

Правительство Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
(СПбГУ)

УДК 66:01.12/.18
Рег № НИОКТР:
АААА-А19-119100290112-5
Инв.№ 60580776

УТВЕРЖДАЮ
Начальник Управления
научных исследований СПбГУ

_____ Е.В. Лебедева
« » _____ 20__ г.

ОТЧЁТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Создание новых мембран со смешанной матрицей для развития экологически чистого и
ресурсосберегающего мембранного процесса – первапорации
(итоговый)

По гранту РФФИ
№ 19-73-00105 от 31.07.2019

Руководитель НИР,
доцент,
кандидат химических наук



М.Е. Дмитренко

Санкт-Петербург
2022

Реферат

Отчет 15 с., 4 ч.

ПЕРВАПОРАЦИЯ, АЛЬГИНАТ НАТРИЯ, ПОЛИМЕРНАЯ МЕМБРАНА, ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА, ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Исследование посвящено разработке первапорационных экологичных мембран на основе альгината натрия для разделения промышленно-значимых смесей.

Целью работы является разработка методов модификации для получения новых первапорационных экологичных мембран с улучшенными свойствами на основе водорастворимого биополимера альгината натрия

В результате исследования структурные особенности и физико-химические свойства мембран были изучены различными методами анализа, а транспортные свойства мембран были оценены в первапорационной дегидратации промышленно-значимых смесей.

Наиболее значительное улучшение транспортных характеристик мембран было достигнуто при сочетании объемной и поверхностной модификаций. Разработанные мембраны обладали улучшенными характеристиками (высокой селективностью и улучшенной проницаемостью).

Использование полученных результатов имеет большое экономическое значение в связи с тем, что посредством применения новых мембран со смешанной матрицей возможна экологичная и эффективная очистка растворителей и разделение азеотропных смесей. Также, первапорация с использованием разработанных мембран может быть использована не только индивидуально, но и в сочетании с другими процессами разделения, что приведет к улучшению промышленных технологических схем (применение в гибридных/совмещенных процессах).

Содержание

Введение	4
Основная часть отчета о НИР	5
Заключение	13
Публикации	14

Введение

В настоящее время одним из наиболее важных направлений в современном обществе является разработка процессов устойчивого развития (sustainable processes). Одними из таких процессов разделения являются мембранные процессы в связи с тем, что данные методы экологичны, используют компактное оборудование и имеют низкое энергопотребление. Данный проект посвящен развитию мембранного процесса - первапорации. Выбор данного процесса обусловлен его высокой востребованностью для практического использования: данный метод применим для разделения азеотропных смесей, смесей изомеров, близкипящих или термически неустойчивых веществ. Но, в то же время, применение первапорации может быть ограничено тем, что для разделения используются синтетические полимерные мембраны, которые, как правило, получают из мономеров путем полимеризации или из коммерчески доступных полимеров с использованием органических растворителей, что имеет негативное влияние на окружающую среду. Данный проект направлен на разработку методов модификации для получения новых первапорационных экологичных мембран с заданными свойствами на основе водорастворимого биополимера альгината натрия. Для модификации в проекте была проведена объёмная (введение в формовочную композицию водорастворимых производных фуллерена (полигидроксилированный фуллерен, производное фуллерена с аминокислотой) и/или полиэлектролитов (хитозана, полиаллиламин гидрохлорида, полиакриловой кислоты)) и поверхностная (нанесение полиэлектролитных слоев (хитозан, полиаллиламин гидрохлорид, полистиролсульфонат натрия, полиакриловая кислота и др.)) модификация мембран. Все представленные соединения растворимы в воде. Было получено, что совместное применение объёмной и поверхностной модификации мембран из альгината натрия привели к значительному улучшению транспортных характеристик в процессе первапорации при разделении промышленно-значимых смесей.

Основная часть отчета о НИР

Согласно заявленному плану научно-исследовательской работы в рамках гранта РФФИ **НА ПЕРВОМ ГОДУ** была проведена объемная модификация альгината натрия (АН) водорастворимыми производными фуллерена (полигидроксилированным фуллереном, производными фуллерена с аминокислотой) и/или полиэлектролитами (полиаллиламин гидрохлоридом, полиакриловой кислотой, поли(стиролсульфонатом)), и на основе данных композитов были разработаны и охарактеризованы диффузионные пермеационные мембраны. Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе пермеации. Структурные особенности композитов и мембран были исследованы методами спектроскопии (ИК и ЯМР), сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Влияние модификации на физико-химические свойства мембран были изучены путем проведения термодинамических исследований (ТГА), измерения краевых углов и сорбционных экспериментов (измерение степени набухания). Введение углеродных наночастиц и/или полилиэлектролитов в альгинат натрия привело к значительным изменениям физико-химических, структурных и транспортных характеристик.

