существует.

Некоторые свойства мембран можно улучшить за счет изменения структуры системы пор и каналов, например, путем внедрения в них наночастиц различных материалов [108, 109]. Такую модификацию мембран часто проводят путем введения наночастиц в раствор полимера, из которого формируют мембрану. Эта стадия сравнительно легко встраивается в технологическую цепочку получения мембран [110–112], однако ее существенным недостатком является агломерация наночастиц, приводящая к неравномерности их распределения, что понижает эффективность данного подхода. Агломераты можно разрушать ультразвуковой обработкой раствора

[113, 114], однако такая обработка может приводить и к изменению микроструктуры, влагосодержания и транспортных свойств получаемых материалов, а также их механических свойств [115–117]. Кроме того, в любом случае размер частиц, полученных в ходе химического синтеза, обычно оказывается не слишком малым, что существенно понижает эффективность такой модификации, а агломераты даже при воздействии ультразвука разрушаются не полностью. В связи с этим более эффективным является синтез наночастиц в матрице мембран (*in situ*), в котором поры мембран используются в качестве своеобразных нанореакторов, ограничивая размер частиц размерами пор и предотвращая агрегацию [118].

В качестве допантов часто используют гидратированные оксиды поливалентных элементов (кремния, циркония и др.) [119–121] или их производные с модифицированной поверхностью [122]. Путем гидрофилизации поверхности допанта можно повысить влагосодержание мембран и их протонную проводимость, что особенно важно и при пониженной влажности. Основной причиной повышения проводимости является увеличение размера пор и соединяющих их каналов при внедрении в них наночастиц [86]. Дополнительно повысить проводимость можно путем внедрения в матрицу мембран наночастиц с поверхностью, содержащей протонодонорные группы [123]. Есть сведения о снижении газопроницаемости и проницаемости метанола при использовании допантов с поверхностью, имеющей кислотные свойства [113, 114, 124]. На основе таких мембран, работающих при пониженной влажности, созданы ТЭ, мощность которых выше, чем для ТЭ с мембранами Nafion при высокой влажности [125]. В то же время в работе [126] показано, что более распространенным вариантом является падение селективности гибридных мембран при введении в поры мембран оксидов с кислотной поверхностью, в то время как повышения селективности можно добиться при допировании мембран основными оксидами, хотя при этом понижается проводимость. Появляются и работы, в которых свойства ТЭ улучшаются при использовании мембран с включениями полимерных наночастиц, таких, например, как поли(3,4-этилендиокситиофен) [127–129].

Как отмечалось выше, в последние годы увеличился поток работ, связанных с получением ТЭ на основе анионообменных мембран [48, 130]. В связи с этим были синтезированы анионообменные мембраны с высокой проводимостью и стабильностью работы в ТЭ, в том числе и с повышенной рабочей температурой [131–136]. Стоит заметить также, что в щелочных электролизерах часто используются дешевые пористые мембраны из асбеста или на полимерной основе, пропитанные раствором щелочи [137]. В последние годы активно развивается новый

подход, связанный с использованием полимерных анионообменных мембран.

То, что главенствующую роль в современных ТЭ играют перфторированные сульфокатионитные мембраны, вовсе не обозначает, что поиск альтернативных мембранных материалов остановлен. Еще в начале этого столетия в ТЭ испытывались гетерогенные мембраны, мембраны на основе сульфированных полиэфир(эфир)кетонов и ряда других полимеров. Однако они не выдержали конкуренции с перфторированными материалами по сочетанию проводимости, селективности и стабильности. Можно надеяться, что синтез материалов, пусть даже не столь стабильных, как перфторированные, но зато обладающих высокой проводимостью и селективностью может обеспечить замену в тех ТЭ, которые предназначены для устройств одноразового использования или для работы в течение ограниченного времени. С другой стороны, нельзя исключать возможности получения достаточно стабильных мембран среди других классов полимерных материалов.

Очевидно, что такой поиск надо вести среди мембран, не содержащих системы макропор, которые могут проявлять высокую селективность. С другой стороны, желательно, чтобы мембраны были достаточно дешевыми. Для создания селективных мембран используют различные подходы, такие, например, как синтез блок-сополимеров [136, 138, 139]. Привлекает внимание и возможность получения сравнительно дешевых мембран на основе существующих полимерных пленок типа полиэтилена, полипропилена, поливинилиденфторида и др. В качестве одного из подходов, позволяющих получать мембраны из пористых пленок, может использоваться метод, который основан на внедрении раствора полимера или мономера, из которого этот полимер может быть получен, в матрицу пористой мембраны (метод заполнения пор). Авторы [140, 141] синтезировали анионо- и катионообменные мембраны на основе полиэтиленовой матрицы путем заполнения пор акриловыми мономерами с последующей фотополимеризацией и функционизацией. Более высокой химической стабильностью отличаются ароматические или перфторированные полимеры, включая полистирол, полиэфирсульфон, перфторированные полисульфокислоты [142–146].

В ряде случаев полимерная основа используется для упрочнения ионообменных полимеров или ограничения размера пор, поскольку чрезмерное набухание мембран в водных растворах приводит к существенному понижению их прочности и селективности. Интересно, что этот подход использовали в том числе и для улучшения свойств мембран Nafion [147, 148]. Известным примером является материал Gore-Select® на основе пористого тефлона, заполненного Nafion. Можно отметить,

что такой подход согласно данным [149] позволяет получать пленки малой толщины и повысить время их службы.

Еще одним перспективным методом является прививочная полимеризация, которая позволяет придать совершенно новые свойства полученному сополимеру. Наиболее часто для получения ионообменных мембран в качестве матрицы используют беспористые полиэтиленовые и полипропиленовые пленки [150]. Более стабильные пленки можно получить на основе фторсодержащих полимеров. Для прививочной полимеризации используются как мономеры, содержащие функциональные группы, примером которых может являться акриловая кислота [151], так и не содержащие их, с последующей функционизацией полученных непроводящих привитых сополимерных пленок. Примером последнего подхода является полимеризация стирола в гидрофобных пленках с последующим сульфированием [138, 152]. Полученные этим методом мембраны с высокой ионообменной емкостью обычно сильно набухают, что приводит к повышению проводимости с одновременной потерей селективности. Для решения этой проблемы часто применяют сшивку, например, дивинилбензолом, препятствующую чрезмерному набуханию мембран [153–155]. Наиболее часто для генерации радикалов в полимерной матрице используют высокоэнергетическое облучение, включая гамма-радиацию или обработку ускоренными ионами [156]. В то же время можно использовать и более мягкое облучение ультрафиолетом. Однако такая активация возможна лишь при наличии достаточно активных центров, например третичных атомов углерода, как в полиметилпентене [99, 157, 158]. Этот подход, безусловно, технологически является более привлекательным, однако в силу наличия активных центров такие полимеры должны быть подвержены деградации. И хотя полученные мембраны неплохо зарекомендовали себя при тестировании в ТЭ в течении нескольких дней [159], вряд ли они будут оставаться стабильными при длительных ресурсных испытаниях.

Другим важным направлением работ является синтез и исследование мембран с повышенной рабочей температурой, среди которых в первую очередь можно отметить полибензимидазолы, которые сами по себе не имеют достаточной ионной проводимости. Добиться ее появления позволяет допирование фосфорной кислотой, которую они интенсивно поглощают за счет наличия азотсодержащих групп. По сути, фосфорная кислота в таких мембранах не только выступает в качестве источника протонов (носителей электричества), но и создает среду для их переноса, аналогично воде в обычных ионообменных мембранах. Мембраны на основе полибензимидазолов, допированных фосфорной кислотой, при температурах 160–200°C

характеризуются низкой проницаемостью по метанолу и высокой протонной проводимостью, обуславливающейся по цепочке водородных связей между молекулами H_3PO_4 [160–166]. Одним из существенных недостатков таких мембран является значительное ухудшение механических свойств при высоких температурах. Для их стабилизации используется сшивка цепей базового полимера, введение полимеров, способных образовывать солевые мостики с основными атомами азота имидазольного кольца [167, 168], а также введение силанов [167, 168] и других соединений, способных к нуклеофильному замещению протона NH-группы полибензимидазолов [169].

Существенной проблемой является и легкое вымывание фосфорной кислоты, в частности, за счет воздействия влаги, образующейся при работе ТЭ (табл. 1). Улучшению удержания фосфорной кислоты, а в ряде случаев и повышению проводимости способствует модификация полибензимидазола наночастицами некоторых неорганических оксидов [170–173]. Для этого можно использовать наночастицы с функционализированной поверхностью [174, 175]. Использование таких мембран в ТЭ приводит к повышению их мощности [172, 176]. В качестве еще одного направления можно рассматривать прививку к полибензимидазолу функциональных групп, способных генерировать носители электричества или повышающих сорбцию фосфорной кислоты [177, 178]. Однако чаще всего это приводит к понижению термостабильности полученных материалов.

В заключение рассмотрения полимерных мембран стоит отметить, что логичным продолжением подхода, связанного с повышением их рабочей температуры, может быть использование твердооксидных ТЭ. Такие ТЭ рассматриваются в качестве перспективных источников тока для стационарных применений [177, 178]. Основным типом электролитов для них до сих пор остается допированный оксид циркония [179]. В качестве перспективной замены могут рассматриваться материалы на основе допированных галлата лантана и оксида церия [180, 181]. В то же время существенное внимание уделяется поиску твердых керамических электролитов с протонной проводимостью. Первыми из них стали оксиды на основе церата и цирконата бария или стронция допированные трехвалентными элементами [182–186]. Гетеровалентное замещение приводит к формированию в их структуре множества кислородных вакансий, которые во влажной атмосфере сорбируют кислород воды, высвобождая подвижные протоны. Использование этих материалов несколько смягчает, но не отменяет недостатки, присущие высокотемпературным ТЭ. Кроме того, перечисленные оксиды быстро деградируют в присутствии влаги и CO_2 . Поскольку это

определяется наличием в них щелочноземельных металлов, ведется активный поиск материалов, не содержащих таких катионов [187].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 2020 г. Россия, как и многие другие страны, приняла программу развития водородной энергетики. В этом динамично развивающемся направлении за короткие сроки произошло смещение акцентов, которое требует повышенного внимания к разработке ТЭ и электролизеров. Сегодня на рынке продаж безраздельно господствуют низкотемпературные ТЭ на протонпроводящих мембранах, в которых используются перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Нафион. В последние годы повышенное внимание уделяется их аналогам с короткой боковой цепью (Аквивион), которые за счет большей ионообменной емкости отличаются повышенной проводимостью, хотя несколько уступают мембранам Нафион по газопроницаемости. Основным недостатком перфторированных ионообменных мембран является их высокая стоимость, что определяет рост интереса к синтезу более дешевых неперфторированных мембран с высокой протонной проводимостью и селективностью процессов переноса, в частности методами заполнения пор и радиационной прививки. Перспективными являются и ТЭ на анионообменных мембранах с проводимостью по OH^- ионам. Преимуществом этих ТЭ является возможность использования более дешевых мембран и бесплатиновых катализаторов, что в перспективе может существенно снизить себестоимость производимой с их помощью энергии.

В то же время крайне привлекательным, особенно при применении на внутреннем рынке, может быть использование более дешевых сортов водорода, содержащих примеси угарного газа. Для этого необходимо повысить температуру работы ТЭ, что позволит повысить толерантность используемых в ТЭ катализаторов к СО. Проблемой высокотемпературных ТЭ на основе кислородпроводящей керамики, напротив, является слишком высокая температура их работы, что обуславливает крайне большое время запуска и отключения и делает целесообразным их применение преимущественно в стационарных постоянно действующих источниках тока. Поэтому перспективными считаются ТЭ, работающие в промежуточной области температур, к которым можно отнести полибензимидазолы и протонпроводящую керамику.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cuevas F., Zhang J., Latroche M. // Engineering 2021. V. 7. P. 715.
2. Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei S., Hissel D. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 146. 111180.
3. Maestre V.M., Ortiz A., Ortiz I. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 152. 111628.
4. Filippov S.P., Yaroslavl'tsev A.B. // Rus. Chem. Rev. 2021. V.90. P. 627.
5. Abánades A. // Energies 2023. V. 16, 437.
6. Abdin Z., Al Khafaf N., McGrath B., Catchpole K., Gray E. // Sustain. Energy Fuels 2023. V. 7. P.2042.
7. Harris N.L., Gibbs D.A., Baccini A., Birdsey R.A., de Bruin S., Farina M., Fatoyinbo L., Hansen M.C., Herold M., Houghton R.A., Potapov P.V., Suarez D.R., Roman-Cuesta R.M., Saatchi S.S., Slay C.M., Turubanova S.A., Tyukavina A. // Nat. Clim. Chang. 2021. V. 11. P. 234.
8. Abbass K., Qasim M.Z., Song H., Murshed M., Mahmood H., Younis I. // Environ Sci Pollut. Res. 2022. V. 29. P. 42539.
9. Scheuing H., Kamm J. // Renew. Energy Law Policy Rev. 2022. V. 10. P. 4.
10. Williamson P. // Nature 2016. V. 530. P. 153.
11. Rissman J., Bataille C., Masanet E., Aden N., Morrow W.R., Zhou N., Elliott N., Dell R., Heeren N., Huckestein B., Cresko J., Miller S.A., Roy J., Fennell P., Cremins B., Blank T.K., Hone D., Williams E.D., de la Rue du Can S., Sisson B., Williams M., Katzenberger J., Burtraw D., Sethi G., Ping H., Danielson D., Lu T. Lorber H., Dinkel J., Helseth J. // Applied Energy. 2020. V. 266. 114848.
12. Wilberforce T., Olabi A.G., Sayed E.T., Elsaid K., Abdelkareem M.A. // Sci. Total Environment. 2021. V. 761. 143203.
13. Alent'ev A.Yu., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavl'tsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 255.
14. Beccarello M., Di Foggia G. // Energies 2023. V. 16. P. 1345.
15. Johnson M.P., Rötzel T.S., Frank B. // Manag. Rev. Quarterly 2023. V. 73, P. 921.
16. Pearre N., Swan L. // Energy 2020. V. 203. 117917.
17. de Vasconcelos B.R., Lavoie J.-M. // Frontiers Chem. 2019. V. 7. 392.
18. Parfenov V.E., Nikitchenko N.V., Pimenov A.A., Kuz'min A.E., Kulikova M.V., Chupichev O.B., Maksimov A.L. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 625.
19. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 09.06.2020 № 1523-р об утверждении Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года https://sudact.ru/law/rasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-09062020-n-1523-r/energeticheskaya-strategiya-rossiiskoi-federatsii-na-iv/1_2/vodorodnaia-energetika/.
20. Chen L., Qi Z., Zhang S., Su J., Somorjai G.A. // Catalysts. 2020. V. 10. 858.
21. Jokar S., Farokhnia M.A., Tavakolian M., Pejman M., Parvasi P., Javanmardi J., Zare F., Gonçalves M.C., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 6451.
22. Stenina I., Yaroslavl'tsev A. // Processes. 2023. V. 11. 56.
23. Tu H. // Engineering. 2021. V. 7. P. 703.
24. Grigoriev S.A., Bessarabov D.G., Fateev V.N. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 318.
25. Pandey B., Prajapati Y.K., Sheth P.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 25384.
26. El-Shafie M., Kambara S., Hayakawa Y. // J. Power Energy Eng. 2019. V. 7. P. 107.
27. Shu R., Zhou L., Zhu Z., Luo B., You H., Zhong Z., He Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 41564.
28. Kumar S.S., Himabindu V. // Mater. Sci. Energy Technol. 2019. V. 2. P. 442.
29. Automotives statistics of China Association of Automobile Manufacturers. Beijing: China Association of Automobile Manufacturers. 2020. <http://www.auto-stats.org.cn/>. Chinese.
30. Zhang X. // Engineering. 2021. V. 7. P. 719.
31. Tan X., Chen W., Pan F. // Engineering. 2021. V. 7. P. 728.
32. Cheng W., Sun L., He X., Tian L. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 7763.
33. Shiva Kumar S., Himabindu V. // Mater. Sci. Energy Technol. 2019. V.2. P. 442.
34. Suen N.-T., Hung S.-F., Quan Q., Zhang N., Xu Y.-J., Chen H.M. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 337.
35. Liu L., Wang Y., Zhao Y., Wang Y., Zhang Z., Wu T., Qin W., Liu S., Jia B., Wu H., et al. // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. P. 2112207.
36. Clean Hydrogen in European Cities. Grant agreement No: 256848. Final Report. 2017. 237 p.
37. Mekhilef S., Saidur R., Safari A. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. P. 981.
38. Moura A.S., Fajín J.L.C., Mandado M., Cordeiro M.N.D.S. // Catalysts. 2017. V. 7, 47.
39. Zuo Y., Sheng W., Tao W., Li Z. // J. Mater. Sci. Technol. 2022. V. 114. P. 29.
40. Varcoe J.R., Slade R.C.T. // Fuel cells. 2005. V. 5. 187.
41. Miller H.A., Vizza F., Marelli M., Zadick A., Zadick A., Dubau L., Chatenet M., Geiger S., Cherevko S., Doan H., Pavlicek R.K., Mukerjee S., Dekel D.R. // Nano Energy. 2017. V. 33. 293.
42. Zhang J., Zhu W., Huang T., Zheng C., Pei Y., Shen G., Nie Z., Xiao D., Yin Y., Guiver M.D. // Adv. Sci. 2021. V. 8. 2100284.

43. *Teppor P., Jager R., Paalo M., Adamson A., Harms M., Volobujeva O., Aruvali J., Palm R., Lust E.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 16908.
44. *Omasta T.J., Park A.M., LaManna J.M., Zhang Y., Peng X., Wang L., Jacobson D.L., Varcoe J.R., Hussey D.S., Pivovar B.S., Mustain W.E.* // Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. 551.
45. *Wang L., Bellini M., Miller H.A., Varcoe J.R.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6, 15404.
46. *Peng X., Omasta T.J., Magliocca E., Wang L., Varcoe J.R., Mustain W.E.* // Angew. Chem. 2019. V. 131. 1058.
47. *Huang G., Mandal M., Peng X., Yang-Neyerlin A.C., Pivovar B.S., Mustain W.E., Kohl P.A.* // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. F637.
48. *Douglin J.C., Varcoe J.R., Dekel D.R.* // J. Power Sources Adv. 2020. V. 5. 100023.
49. *Douglin J.C., Singh R.K., Haj-Bsoul S., Li S., Biemolt J., Yan N., Varcoe J.R., Rothenberg G., Dekel D.R.* // Chem. Eng. J. Adv. 2021. V. 8.100153.
50. *Bellini M., Pagliaro M.V., Lenarda A., Fornasiero P., Marelli M., Evangelisti C., Innocenti M., Jia Q., Mukerjee S., Jankovic J., Wang L., Varcoe J.R., Krishnamurthy C.B., Grinberg I., Davydova E., Dekel D.R., Miller H.A., Vizza F.* // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. P. 4999.
51. *Zheng Y., Omasta T.J., Peng X., Wang L., Varcoe J.R., Pivovar B.S., Mustain W.E.* // Energy Environmental Sci. 2019. V. 12. P. 2806.
52. *Zheng Y., Huang G., Wang L., Varcoe J.R., Kohl P.A., Mustain W.E.* // J. Power Sources. 2020. V. 467. P. 228350.
53. *Zheng Y., Mustain W.* // ECS Meet. Abstr. 2021. V. MA2021-02. 1132.
54. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. P. 1185.
55. *Vijayakumar V., Kim K., Nam S.Y.* // Appl. Chem. Eng. 2019, 30, 643.
56. *Kalathil A., A. Raghavan, Kandasubramanian B.* // Polymer-Plastics Technol. Mater. 2019. V. 58. P. 465.
57. *Haque M.A., Sulong, Loh K.S., Majlan E.H., Rosli R.E.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 9156.
58. *Makarova I.P.* // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 442.
59. *Lavrova G.V., Ponomareva V.G., Ponomarenko I.V., Kirik S.D., Uvarov N.F.* // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50: P. 603.
60. *Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G., Khusnutdinov V.R.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 14196.
61. *Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T.* // Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier. Oxford. Amsterdam. 2007. 622 p.
62. *Агаркова Е.А., Агарков Д.А., Бурмистров И.Н., Задорожная О.Ю., Яловенко Д.В., Непочатов Ю.К., Бредихин С.И.* // Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 141.
63. *Li W., Guan B., Yang T., Zhang N., Zhang X., Liu X.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. 23218.
64. *Kim H.J., Kim M., Neoh K.C., Han G.D., Bae K., Shin J.M., Kim G.-T., Shim J.H.* // J. Power Sources. 2016. V. 327. P. 401.
65. *Abdalla A.M., Hossain S., Azad A.T., Petra P.M.I., Begum F., Eriksson S.G., Azad A.K.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 82. P. 353.
66. *Duan C., Tong J., Shang M., Nikodemski S., Sanders M., Ricote S., Almansoori A., O'Hayre R.* // Science. 2015. V. 349. P. 1321.
67. *H. Ding, Wu W., Jiang C., Ding Y., Bian W., Hu B., Singh P., Orme C.J., Wang L., Zhang Y., Din D.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 1907.
68. *Mather G.C., Muñoz-Gil D., Zamudio-García J., Porras-Vázquez J.M., Marrero-López D., Pérez-Coll D.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. 5363.
69. *Khan K., Babar Z.u.D., Qayyum S., Hanif M.B., Rauf S., Sultan A., Mosiłek M., Motola M., Lin B.* // Ceramics Int. 2023. V. 49. P. 16826.
70. *Rashid M.M., Al Mesfer M.K., Naseem H., Danis M.* // Int. J. Eng. Adv. Technol. 2015. V. 4. 80
71. *Park J.-S.* // Hydrogen-Based Energy Conversion. Hydrogen-Based Energy Conversion. MDPI – Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2021. 128 P.
72. *Hu C., Zhang L., Gong J.* // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 2620.
73. *Grigoriev S.A., Poremsky V.I., Fateev V.N.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V. 31. P. 171.
74. *Du N., Roy C., Peach R., Turnbull M., Thiele S., Bock C.* // Chem. Rev. 2022. V. 122. P. 11830.
75. *Lee B., Heo J., Kim S., Sung C., Moon C., Moon S., Lima H.* // Energy Convers. Manage. 2018. V. 162. P. 139.
76. *Kayfeci M., Kecebas A., Bayat M.* // Hydrogen production. In Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies, 1st ed.; Calise, F., D'Accadia, M.D., Santarelli, M., Lanzini, A., Ferrero, D., Eds.; Academic Press: London, UK. 2019. P. 45–83.
77. *Kadier A., Sahaid Kalil M., Abdesahian P., Chandrasekha K., Mohamed A., Farhana Azman N., Logroño W., Simayi Y., Abdul Hamid A.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 61. P. 501.
78. *Kadier A., Simayi Y., Abdesahian P., Azman N.F., Chandrasekhar K., Sahaid Kalil M.* // Alex. Engin. J. 2016. V. 55. P. 427.
79. *Abanades S.* // Chem. Eng. 2019. V. 3. P. 63.
80. *Xu H., Ni M.* High-temperature electrolysis and co-electrolysis. Power to Fuel. How to Speed Up a Hydrogen Economy. 2021. P. 51.
81. *Fallah Vostakola M., Ozcan H., El-Emam R.S., Amini Horri B.* // Energies 2023. V. 16. P. 3327
82. *Laguna-Bercero M.A.* // J. Power Source. 2012. V. 203. P. 4.