В работе на основании полученных транспортных характеристик в качестве оптимального углеродного модификатора альгината натрия (АН) были выбраны фуллеренол и производное фуллерена с аргинином, что обусловлено более существенным увеличением проницаемости АН мембраны в процессе модификации. Выбор производного фуллерена с аргинином среди выбранных производных фуллерена с аминокислотами (треонином, гидроксипролином и аргинином) был обоснован тем, что введение его в матрицу АН приводило к увеличению удельной производительности (0,186 кг/(м²час)) в 1,2 раза по сравнению с мембраной на основе АН (0,151 кг/(м²час)). В то время как модификация производным фуллерена с треонином или гидроксипролином АН мембран снижала ее удельную производительность.

Транспортные характеристики разработанных диффузионных мембран на основе альгината натрия, модифицированного фуллеренолом (ГФ) и производным фуллерена с аргинином (АФ) (3, 5, 7, 10 масс.% углеродных частиц по отношению к массе полимера), без дополнительной обработки (несшитые) были оценены в процессе пермеации для разделения азеотропной смеси вода (12 масс.%) – изопропанол (88 масс.%) из-за низкой стабильности несшитых мембран в водных растворах с большим содержанием воды. Было показано, что все АН мембраны являются высокоселективными по отношению к воде (99,99 масс.% воды в пермеате). Удельная производительность существенно возрастала для мембран, содержащих 5 масс.% фуллеренола и производного фуллерена с аргинином в матрице АН (АН/ГФ-5 и АН/АФ-5), и далее уменьшалась с увеличением концентрации модификатора в АН мембране. Данный эффект подтверждается ЯМР данными фуллеренол-содержащей мембраны, где показано, что введение 5 масс.% фуллеренола в матрицу АН позволяет структурировать АН мембрану, что способствует увеличению проницаемости. Уменьшение удельной производительности мембран с 7 и 10 масс.% модификатора в большей степени может быть связано с наличием непроницаемого объема из-за присутствия агломератов углеродного модификатора, которые создали затруднение массопереноса пенетрантов через модифицированные мембраны (подтверждено СЭМ). Введение 5 масс.% фуллеренола в АН матрицу приводит к большему увеличению удельной производительности (0,224 кг/(м²час)) по сравнению с АН/АФ-5 мембраной (0,186 кг/(м²час)) при одинаковой селективности за счет большего количества полярных гидроксильных групп (-ОН). Таким образом, 5 масс.% фуллеренола и производного

фуллерена с аргинином является оптимальной концентрацией для модификации АН мембран, которая приводит к улучшению транспортных характеристик.

Для применения данных диффузионных мембран в первапорационном разделении смеси вода-изопропанол в широком концентрационном диапазоне (12-100 масс.% воды) было решено подобрать метод химической сшивки. Мембраны на основе чистого полимера были сшиты наиболее часто используемыми для сшивки АН реагентами: хлоридом кальция, фосфорной и лимонной кислотами путем погружения сухой АН мембраны в растворы сшивающих агентов. Транспортные характеристики несшитой и сшитых различными агентами мембран на основе альгината натрия были изучены в процессе первапорационной дегидратации изопропанола (12-100 масс.% воды). Было показано, что к наибольшему сшиванию АН цепей приводило использование фосфорной кислоты (сшитая мембрана обладала самой низкой удельной производительностью 0,11-0,49 кг/(м²час) и высоким содержанием воды в пермеате (99,99 масс.%)). Сшивание хлоридом кальция и лимонной кислотой приводит к близким по значениям удельной производительности АН мембран (0,18-0,52 и 0,17-0,76 кг/(м²час), соответственно) и значительно выше по сравнению с сшитой фосфорной кислотой мембраной. Для АН мембраны, сшитой 1.25 масс.% хлорида кальция в воде в течение 10 минут, наблюдались более высокие значения содержания воды в пермеате (98-99,99 масс.%) по сравнению с мембраной сшитой лимонной кислотой (96,4-99,99 масс.% воды в пермеате), селективные свойства которой в значительной степени ухудшаются даже по сравнению с несшитой АН мембраной в том числе и для первапорации азеотропного состава смеси изопропанол-вода. Таким образом, оптимальным способом химического сшивания было выбрано применение хлорида кальция. Транспортные характеристики сшитых мембран также находились в согласии с измеренными значениями степени набухания несшитой и сшитых различными агентами АН мембран в воде и азеотропной смеси вода-изопропанол.

Разработанные диффузионные АН/ГФ-5 и АН/АФ-5 мембраны со смешанной матрицей были химически сшиты хлоридом кальция (АН/ГФ-5^{CaCl₂} и АН/АФ-5^{CaCl₂}) для возможности их использовать в процессе первапорационной дегидратации изопропанола (12-100 масс.% воды). Было показано, что введение 5 масс.% фуллеренола или производного фуллерена с аргинином в АН мембрану без применения метода химического сшивания позволяет ее использовать для дегидратации изопропанола до 70 масс.% воды в исходной смеси, в то время как немодифицированную АН мембрану – до 50 масс.% воды в исходной смеси, что подтверждает эффект сшивания углеродными наночастицами. Сшивание хлоридом кальция (CaCl₂) позволило использовать мембраны (АН/ГФ-5^{CaCl₂} и АН/АФ-5^{CaCl₂}) во всем концентрационном диапазоне смеси вода-изопропанол (12-90 масс.% воды) и также протестировать их проницаемость для чистой воды. Введение 5 масс.% фуллеренола и сшивание хлоридом кальция АН мембраны приводит к улучшенной удельной производительности (0,24-1,25 кг/(м²час)) при одинаковой селективности (99,99 масс.% воды в пермеате) по сравнению со сшитой АН мембраной, модифицированной производным фуллерена с аргинином (АН/АФ-5^{CaCl₂}) (удельная производительность 0,22-1,00 кг/(м²час), 99,99 масс.% воды в пермеате) благодаря более значительным структурным и морфологическим изменениям. Этот эффект связан с тем, что фуллеренол действует и как модификатор и сшивающий агент АН мембран и уменьшает сшивающий эффект хлорида кальция.

Структура несшитых и сшитых АН мембран, модифицированных водорастворимыми производными фуллерена, была изучена с помощью методов ИК и ЯМР спектроскопии, а также сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. В отчете приведены наиболее значимые результаты, а именно изучение значительных изменений структуры и физико-химических свойств АН мембран, модифицированных фуллеренолом, которые показали лучшие транспортные характеристики. С помощью ИК спектроскопии было доказано образование водородных связей между фуллеренолом и АН для несшитых модифицированных мембран. Для сшитых

водным раствором 1.25 масс.% хлорида кальция с помощью методами ИК и ЯМР спектроскопии было подтверждено сшивание полимерных цепей в форме «яичной скорлупы». Кроме того, было обнаружено, что введение 5 масс.% фуллеренола в матрицу альгината натрия уменьшает сшивающий эффект хлорида кальция, тем самым снижает степень сшивания полимерных блоков в АН/ГФ-5^{CaCl₂} мембране. Модификация матрицы АН фуллеренолом значительно изменяет морфологию мембран и увеличивает шероховатость поверхности, что подтверждают данные сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Мембрана на основе чистого альгината натрия обладала гладкой и ровной структурой поперечного скола и поверхности, в то время как модификация мембраны фуллеренолом приводила к появлению пластических деформаций в виде «бугорков» на поверхности и «канавок» на поперечном сколе, которые значительно увеличивались с увеличением содержания фуллеренола в матрице альгината натрия. Этот эффект был более выраженным для сшитых АН^{CaCl₂} и АН/ГФ-5^{CaCl₂} мембран. Все эти модификации обеспечивали значительные изменения транспортных свойств модифицированных мембран по сравнению с исходной АН мембраной. Увеличение шероховатости поверхности АН мембран при модификации фуллеренолом обеспечивало большую контактную площадь поверхности мембраны с разделяемой смесью и приводило к большей сорбции и большей проницаемости компонентов через мембрану и, следовательно, к значительному улучшению удельной производительности мембраны. Кроме того, увеличение шероховатости поверхности мембран соответствовало данным СЭМ. Также было показано, что использование сшивания обеспечивает стабильность мембран на основе АН и АН/фуллеренол (5 масс.%) в чистой воде, что подтверждается сорбционными экспериментами. Сильный эффект сшивания и более жесткая структура разработанных сшитых мембран по сравнению с несшитыми мембранами подтверждаются данными ТГА.

Также, в рамках работы было показано влияние введения полиэлектролитов (полиаллиламин гидрохлорида (ПАГ), полиакриловой кислоты (ПАК), поли(стиролсульфоната) (ПСС)) в матрицу альгината натрия и его композита с фуллеренолом (5%) для лучшей дисперсии наночастиц и лучшей адгезии полиэлектролитных нанослоев, которые будут нанесены методом ионного наслаивания. 5 масс.% полиэлектролитов по отношению к массе АН являлась оптимальной концентрацией, так как более высокие концентрации полиэлектролитов приводили к плохой дисперсии в мембранах. Введение ПАГ в альгинат натрия не привело к положительным результатам, так как при смешении раствора полимера и полиэлектролита АН выпадал в осадок, что могло быть связано со сменой рН раствора на более кислую среду. Транспортные характеристики АН мембран, модифицированных ПАК и ПСС, были изучены в процессе первапорации азеотропной смеси вода (12%)-изопропанол (88%). Было показано, что введение низкомолекулярного ПАК (100 000 г/моль) в матрицу полимера приводит к увеличению производительности на ~28% при одинаковой селективности по сравнению с мембраной на основе чистого полимера, в то время как применение ПСС приводило к более низкому увеличению производительности мембраны (на ~13%). Введение полиэлектролитов в мембрану, модифицированную 5 масс.% фуллеренола, привело к другим изменениям: модификация ПАК композитной мембраны привела к снижению проницаемости мембраны на ~10% по сравнению с мембраной на основе чистого полимера, а введение ПСС в АН/фуллеренол (5%) композит наоборот привело к увеличению на ~23% по сравнению с АН мембраной. Однако, данные производительности не превышали удельную производительность сшитой хлоридом кальция АН мембраны, модифицированной 5 масс.% фуллеренола.