83. *Nechache A., Hody S.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 149. P. 111322.
84. *Song Y., Zhang X., Xie K., Wang G., Bao X.* // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1902033.
85. *Mondal S., Griffiths I.M., Ramon G.Z.* // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 588. P.117166.
86. *Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Membranes.* 2021. V. 11. 198.
87. *Nikonenko V.V., Yaroslavl'tsev A.B., Pourcelly G.* // Ion transfer in and through charged membranes. Structure, properties, theory. Chapter 9 in *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*, edited by A. Ciferri and A. Perico, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Canada. 2012. P. 267.
88. *Fernandez Bordín S.P., Andrada H.E., Carreras A.C., Castellano G.E., Oliveira R.G., Galván Josa V.M.* // *Polymer.* 2018. V. 155 P. 58.
89. *Tian H., Wang Y., Pei Y., Crittenden J.C.* // *Appl. Energy.* 2020. V. 262. P. 114482.
90. *Rebrov A.V., Ozerin A.N., Svergun D.I., Bobrova L.P., Bakeyev N.F.* // *Polymer Science U.S.S.R.* 1990. V. 32. P. 1515.
91. *Kreuer K.D.* // *J. Memb. Sci.* 2001. V. 185, P. 29.
92. *Волков В.И., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Забродин В.А., Голубенко Д.В., Тверской В.А., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 3. С. 214.
93. *Yaroslavl'tsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V.* // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. P. 1147.
94. *Pourcelly G., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Yaroslavl'tsev A.B.* Applications of charged membranes in separation, fuel cells and emerging processes. in *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules* 2012. P. 761–815.
95. *Chakraborty U.* // *Appl. Energy.* 2016. V. 163, P. 60.
96. *Geise M., Hickner M.A., Logan B.E.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5 P. 10294.
97. *Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 207. P. 329.
98. *Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 246. P. 196.
99. *Ečer J., Kinčl J., Čurda L.* // *Desalination Water Treatment.* 2015. V. 56. P.3273.
100. *Sengupta S., Lyulin A.V.* // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. P. 6882.
101. *Cognard G., Ozouf G., Beauger C., Dubau L., López-Haro M., Chatenet M., Maillard F.* // *Electrochim. Acta* 2017. V. 245. P. 993.
102. *Yampolskii Yu.P., Belov N.A., Alent'ev A.Y.* // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. P. 387.
103. *Luo X., Holdcroft S.* // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 520. 155.
104. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987.
105. *Safronova E.Y., Osipov A.K., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 130.
106. *Prikhno I.A., Safronova E.Y., Stenina I.A., Yurova P.A., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Membr. Membr. Technol.* 2020. V. 2. P. 265.
107. *Volkov A.O., Golubenko D.V., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 254. 117562.
108. *Zakil F.A., Kamarudin S.K., Basri S.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 65. P. 841.
109. *Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Loh K.S., Daud W.R.W., Lim K.L., Walvekar R., Kadhum A.A.H.* // *Int. J. Hydrogen Energy* 2019. V. 44. P. 6116.
110. *Safronova E.Y., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. P. 281.
111. *Gebreeyessus G.D.* // *Appl. Water Sci.* 2019. V. 9. P. 135.
112. *Karthikeyan P., Meenakshi S.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. 103717.
113. *Balwani A., Davis E.M.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020 V. 2. P. 40.
114. *Safronova E.Y., Lysova A.A., Voropaeva D.Y., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Membranes* 2023. V. 13. P. 721.
115. *Safronova E.Y., Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 299.
116. *Adamski M., Peressin N., Holdcroft S., Pollet B.G.* // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 60. 104758.
117. *Safronova E.Yu., Pourcelly G., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Polymer Degradation Stability.* 2020. V.178. 109229.
118. *Yaroslavl'tsev A.B., Stenina I.A., Voropaeva E.Yu., Ilyina A.A.* // *Polym. Adv. Technol.* 2009. V. 20. P. 566.
119. *Safronova E.Yu., Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. P.13.
120. *Ketpang K., Oh K., Lim S.-C. Shanmugam S.* // *J. Power Sources* 2016. V. 329. P. 441.
121. *Ercelik M., Ozden A., Devrim Y., Colpan C.O.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 2658.
122. *Xu G., Wei Z., Li S., Li J., Yang Z., Grigoriev S.A.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. 29711.
123. *Martínez-Morlanes M.J., Martos A.M., Várez A., Levenfeld B.* // *J. Memb. Sci.* 2015. V. 492. P. 371.
124. *Li J., Xu G., Luo X., Xiong J., Liu Z., Cai W.* // *Applied Energy.* 2018. V. 213. P. 408.
125. *Gerasimova E., Safronova E., Ukshe A., Dobrovolskii Yu., Yaroslavl'tsev A.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 305. P.121.
126. *Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavl'tsev A.B.* // *Colloid Polymer Science.* 2019. V. 297. P. 741.
127. *da Silva Marques J.L., Zanatta A.P.S., Hattenberger M., de Camargo Forte M.M.* // *Polímeros.* 2018. V. 28. P. 293.
128. *Ghosh S., Das S., Mosquera M.E.G.* // *Polymers.* 2020. V. 12. 2993.

129. *Stenina I.A., Yurova P.A., Titova T.S., Polovkova M.A., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavl'tsev A.B.* // J. Appl. Polymer Sci. 2021. V. 138. 50644.
130. *Xu F., Su Y., Lin B.* // Front. Mater. 2020. V. 7. 4.
131. *Wang L., Brink J.J., Liu Y., Herring A.M., Ponce-González J., Whelligan D.K., Varcoe J.R.* // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. P. 2154.
132. *Hou J., Liu Y., Ge Q., Yang Z., Wu L., Xu T.* // J. Power Sources 2018. V. 375. P. 404.
133. *Wang Y., Zhang D., Liang X., Shehzad M.A., Xiao X., Zhu Y., Ge X., Zhang J., Ge Z., Wu L., Xu T.* // J. Memb. Sci. 2020. V. 595. 117483.
134. *Meek K.M., Reed C.M., Pivovar B., Kreuer K.D., Varcoe J.R., Bance-Soualhi R.* // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 36467.
135. *Mandal M.* // ChemElectroChem 2021. V. 8. P.36.
136. *Aggarwal K., Gjineci N., Kaushansky A., Bsoul S., Douglin J.C., Li S., Salam I., Aharonovich S., Varcoe J.R., Dekel D.R., Diesendruck C.E.* // ACS Mater. 2022. V. 2. P. 367.
137. *Shiva Kumar S., Ramakrishna S.U.B., Srinivasulu Reddy D., Bhagawan D., Himabindu V.* // Int. J. Chem. Eng. Process Technol. 2017. V. 3. P. 1035.
138. *Wu T., Liu Y., Zhu G., Li Z., Yi Z., Liu L., Gao C.* // Polymer. 2019. V. 185. 121949.
139. *Wu I., Park R.J., Ghosh R., Kuo M.-C., Seifert S., Coughlin E.B., Herring A.M.* // J. Memb. Sci. 2022. V. 647. 120295.
140. *Yang S.C., Choi Y.-W., Choi J., Jeong N., Kim H., Jeong H., Byeon S.Y., Yoon H., Kim Y.H.* // J. Memb. Sci. 2019. V. 584. P. 181.
141. *Yang S.C., Choi Y.-W., Choi J., Jeong N., Kim H., Nam J.-Y., Jeong H.* // ACS Sustain Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 12200.
142. *Yang S.C., Choi Y.-W., Choi J., Jeong N., Kim H., Jeong H., Byeon S.Y., Yoon H., Kim Y.H.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 222. P. 212.
143. *Mong A. Le, Yang S., Kim D.* // J. Memb. Sci. 2017. V. 543. P. 133.
144. *Kim D.H., Kang M.S.* // Macromol Res. 2020. V. 28. P. 1268.
145. *Xiao X., Shahzad M.A., Aqsa Y., Zhang Z., Liang X., Ge L., Zhang J., Wu L., Xu T.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 597. 117776.
146. *Golubenkov D.V., Yurova P.A., Desyatov A.V., Stenina I.A., Kosarev S.A., Yaroslavl'tsev A.B.* // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. P. 398.
147. *Lin H.L., Yu T.L., Huang L.-N., Chen L.-C., Shen K.-S., Jung G.-B.* // J. Power Sources. 2005. V. 150, P. 11.
148. *Gloukhovski R., Freger V., Tsur Y.* // Rev. Chem. Engineering. 2018. V. 34. P. 455.
149. *Savado O.* // J. Power Sources 2004. V. 127. P. 135.
150. *Nasef M.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 499.
151. *Clochard M.C., Bègue J., Lafon A., Caldemaison D., Bittencourt C., Pireaux J.-J., Betz N.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 8683.
152. *Lim K.L., Wong C.Y., Wong W.Y., Loh K.S., Selambakkannu S., Othman N.A.F., Yang H.* // Membranes. 2021. V. 11. 397.
153. *Safronova E.Y., Golubenkov D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavl'tsev A.B.* // J. Memb. Sci. 2016. V. 515. P. 196.
154. *Sadeghi S., İşikel Şanlı L., Güler E., Gürsel S.A.* // Solid State Ionics. 2018. V. 314. P. 66.
155. *Hasegawa S., Sawada S., Azami S., Hagiwara T., Hiroki A., Maekawa Y.* // Quantum Beam Sci. 2020. V. 4. 23.
156. *Sproll V., Schmidt T.J., Gubler L.* // Polym Int. 2016. V. 65. P. 174.
157. *Dong L., Liu X.D., Xiong Z.R., Sheng D.-K., Zhou Y., Yang Y.-M.* // Chin. J. Polymer Sci. 2019. V. 37. P. 493.
158. *Golubenkov D.V., Van der Bruggen B., Yaroslavl'tsev A.B.* // J. Appl. Polymer Sci. 2020. V. 137. 48656.
159. *Golubenkov D.V., Gerasimova E.V., Yaroslavl'tsev A.B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P.16999.
160. *Mader J., Xiao L., Schmidt T.J., Benicewicz B.C.* // Polybenzimidazole/Acid Complexes as High-Temperature Membranes. In: Scherer, G.G. (eds) Fuel Cells II. Advances in Polymer Science. 2008. V. 216. Springer, Berlin, Heidelberg.
161. *Chen H., Wang S., Liu F., Wang D., Li J., Mao T., Liu G., Wang X., Xu J., Wang Z.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 596. 11772.
162. *Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Skupov K.M., Lysova A.A., Yaroslavl'tsev A.B., Modestov A.D., Buzin M.I., Klemenkova Z.S.* // Eur. Polymer J. 2021. V. 156. 110613.
163. *Kwon S.H., Kang H., Sohn Y.J., Lee J., Shim S., Lee S.G.* // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 1.
164. *Haider R., Wen Y., Ma Z.-F., Wilkinson D.P., Zhang L., Yuan X., Song S., Zhang J.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 1138.
165. *Ponomarev I.I., Volkova Y.A., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Y.* // Polymer 2022. V. 238. 124396.
166. *Maiti T.K., Singh J., Majhi J., Ahuja A., Maiti S., Dixit P., Bhushan S., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay S.* // Polymer 2022. V. 255. 125151.
167. *Krishnan N.N., Joseph D., Duong N.M.H., Kononova A., Jang J.H., Kim H.-J., Nam S.W., Henkensmeier D.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 544. P. 416.
168. *Harilal, Nayak R., Ghosh P.C., Jana T.* // ACS Appl. Polymer Mater. 2020. V. 2. P. 3161.
169. *Krishnan N.N., Lee S., Ghorpade R.V., Kononova A., Jang J.H., Kim H.J., Han J., Henkensmeier D., Han H.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 560. P. 11.

170. Lysova A.A., Ponomarev I.I., Yaroslavl'tsev A.B. // *Solid State Ionics*. 2011. V. 188. P. 132.
171. Özdemir Y., Üregen N., Devrim Y. // *J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 2648.
172. Cheng Y., Zhang J., Lu S., Kuang H., Bradley J., De Marco R., Aili D., Li Q., Cui C.Q., Jiang S.P. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 22487.
173. Sun X., Simonsen S.C., Norby T., Chatzidakis A. // *Membranes*. 2019. V.9. 83.
174. Kumar S., Sana B., Mathew D., Unnikrishnan G., Jana T., Kumar K.S.S. // *Polymer*. 2018. V. 145. P. 434.
175. Lysova A.A., Stenina I.A., Volkov A.O., Ponomarev I.I., Yaroslavl'tsev A.B. // *Solid State Ionics*. 2019. V. 329, P. 25.
176. Rosli R.E., Sulong A.B., Daud W.R.W., Zulkifley M.A., Husaini T., Rosli M.I., Majlan E.H., Haque M.A. // *Int. J. Hydr. Energy*. 2017. V. 42. P. 9293.
177. Sana B., Jana T. // *Eur.Polymer J.* 2016. V. 84. P. 421.
178. Lysova A.A., Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev I.I., Yaroslavl'tsev A.B. // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 958.
179. Golkhatmi S.Z., Asghar M.I., Lund P.D. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. V. 161. 112339.
180. Xu Q., Guo Z., Xia L., He Q., Li Z., Bello I.T., Zheng K., Ni M. // *Energy Conversion Manag.* 2022. V. 253. 115175.
181. Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Eliseeva G.M., Tartakovskii I.I., Bredikhin S.I., Ionov I.V., Rabotkin S.V., Semenov V.A., Solovyev A.A. // *Solid State Ionics*. 2020. V. 344. P. 115091.
182. Mathur L., Namgung Y., Kim H., Song S.-J. // *J. Kor. Ceram. Soc.* 2023. V. 60. P. 614.
183. Hussain S., Yangping L. // *Energy Transitions*. 2020. V. 4. P. 113.
184. Loureiro F.J.A., Nasani N., Reddy G.S., Munirathnam N.R., Fagg D.P. // *J. Power Sources*. 2019. V. 438. 226991.
185. Vera C.Y.R., Ding H., Peterson D., Gibbons W.T., Zhou M., Ding D. // *J. Phys. Energy*. 2021. V. 3 032019.
186. Hossain M.K., Yamamoto T., Hashizume K. // *Ceramics Intern.* 2021. V. 47. P. 27177.
187. Tarutin A.P., Gorshkov M.Y., Bainov I.N., Vdovin G.K., Vylkov A.I., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A. // *Ceramics Int.* 2020. V. 46. P. 24355.

Prospects for the Development of Hydrogen Energy. Polymer Membranes for Fuel Cells and Electrolysers

I. A. Stenina¹, A. B. Yaroslavl'tsev^{1, *}

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninsky prosp., 31, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Due to increased attention to hydrogen energy and the fact that many countries adopted the programs of its development the question of the prospects for this area becomes relevant. Initially, Russian hydrogen energy development program was focused on producing hydrogen from natural gas. However, owing to the changed international situation and the declared course to the use of "green" hydrogen, the production of which is not associated with the emission of carbon oxides, special attention should obviously be paid to the development of fuel cells (FC) and electrolysers. In this review, the main advantages and disadvantages of fuel cells of various types are considered. Today, the most developed industry is low-temperature fuel cells based on proton-exchange membrane. At the same time, fuel cells based on anion-exchange membranes with OH⁻-ion conductivity are also promising. Their key advantage is the possibility of using significantly cheaper non-perfluorinated membranes and platinum-free catalysts. Considerable attention in the review is paid to fuel cells operating at elevated temperatures.

The second part of this review discusses in detail the membranes currently used in these devices and promising materials that can replace them in the near future.

Keywords: hydrogen energy, fuel cells, ion exchange membranes, proton conductivity, solid electrolytes

УДК 541.6:66.071.6

СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ С КЕТО- И СУЛЬФОНОВОЙ МОСТИКОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. А. Ю. Алентьев^{a, *}, И. И. Пономарев^{a, b}, Ю. А. Волкова^{a, b},
Р. Ю. Никифоров^a, Д. А. Сырцова^a, Н. А. Белов^a

^aФедеральное 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

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 26.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

В работе получены полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) с кето- (ПНБИ-CO) и сульфоновой (ПНБИ-SO₂) мостиковыми группами твердофазной полициклизацией пленок соответствующих полиаминоимидов (ПАНИ), синтезированных методом поликонденсации диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 3,3',4,4'-тетрааминобензофеноном и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфоном в N-метилпирролидоне соответственно. Процесс поликонденсации и химическое строение образующихся ПАНИ и ПНБИ контролировали методами ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C и ИК-спектроскопии. Показано, что варьирование температуры твердофазной полициклизации позволяет получать полимеры различной степени циклизации. Получены экспериментальные значения коэффициентов проницаемости и диффузии газов для He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, а также рассчитаны коэффициенты растворимости этих газов и величины идеальной селективности для различных пар газов. Установлено, что по соотношению проницаемость — селективность полностью циклизованные ПНБИ имеют преимущество по сравнению с не полностью циклизованными, что следует учитывать при выборе полимера и способа формирования селективного слоя новых композиционных мембран. Достигнутые для полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ газотранспортные характеристики, а также хорошие пленкообразующие свойства наряду с очень высокой термостабильностью полимеров этого класса представляют большой интерес с точки зрения дальнейшего расширения диапазона получаемых ПНБИ, а также перспектив применения новых полимеров этого класса в различных газоразделительных процессах.

Ключевые слова: полинафтоиленбензимидазолы, твердофазная полициклизация, газопроницаемость, селективность, диффузия

DOI: 10.31857/S2218117224010046, EDN: OKHFEP

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных полимерных материалов, которые могут эксплуатироваться в жестких условиях высокотемпературных нефтехимических процессов, особое место занимают частично-лестничные полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) с общей структурной формулой, представленной на рис. 1. ПНБИ при идеальном химическом строении, то есть на 100% зациклизованные, без ветвлений и дефектных звеньев, обладают предельно

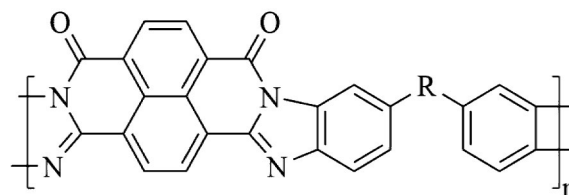


Рис. 1. Общая структурная формула частично-лестничных ПНБИ.

высокой термостойкостью (до 550°C в условиях ТГА на воздухе), хорошей пленко- и волокнообразующей способностью, огнестойкостью, высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью [1–4].

Классический синтез ПНБИ, как правило, осуществляется в среде полифосфорной кислоты, из которой весьма проблематично получать пленки и волокна. Например, наиболее известные ПНБИ волокна ВВВ (США), где $R = -$ (σ -связь), в англоязычной литературе “ВВВ” – поли-бифенилен-бис-бензимидазофенантролин, и ЛОЛА (СССР), где $R = -O-$ (в русскоязычной литературе “ПНБИ-О”) получали в опытно-промышленном масштабе из растворов в серной кислоте, что в современных условиях невозможно по экономическим и экологическим причинам. Для получения ПНБИ более целесообразным представляется разработанный в РФ в начале XXI века 3-стадийный каталитический метод синтеза через стадию форполимеров – полиаминоамидокислоту (ПААК) и полиаминоимид (ПАНИ), образующихся последовательно в реакционном растворе в амидных апротонных растворителях, например, в N-метилпирролидоне (N-МП) в присутствии бензимидазола и бензойной кислоты в качестве катализаторов, с

последующим отливом пленки и ее термической циклизации в ПНБИ по схеме, представленной на рис. 2.

По представленной схеме были синтезированы ПНБИ для успешного получения термо- и жаропрочных волокон [5] на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДФО, $R = -O-$: ПНБИ-О), а также пленочных материалов для газоразделительных мембран [6] на основе ПНБИ-О и таких тетрааминов, как: 3,3'-диаминобензидин (ДАБ, $R = -$ (σ -связь), ПНБИ- σ , аналог ВВВ), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан (ТАДФМ, $R = -CH_2-$) и 2,2-бис(3,4-диаминофенил) гексафторпропан (ТА6Ф, $R = -C(CF_3)_2-$). Газоразделительные характеристики некоторых ПНБИ, таких как ВВВ ($R = -$) и ПНБИ-О [7], были исследованы ранее зарубежными авторами, при этом эти ПНБИ охарактеризованы как барьерные и низкоселективные. Анализ, проведенный в работе [6], показывает, что отличия в газотранспортных свойствах ПНБИ одного и того же строения связаны в основном с формированием пленок ПНБИ [7], из сравнительно низкомолекулярных форполимеров (ПАНИ), а также с неоптимизированной температурой циклизации ПАНИ в ПНБИ (~300°C), не

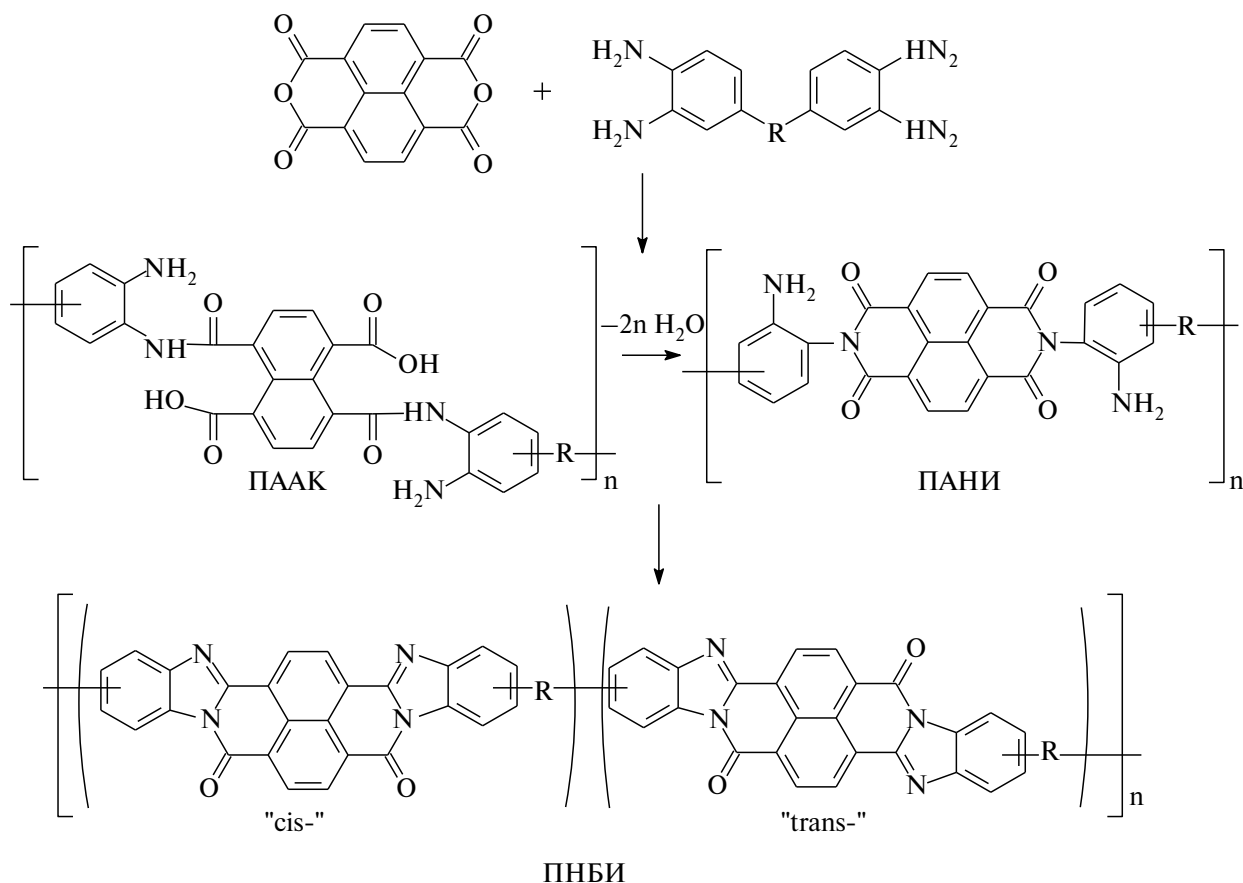


Рис. 2. Схема синтеза ПНБИ.

позволяющей добиться 100%-ной степени циклизации макромолекул без ветвлений и дефектных звеньев. Показано, что только высокомолекулярные и химически бездефектные ПНБИ образуют прочные и эластичные пленки [2–4] с перспективными газотранспортными параметрами [6] для применения их в качестве материалов газоразделительных мембран в процессах разделения воздуха и водородсодержащих смесей газов. На соответствующих диаграммах Робсона [8] все изученные в работе [6] ПНБИ располагаются вблизи верхней границы 1991 г. [8] и по соотношению проницаемость – селективность превышают большинство коммерческих полимерных мембранных материалов [9]. С целью выявления полноты циклизации ПНБИ на их газотранспортные свойства и расширение знаний о взаимосвязи “структура – свойства” таких полимеров в настоящей работе были синтезированы ПНБИ на основе ДНТК и следующих тетрааминов: 3,3',4,4'-диаминобензофенона (ТАБФ, $R = -CO-$; ПНБИ-СО), и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона (ТАДФС, $R = -SO_2-$; ПНБИ- SO_2) и исследованы их газоразделительные характеристики. Для выявления закономерностей изменения газоразделительных характеристик при циклизации были также исследованы газоразделительные свойства пленок форполимера ПНБИ-О, а именно поли-(о-аминофенилен)нафтоиленимида на основе ДНТК и ТАДФО ($R = -O-$; ПАНИ-О), полученного по схеме (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров и получение пленок

Синтез ПАНИ-О. Поликонденсацию 1.34 г (0.005М) диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК) и 1.15 г (0.005М) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДФО) проводили в 10 мл N-МП в присутствии 0.12 г (0.001М) бензимидазола и 0.12 г (0.001М) бензойной кислоты при комнатной температуре (20–25°C) в течение 24 ч с последующим получением пленки форполимера – поли-(о-аминофенилен)нафтоиленимида (ПАНИ-О) на стеклянной подложке. Отлитую пленку ПАНИ-О затем выдерживали в вакууме при температуре 150°C в течение 6 ч для удаления остаточного N-МП.