Таким образом, разработанная сшитая диффузионная АН мембрана, модифицированная 5 масс.% фуллеренола (АН/ГФ-5^{CaCl₂}), обладает оптимальными транспортными свойствами (самые высокие удельная производительность 0,24-1,25

кг/(м²час) и селективность – 99,99 масс.% воды в пермеате) для первапорационного разделения смеси вода-изопропанол в широком концентрационном диапазоне.

Представлялось целесообразно оценить транспортные свойства разработанной АН/ГФ-5^{CaCl2} мембраны в процессе первапорации для разделения промышленно-важных смесей таких как этанол-вода и тетрагидрофуран (ТГФ)-вода азеотропного состава (4,6 масс.% воды – 95,4 масс.% этанола, 5,7 масс.% воды – 94,3 масс.% ТГФ). Было показано, что удельная производительность для разделения азеотропной смеси этанол-вода была равна 0,19 кг/(м²час) с 99,99 масс.% воды в пермеате. Транспортные характеристики для АН/ГФ-5^{CaCl2} мембраны при разделении азеотропной смеси ТГФ-вода (удельная производительность 0,16 кг/(м²час) и 98 масс.% воды в пермеате) были ниже по сравнению с применением мембраны для дегидратации азеотропных смесей вода-спирт (изопропанола, этанола). Данный факт может быть обусловлен тем, что присутствие ТГФ (молекулы которого большего размера по сравнению со спиртами) в исходной смеси позволяет проникать лишь малой доли молекул воды, тем самым снижая проницаемость и селективность мембраны.

Транспортные свойства (удельная производительность и фактор разделения) лучшей разработанной диффузионной АН/ГФ-5^{CaCl2} мембраны были сопоставлены с описанными в литературе мембранами на основе АН для первапорационной дегидратации изопропанола при близких условиях проведения эксперимента. Кроме того, в рамках данной работы коммерческая мембрана PERVAPTM 1201 производства Sulzer Chemtech, которая представляет собой композиционную сшитую мембрану, предназначенную для дегидратации с содержанием воды до 80 масс.%, была протестирована в процессе первапорационной дегидратации изопропанола (12 масс.% воды) с целью сопоставления с разработанной мембраной. Было показано, что разработанная диффузионная мембрана АН/ГФ-5^{CaCl2} демонстрирует наивысший фактор разделения и немного уступает в удельной производительности по сравнению с модифицированными диффузионными мембранами, полученных в ранних исследованиях. Также было продемонстрировано, что удельная производительность АН/ГФ-5^{CaCl2} мембраны (0,24 кг/(м²час)) примерно в 8,6 раза выше при том же уровне селективности (фактор разделения 73326) по сравнению с коммерческой композиционной мембраной PERVAPTM 1201 (0,028 кг/(м²час)) в процессе первапорационной дегидратации изопропанола (12 масс.% воды) при 22°С, что подтверждает перспективу применения разработанной мембраны.

Согласно заявленному плану научно-исследовательской работы в рамках гранта РФФИ **НА ВТОРОМ ГОДУ** была проведена разработка композиционных мембран, состоящих из тонкого селективного слоя на основе альгината натрия (АН) и его композитов с водорастворимыми производными фуллерена (фуллеренолом и производным фуллерена с аргинином), разработанных в рамках первого года, нанесенного на пористую подложку, проведена поверхностная модификация композиционных мембран на основе разработанных композитов путем нанесения наноразмерных полиэлектролитных слоев (хитозана, полиаллиламин гидрохлорида, полистиролсульфоната натрия, полиакриловой кислоты и др.) методом ионного наслаивания. Полученные мембраны были охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа.

С целью улучшения производительности диффузионных АН мембран, разработанных в рамках первого года проекта, были разработаны композиционные мембраны методом физической адсорбции с тонким селективным слоем на основе АН, нанесенным на поверхность пористых мембран (подложек) из полиакрилонитрила (ПАН), регенерированной целлюлозы (РЦ) и ароматического полисульфонамида (УПМ). Было показано, что создание композиционных АН мембран приводит к увеличению удельной производительности на 15% (0,173 кг/(м²ч) для АН/УПМ), 32% (0,200 кг/(м²ч) для АН/РЦ)

и 76% (0,266 кг/(м²ч) для АН/ПАН) по сравнению с диффузионной АН мембраной (0,151 кг/(м²ч)) при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/изопропанол (12/88 масс.%). Кроме того, для композиционных АН/УПМ и АН/РЦ мембран было замечено снижение селективности: содержание воды в пермеате снизилось до 98,7 и 99,4 масс.%, фактор разделения снизился до 536 и 1215, соответственно. Наибольшее значение PSI (индекс первапорационного разделения), характеризующего эффективность первапорационного разделения, продемонстрировала разработанная композиционная АН/ПАН мембрана (19504 кг/(м²ч)), что свидетельствует об эффективности данной мембраны при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/изопропанол.