Синтез ПНБИ-СО. Поликонденсацию 1.34 г (0.005М) ДНТК и 1.21 г (0.005М) 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона (ТАБФ) проводили в 6 мл N-метилпирролидона (N-МП) в присутствии 0.36 г (0.002М) бензимидазола и 0.36 г (0.002М) бензойной кислоты при температуре $70 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 15 ч с получением пленки форполимера ПАНИ-СО. Для получения ПНБИ-СО пленку ПАНИ-СО, отлитую на стеклянной подложке, подвергали термической циклизации при 250°C и 280°C в вакууме в течение 1 ч с образованием

пленок ПНБИ-СО (250) и ПНБИ-СО (280) соответственно.

Синтез ПНБИ- SO_2 . Поликонденсацию 1.34 г (0.005М) ДНТК и 1.39 г (0.005М) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона (ТАДФС) проводили в 6 мл N-метилпирролидона (N-МП) в присутствии 0.36 г (0.002М) бензимидазола и 0.36 г (0.002М) бензойной кислоты при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 24 ч с получением пленки форполимера ПАНИ- SO_2 . Для получения ПНБИ- SO_2 пленку ПАНИ- SO_2 , отлитую на стеклянной подложке, подвергали термической циклизации при 280°C и 320°C в вакууме в течение 1 ч с образованием пленок ПНБИ- SO_2 (280) и ПНБИ- SO_2 (320) соответственно.

Определение физико-химических и газотранспортных параметров пленок полимеров

Ход поликонденсации и химическое строение образующихся ПАНИ и ПНБИ контролировали методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии. Спектры ЯМР полимеров регистрировали на приборе “Bruker Avance 400”, ИК-Фурье спектры регистрировали на приборе “InfraRed Bruker Tensor 37”.

Плотность полученных полимерных пленок (ρ) определяли при комнатной температуре $24 \pm 2^\circ\text{C}$ методом гидростатического взвешивания в изопропанол. Долю свободного объема FFV рассчитывали по методу Бонди: $FFV = 1 - 1.3 V_w/V_{sp}$, где V_w – ван-дерваальсов объем мономерного звена, вычисляемый по методу Аскадского [10], $V_{sp} = M/\rho$ – удельный занятый объем полимера; M – молекулярная масса мономерного звена полимера.

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов H_2 , He , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 для полученных пленок получены интегральным барометрическим методом на термостатированной установке с датчиком давления MKS Barotron и воздушным термостатом. Для управления экспериментом использовалось программное обеспечение на основе “LabView”. Эксперименты проводили при температуре 35°C и давлении над мембраной в интервале 1–3 бар. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-6}$ бар, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По линейному участку кривой натекания газа через пленку полимера в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса):

$$P = \frac{Vl}{St\Delta p} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V_{\kappa} T_0 / (T_0 + T)}{p_{atm}} \frac{l}{S(p_f - p_p)}, \quad (1)$$

где l — толщина исследуемой пленки; $\Delta p/\Delta t$ — тангенс угла наклона интегральной кривой; S — рабочая площадь мембраны; V_k — калиброванный объем.

Коэффициенты диффузии D (по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ):

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

где l — толщина пленки). Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле

$$S = P / D. \quad (3)$$

Из полученных данных рассчитывались значения идеальной селективности разделения α для разных пар газов i и j :

$$\alpha = P_i / P_j. \quad (4)$$

Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D — 10% и, соответственно, при расчете ошибка определения S составляла 15%, α — 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ПАНИ и ПНБИ

По аналогии с проведенными ранее работами по ПНБИ-О [6, 11–14] были синтезированы высокомолекулярные форполимеры ПАНИ-СО и ПАНИ-СО₂. Реакцию вели в N-МП в присутствии эквимольной каталитической смеси бензойная кислота/бензимидазол в количестве 0.15/0.15 моль на моль мономеров и при эквимольном соотношении мономеров и одновременной загрузке всех исходных компонентов. В процессе синтеза было установлено, что реакционная смесь полностью гомогенизировалась в течение 30–45 минут и в дальнейшем, на всем протяжении синтеза, имела вид однородного раствора, густеющего во времени. Также было найдено, что приведенная вязкость (0,5% р-р в МП), выбранная нами на начальном этапе в качестве критерия при исследовании закономерностей синтеза, монотонно возрастает во времени. Так, ее значения составляли 0.2; 1.2; 2.6 дЛ/г через 20, 24 и 40 часов соответственно. Отметим, что в аналогичных условиях реакции поликонденсации с участием ТАБФ и ТАДФС не идут. Для обоих мономеров реакционная смесь, перемешиваемая в течение 7–9 часов, представляет собой неоднородную суспензию и какие-либо признаки реакции отсутствуют. Изучение влияния температуры на синтез исследуемых полимеров показало, что процесс поликонденсации начинается и протекает с замедленной скоростью при подъеме температуры с 20–25 °С до 40 °С для ПАНИ-СО и

60 °С для ПАНИ-СО₂. При этом для синтеза высокомолекулярного ПАНИ-СО оказалась оптимальной температура 65–75 °С (при прочих неизменных условиях). Значения приведенных вязкостей проб, отобранных в различные промежутки времени, характеризуются постоянным нарастанием: 1.2; 1.9; 1.7 дЛ/г за 10; 20; 30 часов соответственно. Для ПАНИ-СО₂ положительные результаты были получены при проведении реакции при более высоких температурах — 75–85 °С, а также при увеличенном количестве каталитической смеси бензойная кислота/бензимидазол до 0.3/0.3 М на моль мономеров. Приведенная вязкость синтезированных ПАНИ-СО₂ составляла: 0.7; 0.3; 1.2; 1,6 дЛ/г при проведении реакции в течение 7; 16; 40 и 50 часов соответственно.

Так же, как и при синтезе ПАНИ-О, во всех трех рассматриваемых примерах наиболее эффективным оказалось проведение процесса с постепенным разбавлением, когда скорость реакции на начальном этапе возрастает за счет повышенной исходной концентрации реагентов. Таким образом, сокращается время достижения высоких степеней превращения реакционных групп и, следовательно, понижается количество возможных ветвлений.

Анализ структуры образцов пленок методом ИК-спектроскопии показал, что ИК-спектры ПАНИ-СО₂ и ПАНИ-СО в основном схожи между собой и аналогичны спектру ПАНИ-О, differing лишь наличием или отсутствием полос поглощения, отвечающих “мостиковым” группам. Согласно данным ЯМР, ¹³C ПАНИ-СО₂ и ПАНИ-СО практически полностью состоят из звеньев ПАНИ [11–14].

Наличие у всех синтезированных ПАНИ растворимости в N-МП и достаточно высоких вязкостных характеристик позволило провести полноценное исследование их молекулярных весов и некоторых гидродинамических свойств методами седиментации и вискозиметрии [14].

Молекулярно-весовые характеристики и термодинамические параметры исследованных образцов ПАНИ приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что исследованные образцы характеризуются достаточно высокими значениями характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярного веса M_w . Кроме того, для всех исследованных образцов ПАНИ величина $k_x \leq 0,5$, что характерно для линейных макромолекул в термодинамически хорошем растворителе. Это подтверждают и высокие значения k_s и A_2 , которые являются функциями термодинамического качества растворителя в той же мере, что и характеристическая вязкость раствора полимера. Значения показателей степени α и β в уравнении типа Марка–Куна–Хаувинка для ПАНИ-О в N-МП $[\eta] = K_\eta M^\alpha = 1.1 \cdot 10^{-4} M^{-0,89}$

Таблица 1. Молекулярно-весовые характеристики и термодинамические параметры исследованных образцов ПАНИ

Образец	$[\eta]$, дл/г, N-МП	K_x	$S_0 \cdot 10^{13}$ с ⁻¹	K_s	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$	$\gamma = K_s / [\eta]$	$\tilde{V}$, см ³ /г
ПАНИ-О	1.28	0.37	1.03	1.23	37.0	57.2	0.96	0.602
ПАНИ-О	1.72	0.45	1.08	1.55	55.5	48.9	0.94	0.602
ПАНИ-О	1.80	0.48	1.15	1.61	62.5	41.0	0.86	0.602
ПАНИ-О	2.85	0.29	1.25	1.65	90.0	30.5	0.53	0.602
ПАНИ-СО	100	0.50	1.57	1.52	48.0	20.0	1.52	0.476
ПАНИ-SO ₂	106	0.31	2.08	1.57	80.0	8.9	1.48	0.494

и $S_0 = K_s M_w^{(1-\beta)} = 4.1 \cdot 10^{-15} M^{0,31}$ характерны для линейных макромолекул с повышенной равновесной жесткостью цепи в термодинамически хорошем растворителе. В то же время гидродинамическое поведение макромолекул исследуемых полимеров различно. Анализ данных таблицы показывает, что для ПАНИ-О с кислородным мостиком значения $[\eta] > 1$ соответствуют более низким значениям S_0 и M_w , чем для образцов ПАНИ-СО и ПАНИ-SO₂, содержащих между фенильными ядрами тетраамина карбонильную или сульфоновую группы. Такое же заметное различие наблюдается в значениях удельного парциального объема величины $\gamma = K_s / [\eta]$, которая для них приближается к $\gamma = 1,6$, характерной для гибких линейных макромолекул, дающих в растворе гауссовы клубки. Поэтому с достаточной степенью достоверности можно утверждать, что макромолекулы ПАНИ-СО и ПАНИ-SO₂ обладают большей равновесной гибкостью полимерной цепи, чем ПАНИ-О. Этот экспериментальный факт может быть объяснен, исходя из данных по реакционной способности аминогрупп в тетраминах [15, 16]. Так, в 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксиде наиболее реакционноспособными являются аминогруппы в положении 4,4', что позволяет провести реакцию ацилирования преимущественно по этим группам [14], в результате чего повторяющаяся структурная единица содержит одну длинную виртуальную связь и один угол у атома кислорода. Таким образом, в случае ПАНИ-О реализуется наиболее вытянутая конформация макромолекулы. Иная ситуация наблюдается в случае использования 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона, у которого реакционная способность аминогрупп в положении 3,3' - значительно выше, чем в положении 4,4', и у ПАНИ-SO₂ реализуется соответственно наиболее изогнутая конформация полимерной цепи. Анализ реакционной способности аминогрупп в 3,3',4,4'-тетрааминобензофеноне позволяет сделать вывод о том, что в этом тетраамине, наряду с ацилированием аминогрупп, в положении 3,3' - возможно замещение и по 4,4'-аминогруппам [15, 16]. Этот факт

способствует формированию набора конформаций макромолекул, которые обуславливают промежуточную между ПАНИ-О и ПАНИ-SO₂ равновесную жесткость макромолекул ПАНИ-СО.

Твердофазная полициклизация пленок ПАНИ в ПНБИ осуществлялась путем их прогрева в различных температурных режимах от 150 до 400°C. Степень завершенности полициклизации определяли по ИК-спектрам по ходу термообработки образцов. В частности, сравнение спектров пленок ПАНИ, прогретых при различных температурах, показывает, что при 350–400°C все ПАНИ практически полностью преобразуются в ПНБИ. Об этом свидетельствует отсутствие полос поглощения, характерных для недоциклизованных структур: дублета 1680–1720 (C=O нафтоиленимида) и 3300–3500 см⁻¹(NH₂-). Наличие максимумов поглощения при 1620, 1380, 1240, 1710 см⁻¹ характерно для ПНБИ системы. Следует отметить, что процессы циклизации пленок ПАНИ-СО и ПАНИ-SO₂ при 250–300°C идут не до конца, что, по-видимому, связано с низкой основностью о-аминогрупп в 4,4' - положениях ТАБФ и ТАДФС. В качестве примера на рис. 3 приведены ИК-спектры пленок ПАНИ-СО, термообработанных при 250 и 280°C в сравнении с пленкой ПНБИ-О, полученной при 350°C. Было установлено, что проводить термообработку в более жестких температурных режимах нецелесообразно, поскольку при этом резко ухудшаются механические свойства образцов. Так, при циклизации ПАНИ-СО в ПНБИ-СО при температурах выше 280°C получаются очень хрупкие пленки, для которых проводить дальнейшие измерения практически невозможно.

Как видно из рис. 3, как в ПНБИ-СО (250), так и в ПНБИ-СО (280) очевидно присутствие недоциклизованных звеньев, тогда как ПНБИ-О (350) их не содержит. Схожая картина с наличием полос, характерных для недоциклизованных структур, наблюдается и для образцов ПНБИ-SO₂ (280), в то время как для ПНБИ-SO₂ (320) полосы, характерные для недоциклизованных структур,

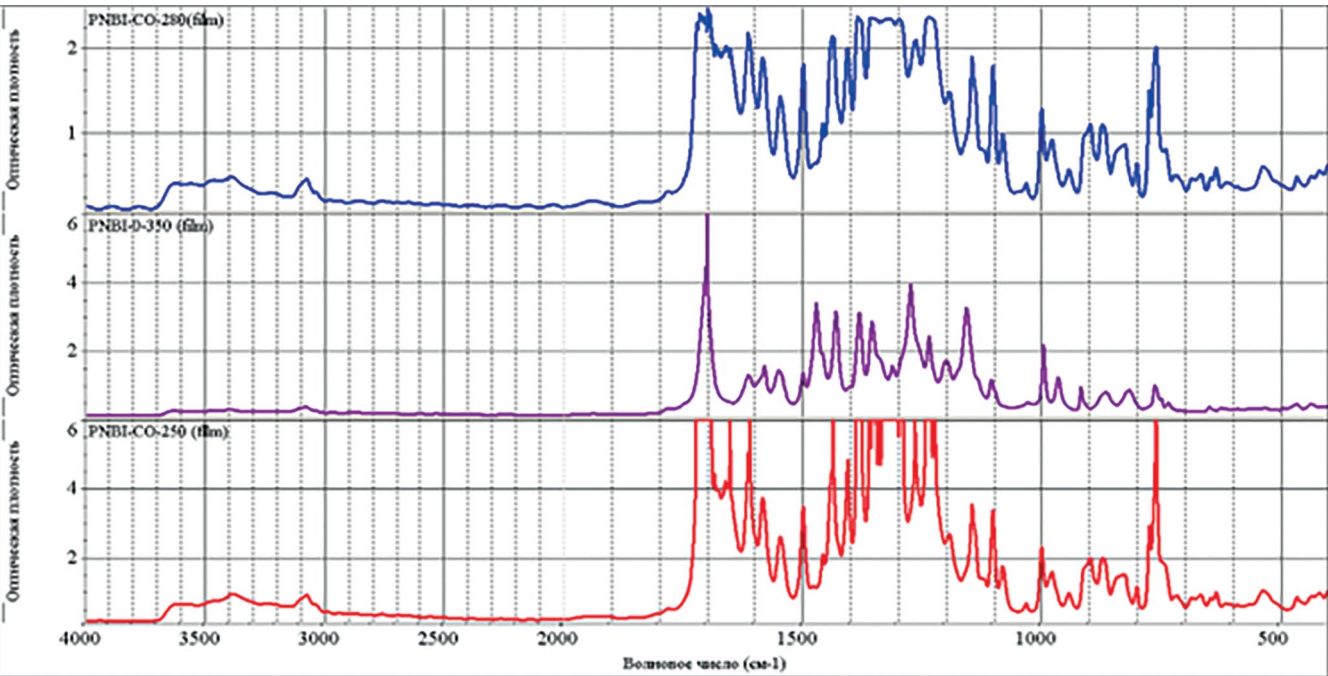


Рис. 3. ИК-спектры пленок ПАНИ-СО, термообработанных при 250 и 280°С и ПАНИ-О при 350°С.

практически отсутствуют. При этом, в отличие от ПНБИ-СО, термообработка ПАНИ-SO₂ при 320°С позволяет получать пленки с хорошими механическими свойствами.

Плотность и свободный объем полимерных пленок

В табл. 2 представлены данные по плотности (ρ) изученных полимерных пленок и рассчитанные величины доли свободного объема (*FFV*).

Как видно из табл. 2, свободный объем при полной циклизации ПАНИ-О в ПНБИ-О уменьшается на 19%, что должно приводить к снижению газопроницаемости. Отметим, что уменьшение свободного объема в данном случае, по-видимому, происходит

не только из-за изменения химического состава при термоциклизации (рис. 2), но и благодаря формированию упорядоченной слоевой упаковки цепей [6], обладающей признаками двуслойной нематической жидкокристаллической фазы [17]. Для не полностью циклизированных ПНБИ-СО с ростом температуры циклизации, наоборот, свободный объем увеличивается на 13%. По-видимому, это связано с формированием более «совершенной» структуры полимера за счет снижения количества остаточных полярных карбонильных и NH₂-групп, которые могут приводить к уплотнению полимера посредством формирования внутри- или межмолекулярных водородных связей. Схожая картина наблюдается и для ПНБИ-SO₂: рост температуры циклизации приводит к росту свободного объема на 3%, и, хотя отличия не полностью циклизованного полимера ПНБИ-SO₂ (280) от практически полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ (280) не столь существенны, как для ПНБИ-СО, при увеличении полноты циклизации в этом случае также наблюдается тенденция роста свободного объема.

Газотранспортные и газоразделительные свойства полученных полимеров

Газопроницаемость ПНБИ. В табл. 3 и 4 представлены газотранспортные и газоразделительные параметры для ПАНИ-О, а также для ПНБИ-SO₂ различной степени циклизации. Для сравнения приведены также данные для исследованных ранее ПНБИ-О и ПНБИ-σ ($R = -$ (σ-связь), рис. 1) [6, 7]. Отметим, что для недоциклизованного ПНБИ-О,

Таблица 2. Плотность и свободный объем полимерных пленок

	ρ , г/см ³	<i>FFV</i> , %	Δ <i>FFV</i> , %
ПАНИ-О	1,399	10.7	-19
ПНБИ-О [6]	1,448	8.7	
ПНБИ-СО (250)	1,449	8.8	13
ПНБИ-СО (280)	1,433	9.9	
ПНБИ-SO ₂ (280)	1,482	11.2	3
ПНБИ-SO ₂ (320)	1,476	11.5	

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости P газов в ПАНИ-О и ПНБИ

	P, Баррер*					
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПАНИ-О	20	29	3.2	0.61	25	0.65
ПНБИ-О [7]	-	6,0	0.31	0.04	-	-
ПНБИ-О [6]	13	15	0.67	0.08	3.2	0.05
ПНБИ-σ [7]	-	15	0.86	0.12	-	-
ПНБИ-σ [6]	21	30	2.0	0.25	10	0.19
ПНБИ-CO (250)	8,4	8.4	0.35	0.04	1.8	0.04
ПНБИ-SO ₂ (280)	13	13	0.58	0.07	3.1	0.06
ПНБИ-SO ₂ (320)	22	26	1.4	0.18	7.7	0.11

* 1 Баррер = $1 \cdot 10^{-10}$ см³ (н.у.) см/см² с см рт. ст.

содержащего, по данным [6], звенья ПАНИ-О и возможные ветвления, имеются литературные данные по газопроницаемости водорода, кислорода и азота для полностью [6] и не полностью циклизованного образца [7]. К сожалению, для ПНБИ-CO проведение подобного анализа оказалось затруднено из-за повышенной хрупкости пленок ПНБИ-CO (280), полученных при 280°C.

Как видно из табл. 3, при полной циклизации ПАНИ-О в ПНБИ-О [6] снижаются коэффициенты проницаемости всех газов в соответствии с уменьшением свободного объема полимерной матрицы (табл. 2), причем, чем больше эффективный диаметр газа ($\text{He} < \text{H}_2 < \text{O}_2 < \text{CO}_2 < \text{N}_2 < \text{CH}_4$), тем больше это снижение: для He на 35%, для H₂

на 48%, для O₂ на 79%, CO₂ – 87%, N₂ – 88% и CH₄ – 93%. Соответственно этой закономерности увеличивается и селективность газоразделения (табл. 4). Связь коэффициентов проницаемости и селективности представлена на диаграммах Робсона [8] для пар газов O₂/N₂ (рис. 4), H₂/N₂ (рис. 5) и H₂/CH₄ (рис. 6). На рисунках видно смещение точек на диаграммах от ПАНИ-О (белые круги) до ПНБИ-О [6] (черные круги) при полной циклизации. Недоциклизованный образец ПНБИ-О [7] (серые круги на рис. 4 и 5) обладает существенно более низкой газопроницаемостью, чем полностью циклизованный (для газов H₂, O₂ и N₂ на 60, 53 и 45% соответственно), и селективностью (табл. 4, рис. 4 и 5). При этом на диаграмме Робсона полностью циклизованный образец ПНБИ-О [6] находится вблизи верхних границ 1991 г. [8] (рис. 4–6), в отличие от ПАНИ-О и не полностью циклизованного ПНБИ-О [7] (рис. 4 и 5). Аналогичная картина наблюдается и в случае ПНБИ-σ: недоциклизованный образец ПНБИ-σ [7] (серые ромбы на рис. 4 и 5) обладает существенно более низкой газопроницаемостью, чем полностью циклизованный (для газов H₂, O₂ и N₂ на 50, 57 и 52%) и, соответственно, селективностью (табл. 4, рис. 4 и 5). При этом полностью циклизованный образец ПНБИ-σ [6] также находится вблизи верхних границ 1991 г. [8] (рис. 4–6), в отличие от не полностью циклизованного ПНБИ-σ [7] (рис. 4 и 5).

Отклонения положения полимеров от верхних границ можно посчитать аналогично работе [9] по формуле (5):

$$\Delta\alpha = 100\% * (\alpha_{\text{Ц}} - \alpha(1991)) / \alpha(1991), \quad (5)$$

где $\alpha(1991)$ вычисляется по известному коэффициенту проницаемости «быстрого» газа через уравнение верхней границы 1991 г., представленное в работе [8]. Эти данные представлены для различных пар газов в табл. 5. В случае отсутствия диаграммы Робсона для соответствующей пары газов в 1991 г.

Таблица 4. Идеальные селективности α в ПАНИ-О и ПНБИ

Пары газов	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	He/N ₂	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
ПАНИ-О	5.2	38	40	32	45	31	47	1.2
ПНБИ-О [7]	7.7	-	-	-	-	-	150	-
ПНБИ-О [6]	8.9	71	43	170	330	290	200	4.7
ПНБИ-σ [7]	7.1	-	-	-	-	-	120	-
ПНБИ-σ [6]	8.0	52	40	84	160	110	120	3.0
ПНБИ-CO (250)	8.3	45	43	200	210	210	200	4.7
ПНБИ-SO ₂ (280)	8.6	49	45	190	210	200	190	4.2
ПНБИ-SO ₂ (320)	7.9	70	43	120	230	200	140	3.3

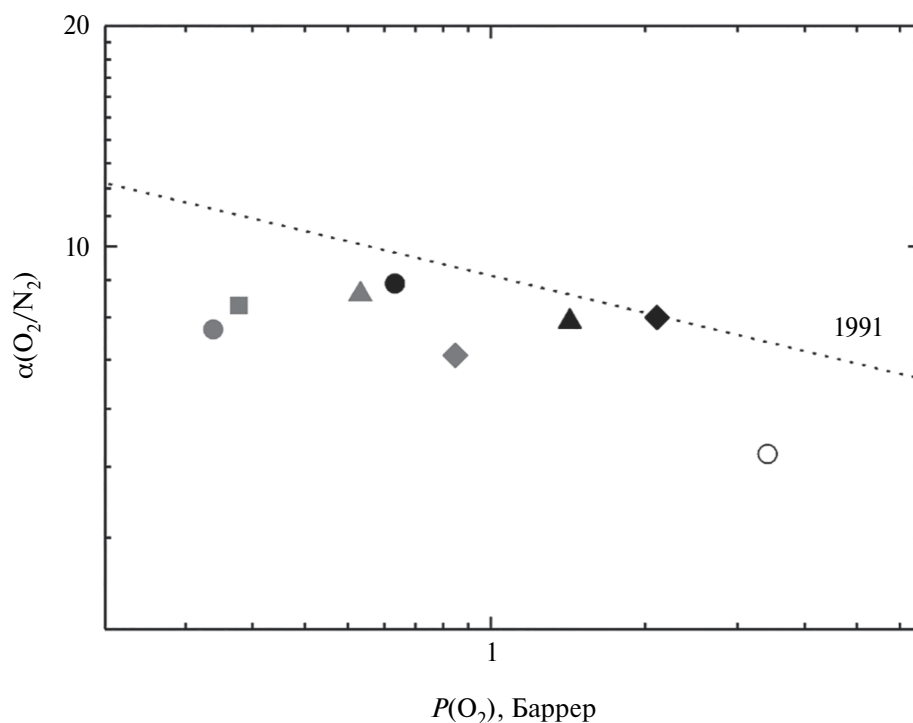


Рис. 4. Фрагмент диаграммы Робсона 1991 г. [8] для пары газов кислород – азот. Круги: белый – ПАНИ-О, серый – не полностью циклизованный ПНБИ-О [7], черный – полностью циклизованный ПНБИ-О [6]. Ромбы: серый – не полностью циклизованный ПНБИ-σ [7], черный – полностью циклизованный ПНБИ-σ [6]. Квадрат – ПНБИ-СО (250). Треугольники: серый – ПНБИ- SO_2 (280), черный – ПНБИ- SO_2 (320) полностью циклизованный.