Пористые ПАН, УПМ и РЦ подложки были изучены методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, стандартной порозиметрии и ультрафильтрационными экспериментами. Микрофотографии СЭМ продемонстрировали, что пористость ПАН подложки значительно выше по сравнению с УПМ и РЦ подложками из-за наличия большого количества пор на поверхности и крупных макропустот в объеме, которые снижают сопротивление массопереносу компонентов через мембрану, приводя к увеличенной удельной производительности АН/ПАН мембраны. В то время как УПМ подложка имеет самую плотную структуру верхнего слоя, на который наносится селективный слой на основе АН, и наблюдается широкий переход от мелкопористой части подложки к крупнопористой. АСМ методом было показано, что ПАН подложка характеризуется наибольшей шероховатостью поверхности, то есть наибольшей эффективной поверхностью контакта с тонким селективным слоем на основе АН. Методом стандартной порозиметрии было подтверждено, что общая пористость ПАН подложки самая высокая (96,5%) из-за наличия крупных пор в верхнем слое и в объеме, а также крупных макропустот в объеме подложки. Для исследования верхнего поверхностного пористого слоя подложки были протестированы в ультрафильтрации воды. Было показано, что проницаемость по воде возрастала в следующем ряду: УПМ (60 л/(м²ч)) - РЦ (200 л/(м²ч)) - ПАН (450 л/(м²ч)). Самое высокое значение проницаемости по воде для ПАН подложки объясняется высокой пористостью и шероховатостью поверхности, самым крупным размером пор верхнего слоя и гидрофильностью материала. Таким образом, материал подложки, характеристики его поверхности и пористости подложки существенно влияют на транспортные характеристики получаемых композиционных мембран.

Для дальнейшего увеличения производительности композиционной АН/ПАН мембраны были разработаны мембраны со смешанной матрицей путем введения 5 масс.% фуллеренола (ГФ) или производного фуллерена с L-аргинином (АФ) в тонкий селективный слой на основе АН. Было показано, что объемная модификация несшитой композиционной АН/ПАН мембраны наночастицами АФ и ГФ (АН-АФ/ПАН и АН-ГФ/ПАН мембраны) привела к увеличению удельной производительности на 7 и 33% (0,284 и 0,355 кг/(м²ч)), соответственно, при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/изопропанол (12/88 масс.%) смеси. Также наблюдалось незначительное снижение селективности (98,9 масс.% воды в пермеате) для композиционной мембраны АН-ГФ/ПАН, в то время как АН/ПАН и АН-АФ/ПАН мембраны демонстрировали свыше 99,9 масс.% воды в пермеате.

Для объяснения изменений массопереноса компонентов при первапарации в процессе модификации АН/ПАН мембраны производными фуллерена внутренняя структура и морфология поверхности композиционных на ПАН подложке мембран на основе АН и его композитов с ГФ и АФ были изучены методами СЭМ и АСМ. СЭМ микрофотография поперечного скола АН/ПАН мембраны продемонстрировала хорошую адгезию верхнего непористого селективного слоя из АН толщиной ~1 мкм к пористой ПАН подложке. Введение ГФ в матрицу АН (АН-ГФ/ПАН мембрана) привело к увеличенной шероховатости поверхности мембраны по сравнению с немодифицированной АН/ПАН мембраной, а в случае АН-АФ/ПАН мембраны большое количество наночастиц наблюдалось на поверхности мембраны, что привело к наивысшим значениям шероховатости поверхности. В случае АН-ГФ/ПАН мембраны значения шероховатости

увеличились не более чем на 4 нм по сравнению с АН/ПАН мембраной, что также связано с изменением морфологии поверхности мембраны вследствие объемной модификации. Увеличение шероховатости привело к образованию новых сорбционных центров, в результате чего производительность модифицированных наночастицами АФ и ГФ мембран возросла по сравнению с АН/ПАН мембраной при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/изопропанол.