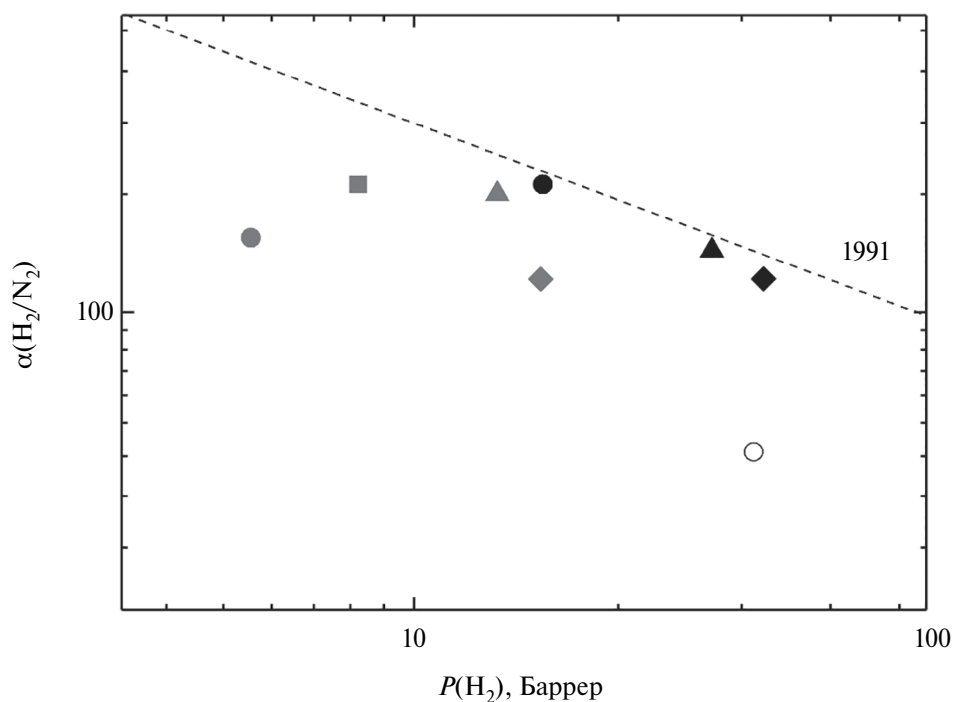


Рис. 5. Фрагмент диаграммы Робсона 1991 г. [8] для пары газов водород – азот. Круги: белый – ПАНИ-О, серый – не полностью циклизованный ПНБИ-О [7], черный – полностью циклизованный ПНБИ-О [6]. Ромбы: серый – не полностью циклизованный ПНБИ-σ [7], черный – полностью циклизованный ПНБИ-σ [6]. Квадрат – ПНБИ-СО (250). Треугольники: серый – ПНБИ- SO_2 (280), черный – ПНБИ- SO_2 (320) полностью циклизованный.

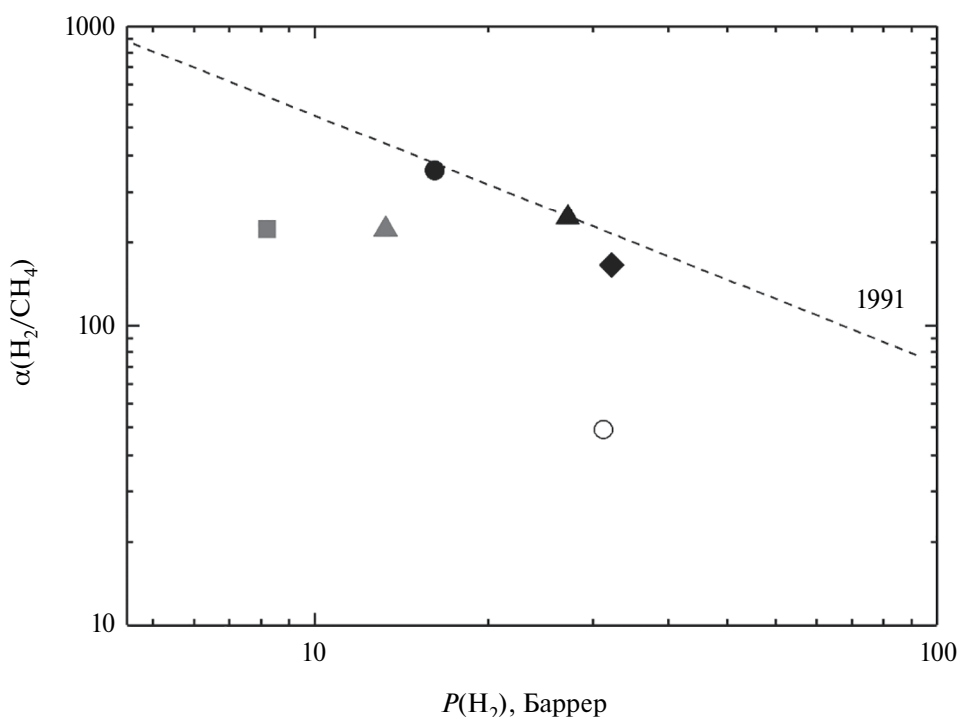


Рис. 6. Фрагмент диаграммы Робсона 1991 г. [8] для пары газов водород – метан. Круги: белый – ПАНИ-О, черный – полностью циклизованный ПНБИ-О [6]. Ромб – полностью циклизованный ПНБИ-σ [6]. Квадрат – ПНБИ-СО (250). Треугольники: серый – ПНБИ-SO₂ (280), черный – ПНБИ-SO₂ (320) – полностью циклизованный.

Таблица 5. Отклонение от верхних границ 1991 г. [8] и 2008 г. [18] $\Delta\alpha$ на диаграммах Робсона для полимеров

Пары газов	$\Delta\alpha$, %							
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂ *	He/N ₂	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
ПАНИ-О	32	34	69	94	78	97	65	83
ПНБИ-О [7]	32	-	-	-	-	-	62	-
ПНБИ-О [6]	9	44	84	79	7	85	5	51
ПНБИ-σ [7]	25	-	-	-	-	-	42	-
ПНБИ-σ [6]	2	36	77	84	22	90	10	55
ПНБИ-СО (250)	24	72	87	84	64	94	35	64
ПНБИ-SO ₂ (280)	15	62	83	78	48	90	17	59
ПНБИ-SO ₂ (320)	10	24	78	76	-1	81	3	54

* – по данным из работы 2008 г. [18].

использовались значения $\alpha(2008)$ из работы [18]. Близость к верхним границам 1991 г. (принадлежность к области, определяющей положение верхней границы) определяется отклонением величины $\Delta\alpha$ не более 10%.

При сравнении данных, представленных в табл. 5, а также на рис. 4–6, видно, что полностью циклизованный ПНБИ-О [6] принадлежит к области верхней границы для пар газов

O₂/N₂, H₂/N₂ и H₂/CH₄. Интересно, что ПАНИ-О и недоциклизованный ПНБИ-О [7] находятся на одинаковом расстоянии от верхних границ O₂/N₂ и H₂/N₂ (табл. 5). Полностью циклизованный ПНБИ-σ [6] также принадлежит к области верхней границы этих пар газов ($\Delta\alpha$ по формуле (5) составляет не более 10%). При этом недоциклизованный ПНБИ-σ [7], как и недоциклизованный ПНБИ-О [7], находится далеко от соответствующих верхних

границ. ПНБИ-СО (250), термообработанный при температуре 250°C и, по данным ИК-спектроскопии, не полностью циклизованный (квадраты на рис 4–6), также находится далеко от верхних границ (табл. 5). Найдено, что по величине газопроницаемости этот полимер близок по характеристикам к недоциклизованному ПНБИ-О [7], однако демонстрирует более высокую селективность (табл. 4, рис. 4 и 5). ПНБИ-SO₂ (280), не полностью циклизованный (серые треугольники на рис. 4–6), также находится достаточно далеко от верхних границ (табл. 5), хотя для пар газов O₂/N₂ и H₂/N₂ существенно ближе к верхним границам по сравнению с ПНБИ-СО (250). По величинам газопроницаемости ПНБИ-SO₂ (280) оказывается близок к полностью циклизованному ПНБИ-О [6] (табл. 3), однако по селективности (табл. 4) ему уступает, особенно для пар газов, содержащих метан, поскольку коэффициент проницаемости метана этого полимера на 40% выше, чем для ПНБИ-О [6]. Газопроницаемость полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ (320) (черный треугольник на рис. 4–6) возрастает по сравнению с ПНБИ-SO₂ (280) в 1.7–2.6 раза, в соответствии с увеличением свободного объема (табл. 2), при этом селективность (табл. 4) для пар газов CO₂/CH₄ и He/CH₄ увеличивается, для пары газов He/CH₄ сохраняется, а для пар газов O₂/N₂, CO₂/N₂, H₂/N₂, He/N₂ и H₂/CO₂ немного уменьшается. В целом эта тенденция приводит к смещению точки для полимера в направлении верхней границы (табл. 5), а для пар газов O₂/N₂, H₂/N₂ и H₂/CH₄ — в область, приближенную к верхней границе, где Δα по уравнению (5) составляет не более 10% (рис. 4–6, табл. 5).

Интересно, что, как для всех полностью циклизованных ПНБИ ([6], табл. 4), так для не полностью циклизованных и даже для форполимера ПАНИ-О (табл. 4), селективность для пары газов CO₂/N₂ примерно одинакова и составляет 40–45, что не характерно для большинства стеклообразных полимеров [9], хотя, по данным табл. 5, все эти полимеры находятся примерно одинаково далеко от верхней границы. Такие показатели селективности для пары газов CO₂/N₂ типичны для полимеров со специфическими взаимодействиями с CO₂, например, полимеры с оксиэтиленовыми, или NH₂ и другими азотсодержащими группами [9, 19–23].

Таким образом, как показывает сравнение полученных данных, при циклизации форполимера ПАНИ в ПНБИ происходит снижение свободного объема, падение газопроницаемости и рост селективности. Однако дальнейшие изменения этих параметров зависят от полноты циклизации. Это, возможно, связано с тем, что в полностью циклизованных ПНБИ формируется упорядоченная слоевая упаковка цепей [6], обладающая признаками двуслойной нематической жидкокристаллической фазы [17], и, соответственно, высокой

селективностью газоразделения. В то же время в не полностью циклизованном ПНБИ упорядоченность упаковки существенно ниже, и, следовательно, ниже и селективность газоразделения (табл. 4). Как показывают данные по изменению свободного объема (табл. 2), упаковка цепей в таких ПНБИ плотнее, чем в полностью циклизованных за счет внутри- или межмолекулярных водородных связей из-за наличия остаточных полярных карбонильных и NH₂-групп. Соответственно, наряду со снижением селективности (табл. 4), наблюдается и снижение газопроницаемости (табл. 3). Эти изменения при увеличении полноты циклизации наглядно видны на фрагментах диаграмм Робсона (рис. 4–6), и можно утверждать, что для получения ПНБИ с наиболее перспективным соотношением проницаемость/селективность для получения тонких селективных слоев новых композиционных мембран необходимо формирование полностью циклизованных, «совершенных» структур с упорядоченной слоевой упаковкой цепей.

Коэффициенты диффузии и растворимости газов в ПАНИ-О и ПНБИ

Для оценки вклада в проницаемость исследуемых газов через пленки исследуемых полимеров кинетической и термодинамической составляющих в работе получены экспериментальные значения коэффициентов диффузии и рассчитаны значения коэффициентов растворимости исследуемых газов (табл. 6). Отметим, что, поскольку для всех исследованных полимеров время запаздывания θ для гелия было меньше 1 с, коэффициенты диффузии гелия и, соответственно, коэффициенты растворимости гелия не рассчитывались. Для водорода во всех случаях θ составляла больше 5 с. Рассчитанные по уравнению (3) значения коэффициентов растворимости газов и селективности растворимости представлены в табл. 7.

Как видно из табл. 6, при переходе от ПАНИ-О к полностью циклизованному ПНБИ-О [6] наблюдается снижение коэффициентов диффузии газов. Причем можно заметить, что снижение коэффициентов диффузии происходит в зависимости от кинетического диаметра газа, т.е. чем больше эффективный диаметр газа (H₂ < O₂ < CO₂ < N₂ < CH₄), тем значительнее этот эффект: для H₂ коэффициент диффузии уменьшается на 58%, для O₂ — на 84%, CO₂ — на 89%, N₂ — на 91% и CH₄ — на 98%. Такая зависимость соответствует снижению величины свободного объема при переходе от одной структуры к другой (табл. 2). Однако при переходе от не полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ (280) к полностью циклизованному ПНБИ-SO₂ (320) коэффициенты диффузии газов увеличиваются в 1.4–2.5 раза (табл. 6), несмотря на весьма незначительное увеличение свободного объема (табл. 2).

Таблица 6. Коэффициенты диффузии D газов в ПАНИ-О и ПНБИ

Полимер	$D \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$				
	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПАНИ-О	140	2.7	0.65	0.74	0.17
ПНБИ-О [7]	47	0.27	0.03	-	-
ПНБИ-О [6]	59	0.38	0.06	0.08	0.004
ПНБИ-σ [7]	56	0.33	0.045	-	-
ПНБИ-σ [6]	100	1.0	0.19	0.22	0.22
ПНБИ-CO (250)	56	0.33	0.05	0.06	0.018
ПНБИ-SO ₂ (280)	70	0.44	0.07	0.09	0.011
ПНБИ-SO ₂ (320)	100	0.77	0.11	0.18	0.027

Таблица 7. Коэффициенты растворимости газов S в ПАНИ-О и ПНБИ

Полимер	$S \cdot 10^3, \text{см}^3(\text{СТР}) / (\text{см}^3 \cdot \text{смHg})$				
	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПАНИ-О	2.1	12	9.4	340	38
ПНБИ-О [7]	1.3	12	14	-	-
ПНБИ-О [6]	2.5	18	13	410	110
ПНБИ-σ [7]	2.7	26	27	-	-
ПНБИ-σ [6]	2.9	20	13	450	96
ПНБИ-CO (250)	1.5	11	8.6	300	22
ПНБИ-SO ₂ (280)	1.9	13	10	340	57
ПНБИ-SO ₂ (320)	2.5	18	16	430	41

Полученные данные показывают, что при росте коэффициентов диффузии и некотором увеличении свободного объема также существенно возрастают и коэффициенты растворимости (табл. 7), за исключением метана. Следовательно, увеличение коэффициентов проницаемости (табл. 3) при полной циклизации ПНБИ-SO₂ обусловлено не только ростом коэффициентов диффузии, но и одновременным увеличением коэффициентов растворимости вследствие изменения размеров элементов свободного объема. Схожие закономерности отмечаются и для других ПНБИ с различной степенью циклизации, например, для ПНБИ-О и ПНБИ-σ, в случае которых также наблюдается значительный рост коэффициентов диффузии при увеличении степени циклизации от не полностью циклизированных ПНБИ-О [7] и ПНБИ-σ [7] к полностью циклизированным ПНБИ-О [6] и ПНБИ-σ [6] (табл. 6). Однако, в отличие от ПНБИ-SO₂, для этих полимеров тенденция изменения коэффициентов растворимости не столь очевидна. Например, коэффициенты растворимости водорода и кислорода в ПНБИ-О [7] (табл. 7) оказываются ниже, чем у полностью циклизованного ПНБИ-О [6], при этом их показатели для коэффициентов растворимости азота практически не отличаются. В то же время коэффициенты растворимости кислорода и азота для ПНБИ-σ [7] больше, чем для ПНБИ-σ [6], тогда как коэффициенты растворимости водорода отличаются мало (табл. 7). Обращает на себя внимание, что, по данным работы [7], для не полностью циклизированных ПНБИ-О [7] и ПНБИ-σ [7] коэффициент растворимости азота несколько выше, чем у кислорода (табл. 7), что, скорее всего, свидетельствует о заниженном значении коэффициентов диффузии азота для не полностью циклизированных образцов ПНБИ [7] (табл. 6). Интересно отметить, что, как и для коэффициентов проницаемости (табл. 3), не полностью циклизированный ПНБИ-CO (250) по величине коэффициентов

диффузии (табл. 6) близок к ПНБИ-О [6, 7] и ПНБИ-σ [7], однако по размеру элементов свободного объема (табл. 7) и по значению коэффициентов растворимости этот полимер ближе к ПАНИ-О, чем к полностью циклизированным ПНБИ, исследованным в работе [6].

Таким образом, установлено, что при увеличении полноты циклизации ПНБИ наблюдается одновременное возрастание коэффициентов диффузии и растворимости газов, приводящее к увеличению коэффициентов проницаемости газов. Причем соответствующее увеличение размера элементов свободного объема сопровождается и возрастанием селективности, что происходит за счет упорядочения слоевой упаковки цепей [6, 17], в результате чего полностью циклизированные ПНБИ занимают весьма выгодное положение на диаграммах Робсона вблизи верхних границ [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен синтез новых полимеров ПНБИ-CO и ПНБИ-SO₂, позволяющий варьировать температуру твердофазной полициклизации, получая полимеры различной степени циклизации, что дает возможность изучить влияние этого фактора на газотранспортные и газоразделительные свойства ПНБИ с различными мостиковыми группами. Однако проведенные исследования показали, что в случае ПНБИ-CO гомогенные пленки полностью циклизованного полимера оказываются слишком хрупкими для изучения газотранспортных свойств полимера, тогда как ПНБИ-SO₂ демонстрирует возможность получения полимерных пленок с высокими устойчивыми механическими свойствами как в случае недоциклизованной, так и полностью циклизованной структуры. Установлено, что исходный ПАНИ-О обладает более высоким уровнем проницаемости исследуемых газов относительно исследованных частично и полностью циклизированных

ПНБИ, полученных на его основе, но существенно уступает им в селективности. Анализ литературных и экспериментальных данных показал, что при переходе от частично циклизованных структур ПНБИ к полностью циклизованным наблюдается рост элементов свободного объема полимера, приводящий к увеличению газопроницаемости. При этом найдено, что по соотношению проницаемость – селективность все полностью циклизованные ПНБИ имеют преимущество перед не полностью циклизованными аналогами. Эти данные важно учитывать при выборе полимера и способа формирования селективного слоя новых композиционных мембран. Исследование факторов, обеспечивающих преимущество полной циклизации ПНБИ, показало, что в этом случае эффект повышенной проницаемости обуславливается одновременным возрастанием коэффициентов диффузии и растворимости газов при высокой селективности за счет упорядочения слоевой упаковки цепей. Достигнутые для полностью циклизованного ПНБИ-SO₂ показатели газотранспортных и газоселективных параметров, находящихся на уровне современных коммерческих полимеров, используемых для изготовления газоразделительных мембран, а также хорошие пленкообразующие свойства с очень высокой термостабильностью этого класса представляют большой интерес с точки зрения дальнейшего расширения диапазона получаемых ПНБИ, а также перспектив применения новых полимеров этого класса в различных газоразделительных процессах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-19-00222.

Данные ЯМР и ИКС получены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Deussen R.L.* // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. 1966. Vol. 4. № 3. P. 211.
2. *Volokhina A.V., Shchetinin A.M.* // Fibre Chemistry. 2001. Vol. 33. № 2. P. 96.
3. *Rusanov A.L., Serkov B.B., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Lekae T.V., Ponomarev I.I., Matvelashvili N.G.* // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. 1993. Vol. 74. № 1. P. 189.
4. *Rusanov A.L., Komarova L.G.* // Polymer Science: A Comprehensive Reference. Elsevier. 2012. P. 537.
5. *Skvortsov I.Y., Ponomarev I.I., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Razorenov D.A., Skupov K.M., Ponomarev I.I., Zuev K.V., Levin I.S., Shandryuk G.A., Kulichikhin V.G.* // Polymer. 2022. Vol. 247. P. 124793.
6. *Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev I.I., Razorenov D.A., Skupov K.M., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Y.* // Polymer. 2022. Vol. 238. P. 124396.
7. *Zhou W., Lu F.* // Journal of Applied Polymer Science. 1995. Vol. 58. № 9. P. 1561.
8. *Robeson L.M.* // Journal of Membrane Science. 1991. Vol. 62. № 2. P. 165.
9. *Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Сырцова Д.А., Белов Н.А.* // Успехи Химии. 2023. Т. 92. № 6. С. RCR5083 (англоязычная версия: Alentiev A.Y., Ryzhikh V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A. // Rus. Chem. Rev. 2023. Vol. 92. № 6. P. RCR5083).
10. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. Москва: Научный мир. 1999. 544 с.
11. *Korshak V.V., Berestneva G.L., Petrovskii P.V., Ormotsadze P.Sh., Rusanov A.L., Berlin A.M., Adyrkhayeva* // Polymer Science U.S.S.R. 1981. Vol. 23. № 8. P. 1902.
12. *Пономарев И.И., Ронова И.А., Линдемман С.В., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Стручков Ю.Т.* // Высокомолекулярные соединения, серия А. 1992. Т. 34. № 4. С. 123.
13. *Берлин А.А., Лиогонский Б.И., Шамраев Г.М.* // Высокомолекулярные соединения, серия В. 1968. Т. 10. № 9. С. 678.
14. *Павлова С.С.А., Тимофеева Г.И., Пономарев И.И., Русанов А.Л., Матвелашвили П.Г., Виноградова С.В.* // Высокомолекулярные соединения, серия В. 1990. Т. 32. № 11. С. 842.
15. *Коршак В.В., Кособуцкий В.А., Русанов А.Л., Беляков В.К., Гусаров А.Н., Болдузев А.И., Батиров И.* // Высокомолекулярные соединения, серия А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1931.
16. *Казанцева Е.А., Алексеева С.Г., Западинский Б.И., Урман Я.Г., Лиогонский Б.И., Слоним И.Я.* // Доклады Академии наук СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 373.
17. *Близнюк В.Н., Лохоня Н.А., Русанов А.Л., Пономарев И.И., Шилов В.В.* // Высокомолекулярные соединения, серия А. 1992. Т. 34. № 1. С. 120.
18. *Robeson L.M.* // Journal of Membrane Science. 2008. Vol. 320. № 1–2. P. 390.
19. *Han Y., Ho W.S.W.* // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2018. Vol. 26. № 11. P. 2238.
20. *Han Y., Ho W.S.W.* // Journal of Polymer Engineering. 2020. Vol. 40. № 6. P. 529.
21. *Alentiev A.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A.* // Polymer Science Series C. 2021. Vol. 63. № 2. P. 181.
22. *Alentiev A.Yu., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavl'tsev A.B.* // Membranes and Membrane Technologies 2021. Vol. 3. № 5. P. 255.
23. *Han Y., Ho W.S.W.* // Journal of Membrane Science. 2021. Vol. 628. P. 119244.