Дальнейшее улучшение транспортных свойств композиционных на ПАН подложке мембран на основе АН и его композитов с ГФ и АФ было достигнуто посредством поверхностной модификации путем нанесения полиэлектролитных (ПЭЛ) слоев методом ионного наслаивания (ИН). Полистиролсульфонат натрия (ПСС), полиакриловая кислота (ПАК), полиаллиламин гидрохлорид (ПАГ), АН (10^{-2} моль/л в воде) и хитозан (4,7 масс.% в 1 масс.% растворе уксусной кислоты в воде) были использованы в качестве полиэлектролитов. Для увеличения стабильности мембран в воде и для их использования в первапорационном разделении смесей с высоким содержанием воды разработанные композиционные мембраны на ПАН подложке подвергались сшиванию хлоридом кальция перед проведением поверхностной модификации методом ИН. Для выбора оптимальных условий модификации ПЭЛ методом ИН сшитые композиционные мембраны на основе немодифицированного АН (АН/ПАН^{CaCl₂}) были покрыты пятью бислоями различных ПЭЛ пар: ПСС/хитозан, ПСС/ПАГ, ПСС/АН и ПАК/АН. Модификация методом ИН 5 бислоями ПСС/хитозан и ПСС/ПАГ уменьшает значения удельной производительности до 0,185 и 0,153 кг/(м²ч), соответственно, по сравнению с немодифицированной АН/ПАН^{CaCl₂} мембраной (0,5 кг/(м²ч)), сохраняя 99,9 масс.% воды в пермеате при первапорационном разделении азеотропной вода/изопропанол (12/88 масс.%) смеси. Нанесение 5 бислоев ПСС/АН на АН/ПАН^{CaCl₂} мембрану (АН/ПАН^{CaCl₂}-5ИН^{ПСС/АН}) привело к увеличению удельной производительности на 14% (0,571 кг/(м²ч)), сохраняя 99,9 масс.% воды в пермеате. Замена сильного полианиона ПСС на более слабый ПАК в паре с АН также ухудшает транспортные характеристики поверхностно модифицированной мембраны при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/изопропанол по сравнению с АН/ПАН^{CaCl₂} и АН/ПАН^{CaCl₂}-5ИН^{ПСС/АН} мембранами: уменьшение удельной производительности до 0,362 кг/(м²ч) при 97,9 масс.% воды в пермеате.

Чтобы изучить влияние количества ПЭЛ бислоев на транспортные характеристики поверхностно модифицированных АН мембран, были разработаны мембраны с тремя и десятью бислоями ПСС/хитозан, ПСС/ПАГ и ПСС/АН. Нанесение 3 бислоев ПЭЛ на мембрану АН/ПАН^{CaCl₂} не повлияло на транспортные характеристики при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/изопропанол по сравнению с немодифицированной полиэлектролитами мембраной (АН/ПАН^{CaCl₂}), что указывает на то, что нанесение такого количества ПЭЛ бислоев недостаточно для формирования равномерного верхнего слоя ПЭЛ без дефектов на поверхности мембраны. Увеличение количества ПЭЛ бислоев до десяти увеличило удельную производительность до 0,286 и 0,214 кг/(м²ч) при 99,9 масс.% воды в пермеате для АН/ПАН^{CaCl₂} мембран, модифицированных 10 бислоями ПСС/хитозан и ПСС/ПАГ, соответственно. Нанесение 10 ПСС/АН бислоев привело к уменьшению удельной производительности до 0,516 кг/(м²ч), при сохранении 99,9 масс.% воды в пермеате при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/изопропанол по сравнению с АН/ПАН^{CaCl₂}-5ИН^{ПСС/АН} мембраной. Таким образом, основываясь на результатах первапорационных экспериментов, можно утверждать, что оптимальными условиями поверхностной модификации мембраны АН/ПАН^{CaCl₂} методом ИН является нанесение пяти ПСС/АН бислоев, что приводит к улучшению производительности мембраны (увеличенная удельная производительность при высокой селективности).

Дальнейшее улучшение свойств мембран осуществлялось за счет объединения объемной (введение производных фуллерена в матрицу АН) и поверхностной (нанесение пяти ПСС/АН бислоев на поверхности мембран) модификаций. Модификация АН/ПАН^{CaCl₂}

мембраны 5 масс.% АФ и ГФ с нанесением 5 ПСС/АН бислоев (АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} и АН-АФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны) улучшила селективность (более 96,3 и 99,7 масс.% воды в пермеате, соответственно) при первапорационной дегидратации изопропанола в широком концентрационном диапазоне (12–70 масс.%). Наблюдалось незначительное уменьшение удельной производительности для АН-АФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны на 2–6% по сравнению с АН/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраной. Мембрана АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} обладала самой высокой удельной производительностью (0,68–1,8 кг/(м²ч)). Наивысшие значения PSI для АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны (49861-194 кг/(м²ч)) подтвердили высокую эффективность разработанной мембраны в первапорации.

Внутренняя морфология и топография поверхности мембран с нанесенными полиэлектролитами также были изучены с помощью СЭМ и АСМ, чтобы продемонстрировать воздействие поверхностной модификации на структуру мембран. СЭМ микрофотографии поперечного скола поверхностно модифицированных мембран продемонстрировали наличие трех областей: (1) область пористой ПАН подложки, (2) область непористого селективного слоя на основе АН и композитов толщиной $1,0 \pm 0,3$ мкм и (3) область тонкого полиэлектролитного ПСС/АН слоя толщиной 90 ± 10 нм. На основании АСМ изображений были рассчитаны параметры шероховатости поверхности мембран. Было показано, что разница в шероховатости поверхности поверхностно модифицированных мембран не превышала 10 нм, что с малой вероятностью может как-либо существенно повлиять на изменение транспортных характеристик мембран. Нанесение ПСС/АН бислоев на поверхность мембран усиливало сродство селективного слоя к воде за счет поверхностного заряда, тогда как плотный селективный слой на основе АН и его композитов отвечал за более глубокое разделение смеси.