Synthesis and Gas Transport Properties of Polynaphthoylenebenzimidazoles with Keto- and Sulfonic Bridging Groups

A. Yu. Alentiev^{1, *}, I. I. Ponomarev^{1, 2}, Yu. A. Volkova^{1, 2}, R. Yu. Nikiforov¹,
D. A. Syrtsova¹, N. A. Belov¹

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,
st. Vavilova, 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: alentiev@ips.ac.ru*

Polynaphthoylenebenzimidazoles (PNBI) with keto-(PNBI-CO) and sulfonic (PNBI-SO₂) bridge groups were obtained by solid-state polycyclization of polyaminoimides (PANI) synthesized by polycondensation of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid dianhydride with 3,3',4,4'-tetraaminobenzophenone and 3,3',4,4'-tetraaminodiphenylsulfone in N-methylpyrrolidone, respectively. The polycondensation process and resulting chemical structure of PANI and PNBI were controlled by ¹H NMR, ¹³C NMR and IR spectroscopy. It is shown that the temperature of solid-state polycyclization change makes it possible to obtain polymers of several of cyclization degrees. The experimental values of the gas permeability and diffusion coefficients for He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄ were obtained. The gas solubility coefficients and the ideal selectivity for various gas pairs were calculated. It has been established that, in terms of the permeability-selectivity ratio, completely cyclized PNBI occupy a more favorable position compared to incompletely cyclized ones. This result is important for polymer and a method selection to develop a selective layer of new composite membranes. The gas transport characteristics achieved for completely cyclized PNBI-SO₂, as well as the film-forming properties, along with the very high thermal stability of polymers of this polymer class, are interest of further expanding the range of PNBI obtained, as well as the prospects for such new polymers using of in various gas separation processes.

Keywords: polynaphthoylenebenzimidazoles, solid-state polycyclization, gas permeability, selectivity, diffusion

УДК 628.316

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИАМИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ, ОБРАБОТАННЫМИ ПЛАЗМОЙ КОРОННОГО РАЗРЯДА

© 2024 г. В. О. Дряхлов^{а,*}, И. Г. Шайхиев^а, Д. Д. Фазуллин^б,
И. Р. Низамеев^с, М. Ф. Галиханов^д, И. Ф. Мухамадиев^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань

^бНабережночелнинский институт (филиал) Казанского (Поволжского) федерального университета,
проспект Мира, 68/19, Набережные Челны

^сКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,
ул. Карла Маркса, 10, Казань

^дИнститут прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан, ул. Баумана, 20, Казань
*e-mail: vladisloved@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2023 г.

После доработки 16.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Проведены исследования по разделению водонефтяной эмульсии полиамидными мембранами с размером пор 0.2 мкм, обработанными плазмой коронного разряда при напряжении 5–25 кВ и времени 1–5 мин. Выявлено увеличение производительности и эффективности разделения водонефтяной эмульсии коронообработанными полиамидными мембранами. Показано увеличение шероховатости и изменение химической структуры модифицированных мембран.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, мембраны, коронный разряд

DOI: 10.31857/S2218117224010058, **EDN:** OKBCJC

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение гидросферы нефтью и нефтепродуктами является одной из приоритетных проблем в современном мире. Пленки углеводородов на водной поверхности способствуют изменению гидрохимического баланса с атмосферой, снижая поступление кислорода воздуха в толщу воды и препятствуя эмиссии углекислого газа в воздушную среду, что весьма негативно сказывается на жизнедеятельности водных гидробионтов [1].

Кроме техногенных аварий, одним из источников попадания нефти в водные объекты являются неочищенные или недостаточно очищенные сточные воды предприятий нефтепереработки и нефтехимии. В настоящее время существуют различные методы удаления и утилизации углеводородов нефти из сточных вод, такие как отстаивание [2], каталитическое окисление [3, 4], экстракция [5], адсорбция [6, 7], биологические методы [8, 9] и другие.

В водной среде нефть и продукты ее переработки могут находиться в трех видах: в виде пленки углеводородов на водной поверхности, в виде эмульсии и в растворенном виде. В сточных водах

предприятий нефтепереработки нефть, как правило, находится в виде эмульсии, что существенно затрудняет очистку стоков из-за стойкости последних. Одним из методов разделения водонефтяных эмульсий на углеводородную и водную фазы является мембранная технология [10].

При многих положительных аспектах использования мембранного разделения для извлечения эмульсий углеводородов из водных сред, таких как компактность установок, отсутствие применения химических реагентов, высокая селективность и т.д., существуют и негативные аспекты метода. В частности, замасливание мембранных фильтров. Для решения этой проблемы применяют 2 группы методов: при блокировке пор мембраны углеводородами осуществляют очистку и регенерацию мембран обработкой различными реагентами или же применяют комплекс мер для гидрофилизации поверхности мембран для повышения селективности к воде [11–12].

Нами в ранее проведенных работах показано, что весьма эффективным способом гидрофилизации поверхности мембран является обработка поверхности последних плазмой коронного разряда или же в атмосфере газов при низкотемпературном

воздействии плазмы в среде гидрофильных плазмообразующих газов или их смесей [13–17].

Образующиеся при коронном разряде ионы, ускоренные электрическим полем, называются ионным ветром, и они, достигая образца, взаимодействуют с полимером. Некоторые из них рекомбинируются на поверхностях материалов, вызывая в них химические изменения, тогда как оставшиеся ионы проникают в объем материала, попадая в ловушки. Некоторые из инжесктированных зарядов могут быть высвобождены возбужденными молекулами, образованными коронным разрядом, и перенесены в объем материала во внутреннее электрическое поле, связанное с инжесктированным зарядом. Корона переменного тока в воздухе характеризуется высокой концентрацией групп $-O-$, $HO-O-$, H_2O_2 и O_3 и относительно низкой концентрацией $-OH$ групп. Однако с ростом относительной влажности содержание $-OH$ групп растет при уменьшении $-O-$ группировок и O_3 . Если происходит заряджение в положительной короне на воздухе, то преобладают ионы типа $(H_2O)_nH^+$, и число n увеличивается с ростом относительной влажности. В случае низкой относительной влажности доминируют $(H_2O)_nNO^+$ и $(H_2O)_n(NO_2)^+$ -группы. В случае заряджения в отрицательной короне на воздухе превалируют ионы CO_3^- , тогда как при 50%-ной относительной влажности 10% всех ионов составляют ионы типа $(H_2O)_n$.

В свете вышеизложенного, в продолжение ранее проведенных работ целью настоящего исследования обозначено разделение водонефтяных эмульсий с использованием нативных и обработанных в поле плазмы коронного разряда в воздушной атмосфере полиамидных (ПА) мембран, что также обуславливает новизну полученных результатов.

Выбор данного вида мембран обусловлен следующими обстоятельствами: ПА мембраны имеют крупноячеистое строение пористой структуры. Такое строение обеспечивает прочность и эластичность в сухом и смоченном виде, что приводит к удобству и простоте в работе с ними. Мембраны не теряют своей прочности и эластичности при многократных сгибаниях, что обеспечивает возможность бездефектного изготовления гофрированных патронных фильтрующих элементов. В связи с высокой гидрофильностью мембранообразующего полимера ПА мембраны быстро смачиваются водой и различными водными растворами. Они устойчивы в водных средах со значениями $pH = 2-13$, а также во многих органических растворителях [18]. ПА мембраны не теряют своей прочности и эластичности при многократных сгибаниях, они устойчивы к механическим, химическим и термическим нагрузкам, биологически инертны. Мембраны хорошо выдерживают стерилизацию насыщенным паром в автоклаве при температуре

120°C без изменения механических и эксплуатационных характеристик [19].

Необходимо отметить, что полиамидные поверхности подвергались воздействию плазмы [20], однако обработка коронным разрядом произведена впервые.

ПА мембраны применяются во многих отраслях промышленности для выделения и концентрирования многих субстанций из водных сред. Более подробно о путях использования ПА мембран изложено в обзорах [20–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования применялись ассиметричные мембраны из полиамида-6 с размером пор 0.2 мкм, диаметром 47 мм и толщиной 0.12 мм без подложки (ЗАО “Владисарт”). Производительность по воде $\approx 20\,000\text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

В качестве разделяемой среды использована 1.5%-ная модельная водонефтяная эмульсия (ВНЭ) на основе нефти девонского отложения ромашкинского месторождения, используемая в качестве дисперсной фазы, а также дистиллированной воды – дисперсионной среды и ПАВ марки “Косинтол-247” (015%) – эмульгатор.

Исследования проводились на лабораторной ультрафильтрационной установке мембранного разделения. Конструкция мембранного модуля представляет собой полый цилиндр с внутренним объемом 200 см³, снизу которого закрепляется на подставке мембрана, а сверху подается давление, создаваемое компрессором. В начале эксперимента эмульсия объемом 100 см³ заливается в рабочую емкость цилиндра, при этом одновременно включается магнитное перемешивающее устройство, в результате чего на поверхности мембраны образуется тангенциальный поток с целью предотвращения явления концентрационной поляризации. С помощью системы креплений, уплотнений и зажимов мембранный модуль герметизируется, после чего создается требуемое давление – 2 атм, регистрируемое манометром, встроенным в компрессор, обуславливающее начало процесса разделения при комнатной температуре [13].

Удельная производительность определяется как отношение объема, прошедшего через мембрану потока разделяемой среды, к произведению площади рабочей поверхности мембраны и времени процесса.

Измерение значений ХПК осуществлялось ускоренным методом обратного титрования с использованием 0.25 Н раствора бихромата калия в качестве окислителя с соблюдением метрологических характеристик стандартизированной методики. Параллельные пробы образца оттитровывались

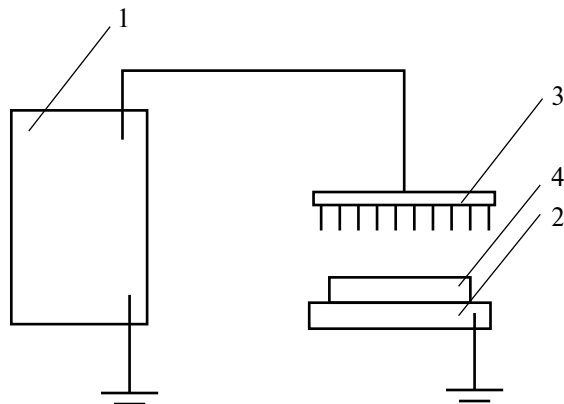


Рис. 1. Схема коронатора: 1 – источник высокого напряжения, 2 – заземленный электрод, 3 – коронирующий электрод, 4 – образец мембраны.

0.25 М раствором соли Мора до достижения схожимости 12%.

Коронная обработка полимерных мембран осуществляется в коронаторе, схема которого приведена на рис. 1, следующим образом: на держатель (2) накладывается мембрана. На коронирующий электрод (3), состоящий из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата с помощью генератора высокого напряжения (4), подается напряжение $U = 5, 15$ или 25 кВ отрицательной полярности. Расстояние между мембраной (1) и электродами (3) составляет 2 см. По истечении времени поляризации, $\tau = 1, 3$ и 5 мин, генератор выключается, образцы снимаются с держателя (2) с помощью пинцета [14].

Определение размеров частиц и дзета потенциала (ζ) ВНЭ проводилось методом электрофоретического светорассеивания с помощью прибора “NanoBrookOmni”.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) позволяет получать информацию о морфологии полимера, размере и форме кристаллитов, а также о степени кристалличности твердых полимеров. Использовался дифрактометр марки “Rigaku Ultima IV” с шагом сканирования 0.02° в диапазоне $2\theta - 550$.

ИК-спектры исследуемых образцов мембран получены на ИК Фурье-спектрометре марки “ИнфРАЛЮМ ФТ-08” в интервале частот $600 - 4000$ см⁻¹.

Общая пористость выражается в процентах и часто не коррелируется с транспортными свойствами мембран из-за наличия закрытых и тупиковых пор. В этой связи экспериментальное определение общей степени пористости выполнено гравиметрическим методом по разнице сухого и смоченного образца мембраны.

С помощью зондового микроскопа марки “MultiMode V” получены изображения и гистограммы топографии поверхности исходной

(необработанной) и обработанной коронным разрядом (модифицированной) ПА мембраны.

Атомно-силовой микроскопией (АСМ) зондируют поверхность образца острой иглой длиной $1 - 2$ мкм и диаметром острия обычно не более 10 нм. Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. Сила, которая чаще всего ассоциируется с АСМ, – это межатомная сила, называемая также вандерваальсовой.

MultiMode V – сканирующий зондовый микроскоп фирмы Veeco (США). Позволяет получать увеличенное изображение объектов (увеличение до 1 млн раз). В отличие от любого другого типа микроскопов, на зондовом микроскопе можно получить трехмерное изображение с большим разрешением. Разрешение MultiMode V составляет 10 нм, что позволяет изучать различные нанообъекты (определение размеров, формы и структуры). Кроме того, можно получать информацию о шероховатости поверхности. Объектами исследования могут выступать твердые образцы и порошки [12–17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначальным этапом экспериментальной работы определены производительность (рис. 2) и эффективность (табл. 1) разделения ВНЭ коронно-обработанными мембранами. В результате воздействия коронного разряда выявлена интенсификация процесса – производительность процесса разделения увеличивается до 4 раз. При этом большие значения рассматриваемого параметра отмечены при максимальном напряжении в экспериментах – 25 кВ. Также необходимо обозначить повышение устойчивости мембран к замасливанню с

Таблица 1. Значения ХПК очищаемой эмульсии ПА мембранами

Напряжение коронной обработки, кВ	Значения ХПК фильтратов, мгО/дм ³		
	Время плазмообработки, мин		
	1	3	5
5	6090	4176	6090
15	5100	2040	1190
25	4100	3280	5740
Фильтрат после прохождения нативной мембраны	5550		
Исходная эмульсия	22422		

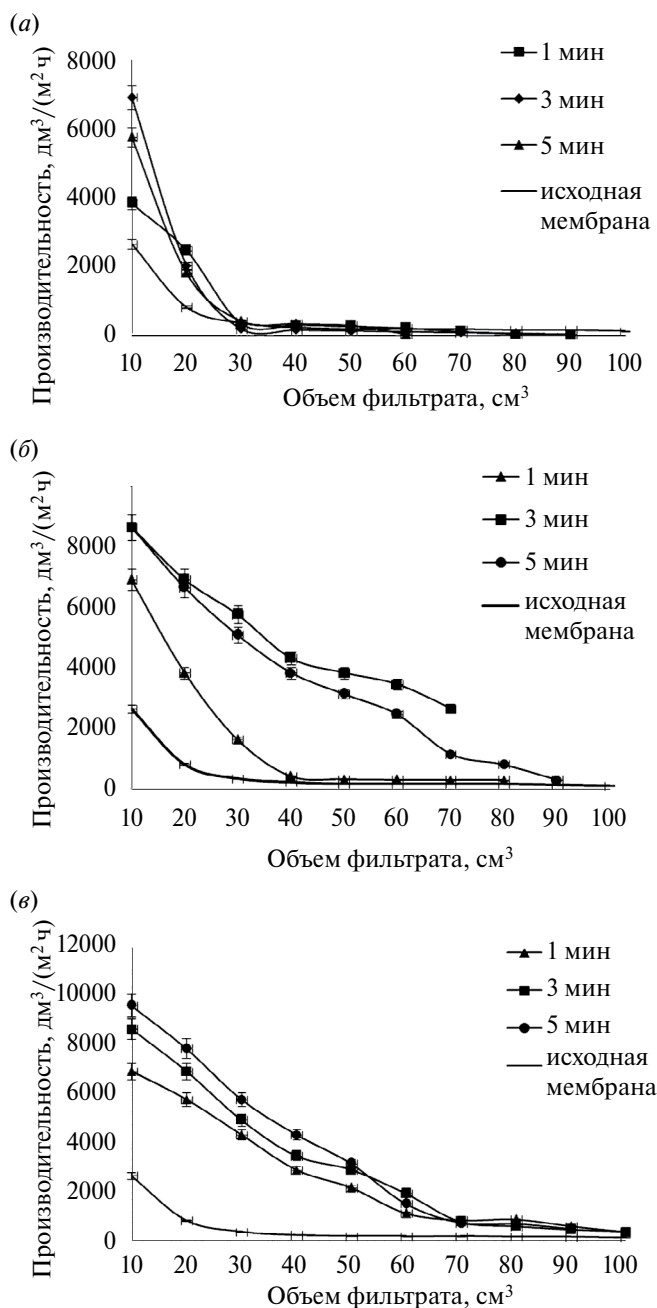


Рис. 2. Производительность разделения нефтяной эмульсии ПА мембранами, обработанными коронным разрядом при: а) $U = 5 \text{ кВ}$; б) $U = 15 \text{ кВ}$; в) $U = 25 \text{ кВ}$.

повышением напряжения, что выражается в меньшем снижении потока с увеличением объема прошедшего фильтрата. Какие-либо зависимости от времени обработки не выявлены.

На основании ранее проведенных исследований [12–17] известно, что при воздействии коронного разряда образуется озон, который инициирует на поверхности полимера, в частности полиамида,

протекающие окислительные реакции, способствующие изменению его контактных свойств, в результате чего выявлено улучшение эксплуатационных характеристик.

По данным табл. 1, в большинстве случаев содержание органических компонентов нефти по показателю ХПК в фильтрате после прохождения модифицированных мембран ниже по сравнению с таковым показателем после фильтрации исходной мембраной. Меньшее значение рассматриваемого параметра (1190 мгО/дм^3) достигнуто при $U = 15 \text{ кВ}$ и $\tau = 5 \text{ мин}$, что в ≈ 5 раз меньше по сравнению с таковым значением (5550 мгО/дм^3) для фильтрата, полученного после использования нативной мембраной. Вероятно, большее значение напряжения коронного разряда способствует прожиганию селективного слоя фильтра, а уменьшение не приводит к необходимому эффекту модификации.

Таким образом, эффективность разделения исходной и лучшей модифицированной мембранами составили 75.2% и 94.7% соответственно.

Эффективность определена по формуле $\eta = (1 - C_2/C_1) \cdot 100$, где C_1 и C_2 – начальное и конечное значение ХПК.

В целом необходимо отметить положительный эффект коронирования ПА мембран на улучшение разделительных характеристик по ВНЭ.

В продолжение работы инструментальными методами анализа проведены исследования характеристик разделяемой среды и мембран.

По полученным гистограммам (рис. 3) показано, что обработанная коронным разрядом мембрана пропускает более мелкие частицы нефти вследствие образования на поверхности нового селективного слоя, повышающего эффективность процесса, но за счет малой толщины не снижающего производительность.

Одной из основных характеристик, влияющих на транспортные свойства мембран, является степень кристалличности. В этой связи с помощью аппарата “RigakuUltimaIV” получены дифрактограммы исходной и коронообработанной при $U = 15 \text{ кВ}$ и $\tau = 5 \text{ мин}$ ПА мембран, представленные на рис. 4.

При анализе дифрактограмм степени кристалличности исследуемых ПА мембран в результате воздействия коронного разряда существенных изменений не обнаружено. Значение рассматриваемого параметра составило $\gamma = 0.25$ и $\gamma = 0.24$ для исходного и коронообработанного образцов мембран соответственно.

Рентгеноструктурный анализ ПА мембран показал, что мембраны обладают слабовыраженной кристаллической структурой.

С целью регистрации изменения химической структуры ПА мембран после воздействия

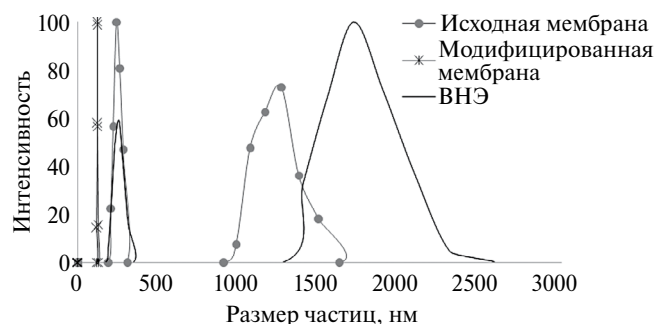


Рис. 3. График зависимости размеров частиц и интенсивности ВНЭ до коронной обработки и после.

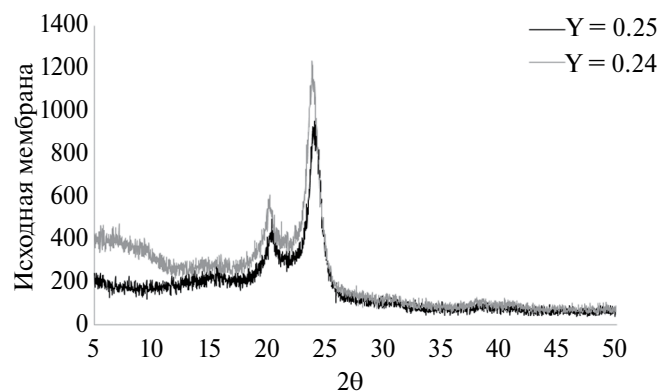


Рис. 4. Дифрактограмма исходной и обработанной ПА мембраны с размером пор 0.2 мкм.

коронного разряда, с помощью ИК-спектрометра “ИнфралЮМ ФТ-08” получены ИК-спектры исходных и короннообработанных мембран, представленные на рис. 5. Идентификация полимера производится сравнением полученных полос поглощения с табличными данными, характеризующими группы различного химического строения. Методом нарушенного полного внутреннего отражения выявлено уменьшение интенсивности пиков связи NH вторичного амида (3050 см^{-1}), карбонильной группы (1650 см^{-1}), связи NH (1550 см^{-1}), а также гидроксильной группировки —OH , резонирующей при 687 см^{-1} . Данное обстоятельство подтверждает протекание химической реструктуризации поверхности полимера в результате его травления и окисления.

Обычно общая пористость асимметричных полимерных мембран составляет 60–80%, трековых мембран – 2–10%, неорганических мембран – 20–50%. В нашем случае выявлено, что пористость ПА мембраны в результате коронной обработки увеличилась с 73 до 75%.

Методом микроскопии получены изображения и гистограммы топографии поверхности исходной (необработанной) и обработанной коронным разрядом (модифицированной) ПА мембраны, представленные на рис. 6. Здесь и далее в качестве основного топографического параметра будет

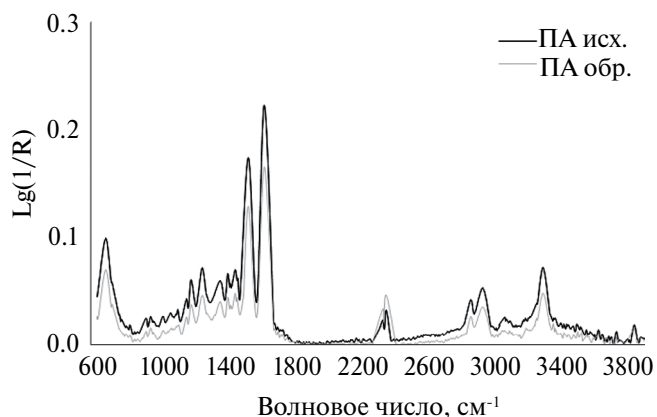


Рис. 5. ИК-спектр исходной и короннообработанной ПА мембраны с размером пор 0.2 мкм.

учитываться высота поверхности относительно базовой плоскости, которая представляет в данном случае плоскость, соприкасающуюся с самой нижней точкой рассматриваемой поверхности.

На основании представленных изображений поверхностей исходной и короннообработанной ПА мембран очевидно наличие поверхностных деформаций, в данном случае в результате воздействия озона, образующегося при коронном разряде, что в конечном итоге приводит к значительному увеличению шероховатости за счет окисления последней. Наиболее часто встречающееся значение высоты поверхности немодифицированной ПА мембраны относительно базовой линии составляет $\approx 1.5\text{ мкм}$ (рис. 6а). В данном случае это условно можно принять за шероховатость поверхности. В то же самое время наибольшее количество выступов у мембраны, подвергнутой воздействию плазмы коронного разряда, составляет $\approx 2\text{ мкм}$ (рис. 6б) [12–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследований, результаты которых представлены в настоящей работе, выявлено увеличение эффективности разделения 1.5%-ной ВНЭ на основе девонской нефти ПА мембранами в результате обработки последних в поле униполярного коронного разряда.

Инструментальными методами анализа, в частности, атомно-силовой микроскопией, подтверждено наличие поверхностных деформаций, увеличение шероховатости поверхности ПА мембраны после коронной обработки, что является следствием воздействия озона. Степень кристалличности снижается с 0.25 до 0.24. Выявлено, что воздействие коронного разряда на ПА мембраны способствует увеличению производительности последних при разделении ВНЭ в начальный период процесса и селективности разделения.

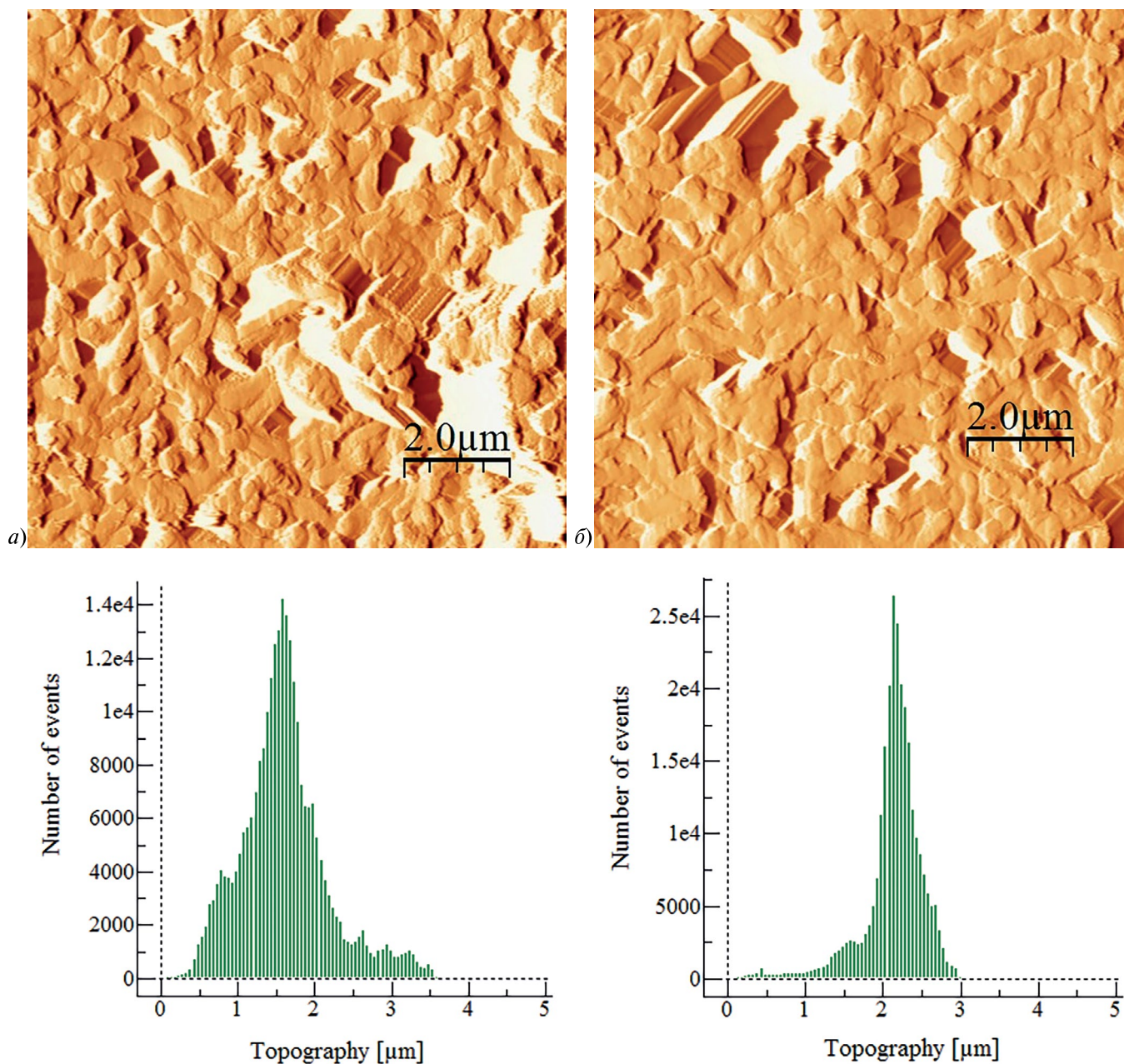


Рис. 6. Изображения поверхности с соответствующими топографическими гистограммами ПА мембраны: а) исходной; б) короннообработанной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCay D.F., Rowe J.J., Whittier N., Sankaranarayanan S., Etkin D.S. // J. Hazardous Materials. 2004. V. 107. P. 11.
2. Pak A., Mohammadi T. // Desalination. 2008. V. 222. P. 249.
3. Nassar N.N., Hassan A., Carbognani L., Lopez- F., Pereira-Almao P. // Fuel. 2012. V. 95. P. 257.
4. Haruna A., Merican Z.M.A., Musa S.G. // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2022. V. 112. P. 20.
5. Deng S., Wang Z., Gu Q., Meng F., Li J., Wang H. // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92(5). P. 1062.
6. Peng B., Yao Z., Wang X., Crombeen M., Sweeney D.G., Tam K.C. // Green Energy & Environment. 2020 V. 5(1). P. 37.
7. Albatrni H., Qiblawey H., Almomani F., Adham S., Khraisheh M. // Chemosphere. 2019. V. 233. P. 809.
8. Varjani S., Joshi R., Srivastava V.K., Ngo H.H., Guo W. // Environmental Science and Pollution Research. 2020. V. 27. P. 27172.

9. Mohammadi L., Rahdar A., Bazrafshan E., Dahmardeh H., Susan M.A.B.H., Kyzas G.Z. // *Processes*. 2020. V. 8(4). № 447.
10. Dmitrieva E.S., Anokhina T.S., Novitsky E.G., Volkov V.V., Borisov I.L., Volkov A.V. // *Polymers*. 2022. V. 14(5). № 980.
11. Muthukumar K., Kaleekkal N.J., Lakshmi D.S., et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. № 24. P. 1–10.
12. Fazullin D.D., Mavrin G.V. // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2020. № 56. P. 215222.
13. Шайхиев И.Г., Галиханов М.Ф., Дряхлов В.О., Алексеева М.Ю., Фазуллин Д.Д. // *Вода: Химия и Экология*. 2019. № 1–2 (118). С. 77–82.
14. Алексеева М.Ю., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Нuzамеев И.Р., Шайхиев И.Г. // *Мембраны И Мембранные Технологии*. 2018. Т. 8. № 1. С. 59–65.
15. Fedotova A.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Nizameev I.R., Abdullin I.S. // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. P. 159.
16. Fedotova A.V., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Nizameev I.R., Garaeva G.F. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. V. 54. P. 174.
17. Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Galikhanov M.F., Fazullin D.D., Mavrin G.V. // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020. V. 11. № 5. P. 1160–1164.
18. Тарасов А.В., Федотов Ю.А., Лепешин С.А., Панов Ю.Т., Окулов К.В., Вдовина А.И. // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2012. № 14 (1–9). С. 2372.
19. Панов Ю.Т., Тарасов А.В., Лепешин С.А., Ермолаева Е.В. // *Современные наукоемкие технологии*. 2015. № 12–2. С. 258.
20. Tusek L., Nitschke M., Werner C. // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. V. 195. P. 81–95.
21. Yang Z., Guo H., Tang Y.C. // *Journal of membrane science*. 2019. V. 590. P. 117297.
22. Ridgway H.F., Orbell J., Gray S. // *J. Membrane Science*. 2017. V. 524. P. 436.
23. Shao S., Zeng F., Long L., Zhu X., Peng L.E., Wang F., Yang Z., Tang C.Y. // *Environmental Science & Technology*. 2022. V. 56(18). P. 12811.

Separation of Water-Oil Emulsion by Polyamide Membranes Treated with Corona Plasma

**V. O. Dryakhlov¹, I. G. Shaikhiev¹, D. D. Fazullin², I. R. Nizameev³,
M. F. Galikhanov⁴, I. F. Mukhamadiev¹**

¹Kazan National Research Technological University, Karl Marx St., 68, Kazan

²Naberezhnye Chelny Institute (branch) Kazan (Volga Region) Federal University,
ave. Mira, 68/19, Naberezhnye Chelny

³Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev,
Karl Marx St., 10, Kazan

⁴Institute of Applied Research, Tatarstan Academy of Sciences, Bauman str., 20, Kazan
*e-mail: vladisloved@mail.ru

Studies were carried out on the separation of the water-oil emulsion by polyamide membranes with a pore size of 0.2 μm treated with corona discharge plasma at a voltage of 5–25 kV and a time of 1–5 minutes. An increase in the productivity and efficiency of the separation of the water-oil emulsion by corona-treated polyamide membranes was revealed. Increase of roughness and change of chemical structure of modified membranes are shown.

Keywords: water-oil emulsion, membranes, corona discharge

УДК 678.01: 536.495' 539.3 + 678.664'669

ПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДЫ) И ПОЛИ(ЭФИР-ИМИДЫ) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ И ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

© 2024 г. А. Л. Диденко^{а, *}, А. С. Нестерова^а,

Т. С. Анохина^а, И. Л. Борисов^{а, **}, В. В. Кудрявцев^а

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

*e-mail: vanilin72@yandex.ru,

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

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

В настоящем обзоре представлены разделительные свойства мембран на основе поли(уретан-имидов) — полимеров, являющихся современными продуктами химической модификации полиимидов и полиуретанов. Обзор мембранных свойств поли(уретан-имидов) основан на принципах их химического дизайна. Рассмотрены мембраны на основе: мультиблочных (сегментных) полимеров, полиимидов, сшитых полиуретанами, гибридных поли(уретан-имидных) материалов, поли(уретан-имидов), подвергнувшихся селективной деструкции уретановых блоков. В рассматриваемых случаях даются представления об основных направлениях синтеза мембранных поли(уретан-имидов), приводятся исходные вещества и условия проведения реакций. Подробно приведены транспортные и разделительные свойства поли(уретан-имидных) мембран в процессах газоразделения, первапорации и ультрафильтрации. Описаны применения, для которых разрабатывались поли(уретан-имидные) мембраны. В целом, дается представление о значимости поли(уретан-имидных) газоразделительных и первапорационных мембран для процессов разделения.

Ключевые слова: поли(уретан-имиды), мембраны, мембранные технологии

DOI: 10.31857/S2218117224010066, **EDN:** OJTLJD

ВВЕДЕНИЕ

Поли(уретан-имиды) представляют собой обширное семейство полимеров, обладающих хорошими пленкообразующими свойствами, высокой механической прочностью, теплостойкостью, устойчивостью к действию органических растворителей и способностью к вариации в широких пределах проницаемости и селективности разделяемых веществ в процессах мембранного разделения как жидкостей, так и газов. Поли(уретан-имидные) блоксополимеры следует относить к сравнительно новому подклассу термостойких полимеров, являющихся продуктами химической модификации полиимидов с помощью полиуретанов [1–4]. Полиимиды и полиуретаны являются технически значимыми полимерами, производимыми в промышленных масштабах. Разработка

поли(уретан-имидов) обусловлена необходимостью повышения теплостойкости (температуры эксплуатации) и прочностных свойств полиуретанов, с одной стороны, и облегчения условий переработки полиимидов, с другой стороны. По мембранным свойствам полиимидов [5–8] и полиуретанов [9–11] имеется представительная литература, из которой следует в первом приближении, что полиимиды характеризуются высокой селективностью при низкой проницаемости, а полиуретанам, напротив, соответствует высокая проницаемость при пониженной селективности. Поли(уретан-имидные) блоксополимеры интересны для мембранных технологий тем, что благодаря вариациям химического строения имидных и уретановых блоков и относительного содержания этих блоков в объеме полимера можно целенаправленно регулировать показатели селективности и проницаемости

в процессах разделения веществ при сочетании теплостойкости, прочности и биосовместимости полимерного материала, из которого изготовлена мембрана.

Гибкие уретановые и жесткие имидные блоки термодинамически плохо совместимы и в объеме полимера образуют микрофазы. Микрофазовое разделение является характерной особенностью строения поли(уретан-имидов). С этой особенностью физической организации макромолекул поли(уретан-имидов) связано проявление этими полимерами свойств теплостойких высокопрочных эластомеров (температуры стеклования лежат в области отрицательных по шкале Цельсия температур, имеется протяженное в область повышенных температур плато каучукоподобной эластичности, величина деформации при растяжении составляет сотни процентов) и в ряде случаев проявление свойств термоэластопластов (возможна переработка не только из растворов, но и расплавов полимеров на доступном оборудовании) [12]. В процессах мембранного разделения гибкие блоки ответственны преимущественно за транспорт потока разделяемых веществ через мембрану. Жесткие блоки, обеспечивающие образование физических сшивок в полимерной системе, ответственны за сохранение формы мембраны вследствие набухания в наиболее проникающем компоненте (так называемый эффект стенки).

Приготовление поли(уретан-имидов), из которых формуруются мембраны того или иного назначения, осуществляется методами поликонденсации по известным в литературе и апробированным многими исследователями методикам, учитывающим закономерности химии полиуретанов и химии полиимидов [13–17]. В процессах поликонденсации при этом используются коммерчески доступные мономеры и растворители, которые применяются при получении соответственно промышленных полиуретанов и полиимидов: алифатические полиэфиры или полилактоны, диизоцианаты, ангидриды ароматических тетркарбоновых кислот, ароматические диамины и амидные растворители. По своему химическому составу и строению (архитектуре) поли(уретан-имидные) полимерные системы подразделяют на мультиблочные (сегментные) сополимеры, сшитые полиуретанами полиимиды, статистические сополимеры с имидными и уретан-имидными звеньями и смеси полиимидов с полиуретанами. Разумеется, мембранные свойства указанных систем определяются их структурой. Необходимо отметить, что близкими аналогами поли(уретан-имидов) являются поли(уретан-мочевины), также представляющие интерес как мембранные материалы.

В последние 30–35 лет процессы мембранного разделения активно внедряются в технологическую практику во многих отраслях промышленности.

Технологии, использующие мембранное разделение, вследствие пониженных капитальных затрат и высокой энергоэффективности в сравнении с теми, что используют обычные методы разделения, имеют несомненные преимущества для своего развития. Поли(уретан-имиды) придают мембранам такое сочетание свойств, как высокая производительность, механическая стабильность и высокая энергоэффективность при разделении, возможность использования при наработке поли(уретан-имидов) мономерной базы, созданной для производства полиуретанов и полиимидов соответственно. Относительная простота при формировании поли(уретан-имидов) изделия привлекает внимание как академических исследователей, так и специалистов-технологов. В большинстве случаев мембранное разделение проходит на полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии (т.е. ниже температуры стеклования). Область рабочих температур для поли(уретан-имидных) мембран соответствует высокоэластическому состоянию (выше температуры стеклования уретановых блоков). Это обстоятельство обуславливает дополнительный интерес к исследуемым мембранам. Настоящая обзорная статья имеет своей целью познакомить специалистов с имеющимися в литературе работами, раскрывающими потенциал поли(уретан-имидов) как полимерных материалов для разработки газоразделительных, перерапорационных и фильтрационных мембран.

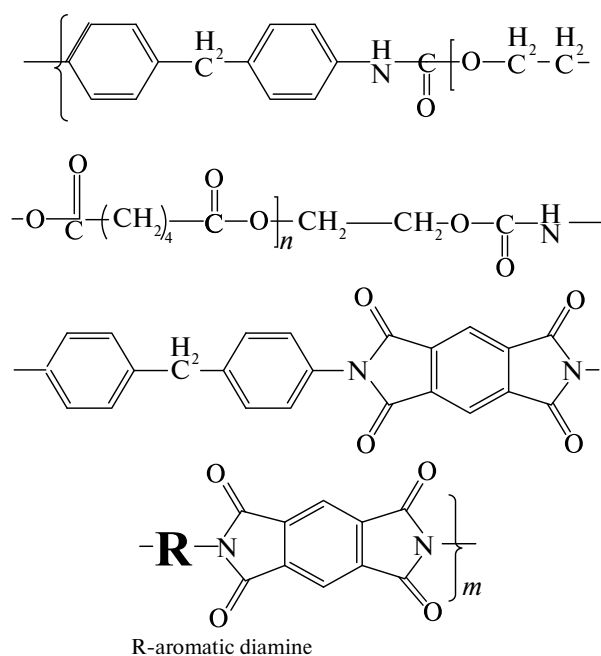
МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ (СЕГМЕНТНЫХ) СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДОВ)

По своему строению (архитектуре) мультиблочным (сегментным) сополи(уретан-имидам) соответствует общая формула $[A - (B)_k]_n$. В каждом повторяющемся звене этих сополимеров содержится жесткий блок мономера А (ароматического имиды, обрамленного уретановыми группами) и гибкий блок $(B)_k$ алифатического полиэфира, входящего в полиуретан. Как отмечалось, блоки А и $(B)_k$ термодинамически плохо совместимы и образуют в объеме сополимера микрофазы. В общем свойства сополи(уретан-имидов) определяются комбинацией гибкости цепей полиэфирных сегментов, жесткости (уретан-имидных) сегментов, разделением и частичным взаимопроникновением фаз, водородными связями, π - π -взаимодействиями бензольных колец и другими межмолекулярными взаимодействиями. Требуется пояснить, что полиуретаны получают при взаимодействии алифатических полидиолов (т.е. простых или сложных полиэфиров, имеющих концевые гидроксильные группы) с ароматическими диизоцианатами. Детальные прописи синтеза сегментных поли(уретан-имидов) приводятся в работах [18, 19].

Интерес к поли(уретан-имидам) был проявлен в 1990-е годы со стороны нефтехимической промышленности в связи с потребностями в разделении смесей ароматических и насыщенных (алифатических) углеводородов. Использование мембран для этих целей привлекло большое внимание научного и инженерно-технологического сообщества: по сравнению с дистилляцией мембранное разделение обеспечивает значительное снижение энергетических затрат и габаритов оборудования. В патентной литературе отражается интерес к перапорационным мембранам на основе различных представителей класса теплостойких полимеров. Оценка перапорационных возможностей поли(уретан-имидов) и родственных им по структуре полимеров, характеризующихся наивысшими показателями прочности и теплостойкости в ряду исследованных мембран, проведена в патентах и работах, представленных ниже.

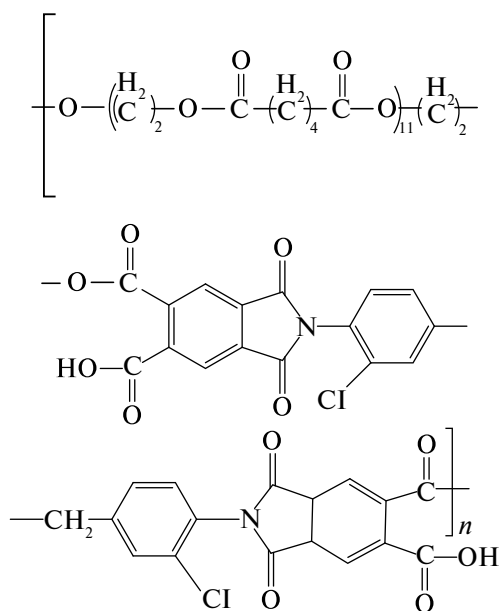
Так, в патенте [20] предлагается использовать поли(уретан-имидную) мембрану для выделения ароматических углеводородов от алифатических в процессах перапорации, перстракции, обратного осмоса или диализа. Пленочную мембрану формуют из раствора поли(уретан-имида) в диметилформамиде, получаемого в результате последовательных операций блокирования концевых гидроксильных групп алифатического полиола ароматическим диизоцианатом и затем роста цепи по реакции с ароматическим ангидридом.

В качестве примера в [20] приводятся свойства перапорационной мембраны, полученной на основе полиэтиленадипинатдиола ($M_n = 2000$ г/моль), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и пиромеллитового ангидрида. Химической структуре полимера соответствует формула:



В случае перапорации тяжелой каталитической нефти, содержащей 51 об. % ароматических углеводородов, при температуре 140°C в вакууме 10 мбар при потоке 36 кг мкм/(м² сут) достигнута проницаемость (производительность) 2700 кг мкм/(м² сут) при селективности 7.0, причем пермеат содержал 88 об. % ароматических углеводородов. Мембрана стабильна при повышенных ($140\text{--}160^\circ\text{C}$) температурах и характеризуется высокой производительностью (выше 2000 кг мкм/(м² · сут)).

Близкими аналогами поли(уретан-имидов) являются поли(эфир-имиды), под которыми следует понимать сегментные сополимеры ароматических полиимидов и алифатических сложных эфиров. В [21] предлагаются мембраны на основе мультиблочного (сегментного) сополи(эфир-имида), в структуру которого в качестве жесткого сегмента входит имид и в качестве гибкого сегмента — алифатический сложный полиэфир (в отсутствии уретановой связи в основной цепи и наличии карбоксильной группы в боковой цепи). Перапорационные свойства приводятся для случаев поли(эфир-имидов), приготовленных с использованием в качестве мономеров полиэтиленадипинатдиола ($M_n = 2000$, 1000, 500 г/моль) и полиэтиленсукцинатдиола ($M_n = 2000$ г/моль) соответственно, пиромеллитового ангидрида и метилен-ди(орто-хлор)анилина. Химической структуре полимеров на основе полиэтиленадипинатдиола соответствует формула:



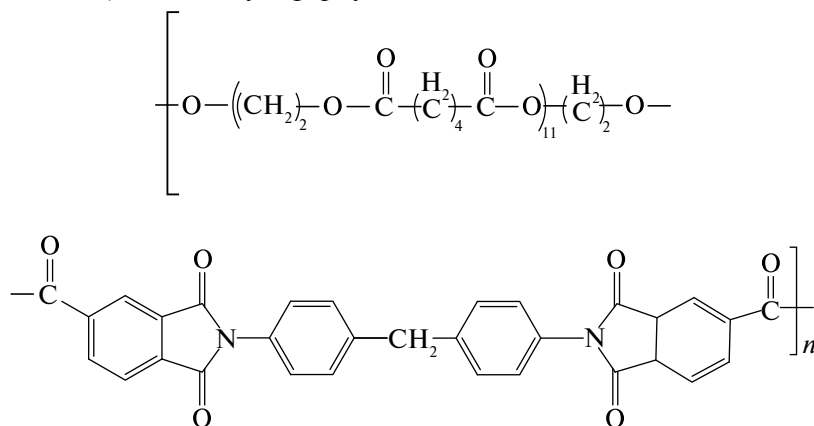
На первой стадии синтеза образцов поли(эфир-имида) осуществляли взаимодействие полиэфирдиола с двукратным молярным избытком пиромеллитового ангидрида, приводящее к образованию преполимера с концевыми ангидридными группами, и на второй стадии синтеза проводили расширение цепи преполимера за счет реакции концевых групп преполимера

с метилен-ди(орто-хлор)анилином с образованием целевого полимера в форме амидокислоты. Синтез проводили в растворе в диметилформамиде. Из реакционного раствора отливали пленки, которые отверждали нагреванием при 260–300°C. В случае мембран на основе полиэтиленадипинатдиола разделяемая смесь содержала по объему 50% толуола и 50% изооктана. В случае мембран на основе полиэтиленсукцинатдиола разделяемая смесь содержала 10% толуола, 40% п-ксилола, 20% изооктана, 30% н-октана. Процесс проводили при температурах 150–200°C.

В ряду исследованных в работе [21] мембран образец на основе полиэтиленсукцинатдиола, приготовленный при мольном соотношении диол/ангидрид/диамин/, составляющем 1/2/1, характеризуется наивысшей величиной селективности, равной 9 при производительности (проницаемости) по нормализованному потоку 600 кг · мкм/(м² · сут). Эта мембрана имеет большую селективность, чем мембрана на основе полиэтиленадипинатдиола (9 против 5), но меньшую проницаемость (600 кг · мкм/(м² · сут) по сравнению с 3000 кг · мкм/(м² · сут)).

В патенте [22] приводятся первапорационные свойства поли(эфир-имидной) мембраны на основе полигексаметиленкарбонатдиола, пиромеллитового ангидрида и метилен-ди(орто-хлор)анилина. Исходная смесь состояла из 50 мас. % толуола и 50 мас. % изооктана. Перапорацию исследовали при 100°C, 120°C, 150°C, 170°C и 190°C. В последовательности указанных температур селективность убывала: 9.1–7.6–7.1–6.3–5.9, но поток пермеата (выраженный в кг·мкм/(м² · сут)) возрастал: 2460–4050–6790–10740–13080.