Чтобы подтвердить эффективность разработанной АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны в промышленном использовании, данную мембрану также изучали при первапорационной дегидратации других растворителей, а именно, этанола (EtOH) и тетрагидрофурана (ТГФ) (4–70 масс.% и 5,7–70 масс.% воды, соответственно). Транспортные свойства лучшей АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны были сопоставлены с АН/ПАН^{CaCl2} мембраной без поверхностной модификации. Удельная производительность АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны увеличивается на 10–111% (0,19-1,55 кг/(м²ч)) и 25–58% (0,51-1,15 кг/(м²ч)) при первапорационной дегидратации EtOH и ТГФ, соответственно, по сравнению с АН/ПАН^{CaCl2} мембраной без поверхностной модификации. Кроме того, содержание воды в пермеате при первапорационной дегидратации EtOH у модифицированной АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны оказалось выше (более 99,0 масс.% воды) по сравнению с АН/ПАН^{CaCl2} мембраной (более 94,7 масс.% воды). При первапорационной дегидратации ТГФ было обнаружено незначительное снижение селективности (89–98,5 масс.% воды в пермеате) у модифицированной мембраны по сравнению с АН/ПАН^{CaCl2} мембраной (94–99,3 масс.% воды). Таким образом, разработанная сшитая композиционная АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембрана, модифицированная 5 масс.% ГФ с 5 ПСС/АН бислоями, продемонстрировала улучшенные транспортные характеристики при первапорационной дегидратации не только изопропанола, но и этанола и ТГФ, что свидетельствует о перспективности применения данной мембраны в промышленных процессах дегидратации. Стабильность ПЭЛ слоёв АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны после первапорационных экспериментов была подтверждена СЭМ и АСМ методами, и измерением углов смачивания водой до и после первапорации. Стоит отметить, что совместная объемная модификация производными фуллерена и полиэлектролитами (ПСС и ПАК), разработанная в рамках первого года проекта, с поверхностной модификацией методом ИН композиционной АН мембраны не привела к значительным изменениям транспортных свойств в процессе первапорации.

Было проведено также сравнение транспортных характеристик разработанной АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИН^{ПСС/АН} мембраны с поверхностно модифицированными мембранами, с

мембранами на основе АН и другими типами мембран, с коммерческой мембраной PERVAPTM 1201 (Sulzer Chemtech), описанными в литературе для первапорационной дегидратации изопропанола, этанола и ТГФ. Разработанная мембрана обладала улучшенными транспортными характеристиками, и уступала только нескольким мембранам в первапорационной дегидратации ТГФ. Однако, разработанная АН-ГФ/ПАН^{CaCl2}-5ИИ^{ПСС/АН} мембрана обладает высокой стабильностью при разделении смесей ТГФ/вода вплоть до 70 масс.% воды в исходной смеси. Следует также отметить, что удельная производительность разработанной мембраны в 24 раза выше по сравнению с коммерческой мембраной PERVAPTM 1201 (компания Sulzer Chemtech) при первапорационной дегидратации изопропанола (12 масс.% воды) при 22 °С.

Таким образом, к наиболее важным результатам можно отнести то, что были применены различные стратегии улучшения транспортных свойств мембран на основе биополимера альгината натрия для улучшения характеристик при первапорационной дегидратации посредством: (I) объемной модификации путем введения в матрицу полимера водорастворимых производных фуллерена (фуллеренол и производное фуллерена с L-аргинином); (II) создания композиционной мембраны и выбора пористой подложки для нее; (III) поверхностная модификация путем нанесения полиэлектролитных слоев методом ионного наслаивания. Чтобы подтвердить перспективное применение разработанных мембран в промышленной дегидратации, их также оценивали в первапорационной дегидратации спиртов (изопропанола, этанола) и промышленно важного растворителя (ТГФ) в широком диапазоне концентраций, где также были продемонстрированы улучшенные транспортные характеристики. Наиболее значительное улучшение транспортных характеристик мембраны было достигнуто при сочетании объемной и поверхностной модификаций. Разработанные мембраны с улучшенными транспортными характеристиками являются перспективными для использования в промышленной дегидратации.

Заключение

Заявленный план был выполнен в полном объеме. Были разработаны, охарактеризованы и изучены новые первапорационные экологичные мембраны с заданными свойствами на основе водорастворимого полимера альгината натрия.