В патенте [23] предложены первапорационные мембраны на основе поли(эфир-имидов) без боковой карбоксильной группы. Синтез поли(эфир-имид) в этом случае включает стадию терминирования полэфирдиола фтальангидридными группами с помощью двойного молярного избытка хлорангидрида тримеллитовой кислоты и последующую реакцию расширения полимерной цепи с помощью ароматического диамина. Полимеру, приготовленному с использованием в качестве исходных веществ полиэтиленадипинатдиола (M_n = 2000 г/моль), хлорангидрида тримеллитовой кислоты и метилendiанилина, соответствует формула:



Важно отметить, что в цитируемом патенте показано, что первапорационные свойства мембран на основе поли(эфир-имидов) с боковыми карбоксильными группами и аналогами без боковых карбоксильных групп при разделении толуола с н-октаном практически не различаются. В патенте предлагается использовать поли(эфир-имидные) мембраны для разделения смесей ароматических и насыщенных (алифатических) углеводородов в потоках тяжелой каталитической нефти, промежуточной каталитической нефти, потоках легкой ароматики, кипящей в пределах 40–150°C, потоках легких каталитических циклических масел, кипящих в пределах 200–345°C, топлива для реактивных двигателей, кипящего в пределах 140–280°C, дизельного топлива, кипящего в пределах 200–365°C, а также в потоках, содержащих бензол, толуол, ксилены, другие ароматические соединения вместе с насыщенными соединениями в различных комбинациях.

Поли(уретан-имиды) эффективны для дегидратации (осушения) спиртов, как это было показано в недавней работе [24]. Исследовались первапорационные свойства мембраны, приготовленной на основе поликапролактона (M_n = 530 г/моль и 2000 г/моль), 2,4-толуиленизодицианата, пиромеллитового ангидрида и мета-фенилендиамин при разделении смеси изопропиловый спирт/вода при содержании воды 20 мас. %. Как и следовало ожидать, мембраны на основе поли(уретан-имид), содержащего более протяженный поликапролактоновый блок (M_n = 2000 г/моль), характеризуются большей проницаемостью (8.8 кг мкм/(м² сут)) при селективности 179, в то время как аналоги на основе менее протяженного гибкого блока (M_n = 530 г/моль) характеризовались большей селективностью 437 при меньшей проницаемости (5.1 кг · мкм/(м² · сут)).

Соотношение селективность/проницаемость для мембран на основе сегментных поли(уретан-имидов) и поли(эфир-имидов) регулируется их химической структурой и протяженностью гибких и жестких блоков в макромолекулярной цепи. В этой связи представляют интерес эффекты,

проявляющиеся в случае металлополимерных нанокомпозитов, составленных из поли(эфир-имидов) и наночастиц диоксида циркония [25]. В работе [25] на основе пиромеллитового ангидрида, пара-фенилендиамина, а также полибутиленадипатдиола ($M_n = 1000$ г/моль) и полиэтиленадипатдиола ($M_n = 10000$ г/моль), взятых в мольном соотношении 10 : 1, синтезированы исходные образцы мультиблочного поли(эфир-имид) и композиты на основе этого поли(эфир-имид) с наночастицами двух типов: диоксида циркония ZrO_2 , подвергнутого поверхностной обработке γ -аминопропилтриэтоксисиланом, и диоксида циркония, допированного оксидом иттрия ($Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$). Наночастицы вводили в полимерную матрицу на стадии синтеза поли(эфир-имидного) преполимера.

Исследуемый поли(эфир-имид) и нанокомпозиты на его основе были испытаны в качестве непористых пленочных мембран при выделении в условиях первапорации бензола или толуола из их смесей с н-октаном или циклогексаном. В случае исходного поли(эфир-имид), при равном содержании ароматического и алифатического углеводорода (50 мас. %) в разделяемых смесях полученный пермеат содержал 92 мас. % толуола и 8 мас. % н-октана, 90 мас. % бензола и 10 мас. % циклогексана соответственно. Селективность для смеси толуол/н-октан составила 10 при проницаемости 2.3 кг мкм/ч м^2 , а для смеси бензол/циклогексан — 7 при проницаемости 5.2 кг мкм/ч м^2 . При введении наночастиц ($Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$) проницаемость мембраны возросла по бензолу в 2 раза, а по толуолу в 4 раза. Селективность разделения мембраной компонентов смесей при этом закономерно снизилась на фоне общего увеличения производительности мембраны. Селективность при разделении смеси бензола с циклогексаном (50 мас. % бензола и 50 мас. % циклогексана) композиционной пленкой составила 6 при проницаемости 12 кг мкм/ч м^2 . При разделении смеси толуола с н-октаном (50 мас. % толуола) селективность была равной 4 при проницаемости 8.3 кг мкм/ч м^2 . При введении в объем полиэфиримид наночастиц ZrO_2 , обработанных γ -аминопропилтриэтоксисиланом, проницаемость мембраны для компонентов разделяемых смесей возрастает в меньшей степени, в ~ 1.5 раза, селективность практически не изменяется, а производительность мембраны остается высокой, составляя $33 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$ для смеси толуол/н-октан и $60.9 \text{ кг/м}^2 \text{ ч}$ для смеси бензол/циклогексан.

Таким образом, в работе [25] показано, что основной эффект от введения наночастиц на основе диоксида циркония в объем непористой пленочной мембраны сегментного поли(эфир-имид) состоит в значительном увеличении разделяемого потока при сохранении высокого уровня селективности в процессе первапорационного разделения смесей ароматических и алифатических углеводородов.

Похожий эффект обнаружен в работе [26], где модификация мембран МС-40, модифицированных тонким слоем МФ-4СК, содержащим частицы ZrO_2 или SiO_2 , повышает селективность переноса ионов по числу переноса катионов. Причем на примере введения диоксида циркония в мембрану Nafion-212 показано, что такая модификация приводит к значительному возрастанию механических свойств мембран при незначительном снижении ионной проводимости. Введение 6.0 мас. % ZrO_2 повышает модуль Юнга до $66 \pm 4 \text{ МПа}$ и предел прочности при растяжении до $15 \pm 3 \text{ МПа}$, что почти в три раза превышает аналогичные показатели для немодифицированных мембран. Кроме того, введение ZrO_2 снижает объемное набухание мембран при контакте с растворителем [27].

В синтезе поли(уретан-имидов) и родственных им поли(эфир-имидов) участвуют реакции раскрытия ангидридных колец ароматических ангидридов аминами и гидроксильными группами диолов. Вследствие этого в цепях преполимеров и целевых полимеров могут присутствовать боковые карбоксильные группы.

Полимеры с боковыми карбоксильными группами сшивают, используя реакции взаимодействия карбоксильных групп с диэпоксисоединениями или диизоцианатами.

В патенте [28] предлагаются первапорационные мембраны, изготовленные из сшитых диэпоксидами поли(эфир-имидов), и отмечается, что сшитые мембраны отличаются от несшитых аналогов много большей стабильностью к набуханию в потоках ароматических/насыщенных углеводородов. Ниже приводятся транспортные свойства полимерной системы на основе пиромеллитового ангидрида, полиэтиленадипинатдиола ($M_n = 2000$) и метиленидианилина, сшитой с помощью диэпоксициклооктана. Разделяемая смесь содержала 50 мас. % мезитилена и 50 мас. % н-декана. Пervaпорацию проводили при температуре 140°C . Мембрана набухала в указанной смеси в течение 3.3 дня при 140°C . В случае «свежей» селективность при разделении была 4.2 при проницаемости $1100 \text{ кг} \cdot \text{мкм}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, а случае набухшей мембраны селективность была 4.0 при проницаемости $1160 \text{ кг} \cdot \text{мкм}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

В патенте [29] оцениваются первапорационные свойства сшитой полимерной системы, полученной на основе пиромеллитового ангидрида и полиэтиленадипинатдиола ($M_n = 2000$) с применением в качестве сшивающего агента 2,4-толуиленидиизоцианата. Сшивка в данном случае осуществляется за счет реакции взаимодействия диизоцианата с боковыми карбоксильными группами преполимера, образующимися при раскрытии ангидридных колец полидиолом, что приводит к сшиванию цепей преполимера диамидными мостиками. Приведены температурные зависимости значений показателей селективности и

проницаемости при разделении системы, которая содержит 50 мас. % толуола и 50 мас. % изооктана, из которой следует, что мембрана характеризуется хорошими селективностью, производительностью и термической стабильностью (около 170°C).

Газоразделительные свойства сегментных сополи(эфир-имидов) представлены в работе [30]. В синтезе сополи(эфир-имидов) использовали бис(3-аминопропил)полиэтиленоксид, бис(3-аминопропил)полипропиленоксид и бис(3-аминопропил)политетрагидрофуран, ароматические диамины и диангидриды. Сополи(эфир-имиды) получали путем совместной конденсации терминированных аминопропильными группами полиэфиров и ароматических диаминов с диангидридами кислот. Сополи(эфир-имид) на основе полиэтиленоксида характеризуется высокими значениями коэффициента пропускания относительно CO_2 ($1.4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 (\text{STP}) \text{ см}^2 / (\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{смHg})$) и селективностью CO_2/N_2 (70) при 298 К. В целях сравнения целесообразно указать на работу [31], в которой оценены газотранспортные свойства сегментных полиуретанов с различными гибкими сегментами.

В качестве мембранных материалов интерес представляют сегментные поли(уретан-имиды) со свойствами катиономеров. Синтез и характеристика свойств пленкообразующих поли(уретан-имидных) катиономеров, содержащих в боковых цепях группы четвертичного аммония, представлены в работе [32]. В синтезе в качестве исходных веществ использовали политетраметилениоксид ($M_n = 1000 \text{ г/моль}$), N-метилдиэтаноламин, 4,4'-метилен-бис-фенилдиизоцианат и 4,4'-гексафторизопропилиден-бис-фталевый ангидрид. Использование N-метилдиэтанолamina позволило ввести в полимерные цепи третичные азотные атомы. Далее проведена кватернизация этих атомов с помощью различных алкилирующих агентов, что привело к катионным четвертичным аммониевым группам с такими противоионами, как метилсульфат, тозилат, трифлат, хлорид, бромид, иодид. Синтезированные полимеры интересны тем, что содержат фиксированные катионные группы с преимущественно подвижными анионами. Свойства кватернизованных полимеров в растворе и твердом состоянии были исследованы с учетом использования синтезированных полимеров в дальнейшем в процессах мембранного разделения.

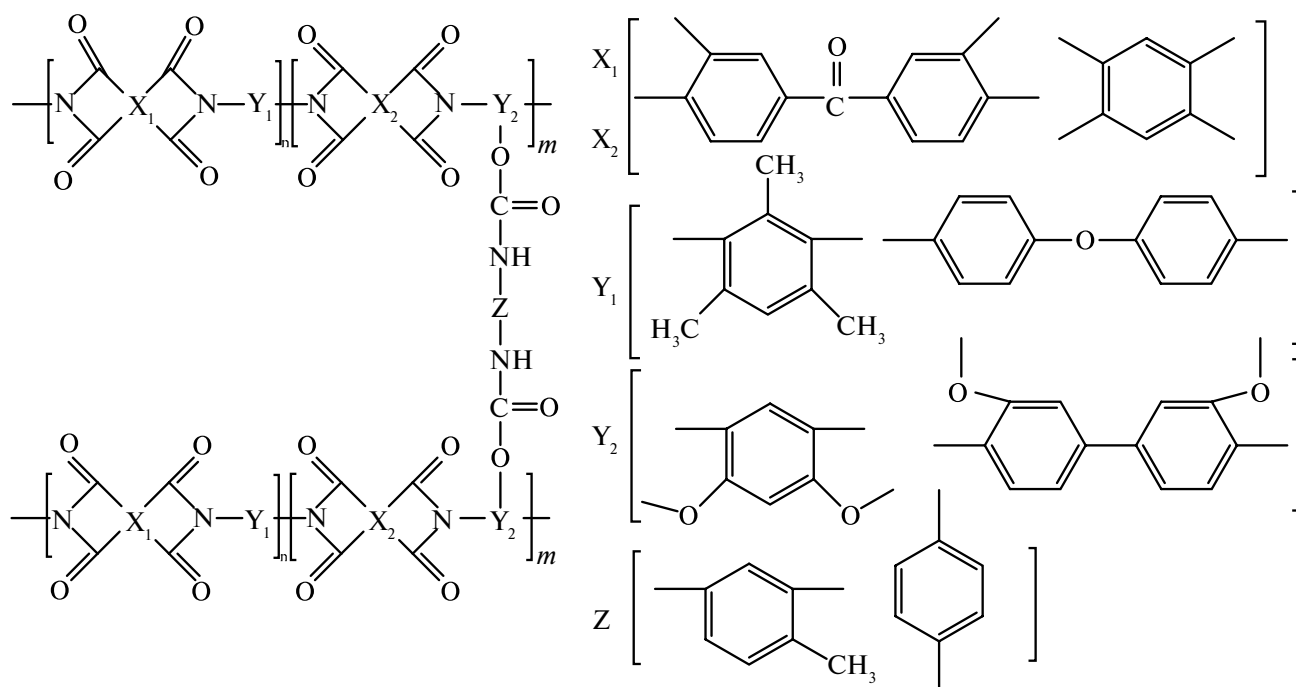
МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ, СШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНАМИ

По вопросам сшивки поли(уретан-имидов) и свойствам сшитых продуктов имеется обширная литература [33]. Полиимиды, сшитые полиуретанами, имеют свою архитектуру.

Дизайн химически сшитых полиуретанами полиимидов предполагает использование в синтезе полиимидов диаминов, содержащих оксигруппы, что позволяет получить полиимиды с боковыми гидроксильными группами и осуществить сшивание полиимидных цепей за счет реакций боковых гидроксильных групп с диизоцианатами или полиэфирдиолами, терминированными диизоцианатами. В статье [34] предложен метод синтеза поли(уретан-имидов) посредством взаимодействия реакционноспособных полиуретановых преполимеров с растворимыми полиимидами, содержащими боковые гидроксильные группы. В результате поликонденсации диангидрида 2,2'-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана и 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминобифенила получали раствор полиимидного преполимера (полиамидокислоты) в диметилацетамиде. Полиуретановый преполимер готовили путем реакции в амидном растворе полиэфирдиола с двойным молярным избытком 2,4-толуилендиизоцианата с последующей защитой изоцианатных концевых групп с помощью фенола. Оба раствора смешивали и из общего раствора отливали пленки. Пленки подвергали термообработке, в ходе которой осуществлялось отверждение (имидизация) и сшивание полимеров. Благодаря вариациям в соотношении уретановой и имидной составляющих поли(уретан-имидные) пленки приобретали различные свойства: от теплостойких термопластов до теплостойких эластомеров.

В случае полиимидов, сшитых диизоцианатами, целесообразнее использовать термин поли(имид-уретаны). Синтез сшитых поли(имид-уретанов) отвечает острой потребности технологической практики в разработке новых высокоселективных и при этом устойчивых к пластикации в условиях продолжительной эксплуатации материалов для газоразделительных мембран. Следует заметить, что процессы разделения газов, способных к конденсации, осложняются пластикацией полимерной матрицы сорбированными молекулами таких пенетрантов, как, например, CO_2 или C_3H_8 . Пластикация проявляется набуханием структуры мембраны, что приводит к возрастанию проницаемости разделяемых газов и нежелательному снижению селективности при эксплуатации мембраны.

В патенте [35] приводится способ синтеза сшитого поли(имид-уретана), полученного на основе диангидрида 2,2'-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана и 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминобифенила и сшитого с помощью 2,4-толуилендиизоцианата. Мембраны для испытаний в виде непористых пленок готовили при использовании образцов полимеров, полученных при мольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп 5/4 и 4/1 соответственно. Ниже приводится формула, отражающая химическое строение узлов сшивки полимеров (структуры радикалов представлены выборочно):



В случае поли(имид-уретана), синтезированного при мольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп 5/4, мембраны характеризовались следующими показателями: при разделении смеси He/CH_4 проницаемость по He была 14.8 Баррер и селективность He/CH_4 составила 651; при разделении смеси H_2/CH_4 проницаемость по H_2 была 8.2 Баррер и селективность H_2/CH_4 составила 263. В случае поли(имид-уретана), синтезированного при мольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп 4/1, при разделении смеси CO_2/CH_4 проницаемость мембраны по CO_2 была 4.84 Баррер и селективность CO_2/CH_4 составила 34.6. Мембраны показали высокую стабильность по отношению к растворителям, высокую устойчивость к пластикации углеводородами, высокую селективность при разделении He/CH_4 и H_2/CH_4 . Полученные результаты позволяют полагать, что поли(имид-уретановые) мембраны найдут применение в процессах разделения смесей других газов: O_2/N_2 , CO_2/N_2 , олефин/парафин (например, пропилен/пропан), изо/нормальный парафин, ксилолы, полярные молекулы, такие как H_2O , H_2S и NH_3 /смеси с CH_4 , N_2 , H_2 .

В [35] указывается, что разработанные высокоселективные сшитые поли(имид-уретановые) мембраны могут быть также использованы при разделении жидких сред, например, при опреснении воды посредством обратного осмоса или для отделения протеинов и других температурно-нестабильных соединений, т.е. в фармацевтической и биотехнологической индустрии. Эти мембраны могут найти применение в ферментаторах и биореакторах для транспорта газов в реакционный

сосуд и переноса клеточной культуральной среды из этого сосуда. Кроме того, сшитые поли(имид-уретановые) мембраны могут быть использованы в целях удаления микроорганизмов из воздушных и водяных потоков, очистки воды, в производстве этанола в непрерывной системе ферментация/переваривания через мембрану, для определения и удаления соединений или солей металлов в воздушных и водяных потоках.

В статье [36] проведена оценка транспортных свойств изотропных непористых мембран на основе термостойких полиамидоимидов, сшитых полиэтиленадипинатом ($M_n = 1300$ г/моль), в отношении смесей насыщенных паров органических соединений (бензола, толуола и метилового спирта) и газов (азота, кислорода и углекислого газа). Мембранные материалы получали, сшивая полиамидокислоту, приготовленную на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4'-оксидианилина, по реакции боковых карбоксильных групп с концевыми группами полиэтиленадипината, терминированного 2,4'-толуилنديизоцианатом, при этом мольное соотношение реагирующих групп варьировалось. Было определено, что мембраны с большей плотностью сшивки полиэтиленадипинатом имеют проницаемость органических паров по величине на 23 порядка выше, чем у газов. Отмеченное обстоятельство указывает на перспективность предложенных мембран для извлечения паров органических веществ, например, из промышленных горячих воздушных потоков.

Представляют интерес газоразделительные мембраны на основе поли(уретан-имидов) с

архитектурой взаимопроникающих сеток, представленные в статье [37]. Поли(уретан-имиды) указанной структуры готовили путем смешения полиуретанового преполимера с полиимидным преполимером-полиамидокислотой, которые брали в различных соотношениях. Полиуретановый преполимер синтезировали в двухстадийном процессе на основе гидрокситерминированного полибутадиена, 4,4'-дициклогександиизоцианата и 1,4-бутандиола. Полиамидокислоту получали по реакции диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-оксианилина в растворе в амидном растворителе. Растворы преполимеров смешивали, из них отливали пленки, которые высушивали и подвергали термообработке. Полимерные взаимопроникающие сетки формировались за счет реакций между полиуретановым преполимером и полиамидокислотой и реакций между двойными связями в радикалах полибутадиена.

В [37] показано, что газоразделительные характеристики мембран при разделении смеси O_2/N_2 зависят от их структуры, контролируемой исходными соотношениями преполимеров. Полиуретановая мембрана на основе гидрокситерминированного полибутадиена характеризовалась высокой проницаемостью по O_2 (22.8 Баррер) и низкой селективностью O_2/N_2 (1.92), в то время как характеристики полиимидной мембраны имели противоположную направленность: проницаемость по O_2 (0.16 Баррер) и селективность O_2/N_2 (7.62). Полагается, что газы в основном проникают через гибкие сегменты полимерных цепей в случае полиуретанов и в случае полиимидов между карбоксильными группами имидных циклов и сквозь кислородные мостики между бензольными кольцами. Разумеется, с усложнением архитектуры полимеров газоразделительные характеристики мембран изменяются. Оптимальное соотношение проницаемости и селективности наблюдается для образца, полученного в результате смешения преполимеров в весовой пропорции 0.5/0.5. В указанном случае нашли проницаемость по O_2 (3.65 Баррер) и селективность O_2/N_2 (3.41). Важно отметить, что проницаемость исследованного образца была в 12 раз выше, чем образца полиимиды.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДНЫХ) МАТЕРИАЛОВ

По определению, к гибридным относят материалы, полученные в результате взаимодействия химически различных составляющих, чаще всего органических и неорганических компонентов. В литературе [38, 39] приводятся характеристики мембран на основе гибридных полимеров, составленных из имидных, полисилоксановых и силсеквиоксановых блоков, соединенных

уретановыми и мочевиновыми мостиковыми группами. Интерес к таким мембранам связан прежде всего с экологическими проблемами.

Как отмечается в работе [38], синтез так называемых гибридных поли(уретан-имидов)-ПОСС обусловлен экологической проблемой выделения и утилизации углекислого газа. Газоразделительные поли(уретан-имидные)-ПОСС мембраны представлены в [38, 39]. Синтез полимеров для изготовления мембран проводили путем конденсации полиимидного преполимера, имеющего концевые ангидридные группы, с полиуретановым преполимером, имеющим концевые изоцианатные группы. Полиимидный преполимер получали в результате взаимодействия гексаметилендиизоцианата с диангидридом 2,2'-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана, взятым с молярным избытком. Полиуретановый преполимер получали на основе полидиметилсилоксана (M_n 5600) с гидроксильными концевыми группами, гексаметилендиизоцианата и специально наработанного гептациклопентилтрициклогептасилоксантриола (Су-POSS). При получении целевых мембранных материалов полиимидный и полиуретановый преполимеры смешивали в весовых соотношениях 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 100/0. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран. Измеряли проницаемость мембран по газам O_2 , N_2 , CO_2 и селективность для пар газов O_2/N_2 и CO_2/N_2 . Измерения проводили при 30°C и переменных давлениях 1–4 атм.

Проницаемость газов повышается с возрастанием давления в питающем потоке. По данным [38], в случае исследованных полиуретановых (PU) мембран наблюдается увеличение значения проницаемости от 290 до 341 Баррер для O_2 , от 183 до 222 Баррер для N_2 и от 1.610 до 1.913 Баррер для CO_2 . В случае полимера, содержащего 10 мас. % имидной составляющей (PU-10), значения проницаемости для газов O_2 , N_2 , CO_2 возрастают от 301 до 364 Баррер, от 205 до 234 Баррер и от 1.722 до 2.033 Баррер соответственно. Увеличение значений проницаемости для газов O_2 , N_2 , CO_2 от 322 до 408 Баррер, от 218 до 258 Баррер и от 1.801 до 2.178 Баррер соответственно, для случая полимера, содержащего 20 мас. % имидной составляющей (PU-20). Значения селективности мембран на основе PU, PU-10 и PU-20 лежат в пределах 1.47–1.53, 1.49–1.51 и 1.50–1.55 для пары газов O_2/N_2 и 8.12–8.30, 8.36–8.79 и 8.33–8.81 для пары газов CO_2/N_2 соответственно. Селективность для пары газов O_2/N_2 в случае полиуретановой мембраны ниже, чем для гибридных мембран. Разумеется, транспорт газов через мембраны зависит от относительного содержания и взаимного влияния в объеме полимеров фторсодержащих имидных, полисилоксановых, неорганических силсеквиоксановых

блоков, агрегации уретановых и имидных функциональных групп.

Выделение CO_2 является новой технологией, которая используется для снижения воздействия на окружающую среду последствий сгорания ископаемого топлива. Газоразделительные поли(уретан-имидные)-ПОСС мембраны [38, 39] демонстрируют в указанном отношении очень высокую проницаемость и приемлемую селективность. ПОСС блоки усиливают проницаемость газовых молекул, что обуславливает отличные газотранспортные свойства мембран. Что касается выделения O_2 , то предложенные мембраны перспективны для обогащения кислородом вдыхаемого больными воздуха в технологиях, исключающих применение кислородных баллонов.