Публикации

1. Development and study of novel membrane material based on sodium alginate modified by fullerene; Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Kuzminova A.I., Ermakov S.S. (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Book of abstracts of the XI International Conference on Chemistry for Young Scientists (Mendelev 2019); 9-13.09.2019; стр163; ISBN 978-5-9651-1265-4.
2. Novel Mixed Matrix Sodium Alginate–Fullerene Membranes: Development, Characterization, and Study in Pervaporation Dehydration of Isopropanol; Dmitrenko M.E., Ljamin V.P., Kuzminova A.I., Mazur A.S., Lahderanta E., Ermakov S.S., Penkova A.V. (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Polymers, 12, 864; 09.04.2020; DOI 10.3390/polym12040864
3. Investigation and characterization of mixed matrix membranes based on composite sodium alginate - fullerene derivative; Dmitrenko M.E., Ljamin V.P., Kuzminova A.I., Penkova A.V. . (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Book of abstract of 17th International School-Conference "Magnetic resonance and its applications. Spinus 2020"; 29.04-05.04.2020; стр 85; ISSN 2542-2049
4. Development and study of novel pervaporation membranes based on sodium alginate modified by fullerene derivatives; Ljamin V.P., Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Ermakov S.S.; (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Book of abstract of 17th International School-Conference "Magnetic resonance and its applications. Spinus 2020"; 29.04-05.04.2020; стр 213; ISSN 2542-2049
5. Development of novel sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration using bulk and surface modifications; Dmitrenko Mariia, Ljamin Vladislav, Ermakov Sergey, Penkova Anastasia (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Conference abstracts of International Student Conference "Science and Progress"; 10-12.11.2020; стр 22; ISBN 978-5-85263-224-1
6. Development and characterization of novel green pervaporation sodium alginate membranes for industrial dehydration; Dmitrenko Mariia, Ljamin Vladislav, Penkova Anastasia (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Сборник материалов Всероссийской конференции по естественным и гуманитарным наукам с международным участием «Наука СПбГУ – 2020»; 24.12.2020; стр 675; ISBN 978-5-98620-511-3
7. Новые высокоэффективные экологичные мембраны на основе альгината натрия, модифицированного фуллеренолом, для первапорационной дегидратации; Лямин В.П., Дмитренко М.Е., Пенькова А.В. (Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034, Россия); Сборник материалов международной конференции по естественным и гуманитарным наукам «Science SPbU – 2020»; 25.12.2020; стр 215; ISBN 978-5-98620-509-0
8. Novel green pervaporation membranes based on sodium alginate modified by fullerene derivative for dehydration; Ljamin Vladislav, Dmitrenko Mariia, Penkova Anastasia, Ermakov Sergey; (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034,

Russia); Conference abstracts of International Student Conference “Science and Progress”; 10-12.11.2020; стр 63; ISBN 978-5-85263-224-1

9. Modification approaches to enhance dehydration properties of sodium alginate-based pervaporation membranes; Dmitrenko Mariia, Liamin Vladislav, Kuzminova Anna, Lahderanta Erkki, Solovyev Nikolay, Penkova Anastasia (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Membranes, 11(4), 255; 01.04.2021; DOI 10.3390/membranes11040255

10. Development and study of novel green membrane based on sodium alginate modified by fullerene derivatives; Dmitrenko Mariia, Liamin Vladislav, Kuzminova Anna, Penkova Anastasia, Ermakov Sergey (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2021; 15-18.03.2021

11. Mixed matrix membranes based on sodium alginate modified by fullerene derivatives with L-amino acids for pervaporation isopropanol dehydration; Dmitrenko Mariia, Liamin Vladislav, Lahderanta Erkki, Ermakov Sergey, Penkova Anastasia (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Journal of materials science, 56, 12, 7765-7787; 15.02. 2021; DOI 10.1007/s10853-021-05791-8

12. The application of bulk and surface modifications for sodium alginate membranes for enhanced pervaporation dehydration; Dmitrenko Mariia, Liamin Vladislav, Penkova Anastasia (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Proceedings 18th International School-Conference «Magnetic resonance and its applications» (Spinus-2021); 29.03-02.04.2021; стр 195; ISSN 2542-2049

13. Development of green mixed matrix membrane based on sodium alginate modified by fullerene derivatives for pervaporation dehydration; Dmitrenko Mariia, Penkova Anastasia, Liamin Vladislav, Kuzminova Anna, Ermakov Sergey (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); International Online Congress on Membranes and Membrane Assisted Processes (ICMMAP 2021); 12-14.02.2021; стр 15

14. Investigation of novel pervaporation membranes based on sodium alginate – fullerene derivative composites; Liamin Vladislav, Dmitrenko Mariia, Ermakov Sergey, Penkova Anastasia (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia); Proceedings 18th International School-Conference «Magnetic resonance and its applications» (Spinus-2021); 29.03-02.04.2021; стр 139; ISSN 2542-2049

15. Разработка и изучение новых высокоэффективных экологических мембран на основе альгината натрия для первапорационной дегидратации; Лямин В.П., Дмитренко М.Е., Пенькова А.В. (Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034, Россия); Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»; 12-23.04.2021; ISBN 978-5-317-06593-5