Синтез поли(мочевина-уретан-имидных)-ПОСС мембран [40] связан с необходимостью разработки нетоксичных антифоулингов (средств против обрастания биологическими субстанциями работающих в воде аппаратов и конструкций). Синтез гибридного полимера проводили путем конденсации полиимидного преполимера, имеющего концевые ангидридные группы, с полиуретановым преполимером, имеющим концевые изоцианатные группы. Полиимидный преполимер получали в результате взаимодействия 2,4-толуилنديизоцианата с диангидридом 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, взятым с молярным избытком. Поли(мочевина-уретановый) преполимер получали на основе полидиметилсилоксана ($M_n = 2500$ г/моль) с концевыми аминопропильными группами, 2,4-толуилنديизоцианата и специально наработанного гептациклопентилтрициклопентасилоксантриола (Су-POSS). При получении целевых мембранных материалов полиимидный и полиуретановый преполимеры смешивали в весовых соотношениях 0/100, 10/90, 20/80. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран.

Молекулярная структура поли(мочевина-уретан-имидных) сополимеров была охарактеризована с помощью метода ИК-спектроскопии. Влияние имидных блоков на поверхностную шероховатость исследовано методом атомно-силовой спектроскопии (AFM). Гидрофобность поверхности мембран определена при измерении контактных углов. Антимикробная активность мембран и ингибирование прикрепления к ним бактерий исследовались диск-диффузионным методом относительно золотистого стафилококка и кишечной палочки. Было показано, что повышенная гидрофобность мембран и низкая шероховатость их поверхности обуславливает высокую устойчивость мембраны к фоулингу (обрастанию). Поли(мочевина-уретановые) и поли(мочевина-уретан-имидные) мембраны показали отличные антифоулинговые свойства (устойчивость к закреплению бактерий на поверхности) вследствие того, что поверхность

мембран в большей степени покрыта силоксановыми и силсеквиоксановыми блоками.

Следует указать на работу [41], в которой предложена композитная обратноосмотическая мембрана с антифоулинговым скин-слоем из поли(амидо-уретан-имида), модифицированного наночастицами серебра. Сополимер составлен исключительно из ароматических звеньев и притом включает звенья линейного имида, т.е. находится за рамками обсуждаемых в настоящем обзоре структур.

В завершение обзора следует сказать, что корректное сопоставление транспортных свойств полиимидов и полиуретанов на количественном уровне представляет собой трудно разрешаемую задачу. В указанном отношении привлекает внимание работа [42], в которой исследовались газоразделительные свойства ряда ароматических полиимидов и близких им по химической структуре сополимеров этих же полиимидов с сегментными поли(уретан-имидами), содержащими в макроцепях радикалы полиэтиленоксида. Определялись проницаемости для газов: He , O_2 , N_2 , CO_2 при давлении подачи 6 бар и температуре 30°C . Полиимид на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира характеризовался проницаемостью по N_2 (0.028 Баррер), O_2 (0.199 Баррер), He (2.89 Баррер) и CO_2 (0.56 Баррер), селективность составила для случая O_2/N_2 (7.11), He/N_2 (103.2), CO_2/N_2 (20.0). Статистический сополи(уретан-имид), содержащий блоки полиэтиленоксида, в цитируемой работе [] получали путем сополиконденсации диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты с двумя диаминами: 4,4'-диаминодифениловым эфиром и бис(2-аминопропил)поли(этиленоксидом) (Jeffamine ED-2003 с молекулярной массой M_n 2000), взятым в молярном соотношении 1 : 3. Указанный сополи(уретан-имид) характеризовался проницаемостью по N_2 (0.816 Баррер), O_2 (2.32 Баррер), He (4.61 Баррер) и CO_2 (51.6 Баррер), селективность составила для случая O_2/N_2 (2.84), He/N_2 (5.6), CO_2/N_2 (63.2). Авторы [42] обратили внимание на то обстоятельство, что в случае рассматриваемого полиимиды наблюдаемые значения проницаемости газов располагаются в ряд $\text{He} > \text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2$, что соответствует порядку повышения кинетического диаметра газов, и отметили, что такое поведение типично для большинства полиимидов и других стеклообразных полимеров, когда диффузия контролирует проницаемость. В случае сегментного сополи(уретан-имида) имеет место иной порядок расположения значений проницаемости газов: $\text{CO}_2 > \text{He} > \text{O}_2 > \text{N}_2$. Наблюдаемое повышенное значение проницаемости по CO_2 по сравнению с He , несмотря на больший размер молекулы CO_2 , указывает, что в случае сегментного сополи(уретан-имида) проницаемость CO_2

определяется главным образом фактором растворимости. Увеличение вклада растворимости в величину проницаемости CO_2 обусловлено благоприятными взаимодействиями между молекулами CO_2 и полярными сегментами полиэтиленоксида. Следует отметить, что рассматриваемый сополи(уретан-имид) с проницаемостью 52 Баррер по CO_2 и селективностью 63 по паре CO_2/N_2 находится среди лучших мембранных материалов данного типа, описанных в литературе.

Что касается газоразделительных свойств полиуретановых мембран, то в первом грубом приближении можно составить о них представление на основании работы [43], в которой приведены свойства полиуретановых мембран, отвечающих требованиям “зеленых” технологий и “работающих” при низких давлениях при комнатной температуре. Выбранная в качестве примера мембрана характеризовалась при давлении подачи 4 бар величинами проницаемости по CO_2 (58.8 Баррер), N_2 (1.6 Баррер), CH_4 (6.8 Баррер), O_2 (6.0 Баррер) при селективности по парам газов CO_2/N_2 (36.1), CO_2/CH_4 (8.7), CO_2/O_2 (9.8), CH_4/O_2 (1.1), O_2/N_2 (3.7). Как поли(уретан-имидные), так и полиуретановые мембраны относятся к числу эластомеров и “работают” в высокоэластическом состоянии, т.е. их транспортные свойства определяются строением гибких блоков. При сравнении полиимидных, поли(уретан-имидных) и полиуретановых мембран необходимо учитывать не в меньшей степени механические и термические свойства матричных полимеров, непременно входящие в перечень эксплуатационных свойств мембран.

Пористые полиимидные материалы на основе поли(уретан-имидов), подвергнувшихся селективной деструкции уретановых блоков. С учетом экологических требований к разрабатываемым полимерным материалам всегда возникают вопросы об утилизации и возможности рециклинга матричных полимеров (разложения до мономеров и повторном использовании мономеров). В случае сополи(уретан-имидов) возможности положительного решения этих вопросов определяются термической и химической устойчивостью уретановых и имидных связей [44, 45]. Известна большая термическая стабильность имидных связей по сравнению с уретановыми, а также большая устойчивость циклических имидов в сравнении с уретанами в кислых агрессивных средах. Указанные обстоятельства наводят на мысль об управляемой селективной деструкции сополи(уретан-имидов) в целях получения целевых полиимидных материалов.

Известно, что одним из путей получения пористых полимерных материалов является разложение термически лабильных доменов в фазоворазделенных блоксополимерах и графтсополимерах, составленных из термостабильных и термически лабильных блоков, поскольку при пиролизе

лабильных блоков в объеме сополимера формируются поры [46]. В работах [46, 47] был подтвержден тот факт, что термообработка поли(уретан-имидных) пленок в температурной области 200–400°C вызывает практически полный распад лишь уретановых блоков, что приводит к пористым полиимидным пленкам.

В [47] проводили пиролиз поли(уретан-имидов), полимидов и сополимерных систем полиимид/полиуретан, результате которого получали мембраны. Полученные мембраны исследовали методом адсорбции азота и с помощью теста на пропускание через мембрану воды. Результаты показали, что уретановые блоки разлагаются при 200–300°C, в то время как имидные блоки разлагаются при 500–700°C. Макропоры и микропоры формируются в процессе пиролиза в термически лабильном уретановом компоненте и термически стабильном имидном компоненте соответственно. В случае образца, приготовленного при использовании исходных полиуретанового препрополимера, полиимидного препрополимера и технического углерода в весовом отношении 20 : 75 : 5, общая удельная поверхность пор (определенная по методу БЭТ) составила 555.6 м²/г, поверхность микропор 503.7 м²/г, общий удельный объем пор 0.265 см³/г и объем микропор 0.235 см³/г. Образец нагревали в токе аргона в течение 2 ч при 300°C и 1 ч при 900°C. Усадка полимеров возрастает с увеличением содержания в исходных полимерах уретановых блоков или снижением содержания имидных блоков. Размер пор мембран можно регулировать в широких пределах путем изменения соотношения уретановых и имидных блоков. Присадки технического углерода могут эффективно снизить усадку и повысить удельную поверхность и объем пор.

Следует сказать, что вопрос о формировании полиимидных ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран для биологических и фармацевтических технологий является весьма актуальным, имеет богатую литературную историю и привлекает внимание исследователей и практиков. Современные потребительные методы формирования таких мембран (TIPS, NIPS, MSDM) основаны на механизме разделения фаз [48–50]. В рамках настоящего обзора рационально указать на возможность дополнить известные механизмы приготовления ультрафильтрационных полиимидных мембран механизмом селективной деструкции уретановых блоков в сополи(уретан-имидных).

В работах [51, 52] показано, что полиуретановые блоки, присутствующие в сополи(уретан-имидных) полимерных системах, можно удалять в результате химической деструкции полиуретановых блоков в кислых средах, не затрагивая имидные блоки. В результате последовательных реакций термоллиза и гидролиза уретановых блоков в

поли(уретан-имидном) сополимере, содержащем 10 мол. % уретановых звеньев и 90 мол. % звеньев поли(оксидифениленпиромеллитимида), исходная пленка растворимого сополи(уретан-имида) была конвертирована в пористую пленку нерастворимого поли(оксидифенилен)пиромеллитимида. Отожженная при 170°C исходная пленка с низкой степенью разложения уретановых блоков демонстрировала свойства ультрафильтрационной мембраны. Пленка стабильна в растворителе в диметилформамиде и характеризовалась коэффициентом задержания 95% красителя Remazol Brilliant Blue. После гидролиза термообработанной пленки в кислой среде появились ультрафильтрационные поры размером 66–82 нм, что привело к возрастанию потока пермеата более чем на два порядка по величине. Это обстоятельство указывает на возможность управления структурой полимера для дальнейшей оптимизации эксплуатационных характеристик фильтрационных мембран на его основе. В работах [51, 52] при формировании пористой структуры фильтрационных мембран отсутствуют стадии циклизации амидокислотных структур и исключается использование в больших объемах растворителей и осадителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поли(уретан-имиды) — это сравнительно новый класс конденсационных полимеров, возможности применения которых в различных современных технологиях раскрыты далеко не полностью, в том числе и в мембранных технологиях. Настоящий обзор свидетельствует об интересе, проявленном академической наукой и технологией к поли(уретан-имидным)мембранам. Приведенные характеристики известных поли(уретан-имидных) мембран, в которых сочетаются высокая производительность с высокой селективностью разделения, указывают на их большие потенциальные возможности при решении актуальных задач в экологии, фармацевтике и биотехнологии, а также в нефтехимии и нефтепереработке. Несомненным преимуществом поли(уретан-имидов) является доступность сырьевой базы, опора на достижения в технологии производства и переработки полиимидов и полиуретанов, повышенные механические свойства наряду с высокой теплостойкостью, устойчивость по отношению к растворителям. Вариации в методах синтеза поли(уретан-имидов) позволяют получать полимеры с различной химической и надмолекулярной структурой и тем самым регулировать их физические свойства. Имеются все основания полагать, что исследования поли(уретан-имидных) мембран входят в число актуальных задач современного полимерного мембранного материаловедения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-19-00831.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ueda T., Inoue S.-I. // *Organic Polymer Materials*. 2018. № 8. P. 11. DOI: 10.4236/ojopm.2018.81001
2. Solimando X., Babin J., Arnal-Herault C., Wang M., Barth D., Roizard D., Doillon-Halmenschlager J.-R., Poncot M., Royaud I., Alcouffe P., David L., Jonqueres A. // *Polymer*. 2017. 131. P. 56. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.10.007
3. Sang X., Wang R., Chen X., Zhang L., An M., Shen Y. // *Advanced Materials Research*. 2011. 284–286. P. 1746. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.284-286.1746
4. Sendjarevic A., Seminaries V., Frisch K.C., Koruga-Lazarevic B., Torlic E. // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1990. V. 28. P. 3603–3615.
5. Костина Ю.В. // Влияние структурных особенностей ароматических полиимидов на их транспортные свойства, 2006, кандидатская диссертация, <https://www.dissercat.com/content/vliyanie-strukturnykh-osobennostei-aromaticheskikh-poliimidov-na-ikh-transportnye-svoistva>.
6. Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Казакова Г.В., Комарова Л.Г., Пригожина М.П. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2003. Т. 45. № 9. С. 1566–1573.
7. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. // *Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties*; Kodansha Inc.: New-York. NY. USA. 1996. P. 314.
8. Kim T.-E., Koros W.J., Husk G.R. // *Separation Science and Technology*. 1988. V. 23 (12&13), P. 1611–1626. DOI:10.1080/01496398808075652
9. Nasrollahi N., Yousefpoor M., Khataee A., Vatanpour V. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. V. 116. 25. P. 99–119. DOI:10.1016/j.jiec.2022.09.038
10. Santos G.H.G., Rodrigues M.A., Ferraz H.C., Moura L.C., Miranda J.L. // *Materials Science Forum*. 2018. V. 965. P. 125–132. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.965.125
11. Georg G., Bhoria N., Mittal V. // *Polymers in oil and gas industry*. 2018. 7. P. 165–201. Central West Publishing, Australia. <https://centralwestpublishing.com/wp-content/uploads/2018/02/Sample-Chapter-Polymers-in-Oil-and-Gas-Industry.pdf>.
12. Диденко А.Л., Иванов А.Г., Смирнова В.Е., Ваганов Г.В., Попова Е.Н., Кузнецов Д.А., Мягкова Л.А., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. // *Пластические массы*. 2022. № 9. 10. С. 20–24. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-20-24
13. Sonnenschein M.F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*; John Wiley & Sons

- International Right. Inc.: Hoboken. NJ. USA. 2014. P. 439. DOI: 10.1002/9781118901274
14. Holden G., Kricheldorf H., Quirk R. Thermoplastic Elastomers, 3rd ed.; Hanser Publication: Cincinnati, OH, USA. 2004. P. 540.
 15. Sroog, C.E. // Polyimides. Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561–694. DOI: 10.1016/0079-6700(91)90010-I
 16. Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius, L.A. Polyimides Thermally Stable Polymers; Consultants Bureau: New York, NY, USA, 1987. P. 318.
 17. Mittal, K.L. (Ed.) Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications; Plenum Press: New York, NY, USA, 1984. V. 1.
 18. Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Smirnova V.E., Bogdanov E.A., Vaganov G.V., Ivanov A.G., Kobychko I.A., Vasil'eva E.S., Tolochko O.V., Svetlichnyi V.M. // J. Appl. Chem. 2021. V. 94. P. 1240–1259. DOI: 10.1134/S107042722109007X
 19. Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Smirnova V.E., Popova E.N., Vaganov G.V., Ivanov A.G., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E., Kudryavtsev V.V. // Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 369–377. DOI: 10.1007/s11172-020-2769-8
 20. US patent# 4,929,358 от May 29, 1990, Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics.
 21. US patent# 4,944,880 от Jul. 31, 1990, Polyimide/aliphatic polyester copolymers without pendent carboxylic acid groups (C-266).
 22. US patent# 5,756,643 от May. 7, 1996, Polyimide copolymers containing polycarbonate soft segments.
 23. US patent# 5,241,039 от Aug. 31, 1993, Polyimide/aliphatic polyester copolymers.
 24. Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M.A., Smirnov A.V., Lahderanta E., Svetlichnyi V.M., Toikka A.M. // Polymers. 2018. V. 10. P. 1222. DOI:10.3390/polym10111222
 25. Юдин В.Е., Бугров А.Н., Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Гофман И.В., Кононова С.В., Кремнев Р.В., Попова Е.Н., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2014. Т. 56. № 6. С. 1–8. DOI: 10.7868/S2308113914060163
 26. Karavanova Y.A., Kas'kova Z.M., Veresov A.G., & Yaroslavl'tsev A.B. // Russian journal of inorganic chemistry. 2010. V. 55. P. 479–483. DOI:10.1134/s0036023610040017
 27. Voropaeva, D., Merkel, A., & Yaroslavl'tsev, A. // Solid State Ionics. 2022. V. 386. 116055. DOI:10.1016/j.ssi.2022.116055
 28. US patent# 5,550,199 от Aug. 27, 1996, Diepoxide crosslinked/esterified polyimide-aliphatic polyester copolymers.
 29. US patent# 4,997,906 от Mar. 5, 1991, Crosslinked copolymers of aliphatic polyester diols and dianhydrides.
 30. Okamoto K.-I., Fujii M., Okamoto S., Suzuki H., Tanaka K., Kita H. // Macromolecules, 1995, V. 28, P. 6950–6956. DOI:10.1021/ma00124a035
 31. Wolińska-Grabczyk A., Jankowski A. // Separation and Purification Technology. 2007. V. 57. P.413–417. DOI:10.1016/j.seppur.2006.03.025
 32. Awkal M., Jonquieres A., Clement R., Lochon P. // Polymer. 2006. V. 47. P. 5724–5735. DOI:10.1016/j.polymer.2006.05.058
 33. Zhou C. // New Polymers for Special Applications, Chapter 8. P. 225–250. DOI:10.5772/48282
 34. Zuo M., Takeichi T. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5153–5160. DOI: 10.1016/s0032-3861(98)00726-5
 35. WO patent# 2019/204152 A1 от 24 October 2019, High selectivity poly(imide-urethane) membranes for gas separations.
 36. Šindelář V., Sysel P., Hynek V., Friess K., Šípek M., Castaneda N. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2001. V. 66. P. 533–540. DOI: 10.1135 / cccc20010533
 37. Tsai M.-H., Huang S.-L., Liu S.-J., Chen C.-J., Chen P.-J., Chen S.-H. // Desalination. 2008. V. 233. P. 191–200. DOI:10.1016/j.desal.2007.09.042
 38. Gnanasekaran D., Reddy B.S.R. // Clean Techn Environ Policy. 2013. V. 15. P.383–389. DOI 10.1007/s10098-012-0500-7
 39. Gnanasekaran D., Walter P.A., Parveen A.A., Reddy B.S.R. // Separation and Purification Technology. 2013. V. 111. P. 108–118. DOI:10.1016/j.seppur.2013.03.035
 40. Walter P.A., Muthukumar T., Reddy B.S.R. // Letters in Applied Microbiology. 2015. V. 61. P. 274–282. DOI:10.1111/lam.12457
 41. Liu L.-F., Wu H., Li R.-H., Yu C.-Y., Zhao X.-T., Gao C.-J // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 37817–37827. DOI: 10.1039/c8ra04906h
 42. Jankowski A., Grabiec E., Nocon'-Szmaida K., Marcinkowski A., Wolińska-Grabczyk H.J.A. // Membranes. 2021. V. 11. P. 74. DOI: 10.3390/membranes11040274
 43. Santos G. H.G., Rodrigues M.A., Ferraz, H.C. Moura L.C., Miranda J.L. // Materials Science Forum. 2019. V. 965. P. 125–132. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.965.125
 44. Кнелъц К.Ф., Зимин Ю.Б., Геращенко З.В., Блинов В.Ф., Гуревич Е.Я., Солодарь Л.С., Добыщук А.В., Купцов В.А., Слободянюк Д.С., Бригидер Ю.З. //А.С. 590317 СССР, МКл.2 С 08J 11/00, № 2354720/23-05; Заявл. 29.04.1976; Оpubл. 30.01.1978.
 45. Галлямов А.А., диссертация: Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами. 2016. С. 1–161.
 46. Krishnan P.S.G., Cheng C.Z., Cheng Y C., Cheng J.W.C. // Macromol. Mater. Eng. 2003. V. 288. № 9. P. 730–736. DOI: 10.1002/mame.200300030

47. Li Z., Liu J., Zheng K-s. // *New Carbon Materials*, 2009, V. 24, № 2, 1007–8827,02-0178-05.
48. S. Hirai, P. Phantong, T. Wakabayashi, S. Yao // *Chemistry Open*. 2021. V. 10. P. 352–359. DOI: 10.1002/open.202000299
49. G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E.M.V. Hoek // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 3798–3817. DOI: 10.1021/ie101928r
50. Kim J.F., Kim Ji H., Lee Y.M., Drioli E. // *Advances in Materials. Separations: Materials, Devices and Processes*. 2016. V. 62. № 2. P461–490. DOI:10.1002/aic.15076
51. Sukhanova T.E., Didenko A.L., Borisov I.L., Anokhina T.S., Ivanov A.G, Nesterova A.S., Kobykhno I.A., Yushkin A.A, Kudryavtsev V.V., Volkov A.V. // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 1235. DOI: 10.3390/membranes12121235
52. Didenko A.L., Borisov I.L., Anokhina T.S., Ivanov A.G, Smirnova V.E., Vaganov G.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Kudryavtsev V.V. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4130.

Poly(urethane-imides) as Perspective Materials for the Development of Gas Separation, Pervaporation and Filtration Membranes

A. L. Didenko^{1, *}, A. S. Nesterova¹, T. S. Anokhina¹, I. L. Borisov^{1, **}, V. V. Kudryavtsev¹

¹*A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis*

Russian Academy of Sciences, ave. Leninsky, 29, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: vanilin72@yandex.ru*

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

This review presents the separation properties of membranes based on poly(urethane-imides), polymers that are modern products of the chemical modification of polyimides and polyurethanes. An overview of the membrane properties of poly(urethane-imides) is based on the principles of their chemical design. The following membranes are considered: multiblock (segment) polymers, polyimides crosslinked with polyurethanes, hybrid poly(urethane-imide) materials, poly(urethane-imides) subjected to selective destruction of urethane blocks. In the cases under consideration, ideas are given about the main directions in the synthesis of membrane poly(urethane-imides), reagents and reaction conditions are given. The transport and separation properties of poly(urethane-imide) membranes in the processes of gas separation, pervaporation and ultrafiltration are given in detail. Applications for which poly(urethane-imide) membranes have been developed are described. In general, an idea is given about the importance of poly(urethane-imide) gas separation, pervaporation and filtration membranes for separation processes.

Keywords: poly(urethane-imides), membranes, membrane technologies

ПАМЯТИ ВЛАДИМИРА АЛЕКСЕЕВИЧА ШАПОШНИКА



22.10.1935–24.11.2023

24 ноября ушел из жизни Владимир Алексеевич Шапошник — доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, глубокий ученый и яркий преподаватель. Он был предан науке, служил ей верой и правдой всю свою жизнь.

Владимир Алексеевич — выпускник химического факультета ВГУ (1958). После окончания университета работал на производстве в г. Данков Липецкой области, затем учился в аспирантуре при кафедре аналитической химии Воронежского технологического института, успешно занимался научными исследованиями и преподаванием, защитил кандидатскую (1966) и докторскую (1982) диссертации в области мембранной электрохимии. С 1983 по 2023 г. В.А. Шапошник работал на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета, в 1985 г. получил звание профессора, с 1988 по 1998 г. был заведующим кафедрой.

Владимир Алексеевич стоял у истоков разработки технологии глубокой электромембранной

очистки воды для микроэлектроники, развил метод многочастотной лазерной интерферометрии, внес большой вклад в теорию массопереноса амфолитов, решение задач математического моделирования процесса электродиализа, предложил контактно-разностный метод измерения электропроводности мембран, метод оценки их теплофизических свойств. Он одним из первых в России успешно применил электродиализ для получения ультрачистой воды, изучал развитие концентрационной поляризации на межфазных границах в системах с ионообменными мембранами и гранулами методом лазерной интерферометрии, предложил теорию элементарного транспортного акта в растворах, ионообменниках и селективных мембранах на основе неэмпирических квантово-химических расчетов, электромембранные методы растворения малорастворимых электролитов, разделения одно- и многозарядных катионов, использующего их различное поведение в реакциях комплексообразования.

Он был заслуженным деятелем науки Российской Федерации, энциклопедически образованным человеком, автором очень востребованных учебных пособий, монографий, обзоров и научных статей, пользовался огромным уважением коллег из российских и зарубежных вузов, студентов и аспирантов. В.А. Шапошник являлся председателем секции истории и методологии в Научном Совете по аналитической химии РАН.

Владимир Алексеевич был хорошим человеком и замечательным ученым. До конца своей жизни В.А. Шапошник старался активно работать и придумывал новые подходы, методы для исследования мембран. Его уход — огромная потеря для нашего мембранного сообщества. Добрая память о Владимире Алексеевиче Шапошнике будет жить в его научном наследии и в наших сердцах.

Редакция журнала «Мембраны и мембранные технологии»

Кафедра аналитической химии ВГУ